NÃO CIRCULA

DEDALUS - Acervo - IGC
30900008681

Instituto de Geociências
BIBLIOTECA
T811
U. S. P.

ESTUDO MINERALOGICO DE CLINQUER DE CIMENTO PORTLAND

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Geociências da
Universidade de São Paulo

Orientador
Prof. Dr. José Vicente Valarelli

YUSHIRO KIHARA
1973

ÍNDICE

I - RESUMO 1

II - INTRODUÇÃO 3

III - CIMENTO PORTLAND 4

1. DEFINIÇÕES 4
2. FABRICAÇÃO 4
3. TERMOQUÍMICA 9
4. COMPONENTES 13

IV - CRITÉRIOS MINERALOGICOS DE ESTUDO DE CLINQUER DE CIMENTO PORTLAND 18

1. GENERALIDADES 18
2. METODOLOGIA 19
3. ESTUDOS MICROSCÓPICOS 23

V - ESTUDO DE ALGUNS CLINQUERES 30

1. OBSERVAÇÕES DOS ESTUDOS MICROSCÓPICOS 31
2. POROSIDADE 37
3. COMPOSIÇÃO MODAL 37
4. ANÁLISES QUÍMICAS 38
5. COMPOSIÇÃO NORMATIVA (BOGUE) 39
6. MÓDULOS DE CLINQUERES 42

VI - CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÕES 43

1. SOBRE AS ANÁLISES MODAIS E NORMATIVAS 43
2. SOBRE A MATÉRIA PRIMA 52

VII - CONCLUSÕES FINAIS 56

VIII - AGRADECIMENTOS 57

IX - BIBLIOGRAFIA 58

X - FOTOMICROGRAFIAS 62

I - RESUMO

O presente trabalho apresenta os resultados de estudos mineralógicos de seis clinqueres de cimento Portland produzidos comercialmente por industrias nacionais, com matérias primas domésticas.

Esses seis exemplos representam, em verdade, uma seleção de numerosos produtos analisados, por se prestarem melhor às diagnoses dos tipos, condições de preparação e cuidados no contrôle da matéria prima, bem como dos processos de clinquerização e de resfriamento.

A parte fundamental deste estudo é desenvolvida por microscopia óptica. Para êsse fim são descritas, minuciosamente, as técnicas de amostragem e de preparação das amostras (seções polidas), assim como o uso de reagentes seletivos ("spot test") para identificação das fases presentes:

Alita - silicato tricálcico ($3CaO.SiO_2$)

Belita- silicato bicálcico ($2CaO.SiO_2$)

Celita- fase intersticial, que pode ser diferenciada em aluminato tricálcico ($3CaO.Al_2O_3$) e ferroaluminato tetracálcico ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$)

Componentes secundários -

Cal livre (CaO)

Periclásio (MgO)

Fase métalica - metal e seus óxidos e sulfetos

O presente estudo é corroborado por análises químicas, que constituem base para a determinação da composição "mineralógica" normativa através dos cálculos propostos por Bogue.

Baseados nos conceitos termodinâmicos de equilíbrio entre as fases presentes nos clínqueres, aliados a conceitos mineraló-

gicos-cristalográficos (difusão iônica, reações de estado sólido, soluções sólidas, crescimento cristalino, etc) e a critérios petrográficos (estrutura e textura), o estudo microscópico fornece informações sobre:

— Composição, granulometria e homogeneidade da matéria prima (calcáreo e argila);

— temperatura e tempo de clinquerização; e,

— velocidade de resfriamento do clinquer.

É feita uma comparação entre a análise modal obtida por microscopia e a análise normativa calculada a partir das análises químicas, evidenciando as vantagens diagnósticas do método microscópico para definir a composição do clinquer.

Conclue-se que:

1. As análises químicas são imprescindíveis no contrôle rotineiro da matéria prima, permitindo correções imediatas na sua composição. Elas definem ainda, supondo-se um processamento industrial adequado, os módulos de hidraulicidade, de sílica e de fundentes do clinquer.

2. A microscopia, através do estudo das relações para-genéticas e texturais e do estabelecimento de uma composição modal, constitue um excelente método de semi-rotina para o contrôle de fabricação industrial do clinquer, fornecendo, implicitamente, recomendações para melhorar a sua qualidade.

II - INTRODUÇÃO

O clinquer de cimento Portland pode, em primeira aproximação, ser correlacionado ao produto do processo geológico de metamorfismo de alto grau de sedimentos calcáreos e argilosos, onde ocorrem: reações no estado sólido entre os seus constituintes, reação destas fases formadas com a fusão de parte variável de sua massa, formação de minerais, e transformações mineralógicas por efeito do resfriamento. Assim, a fabricação de cimento simula a coexistência de um magma com xenólitos instáveis à alta temperatura, tendendo a estabelecer um equilíbrio entre seus constituintes mineralógicos através de reações de estado sólido, e um equilíbrio entre os sólidos e a parte fundida, através de trocas catiônicas.

O estudo microscópico desse produto, utilizando-se das observações estruturais, texturais e mineralógicas, fornece indicações das condições de formação das fases constituintes do clinquer, assim como um estudo petrográfico possibilita informações sobre as condições de formação dos minerais nas rochas.

Estas informações concernem:

a) as características do material de partida (calcáreo e argila) quanto à composição mineralógica, composição química, homogeneidade e granulometria;

b) as condições de aquecimento: rápido ou lento, por períodos curtos ou prolongados;

c) as condições limites de temperatura atingida; e,

d) as condições de resfriamento.

Neste trabalho tentar-se-á provar que os dados obtidos no estudo microscópico refletem a tecnologia de fabricação, a qualidade do produto industrial obtido e induzem a sugestões para a sua melhoria, por alterações das características do material de partida e por mudanças nas condições de aquecimento e resfriamento.

Conhecendo-se os problemas ligados à fabricação do cimento Portland efetuou-se o estudo microscópico de 6 clinqueres brasileiros, interpretando sua estória térmica através de suas características mineralógicas, fornecendo-se ao mesmo tempo, indicações de natureza tecnológica e sugestões para a sua melhoria.

III - O CIMENTO PORTLAND

1. DEFINIÇÕES

Clinquer de cimento Portland pode ser definido como um produto granulado, obtido por tratamento térmico até o abrandamento e sinterização de mistura adequada de calcáreo e argila. É um produto constituído na sua maior parte por silicatos cálcicos (75%) e em proporções menores de aluminatos e ferroaluminatos cálcicos. Essas fases são obtidas à partir do aquecimento até a fusão parcial (clinquerização) da mistura de argila e calcáreo, dosada de maneira a constituir uma proporção conveniente de cal (CaO), sílica (SiO_2) e de proporções menores de alumina (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3).

Cimento Portland é um aglomerante hidráulico obtido pela moagem do clinquer portland com adição, durante a moagem, de pequena quantidade de sulfato de cálcio para regular o tempo de início de hidratação dos componentes do cimento (tempo inicial de pega).

2. FABRICAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

A fabricação de cimento Portland envolve um conjunto de operações (Fig. 1) que pode ser resumido nas seguintes etapas:

2.1. Moagem

A preparação da mistura crua ("cru") consiste no tratamento da matéria prima (calcário e argila) nos britadores e moinhos

FABRICAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

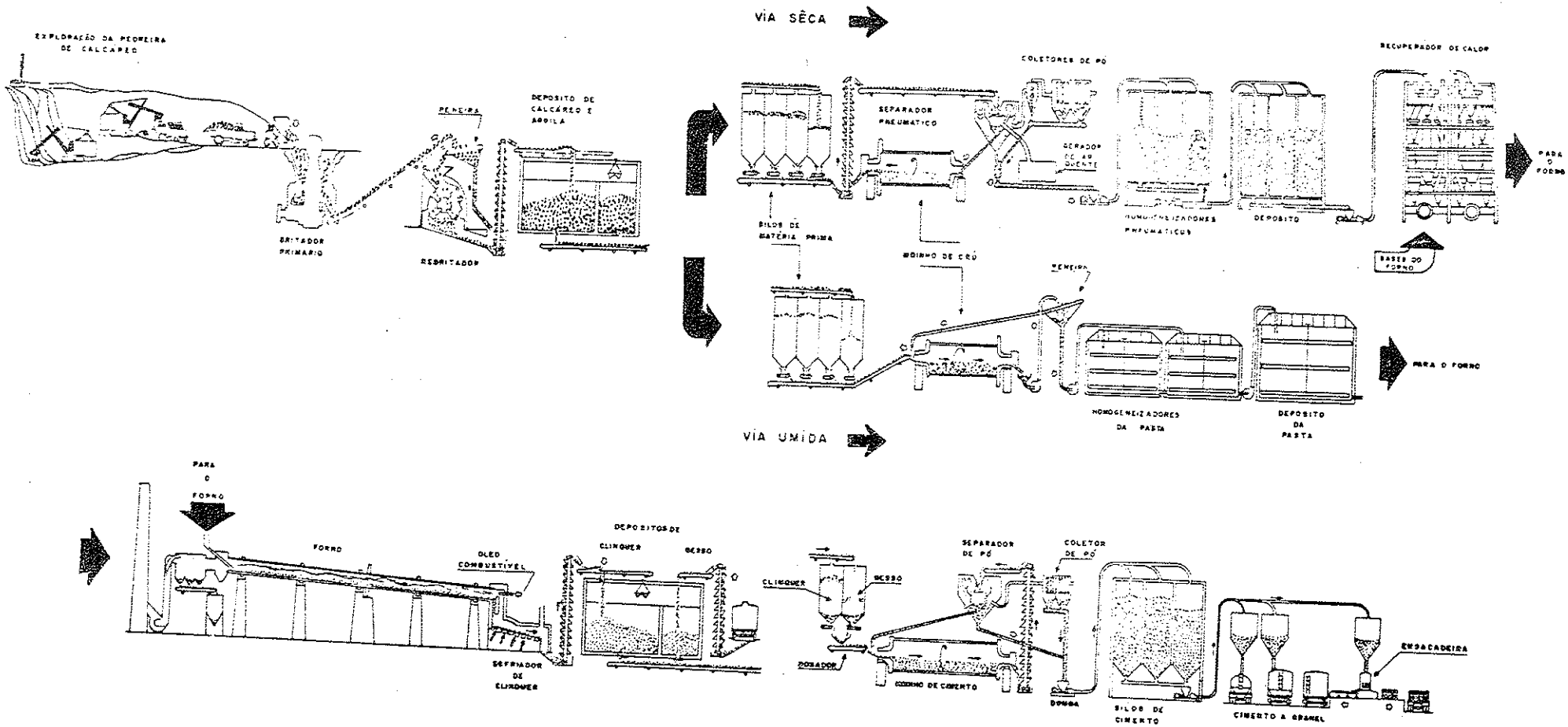


FIGURA 1

de bola, para que seja reduzida à granulação média de 0,050 mm (50 micra).

A granulometria do "cru", tem papel muito importante na cinética das reações de clinquerização. Não se pode precisar a granulometria ideal, pois ela varia de material para material, dependendo de suas características mineralógicas e estruturais. KRAMER (1957) verificou que calcário compacto de granulação fina reage menos que um cálcario menos coerente e poroso e de granulação fina. Observou que para cálcarios compactos e quartzo cristalizado o limite de granulação é de 100 micra. As argilas normalmente não apresentam problemas de granulação devido ao seu diâmetro menor que 2 micra.

Ao mesmo tempo que o material é submetido à moagem, inicia-se a mistura da matéria prima. Conforme o processo, a moagem é feita na presença ou na ausência de água ("via úmida" ou "via sêca").

2.2. Dosagem da mistura "crua"

Consiste no contrôle químico dos elementos presentes para a obtenção de um cimento Portland de composição desejada.

Durante o processo de fabricação de cimento, a composição, a proporção, a granulometria e a homogeneização tanto da matéria prima como da mistura crua são rigorosa e periodicamente controladas. Sobretudo no processo de via sêca, exige-se o controle químico contínuo e preciso da matéria prima e da mistura crua. Por esse motivo empregam-se métodos analíticos como da espectrografia de raios-X.

Para o controle e dosagem da mistura crua os seguintes parâmetros são os mais utilizados:

a) o módulo de hidraulicidade (MH) relaciona a cal com os componentes ácidos, expressos em porcentagem ponderal. Tem seus valores normais estabelecidos entre $1,7 < MH < 2,2$; sendo 2 o valor ótimo.

$$MH = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

b) o módulo de sílica (MS) relaciona a sílica com os fundentes, expressos em porcentagem ponderal. Os limites estabelecidos são os seguintes: $1,2 < MS < 4,0$; sendo os valores compreendidos entre 2,4 e 2,7 considerados ideais.

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

c) o módulo de alumina-ferro ou de fundentes (MAF) relaciona a alumina com o óxido de ferro, expressos em porcentagem ponderal. Tem importância na fabricação e no tipo de cimento produzido. Os limites estabelecidos são os seguintes: $1 < MF < 4$; sendo ideal entre 1,4 e 2,5. Em cimentos brancos o MF atinge valores máximos.

$$MF = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

2.3. Homogeneização da mistura crua

A mistura crua devidamente dosada e com a finura adequada, deve ter a sua homogeneização assegurada para permitir, na clinquerização, uma perfeita combinação dos elementos formadores dos componentes de clinquer.

No processo de fabricação por via úmida, o meio dispersante para misturar a matéria prima, a água, é adicionada nos moinhos de bola. A pasta formada, com cêrca de 35 a 45% de água, é bombeada aos tanques de homogeneização, onde durante horas, por meio de pás mecânicas é feita a homogeneização. A pasta é controlada quimicamente e, quando necessário, a sua composição é corrigida.

No processo de fabricação por via sêca, o meio dispersante é o ar. A matéria prima, já misturada, sai do moinho e é transportada aos silos de homogeneização, onde é necessário um perfeito contrôle químico e dosagem adequada da matéria prima, para garantir uma boa homogeneidade da mistura, aplicando-se, se preciso, correções na sua composição.

2.4. Clinquerização

Consiste no aquecimento controlado da mistura crua devidamente dosada e homogeneizada, em fôrno apropriado a temperatura de 1450 - 1500°C.

A clinquerização constitui um conjunto de reações físico-químicas, que sofre a mistura crua (calcário e argila) tendo como produto final o clinquer. Estas reações conduzem a formação de quatro componentes essenciais: silicato tricálcico (C_3S), silicato bicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF), eventualmente acompanhados de cal livre (CaO), periclásio (MgO), sulfatos, sulfetos, ferro metálico, etc.

