UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

A MINERALIZAÇÃO DO CLÍNQUER PORTLAND E SEUS BENEFÍCIOS TECNOLÓGICOS

Sérgio Luiz Centurione

Orientador: Prof. Dr. Yushiro Kihara

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

SÃO PAULO
1999

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

T 2841

A MINERALIZAÇÃO DO CLÍNQUER PORTLAND E SEUS BENEFÍCIOS TECNOLÓGICOS

SÉRGIO LUIZ CENTURIONE

Orientador: Prof. Dr. Yushiro Kihara

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO JULGADORA

	Nome	Assinatura
Presidente:	Prof. Dr. Yushiro Kihara	
Examinadores:	Dr. Cláudio Sbrighi Neto	
	Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade	Fábio Andrade
	Profª. Drª. Lília Mascarenhas Sant'Agostino	Lília Sant'Agostino
	Dr. Valdir Aparecido Zampieri	

SÃO PAULO
1999

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

T 2841

A MINERALIZAÇÃO DO CLÍNQUER PORTLAND E SEUS BENEFÍCIOS TECNOLÓGICOS

Sérgio Luiz Centurione

Orientador: Prof. Dr. Yushiro Kihara

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

DEDALUS - Acervo - IGC
30900004739

SÃO PAULO
1999

SUMÁRIO

RESUMO		i
ABSTRACT		ii
ÍNDICE DE FIGURAS		iii
ÍNDICE DE QUADROS		viii
ÍNDICE DE TABELAS		ix
AGRADECIMENTOS		x
1	**INTRODUÇÃO**	**1**
1.1	Generalidades	1
1.2	Objetivos e Justificativas de Estudo	11
2	**HISTÓRICO**	**14**
3	**A INDÚSTRIA BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND**	**18**
4	**FABRICAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND**	**28**
4.1	O Processo de Fabricação	28
4.2	O Controle do Processo de Fabricação do Clínquer	41
5	**O USO DE MINERALIZADORES NO CIMENTO PORTLAND**	**46**
5.1	Introdução	46
5.2	Os Componentes Químicos do Clínquer Portland	50
5.3	A Volatilidade dos Elementos Menores	53
5.4	Fundentes e Mineralizantes	54
5.5	Função dos Elementos Menores	56
5.6	Formação da Fase Líquida	58
5.7	Mineralização com Íons Fluoreto (F^-)	60
5.8	Mineralização com F^- e SO_3	70
6	**DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL**	**78**
6.1	Introdução	78
6.2	Instrumentação Utilizada	79
6.3	Metodologia Utilizada	81
6.4	Etapa Experimental 1	83
6.5	Avaliação dos Resultados da Etapa Experimental 1	103
6.6	Etapa Experimental 2	106
6.7	Avaliação dos Resultados da Etapa Experimental 2	117
6.8	Etapa Experimental 3	119
6.9	Avaliação dos Resultados da Etapa Experimental 3	133
6.10	Polimorfismo da Alita: Avaliação do Método Utilizado	138
7	**CONSIDERAÇÕES FINAL**	**140**
8	**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**	**146**

CENTURIONE, Sérgio Luiz. A mineralização do clínquer portland e seus benefícios tecnológicos. São Paulo, 1999. 156p.

RESUMO

A alita é o componente mineralógico principal do clínquer portland, sendo responsável pelo desenvolvimento das resistências mecânicas do cimento, sobretudo no período entre 1 e 28 dias de cura. Dentre as sete formas polimórficas desse mineral, destaca-se a simetria romboédrica, como a de mais alta temperatura e a mais reativa, que não se forma em clínqueres convencionais. No entanto, o uso de algumas substâncias ditas mineralizantes pode estabilizar essa estrutura de cristal, com destaque para o par mineralizante F^- e SO_3.

Os benefícios que o processo de mineralização do clínquer portland com flúor e sulfato pode proporcionar a fabricantes e consumidores estão relacionados a fatores econômicos (consumo de combustível), estratégicos (vida útil das jazidas), ecológicos (redução de emissões, aproveitamento de resíduos industriais) e técnicos (melhor desempenho do produto), entre outros.

A parte experimental desse trabalho foi desenvolvida em três etapas, sendo a primeira com a elaboração de clínqueres preparados em laboratório, a segunda através da avaliação de clínqueres industriais supostamente mineralizados e produzidos antes de 1999, e a terceira etapa, correspondente às análises em clínqueres industriais produzidos em 1999.

Os resultados obtidos permitiram constatar que a simples adição de F^- e SO_3 no sistema não garante a geração de cristais romboédricos de alita e, consequentemente, a mineralização do clínquer. Verificou-se, ainda, que clínqueres mineralizados industrialmente apresentam desempenhos mecânicos muito superiores aos não mineralizados, podendo atingir resistências mecânicas à compressão a 1 dia de cura até 50% superiores. Os teores de F^- e SO_3 no clínquer variam em função de outros componentes químicos, em particular dos álcalis, girando, em torno de 2,0 a 2,5% para o SO_3 e 0,20 e 0,30% para o F^-.

A identificação das técnicas analíticas mais adequadas para a caracterização da alita romboédrica foram pesquisadas, tendo-se selecionado a difratometria de raios X e a microssonda eletrônica como as de maior potencial. A microscopia óptica de luz refletida não permite definir, isoladamente, a estrutura cristalina da alita. Porém, sua utilização como técnica complementar é muito importante para a compreensão do processo ao qual o clínquer foi submetido.

PALAVRAS-CHAVE: Clínquer Portland; Cimento Portland; flúor; sulfatos; mineralização; elementos menores.

CENTURIONE, Sérgio Luiz. Portland clinker mineralizing and its technological benefits. São Paulo, 1999. 156p.

ABSTRACT

Most abundant mineral component of Portland clinker, alite is responsible for cement mechanical strength development, especially in the 1-to-28 day period of curing. Out of the seven alite polimorphs, the most reactive, high-temperature rombohedra crystals do not form in conventional clinkers, but can be stabilized through the use of mineralizers, like the pair F^- and SO_3.

The beneficial effects the Portland clinker mineralizing process with fluoride and sulfate can bring to the manufacturer and customer are related to economical (fuel consumption), strategic (longer raw materials mine life), ecological (NOx emission reduction, valorization of industrial waste) and technical (higher performance of the product), among others.

Experimental work was carried out in three parts. The first one, the elaboration of laboratory clinkers. The second, evaluation of industrial supposedly mineralized clinkers produced before 1999. Finally the third, analysis of industrial clinkers produced along the year 1999.

The results allowed to verify that the mere addition of F^- and SO_3 to the system do not guarantee the generation of rombohedral alite crystals and consequently the clinker mineralization. Industrial mineralized clinkers showed higher mechanical performance than those not mineralized, reaching up to 50% higher compressive strengths at 1-day curing. F^- and SO_3 contents in clinker vary - as a function of other chemical components, especially alkalis - around 2 to 2.5% SO_3 and 0.2 to 0.3% F^-.

The analytical techniques selected to characterize rombohedral alite were X-ray diffratometry and electron scanning microscopy. Reflected-light microscopy alone does not distinguish alite crystal structure, but is an important complementary tool to help to understand the clinker manufacture process.

Key words: Portland clinker, Portland cement, fluorine, sulphate, mineralization, minor elements

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 Distribuição geográfica das fábricas de cimento no Brasil (SNIC, 1998). 19

FIGURA 2 Evolução da produção nacional de cimento (Fonte: SNIC, 1973 e 1998). 22

FIGURA 3 Produção brasileira de cimento segundo as regiões (Dados extraídos de SNIC, 1998). 23

FIGURA 4 Consumo brasileiro de cimento segundo as regiões (Dados extraídos de SNIC, 1998). 23

FIGURA 5 Produção de cimento portland por unidade da federação (Dados extraídos de SNIC, 1998). 24

FIGURA 6 Consumo de cimento portland por unidade da federação (Dados extraídos de SNIC, 1998). 24

FIGURA 7 Esquema simplificado de fabricação do clínquer portland (KIHARA et al., 1990). 28

FIGURA 8 Momento do "fogo" em mina de calcário. 31

FIGURA 9 Blocos de calcário na entrada do britador. 31

FIGURA 10 Calcário britado, conduzido por correias transportadoras. 32

FIGURA 11 Sistema de pré-homogeneização do calcário britado 32

FIGURA 12 Vista externa de um moinho vertical de farinha. 33

FIGURA 13 Silo (em forma de cilindro) de homogeneização. 33

FIGURA 14 Corte transversal de um forno mostrando a carcaça, os tijolos refratários, a camada de colagem e o leito de material sinterizado. 34

FIGURA 15 Vista externa de um forno para fabricação de clínquer portland. 35

FIGURA 16 Visão externa do forno a partir do maçarico. 36

FIGURA 17 Vista geral de fábrica de cimento, com resfriador de satélite (R). 38

FIGURA 18 Partes dos diagramas de fases $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ e $CaO-SiO_2-CaF_2$, mostrando a diferença de amplitude do campo do C_3S (Fonte: SARKAR et al., 1980). 63

FIGURA 19 Conteúdo de C_3S em função do tempo de queima e da composição química (KLEMM & JAWED, 1980). 65

FIGURA 20 Influência do conteúdo de flúor no desenvolvimento do tempo de pega e da resistência mecânica do cimento (MOIR & GLASSER, 1992). 69

FIGURA 21 Cristal de alita (extraído de MAKI, 1986). 75

FIGURA 22 Teores residuais de cal livre nos clínqueres experimentais em função do conteúdo de flúor e temperatura de queima. 87

FIGURA 23 Composição mineralógica dos clínqueres experimentais. 89

FIGURA 24 Composição mineralógica das amostras F1 e F3 em função da temperatura de calcinação. 90

FIGURA 25 Evolução do diâmetro médio da alita em função do teor de flúor a temperatura de calcinação. 91

FIGURA 26 Aspecto geral da amostra F1 calcinada a 1450°C, com cristais de alita (A), belita (B) e cal livre (C). Observam-se ainda fase intersticial (F) e poros (P) (ampliação:250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s. 93

FIGURA 27 Visão geral de F2 calcinada a 1450°C, ilustrando o fenômeno do "canibalismo" dos cristais de alita (A). P = poros; C = cal livre; F =fase intersticial (ampliação:250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s. 93

FIGURA 28 Detalhe da amostra F3 (1450°C) onde se observam dois tipos distintos de C3A, sendo um com reatividade maior (D1) e outro, menor (D2) (ampliação:1000x). Ataque químico: H_2O destilada por 2s. 94

FIGURA 29 Intensa sobreposição (canibalismo) de cristais de alita (A) caracterizando queima enérgica, provocada pela mineralização do clínquer com F^- (amostra F4, 1450°C) (ampliação:250x). Ataque químico: HNO_3 (0,1% em álcool) por 10s. 94

FIGURA 30 Detalhe dos cristais de alita (A) sobrepostos, com inclusões de belita (I) na amostra F5, calcinada a 1450°C. Observam-se zonas de belita (B) (ampliação:250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 4s. 95

FIGURA 31 Amostra F1 calcinada a 1400°C, com destaque para a ocorrência freqüente de zonas de belita (B) e cristais de cal livre (K). Observam-se cristais de alita (A) (ampliação:250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 4s. 95

FIGURA 32 Aspecto da amostra F3, calcinada a 1400°C, ilustrando a boa queimabilidade do clínquer, com elevado conteúdo de alita (A) (ampliação:250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 4s. 96

FIGURA 33 Visão geral da amostra F3 calcinada a 1350°C (ampliação:250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s. 96

FIGURA 34 Detalhes da amostra F1 (1450°C) ao microscópio eletrônico de varredura, observando-se cristais hidratados de cal livre (C) (ampliação: 1500x). 97

FIGURA 35 Detalhe dos cristais de alita (A) da amostra F2 ao microscópio eletrônico de varredura (ampliação: 2000x). 97

FIGURA 36 Cristais de alita (A) da amostra F3 a 1450°C. Fase intersticial (F) e belita (B) (ampliação: 3500x). 98

FIGURA 37 Detalhe dos canalículos da fase intersticial (F) entre cristais de alita (A), na amostra F4, calcinada a 1450°C (ampliação: 3500x). 98

FIGURA 38 Cristais de alita (A) da amostra F5 (1450°C) e fase intersticial (F) (ampliação: 2000x). 99

FIGURA 39 Detalhe da amostra F1 (1400°C), observando-se cristais hidratados de cal livre (C) e cristais de alita (A) (ampliação: 1500x). 99

FIGURA 40 Cristais de alita (A) da amostra F3 (1400°C) e belita (B) (ampliação: 3500x). 100

FIGURA 41 Cristais de alita (A) e cal livre hidratada (K) da amostra F3 (1350°C) (ampliação: 2000x). 100

FIGURA 42 Curvas difratométricas das amostras F1 a F5 no intervalo de ângulo 2θ entre 30° e 33°. 101

FIGURA 43 Curvas difratométricas das amostras F1 a F5 no intervalo de ângulo 2θ entre 50° e 53°. 101

FIGURA 44 Curvas difratométricas das amostras AM1 a AM5 no intervalo de ângulo 2θ entre 30° e 33° e a relação entre as intensidades das raias difratométricas d=2,75Å/d=2,78Å. 107

FIGURA 45 Agrupamento belítico (B) desenvolvido na amostra AM1. Alita (A) (ampliação: 125x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s. 110

FIGURA 46 Aspecto geral da amostra AM2 ilustrando cristais bem formados de alita (A), dispersos de belita (B) e periclásio (M). Fase intersticial (F) e poros (P) (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s. 110

FIGURA 47 Cristais de alita (A) e belita (B) em região de grande concentração de fase intersticial (F) na amostra AM3. Poros (P) e periclásio (M) (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s. 111

FIGURA 48 Detalhe da amostra AM4 evidenciando cristais de alita (A) e belita (B). Poros (P) e fase intersticial (F) (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s. 111

FIGURA 49 Feição da amostra AM5 mostrando cristais de alita (A) com dimensões variadas, sendo os maiores formados por justaposição de cristais menores. Belita (B), fase intersticial (F) e poros (P) (ampliação: 400x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s. 112

FIGURA 50 Cristais de alita (A) e belita (B) da amostra AM1 vistos ao microscópio eletrônico de varredura (ampliação:1000x). 112

FIGURA 51 Cristais de alita (A) unidos por material intersticial (F) na amostra AM2. Observam-se pequenas partículas de sulfato alcalino (S) (ampliação:2000x). 113

FIGURA 52 Cristais de alita (A) interligados por uma massa de fase intersticial (F) e partículas de sulfatos alcalinos (S) na amostra AM3 (ampliação: 1500x). 113

FIGURA 53 Amostra AM4 observada ao microscópio eletrônico de varredura, ilustrando cristais de alita (A) impregnados por fase intersticial (F) e sulfatos alcalinos (S). Periclásio (M) (ampliação:2000x). 114

FIGURA 54 Cristais de alita (A) da amostra AM5 com incrustações de sulfatos alcalinos (S) e fase intersticial (F). Belita (B) (ampliação: 5000x). 114

FIGURA 55 Curvas da evolução das resistências mecânicas das amostras após 7 e 28 dias de cura. 116

FIGURA 56 Composição mineralógica das seis amostras industriais de clínquer. 122

FIGURA 57 Curvas difratométricas das amostras industriais de clínquer no intervalo de ângulo 2θ entre 30° e 33°. 123

FIGURA 58 Curvas difratométricas das amostras F1 a F5 no intervalo de ângulo 2θ entre 50° e 53°. 124

FIGURA 59 Resistências à compressão das amostras A1, A2, B1 e B2. 127

FIGURA 60 Aspecto geral da amostra A1 ilustrando cristais bem formados de alita (A), dispersos de belita (B) e periclásio (M). Fase intersticial (F) (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s. 130

FIGURA 61 Cristais dispersos de belita (B) entre cristais de alita (A) na amostra A2. Periclásio (M), poros (P) e fase intersticial (F) (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s. 130

FIGURA 62 Cristais subidiomórficos de alita (A) e arredondados de belita (B) da amostra B1. Poros (P) e fase intersticial (F) (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s. 131

FIGURA 63 Cristais de belita (B) agrupados em zona regular da amostra B1. Alita (A), poros (P) e fase intersticial (F) (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s. 131

FIGURA 64 Aspecto raro da amostra C1 evidenciando zona regular de belita (B).Alita (A), poros (P) e fase intersticial (F) (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s. 132

FIGURA 65 Sobreposição de cristais de alita (A) (canibalismo) resultante de queima enérgica. Poros (P) e fase intersticial (F) (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s. 132

ÍNDICE DE QUADROS

QUADRO 1	Abreviações de óxidos utilizados na indústria de cimento (MEHTA, 1986).	4
QUADRO 2	Variações polimórficas da alita (MAKI, 1986).	5
QUADRO 3	Nome e localização das fábricas de cimento brasileiras (Fonte: SNIC, 1998).	20
QUADRO 4	Densidade média das fases mineralógicas do clínquer (CETIC, 1978).	44
QUADRO 5	Principais parâmetros químicos e as equações de BOGUE (1947).	52
QUADRO 6	Proporções ótimas de alguns mineralizantes (segundo CHATTERJEE, 1979).	56
QUADRO 7	Identificação das amostras industriais.	119
QUADRO 8	Reconstituição de algumas condições de fabricação.	122

ÍNDICES DE TABELAS

TABELA 1 Composição química média dos clínqueres (DUDA, 1985). 3

TABELA 2 Dosagem das farinhas experimentais. 84

TABELA 3 Composição química prevista das farinhas experimentais. 85

TABELA 4 Composição química prevista das farinhas experimentais (PF = 0). 86

TABELA 5 Composição química obtida por espectrometria de raios X (PF = 0). 88

TABELA 6 Composição química dos clínqueres industriais. 108

TABELA 7 Composição mineralógica dos clínqueres industriais. 109

TABELA 8 Caracterização física dos clínqueres após moagem. 116

TABELA 9 Composição química dos clínqueres industriais (etapa 3). 120

TABELA 10 Distribuição granulométrica dos clínqueres. 121

TABELA 11 Análise química do gesso. 125

TABELA 12 Características físicas dos cimentos, de acordo com ABNT (1993 e 1998). 126

TABELA 13 Características físicas dos cimentos, de acordo com ABNT (1991a e 1991b). 126

TABELA 14 Características físicas dos cimentos da unidade C. 128

TABELA 15 Teores médios de componentes químicos em solução sólida em cristais de alita, obtidos por microssonda eletrônica. 129

TABELA 16 Dados sobre a repetibilidade da relação entre as intensidades das raias difratométricas principais da alita (d=2,75Å/d=2,78Å). 139

AGRADECIMENTOS

No período transcorrido entre a disposição inicial e a realização dessa obra, tive a felicidade de experimentar as mais variadas e valiosas contribuições de pessoas amigas, sem as quais esse trabalho teria sido mais extenuante, ou simplesmente não teria sido concluído. Nada mais agradável do que poder revelar aqui os nomes dessas pessoas e expressar os meus sinceros agradecimentos.

Agradeço ao orientador dessa tese, Prof. Dr. Yushiro Kihara, por ter me confiado esse trabalho e me encorajado nos momentos de maior dificuldade.

Aos geólogos e amigos Vagner Maríngolo e Arnaldo Forti Battagin pelo incondicional apoio e especial participação na execução dessa realização.

Meu muito obrigado aos Doutores Valdir Aparecido Zampieri e Fábio Ramos Dias de Andrade pelas importantes sugestões que possibilitaram clarear e encurtar os caminhos seguidos.

À Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) por permitir e promover as condições necessárias à realização desse estudo. Agradecimentos especiais aos amigos Flávio André da Cunha Munhoz, Maria Iselda Carnero, Miriam Salete Pereira Netto, Davidson Figueiredo Deana, Carlos Alberto Lopes, Cláudio Oliveira Silva, Celina Miki Yokoyama, Francisco de Assis Silva Reis, Luis Cláusio di Filippo Sobrinho, Jayme Paiola Netto, Cláudio Fogaça de Almeida, Miguel Rodrigues, Joaquim Cláudio Macedo, Laércio da Silva, Francisco Manoel Burgos Planelles, Aguinaldo Rigatti, Alexandre Bos, Ricardo Parreira Valverde, Ricardo de Oliveira Peixoto, Vanini dos Anjos Peres, Marcelo Pecchio, Sueli Benedetti Oliveira, Rosemary Pinto, Adriana Andrade e estagiários Gustavo e Patrícia.

Aos amigos do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, Professores Silvio Vlach e Excelso Ruberti e físico Marcos de Souza Mansueto por importantes contribuições.

Fosse eu menos descrido, certamente agradeceria a um suposto anjo da guarda que, de forma copiosa, teria subornado meus sentidos com insistentes proposições: *calma, coragem, seja perseverante...*

À minha querida mãe, Dona Maria de Souza Centurione, pelos obstinados incentivos ao mundo dos livros, tenho a dizer: valeram os esforços.

Para Eliana, Mariana, Leonardo e Guilherme, esposa e filhos, meus verdadeiros anjos da guarda, cujo curto tempo de convívio diário foi parcialmente subtraído, mas, a despeito disso, tiveram a percepção e lisura de dizer: Vá em frente. A eles dedico essa tese.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Generalidades

Entende-se por *aglomerantes* ou *materiais cimentícios* os compostos de uma ou mais substâncias capazes de endurecer de forma rápida ou lenta e, em conseqüência, unir materiais heterogêneos de distintas naturezas. Podem ser de origem orgânica, como as resinas e polímeros, ou inorgânica, com destaque para os de composição cálcica, amplamente utilizados na construção civil, tais como cales, gessos, cimentos naturais, cimentos portland e outros cimentos industrializados.