As reações que ocorrem são de estado sólido. São fenômenos de difusão iônica entre os sólidos. Esta difusão é acelerada com o aparecimento de uma fase líquida (microlíquido), localizada na interface dos grãos e que começa a se formar a temperatura próxima de 1.300°C. A velocidade de difusão e, consequentemente, a capacidade de clinquerização são relacionados à quantidade e à viscosidade da fase líquida.

Portanto à temperatura de clinquerização (acima de 1.300°C) parte do material é constituído por uma fase líquida. A relação de equilíbrio entre essa fase líquida e a fase sólida pode ser estudada com auxílio de diagramas de equilíbrio, que representam um conjunto de investigações teórico-experimentais, permitindo o conhecimento da existência de diferentes fases a diferentes temperaturas. O estudo dos diagramas de equilíbrio envolvendo SiO_2, CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3 não consideram o efeito de soluções sólidas diluidas no sistema de fases, influência de voláteis, influência de fundentes, e a presença de impurezas, que provocam modificações nos sistemas e cujos efeitos na estabilidade e crescimento dos minerais, pouco se conhecem.

2.5. Resfriamento

O clinquer sai do fôrno a uma temperatura aproximada de 1.200°C e sofre um tratamento, no resfriador industrial, para reduzir rapidamente a sua temperatura para 50-70°C.

Diversos são os tipos de resfriadores existentes. O mais utilizado consiste em um tubo cilíndrico giratório, ligeiramente inclinado, situado abaixo do fôrno, no qual o clinquer vai caindo para resfriar-se. O resfriador mais eficaz é do tipo grelha móvel, situado abaixo do fôrno, dotada de um movimento de vai e vem, que assegura o avanço do clinquer que cai. A grelha é atravessada por uma corrente de ar.

2.6. Adições finais e moagem do clinquer

O clinquer resfriado é transportado para a moagem final para atingir a finura conveniente, onde é também acrescido de uma certa quantidade de aditivos. O gipso normalmente utilizado para regular o tempo inicial "de pega" do cimento é limitado em até 5% em pêso.

2.7. Ensacamento

O cimento Portland, resultante da moagem do clinquer com o aditivo permitido, é transportado pneumáticamente para os silos de cimento à granel para a estocagem. Assegurada a sua qualidade, por ensaios físicos e químicos, o cimento é posteriormente colocado em sacos de 50 kg.

3. TERMOQUÍMICA DA FORMAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

No processo de formação de cimento, os calôres absorvidos e desenvolvidos, registram-se às seguintes temperaturas (LEA -1970).

TABELA 1 - PRINCIPAIS REAÇÕES NA FABRICAÇÃO DO CLINQUER

TEMPERATURA	PROCESSO	REAÇÃO
até 100°C	Evaporação de água livre	endotérmica
500°C e acima	Deshidroxilação dos minerais argilosos	endotérmica
900°C e acima	Recristalização de minerais	exotérmica
	Decomposição do carbonato	endotérmica
900 a 1200°C	Reação do CaO com os alumino-silicatos	exotérmica
1200 a 1280°C	Início de formação da fase líquida	endotérmica
acima de 1280°C	Formação de fase líquida e dos compostos de cimento (clinquerização)	endotérmica

TABELA 2 - CALOR ABSORVIDO NA OBTENÇÃO DE 1 Kg DE CLINQUER

CALOR ABSORVIDO	kcal/kg de clinquer
Aquecimento da matéria prima de 20° a 450°C	170
Desidratação da argila a 450°C	40
Aquecimento do material a 450° a 900°C	195
Decomposição do material carbonático	475
Aquecimento do material carbonático decomposto de 900° a 1400°C	125
Calor de fusão	25
TOTAL	1030

TABELA 3 - CALOR LIBERADO NA FABRICAÇÃO DE 1 Kg DE CLINQUER

CALOR DESENVOLVIDO	kcal/kg de clinquer
Cristalização exotérmica das argilas desidratadas	10
Calor exotérmico da formação componentes do cimento	100
Resfriamento do clinquer de 1400 a 20°C	360
Resfriamento do CO_2 de 900° a 20°	120
Vapor de resfriamento de 450° a 20°C, incluindo a condensação de água	20
TOTAL	610

Podemos calcular a quantidade de calor requerido para formar 1 kg de clinquer a partir de 1,55 kg de calcário e argila.

A ordem relativa das quantidades teóricas de calor envolvido nos vários estágios de fabricação de cimento, para o cálculo da quantidade de calor necessário para formar 1 kg de clinquer são dadas pelas Tabelas 2 e 3.

O balanço da soma do calor absorvido e desenvolvido, nos dá o calor teórico requerido de 420 kcal/kg de clinquer. Este dado teórico, segundo diferentes autores, varia de 400 a 430 kcal/kg de clinquer. No processo industrial, devido a dissipação de calor nas instalações industriais e ao sistema de fôrno utilizado, o calor requerido varia de 985 a 2.100 kcal/kg de clinquer (MEYER - 1952). O processo por via "sêca" requer em média 1.200 kcal/kg de clinquer e por via "úmida" oscila por volta de 1.600 kcal/kg de clinquer.

4. COMPONENTES DO CLINQUER

4.1. Silicato Tricálcico (C_3S)

O C_3S, abreviação de Ca_3SiO_5, é um mineral de clinquer de cimento Portland que se apresenta sob grande número de formas polimórficas. Existem 6 formas desde a temperatura de 1.100°C, cujos pontos de transição são dados na Tabela 4 (GUINIER e REGOURD - -1969).

TABELA 4 - FASES POLIMÓRFICAS DO C_3S

FORMA CRISTALINA	TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO °C
Romboédrica (R)	1050
Monoclínica II (M_{II})	990
Monoclínica I (M_I)	980
Triclínica III	920
Triclínica II	600
Triclínica I	

As diferentes formas de C_3S apresentam pouca variação estrutural. As transformações são do tipo "deslocativas", estando em jogo diferenças de energias tão fracas que não modificam sensivelmente as ligações químicas, resultando que todas as formas polimórficas possuem reatividades comparáveis.

Elementos com Al, Fe, Mg, Na, K, Mn, Cr, Ti e F, podem substituir diadoquicamente o Ca e o Si, dentro de certos limites, no retículo do C_3S provocando desordens reticulares e permitindo nas condições ambientais, a estabilidade de fases de alta temperatura. Provocam também mudanças nas suas propriedades e influem no crescimento cristalino.

LOCHER (1960) estudando a influência do Mg e Al no C_3S, verificou que o Mg, além de substituir o Ca no retículo do C_3S, influia na sua estabilidade quando abaixo de 1.200°C. Verificou que a solubilidade do Mg aumentava com a temperatura: a 1.420°C até 1,5% de MgO e a 1.500°C até 2,5% de MgO poderia ser incorporado no C_3S. O Al pode estar presente até o limite de 0,8% de Al_2O_3, que corresponde a 2% de C_3A. Em estudos por microssonda verificou-se que o C_3S apresenta em média 3% de óxidos menores (TERRIER et al - 1968 e 1969). MIDGLEY (1968) obteve os seguintes valores, por microssonda: CaO 70,6%; SiO_2 25,2%; K_2O 0,1%; Na_2O 0,3%; MgO 0,9%; Fe_2O_3 1,4%; Al_2O_3 1,2%; TiO_2 0,1%; e Mn_2O_3 0,01%.

As diferentes formas polimórficas e suas soluções sólidas (variações de estrutura e de quimismo), comuns em clinquers comerciais, são chamadas, genericamente, de alitas, reservando-se o têrmo C_3S para o composto de composição definida (Ca_3SiO_5).

De todos os componentes de clinquer a alita é a maior responsável (tem maior influência) no endurecimento do cimento.

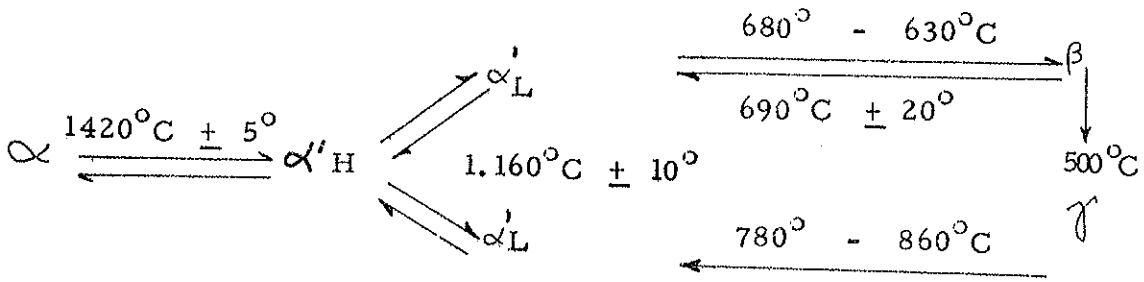
4.2 Silicato Bicálcico (C_2S)

O C_2S, abreviação de Ca_2SiO_4, apresenta 5 formas polimórficas bem definidas, desde a temperatura ambiente até 1.550 - -1.500°C, apresentadas na tabela 5 (GUINIER e REGOURD - 1969). Ao contrário do C_3S, o C_2S apresenta estruturas nitidamente diferentes, podendo-se portanto prever propriedades hidráulicas diferentes.

TABELA 5 - FASES POLIMÓRFICAS DO C_2S

FORMAS	SISTEMA CRISTALINO
α C_2S	Trigonal
α'_H C_2S	Ortorrômbico
α'_L C_2S	Ortorrômbico
β C_2S	Monoclínico
γ C_2S	Ortorrômbico

O esquema da transformação do C_2S, abaixo apresentado é devido a NIESEL e THORMANN (GUINIER e REGOURD - 1968).



No estudo do polimorfismo do C_2S, o problema mais importante é a transformação de β - γ e sua estabilização. Na forma β (larnita) o poliedro de coordenação do íon cálcio é irregular e as ligações Ca-O mais longas facilitam a hidratação. A forma γ é considerada inerte ou pouco hidráulica. Esta inércia se deve a coordenação simétrica do íon cálcio e a grande força de ligação Ca-O, devida a baixa coordenação do cálcio. Segundo certas condições termodinâmicas, a forma β pode passar para a forma γ, com variação do volume de 12% provocando a pulverização do clinquer.

As formas α e α', são pouco conhecidas mas é certo que apresentam certa hidraulicidade: METZGER (1953) em estudos de microscopia de luz transmitida verificou que as inclusões

arredondadas de C_2S em C_3S eram de α' C_2S (bredigita).

Elementos como Mg, Al, Na, Ba, Ti e outros, podem substituir o Ca e o Si, dentro de certos limites, no retículo do C_2S, provocando desordens reticulares e estabilizando as diferentes formas de C_2S nas condições ambientais. Provocam também variações nas suas propriedades.

O termo genérico belita, comum em clinquers comerciais, corresponde a um β C_2S de retículo ligeiramente modificado pela adição de íons estranhos em forma de soluções sólidas.

Em estudos por microssonda verificou-se que o C_2S apresenta porcentagens de até 5% de óxidos menores (TERRIER et al 1968). FLETCHER (1968) obteve os seguintes valores em porcentagem: 63,2 CaO; 32,1 SiO_2; 0,3 K_2O; 0,3 Na_2O; 0,4 MgO; 0,8 Fe_2O_3; 1,7 Al_2O_3; 0,3 TiO_2; 0,03 MnO_2; 0,015 P_2O_5; 0,010 SO_3.

A belita tem também contribuição importante na resistência aos esforços mecânicos do cimento.

4.3. Fase Intersticial

A fase intersticial do clinquer é originada da cristalização, durante o resfriamento da fase líquida, e tem um importante papel no processo de clinquerização: quer físico-químico, favorecendo e acelerando as reações de formação dos silicatos, quer físico-mecânico, regendo o mecanismo da granulação do clinquer e influindo na formação de anéis no fôrno de cimento. A fase intersticial é formada essencialmente por C_3A e C_4AF.

a) Aluminato Tricálcico (C_3A) - O C_3A, abreviação de $Ca_3Al_2O_6$ constitui a fase intersticial entre os cristais de alita e belita. Cristaliza-se no sistema cúbico, mas a sua estrutura ainda não foi definida. Desempenha um importante papel na formação e desenvolvimento da fase líquida quando da clinquerização.

Em clinquers comerciais devido a presença de Na, K, Mg, Ti, Si e Fe na sua estrutura, forma soluções sólidas, dentro de certos limites. TERRIER et al (1968)

em estudos por microssonda verificaram que os álcalis tendem fixar-se preferencialmente no C_3A.
FLETCHER (1969) em análises por microssonda de C_3A de clinquer industrial determinou os seguintes valores: 59% CaO; 29% Al_2O_3; 6% de Fe_2O_3; 4% de SiO_2; 1% de K_2O; 1% de Na_2O; 0,5% de MgO; e 0,5% de TiO_2; 0,03% Mn_2O_3; 0,15% de P_2O_5 ; e 0,10% SO_3.
A presença de álcalis, principalmente de Na, pode, por resfriamento lento, formar um composto do tipo $Na_2O.8CaO.3Al_2O_3$, provocando a mudança da simetria cúbica para ortorrômbica (MOORE - 1966), apresentando-se ao microscópio sob hábito acicular.
Quando da hidratação, reage rapidamente com a água, conferindo ao cimento a resistência inicial às solicitações mecânicas.

b) Ferro Aluminato Tetracálcico (C_4AF) - O C_4AF (ou brownmillerita), abreviação de Ca_2AlFeO_5 constitui, juntamente com o C_3A, a fase intersticial do clinquer. Cristaliza-se no sistema ortorrômbico.
CIRILLI e BRISI (1955) e NEWKIRK e THWAITE (1958) verificaram que o C_4AF não é um composto definido, mas uma solução sólida de forma geral $2Ca.(Al, Fe)_2O_3$ representando um termo das soluções sólidas que varia de C_2F a C_8A_3F.
GOURDIN (1967) estudando clinquers franceses verificou que a fase aluminoferrítica mais frequente apresenta uma composição intermediária próxima de C_4AF.
A presença de elementos como Mg, Si, Na, K, Ti, Mn e outros na fase aluminoferrítica, forma soluções sólidas de composição complexa, não podendo ser expressa por uma fórmula definida.
VAN BEMST (1961) verificou em clinquers industriais que a composição da fase aluminoferrítica depende mais do tratamento térmico, que da relação Al_2O_3/Fe_2O_3, em todos os casos onde o equilíbrio não é atingido.
O C_4AF apresenta valor hidráulico baixo e tem pequena

participação na resistência aos esforços mecânicos do cimento. Sua propriedade principal é a resistência à corrosão química.

FLETCHER (1969), em análise por microssonda da fase aluminoferrítica do clinquer industrial, determinou os seguintes valores: 57% CaO, 20% Al_2O_3, 13% Fe_2O_3, 6% SiO_2, 2% MgO 2% TiO_2, 0,5% Na_2O, 0,1% K_2O, 0,03% Mn_2O_3, 0,15% P_2O_5, 0,10% SO_3.

4.4. Outros componentes

Eventualmente podemos encontrar, por deficiência no processo de fabricação, ou pela presença de impurezas nas matérias primas: cal livre (CaO), periclásio (MgO) e, secundariamente, óxidos metálicos, sulfatos e sulfetos.

IV - CRITÉRIOS MINERALÓGICOS DE ESTUDO DE CLINQUER DE CIMENTO PORTLAND

1 - GENERALIDADES

A aplicação da microscopia óptica no estudo de clinquer de cimento Portland permite deduzir desde a qualidade da matéria prima utilizada para a sua fabricação até as condições do processo tecnológico ao qual foi submetido, bem como prever as suas propriedades e seu comportamento como ligante hidráulico.

No estudo microscópio, observam-se os diferentes aspectos de estrutura, textura, porosidade, composição mineralógica, etc; que fornecem subsídios para o conhecimento da natureza e da granulometria das matérias primas, do grau de mistura entre elas, da temperatura e tempo de clinquerização, da quantidade de

material fundente e das condições de resfriamento do clinquer.

Através dos dados mineralógico e paragenéticos obtidos pode-se deduzir as causas dos desequilíbrios que ocorreram na formação do clinquer, bem como as informações importantes para a interpretação da estória térmica e físico-química do processo de clinquerização, ao qual foram submetidas as matérias primas.

A seguir, será discutida a metodologia utilizada para se efetuar observações microscópicas para a determinação da composição mineralógica do clinquer. Os dados de análises químicas, utilizados no cálculo da composição potencial (BOGUE), completam o estudo microscópico, possibilitando um diagnose mais completa do clinquer.

2 - METODOLOGIA

2,1. Amostragem

A amostragem do clinquer tem fundamental importância no estudo microscópico, quando se pretende que os resultados obtidos expressem realmente as condições de produção dentro de intervalo de tempo considerado.

Para o presente estudo, que objetiva demonstrar a aplicabilidade da microscopia, os seguintes critérios foram adotados:

a) considerando a representatividade da amostra enviada, normalmente de 2 a 5 kg, seleciona-se 500 g, por quarteamentos sucessivos.

b) escolhe-se ao azar, amostras compreendidas nos seguintes intervalos granulométricos: maiores que 2 cm, de 2 a 1 cm, de 1 a 0,5 cm e menores que 0,5 cm.

c) das frações granulométricas escolhidas separa-se metade para futuros estudos e a outra metade para estudos microscópicos e análises químicas.

2.2. Preparação da seção polida

No estudo por microscopia de luz refletida é fundamental a qualidade da superfície polida obtida. Uma preparação inadequada da seção pode dificultar as observações microscópicas, além de falsear os resultados. Dois cuidados principais devem ser tomados:

- O clinquer sendo material poroso, as seções devem ser feitas à vácuo, de modo que os poros sejam preenchidos por poliester, material suporte, evitando assim a desagregação da estrutura e as dificuldades no polimento das seções.

- O material sendo hidraulicamente ativo, deve-se escolher um líquido inerte (querozene, alcool, etc) como meio dispersante nas fases de pré-polimento e polimento das seções, assim como para lavagem e limpeza geral.

A preparação, propriamente dita, pode ser dividida nas seguintes etapas:

a) A preparação da amostra que consiste em: corte do clinquer ao meio; nivelamento de uma das suas superfícies em lixa d'água; e, lavagem das seções.

b) A confecção das seções de poliester que consta de: montagem das seções de clinquer em formas plásticas sobre placas de vidro, devidamente untadas de "separol" para facilitar o deslocamento das seções de poliester; e, preenchimento à vácuo das formas plásticas contendo a seção de clinquer, com mistura de poliester.

c) A fase de polimento das seções de poliester, devidamente endurecidas, consta das seguintes partes: desgaste das seções em lixa d'água nº 150, 300 e 400 (pré-polimento); e o polimento da seção nos

diferentes estágios requeridos, na politriz "Buelher", utilizando-se de feltros com pasta de alumina, a velocidade de 250 rpm.

2.3. Ataque químico da seção polida

O estudo microscópico de uma seção polida de clinquer requer ataque químico, para apresentar informações a respeito de seus constituintes mineralógicos, sem o que eles apresentam poderes refletores vizinhos, dificultando as suas caracterizações. Esse ataque deve ser feito dentro de condições técnicas cuidadosamente controladas, baseando-se nos dados das diferenças de velocidade de dissolução, de hidratação, etc. (Tabela 6)

2.4. Análises modais

No estudo quantitativo dos componentes mineralógicos do clinquer aplicou-se a metodologia para a determinação quantitativa dos minerais de rocha, baseada na analogia existente entre a expressão superficial dos minerais e as suas proporções volumétricas.

Para a determinação quantitativa dos minerais de clinquer foi utilizado um microscópio metalográfico OLYMPUS e um contador de pontos CLAY ADAMS.

A contagem, por amostra de clinquer, foi determinada em média para 4 grãos, totalizando 4.000 pontos, sob aumento de 280X e espaçamento de contagem de 40 micras.

No cálculo de composição ponderal as seguintes densidades foram utilizadas: $d_{C_3S} = 3,13$; $d_{C_2S} = 3,28$; $d_{C_3A} = 3,0$; $d_{C_4AF} = 3,77$; $d_{CaO} = 3,65$; $d_{MgO} = 3,22$.

TABELA - 6 - REAGENTES UTILIZADOS NO ATAQUE DIFERENCIAL DOS COMPONENTES DO CLINQUER DO CIMENTO PORTLAND

REAGENTE / TEMPO DE ATAQUE	COMPONENTES DO CLINQUER					
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	CaO	MgO
Água destilada, 30 60 seg.	+++	++	+		+++	
1% de HCl em alcool etílico, 2 seg.	++	++	+		+++	
1% de HNO_3 em alcool etílico, 2 seg.	++	++	+		+++	
10% de HF em água, 5 - 10 seg.		+++	+		+++	
2% de NaOH em água, 30 seg.			++		++	
Reativo de Strelkow (0,25 ml de ac. acético 5N em 100 ml de alcool etílico), 30 - 60 seg	azul	acast.	cinza claro		rôxo	
1% de Bórax em água 3 min.	+++	+	+		+++	

NB - Adaptação das Tabelas de Terrier-Hornain (1967) e Paris (1968)

Legenda: +++ - ataque intenso
++ - ataque médio
+ - ataque fraco

2.5. Análises Químicas

A análise química dos clinqueres de cimento Portland foram determinadas no laboratório de Química da Associação Brasileira de Cimento Portland, segundo a Norma Brasileira MB-11 da ABNT.

3 - ESTUDOS MICROSCÓPICOS

3.1. Porosidade de clinquer

A porosidade de clinquer é a relação entre o volume de poros e o volume total (Vp/Vt), cuja determinação é feita ao microscópio utilizando-se de um contador de pontos e uma platina integradora.

A porosidade de um clinquer, segundo TERRIER e HORNAIN (1967) se deve a vários fatôres:

a) empacotamento inicial dos grãos, relacionado à granulometria do "cru".

b) temperatura e tempo de clinquerização.

c) quantidade e viscosidade da fase líquida.

Alguns grãos de clinqueres apresentam diferenças de porosidade entre o seu núcleo e a periferia, que podem ser originadas pelos seguintes fenômenos:

a) segregação dos constituintes mais fusíveis para as regiões mais externas do clinquer.

b) migração da fase líquida.

c) incorporação e reação de cinzas na superfície dos grãos.

d) aglomeração da poeira do resfriador na superfície dos grãos.

A alta porosidade de um clinquer, normalmente, indi - ca as seguintes causas:

a) uma temperatura de clinquerização baixa, quando da presença de cristais de alita de pequeno desenvolvi - mento (10 a 20 micra) e de zonas com indícios de reação incompleta (pouco "cozimento").

b) deficiência de elementos que facilitam a formação da fase líquida (fundentes: Al e Fe), quando os cris - tais de alita apresentam desenvolvimento normal (40 micra).

c) deficiência na moagem da matéria prima, caracteri - zada principalmente pela presença de CaO livre (cal não combinada).

A baixa porosidade, por outro lado indica:

a) uma temperatura de clinquerização alta, quando da presença de cristais de alita bem desenvolvidos (maior que 80 micra) e de hábito alongado.

b) fase líquida abundante.

c) moagem elevada (finura alta)

É difícil estabelecer o fator predominante de uma determinada porosidade, pois podem atuar simultâneamente diversos fatôres. No entanto é válido concluir que a temperatura de clinqueriza - ção, a abundância da fase líquida e a granulometria do cru são os fatôres principais determinantes da porosidade.

No presente estudo, uma porosidade entre 20-30% será denominada de baixa; entre 30-40% de normal e acima de 40% de alta. Esses têrmos envolvem um conceito estatístico-econômico sem prejuízo de qualidade. Em termos teóricos, clinquers muito porosos indicam uma reação de clinquerização deficiente, pois a presença de poros, portanto ausência de pontos de contacto, dificul - ta as reações, provocando o aparecimento de zonas muito ricas em

cálcio com alita e cal primária e zonas menos rica desse elemento com belita.

3.2. Homogeneidade do clinquer

O aspecto homogêneo do clinquer, isto é, a regularidade da distribuição dos cristais de alita e belita se deve, principalmente, ao grau de mistura (homogeneidade do "cru") e de moagem do "cru". Portanto o aspecto não homogêneo do clinquer, caracterizado pela distribuição dos cristais de alita, belita e também CaO livre primário em zonas, indica que durante o processo de clinquerização, não havia uma boa distribuição dos elementos, provocando o aparecimento de zonas com excesso e deficiência de cálcio, respectivamente zonas de CaO livre primário e de belita.

a) Homogeneidade do "cru": é a regularidade da mistura dos seus dois componentes principais: calcário e argila. Uma homogeneidade deficiente, durante a clinquerização, dá origem a concentrações irregulares e portanto a formação de zonas, caracterizadas por cristais de CaO livre primário dispersos ou agrupados, que não puderam combinar-se por falta de sílica e zonas amplas de belita, com carência de fundentes nas zonas adjacentes.

b) Grau de moagem do "cru" é a granulometria do "cru" necessário ao bom desenvolvimento das reações durante a clinquerização.

KRAMER (1957) verificou o limite máximo de 100 micra para calcários compactos e quartzo cristalizado. Grãos de calcários de diâmetro maiores que 100 micra, poderiam formar, no clinquer, zonas de CaO livre primário, com forma do grão de calcário original.

Durante a clinquerização, o núcleo de grãos de calcário maior que 100 micra não reage devido à pequena mobilidade iônica do Ca, que então permanece na forma de CaO livre. Os grãos

de quartzo maiores que 100 micra seriam responsáveis por zonas de belita: como a sílica apresenta uma grande tendência à migração, ela dá origem a um poro rodeada por uma coroa de belita, na posição do grão original de quartzo (Foto 14). Por vezes encontra-se no núcleo de coroa belítica, zonas mais ricas em sílica, inclusive do quartzo, confirmando esse mecanismo.

LEHMANN e THORMANN (1964), em estudos experimentais sobre a influência e granulometria do calcáreo nas reações de clinquerização, observaram que quanto menor é o diâmetro dos grãos, maior é o conteúdo e formação dos cristais de alita e menor a porosidade do clinquer.

3.3. Temperatura de clinquerização

Uma temperatura adequada é um fator fundamental no desenvolvimento das reações. Permite também a formação de uma fase líquida que melhora o transporte dos íons influindo de maneira significativa na cinética da formação dos silicatos cálcicos, principais responsáveis das propriedades ligantes do cimento.

As evidências de uma temperatura adequada, no momento da clinquerização, são dadas pelo idiomorfismo e tamanho dos cristais de alita, embora estes fatôres também sejam dependentes da composição do "cru".

Segundo TERRIER e HORNAIN (1967) os cristais de alita, a temperaturas superiores a 1.500°C, apresentam-se com hábitos prismáticos e alongado (acicular), maiores que 80 micra. A temperaturas inferiores a 1.450°C, os cristais de alita idiomórficos são pouco desenvolvidos e menores que 30 micra, assim como o clinquer apresenta zonas pouco "cozidas", onde a reação foi incompleta. Em temperatura de clinquerização normal (1.450° - 1.500°C), os cristais de alita são idomórficos e de dimensões entre 30 e 80 micra.

3.4. Tempo de clinquerização

A temperatura e o tempo de clinquerização são dois fatôres inter-ligados, onde a dissociação nem sempre é fácil, pois

ambos são os responsáveis pela formação e desenvolvimento dos cristais de alita.

GILLE (1955), em trabalhos experimentais, obteve um clinquer a baixa temperatura (1.300°C), mantendo um tempo de clinquerização longo para que a reação fosse completa. O clinquer assim formado tem um aspecto muito poroso e os minerais são pouco desenvolvidos. Clinqueres formados a 1.450°C exigem apenas 5 minutos para que a reação seja completa.

O tempo de clinquerização segundo PARIS et. al. (1968) é evidenciado pela forma e tamanho dos cristais. Cristais de alita maiores que 100 μ caracterizam um tempo longo. Quando os cristais são pouco desenvolvidos (10 a 20 micra) e existem zonas pouco "cozidas", pode-se diagnosticar um tempo curto.

3.5. Resfriamento do clinquer

O resfriamento do clinquer é uma das fases mais importantes da sua formação, pois dele depende a estabilidade, o idiomorfismo e a decomposição dos cristais de alita, a formação de belita secundária, o conteúdo de cal livre secundária e a formação de periclásio e do aluminato cálcico, Lembrar que estes dois últimos componentes condicionam fenômenos de expansões no cimento.

Genericamente são considerados dois tipos de resfriamentos (PARIS - 1968), que tem influência distinguiveis no estudo da composição e da textura mineralógica do clinquer: um que ocorre entre a zona de clinquerização e a boca de saída do fôrno (1.500° - 1.200°C), e outro que ocorre no resfriador industrial (1.200° até 70 ou 50°C).

O primeiro resfriamento condiciona principalmente a estabilidade da alita e a formação da belita secundária digitada em amplas zonas.

O segundo resfriamento condiciona principalmente a cristalização da fase intersticial e do periclásio.