Esses aglomerantes podem ser classificados como hidráulicos e não hidráulicos. Os primeiros são aqueles que não só endurecem através de reações com a água, como também formam um produto resistente à água. Os aglomerantes não hidráulicos geram produtos de hidratação não resistentes à água (MEHTA, 1986).

O cimento portland pode ser definido especificamente como o aglomerante hidráulico obtido pela moagem do clínquer portland ao qual se adiciona quantidade adequada de uma ou mais formas de sulfato de cálcio necessária para controlar o endurecimento inicial do cimento, quando em contato com a água. O sulfato de cálcio, genericamente chamado de gesso, é adicionado principalmente na forma de gipsita ($CaSO_4.2H_2O$), podendo ocorrer ainda como hemidrato ou bassanita ($CaSO_4.\frac{1}{2}H_2O$) e anidrita ($CaSO_4$).

Outros materiais como escória granulada de alto-forno, materiais pozolânicos e filer calcário podem complementarmente compor o cimento portland, dependendo do tipo de cimento produzido.

O principal constituinte do cimento portland é o clínquer portland, material sinterizado e peletizado, resultante da calcinação até aproximadamente 1450°C de uma mistura adequada de calcário e argila e, eventualmente, de componentes corretivos de natureza silicosa, aluminosa ou ferrífera, empregados de modo a garantir o quimismo da mistura dentro de limites específicos.

O cimento portland, ainda que um produto, é também matéria-prima na obtenção do concreto, argamassas industrializadas e peças pré-moldadas. Durante o processo de hidratação do cimento, os componentes mineralógicos do clínquer portland reagem em presença de água para dar origem aos chamados *produtos de hidratação* que, através do entrelaçamento de suas estruturas, conferem resistência e tenacidade ao concreto. Os tipos e composições dos produtos de hidratação estão intimamente relacionados a características diversas, como composições química e mineralógica do cimento, tipos e teores de adição, relação água/cimento, compactação e temperatura.

Além desses parâmetros, a finura do cimento influencia sua reação com a água. Geralmente, quanto mais fino o cimento, mais rápido ele reagirá. Para uma dada composição, a taxa de reatividade e, portanto, de desenvolvimento da resistência mecânica à compressão, pode ser aumentada através de uma moagem mais fina do cimento; porém, o custo da moagem e o calor liberado na hidratação estabelecem alguns limites para a finura (MEHTA, 1986)

O termo *mineralização*, citado constantemente nesse trabalho, é utilizado com o intuito de ilustrar a faculdade que alguns compostos químicos têm de facilitar um determinado processo de geração e desenvolvimento de cristais. No caso específico do cimento portland, *mineralização* aplica-se à geração de cristais

de alita, principal constituinte do clínquer de cimento portland.

Os seguintes óxidos são fundamentais na fabricação do clínquer portland: CaO, SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3, que são representados genericamente pelos símbolos C, S, A e F, respectivamente. Além desses, são encontrados subordinadamente outros componentes, normalmente presentes nas matérias-primas: MgO, K_2O, Na_2O, Mn_2O_3, SO_3, P_2O_5, TiO_2, F^-, Cl^-, entre outros, em proporções variadas, cujos teores são limitados por especificações de normas técnicas ou com base nas experiências rotineiras das fábricas.

A *Tabela 1* (DUDA, 1985) ilustra valores médios de teores dos principais componentes químicos do clínquer portland.

TABELA 1 – Composição química média dos clínqueres (DUDA, 1985)

Componente Químico	Teores Médios (%)
CaO	58 - 67
SiO_2	16 - 26
Al_2O_3	4 - 8
Fe_2O_3	2 - 5
MgO	1 - 5
Mn_2O_3	0 - 3
$K_2O + Na_2O$	0 - 1
P_2O_5	0 - 1,5
SO_3	0,1 - 2,5
TiO_2	0 - 0,5

Costuma-se expressar os compostos individuais dos óxidos do clínquer através das abreviações constantes no *Quadro 1* (MEHTA, 1986).

QUADRO 1 – Abreviações de óxidos utilizadas na indústria de cimento (MEHTA, 1986)

ÓXIDO	ABREVIAÇÃO
CaO	C
SiO_2	S
Al_2O_3	A
Fe_2O_3	F
MgO	M
SO_3	$\bar{S}$
H_2O	H

Em termos mineralógicos, o clínquer portland constitui-se de quatro componentes principais: alita, belita, C_3A e C_4AF.

A **alita**, cuja composição pura é $\mathbf{3CaO.SiO_2}$ ou, de forma abreviada, $\mathbf{C_3S}$, é o principal componente do clínquer, responsável pelo desenvolvimento das resistências mecânicas iniciais e finais do cimento. Dependendo de fatores como composição, temperatura de formação, taxa de resfriamento e presença de componentes menores, sete fases polimórficas da alita podem ser encontradas. Essas formas são pequenas distorções da pseudo-estrutura ideal do C_3S (MEHTA, 1986).

O *Quadro 2* apresenta as variações polimórficas desse mineral, considerando-se apenas a temperatura como variável, de acordo com MAKI (1986).

QUADRO 2 – Variações polimóficas da alita (MAKI, 1986)

Fase Polimórfica	Temperatura de Conversão (em °C)
R	1070
M_3	1060
M_2	990
M_1	980
T_3	920
T_2	620
T_1	20

$$\mathbf{T_1} \overset{620^\circ C}{\leftrightarrow} \mathbf{T_2} \overset{920^\circ C}{\leftrightarrow} \mathbf{T_3} \overset{980^\circ C}{\leftrightarrow} \mathbf{M_1} \overset{990^\circ C}{\leftrightarrow} \mathbf{M_2} \overset{1060^\circ C}{\leftrightarrow} \mathbf{M_3} \overset{1070^\circ C}{\leftrightarrow} \mathbf{R}$$

Onde: T=triclínico; M=monoclínico e R=trigonal

Em clínqueres portland industriais, a alita ocorre normalmente sob as formas monoclínicas M_1 e M_3 após o resfriamento (MAKI & CHROMY, 1978). Na ausência de quantidade apreciável de MgO no clínquer e sob condições de alta temperatura, pode ocorrer também a cristalização da forma polimórfica triclínica T_2 (MAKI, 1986).

VALENCIA MORALES et al. (1998) identificam a forma polimórfica M_1 como muito mais defeituosa e, portanto, mais reativa hidraulicamente que a M_3.

A estrutura geral de todas as fases polimórficas do C_3S é de um nesossilicato, sendo definida por tetraedros independentes de

SiO_4, unidos por íons de cálcio intersticiais (KIHARA et al., 1990).

As transformações polimórficas observadas são reversíveis, gerando pequenas mudanças na estrutura e na quantidade de energia química potencial - *reações deslocativas* - (MAKI & CHROMY, 1978).

Os principais elementos químicos encontrados associados ao Ca e Si na estrutura cristalina da alita são Al, Mg, Fe, Na, K, Cr, Ti, Mn e P.

O processo mais comum de formação da alita em clínqueres industriais ocorre através da reação do tipo *sólido-sólido* entre cristais de cal livre e belita, preexistentes no sistema (a cal livre resulta da descarbonatação da calcita e a belita, da reação parcial de grãos silicosos com cal). A reação se processa por difusão iônica, sendo acelerada pela presença de fase fundida (aluminatos e ferroaluminatos cálcicos).

Uma outra forma de geração de cristais de alita se dá através de uma solução de alta temperatura, na qual os componentes químicos que darão origem aos cristais estão dissolvidos em uma fase fundida que funciona como solvente. A cristalização ocorre quando a solução torna-se supersaturada. Neste caso, dois processos distintos podem ser observados: a nucleação, ou geração de núcleos de cristais, e o crescimento, a partir dos núcleos gerados anteriormente.

A **belita**, que, quando pura, apresenta composição química $\mathbf{2CaO.SiO_2}$, também conhecida como $\mathbf{C_2S}$, contribui de forma significativa para a resistência mecânica do cimento, agindo particularmente em idades mais tardias (acima de 28 dias).

Ela ocorre em proporção, via de regra, menos expressiva que a alita, em média 20% em massa. Os principais elementos químicos encontrados na estrutura interna dos cristais de belita são Al, Fe, Mg, Na, K, S, P e Ti.

De acordo com BARNES et al. (1980), as fases polimórficas da belita são: α (trigonal), α' (ortorrômbica), β (monoclínica) e γ (ortorrômbica).

A belita de clínqueres industriais corresponde normalmente à forma polimórfica β-C_2S, com retículo cristalino um pouco modificado pela incorporação de elementos menores. As transformações polimórficas $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ estão relacionadas à velocidade de resfriamento desses cristais no final do processo de sinterização do clínquer, bem como ao conteúdo dos componentes químicos menores que podem estabilizar uma ou outra fase.

Do ponto de vista da hidraulicidade desses cristais (capacidade de reação com a água para gerar novos minerais estáveis) as formas de mais alta temperatura (α e α') são mais reativas, sendo a forma γ praticamente inerte. O cimento belítico, aglomerante hidráulico no qual a belita substitui a alita como componente principal, as formas polimórficas α e α' são predominantes.

Nos clínqueres industriais, a transformação da fase polimórfica β para a forma γ é relativamente rara e traz conseqüências danosas à qualidade do clínquer, dada a hidraulicidade praticamente inexistente dessa última fase. Um processo de pulverização dos grânulos de clínquer é observado durante a transformação polimórfica $\beta \rightarrow \gamma$, considerando-se o aumento de volume de cerca de 13% gerado por essa alteração morfológica.

O **aluminato cálcico** ou **C_3A** tem a composição química **$3CaO.Al_2O_3$** e é o componente mineralógico mais reativo do clínquer, responsável pela pega do cimento e, ao lado da alita, apresenta grande importância no desenvolvimento da resistência mecânica às primeiras idades (até um dia após o início da hidratação do cimento).

Os cristais de C_3A são os responsáveis pelo endurecimento inicial do cimento (denominado pega do cimento), após o contato com a água. O C_3A apresenta como estrutura básica o arranjo de seis tetraedros de AlO_4, formando um anel ($Al_6O_{18}^-$). Os íons cálcio preenchem cerca de 72 vazios dos 80 possíveis da sela unitária, sendo o restante (10%) ocupado por outros íons (MONDAL & JEFFERY, 1975).

Os cristais de aluminato tricálcico formam-se durante o processo de resfriamento do clínquer, após a passagem do material pela zona de máxima temperatura do forno (região do maçarico). São gerados a partir do resfriamento e solidificação de parte da fase fundida. Quanto mais rápido for o resfriamento do clínquer, menos desenvolvidos serão os cristais de C_3A.

Segundo observações de BOIKOVA et al. (1977), LOCHER et al. (1982) e WONNEMANN (1982, in STRUNG et al., 1986), a presença de K_2O acelera o processo de hidratação do aluminato tricálcico ao passo que a de Na_2O, retarda.

O sistema cristalino do aluminato tricálcico é o cúbico, não sendo verificada nenhuma modificação polimórfica gerada pela variação da temperatura. No entanto, sua simetria pode modificar-se para ortorrômbica, monoclínica ou tetragonal dependendo da presença de óxidos estranhos na sua estrutura, como o Fe_2O_3, MgO, SiO_2, TiO_2 e, principalmente, Na_2O e K_2O.

BOIKOVA et al. (1977) investigando o efeito do Na_2O na estrutura cristalina do C_3A observou que o conteúdo deste óxido em teores de até 2,42% em massa condiciona a geração da forma polimórfica cúbica; desse valor até 3,80%, a forma ortorrômbica; até 4,83%, a forma cúbica e até 5,70%, a forma monoclínica.

A **brownmillerita**, mais conhecida como **C_4AF**, cuja composição pura aproximada é **$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$** tem participação média no desenvolvimento das resistências mecânicas do cimento. É um componente importante na resistência à corrosão química, além de ser o responsável pela coloração acinzentada do cimento, dada a presença de ferro. O cimento branco praticamente não contém esta fase mineralógica.

Ocorre no clínquer em proporções variáveis, com teores médios entre 10% e 12%. Corresponde a uma solução sólida contínua, compreendida entre os extremos C_2F ($Ca_2Fe_2O_5$) e o hipotético C_2A ($Ca_2Al_2O_5$), sendo a composição mais estável, o C_4AF (REGOURD & GUINIER, 1974).

A simetria exibida pelos membros desta série é a ortorrômbica, tendo todos uma estrutura muito similar. REGOURD & GUINIER (1974) verificaram que elementos como Mg, Si, Ti, Mn e Cr podem ser incorporados na estrutura cristalina do C_4AF.

O C_4AF apresenta uma estrutura complexa, onde camadas de octaedros (FeO_6 ou AlO_6) são dispostas perpendicularmente ao eixo "b" do cristal, sendo intercaladas por cadeias simples de tetraedros (FeO_4 ou AlO_4). Os tetraedros e octaedros unem-se entre si através do compartilhamento dos átomos de oxigênio de seus vértices, formando grandes vazios na estrutura, preenchidos por íons cálcio (REGOURD & GUINIER, 1974).

Da mesma forma que o C_3A, o C_4AF se cristaliza a partir da solidificação da fase intersticial fundida do clínquer, formando cristais irregulares nos interstícios deixados pelos cristais de silicatos cálcicos (alita e belita).

De acordo com as observações de CHRISTENSEN (1978), quando a relação Al_2O_3/Fe_2O_3 do clínquer for igual ou superior a 1,1, a fase C_4AF se cristaliza posteriormente ao C_3A, fato que normalmente ocorre.

Outro componentes menos importantes, mas também presentes, são a cal livre (CaO residual), o periclásio (MgO) e sulfatos alcalinos.

A **cal livre** geralmente está presente no clínquer em teores mais baixos que os silicatos cálcicos e constituintes da fase intersticial. Assume grande importância na avaliação da produção do clínquer portland, servindo como parâmetro para o controle das condições de queima.

Em teores considerados elevados (acima de 3%), a cal livre afeta negativamente a evolução das resistências mecânicas, eleva o calor de hidratação do cimento (calor liberado durante o processo de hidratação), diminui a resistência química do concreto e, principalmente, pode causar sérios problemas de expansibilidade.

A hidratação da cal livre em portlandita ($CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$) é acompanhada por um aumento de volume da ordem de 98% (KIHARA et al., 1990).

O **periclásio** é um componente secundário do clínquer que está diretamente associado ao teor de óxido de magnésio nas matérias-primas. O MgO, quando presente na farinha, participa na formação

da fase líquida do clínquer, entrando em solução sólida nas diferentes fases mineralógicas já descritas, principalmente na alita, em substituição ao óxido de cálcio. Se o teor de MgO for superior a aproximadamente 2%, então o material excedente irá se cristalizar sob a forma de periclásio. A taxa de cristalização do periclásio é função da temperatura de queima e velocidade de resfriamento.

O periclásio um componente do clínquer de baixa atividade hidráulica, sendo uma fase praticamente inerte no processo de hidratação do cimento (MEHTA, 1978) e, por isso, indesejável, principalmente se em excesso.

Os sulfatos alcalinos originam-se da reação dos álcalis (sódio e potássio) com os íons sulfato. Os álcalis são provenientes dos componentes da argila presente nas misturas de matérias-primas ou no carvão; sua quantidade total expressa em equivalente em Na_2O (Na_2O + 0,64.K_2O) geralmente varia de 0,3% a 1,5% (MEHTA, 1986). A principal fonte de íons sulfato é o combustível.

1.2 Objetivos e Justificativas do Estudo

No presente projeto, objetiva-se estudar a ação de determinados componentes químicos no processo de mineralização do clínquer portland. O termo mineralização, como já mencionado, é aqui utilizado para definir a ação de certas substâncias químicas na formação do clínquer portland, especificamente na geração de maior quantidade de cristais de alita. Esses cristais, quando formados por um processo de mineralização, apresentam também reatividades hidráulicas normalmente superiores, comparativamente a cristais de alita produzidos pelo processo convencional, sem o uso de substâncias mineralizantes.

Será dada ênfase ao uso do par mineralizante fluoreto de cálcio (fluorita) e sulfato de cálcio ($CaSO_4$), objetivando viabilizar a formação do maior conteúdo possível do mineral alita, principal componente do clínquer portland, em temperaturas mais baixas que as do processo convencional.

A determinação da melhor técnica analítica que possibilite uma avaliação adequada das formas polimórficas da alita é também propósito dessa pesquisa. Foram utilizadas as técnicas de microscopia óptica de luz refletida, microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X e dissoluções químicas. Complementarmente, ensaios em microssonda eletrônica também foram desenvolvidos.

Embora de conhecimento universal, a mineralização do clínquer portland com flúor não é um processo totalmente esclarecido. Ainda que tentativas tenham sido efetuadas, a aplicação efetiva e com êxito desta técnica em fábricas no Brasil vem experimentando resultados positivos apenas nesses últimos meses, a partir do primeiro semestre de 1999. Ainda assim, a aplicação correta da técnica de mineralização com o par formado pelos íons fluoreto e sulfato pode apresentar resultados distintos em duas fábricas diferentes, comprovando a importância de um controle mais acurado das condições de processo.

O simples fato de se introduzir na matéria-prima elementos menores ditos mineralizantes não garante o processo de mineralização do produto. Há que se ter como resultado um produto de características mais favoráveis do ponto de vista técnico e que justifique o aumento dos custos de processo com o uso do elemento mineralizante.

Os benefícios que o processo de mineralização do clínquer podem proporcionar ao fabricante ou ao consumidor de cimento estão intimamente relacionados, entre outros, aos seguintes fatores:

- *econômicos* - redução do consumo de combustível pela diminuição da temperatura de queima e possibilidade de utilização de combustíveis mais ricos em SO_3, como o coque de petróleo;

- *estratégicos* - ampliação da vida útil das jazidas de matérias-primas, uma vez que a mineralização eficiente do clínquer possibilita a adição de escórias, filer e pozolanas em maior quantidade;

- *ecológicos* - redução da emissão de NO_x associada à redução da temperatura de queima, melhor aproveitamento de resíduos industriais, principalmente fontes de F^- e SO_3; e

- *técnicos* - aumento do conteúdo de alita e formação da fase polimórfica romboédrica desse mineral, mais reativa, proporcionando um melhor desempenho do produto.

2 HISTÓRICO

Nos primórdios de nossa civilização, com o processo de fixação do homem à terra, veio naturalmente a necessidade de construção de obras perenes e duráveis, nas quais o homem primitivo pudesse buscar abrigo e proteção. Naquela época de limitados conhecimentos, os materiais de ocorrência natural e que exigiam pouco ou nenhum retrabalhamento surgiram como os primeiros materiais de construção. Partes de vegetais, blocos de rochas e materiais argilosos se constituíram, muito provavelmente, nos primeiros, e por muito tempo, únicos materiais empregados (LEA, 1970).

A despeito da aparente simplicidade do método construtivo, conseguido através da justaposição de blocos rochosos, registram-se ainda hoje testemunhos que comprovam a excelência de algumas dessas antigas construções. As estruturas de terra, erguidas na forma de domos ou paredes através de sucessiva compactação, ou moldagens de materiais argilosos umedecidos, se espalham no tempo e, com pequenas derivações, são ainda observadas nas regiões mais atrasadas da Terra (in ZAMPIERI, 1989).

É difícil precisar quando ocorreu a primeira construção em que se tenha utilizado material de caráter cimentício como ligante. Acredita-se que este feito possa ter ocorrido por acaso em tempos remotos, na pré-história, aparecendo já com os primeiros povos sedentários. Como cita BOGUE (1947), é possível imaginarmos um aborígene fazendo fogo em uma cavidade escavada em rocha calcária ou contendo gipsita; o calor provoca a descarbonatação ou desidratação de parte dessas rochas que pulveriza-se entre fragmentos maiores. Posteriormente, o orvalho ou mesmo uma chuva leve provoca a hidratação desse material com

conseqüente cimentação para formar a primeira pedra de alvenaria.

O avanço da tecnologia das construções partiu de povos que se utilizavam da lama de rios, caso dos egípcios que posteriormente passaram a calcinar materiais contendo gipsita. Esta evolução prosseguiu na Grécia e em Roma com a utilização de rochas calcárias, calcinadas a temperaturas muito mais elevadas, acrescidas de materiais naturais (tufos vulcânicos) hidraulicamente ativos quando associados à cal. Aparentemente, os gregos da ilha de Creta foram os precursores da utilização de cal como aglomerante, difundindo essa prática de construção para outras regiões da Grécia e Império Romano (DAVIS, 1934 e HUIDOBRO, 1989).

Depois, atravessou-se um período de estagnação e declínio no processo de construção. As construções saxônicas e normandas, por exemplo, mostravam evidências de argamassas mal misturadas, freqüentemente preparadas com cales mal queimadas (LEA, 1970).

A evolução das argamassas e concretos tomou grande impulso no século XVIII com as investigações efetuadas por John Smeaton, engenheiro responsável pela reconstrução do Farol de Eddystone, nas costas de Cornuália, Inglaterra. Para tal projeto, foram efetuados inúmeros experimentos que permitiram a obtenção de um material mais adequado para suportar a ação violenta da água do mar. Smeaton observou que as melhores cales eram obtidas através da calcinação de rochas calcárias contendo proporções consideráveis de material argiloso (BOGUE, 1947).

Na conclusão de seus testes, Smeaton observou que os produtos obtidos com a hidratação do material por ele sinterizado apresentavam semelhanças com as melhores pedras de Portland, tanto em solidez quanto em durabilidade (BOGUE, 1947). Muito

provavelmente, o termo cimento portland adveio desta comparação de Smeaton entre seu cimento recém-criado e a localidade de Portland, de onde se extraíam as rochas calcárias comercializadas na época. Smeaton legou à humanidade a certeza de que a mistura calcário e argila produz cimento.

Considerando a falta de organização da época, no que se refere à troca de informações científicas, as descobertas feitas na Inglaterra não foram conhecidas por outros países. Assim, as revelações anunciadas por Smeaton em 1756 foram redescobertas em, pelo menos, mais seis vezes entre essa data e o início do século XIX (BOGUE, 1947).

A invenção do cimento portland é creditada a Joseph Aspdin, um construtor de Leeds que aos 21 de outubro de 1824 patenteou o produto. Este fato é contestado por muitos autores, uma vez que tanto a fabricação quanto a denominação do produto não foram completamente originárias dele. Aspdin, utilizando-se dos conhecimentos adquiridos por seus antecessores, produziu um ligante hidráulico em condições praticamente semelhantes àquelas de cimentos anteriores (LEA, 1970).

Em 1838, o engenheiro Brunél fez constar nos documentos de sua obra (túnel sob o rio Tâmisa) o nome do aglomerante utilizado: *cimento portland* (GOMÁ, 1979). Surgiu, então, a partir daí, a indústria de cimento portland, os fornos rotativos, o sistema de produção *via seca*, mais econômico, e os avanços atuais, com modernos sistemas inteligentes de processamento do clínquer (uso de computadores) e do cimento portland.

Hoje o cimento é produzido através de um processo complexo, seja pelo volume de material empregado, seja pelas características do processo produtivo, ou ainda pelo cuidado com a qualidade e desempenho do produto final. Atenção tem sido dada também ao

meio ambiente, com preocupações maiores com o impacto ecológico que o processo industrial pode causar.

No Brasil, a primeira tentativa de aplicar os conhecimentos relativos à fabricação do cimento portland ocorreu aparentemente em 1888, quando o comendador Antônio Proost Rodovalho empenhou-se em instalar uma fábrica em sua fazenda em Santo Antônio, Estado de São Paulo. Posteriormente, várias buscas esporádicas nesse sentido foram feitas (ABCP, 1970).

Assim, chegou a funcionar durante três meses em 1892 uma pequena instalação produtora na Ilha de Tiriri, na Paraíba. A usina de Rodovalho operou de 1897 a 1904, quando paralisou, voltando em 1907, extinguindo-se definitivamente em 1918. Em Cachoeiro do Itapemirim, o Governo do Espírito Santo fundou, em 1912, uma fábrica que funcionou até 1924, sendo então paralisada, voltando a funcionar em 1936.

Todas essas etapas não passaram de meras tentativas que culminaram, em 1924, com a implantação pela Companhia Brasileira de Cimento Portland de uma fábrica em Perus, Estado de São Paulo, cuja construção pode ser considerada como o marco da implantação da Indústria Brasileira de Cimento. As primeiras toneladas foram produzidas e colocadas no mercado em 1926.

Até então, o consumo de cimento no País era alimentado praticamente pelo produto importado. A produção nacional foi gradativamente elevada com a implantação de novas fábricas, sendo que a participação de produtos importados oscilou durante as décadas subseqüentes, até praticamente desaparecer nos dias de hoje.

3 A INDÚSTRIA BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND

A indústria brasileira de cimento conta hoje com 58 unidades produtoras de cimento em operação, num total de 65 instalações. Sua capacidade instalada é de 45,0 milhões de toneladas/ano (SNIC, 1997), com algumas fábricas atualmente sendo construídas buscando atender ao crescente mercado.

Inicialmente as unidades fabris se localizavam ao longo do litoral, por influência não apenas das proximidades dos depósitos de calcário, como próximas aos grandes centros consumidores. Atualmente, localizam-se também próximas às fontes de energia, com fábricas em praticamente todo o território nacional (PITTA, 1996).

A proximidade ao centro consumidor constitui importante fonte de poder de mercado, dada a relevância do custo de transporte no preço final do cimento. O mercado *natural* estimado pelos especialistas no setor, é o situado a uma distância máxima de cerca de 300km da fábrica - ou cerca de 500km em áreas de menor densidade, como nas Regiões Norte e Nordeste. A esta distância, o custo de transporte representa de 10% a 20% do preço do produto (HAGUENAUER, 1996). Apesar disso, existem fluxos de cimento a distâncias maiores, inclusive exportações.

O consumo per capita de cimento no Brasil foi de 220kg/hab em 1996 contra a média mundial de 248kg/hab, a média entre países americanos de 254kg/hab e na Europa, 405kg/hab (SNIC, 1998). Em 1997 o Brasil passou a 6° produtor mundial de cimento ($38,1x10^6t$), atrás da China ($493x10^6t$), Japão ($92,2x10^6t$), Estados Unidos ($84,0x10^6t$), Índia ($81,2x10^6t$) e Coréia do Sul ($59,8x10^6t$) (SYNDICAT FRANÇAIS, 1998).

Na *Figura 1*, verifica-se a distribuição geográfica das fábricas brasileiras de cimento, segundo SNIC (1998), sendo estas fábricas listadas no *Quadro 3*.

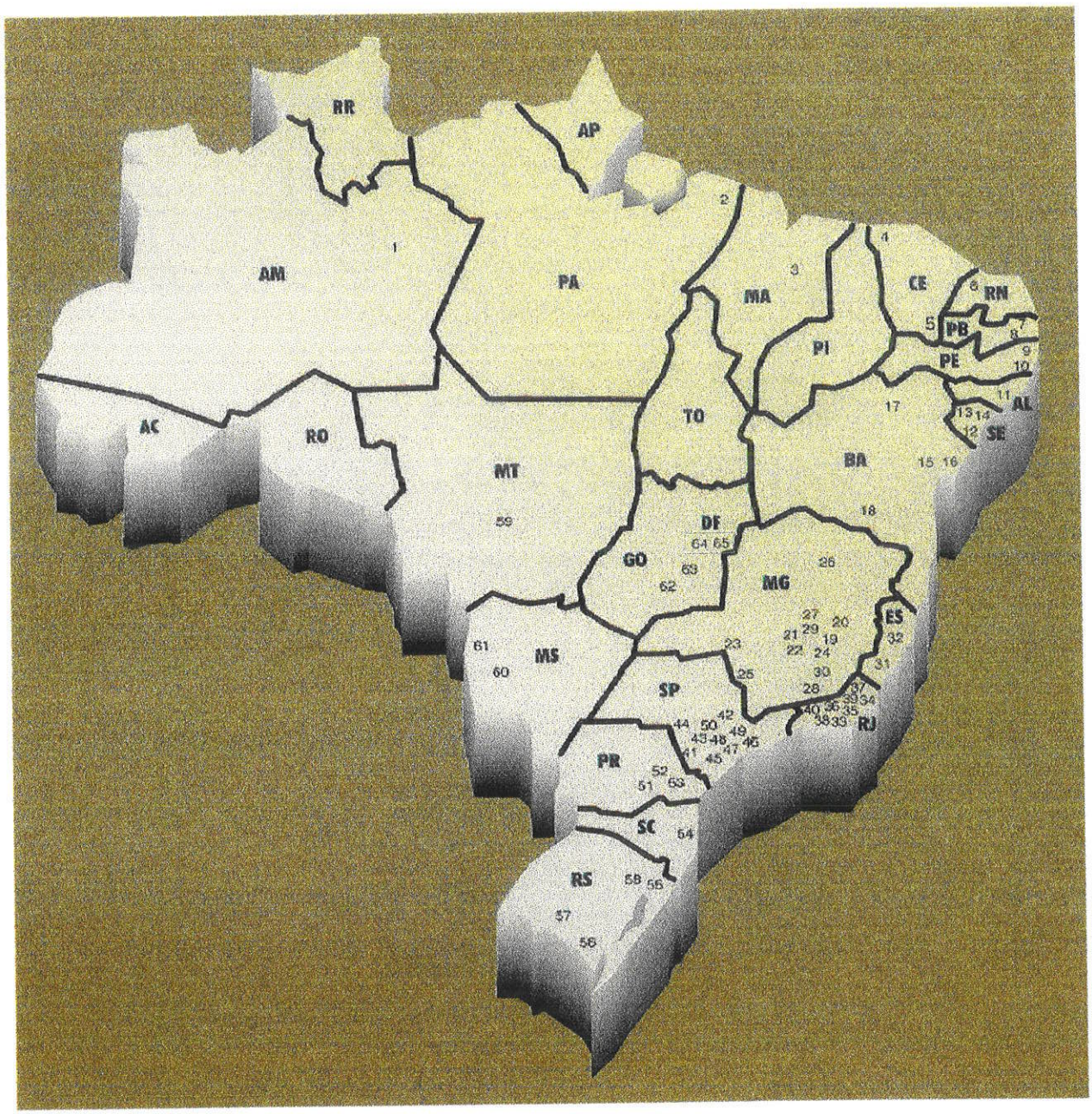

FIGURA 1 – Distribuição geográfica das fábricas de cimento no Brasil (SNIC, 1998)

QUADRO 3 – Nome e localização das fábricas de cimento brasileiras (Fonte: SNIC, 1998)

Número	Fábrica	Município	UF	Obs	Número	Fábrica	Município	UF	Obs
1	ITAUTINGA	MANAUS	AM		34	MAUÁ	CANTAGALO	RJ	
2	CIBRASA	CAPANEMA	PA		35	MAUÁ	SÃO GONÇALO	RJ	(***)
3	ITAPICURU	CODÓ	MA		36	HOLDERCIM	CANTAGALO	RJ	
4	CEARENSE	SOBRAL	CE		37	HOLDERCIM	ITALVA	RJ	
5	IBACIP	BARBALHA	CE		38	TUPI	VOLTA REDONDA	RJ	(**)
6	ITAPETINGA	MOSSORÓ	RN		39	VOTORANTIM	CANTAGALO	RJ	
7	CIMEPAR	JOÃO PESSOA	PB		40	VOTORANTIM	VOLTA REDONDA	RJ	(**)
8	CIPASA	CAAPORÃ	PB		41	CAMARGO CORRÊA	APIAÍ	SP	
9	ITAPESSOCA	GOIANA	PE		42	HOLDERCIM	SOROCABA	SP	(**)
10	POTY	PAULISTA	PE		43	RIBEIRÃO GRANDE	RIBEIRÃO GRANDE	SP	
11	ATOL	SÃO MIGUEL CAMPOS	AL		44	MARINGÁ	ITAPEVA	SP	
12	CIMESA	ARACAJU	SE	(***)	45	SCB	CAJATI	SP	
13	CIMESA	LARANJEIRAS	SE		46	VOTORANTIM	CUBATÃO	SP	(**)
14	ITAGUASSU	N.S. DO SOCORRO	SE		47	VOTORANTIM	ITAPEVI	SP	
15	ITAÚ	SALVADOR	BA		48	VOTORANTIM	SALTO DE PIRAPORA	SP	
16	ITAÚ	SIMÕES FILHO	BA	(***)	47	VOTORANTIM	SÃO PAULO	SP	(**)
17	CISAFRA	CAMPO FORMOSO	BA		50	VOTORANTIM	VOTORANTIM	SP	
18	MATSULFUR	BRUMADO	BA	(**)	51	ITAMBÉ	BALSA NOVA	PR	
19	CAUÊ	PEDRO LEOPOLDO	MG		52	RIO BRANCO	RIO BRANCO DO SUL	PR	
20	CAUÊ	SANTANA DO PARAÍSO	MG	(**)	53	RIO BRANCO	ITAPERUÇU	PR	
21	HOLDERCIM	PEDRO LEOPOLDO	MG		54	RIO BRANCO	ITAJAÍ	SC	(**)
22	CMOC	ARCOS	MG		55	GAÚCHO	ESTEIO	RS	(**)
23	CMOC	UBERABA	MG		56	GAÚCHO	PINHEIRO MACHADO	RS	
24	ITAÚ	CONTAGEM	MG	(***)	57	SCB	CANDIOTA	RS	
25	ITAÚ	ITAÚ DE MINAS	MG		58	SCB	NOVA SANTA RITA	RS	(**)
26	MATSULFUR	MONTES CLAROS	MG		59	MATO GROSSO	NOBRES	MT	
27	MAUÁ	MATOZINHOS	MG		60	CAMARGO CORRÊA	BODOQUENA	MS	
28	HOLDERCIM	BARROSO	MG		61	ITAÚ	CORUMBÁ	MS	
29	SOEICOM	VESPASIANO	MG		62	GOIÁS	CEZARINA	GO	
30	TUPI	CARANDAÍ	MG		63	ITAÚ	COCALZINHO	GO	
31	ITABIRA	CACHOEIRO ITAPEM.	ES		64	CIPLAN	SOBRADINHO	DF	
32	HOLDERCIM	SERRA	ES	(**)	65	TOCANTINS	SOBRADINHO	DF	
33	CIBREX	RIO DE JANEIRO	RJ	(*)					

OBS: (*) FÁBRICA DA ITAÚ ARRENDADA PELA CIBREX; (**) UNIDADE DE MOAGEM; (***) FÁBRICA PARADA

Na *Figura 2* é apresentada a evolução da fabricação anual de cimento, a partir de 1926. Verifica-se nessa figura um crescimento gradativo da produção de cimento sustentada no consumo, até que, na década de setenta, observou-se um incremento considerável (produção triplicada) associado ao *Milagre Econômico* deste período. Posteriormente, a indústria passou a enfrentar, como toda a economia brasileira, fases de queda e estagnação da demanda (HAGUENAUER, 1996).

A recessão iniciada em 1981 afetou seriamente o setor, que só se recuperou através dos efeitos do Plano Cruzado de 1986 (ano em que apresentou a taxa extraordinária de crescimento de 22,4%, em relação a 1995), sem alcançar, entretanto, os níveis de produção do começo da década.

Com a retomada do crescimento da construção, e da economia como um todo, a partir de 1993, a produção e o consumo de cimento voltaram a apresentar tendências positivas, atingindo em 1995 uma produção recorde até então no País, após a consolidação do Plano Real (HAGUENAUER, 1996). As produções de 1996 e 1997 cresceram respectivamente 22% e 10% em relação ao exercício anterior.

Com base na taxa de crescimento verificada no ano de 1998, em relação ao desempenho de 1997 (cerca de 5%), pode-se prever produções de 42,0 e 44,0 milhões de toneladas de cimento para os anos 1999 e 2000, respectivamente.

Para atender a essa crescente demanda, novos fornos e até novas unidades estão sendo instaladas, visando à ampliação da capacidade instalada.

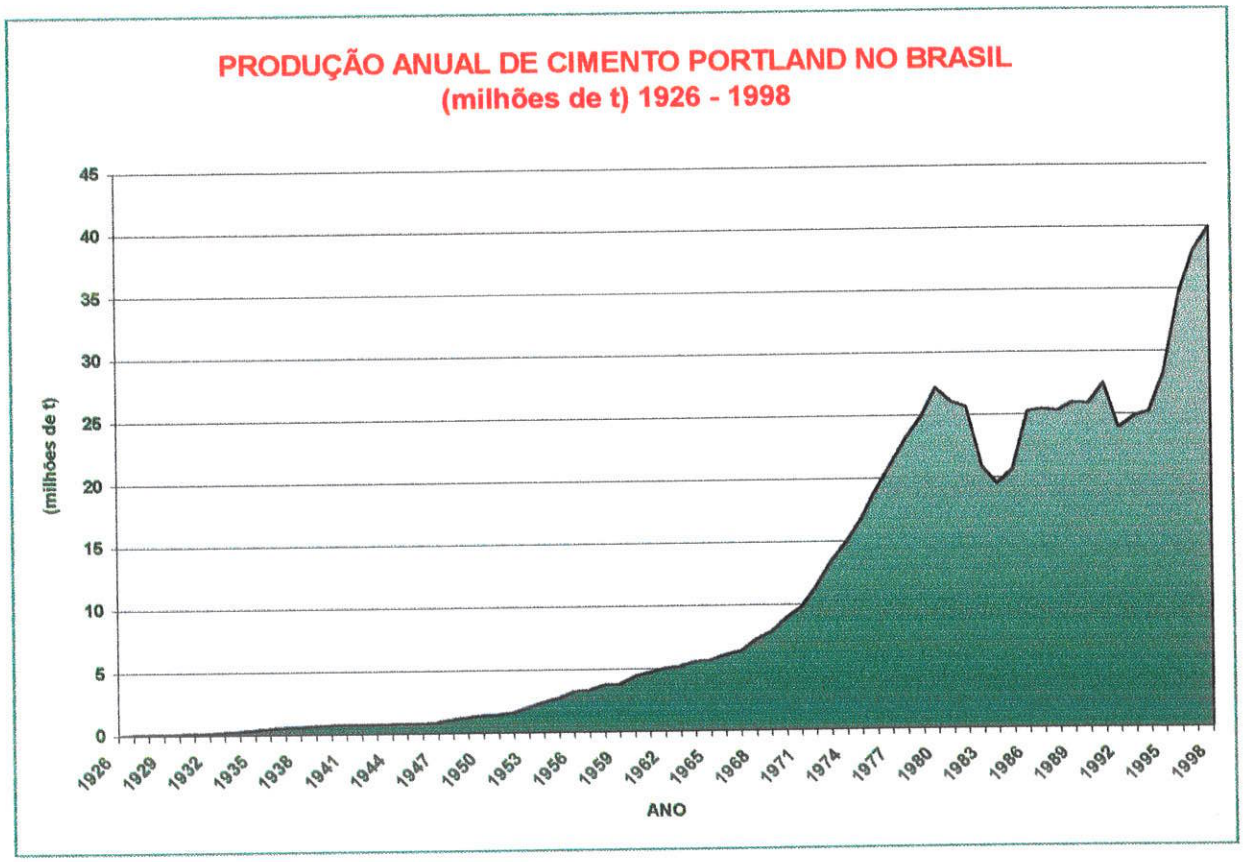

FIGURA 2 - Evolução da produção nacional de cimento (Fonte: SNIC, 1973 e 1998).

Em relação às Regiões do Território Nacional, o Sudeste figura como o maior produtor e o maior consumidor de cimento, correspondendo a mais da metade do total no Brasil, como mostram as *Figuras 3* e *4*, respectivamente. Seguem-se as regiões Sul, Nordeste, Centro-Oeste e Norte.

O Estado de São Paulo se caracteriza como sendo importador de cimento de outros estados da Nação, principalmente Minas Gerais, Rio de Janeiro e Paraná. As *Figuras 5* e *6* ilustram os dados relativos à participação paulista na produção e consumo de cimento no Brasil.

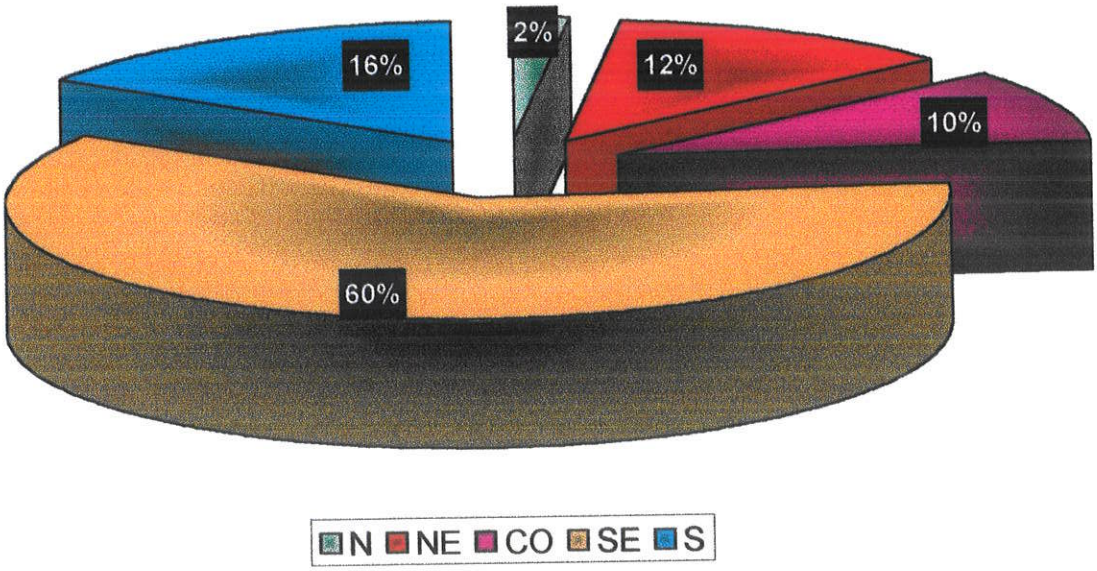

FIGURA 3 – Produção brasileira de cimento segundo as regiões (dados extraídos de SNIC, 1998).