A alita, principal componente responsável pelo desenvolvimento da resistência aos esforços do cimento, forma-se às altas temperaturas (1.350° - 1.450°C) e segundo as observações de

TROJER (1953), torna-se instável abaixo de 1.250°C, decompondo-se em C_2S + CaO livre secundário. É um mineral sensível às mudanças de composição e quimismo da fase líquida. Se o espaço de tempo decorrido desde o momento de sua formação até o final do resfriamento for longo, a alita inicialmente formada estará em desequilíbrio com a fase líquida, mais ácida, em temperaturas mais baixas. Este desequilíbrio terá como consequência o ataque da alita pela fase líquida, formando cristais de belita que se desenvolvem na superfície dos primeiros (Foto 21). Esse fenômeno é reconhecido em microscopia por cristais de alita de bordas corroídas, muitas vezes profundamente penetrados pela fase intersticial, indicando que o primeiro resfriamento foi lento. Se o segundo resfriamento, também for lento, a alita se decomporá em C_2S + CaO livre secundária.

WŒRMANN (1960) estudando o problema da decomposição da alita, verificou que este fenômeno ocorria somente em clinqueres ferrosos, com indicações de aquecimento em ambiente redutor e resfriamento lento. Observou também que a presença de MgO diminuia a velocidade de decomposição da alita.

Em condições de resfriamento rápido, os cristais de alita são fraturados, com pouco indício de dissolução, constituindo muitas vezes o mineral principal na poeira dos resfriadores (ALLEGRE et. al. 1960) devido as contrações térmicas que sofre esse mineral.

A belita, mineral também importante no desenvolvimento das resistências do cimento é bastante sensível as condições de resfriamento. As observações microscópicas não permitem distinguir as diferentes fases polimórficas da belita, mas o seu hábito e a presença ou não de geminação fornecem indicações sobre a taxa de resfriamento.

KRAMER (1957) verificou que, no resfriamento rápido, a belita apresenta-se às vezes, fraturada e isenta de geminações. A medida que o resfriamento é mais lento, as geminações vão aparecendo e multiplicando-se em diversas direções (Foto 6). Em condições de resfriamento muito lento, a belita anteriormente arredondada, apresenta-se fortemente denticulada, até quase apresentar aspectos individualizados de segregação (Foto 21). Segundo ALEGRE (1957) a cristalização da belita digitada tem origem a partir da dissolução .

de alita pela fase líquida, durante o resfriamento. Este aspecto corresponderia a belita descrita por KRAMER (1957), como devido ao resfriamento lentissimo.

Excepecionalmente, quando do resfriamento extremamente lento, pode ocorrer a pulverização do clinquer pela transformação do βC_2S em γC_2S que é acompanhada por um aumento de volume 12% (REGOURD - 1970).

Os constituintes da fase intersticial, os aluminatos e ferroaluminatos cálcicos, podem ser aplicados como termômetros (TROJER - 1953), para o conhecimento das condições de resfriamento no resfriador industrial (abaixo de 1.200°C).

KRAMER (1957) estudando o aspecto da fase intersticial em relação ao resfriamento, registrou as seguintes observações:

a) resfriamento muito rápido, à água: a fase intersticial praticamente não sofre ação segregativa e apresenta aspectos homogêneo, às vezes com alguns minúsculos germens dendríticos.

b) resfriamento rápido, por uma corrente de ar: a fase intersticial apresenta algumas formas de segregação, com a fase de aluminato apresentando aspecto irregular, distribuida caoticamente.

c) resfriamento lento, ao ar: a separação da fase aluminato e ferroaluminato é bem mais nítida, com cristais de superfície bem delimitadas.

d) resfriamento muito lento, no fôrno: a separação é mais nítida, percebendo-se facilmente os contôrnos geométricos dos cristais da fase intersticial e as fases silicáticas apresentam-se decompostas.

TERRIER e ALLEGRE (1957), estudando o comportamento da fase intersticial de clinqueres comerciais, verificaram que a presença de cristais regulares bem desenvolvidos de aluminato cálcico é devida ao resfriamento lento (Foto 7). Em casos de resfriamento rápido, o aluminato apresenta-se pequeno, mal formado e de

aspectos dendrítico. No resfriamento considerado normal o aluminato apresenta-se semi-cristalizado.

Na fase intersticial cristalizada pode aparecer cristais de forma acicular, devida a presença de álcalis, que provoca este hábito na fase aluminato, quando do resfriamento lento. Os álcalis (K_2O + Na_2O) também influenciam na composição dos silicatos cálcicos e na formação de CaO livre secundária.

Em alguns clinqueres originados de cálcareos magnesianos ou dolomíticos pode ser verificado a presença de MgO livre, em forma de periclásio, conforme as condições de resfriamento (KEIL - 1954). O periclásio pode ser encontrado disseminado no clinquer ou agrupados em zonas. Quanto mais lento for o resfriamento, maior será o desenvolvimento dos cristais de periclásio.

W - ESTUDO DE ALGUNS CLINQUERES

Aplicando-se os critérios mineralógicos descritos no capítulo anterior, foram estudados 6 clinqueres de cimento Portland brasileiros de procedências diversas, designados arbitrariamente de A, B, C, D, E e F.

O processo de fabricação é especificado, e quando possível, a matéria prima empregada é caracterizada.

Em quadros e tabelas são apresentados diferentes aspectos mineralógicos observados nos mesmos, sua porosidade, composições modais, análises químicas, composições normativas, módulos de hidraulicidade, módulo de sílica e módulo de fundentes.

1. OBSERVAÇÕES DOS ESTUDOS MICROSCÓPICOS

TABELA 7 - OBSERVAÇÕES MICROSCÓPICAS DO CLINQUER A (FOTOS de 1 a 3)

COMPONENTE	OBSERVAÇÕES
Alita	Cristais idiomórficos pseudohexagonais, com dimensões médias de 40 micra, sem evidências de decomposição. Alguns cristais são alongados. Apresentam inclusões de belita e CaO livre (raros). Observam-se zonas de segregação com cristais variando de 10 a 80 micra.
Belita	Cristais arredondados, de tamanho médio 30 micra e frequentemente agrupados em zonas de 400 micra; alguns relacionados a grãos de quartzo.
Fase Intersticial	Semi-cristalizada, sem definição dos aluminatos cálcicos
CaO	Cristais arredondados de 5 a 10 micra, dispersos no clinquer
MgO	Cristais não bem formados, com dimensões de 10 micra e agrupados em zonas de até 100 micra
Fase Metálica	Pouco frequente. Presente na fase intersticial, nos cristais de alita e belita.

O clinquer A foi processado por via úmida e preparado a partir de calcáreos pré-cambrianos (Grupo Bambuí) e argilas quaternárias.

TABELA 8 - OBSERVAÇÕES MICROSCÓPICAS DO CLINQUER B. (FOTOS de 4 a 8)

COMPONENTE	OBSERVAÇÕES
Alita	Cristais idiomórficos pseudohexagonais, dimensões médias de 30 - 40 micra. Inclusões belíticas são comuns. Apresentam-se frequentemente com bordas corroídas e decompostas. Ocorrem zonas alíticas.
Belita	Cristais arredondados de 30 a 40 micra, sendo comuns as formas digitadas. Alguns são geminados e são frequentes as zonas belíticas, algumas relacionadas a grãos de quartzo.
Fase Intersticial	Cristalizada, com os aluminatos cálcicos de forma retangular e alguns aciculares. Os aluminatos predominam sobre os ferroaluminatos cálcos.
CaO	Arredondados e agrupados em zonas de até 310 micra.
MgO	Cristais angulosos, com dimensões médias de 12 micra. Apresentam-se dispersos ou agrupados em zonas de até 120 micra.
Fase Metálica	Raros, mas presentes envolvendo cristais de alita ou inclusos em belita e na fase intersticial.

O clinquer B, foi processado por via úmida e preparado a partir de cálcareos pré-Cambrianos (Grupo São Roque) e rochas argilosas paleozóicas e xistos e filitos alterados (Grupo São Roque).

TABELA 9 - OBSERVAÇÕES MICROSCÓPICAS DO CLINQUER C (FOTOS de 9 a 12)

COMPONENTE	OBSERVAÇÕES
Alita	Cristais idiomórficos, pseudohexagonais, de dimensões médias de 50 micra. Alguns são bem desenvolvidos (até 140 micra), outros alongados. São frequentes as inclusões belíticas e de CaO livre. Algumas evidências de decomposição. São comuns cristais zonados e zonas alíticas.
Belita	Cristais arredondados, dimensão média de 30 micra. São frequentes amplas zonas belíticas.
Fase intersticial	Mal cristalizada, sem definição dos (cristais) aluminatos cálcicos e com predominância dêstes sobre os ferroaluminatos.
CaO	Cristais arredondados. Alguns estão inclusos em alitas e outros estão dispersos no clinquer.
MgO	Não observado
Fase metálica	Pouco frequente, presente na fase intersticial, incluso em belita e preenchendo fratura em um cristal de alita.

O clinquer C, foi processado por via úmida e preparado a partir de cálcareos pré-Cambrianos (Grupo Bambuí)

TABELA 10 - OBSERVAÇÕES MICROSCÓPICAS DO CLINQUER D (FOTOS de 13 a 17).

COMPONENTE	OBSERVAÇÕES
Alita	Cristais idiomórficos, pseudohexagonais de dimensões médias de 40 a 50 micra. São frequentes as inclusões de belita e decomposição das bordas da alita.
Belita	Cristais arredondados, de dimensão média de 30 micra com início de digitação. São frequentes as formas digitadas. Comumente agrupados em zonas amplas de até 1000 micra, evidenciando origem relacionada a grãos de quartzo.
Fase intersticial	Cristalizada, com cristais de aluminatos cálcicos de contornos definidos. Em algumas áreas aparecem cristais aciculares.
CaO	Cristais arredondados e agrupados em zonas bem definidas de dimensões de até 2.000 micra, algumas associadas a cristais de periclásio.
MgO	Cristalizados em formas angulares, com dimensões de até 16 micra. Agrupados em zonas e associados a CaO livre.
Fase metálica	Raros e quando presentes estão envolvendo cristais de alita, ou inclusos em belita, ou ainda na fase intersticial.

O clinquer D foi processado por via úmida e preparado a partir de calcáreos e filitos alterados do Grupo Açungui.

TABELA 11 - OBSERVAÇÕES MICROSCÓPICAS DO CLINQUER E (FOTOS 18, 19 e 20).

COMPONENTE	OBSERVAÇÕES
Alita	Cristais idiomórficos, pseudohexagonais, de tamanho médio 30 micra, sendo alguns alongados. Apresentam inclusões de belita e CaO. Decomposição incipiente dos cristais de alita. Observam-se zonas de segregação.
Belita	Cristais arredondados, pouco digitados, de tamanho médio 30 micra. Frequentemente agrupados em zonas amplas, com ou sem abundância da fase intersticial. Algumas zonas estão relacionadas a grãos de quartzo.
Fase intersticial	Cristalizada, com cristais de aluminatos cálcicos distintos e com formas definidas.
CaO	Arredondados e agrupados em zonas de 180 μ em média, algumas com até 400 micra
MgO	Não observado
Fase metálica	Raros, inclusos na fase intersticial e na belita, ou envolvendo cristais de alita.

O clinquer E, foi processado por via seca e preparado a partir de calcáreos pré-Cambrianos.

TABELA 12 - OBSERVAÇÕES MICROSCÓPICAS DO CLINQUER F (FOTOS 21 e 22).

COMPONENTE	OBSERVAÇÕES
Alita	Cristais idiomórficos, pseudohexagonais, tamanho médio de 40 micra; zonas de segregação. Apresentam inclusões de belita e cristais decompostos, envolvidos por camada belítica.
Belita	Cristais arredondados e frequentemente digitados. Zonas relacionadas a grãos de quartzo.
Fase Intersticial	Cristalizada, com cristais de aluminatos de formas definidas e predominantes sôbre os ferroaluminatos cálcicos.
CaO	Cristais menores que 2 μ, dispersos na superfície dos cristais de alita.
MgO	Cristalizado, com dimensões de até 16 micra e dispersos no clinquer.
Fase Metálica	Pouco comum, excepcionalmente um zona metálica de 80 micra.

O clinquer F foi processado por via úmida e preparado a partir de calcáreos, xistos e filitos alterados do Grupo São Roque.

2 - POROSIDADE EM PORCENTAGEM

TABELA 13 - POROSIDADE DOS CLINQUERES

POROSI - DADE (%)	A	B	C	D	E	F
	23,9	37,8	29,6	29,8	32,9	26,2

3 - COMPOSIÇÃO MODAL

TABELA 14 - COMPOSIÇÃO MODAL (% EM PESO)

CLINQUER	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	CaO livre	MgO
A	69,7	11,0	9,9	8,7	0,6	0,2
B	55,7	18,0	10,6	8,5	1,7	5,5
C	40,7	40,6	10,1	6,9	1,5	0,2
D	54,3	26,0	7,1	9,5	2,6	0,5
E	57,8	17,2	9,3	10,2	5,5	-
F	60,2	20,9	3,0	10,6	-	5,3

4 - ANÁLISES QUÍMICAS

TABELA 15 - ANÁLISE QUÍMICA DOS CLINQUERES EXPRESSA EM % DOS ÓXIDOS CONSTITUINTES.

CLINQUER	Perda ao fogo	SiO_2 total	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO total	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	Resíduo insolú - vel	CaO livre
A	0,17	21,26	6,40	2,82	66,27	2,83	-	0,07	0,26	0,08	0,03
B	0,53	19,86	6,27	2,93	63,26	5,59	0,36	0,43	0,98	0,26	1,24
C	0,11	23,03	5,73	2,51	66,18	0,82	0,93	0,10	0,29	0,12	0,11
D	0,18	22,22	5,62	2,70	64,36	2,20	1,11	0,44	1,07	0,24	1,27
E	0,39	21,40	5,73	3,43	68,18	0,79	-	0,11	0,11	0,11	2,18
F	1,03	21,66	4,38	3,50	63,08	5,63	0,23	nd	nd	-	0,20

5 - COMPOSIÇÃO NORMATIVA (BOGUE)

À semelhança do cálculo de normas de rocha (CIPW, por exemplo) pode-se calcular a composição potencial de um clinquer a partir de dados obtidos pelas análises químicas, aplicando-se às fórmulas de Bogue (de uso comum tanto nas fábricas, como nos laboratórios de contrôle e pesquisa de cimento Portland).