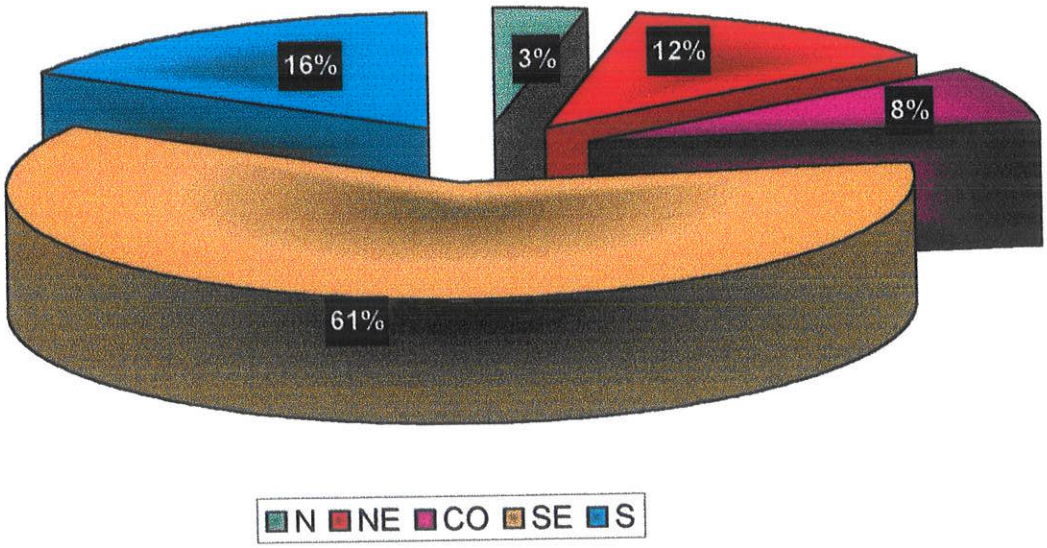

FIGURA 4 – Consumo brasileiro de cimento segundo as regiões (dados extraídos de SNIC, 1998).

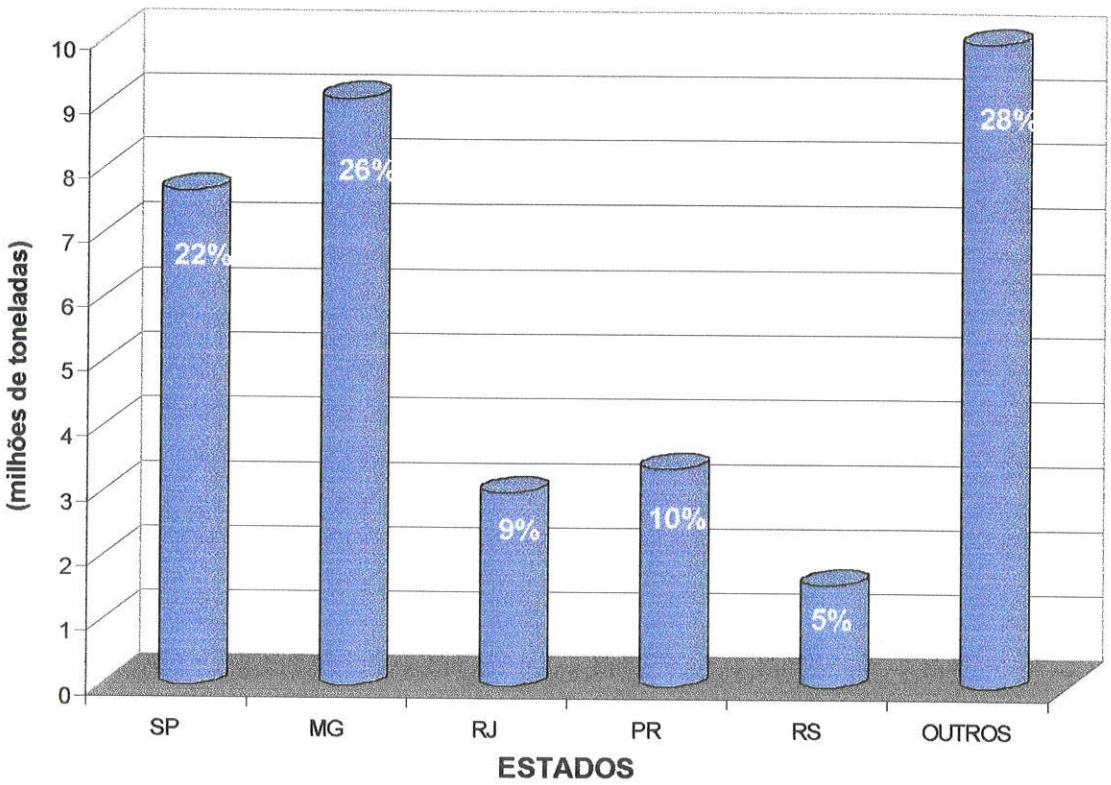

FIGURA 5 – Produção de cimento portland por unidade da federação (Dados extraídos de SNIC, 1998).

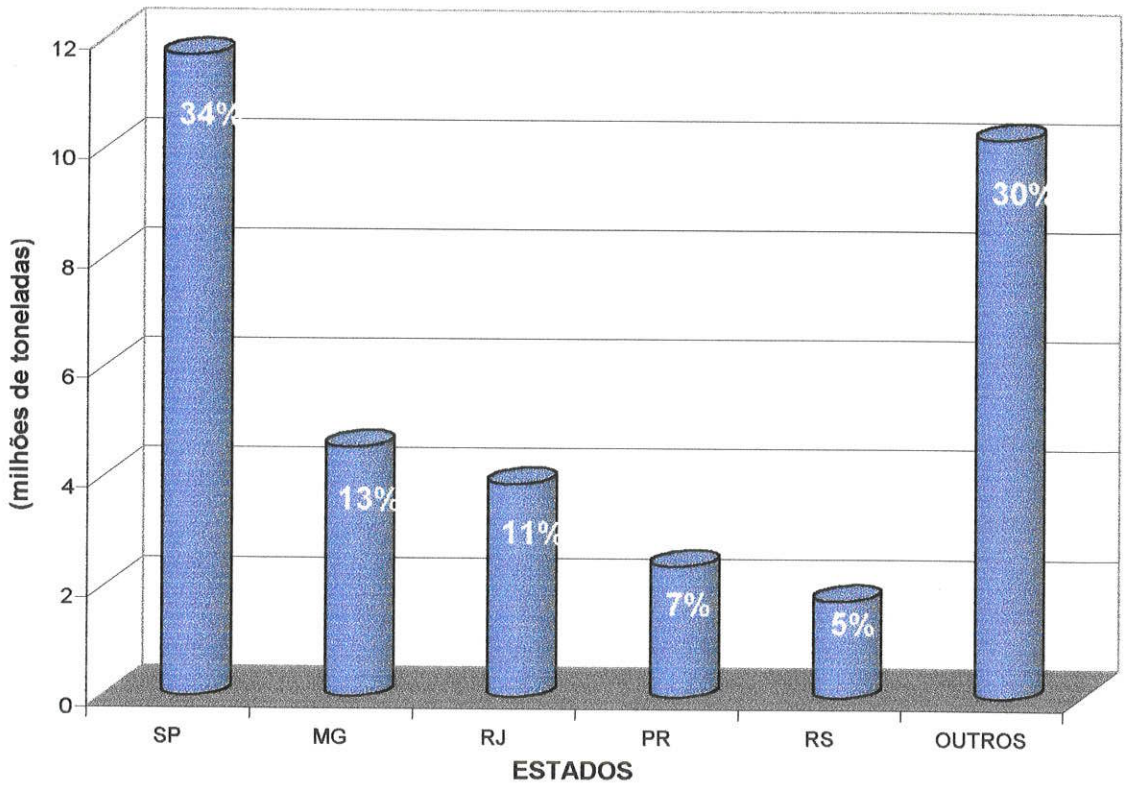

FIGURA 6 – Consumo de cimento portland por unidade da federação (Dados extraídos de SNIC, 1998).

Em relação ao comércio exterior, os cimentos importados pelo Brasil não recebem taxação, são comercializados livremente. Provém normalmente de países vizinhos e, atualmente, também de alguns países do leste europeu, onde os governos subsidiam sua produção (PITTA, 1996). Em 1996 as importações representaram 1,5% do cimento consumido no País, enquanto que a indústria nacional exportou cerca de 0,2% de todo o cimento produzido neste ano (essencialmente para países sul-americanos).

Em 1996 o consumo *per capita* de cimento no Brasil era de 222kg/hab, ao passo que nos demais países do Mercosul são bastante inferiores: o do Uruguai é de 181kg/hab, o da Argentina, de 146kg/hab e o do Paraguai, 137kg/hab (Fonte: CEMENTSUR, 1996).

No tocante à modernização do setor, no Brasil praticamente só se produz cimento pelo processo via seca, apresentando atualmente um consumo energético especifico entre 700 e 900kcal/kg de clínquer, contra 1500kcal/kg ou mais dos antigos fornos via úmida, ainda comuns em alguns países, como os Estados Unidos. A maioria dos fornos brasileiros são equipados com pré-aquecedores, sendo que muitos apresentam pré-calcinadores.

O consumo elétrico é de 90 a 130kWh/t de clínquer, sendo que deste total, 30 a 45% é despendido na moagem do cimento (PITTA, 1996). Os moinhos atualmente em uso são do tipo com circuito fechado, ou seja, apresentam um sistema com recuperador de partículas, sendo mais eficientes, uma vez que possibilitam uma melhor seleção das partículas de cimento, permitindo que materiais mais grossos retornem ao moinho sem a presença de partículas finas.

A moderna indústria cimenteira nacional superou recentemente o desafio apontado pela crise do petróleo, tendo nossas fábricas substituído com êxito em 1985 cerca de 95% do óleo mineral por carvão nacional, contrariando, inclusive, as opiniões de especialistas internacionais. Em 1996, com a redução do preço internacional do barril de petróleo, esse insumo correspondeu a 65% do combustível consumido pela indústria nacional, seguindo-se o carvão (33%) e outros combustíveis (2%).

Novos avanços vêm sendo experimentados, como a introdução de sistemas inteligentes de controle do processo e qualidade do produto, com automação em praticamente todas as etapas do processo produtivo, desde a extração mineral até a distribuição do produto.

Objeto de constante observação e extrema atenção de todo o setor produtor de cimento, a preservação ambiental é tratada como prioridade, estando todas as unidades dentro dos mais rigorosos padrões de emissão de partículas, gases ou qualquer efluente.

Mesmo na nova e complexa questão dos combustíveis alternativos vem a indústria demonstrando o seu envolvimento com a sociedade ao optar por soluções que garantam avanço tecnológico de produção, solucionando problemas ambientais gerados pelos efluentes de outras atividades industriais da maneira mais econômica e definitiva (SNIC, 1998).

Em termos mundiais, vem se observando uma crescente tendência dos grandes grupos produtores dominarem o mercado. Para que se tenha uma idéia, a participação dos nove maiores grupos produtores mundiais de cimento (Holdercim, Lafarge, Cemex, Heidelberger, Italcementi, Blue Circle, Scancem, Cimpor e Votorantim) no mercado mundial passou de 35% em 1995 para 41% em 1998, prevendo-se uma participação em 48% no ano 2000 (MADSEN,

1999). Nesses cálculos não foi considerada a produção chinesa, maior produtora mundial.

O Brasil é, de longe, o maior produtor sul-americano de cimento. Entre os vizinhos do Cone Sul, o que mais se aproxima é a Argentina, cuja produção anual foi de 7 milhões de toneladas em 1998 (18% da produção brasileira). Em seguida aparecem o Chile (4%), Uruguai e Paraguai (Lopes, 1999).

Com a desvalorização da moeda brasileira, em janeiro de 1999, o preço do cimento no mercado local caiu para o patamar de US$ 45 por tonelada, bem abaixo das cotações médias de países vizinhos, como a Argentina (US$ 75) e Chile (US$ 105). No México e na Venezuela, os preços médios giram em torno de US$ 95 a tonelada. (Lopes, 1999).

4 FABRICAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

4.1 O Processo de Fabricação

Em escala industrial, o processo de sinterização do clínquer, principal componente do cimento portland, é uma operação complexa que consiste na extração e britagem das matérias-primas, seguindo-se a preparação adequada da mistura crua (farinha), com posterior queima por volta de 1450°C em forno rotativo. O produto desse processo, quando devidamente moído e misturado em proporções adequadas de sulfato de cálcio e outras adições, dá origem ao cimento portland.

A *Figura* 7, extraída de KIHARA et al. (1990), representa um esquema simplificado do processo de fabricação do cimento portland.

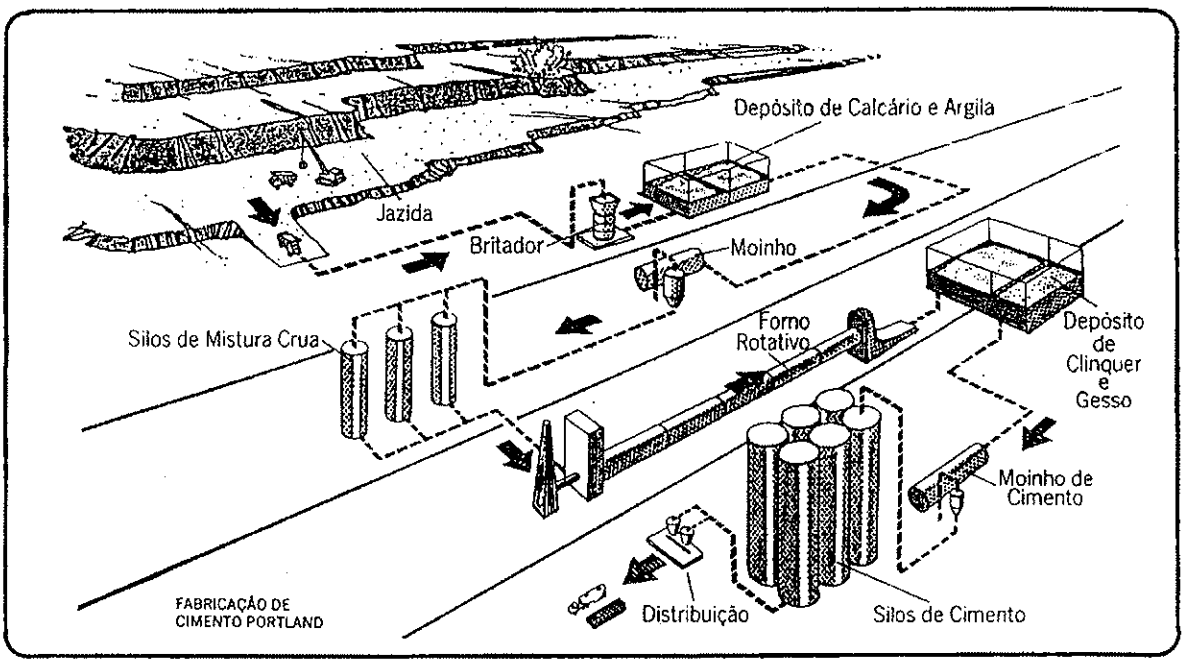

FIGURA 7 – Esquema simplificado de fabricação do clínquer portland (KIHARA et al., 1990)

Para a fabricação do clínquer portland, o material de partida deve conter em sua composição química os componentes principais

do clínquer: cal, sílica, alumina e óxido de ferro. Raramente estes componentes são encontrados em uma única rocha em proporções adequadas, sendo necessário fazer a mistura de dois ou mais tipos de materiais. O calcário e materiais argilosos são as matérias-primas mais comuns na indústria cimenteira, sendo utilizados eventuais aditivos corretivos (por exemplo, minério de ferro, areia, bauxita) quando um componente químico essencial não estiver presente na proporção adequada.

Durante a preparação da farinha, além da dosagem das matérias-primas, grande atenção é dedicada à moagem e homogeneização das mesmas, uma vez que tanto a granulometria quanto a homogeneidade são fatores de fundamental importância para o desenvolvimento das reações de clinquerização e qualidade do produto (ZAMPIERI, 1989).

O processo de fabricação do clínquer portland mais comum hoje em dia é o *via seca,* preferido ao processo *via úmida* devido ao seu consumo energético específico significativamente inferior. Nele, a matéria-prima entra no forno na forma de uma farinha muito fina, enquanto que o processo via úmida se utiliza de uma pasta (farinha + água).

Inicialmente, tem-se a extração e dosagem da matéria-prima, sendo que a exploração do corpo calcário se dá normalmente segundo desmontes de bancadas, com cada bancada subdividida em blocos, de acordo com suas variações composicionais. A mistura dos blocos de desmonte pode ser feita intercalando-se caminhões com materiais de um e de outro blocos, de maneira a obter composições adequadas e constantes.

Para atingir os objetivos de maximização da vida útil das reservas minerais, produção de cimento com qualidade estável e operação contínua dos equipamentos, torna-se imperioso um

rigoroso plano inicial combinando a extração mineral e o processo produtivo do cimento (MORTENSEN, 1999).

O conhecimento químico e mineralógico de cada ponto da mina é de suma importância para facilitar a mistura dos materiais, para programar a extração correta dos blocos, mantendo eventuais variações composicionais das misturas as mais baixas possíveis. Apenas nessas condições existe a possibilidade de, por exemplo, alterar o tipo de combustível utilizado, o tipo de cimento produzido (MORTENSEN, 1999). O conhecimento e controle total da mina permite tais variações sem que haja um maior prejuízo à vida útil das jazidas e nem à qualidade do produto final, o cimento portland.

O material extraído, que pode apresentar dimensões decimétricas a métricas é então reduzido em britadores a dimensões centimétricas a milimétricas. Em verdade, a britagem refere-se à redução necessária do tamanho do material extraído na mineração de maneira a adaptar seus fragmentos para o próximo tratamento, a moagem (PETERSEN, 1999a).

Partindo do britador, o material é posteriormente empilhado em camadas contínuas de tal forma que haja uma pré-homogeneização do calcário. A etapa de pré-homogeneização é facultativa, porém de grande importância para a homogeneização final da farinha, sendo compulsória em casos onde o corpo calcário se apresenta muito heterogêneo. Essa etapa objetiva a obtenção de uma alimentação do forno com desvios químicos mínimos (variação de até 0,1% no teor de cal livre no clínquer), permitindo também uma quantidade de material estocado suficiente para 2 a 3 dias de operação do forno. Esse volume de material estocado proporciona a possibilidade de eventual paralisação parcial do processo para manutenção, sem comprometimento da produção (PETERSEN, 1999b).

As *Figuras 8 a 11*, extraídas de F. L. SMIDTH (catálogos), uma das maiores produtoras de equipamentos da área de cimento do mundo, ilustram respectivamente a extração, britagem, transporte do material britado e pré-homogeneização do calcário.

FIGURA 8 - Momento do "fogo" em mina de calcário

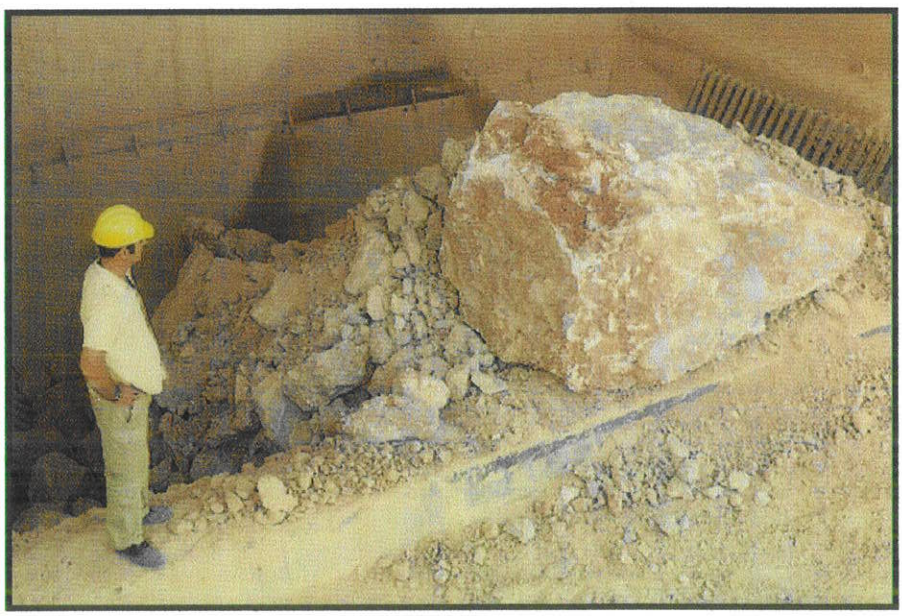

FIGURA 9 - Blocos de calcário na entrada do britador

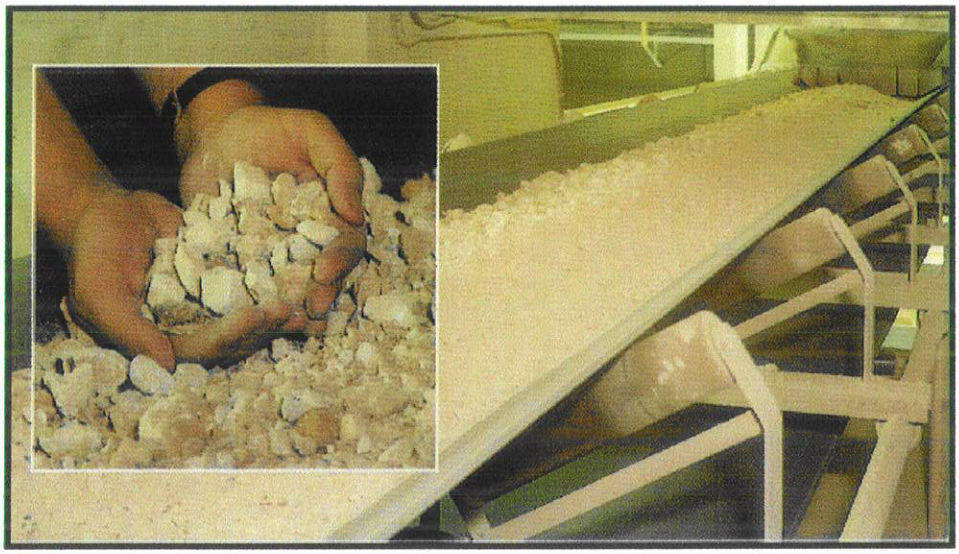

FIGURA 10 - Calcário britado, conduzido por correias transportadoras

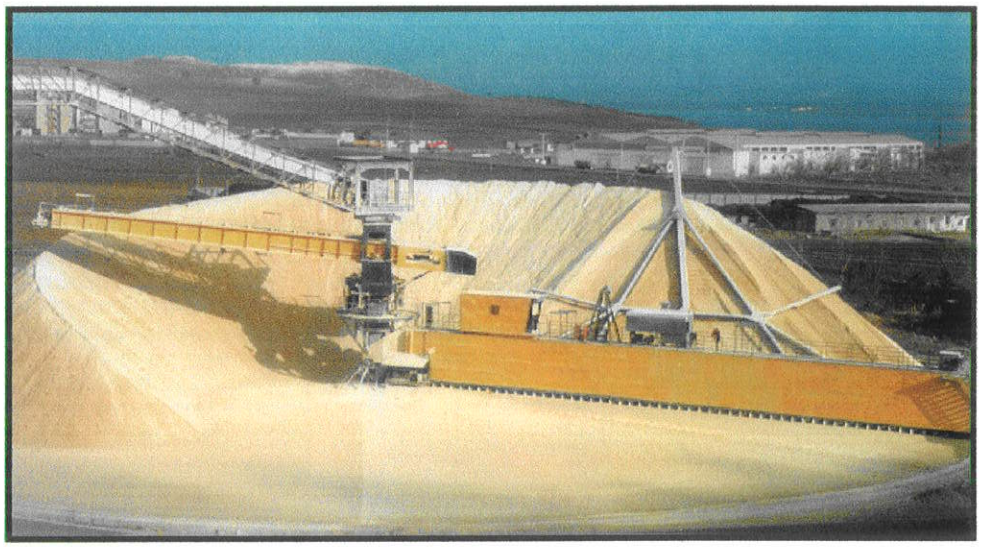

FIGURA 11 - Sistema de pré-homogeneização do calcário britado

O calcário é conduzido ao moinho de farinha e, após devida dosagem automática juntamente com a argila e materiais corretivos, é cominuído até granulometria micrométrica. Após a etapa de moagem, o material pulverizado é transportado por esteiras até uma câmara de homogeneização, para que a farinha entre no forno com uma composição químico-mineralógica a mais constante possível. Além de proporcionar à farinha uma composição química e finura constantes, os silos de

homogeneização têm como função possibilitar um estoque intermediário de farinha que permita a manutenção de moinhos de farinha. As *Figuras 12 e 13*, (F. L. SMIDTH, catálogos), ilustram um moinho de farinha e silos de homogeneização, respectivamente.