As fórmulas de Bogue definem, a priori, o clinquer de cimento Portland como formado exclusivamente de silicato tricálcico (C_3S), silicato bicálcio (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF), e admitem a existência de um equilíbrio entre as fases sólidas e líquida às altas temperaturas, levando também em conta um resfriamento normal.

O método consiste em calcular a porcentagem de cada fase mineralógica, a partir dos seus óxidos formadores, seguindo uma ordem imposta pela termodinâmica do processo e pela composição das fases:

$$C_4AF, \quad C_3A, \quad C_2S \quad e \quad C_3S$$

As fórmulas de Bogue são:

$$C_3S : 4,07\ CaO - 7,6\ SiO_2 - 6,72\ Al_2O_3 - 1,43\ Fe_2O_3$$

$$C_2S : 2,87\ SiO_2 - 0,754\ C_3S$$

$$C_3A : 2,65\ Al_2O_3 - 1,69\ Fe_2O_3$$

$$C_4AF : 3,04\ Fe_2O_3$$

Os valores de MgO e CaO livre são considerados a partir dos resultados das análises químicas.

Como as condições de equilíbrio impostas por Bogue nem sempre são satisfeitas, pode-se efetuar correções como as sugeridas por LEA e PARKER (LEA, 1970).

Os resultados das análises químicas de clinqueres são apresentadas na tabela nº 15, ítem V-4. As porcentagens dos óxidos, que entram na fórmula de Bogue, recalculados em 100% são apresentados na tabela nº 16. A tabela nº 17 apresenta a composição potencial dos clinqueres de cimento Portland estudados.

TABELA 16 - ANÁLISE QUÍMICA CORRIGIDA EM 100% PARA A FÓRMULA DE BOGUE.

CLINQUER	SiO_2 total	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO total	MgO	CaO livre
A	21,35	6,43	2,83	66,55	2,84	0,03
B	20,28	6,40	2,99	64,61	5,71	1,27
C	23,47	5,83	2,55	67,31	0,83	0,11
D	22,88	5,79	2,78	66,28	2,26	1,31
E	21,50	5,76	3,45	68,50	0,79	2,19
F	22,04	4,46	3,56	64,20	5,73	0,20

TABELA 17 - COMPOSIÇÃO NORMATIVA (BOGUE) EM %

CLINQUER	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	CaO livre	MgO
A	61,83	14,42	12,26	8,60	0,03	2,84
B	58,36	13,45	11,91	9,09	1,27	5,71
C	53,22	26,89	11,14	7,75	0,11	0,83
D	49,56	27,58	10,64	8,45	1,31	2,26
E	63,68	13,37	9,43	10,48	2,19	0,79
F	57,91	19,59	5,80	10,82	0,20	5,73

6. MÓDULOS DE HIDRAULICIDADE, SÍLICA E FUNDENTES

TABELA 18 - MÓDULO DOS CLINQUERES

CLINQUER	MÓDULO DE HIDRAULICIDADE (M.H.)	MÓDULO DE SÍLICA (M.S.)	MÓDULO DE ALUMINO - FERRO (M.A.)
A	2,16	2,33	2,27
B	2,15	2,13	2,14
C	2,10	2,79	2,28
D	2,05	2,64	2,08
E	2,17	2,32	1,67
F	2,14	2,75	1,26

VII - CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÕES

1 - CONSIDERAÇÕES SOBRE AS ANÁLISES MODAIS E NORMATIVAS

A composição modal (tabela 14) comparada com a composição normativa (tabela 17) dos clinquers estudados apresentam divergências nos seus resultados, e permitem as seguintes observações e discussões:

1.- A soma dos silicatos (alita + belita) obtida microscopicamente é maior que aquela obtida a partir da composição normativa (C_3S + C_2S), excepto para o clinquer E (tabela 19).

2. A fase intersticial (aluminato + ferroaluminato) determinada microscopicamente é sempre menor que a calculada pelo método de BOGUE (tabela 21).

3. A porcentagem de CaO livre obtida por microscopia é maior que a obtida a partir de análises químicas, excepto para a amostra F (tabela 22).

4. A porcentagem de MgO determinada microscopicamente é menor que a obtida a partir de análises químicas (tabela 24).

O exame microscópico da alita e belita não oferece dificuldades, pois os seus cristais são bem desenvolvidos e distintos, embora em casos de resfriamento muito lento, a determinação quantitativa de cristais pequenos de belita secundária possa apresentar alguma dificuldade. A diferença entre os totais de silicatos obtidos por microscopia e pelo cálculo normativo (tabela 19) é explicada em parte pela formação de soluções sólidas e pela presença de álcalis e

MgO (tabela 20) nos clinqueres estudados, que deslocam as condições de equilíbrio e também influem na velocidade de formação dos silicatos.

TABELA 19 - SOMA DOS SILICATOS CÁLCICOS OBTIDA A PARTIR DO CÁLCULO NORMATIVO E MODAL.

AMOSTRA	SOMA DOS SILICATOS	
	BOGUE (%)	MICROSCOPIA (%)
A	76,2	80,7
B	71,8	73,7
C	78,1	81,3
D	77,1	80,3
E	77,0	75,0
F	77,5	81,1

O clinquer E apresentou resultados contrários a esta tendência ao mesmo tempo que constatou-se que o seu CaO livre obtido quimicamente é bem inferior ao obtido no microscópio, e consequentemente pelo cálculo de Bogue, uma quantidade maior de silicatos cálcicos é registrada. A composição normativa recalculada, considerada a porcentagem de CaO livre obtida por microscopia (tabela 23), levou a resultados convergentes com as amostras estudadas, isto é, a soma dos silicatos passou de 77,0 a 73,7. A influência do CaO livre na formação dos silicatos será reforçada mais adiante.

TABELA 20 - PORCENTAGEM DE ÁLCALIS E MAGNÉSIA OBTIDA A PARTIR DE ANÁLISES QUÍMICAS

AMOSTRA	ALCALIS (%)	MAGNÉSIA (%)
A	0,33	2,83
B	1,41	5,59
C	0,39	0,82
D	1,51	2,20
E	0,22	0,79
F	nd	5,63

A fase intersticial, dependendo do resfriamento a que foi submetido o clinquer, oferece alguma dificuldade na diferenciação dos aluminatos e ferroaluminatos de cálcio por microscopia. Já foi discutido que quando o resfriamento é lento, a fase intersticial apresenta-se cristalizada, desenvolvida e diferenciada, e, à medida que o resfriamento torna-se mais rapido, a mesma tende a ser menos diferenciada e desenvolvida, chegando até a formação de uma fase vítrea, em casos extremos e dentro de condições particulares.

A natureza da fase intersticial é muito discutida. TAYLOR et al (1964) admitem a formação da fase vítrea em clinqueres comerciais, variando de 2 a 12%; por outro lado, outros trabalhos colocam em dúvida a possibilidade de formação de vidro ou fase vítrea nos mesmos (MIDGLEY, 1964); e KANTRO et al (1960) verificaram que materiais designados de vidro ou fase vítrea são microcristalinos, detectáveis à difração de raios X.

De qualquer forma, a natureza vítrea ou microcristalina da fase intersticial dificulta ao microscópio a distinção dos seus constituintes, favorecendo as discrepâncias observadas nas porcentagens de C_3A e C_4AF, calculados por microscopia e pelo método de Bogue (tabela 21).

A presença de Al_2O_3 e Fe_2O_3 nos silicatos cálcicos, sob

a forma de soluções sólidas, dentro de certos limites, tende a diminuir o conteúdo de C_3A e C_4AF, o que não é previsto pelos cálculos de Bogue. Esse fenômeno pode explicar a maior quantidade de silicatos cálcicos determinados por microscopia, em relação a determinado por Bogue.

TABELA 21 - SOMA DOS ALUMINATOS E FERROALUMINATOS DE CALCIO

AMOSTRA	FASE INTERSTICIAL (C_3A + C_4AF)	
	BOGUE (%)	MICROSCOPIA (%)
A	20,8	18,6
B	21,0	19,1
C	18,8	17,0
D	19,0	16,6
E	19,9	19,5
F	16,6	13,6

Portanto as condições de resfriamento e a formação de soluções sólidas são os principais fatores que diminuem o conteúdo de aluminatos e ferroaluminatos na fase intersticial, o que não é previsto nos cálculos da fórmula de Bogue.

O CaO livre primário, ou seja, o CaO proveniente da digestão incompleta de carbonatos é de fácil detecção ao microscópio (Fotos 16 e 18). A maior dificuldade está na identificação de CaO livre secundário, produto da decomposição de alitas, que tem dimensões de alguns microns e apresentam-se disseminados nos cristais que lhe deram origem. Na tabela 22 são apresentados os valores de CaO livre obtidos quimicamente e por microscopia.

Pelo estudo dada tabela, verificam-se discrepâncias sensíveis entre os valores das análises químicas e microscópicas. A dosagem de CaO livre é importante, porque pela fórmula de Bogue o

TABELA 22 - PORCENTAGEM DE CaO LIVRE

AMOSTRA	CaO LIVRE	
	BOGUE (%)	MICROSCOPIA (%)
A	0,03	0,6
B	1,27	1,7
C	0,11	1,5
D	1,31	2,6
E	2,19	5,5
F	0,20	-

TABELA 23 - COMPOSIÇÃO POTENCIAL RECALCULADA (+: CaO LIVRE CALCULADO QUIMICAMENTE; ++ : CaO LIVRE OBTIDO POR MICROSCOPIA).

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO POTENCIAL (BOGUE)			
	C_3S^+	C_2S^+	C_3S^{++}	C_2S^{+++}
A	61,83	14,42	59,51	16,17
B	58,36	13,45	56,61	14,77
C	51,22	26,89	47,56	31,15
D	49,56	27,58	44,31	31,54
E	63,68	13,37	50,21	23,53
F	57,91	19,59	58,73	18,97

TABELA 24 - PORCENTAGEM DE MgO DETERMINADO POR ANÁLISE QUÍMICA E POR MICROSCOPIA

AMOSTRA	MgO	
	BOGUE (%)	MICROSCOPIA (%)
A	2,84	0,2
B	5,71	5,5
C	0,83	0,2
D	2,26	0,5
E	0,79	-
F	5,73	5,3

CaO utilizado no cálculo é o resultado da diferença entre o CaO total menos o CaO livre, determinados quimicamente. GOURDIN (1969) verificou que uma diferença de 1% em CaO leva a um êrro de 4 a 5% a mais em C_3S e 2 a 4% a menos em C_2S, em valor absoluto.

Tomando-se como base os valores de CaO livre obtidos por microscopia, recalculou-se a composição dos silicatos cálcicos pela fórmula de Bogue. Estes valores comparados com os originais (tabela 23) mostram a influência das deficiências de dosagem de CaO livre, na estimação dos teores de silicatos (vide sobretudo amostra E nas tabelas e Foto 18). O CaO livre dosado quimicamente na amostra F, é provavelmente de origem secundária, produto da decomposição de alita (Fotos 21 e 22).

Verifica-se que a dosagem de CaO livre é importante porquanto ela modifica o total de silicatos cálcicos e as proporções de C_3S e C_2S (tabela 23), ao mesmo tempo que tenderia a aumentar as discrepâncias verificadas na tabela 19. As causas principais dessas discrepâncias residem na precariedade das análises químicas de CaO livre e na velocidade de resfriamento do clinquer. Este último fator permite a decomposição de alita em belita e CaO livre secundário, o qual fica disseminado na superfície dos cristais de alita, dificultando sua determinação ao microscópio.

O MgO, quando cristalizado em periclásio, é facilmente identicável ao microscópio, devido ao seu relêvo e forma cristalina (Fotos 6 e 17). Entretanto, em condições de resfriamento rápido, o periclásio formado é pequeno, mal desenvolvido e parte dele encontra-se dissolvido na fase intersticial.

As diferenças dos valores obtidos por microscopia e por análises químicas (tabela 24), também são devidas ao fato de que parte do MgO encontra-se em soluções sólidas nos minerais de clinquer. e que a sua cristalização e desenvolvimento em periclásio depende das condições de resfriamento.

Conclue-se que a composição potencial de um clinquer, calculada a partir da fórmula de Bogue, pode resultar diferente da sua composição real.

Os motivos principais e responsáveis por êsse fato são abaixo alinhados:

1. A fórmula de Bogue tem como ponto de partida o diagrama de equilíbrio entre as fases constituintes do clinquer

num processo de resfriamento lento a partir de 2.000° C. Teoricamente prevê a composição mineralógica de clinqueres de cimento Portland dentro da variação usual de temperatura de clinquerização. No processo industrial, as condições de equilíbrio são dificilmente atingidas, concorrendo para isso: a velocidade de aquecimento, o tempo de clinquerização, a velocidade de resfriamento, a pequena quantidade de fase líquida e a lentidão dos processos de reação de troca e difusão iônicas nas fases sólidas.

2. BOGUE pressupõe a formação dos minerais C_3S, C_2S, C_3A e C_4AF puros, não considerando a presença de elementos como K_2O, Na_2O, MgO, MnO, SO_3, TiO_2, P_2O_5 e outros, que deslocam as condições de equilíbrio e formam, dentro de certos limites, soluções sólidas.

3. As condições de resfriamento podem influir na composição mineralógica, quer na proporção de C_3S formado, quer na cristalização da fase intersticial, resultando valores divergentes com aquêles calculados pela fórmula de BOGUE.

Apesar das considerações críticas formuladas acima, a fórmula de BOGUE tem importância e utilidade prática, pois permite dar uma idéia da composição do clinquer para o contrôle e aplicação do cimento, sem o emprêgo de instrumentais muito sofisticados, utilizando somente técnicas convencionais da Química Analítica.

Estas últimas considerações são tanto mais valiosas quão mais cuidadosas forem os contrôles de finura e homogeneização do cru, o tempo e a temperatura de clinquerização, as condições de resfriamento, a ausência de teores altos de álcalis, e, evidentemente, o rigor das análises químicas.

2. CONSIDERAÇÕES SOBRE A MATÉRIA PRIMA: SUA PREPARAÇÃO, ESTÓRIA TÉRMICA E QUALIDADE DO CLINQUER EM FUNÇÃO DA MICROSCOPIA.

O exame microscópico dos clinqueres de cimento Portland estudados, considerados os critérios mineralógicos discutidos no capítulo IV permite conclusões quanto as suas condições de formação, desenvolvimento e qualidade.