FIGURA 12 – Vista externa de um moinho vertical de farinha

FIGURA 13 – Silo (em forma de cilindro) de homogeneização da farinha

O forno rotativo é constituído essencialmente por um cilindro de chapa metálica cujo comprimento varia em geral de 50 a 150m e o diâmetro varia de 2,5 a 6m. A carcaça, como é chamada, é interiormente revestida por tijolos refratários cuja composição mineralógica é adequada a cada região do forno. O cilindro gira numa rotação que varia de 1 a 4 rpm em torno do seu eixo, que tem inclinação aproximada de 3° a 4° (TAYLOR, 1997), de tal forma que o material a ser queimado entra pela extremidade alta do cilindro, e é transportado por efeito de rotação e gravitação até a região mais baixa de onde uma chama, dirigida longitudinalmente, produz o calor necessário à clinquerização.

Em sistemas mais modernos, contendo pré-calcinadores, o forno apresenta comprimento entre 50m e 100m, e relação comprimento/diâmetro entre 10 e 15. A temperatura máxima atingida pelos materiais processados é de cerca de 1450°C, sendo que o material se desloca através da zona de queima por cerca de 10 a 15minutos (TAYLOR, 1997). A *Figura 14* ilustra um esquema de corte transversal de um forno de cimento.

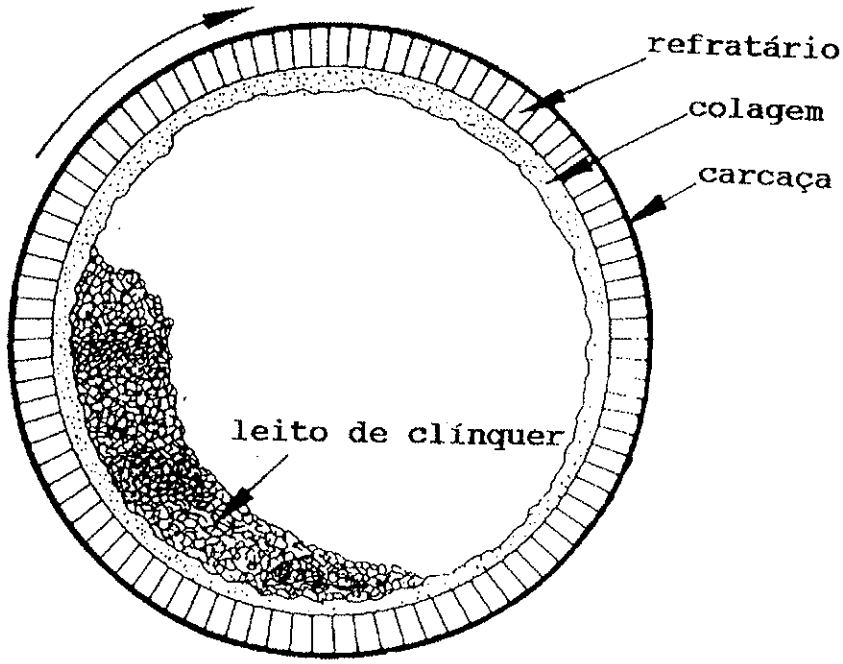

FIGURA 14 – Corte transversal de um forno mostrando a carcaça, os tijolos refratários, a camada de colagem e o leito de material sinterizado

Normalmente são formados nódulos de clínquer (entre 3mm e 20mm de diâmetro) na zona de queima, onde o material se encontra em um estado semi-sólido (TAYLOR, 1997).

A chama é alimentada pela queima de óleo combustível, carvão mineral pulverizado, gás natural, ou qualquer outro combustível alternativo (carvão vegetal, palha de arroz, bagaço de cana, coque de petróleo, resíduos industriais etc.). sendo que a energia calorífica gerada é transmitida ao material por radiação, convecção e por condução térmica do revestimento. Por esse processo, as cinzas geradas com a queima dos combustíveis, sobretudo os sólidos, são incorporadas ao produto final e devem ser consideradas nos cálculos químicos de dosagem da farinha. As *Figuras 15 e 16,* F.L.SMIDTH (catálogos), ilustram respectivamente as vistas externa e interna de um forno de cimento portland.

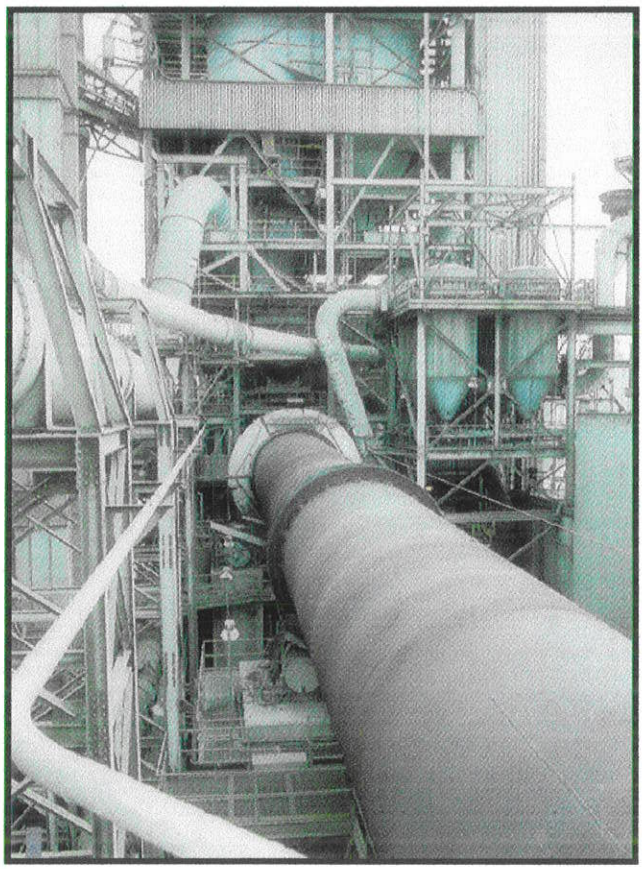

FIGURA 15 – Vista externa de um forno para fabricação de clínquer portland

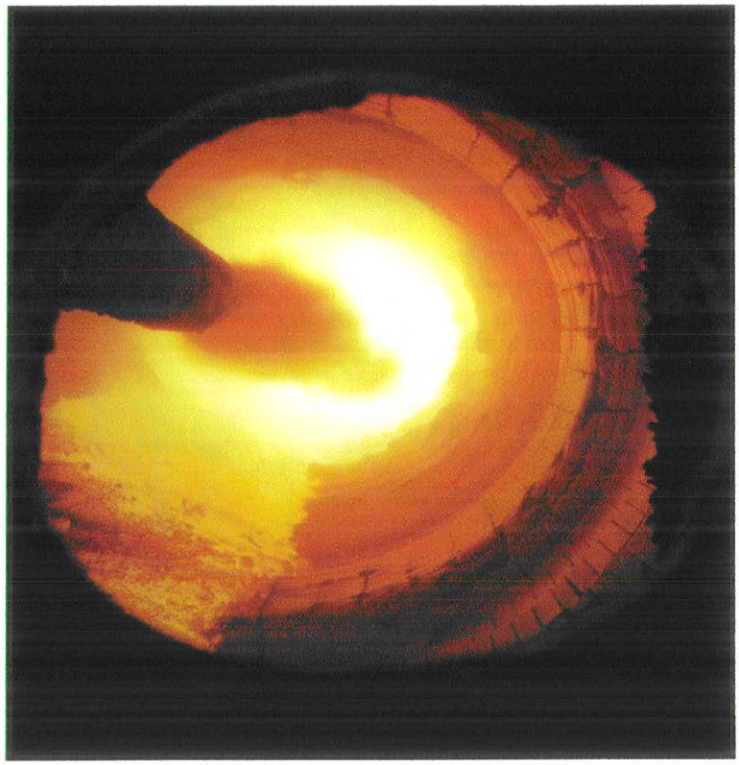

FIGURA 16 – Visão interna de um forno a partir da base do maçarico

Após o início do funcionamento do forno, uma camada de material parcialmente fundido (denominada *colagem*) é formada, recobrindo os tijolos refratários e protegendo-os de impactos químicos, térmicos e mecânicos, aumentando a vida útil (*Figura 14*). Cabe ressaltar que o excesso de colagem torna-se inconveniente, uma vez que forma verdadeiras barreiras que impedem o curso do material no forno, provocando entupimentos.

Alguns componentes voláteis das matérias-primas e combustíveis (por exemplo, K_2O, Na_2O, SO_3, Cl^- etc.) podem gerar um processo de evaporação (zonas mais quentes do forno) e condensação (regiões mais frias) desses componentes, produzindo ciclos internos que possibilitam concentrar um determinado componente químico ao nível de até 50 vezes sua concentração na matéria-prima, causando também entupimentos (THOMSEN, 1999).

A combinação dos voláteis SO_3 com K_2O e Na_2O gera compostos como o K_2SO_4 e Na_2SO_4, menos voláteis e, consequentemente, menos problemáticos para o forno. Se houver excesso de SO_3 em relação aos álcalis, haverá a formação do composto $CaSO_4$, mais volátil (THOMSEN, 1999).

Os resfriadores de clínquer de um forno são intercambiadores de calor cujo objetivo é reduzir o mais rápido possível a temperatura do material que sai do forno, visando impedir a reconversão das fases mineralógicas formadas durante a sinterização. Os dois tipos principais de resfriadores industriais são os de satélite (ou planetário) e grelha, normalmente mais eficiente.

A granulação do clínquer portland, que se processa durante a fusão parcial do clínquer no interior do forno, é fator muito importante na operação dos resfriadores industriais. Normalmente, clínqueres mal granulados (por exemplo, com mais de 15% de partículas inferiores a 0,5mm) trazem problemas ao resfriador, como a recirculação de pó, incrustações, mudança no comportamento da chama etc. Já um clínquer de granulação muito elevada (acima de 10% de partículas de diâmetro superior a 25mm) tende a aumentar a temperatura do resfriador (essas partículas resfriam mais lentamente), reduzindo sua eficiência (BENTSEN, 1999).

A *Figura 17* (F. L. SMIDTH, catálogos) ilustra uma fábrica de cimento com resfriadores de satélite.

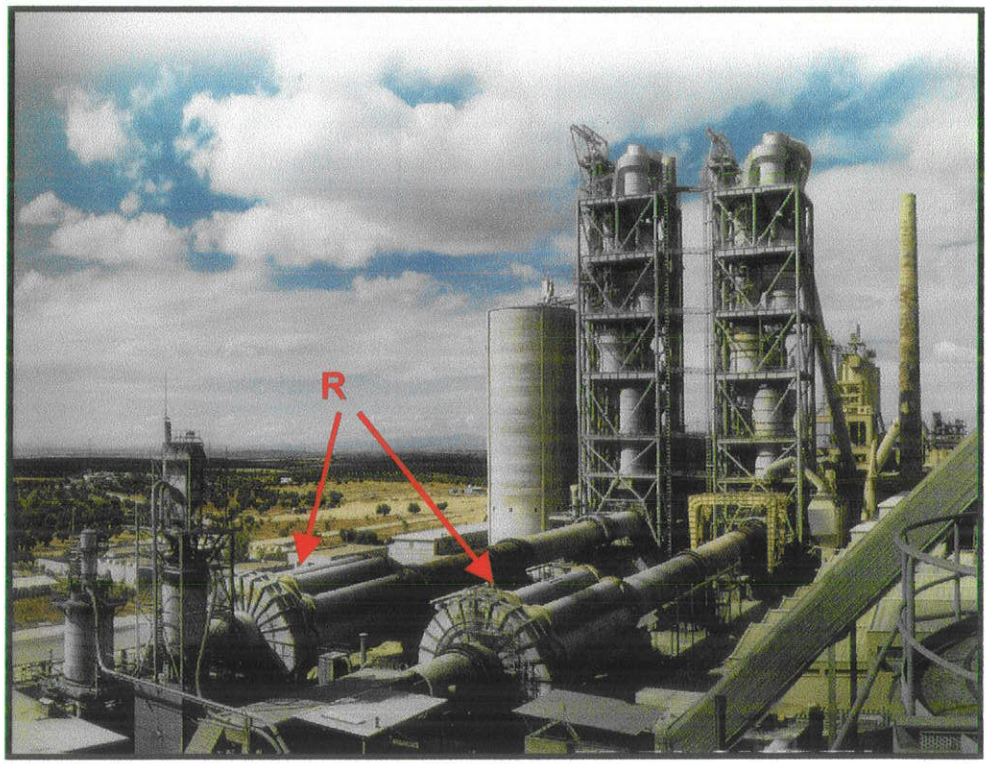

FIGURA 17 – Vista geral de fábrica de cimento, com resfriador de satélite (R).

Os gases provenientes dos resfriadores atravessam o forno no sentido oposto ao fluxo de materiais, tendo como finalidades principais o resfriamento do clínquer recém-produzido e o pré-aquecimento das matérias-primas que entram no forno. Normalmente esses gases carreiam grandes quantidades de partículas sólidas em suspensão.

Ao fluírem pelos ciclones do pré-aquecedor, parte dessas partículas retornam, por precipitação, ao fluxo normal dos materiais. O fluxo dos gases prossegue no sentido inverso e culmina com a passagem dos gases por um eletrofiltro (precipitador eletrostático) onde são submetidos a uma precipitação final, sendo eliminados na atmosfera praticamente isentos de partículas sólidas.

Concluída a sinterização do clínquer portland, inicia-se o processo de moagem final do produto. O clínquer, juntamente com

3 a 6% de sulfato de cálcio (denominado genericamente de gesso) e eventuais adições ativas (escória de alto forno, materiais pozolânicos) e filer calcário, em teores variados, é submetido a um processo de cominuição, normalmente em moinhos de bolas de aço. O processo de moagem transforma o clínquer e demais constituintes em um pó ultra-fino denominado de cimento portland. Neste processo, dependendo do tipo e da classe de cimento a ser produzido, as partículas de clínquer submetem-se a um grau de redução de seu tamanho original da ordem de 400:1 - 600:1 (FARENZENA, sem data).

A moagem, uma das últimas etapas da fabricação do cimento, é de suma importância, tendo em vista que a finura e a distribuição granulométrica das partículas do produto são vitais para o comportamento reológico e desempenho mecânico do cimento.

O processo de hidratação do cimento inicia-se pela superfície das partículas e, desta forma, a área específica do material é um importante parâmetro desse processo. Embora a resistência final de um cimento totalmente hidratado independa da finura original desse ligante, a velocidade de hidratação está intimamente associada a esse parâmetro, sendo que para o desenvolvimento rápido da resistência mecânica, torna-se necessário um grau de finura elevado (ODLER, 1991).

Após a moagem, o cimento é transportado para silos, normalmente confeccionados de concreto, construídos de forma a assegurar a integridade físico-química da produto. A comercialização é efetuada com o produto ensacado ou a granel dependendo da solicitação do cliente.

Durante a moagem do cimento em moinhos de bolas, estocagem e transporte, o material é exposto ao ar úmido e quente que pode causar a desidratação parcial da gipsita (gesso) e a pré-

hidratação de alguns componentes do clínquer. A carbonatação dos minerais do clínquer (reação com o dióxido de carbono) também pode ocorrer. Como conseqüências negativas, observam-se a redução da fluidez (escoamento) do cimento, empelotamento, entupimento de silos de armazenagem, comprometimento das resistências mecânicas e mudanças nas propriedades da pega do cimento (THEISEN, 1999a).

O resfriamento do moinho de bolas com água pulverizada e o uso de aditivos de moagem com o intuito de facilitar a moagem são ações benéficas que reduzem os problemas causados pela desidratação do gesso a temperaturas mais elevadas. No entanto, a temperatura do moinho deve estar por volta de 100±10°C. Acima dessa temperatura ocorre a desidratação do gesso; abaixo, a pré-hidratação do clínquer (THEISEN, 1999a).

Dentro do processo produtivo, os problemas ambientais vêm merecendo nos últimos anos particular atenção no âmbito das discussões nacionais e internacionais, enfocando sempre a preservação do meio ambiente em concordância com o conceito de desenvolvimento sustentável - progresso que atende às necessidades do presente sem comprometer as necessidades das futuras gerações.

SHIRASAKA et al. (1996) cita os seguintes rejeitos industriais mais usados hoje em dia como matérias-primas e combustíveis na indústria de cimento: lama de esgoto, escória de alto-forno, cinza volante, borra de petróleo, pneus velhos, plásticos, resíduos e cinzas de resíduos urbanos incinerados, entre outros. Esses materiais apresentam, no entanto, conteúdos de P, Cl, Cr, Cu, Zn e Pb que devem ser criteriosamente controlados.

Desde o início da atual crise econômica mundial, iniciada em meados de 1973, o uso de fundentes e mineralizantes no processo

de sinterização do clínquer de cimento portland vem se tornando importante, como uma forma de reduzir custos com o processo. Os íons F^- não apenas reduzem a temperatura de clinquerização, como também aumentam a taxa de produção do clínquer, alterando os parâmetros termodinâmicos e o equilíbrio entre os componentes mineralógicos (PÉREZ MENDEZ et al. (1986).

4.2 O Controle do Processo de Fabricação do Clínquer

A qualidade do cimento portland é avaliada através da sua performance durante o processo de hidratação e inclui propriedades como o comportamento do cimento em relação à pega, o desenvolvimento das resistências mecânicas, o calor de hidratação liberado, a estabilidade de volume e durabilidade (OSBÆCK, 1999). Grande parte desse desempenho depende da qualidade de seu principal constituinte, o clínquer portland.

A transformação da farinha em clínquer envolve um grande número de etapas no processo industrial que devem estar em harmonia de modo a permitir a obtenção de um produto de qualidade, homogêneo e com custos de processo otimizados (THEISEN, 1999b). Para a obtenção desse desempenho, torna-se necessário definir os principais parâmetros de influência e a maneira mais adequada de controle da qualidade.

O procedimento mais comum entre as fábricas de cimento é o controle químico das matérias-primas, farinhas e clínquer, tomando como base os módulos químicos (FSC, MS e MA). Algumas vezes, complementam-se esses módulos com determinações de teores de certos elementos como o fósforo, magnésio, enxofre, álcalis e cloretos para verificar se estão dentro de limites aceitáveis.

Embora não sendo o método mais usual na fabricação de cimento, a análise microscópica do clínquer constitui uma das técnicas mais adequadas e informativas para o estudo das microestruturas, evidenciando características intrínsecas ao processo de clinquerização. Deve ser considerada como uma técnica de investigação mineralógica complementar de outras técnicas analíticas.

Fundamentando-se nas características morfológicas, texturais e microestruturais dos seus componentes, pode-se reconstituir as principais etapas do processo de fabricação do clínquer portland, possibilitando a adoção dos ajustes necessários à obtenção do produto sob as condições mais adequadas.

Essas informações obtidas através dos estudos microscópicos proporcionam também um melhor conhecimento da reatividade e comportamento das fases do clínquer, permitindo a seleção e adequação do tipo de cimento aos requisitos da obra, de maneira a atender às exigências de comportamento mecânico e durabilidade do concreto (KIHARA et. Al., 1990).

A análise qualitativa de um clínquer por microscopia óptica de luz refletida consiste em identificar e caracterizar as diferentes fases mineralógicas e as feições texturais e estruturais do clínquer, correlacionando-as às diferentes etapas do processo de fabricação (preparação da matéria-prima, queima e resfriamento), com ênfase nos fatores potenciais que, conjuntamente, atuarão na qualidade do material produzido. Com base nesses estudos pode-se, além de sanar alguns problemas verificados no processo de produção, fazer previsões quanto ao grau de moagem do clínquer, bem como quanto a sua qualidade final.

As considerações relativas à moagem das matérias-primas estão fundamentadas na ocorrência e freqüência de agrupamentos de cristais de belita (C_2S) e cal livre (CaO) no clínquer, que indicam a existência de grãos grossos silicosos e de calcário, respectivamente, não assimilados perfeitamente durante as reações de clinquerização. Normalmente, grãos de quartzo na matéria-prima com diâmetros de 45μm geram zonas de belita da ordem de 100μm. Para a formação de zonas de cal livre de 100μm, são necessários grãos grossos de calcita com diâmetro de cerca de 150μm (HEILMANN, 1952)

As condições de homogeneização das matérias-primas condicionam, por outro lado, a ocorrência, ou não, de heterogeneidades texturais nos clínqueres. Condições inadequadas são geralmente caracterizadas por zonas grandes e irregulares de C_2S, comumente margeadas por regiões ricas em cal livre.

As condições de queima (tempo e temperatura) podem ser avaliadas em função do desenvolvimento dos cristais de alita (C_3S). Cristais com dimensão média próxima de 30μm - 40μm são comumente observados sob condições normais de queima. Dimensões médias de alita superiores a 60μm sugerem condições enérgicas de queima, ao passo que inferiores a 20μm, brandas. Dimensões intermediárias são classificadas como de condições normais a enérgicas (entre 40μm e 60μm) e normais a brandas (entre 20μm e 30μm).

A presença de feições de exsolução nos cristais de alita e a ocorrência de fases metálicas ou reduzidas (normalmente gotículas de wustita - FeO) são características de uma queima sob atmosfera redutora. A ausência dessas feições indica queima sob condições de atmosfera oxidante (ideal para o processo de clinquerização).

Da mesma forma, a estabilidade dos silicatos cálcicos (alita e belita) fornece informações sobre a velocidade do 1º resfriamento (processado entre o final da zona de queima e a boca de saída do forno), enquanto o grau de cristalização da fase intersticial possibilita avaliar as condições do 2º resfriamento (resfriador industrial).

Outro estudo microscópico do clínquer portland muito útil é o quantitativo, também denominado análise modal, introduzido no estudo de petrografia já no século XIX (HOFMANNER, 1973). Por essa técnica verificam-se as proporções que cada fase mineralógica em particular ocupa na superfície da seção polida, as quais correspondem às proporções dessas fases em volume. Posteriormente, tomando como parâmetros as densidades médias respectivas de cada fase, segundo CETIC (1978) (*Quadro 4*), obtêm-se as porcentagens em massa de cada componente do clínquer.

QUADRO 4 – Densidade média das fases mineralógicas do clínquer (CETIC, 1978)

Fase Mineralógica	Densidade Média (g/cm^3)
Alita	3,20
Belita	3,28
C_3A	3,04
C_4AF	3,77
Cal Livre (CaO)	3,30
Periclásio (MgO)	3,58

A contagem de pontos efetuada em um clínquer é feita utilizando-se como referência uma rede uniforme de pontos que acertam com as diferentes fases do clínquer em casualidade estatística. O número de pontos por contagem é de 1000, sendo necessárias três a quatro contagens por amostra para a obtenção de uma boa representatividade (MARCIANO et al., 1987).

Até mesmo a moabilidade do clínquer pode ser prevista através de alguns parâmetros obtidos por microscopia. KIHARA et al. (1992) desenvolveram um método para avaliação da resistência à cominuição do clínquer que se baseia nos teores de alita e belita e no diâmetro médio da alita, obtidos por microscopia. O coeficiente utilizado (KM, ou coeficiente mineralógico) é definido por: $KM = \frac{\%Alita}{\%Belita \cdot \phi Alita} \times 100$. Esses autores observaram que valores de KM inferiores a 10 identificam clínqueres mais duros, entre 10 e 20, normais e acima de 20, moles ou de fácil cominuição.

5 O USO DE MINERALIZADORES NO CIMENTO PORTLAND

5.1 Introdução

A fabricação do cimento portland é, nos dias de hoje, um processo eficiente, do ponto de vista do volume de material envolvido e dos métodos de processamento empregados. No entanto, é algumas vezes alvo de críticas, considerando-se o seu consumo energético ainda elevado.

Esse consumo varia entre pouco menos de 700kcal/kg até mais de 1500kcal/kg de clínquer produzido, dependendo do tipo de processo utilizado (via seca, via úmida) e do grau de modernização da planta. Desta forma, o consumo energético na produção do clínquer é, no mínimo, quase duas vezes o consumo máximo teórico - 420kcal/kg de clínquer - existindo, portanto, um diferencial para ser otimizado (SURANA & JOSHI, 1990).

Adicionalmente, tem-se um consumo de energia elétrica da ordem de 90 a 110kWh/t de cimento, em que cerca de 70 a 90% são despendidos em operações de moagem das matérias-primas e do produto final - o cimento portland (MARCHAL, 1995).

Assim, é razoável supor que os maiores esforços do ponto de vista tecnológico estão voltados para a tentativa de redução do consumo energético específico do produto, sem que isto cause algum prejuízo às suas características químicas e físicas.

Na área de moagem das matérias-primas e do cimento, grandes avanços vêm sendo obtidos neste sentido, com o desenvolvimento de moinhos e recuperadores cada vez mais eficientes, bem como através da utilização de substâncias inorgânicas e, principalmente orgânicas, auxiliares do processo de cominuição - os aditivos de moagem.

No tocante à otimização dos equipamentos de fabricação visando a redução do consumo energético dos fornos de cimento, algumas tentativas vêm sendo efetuadas, mas pouco se deve acrescer neste sentido, considerando-se o estágio já bastante avançado deste setor (MCHEDLOV-PETROSSYAN, 1986).

Efetivamente, em algumas fábricas a economia potencial de energia já foi quase que totalmente explorada (SPRUNG, 1993). Isto se deve ao fato que nos últimos anos - particularmente em virtude da elevação do preço dos combustíveis - ocorreram substituições dos antigos fornos via úmida por modernos fornos via seca com pré-aquecedores e pré-calcinadores, otimizando em até 70% em termos de energia térmica consumida. Nestas condições, uma redução adicional do consumo térmico parece possível apenas em pequenas proporções e em determinadas etapas do processo.

Tentativas de substituir parcial ou totalmente os combustíveis tradicionais por fontes alternativas de energia - em especial resíduos industriais diversos - vêm sendo experimentadas com êxito em diversos países, inclusive no Brasil, sendo o procedimento difundido com o nome de "co-processamento".

A tendência atual na indústria de cimento em termos de combustível é o uso cada vez mais intensivo do coque de petróleo (*petcoke*). Na França, por exemplo, o coque de petróleo representou em 1997 44% de todo o combustível utilizado na indústria cimenteira, com tendências crescentes no perfil de consumo desse combustível (DEANA & KIHARA, 1999). No Brasil, é observada a mesma tendência.

O uso crescente do coque de petróleo pela indústria de cimento como combustível principal justifica-se pela significativa

economia de energia que se obtém no processo de fabricação. Trata-se de um subproduto do refinamento de óleo da indústria petroquímica, caracterizado por um alto poder calorífico, da ordem de 8000kcal/kg, alto conteúdo de enxofre (em média 5%) e baixo conteúdo de voláteis (por volta de 10%) (DEANA & KIHARA, 1999).

Uma das conseqüências do uso de "petcoke" é a produção de clínquer com teores cada vez maiores de SO_3. Tem-se, desta forma, a cristalização de sulfatos alcalinos, principalmente a arcanita (K_2SO_4), aphthitalita ($3K_2SO_4.Na_2SO_4$), langbeinita cálcica ($2CaSO_4.K_2SO_4$) ou incorporação de SO_3 pelos cristais de alita e principalmente belita (SKALNY, et al., 1997 e MILLER & TANG, 1996). A presença de SO_3 na belita e alita é diretamente proporcional à relação SO_3/álcalis no clínquer (HERFORD et al., 1997).

Por fim, existe uma linha de pesquisa que visa à alteração das cinéticas de formação dos constituintes mineralógicos do clínquer portland, escopo principal do presente estudo, através do uso de substâncias químicas - *os mineralizantes* - cujo principal intuito é a redução da temperatura máxima de queima no forno, obtendo-se a redução do consumo energético por tonelada de cimento produzido (BUCCHI, 1980; BOIKOVA, 1986; TIMASHEV, 1980 e LU ZHONGYUAN et al., 1992).

Além da redução potencial de energia consumida, os mineralizantes possibilitam ainda a produção de clínqueres potencialmente mais reativos, que admitem um incremento de adições ativas ao cimento, reduzindo de forma indireta o consumo energético (SHAN & IGBAL, 1992 e SINGH et al., 1997). Também a redução de emissão de NO_x pode ser obtida, em conseqüência da redução da temperatura de clinquerização (LI PEIQUAN et al., 1992).

Esta redução do consumo energético com o uso de mineralizantes esbarra, contudo, em um impasse prático normalmente observado, qual seja, a sua viabilidade econômica efetiva (GANDHE et al., 1997). Além disso, há que se pesar outros fatores que podem ocorrer em grande escala, como a dificuldade de se homogeneizar adequadamente o mineralizante na farinha, os riscos de volatilização e entupimento do forno, alterações nas propriedades mecânicas do cimento, entre outros (AYED et al., 1992).

Assim, apesar das inúmeras vantagens que os compostos mineralizantes e fundentes proporcionam ao processo, raramente são utilizados industrialmente, com exceção dos óxidos de alumínio e ferro, dois dos componentes principais do clínquer portland, que agem como fundentes e cujas presenças são praticamente inevitáveis nas matérias-primas utilizadas (AYED et al., 1992).

Em casos específicos onde o consumo energético do forno é elevado, SURANA & JOSHI (1990) comenta que a utilização de compostos mineralizantes proporciona benefícios econômicos que incluem o aumento da produção de clínquer, o decréscimo do uso de combustível, a redução do consumo específico de energia, além de abrir possibilidades para a utilização de combustíveis e matérias-primas menos nobres. Para esses autores, a redução da temperatura máxima de clinquerização em cerca de 100°C pode representar uma economia de calor da ordem de 80kcal/kg a 100kcal/kg de clínquer produzido. MOIR (1992) e CHRISTENSEN & JOHANSEN (1979), por sua vez, advertem que não se deve deixar enganar a respeito da magnitude dessa economia.

Um sistema moderno de forno já é altamente eficiente na utilização e recuperação do calor, de tal forma que a

possibilidade de economia de energia é pequena. Em cálculos preliminares, CHRISTENSEN & JOHANSEN (1979) estimaram, para um forno com pre-aquecedor em suspensão e pré-calcinador, que a redução de 150°C na temperatura de queima proporciona um decréscimo de 25kcal no conteúdo de calor necessário para a queima de 1kg de clínquer, baixando de 775kcal para 750kcal/kg de clínquer. Em fornos menos eficientes esses autores acreditam ser possível a obtenção de resultados melhores, como os encontrados por KLEMM et al. (apud CHRISTENSEN & JOHANSEN, 1979), que obtiveram uma economia de 100 a 150kcal/kg de clínquer para uma mesma redução de 150°C na temperatura máxima de queima.

De acordo com BORGHOLM & JØNS (1997) as vantagens do uso de substâncias mineralizantes na produção de cimento variam de uma fábrica para outra e devem ser determinadas através da queima de farinhas industrialmente, por um período suficientemente longo para que eventuais correções de processo possam ser efetuadas, visando ao melhor desempenho do forno. Para esses autores, períodos muito curtos de teste podem levar a conclusões errôneas. Assim, testes preliminares em laboratório podem fornecer subsídios para o melhor encaminhamento dos testes definitivos, no processo industrial.

5.2 Os Componentes Químicos do Clínquer Portland

O parâmetro individual principal determinante da química do cimento que envolve a formação regular das fases mineralógicas do clínquer, o próprio clínquer, sua estrutura mineralógica, composição, estrutura atômica, microtextura, propriedades e qualidade do material como um todo, é a composição química das matérias-primas na farinha. Seria incorreto, no entanto,

desprezarmos as condições térmicas impostas aos materiais durante a queima (temperatura máxima, taxa de aquecimento, tempo de clinquerização, taxa de resfriamento), condições essas que apresentam íntima correlação com a composição química da farinha (REGOURD & BOIKOVA, 1992).

O conjunto de impurezas da farinha, bem como suas concentrações, são constantemente variadas. Como conseqüência, podem ocorrer oscilações das características e propriedades do processo, em particular da temperatura de formação da fase líquida, sua viscosidade, sua tensão superficial, composição química e estrutural das fases, seu estado cristaloquímico, microestrutura dos cristais e relação entre as fases (REGOURD & BOIKOVA, 1992).

Os óxidos principais do clínquer portland (CaO, SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3) correspondem em média a cerca de 94% a 97% em massa do total de componentes presentes. As relações químicas entre esses quatro componentes controlam as proporções dos quatro componentes mineralógicos principais do clínquer (C_3S: alita; C_2S: belita, C_3A e C_4AF) e essas proporções apresentam uma influência significativa nas propriedades do cimento. Estudos diversos sobre o papel dos componentes químicos principais na queimabilidade e qualidade do clínquer foram progressivamente desenvolvidos, partindo se de estudos termoquímicos dessas misturas (GLASSER, 1988).

Através de alguns parâmetros químicos, desenvolvidos ao longo de décadas de evolução da indústria cimenteira, é possível controlar o quimismo de uma farinha e consequentemente manter a produção do clínquer a mais homogênea possível, viabilizando o processo de fabricação sob o ponto de vista de operação e, principalmente, possibilitando atingir uma determinada

composição mineralógica do clínquer que atenda satisfatoriamente aos requisitos de qualidade.

O *Quadro 5* apresenta os principais parâmetros químicos utilizados na indústria brasileira de cimento bem como as fórmulas desenvolvidas por BOGUE (1947) para os cálculos potenciais dos quatro componentes mineralógicos principais do clínquer (alita, belita, C_3A e C_4AF).

Os componentes menores com teores, em média, inferiores a 6% podem, apesar da baixa concentração, influenciar consideravelmente as reações de clinquerização e as propriedades do cimento. Esses componentes estão inevitavelmente presentes no clínquer portland, sendo originários das matérias-primas e combustíveis.

QUADRO 5 – Principais parâmetros químicos e as equações de BOGUE (1947)

FSC	Fator de Saturação de Cal	$FSC = \frac{CaO \times 100}{2{,}8SiO_2 + 1{,}2Al_2O_3 + 0{,}65Fe_2O_3}$
MS	Módulo de Sílica	$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$
MA	Módulo de Alumina (ou de fundentes)	$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$
EQUAÇÕES DE BOGUE PARA CÁLCULOS POTENCIAIS	C_3S	$(4{,}07CaO - 7{,}60SiO_2 - 6{,}72Al_2O_3 - 1{,}43Fe_2O_3)$
	C_2S	$(8{,}60SiO_2 + 1{,}08\ Fe_2O_3 + 5{,}07Al_2O_3 - 3{,}07CaO)$
	C_3A	$(2{,}650Al_2O_3 - 1{,}692Fe_2O_3)$
	C_4AF	$(3{,}043Fe_2O_3)$

O sistema constituído pelos policomponentes óxidos é que determina a qualidade do clínquer. Quando a farinha contém pequenas quantidades de componentes como Na_2O, K_2O, Cr_2O_3, TiO_2,

SO_3, verificam-se alterações significativas da relação alita/belita. Quando o MgO está presente no sistema, o comportamento das fases e suas relações se modificam. Neste caso, as formas polimórficas das fases mineralógicas podem se alterar, tanto quanto as distorções estruturais dos cristais e a cristalinidade dos mesmos (REGOURD & BOIKOVA, 1992).

Mencionando-se o papel básico da composição química das matérias-primas, é possível vislumbrar o desenvolvimento de novos métodos tecnológicos, com base nos efeitos causados pelas impurezas. Embora de pequena intensidade, investigações sobre o mecanismo de ação dos componentes menores, suas variações químicas, teores e combinações, em alguns processos são responsáveis pela obtenção de produtos de alta qualidade e baixo consumo energético.

Para se ter a noção exata da importância dos elementos menores no processo de formação do clínquer, imagine-se dois clínqueres de composição química principal idênticas e submetidos às mesmas condições de processo industrial, diferindo apenas quanto aos componentes menores.

Verifica-se que, embora a composição potencial das fases calculada segundo o método de BOGUE sejam idênticas, o conteúdo real dessas fases difere significativamente (GOSWAMI et al., 1992).

5.3 A Volatilidade dos Elementos Menores

De acordo com (MOIR & GLASSER, 1992), uma importante distinção deve ser feita entre os componentes menores comumente encontrados no processo de sinterização do clínquer:

- os componentes essencialmente não-voláteis: MgO, TiO_2, P_2O_5, Mn_2O_3, BaO, SrO, NiO, Co_2O_3, CuO e Cr_2O_3;
- os de baixa volatilidade: V_2O_5, As_2O_3, e F^-;
- os voláteis: SO_3, K_2O, Na_2O, ZnO, Cl^-, PbO, CdO e Tl_2O.

A avaliação da volatilidade é relevante para (segundo MOIR & GLASSER, 1992):

- a operação do processo, em particular devido à tendência de se formarem depósitos em partes do resfriador;
- estimar a necessidade de se construir desvios de gases ("*by pass*") buscando a redução de determinado elemento volátil no forno, de maneira a evitar sua concentração através da formação de ciclos de volatilização e condensação; e
- evitar possíveis emissões nocivas ao meio ambiente.

5.4 Fundentes e Mineralizantes

De maneira geral, a formação do clínquer portland se dá à temperatura de 1450°C em presença dos óxidos principais e componentes menores normalmente encontrados nas matérias-primas, mas sem a presença de mineralizantes adicionais. Tal temperatura elevada afeta não apenas a qualidade do produto como também resulta em um elevado consumo energético.

A formação da alita (C_3S) a partir da belita (C_2S) e cal livre (CaO) é a etapa determinante do processo de formação do clínquer. No transcorrer da clinquerização, a belita formada nas reações de estado sólido e a cal livre ainda presente no sistema encontram-se dissolvidas na fase intersticial (fundida) para dar origem à nucleação e crescimento da alita. As taxas desses processos dependem da quantidade de fase líquida, de sua viscosidade, da mobilidade iônica da fase, da tensão

superficial, entre outros. A composição química da fase e a presença de componentes menores são igualmente importantes (SINGH et al., 1997).

As substâncias que têm a capacidade de intensificar a taxa de formação do clínquer são chamadas fundentes ou mineralizantes. Os fundentes reduzem a temperatura de formação da fase líquida e elevam o conteúdo total de fase. O Fe_2O_3, Al_2O_3, MgO e álcalis agem como fundentes no sistema do clínquer portland (SINGH et al., 1997). Os mineralizantes, por sua vez, são substâncias que aceleram as reações de estado sólido, como por exemplo, a descarbonatação do $CaCO_3$, porém alguns deles são efetivos apenas a temperaturas mais elevadas, em que exista fase líquida no sistema. Além de acelerar as reações de estado sólido, eles podem promover as reações dentro da fase líquida ou na interface sólido-líquido, sem alterar a temperatura de formação e a quantidade da fase líquida (SINGH et al., 1997).

Embora alguns constituintes convencionais das matérias-primas apresentem efeito favorável à cinética de formação do clínquer portland, o termo mineralizadores é normalmente aplicado a substâncias que são intencionalmente adicionadas à farinha, com o objetivo de otimizar o processo de queima (ODLER & ABDUL-MAULA, 1980a).

Em um estudo sistemático efetuado por diversas entidades européias em cerca de 150 amostras de farinhas produzidas naquele continente, verificou-se que os componentes menores ou secundários mais importantes em termos de teores de ocorrência são, na seguinte ordem: $MgO > K_2O > SO_3 > Na_2O > TiO_2 > Mn_2O_3 > P_2O_5 > SrO > F^- > Cl^- > Cr_2O_3$ (SANTAMARIA, 1982). Essas relações não são verdadeiras em todas as localidades do mundo.