2.1. Porosidade do clinquer

As porosidades dos clinqueres estudados (tabela 13) classificadas na Tabela 25, evidenciam que as condições de formação dos clinqueres estudados foram adequados

TABELA 25 - POROSIDADE DO CLINQUER

CLINQUER	POROSIDADE
A	BAIXA
B	NORMAL
C	BAIXA A NORMAL
D	BAIXA A NORMAL
E	NORMAL
F	BAIXA

2.2. Homogeneidade do clinquer

A homogeneidade do clinquer está relacionada à homogeneidade do "cru" e/ou ao seu grau de moagem. A avaliação dos clinqueres estudados (Tabela 26) permite as seguintes considerações:

1. No processo industrial a perfeita distribuição dos cristais de alita e belita, indicatriz de uma boa homogeneidade, não é comum.
   As matérias primas apresentam na sua composição componentes de propriedades físicas e químicas diferentes

TABELA 26 - HOMOGENEIDADE DO CLINQUER

CLINQUER	HOMOGENEIDADE DO CLINQUER	CAUSA PRINCIPAL
A	homogêneo	preparação adequada da matéria prima
B	heterogêneo	deficiência na moagem do cru
C	heterogêneo	deficiência na homogeneização do cru
D	heterogêneo	deficiência na moagem do cru
E	heterogêneo	deficiência na moagem do cru
F	homogêneo	preparação adequada da matéria prima

que influem nos processos de preparação e homogeneiza ção da mistura crua. Os clinqueres A e F são considerados homogêneos, embora existam pequenas zonas relacionadas a grãos de quartzo e a grãos de calcários dolomíticos, que eventualmente presentes, quando da moagem das frações argilosas ou carbonáticas, não atingiram a finura suficiente por apresentarem propriedades diferentes das respectivas frações. São desvios que em escala diminuta são viáveis num processo industrial.

2. Os clinqueres B, D, e E apresentam deficiências na moagem do "cru" refletidas pela presença de amplas zonas belíticas (Fotos 4, 13 e 14) zonas de CaO livre (Fotos 16 e 18) e zonas de periclásio (Fotos 8 e 17).

3. O clinquer C apresenta deficiência na homogeneização do "cru", refletida pelas amplas zonas de belita (Fotos 9 e 10) e CaO livre disperso no clinquer (Foto 12).

2.3. Temperatura de clinquerização

Em nenhum dos clinqueres estudados verificou-se condições que indicam uma temperatura de clinquerização inadequada. Todos apresentam cristais formados e desenvolvidos (Foto 1) que permitem considerá-los como formados em condições normais (Tabela 27).

2.4. Tempo de clinquerização

O desenvolvimento dos cristais de alita nas amostras estudadas permite considerá-los, de um modo geral, como formados em condições normais de tempo de clinquerização (Foto 1). Entretanto algumas amostras como B e E tiveram uma passagem mais rápida pela zona de clinquerização, ao passo que os clinqueres C e D tiveram uma passagem mais lenta que refletiu no tamanho dos cristais de alita. Comparar por exemplo as fotos nº 5 e 11 e 19 com a de nº 15.

TABELA 27 - TEMPERATURA E TEMPO DE CLINQUERIZAÇAO

Clinquer	Temperatura de clinquerização	Tempo de clinquerização
A	normal-alta	normal
B	normal	normal
C	normal-alta	normal
D	normal	normal
E	normal-alta	normal
F	normal	normal

2.5. Resfriamento do clinquer

O estudo microscópico (Tabelas de 7 a 12) permite as seguintes conclusões quanto as condições de resfriamento (Tabela 28) dos clinqueres estudados.

TABELA 28 - RESFRIAMENTO DO CLINQUER

Clinquer	1º Resfriamento	2º Resfriamento	Obs. Fotos
A	normal	normal-rápido	1 e 2
B	lento	lento	5 e 6
C	normal	normal-rápido	-
D	normal-lento	lento	-
E	normal	lento	20
F	lento	lento	21

2.6. Outros

a) presença de álcalis: por microscopia, só pode ser constatada quando o clinquer sofre resfriamento lento. Os clinqueres B e D apresentam evidências (cristais aciculares de aluminato cálcico) concordando com os dados de álcalis determinados químicamente (Tabela 15) (Foto 7).

b) presença de fase metálica: embora não seja frequente nas amostras estudadas, todos os clinqueres apresentam uma fase metálica (Fotos 3 e 22), cuja origem é discutível. Eventualmente pode provir dos desgastes das bolas de moinho.

VII - CONCLUSÕES FINAIS

A microscopia constitue-se num excelente método para o estudo de clinqueres de cimento Portland, fornecendo, embora sujeito a algumas limitações, uma composição mineralógica mais próxima da verdadeira, comparada com aquela obtida a partir de análises químicas (BOGUE). Além disso constitui o único meio de análise das texturas, estruturas e das relações íntimas entre as fases coexistentes, as melhores indicadoras da estória térmica dos clinqueres.

Não fora a necessidade de uma laboriosa preparação das amostras, de um técnico especializado e do tempo gasto no estudo das mesmas, seria sem dúvida um método adequado ao contrôle de qualidade de produção de cimento, em caráter rotineiro. Entretanto, isso não impede, que o mesmo seja recomendável como semi-rotina, visando a obtenção de um maior número de dados, os quais poderão ser úteis, para a perfeita diagnose da qualidade e dos processos envolvidos na sua obtenção.

As comparações efetuadas entre a composição normativa (BOGUE) e a análise modal dos clinqueres estudados, representam um grande crédito ao método microscópico.

As pesquisas sobre as condições termodinâmicas de formação das fases mineralógicas constituintes dos clinqueres, tem fornecido informações quanto a influência de impurezas nos sistemas de equilíbrio de formação dessas fases. Novos trabalhos experimentais em projeto e/ou andamento, considerando a ocorrência de elementos menores presentes nas matérias primas e verificando a influência dos mesmos nas condições de equilíbrio das fases, são de relevante importância e podem trazer como consequência a ampliação (ou restrição) das especificações para matérias primas próprias à produção de cimento e modificações para caracterização de suas reservas, como também, adaptações dos processos de produção, objetivando qualidade e rendimento.

A grande semelhança entre o processo de clinquerização e o de formação de certas rochas metamórficas permite a extrapolação de fenômenos ocorridos na clinquerização para a explicação de fenômenos que ocorrem nos processos de metamorfismo, principalmente nos processos físico-químicos de formação de silicatos cálcicos.

VIII - AGRADECIMENTOS

Os melhores agradecimentos são dirigidos à Associação Brasileira de Cimento Portland, na pessoa de seu superintendente Prof. Dr. Francisco de Assis Basílio, pelo incentivo e entusiasmo transmitido ao autor, como também pela concessão de recursos necessários à execução da pesquisa.

Ao Prof. Dr. José Vicente Valarelli, orientador dos trabalhos, o reconhecimento do autor pelo apoio e dedicação que sempre lhe dispensou.

Agradecimentos especiais ao Prof. Antonio Gabriel Inglez pelas sugestões e críticas apresentadas na execução e redação dos trabalhos.

É necessário ressaltar a colaboração do Laboratório de Química da Associação Brasileira de Cimento Portland, na pessoa do Eng. Antônio Kropf Soares, pelas análises químicas executadas, como também aos seus técnicos e estagiários que auxiliaram na fase inicial deste trabalho, a quem o autor registra os seus agradecimentos.

Agradecimentos são extensivos a Srta. Vera Lucia da Costa pela datilografia do texto e ao Sr. Jaime A. Silva pelos trabalhos de impressão.

IX - BIBLIOGRAFIA

1 - ALEGRE, R. et TERRIER, P. - La microscopie du clinker au Centre d'Etudes des Liants Hydrauliques. Revue des Materiaux de Construction, (501) : 165-180, jun. 1957.

2 - BASILIO, Francisco de Assis - Cimento Portland. São Paulo, A.B.C.P., 1972.

3 - CIRILLI, V. et BRISI, C. - Influenza del modolo calcareo sulla composizione della fase serrica del clinker de portland. Industria Italiana del Cemento, 25 (1) : 5, jan. 1955.

4 - ALEGRE, R. et TERRIER, P. - Sur la formation de poussières dans les refroidisseurs à clinker. Revue des Materiaux de Construction, (536) : 109-112, mai 1960.

5 - FLETCHER, K. E. - The analysis of belite in portland cement clinker by means of an electron probe microanalyser. Magazine of Concrete Research, 20(64) : 167-170, sep. 1968.

6 - _____ - The composition of the tricalcium aluminate and ferrite phases in portland cement determined by the use of an electron-probe microanalyser. Magazine of Concrete Research, 21 (66) : 3-14, mar. 1969.

7 - GILLE, F. - Zur mikroskopie des Zements. Zement Kalk Gips, 8(4) : 128-138, apr. 1955.

8 - GOURDIN, P. - Composition minéralogique et propriétés des clinkers portland. Revue des Materiaux de Construction, (650) : 354-362, nov. 1969; (651) : 411-420, dez. 1969.

9 - GUINIER, A. and REGOURD, M. - Structure of portland cement minerals. In : Proc. V International Symposium of the Chemistry of Cement, Tokio, v. 1, p. 1-43, 1968.

10 - KRAMER, H. - Klinkerungleichgewitchte und ihre unrsachen. Zement-Kalk-Gips, 10(8) : 305-314, ago. 1957.

11 - KEIL, F. - Uber die Arbeiten des Forschungsinstitutes der Zementindustrie. Zement-Kalk-Gips, 7(9): 343-348, sep. 1954.

12 - LEA, F.M. - The chemistry of cement and concrete.3rd.ed. Glasgow, Ed. Arnold Pub., 1970.

13 - LEHMANN, H. y THORMANN, P. - Sobre la influencia del tamaño de granos de la caliza en la formación de los minerales del clinker. Materiales de Construccion - Ultimos Avances, (115) : 5-18, jul/set. 1964.

14 - LOCHER, F.W. - Solid solution of alumina and magnesia in tricalcium silicate. In : Proc. IV International Symposium of the Chemistry of Cement, Washington, v. 1, p. 99-106, 1960.

15 - METZGER, A. - Uber das Vorkommen von Bredigit - (α'- Ca_2SiO_4) in Portland zementklinkern. Zement Kalk-Gips, 6(8) : 269-270, ag. 1953.

16 - MEYER, K. and WENDEBORN, H. - Discussion of the paper Thermodynamics of the cement kiln, by H. Gygi. In : Proc. III International Symposium of the Chemistry of Cement, London, p. 782-787, 1952.

17 - MIDGLEY, H. G. - The composition of alite (tricalcium silicate) in a portland cement clinker. Magazine of Concrete Research, 20(62) : 41-44, mar. 1968.

18 - MOORE, A. E. - Tricalcium aluminate and related phases in portland cement. Magazine of Concrete Research, 18(55): 59-64, jun. 1966.

19 - NEWKIRK, T. F. and THWAITE, R.D. - Pseudoternary system calcium oxide monocalcium aluminate ($CaO\ Al_2O_3$) dicalcium ferrite ($2CaO\ Fe_2O_3$). Journal of Research of the National Bureau of Standards, 61(4): 233-245, oct. 1958.

20 - REGOURD, M. - Cristallographie des constituantes du clinker de ciment portland. Bulletin de Liaison des Laboratoires Routiers, (Special 0): 58-73, jun. 1970.

21 - PARIS, J. M. F. - Microscopia del clinker de cemento port - land: manuales y normas. Madrid, Instituto Eduardo Torroja, 1968.

22 - SCHAWTZ, J. - Contribution a la phase aluminoferritique des clinkers de ciment portland. Revue des Materiaux de Construction (669/670): 159-172, jun./jul. 1971.

23 - TAYLOR, H. F. W. - The chemistry of cements. London, Academic Press, 2v. 1964.

24 - TERRIER, P. et HORNAIN, H. - Sur l'application des méthods minéralogiques à l'industries des liantes - hydrauliques. Revue des Materiaux de Construction, (618): 79-96; (619): 123-140; (620): 177-187, 1967.

25 - _____et_____ - Sur la composition de l'aluminate - tricalcique. Revue des Materiaux de Construction, (666): 60-69, mai. 1971.

26 - _____et_____ et SOCROUN, G. - Sur la composition des alites. Revue des Materiaux de Construction, (640): 1-4, jan. 1969.

27 - _____ et _____ et _____ - Quelques applications de l'analyses par microsonde életronique à l'étude des minéraux du clinquer. Revue des Materiaux de Construction, (690): 109-115, mar. 1968.

28 - TROJER, F. - Schlusse aus mikroskopishen unter suchungen - and Portland zement klinkern. Zement-Kalk-Gips, 6(9): 312-318, set. 1953.

29 - VAN BEMST, A. - Contribution à l'étude de l'evolution des réactions s'opérant entre les constituants des pâtes à cement Portland au cours de leur cuisson. Silicates Industriels, 26(6): 290-296, 1961.

30 - WOERMANN, E. - Decomposition of alite in technical portland cement clinker. In: Proc. IV International Symposium of the Chemistry of Cement, Washington, 1960, v. 1, p. 119 - 129.

X - FOTOMICROGRAFIAS

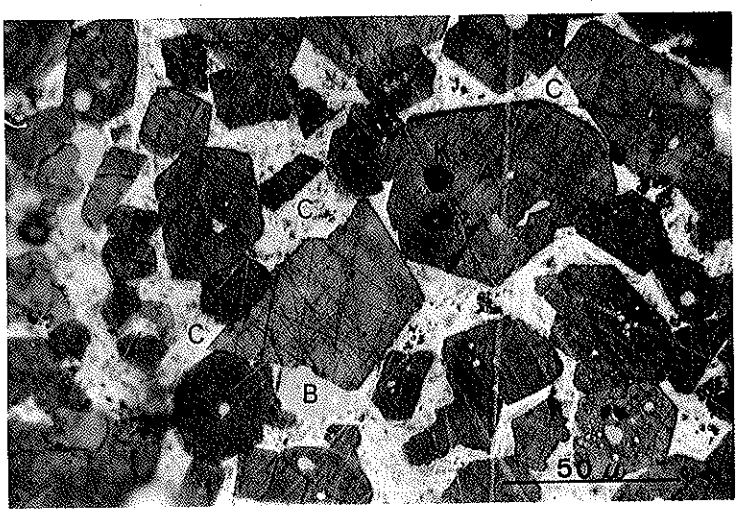


Foto 1 - Clinquer A - ataque: bórax + NaOH (280X)

Cristais idiomórficos de alita (A), alguns com inclusões de CaO livre (K) e belita (B); cristais arredondados de belita (B) e fase intersticial (C) semi-cristalizada, sem definição dos aluminatos.

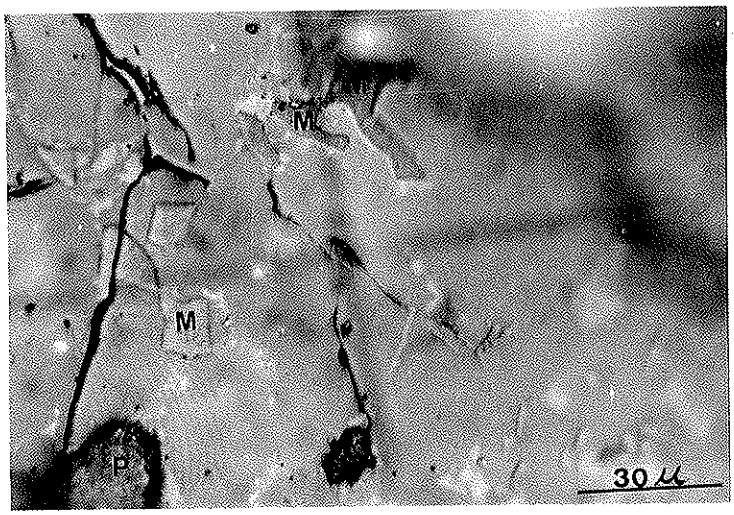


Foto 2 - Clinquer A - sem ataque - (400 X)

Cristais de periclásio (M) não bem formados e poros (P). O restante é constituido de silicatos e fase intersticial não diferenciada.

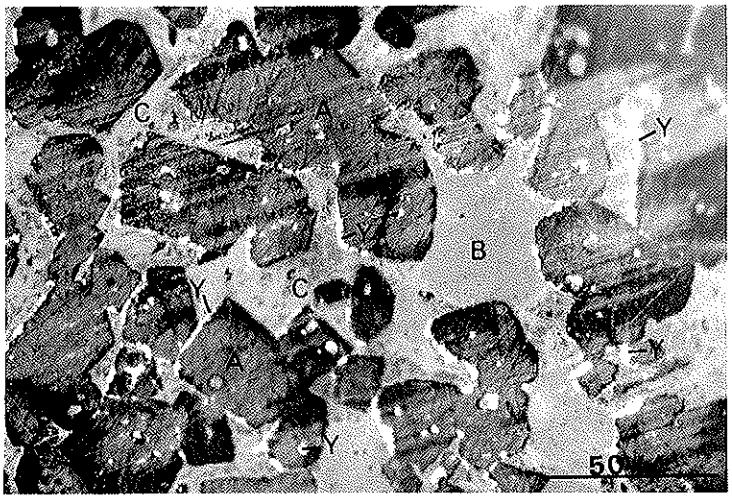


Foto 3 - Clinquer A - ataque: borax + NaOH - (280X)

Aspecto da fase metálica (Y) presente nos componentes do clinquer. Cristais de alita (A) e belita (B) bem formados indicando temperatura e tempo de clinquerização adequados.

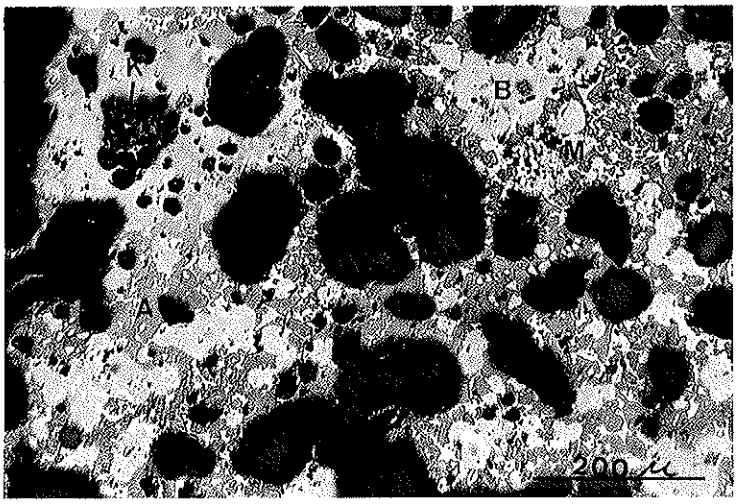


Foto 4 - Clinquer B - ataque: bórax + N_2O - (70X)

Aspecto geral da porosidade do clinquer e das zonas de CaO livre (K), de periclásio (M), de belita (B) e de alita (A) indicando deficiência na moagem do cru.

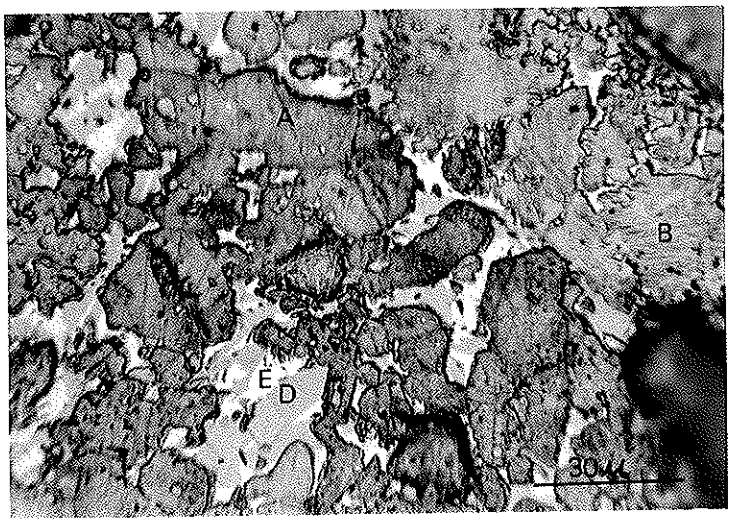


Foto 5 - Clinquer B - ataque: HCl + H_2O (400X)

Cristais de alita (A) com bordas corroi - das e com evidências de decomposição, - cristais de belita (B) ameboidais com ge - minações e fase intersticial cristalizada.

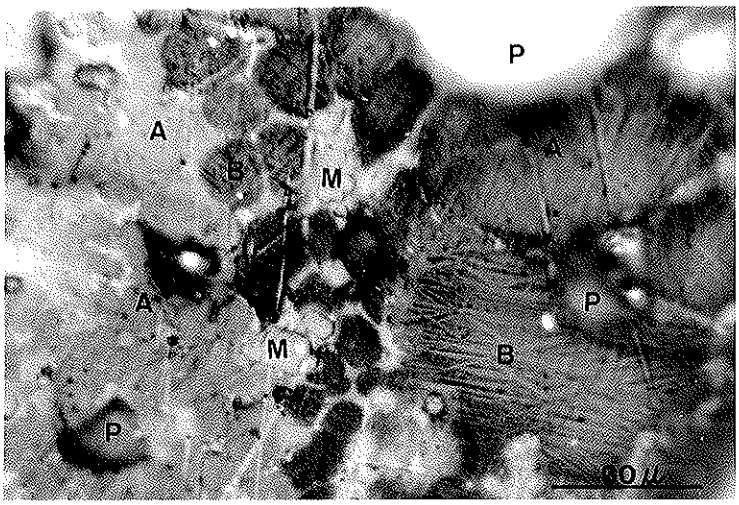


Foto 6 - Clinquer B - ataque: HF - (400X)

Cristais de belita (B) geminados e cris - tais de periclásio (M) idiomórficos indi- cando condições de resfriamento lento.

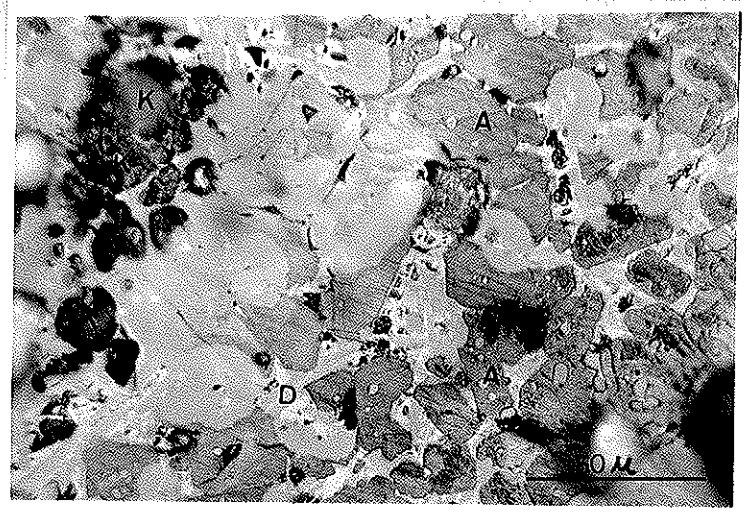


Foto 7 - Clinquer B - ataque: Bórax - (280X)

Zona de CaO livre (K), cristais decompostos de alita (A) e fase intersticial cristalizada com cristais alongados de alumina - tos cálcicos (D) indicando ação de álcalis.

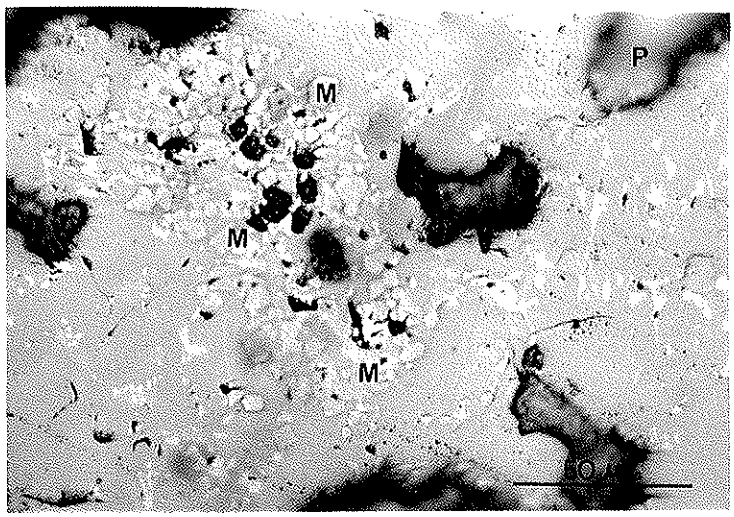


Foto 8 - Clinquer B - sem ataque - (280X)

Zona de periclásio (M) indicando deficiências na moagem do cru.

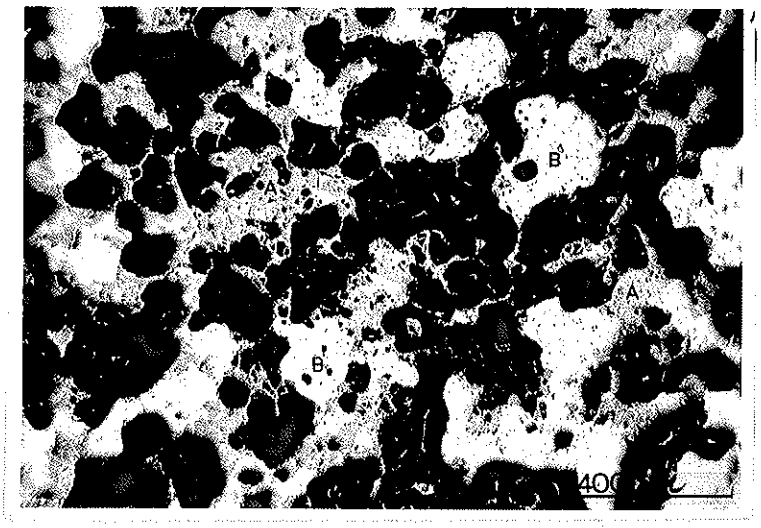


Foto 9 - Clinquer C - ataque: H_2O + reat. Strelkow (28X)

Clinquer heterogêneo com amplas zonas de alita (A) e de belita (B).

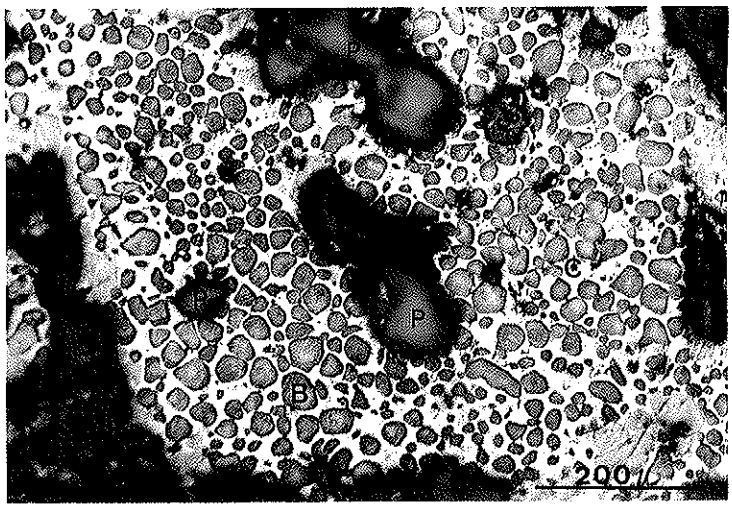


Foto 10 - Clinquer C - ataque: HF - (70X)

Ampla zona belítica (B) com cristais arredondados indicando deficiências na homogeização da matéria prima.

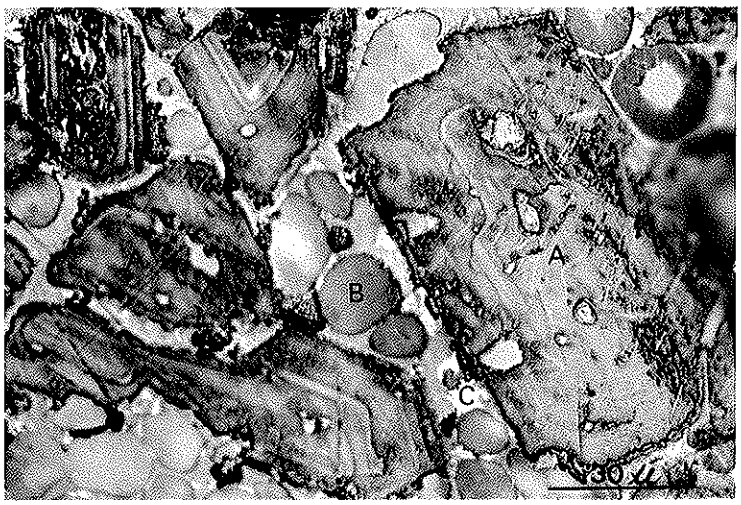


Foto 11 - Clinquer C - ataque: bórax + H_2O - (400X)

Cristais zonados de alita (A) e cristais arredondados de belita (B). Temperatura e tempo de clinquerização normal.