Na presença de mineralizantes e fundentes, a viscosidade e a tensão superficial da fase também se alteram. Geralmente a taxa de clinquerização é acelerada com o declínio da viscosidade e o aumento da tensão superficial (OSOKIN, 1986 in SINGH et al., 1997). Deve-se salientar que a maioria desses elementos apresenta efeitos negativos quando presentes em quantidades elevadas. As proporções ótimas de alguns mineralizantes no clínquer, de acordo com CHATTERJEE (1979) são apresentadas no *Quadro 6*:

QUADRO 6 – Proporções ótimas de alguns mineralizantes (segundo CHATTERJEE, 1979)

COMPONENTE	LIMITES IDEAIS PARA OS TEORES
Cr_2O_3	0,3 - 0,5%
SO_3	0,5 - 2,0%
Na_2O	0,2 - 0,3%
BaO	0,5 - 1,0%
TiO_2	1,5 - 2,0%
P_2O_5	até cerca de 1,0%
F^-	até cerca de 1,0%
Cl^-	0,3 - 0,5%

5.5 Função dos Elementos Menores

A ação dos elementos menores pode suprir certas deficiências do processo, com a obtenção de produtos de melhor desempenho. Alguns desses componentes oferecem potencial para a redução da energia consumida na fabricação do cimento e na emissão de NO_x e CO_2 através da redução da temperatura necessária e/ou no aumento na atividade hidráulica do produto. Lixos e resíduos industriais

podem apresentar-se como fontes significativas desses componentes menores (MOIR & GLASSER, 1992).

As principais influências dos componentes menores podem ser sumariadas sob os seguintes aspectos (MOIR & GLASSER, 1992):

a) Ação como fundente:

- redução da temperatura de formação da fase líquida;
- modificação da viscosidade do líquido;
- modificação da tensão superficial do líquido;
- modificação da morfologia dos cristais.

b) Relação entre as fases:

- a estabilidade termodinâmica entre os minerais do clínquer pode ser alterada pelos efeitos da solução sólida.

c) Atividade hidráulica:

- as reatividades dos minerais de clínquer com água são modificadas pelas soluções sólidas e/ou efeito da simetria dos cristais.

De maneira geral, os componentes mineralizantes influem no sentido da reação de formação ou decomposição dos cristais, ou seja, no sentido da equação química. Esse elementos mineralizantes podem ser encontrados na fase intersticial, cal livre e silicatos, na forma de soluções sólidas. Por exemplo, os componentes distribuídos preferencialmente nas fases reagentes (cal livre e belita) reduzem o potencial de reação dessas fases inibindo a formação da alita. De forma inversa, componentes como o CaF_2 que tende a se concentrar preferencialmente no produto (alita) agem no sentido de facilitar a formação desse produto (CHRISTENSEN & JOHANSEN, 1979).

5.6 Formação da Fase Líquida

A fusão parcial da matéria-prima no interior do forno de clínquer portland afeta significativamente o comportamento físico-mecânico, bem como as taxas de reações químicas desse material.

A temperatura de formação da fase líquida no sistema quaternário C-A-F-S observada em laboratório é de 1338°C, sendo essa temperatura reduzida no clínquer industrial pela presença dos elementos menores (LEA & PARKER, 1934 in MOIR & GLASSER, 1992). No entanto, a ação dos componentes menores na viscosidade e tensão superficial da fase fundida do clínquer é muito mais complexa, como mostram os estudos de TIMASHEV et al. (in MOIR & GLASSER, 1992). Neste trabalho os autores concluem que:

- *os íons dos elementos fortemente eletropositivos, como o K^+ e o Na^+ aumentam a viscosidade da fase líquida, enquanto que aqueles fortemente eletronegativos, como o Cl^- e o F^- reduzem-na. A viscosidade influi na taxa de dissolução do CaO e do C_2S na fase líquida, além da difusão dos íons Ca^{2+}, O^{2-} e SiO_4^{4-}, necessários à formação do C_3S;*

- *a tensão superficial tende a se elevar com o aumento da eletronegatividade dos elementos da camada "s", mas decrescem com o aumento da eletronegatividade dos elementos da camada "p". Essas tendências podem ser anuladas por alguma imiscibilidade dos líquidos, como as que ocorrem quando os álcalis e o SO_3 estão presentes. A tensão superficial afeta as reações de estado sólido, em particular a penetração do líquido nos poros das partículas de CaO originadas da descarbonatação do $CaCO_3$;*

- *a viscosidade e a tensão superficial do líquido afetam também o processo de nodulização, a densidade/porosidade do clínquer, além da infiltração da fase líquida no revestimento refratário;*

- *no tocante aos óxidos dos metais de transição, verifica-se que a viscosidade da fase aumenta com o decréscimo do estado de oxidação (W^{6+} para Cd^{2+}) que corresponde também ao enfraquecimento de suas propriedades ácidas e das resistências da ligação Me-O.*

A principal diferença, embora nem sempre visível, entre os efeitos causados pela adição de, por exemplo 1% de fluoreto de cálcio e 1% de óxido de ferro à farinha, é a possibilidade de formar alita a temperaturas inferiores a 1250°C no primeiro, mas não no último caso (KLEMM et al. (apud CHRISTENSEN & JOHANSEN, 1979); LOCHER, 1975). Conforme determinado por GUTT & OSBORNE (apud CHRISTENSEN & JOHANSEN, 1979), a temperatura de inversão T' na qual as fases C, C_2S e C_3S encontram-se em equilíbrio é de 1250°C, sendo que o flúor reduz essa temperatura T'. Essa alteração tem como reflexo mudanças nas propriedades do equilíbrio termodinâmico, direcionando a equação para a formação de C_3S. Em outras palavras, o papel da fase líquida no processo de clinquerização é o de elevar continuamente a condutividade iônica, servindo como "ponte" para os íons na formação ou decomposição dos cristais de alita, enquanto que a função dos mineralizantes é a de direcionar a equação de reação dos sistema C, C_2S e C_3S no sentido da equação de formação do C_3S (CHRISTENSEN & JOHANSEN, 1979).

O conjunto de impurezas da farinha, bem como suas concentrações são constantemente variadas. Como conseqüência, podem ocorrer oscilações das características do processo, em particular da temperatura de formação da fase líquida, sua viscosidade, sua

tensão superficial, composição química, estrutura dos cristais e relação entre as fases mineralógicas do clínquer (REGOURD & BOIKOVA, 1992).

A formação de minerais de clínquer ocorre simultaneamente aos processos de aglomeração e nodulização do material. Nos nódulos, os reagentes formadores dos minerais do clínquer são fixos uns aos outros. A natureza aleatória de distribuição das partículas de materiais resulta em variações na composição química dos elementos gerando heterogeneidades microestruturais, observadas ao microscópio (PETERSEN & JOHANSEN, 1979).

5.7 Mineralização com Íons Fluoreto (F^-)

O íon fluoreto (F^-) normalmente se encontra presente em calcários, argilas, xistos e carvão utilizados na fabricação do cimento portland (SPRUNG & SEEBACH, 1968) como elemento menor, apresentando importante papel na fabricação do cimento. Na farinha o fluoreto pode ter até 0,6% em peso enquanto que em calcários e argilas, encontram-se com teores de 940ppm e 990ppm, em média, respectivamente. Já se verificou na prática a importância do controle dos teores dos íons fluoreto em matérias-primas, dada sua influência no tempo de pega do cimento (MOIR & GLASSER, 1992).

O fluoreto de cálcio (CaF_2) ou simplesmente fluorita é em certos países asiáticos freqüentemente adicionado à farinha do clínquer como mineralizante e fundente, objetivando a redução da temperatura de queima e a aceleração da formação dos cristais de alita (KLEMM et al., 1979). Seu uso como fundente e mineralizante para facilitar o processo de clinquerização remonta a 1882 (PALOMO & BLANCO-VARELA, 1984). No Brasil, o uso intencional de fluorita na indústria de cimento visando a uma

melhor queimabilidade da farinha iniciou-se nos anos 60 (MARINO, 1977).

A adição de fluorita, fluorsilicatos alcalinos ou qualquer outro material contendo flúor exerce uma influência benéfica ao processo de sinterização do clínquer portland de um modo geral e especificamente no incremento do conteúdo de alita (EITEL, 1966 e ANDAÇ & GLASSER, 1997). Nesse contexto, ODLER & ABDUL-MAULA (1980b) citam que a quantidade de alita em clínquer mineralizado com CaF_2 é muito maior que em clínquer não-mineralizado, produzido sob as mesmas condições químicas e de processo. Os teores de alita em clínqueres contendo CaF_2 são, segundo esse autor, superiores em cerca de 40% aos cálculos de BOGUE.

Em seus experimentos, SURANA & JOSHI (1990) estudaram os efeitos positivos de alguns componentes mineralizantes na fabricação do clínquer e concluíram que os resultados mais promissores foram obtidos com o uso de fluoretos, sendo que esses íons interagem com a fase líquida durante o processo de clinquerização, acelerando a taxa de formação da alita. O uso de CaF_2 mostrou-se mais eficaz que o de NaF a temperaturas mais baixas, e a associação do CaF_2 com outros componentes ($MgCO_3$ e $CaSO_4$) apresentaram resultados ainda mais satisfatórios, comparativamente a esses íons usados separadamente.

Os íons fluoreto, quando presentes em uma farinha de clínquer, desempenham um conjunto de propriedades, reduzindo a temperatura de formação da fase líquida, a viscosidade e a tensão superficial deste líquido (TIMASHEV, 1980). Também melhoram a estabilidade termodinâmica da alita em relação à belita, possibilitando a formação da alita a temperaturas inferiores a 1250°C (WELCH & GUTT, 1960).

Segundo os experimentos de KLEMM et al., (apud CHRISTENSEN & JOHANSEN, 1979), a adição de 1% de CaF_2 numa mistura contendo proporções adequadas de C-S-A-F, pode gerar cristais de alita já a 1300°C, sendo que nas mesmas condições e sem flúor, seria necessária a temperatura de 1450°C. No caso de farinhas industriais (contendo outros componentes menores), a adição de 1% de CaF_2 possibilita a formação de alita já a 1200°C, ao passo que sem flúor, verificam-se apenas traços desse mineral a 1300°C. Em seus experimentos, BLANCO-VARELA et al. (1984) detectaram a formação de alita já a 1160°C em farinha contendo fluorita.

Em outros experimentos, CHRISTENSEN & JOHANSEN (1979) obtiveram a mesma taxa de formação de alita em uma farinha com 1% de CaF_2 a 1350°C e em outra, sem CaF_2, a 1480°C, confirmando a redução de cerca de 130°C - 150°C com a adição de 1% de CaF_2.

Em seus estudos, GLASSER (1988) observou que o flúor em combinação com o alumínio altera o limite inferior de estabilidade da alita. O flúor não é solúvel em teores significativos em cristais puros de C_3S e C_2S. Porém, na presença de Al_2O_2, torna-se solúvel no C_3S. Este autor afirma ainda que o C_3S puro é instável, decompondo-se em C_2S e cal livre a temperatura de aproximadamente 1250°C. Na presença de alumínio e flúor, este limite de estabilidade decresce para cerca de 1050°C.

Como mostra a *Figura 18*, extraída de SARKAR et al., 1980, o campo de estabilidade do C_3S no sistema C-S-A é muito estreito, sendo que a substituição de parte do Al_2O_3 por CaF_2 proporciona um aumento desse campo. BOGUE, 1955 (in CHRISTENSEN & JOHANSEN, 1979) verificou que o mesmo não se observa quando se substitui parte do Al_2O_3 por Fe_2O_3 e MgO. Assim, enquanto o papel da fase líquida é o de elevar continuamente a condutividade iônica, proporcionando geração e crescimento dos cristais de alita, a influência do flúor é, além desta, a de direcionar forças para a

reação de formação da alita, justificando a aplicação do termo mineralizante para este componente. CHRISTENSEN & JOHANSEN (1980) observaram que, de forma oposta, a adição de álcalis tende a reduzir o campo de estabilidade da alita no diagrama do sistema C-S-A.

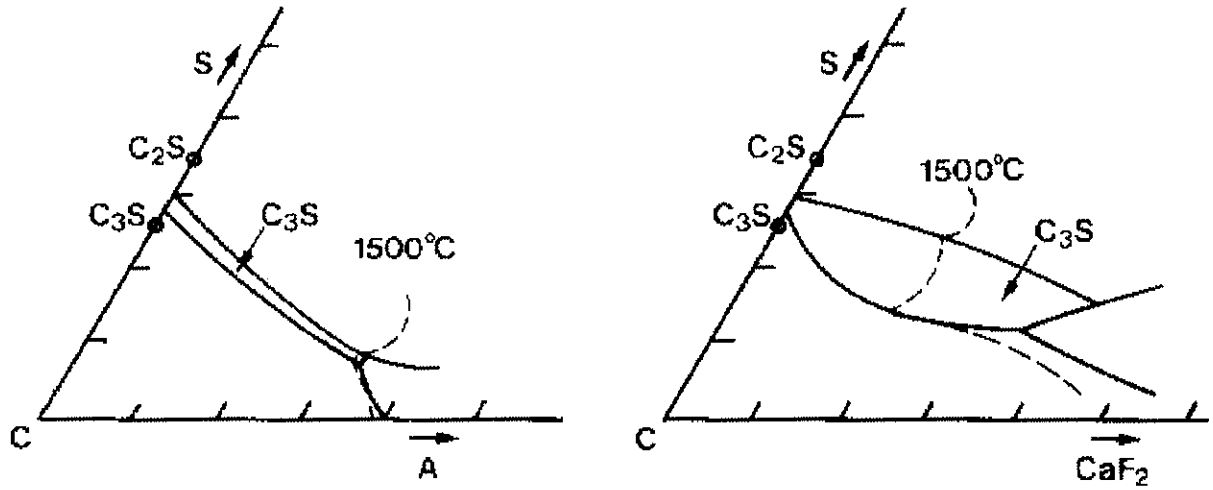

FIGURA 18 – Partes dos diagramas de fases $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ e $CaO-SiO_2-CaF_2$, mostrando a diferença de amplitude do campo do C_3S (Fonte: SARKAR et al., 1980).

BLANCO-VARELLA et al.(1984) verificaram em seus experimentos que a presença de fluorita na farinha estimula a decomposição da gehlenita ($Ca_2Al_2SiO_7$), uma fase intermediária do processo de formação do clínquer portland, antecipando a formação da alita e gerando também a fase $C_{11}A_7.CaF_2$.

Em experimentos desenvolvidos por SHEN WEI & FENG MINGFREN (1986) verificou-se que a concentração dos íons F^- se dá preferencialmente na alita, secundariamente na belita e mais raramente, na fase intersticial do clínquer. Ainda segundo esses autores, a formação de C_3A é inibida em presença de CaF_2, sendo substituída pela fase $C_{11}A_7.CaF_2$, restando uma maior quantidade de cal livre disponível para a formação de alita.

INLACH (1974) desenvolveu estudos que comprovaram a presença de $C_{11}A_7.CaF_2$ em clínqueres queimados a temperaturas inferiores a 1320°C ou resfriados lentamente no intervalo de temperatura entre 1340°C - 1260°C, contendo, no mínimo 0,5% de fluoreto. Contudo, esses autores observaram que clínqueres mineralizados com flúor queimados a 1350°C - 1450°C não mais apresentavam essa fase mineralógica. MILLER, 1976 (in BHATTY, 1995) verificou que a temperaturas mais baixas forma-se o fluoraluminato $C_{11}A_7.CaF_2$, que se decompõe em C_3A e fluoreto de cálcio a temperaturas mais elevadas, sendo então, incorporados nos silicatos, especialmente na alita, gerando a formação de fluorsilicatos estáveis. Quando em excesso, contudo, o flúor provoca a decomposição da alita (BHATTY, 1995).

GARTNER, (1980 in BHATTY, 1995) notou também em suas pesquisas a formação de fluoretos alcalinos (NaF e KF) em presença de elevados conteúdos de álcalis; esses fluoretos são voláteis (pontos de ebulição de 1700°C e 1500°C, respectivamente), podendo sair com os gases do forno. Entretanto, SPRUNG & SEEBACH (1968) observou que de 88% a 98% dos fluoretos são incorporados ao clínquer e apenas uma pequena fração é conduzida pelos gases e pó do forno, provavelmente como CaF_2. WEISWEILER & DALLIBOR (1992) observaram a mesma tendência, ou seja, embora os íons fluoreto formem ciclos de vaporização e condensação no interior do forno, o fato é que são quase que totalmente incorporados ao clínquer portland. As emissões de fluoreto normalmente são muito baixas (0,009 - 1,42mg/Nm^3), não dependendo necessariamente do teor de fluoreto, mas principalmente da eficiência dos precipitadores (SPRUNG & SEEBACH, 1968).

Para determinar a eficiência do fluoreto em farinhas de clínquer contendo, além dos óxidos principais, outros elementos eventuais como o MgO e o SO_3, KLEMM & JAWED (1980) obtiveram o comportamento mostrado na *Figura 19*.

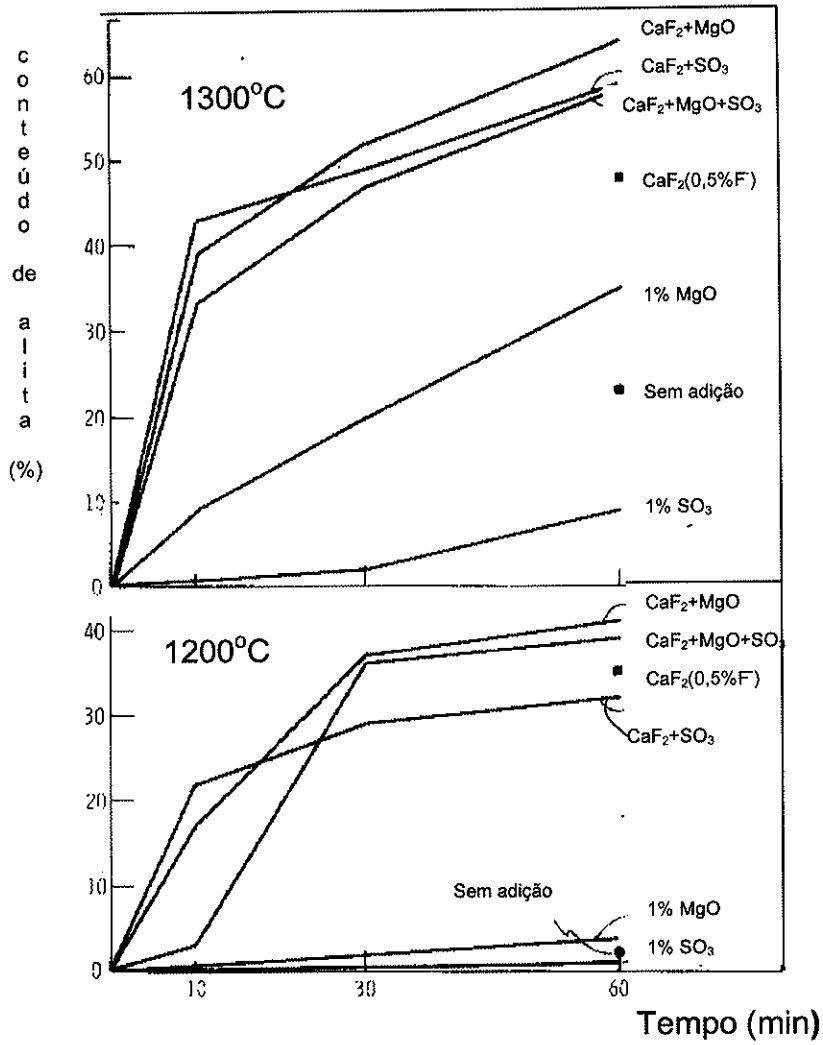

FIGURA 19 – Conteúdo de C_3S em função do tempo de queima e da composição química (KLEMM & JAWED, 1980)

Em ausência de aditivo mineralizante, praticamente não se forma C_3S a 1200°C, produzindo-se pouco C_3S a 1300°C (KLEMM & JAWED, 1980). A adição de óxidos menores à farinha não mineralizada produz dois efeitos distintos: o MgO funciona como um fundente, reduzindo a temperatura de formação da fase líquida e elevando significativamente a formação do C_3S a 1300°C. Por outro lado, a adição de K_2SO_4 reduz a taxa de formação do C_3S para um valor inferior ao de uma farinha pura (KLEMM & JAWED, 1980). Esses autores verificaram ainda que a mineralização com CaF_2 (0,5% de F^-) acelera significativamente a reação de clinquerização, permitindo a rápida formação de C_3S a 1200°C, temperatura esta

bem inferior ao intervalo usual de estabilidade desta fase (1300°C a 1800°C).

A formação da alita a partir da belita e cal livre em clínqueres mineralizados ocorre, segundo BORGHOLM (1996), por volta de 1170°C, sob condições de equilíbrio em laboratório, sendo que na prática industrial essa temperatura é de cerca de 1350°C. Essa diferença ocorre devido às heterogeneidades normais do processo industrial, considerando-se o volume de material processado (centenas ou milhares de toneladas por dia), mas é cerca de 125° a 150°C inferior a temperaturas de queima de clínqueres não mineralizados.

AKSTINAT & ROTT (1988) mostraram que os fluoretos não proporcionam efeitos adversos ao processo de fabricação do clínquer e nem o ciclo de volatilização do flúor causa problemas como o desenvolvimento de anéis de colagem, uma vez que se encontra em quantidades muito pequenas. Experimentos recentes mostram, entretanto, que o uso de componentes contendo fluoretos pode ocasionalmente provocar entupimentos no forno.

GARTNER (1980, in BHATTY, 1995) observou que a presença de fluoretos acima de 0,5% pode provocar tanto problemas operacionais como de controle de qualidade, que em certas circunstâncias podem ser controlados através da adição de P_2O_5. GOSWAMI et al. (1991), BOLIO-ARCEO & GLASSER (1990) e GILIOLI et al. (1979) destacaram a formação de spurrita ($2C_2S.CaCO_3$) e flúor-ellestadita [Ca(SiO)(SO)(OH,F)] que geram depósitos nas paredes do forno. Porém, as baixas temperaturas de queima resultantes com o uso de F^- controlam o ciclo dos álcalis e reduzem os depósitos de sulfatos alcalinos no forno.