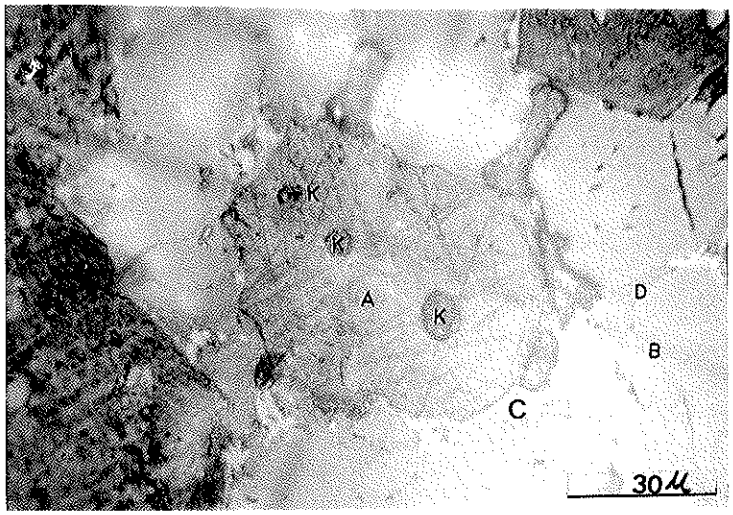


Foto 12 - Clinquer C - ataque: H_2O - (400X)

Cristal de alita (A) com inclusões de CaO livre; cristais arredondados de belita (B) e fase intersticial semi-cristalizada (C).

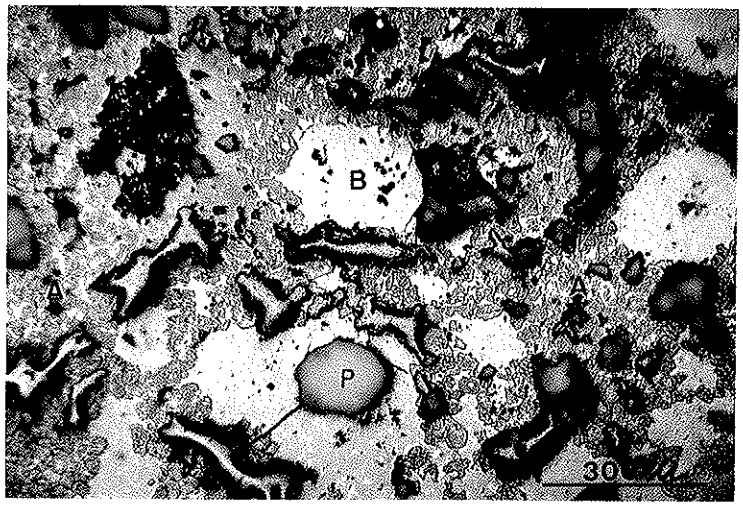


Foto 13 - Clinquer D - ataque: H_2O + bórax - (50X)

Aspecto geral do clinquer com zonas de alita (A) e de belita (B), de CaO livre (K) e poros (P). Deficiências de moagem do cru.

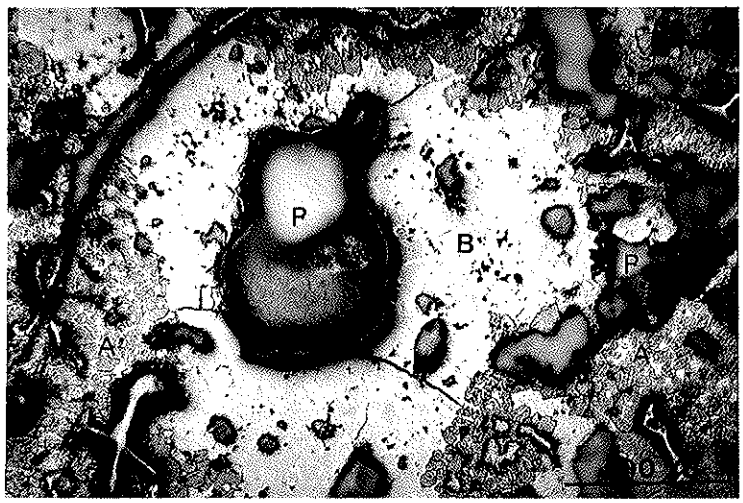


Foto 14 - Clinquer D - ataque: H_2O + bórax - (50X)

Ampla zona belítica (B) com poro (P) na sua parte central, demonstrando granulometria inadequada do cru.

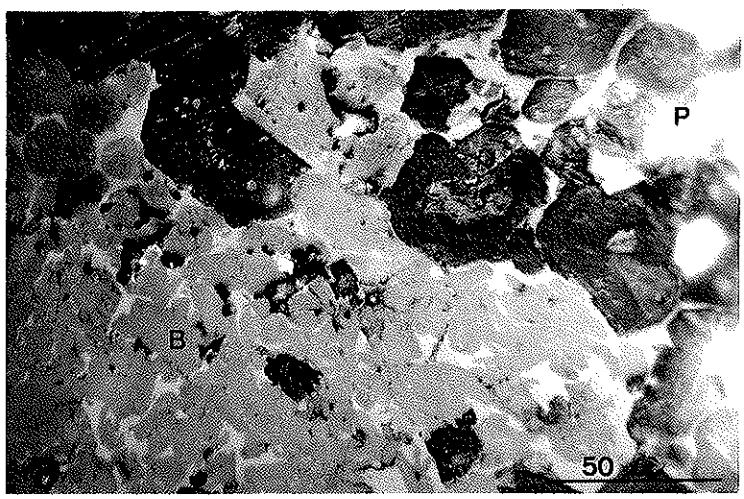


Foto 15 - Clinquer D - ataque: bórax + H_2O - (280X)

Cristais de alita (A) corroidos e cristais de belita (B) digitados. Resfriamento lento.

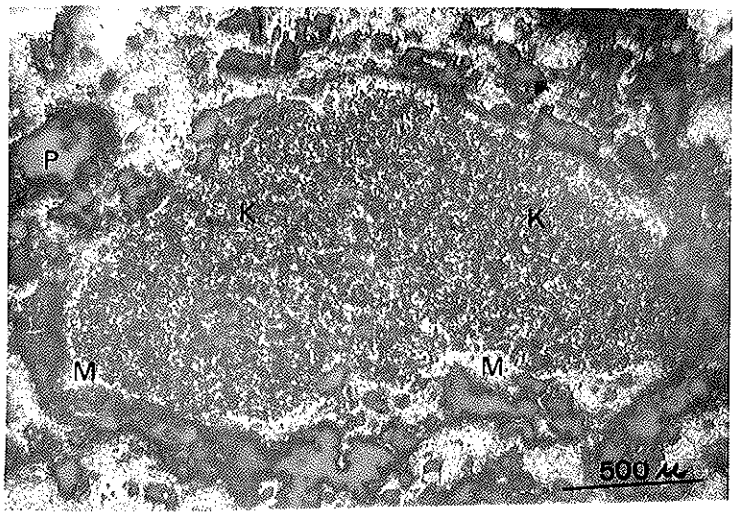


Foto 16 - Clinquer D - ataque: bórax + H_2O - (20X)

Zona maior que 2.000 de CaO livre (K) e periclásio (M), originado de calcáreo dolomítico. Deficiências na moagem do cru.

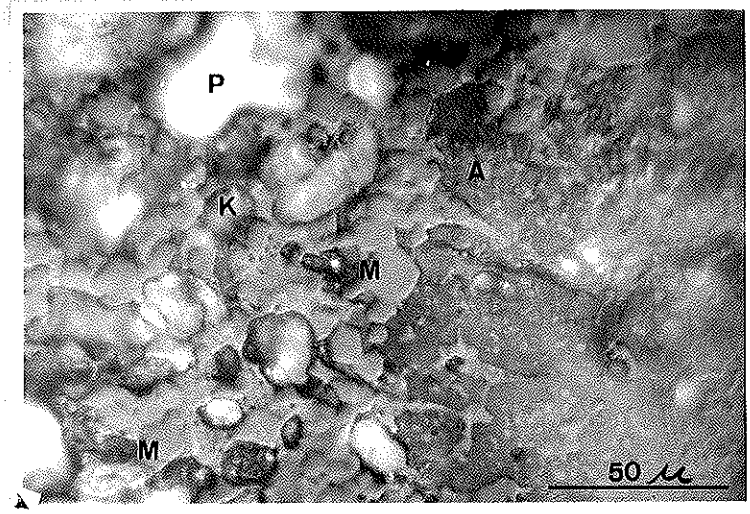


Foto 17 - Clinquer D - ataque: bórax + H_2O - (280X)

Detalhe da ampla zona de CaO livre (K) e periclásio (M) da foto 16, mostrando cristais de periclásio idiomórfico e desenvolvidos, junto de cristais arredondados de CaO livre.

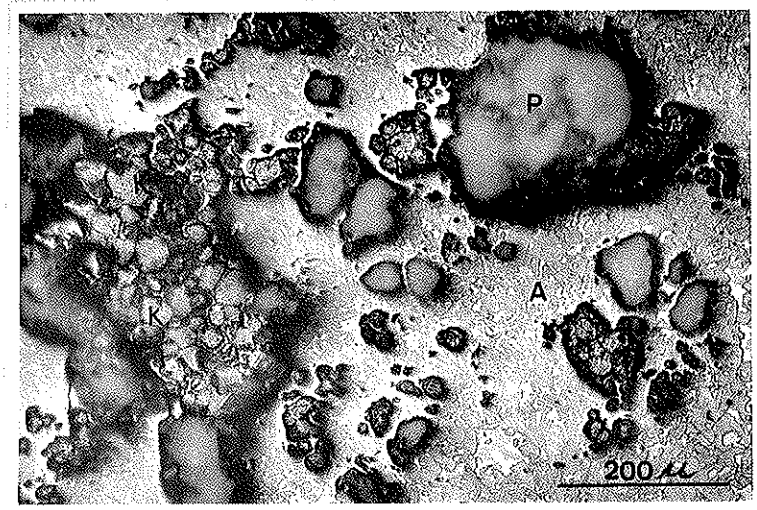


Foto 18 - Clinquer E - ataque: bórax + H_2O - (70X)

Aspecto geral do clinquer com zona de CaO livre (K) com forma do grão original de calcáreo. Deficiência na moagem do cru.

Foto 19 - Clinquer E - ataque: H_2O + bórax - (280X)

Zona de segregação de cristais de alita (A), sendo alguns alongados, indicando temperatura de clinquerização alta.

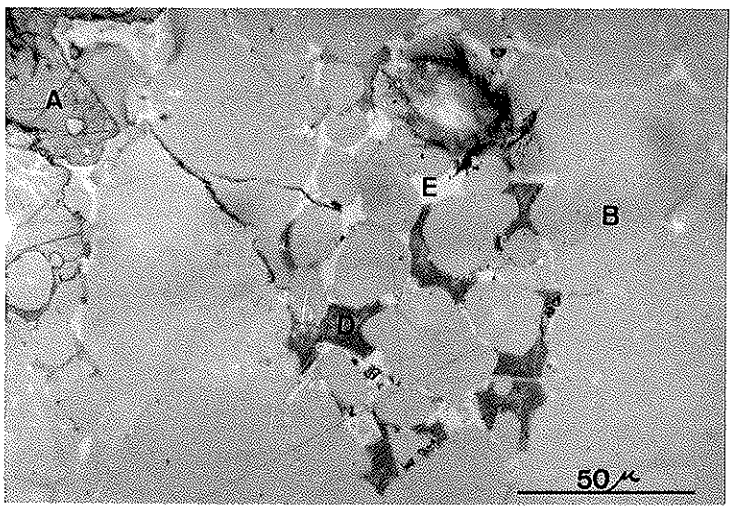


Foto 20 - Clinquer E - ataque: NaOH - (280X)

Cristais de alita (A), de belita (B) e aspecto da fase intersticial cristalizada com cristais de aluminato cálcico retangular (D). 2º resfriamento lento.

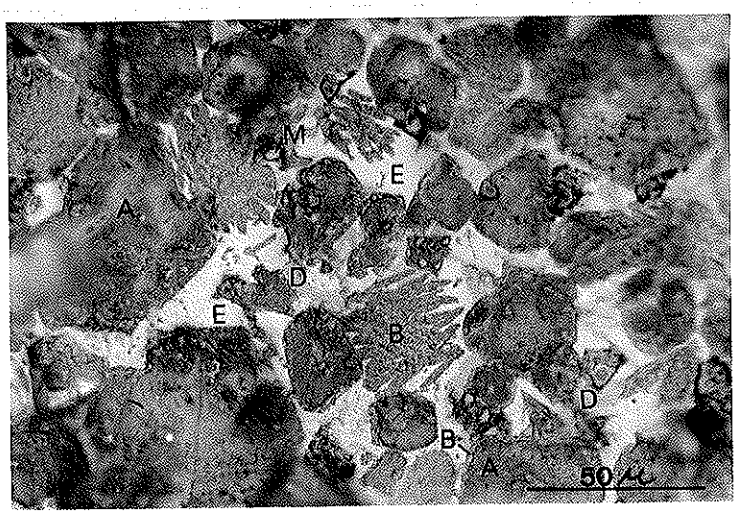


Foto 21 - Clinquer F - ataque: $HCl + H_2O$ - (280X)

Cristais de alita (A) decompostos, cristais de belita (B) digitados e fase intersticial cristalizada (C). Resfriamento lento.

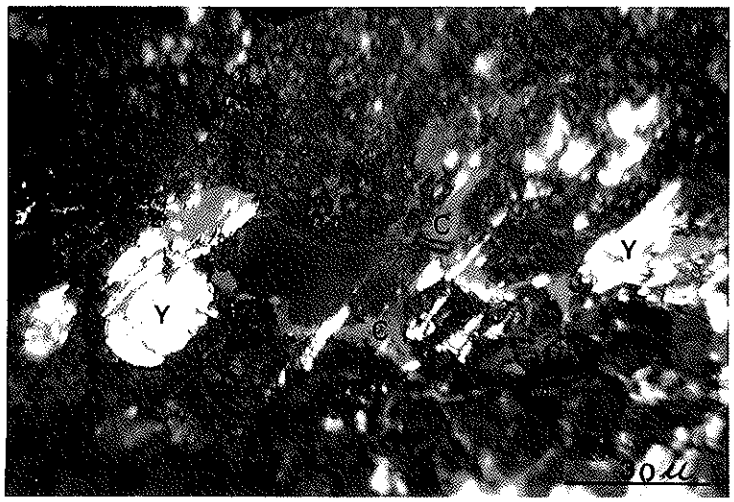


Foto 22 - Clinquer F - ataque: H_2O - (400X)

Cristais de alita (A) decompostos, cristais de belita (B), periclásio (M) e fase metálica (Y).