A influência do flúor na reologia do cimento é muitas vezes contraditória entre os autores, devendo este fato estar

relacionado principalmente à temperatura final de queima, ao conteúdo de flúor adicionado, à forma mineralógica do flúor adicionado e também à associação deste elemento com outros componentes mineralizantes.

ODLER & ABDUL-MAULA (1980c) e SHANBA WANG & ZHONGHIL ZHOW (1992) verificaram que a presença de F^- retarda a taxa de hidratação do cimento, alterando também as propriedades intrínsecas aos produtos de hidratação, resultando em decréscimo da resistência à compressão. Esses autores notaram a geração de belita γ no clínquer, sendo esta uma fase praticamente inerte no processo de hidratação do clínquer portland e, portanto, indesejada. Também a alita, segundo estes pesquisadores, apresenta retardo de sua atividade hidráulica em clínqueres mineralizados com fluorita.

TANAKA et al. (apud SHEN WEI & FENG MINGFREN, 1986) ao estudar o sistema $CaO.SiO_2.CaF_2$ mostrou que a baixa reatividade do C_3S contendo flúor se deve ao efeito da fase $Ca_{12}Si_4O_{19}F_2$, formada particularmente em condições lentas de resfriamento. Esta fase mineralógica, normalmente intermediária, apresenta baixa atividade hidráulica, estando presente normalmente junto à alita, ou ao redor dela. XIANGTAI (1980, in SHEN WEI & FENG MINGFREN, 1996) observou que a formação desta fase - o $Ca_{12}Si_4O_{19}F_2$ - pode ser inibida com a adição de teores superiores a 1,35% de $CaSO_4$ ao sistema.

SHANBA WANG & ZHONGHIL ZHOW (1992), por sua vez, credita a redução da taxa de hidratação da alita às primeiras idades à presença de íons F^- na estrutura cristalina da alita, que proporciona uma melhor simetria do tetraedro SiO_4 no cristal.

Nos experimentos desenvolvidos utilizando-se o mineral flogopita $[KMg_3(Si_3AlO_{10})(FOH)_2]$ como fonte de F^-, GOSWAMI et al. (1992) verificaram, além da elevação do conteúdo de alita em detrimento

de belita e cal livre, a elevação do tempo de pega e das resistências mecânicas iniciais do cimento. Observou ainda que o efeito do fluoreto adicionado sob a forma de silicato é mais eficaz, se comparado a outras fontes de flúor, como a fluorita (CaF_2). Para esse autor, o teor limite de F^- é de 0,25%, que é considerado o teor ótimo para clínqueres normais.

MOIR (1982), verificou também em seus experimentos que a adição de 0,5% de CaF_2 à farinha proporciona uma redução considerável do conteúdo de C_3A no clínquer (de 7% previsto pelos cálculos potenciais de BOGUE para 2% determinados na prática). Isto foi atribuído pelo autor como devido à solução sólida dos íons Ca^{2+} e Al^{3+} na alita, propiciando não apenas a redução do teor de C_3A como também , por conseqüência, a elevação do teor de alita.

SHEN WEI & FENG MINGFREN (1986) verificaram que o aumento do conteúdo de F^- proporciona a formação de cristais de alita mais perfeitos, alongados e com dimensões médias menores, além de reduzir o conteúdo de belita, tornando esses cristais mais digitados (instáveis). Nos estudos de KRAPLIYA (1982, in SHEN WEI & FENG MINGFREN, 1986) verificou-se que a evolução do calor de hidratação a um dia em clínqueres com cristais pequenos e mal formados de alita, é cerca de 50% maior se comparada a de um clínquer com alitas desenvolvidas e bem cristalizadas. Além disso, verificou que a reatividade do cristal de alita com tamanho médio de 15μm é maior que a daquele com 40μm e que quanto mais alongado o cristal, maior sua reatividade.

Na *Figura 20*, extraída de MOIR & GLASSER (1992), os autores mostram a relação entre o conteúdo de F^- no clínquer, o desenvolvimento das resistências mecânicas e o tempo de pega a 20°C, sendo obtido um valor ótimo de 0,2% de F^- para um valor máximo de resistência mecânica. No tocante ao tempo de pega, o

mesmo é prolongado em 40min a cada 0,1% de F^- no intervalo entre 0,05% e 0,4% de F^-.

YE QING et al. (1992) verificaram que o aumento da solubilidade do F^- no interior dos cristais de alita proporciona alterações da estabilidade dos tipos polimórficos desse mineral, variando da forma T_1 (C_3S puro) para T_2 (0,5% de CaF_2) → T_3 (1,0% de CaF_2) → M_2 (1,5% de CaF_2) → R (2,0% de CaF_2 na alita). Desta forma, o F^- age como estabilizador das fases polimórficas da alita de mais alta temperatura.

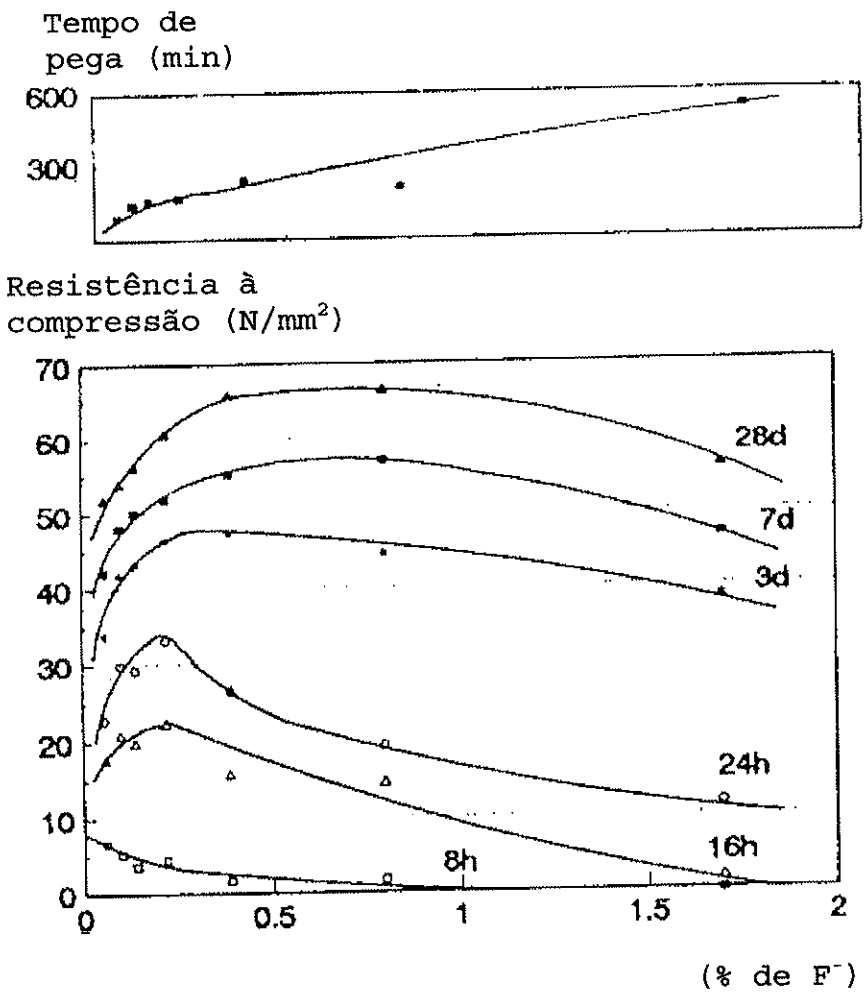

FIGURA 20 – Influência do conteúdo de flúor no desenvolvimento do tempo de pega e da resistência mecânica do cimento (MOIR & GLASSER, 1992).

De acordo com ALDOUS (1983) e SHAME et al. (apud BHATTY, 1995), a presença de F^- e Al propicia a formação da forma mineralógica romboédrica da alita, simetria esta associada à melhora das propriedades hidráulicas do cimento.

A adição de fluorita ou de resíduos que contenham flúor na farinha de clínquer é efetuada especialmente no caso da fabricação de cimento branco, cujas farinhas são mais difíceis de queimar e também na fabricação de um tipo específico de cimento não produzido no Brasil denominado comercialmente de "Cimento de Pega Regulada", no qual o mineral C_3A é substituído por um membro da série $C_{12}A_7$ - $C_{11}A_7CaF$ (INLACH, 1974).

5.8 Mineralização com F^- e SO_3^-

Os primeiros pesquisadores que trabalharam com fluoretos e com sulfatos como mineralizantes concluíram que esses elementos não melhoravam a atividade hidráulica do cimento, apresentando efeito adverso ao produto, levando a um aumento do tempo de pega e a uma redução das resistências mecânicas iniciais (MOIR, 1982). WELSH & GUTT (1960) relataram que os íons SO_4^{2-} e Ca^{2+} em solução sólida no C_3S prejudicam sua hidraulicidade.

Contudo, em trabalhos visando ao desenvolvimento de um novo tipo de cimento com características expansivas, pesquisadores da *Blue Circle Industries PLC* descobriram, por volta de 1971, que a combinação dos mineralizantes fluoreto e sulfato poderia ser utilizada na produção do clínquer portland, elevando sensivelmente suas características hidráulicas (MOIR, 1982). Durante o desenvolvimento deste cimento, observou-se que a adição de fluoreto à matéria-prima proporcionava durante o processo de queima a desestabilização da belita, resultando em um clínquer mais homogêneo, com mais alita, sendo que os

eventuais cristais de cal livre residual encontravam-se preferencialmente dispersos na fase intersticial. Esses cimentos mineralizados com fluoreto apresentavam propriedades expansivas insatisfatórias, porém com resistências mecânicas excepcionais aos 28 dias. Novas modificações na farinha, principalmente a introdução de teores controlados de álcalis, propiciaram a fabricação de cimentos com resistências mecânicas iniciais e finais elevadas (MOIR, 1982).

Muitos dos recentes trabalhos sobre o uso de fluoretos como mineralizantes envolvem a combinação do CaF_2 e $CaSO_4$ (MOIR & GLASSER, 1992; SHEN WEI & FENG MINGFREN, 1986; BLANCO-VARELA, 1986). Especialmente na China, onde o número de fornos verticais é muito elevado - esse tipo de forno é de baixa produtividade, gerando clínqueres de qualidade também inferior, comparativamente aos modernos fornos horizontais com pré-aquecedores e pré-calcinadores - esta combinação é bastante empregada, trazendo melhoras não apenas ao processo operacional do forno, como também à qualidade do cimento.

SINGH et al. (1997) comentam também que muitos resíduos industriais contendo íons mineralizantes são empregados como, por exemplo, o fosfogesso, fluorgesso, fluoretos de silício, entre outros (ODLER & ABDUL-MAULA, 1980c e SKALNY et al. (apud SINGH et al., 1997)).

MOIR & GLASSER (1992) observaram que a combinação F^- e SO_4^{-2} é muito mais eficiente no processo de clinquerização do que o uso isolado de F^-, sendo que os ganhos obtidos com as resistências mecânicas podem ser alcançados para todas as idades. Da mesma forma, RAINA & JANAKIRAMAN (1998) observaram que a adição em separado de SO_3 ou F^- melhora consideravelmente a queima do clínquer, porém, quando adicionados em conjunto, os benefícios são ainda maiores.

Inúmeros outros pesquisadores (BLANCO-VARELA & VAZQUÉZ, 1981; MOIR, 1983; BLANCO-VARELA 1986; HUMPOLA, 1989 e GIMENEZ et al., 1991) também publicaram suas experiências positivas com a combinação CaF_2 + $CaSO_4$. Em geral, esses autores verificaram que a maior eficiência do F^- é obtida quando os teores de F^-, SO_3 e álcalis são controlados e os valores de FSC e MA na farinha são ajustados de tal forma a se obter um máximo conteúdo de alita no clínquer.

LI PEIQUAN et al. (1992) listaram em sua publicação os seguintes benefícios obtidos com o uso dos mineralizantes $CaSO_4$ e CaF_2 na fabricação do clínquer portland:

- aumento considerável da resistência mecânica dos cimentos resultantes, em todas as idades;

- elevação da produção de clínquer em 5 a 15%; e

- redução do consumo de carvão em 5 a 15%.

SARKAR et al. (1980); GILIOLI et al. (1979); KLEMM & JAWED (1980) e DAMAO TONG & ZONGSHOW LIN (1986) observaram redução na temperatura de clinquerização em até 200°C, proporcionada pela elevação da taxa de formação da alita com o uso de CaF_2 e $CaSO_4$.

LU ZHONGYUAN et al. (1992) verificaram que o uso desses mineralizantes proporciona um aquecimento mais rápido da farinha, elevando sua reatividade, de tal forma que as etapas de desidratação da argila, descarbonatação do calcário, reações de estado sólido, surgimento da fase líquida e formação dos minerais do clínquer ocorram quase que simultaneamente.

Estudando as transformações mineralógicas proporcionadas com o uso desses mineralizantes durante o processo de clinquerização, esses autores observaram a formação do $3C_2S.3CS^{-}.CaF_2$ por volta de 900°C e do $2C_2S.CS^{-}$, a 1054°C, desaparecendo essas duas fases a 1100°C. Posteriormente, forma-se, então, o $C_{11}A_7.CaF_2$, que se decompõe a temperaturas superiores a 1297°C, proporcionando a elevação do conteúdo de alita (LI PEIQUAN et al., 1992). Esta fase intermediária, o $C_{11}A_7.CaF_2$, se forma e se decompõe em um intervalo de temperatura relativamente restrito, devido possivelmente à remoção dos íons fluoreto da fase intersticial pela alita (KLEMM & JAWED, 1980). No processo industrial a presença de $C_{11}A_7.CaF_2$ não foi detectada a temperaturas superiores a 1350°C.

MOIR (1982) relata a eficácia do par mineralizante CaF_2 e $CaSO_4$ na redução da temperatura de queima e aumento do conteúdo de alita, ressaltando a possibilidade de se elevar em até três vezes as resistências mecânicas do cimento mineralizado comparativamente ao cimento comum, através da moagem fina dos clínqueres. Para esse autor, o teor ótimo de flúor foi determinado em 0,25%, podendo haver comprometimento da qualidade do produto se o teor exceder a esse limite.

Na prática, a adição de sulfato à farinha é limitada pelo teor máximo de SO_3 no cimento e pelos aspectos inerentes ao processo, como a formação de incrustações no forno ou no pré-aquecedor (MOIR, 1982).

O efeito benéfico do fluoreto na composição da farinha ocorre devido à redução da temperatura inicial de formação da fase líquida, além da formação de fases intermediárias, cuja decomposição gera os componentes do clínquer portland (GILIOLI et al., 1979 e GUTT et al., apud MOIR, 1982). De forma similar,

a ação mineralizante do sulfato pode ser atribuída ao aumento da quantidade de fase líquida e na formação de uma fase sílico-sulfática intermediária (MOIR et al., 1982).

Em laboratório, MOIR et al. (1982) observaram que os melhores resultados foram obtidos com a adição de 0,5% de CaF_2 e 6,0% de $CaSO_4.2H_2O$. Estes autores não utilizaram gesso na moagem do cimento com o clínquer mineralizado, dada a presença de langbeinita cálcica ($K_2Ca_2(SO_4)_3$), suficientemente solúvel para controlar a pega do cimento. A langbeinita cálcica apresenta ainda o efeito positivo, de não sofrer os efeitos nocivos causados pela temperatura de moagem, fato que ocorre com a gipsita, a qual com o excesso de calor da moagem pode se converter em bassanita. Em larga escala, contudo, esses valores devem ser revistos, levando-se em consideração aspectos inerentes ao processo industrial, como os diferentes níveis de retenção de voláteis e o grau de retorno de pó no forno, entre outros.

BORGHOLM (1996) comenta que a mineralização de clínquer em escala industrial se dá com teores de F^- em torno de 0,25% enquanto que o teor de SO_3 depende do conteúdo de álcalis presente no clínquer. Normalmente a adição de SO_3 é de 2,5% para o caso de clínquer mineralizado. A utilização de resíduos contento flúor ao invés da adição do mineral fluorita pode proporcionar economia considerável. Da mesma forma, a queima de combustíveis contendo teores elevados de SO_3, como o coque de petróleo, pode suprir praticamente toda a necessidade desse composto químico na mineralização do clínquer.

Outras vantagens citadas por BORGHOLM & JØNS (1997) são a redução da circulação interna de materiais voláteis no forno, a maior reatividade e a menor resistência à moagem do clínquer mineralizado, comparativamente aos clínqueres convencionais.

Existe, contudo, segundo esses autores, um custo: um maior número de fatores químicos deve ser controlado e o benefício total da mineralização raramente é obtido sem alguns ajustes mecânicos na fábrica.

YE QING et al. (1992) verificaram que o limite de solubilidade dos íons F^- nos cristais de alita é de 1,5%, e o dos íons S^-, de 2,2%, sendo estes limites interdependentes. A incorporação de CaF_2 e $CaSO_4$ no clínquer reduz a viscosidade da fase líquida, provocando a extensão da forma dos cristais de alita ao longo do plano cristalográfico (0001) - aumento da extensão do eixo c, sem alterações nas direções a e b - de tal forma que o cristal fique achatado (alongamento do cristal no eixo c).

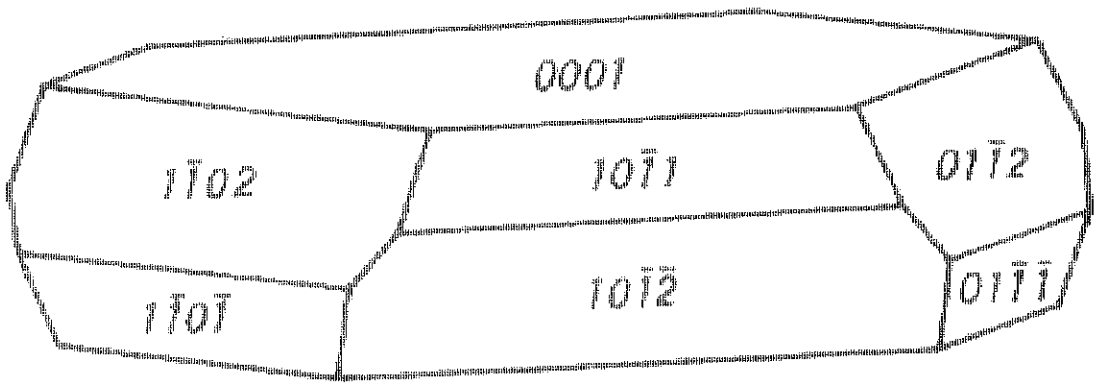

FIGURA 21 – Cristal de alita (extraído de MAKI, 1986)

O CaF_2 influi significativamente na forma polimórfica da alita, ao passo que o SO_3 não afeta as alterações polimórficas deste mineral (YE QING et al., 1992 e SHANBA WANG & ZHONGHIL ZHOW, 1992). Nos estudos desenvolvidos por SHANBA WANG & ZHONGHIL ZHOW (1992), verificou-se que a transformação da alita de triclínica para rômbica pode ser obtida com a elevação do conteúdo de F^- em solução sólida na alita, tanto no caso em que se utiliza F^- puro como $F^- + SO_3$.

ALDOUS (1983) observou em ensaios de laboratório que a alita romboédrica reage mais rapidamente com água nos primeiros 28 dias de hidratação comparativamente às formas triclínicas e monoclínicas da alita, contribuindo para o aumento da resistência mecânica às idades iniciais, até 28 dias.

SHEN WEI & FENG MINGFREN (1986) verificou que em clínqueres queimados a 1360°C com cerca de 0,9% de F^-, aproximadamente 80% desse F^- se fixa nos silicatos e o restante, na fase intersticial. Esse autor observou também a ação dos íons fluoreto na estabilização do C_3S, quando associado a teores adequados de SO_4^{2-}, reduzindo o efeito adverso do fluoreto na reatividade hidráulica às primeiras idades. O $CaSO_4$ e o CaF_2 formam um conjunto de soluções sólidas na belita, proporcionando a ampliação dos campos de estabilidade das formas polimórficas α e α' em temperaturas mais baixas (MOIR & GLASSER, 1992).

Durante a mineralização do clínquer, a estrutura cristalina da alita é expandida em decorrência da substituição de óxidos SiO_2 por Al_2O_3 (até 1,5%) e SO_3 (até 0,5%), deixando essas estruturas mais "espaçosas" e vulneráveis à reação química com água (BORGHOLM, 1996). O SiO_2 substituído no cristal é então liberado para formação de maior quantidade de alita e belita, em detrimento de C_3S.

BORGHOLM et al. (1995) afirmam que a mineralização do clínquer com flúor e sulfato possibilita a adição de até 20% de filer calcário (pó de eletrofiltro) no cimento, sem que as resistências mecânicas sejam inferiores comparativamente às de clínqueres não mineralizados. Outra vantagem observada nesses experimentos foi a não-necessidade de adição de gesso para controlar a pega do cimento, dada a presença de sulfatos alcalinos resultantes do processo de clinquerização. Os

problemas de desidratação do gesso durante a moagem do cimento que proporcionam a geração de pegas anômalas ou o endurecimento precoce do produto (empelotamento do cimento nos sacos e estoques) (MARCIANO et al., 1997) podem, desta forma, ser evitados.

Para GLASSER (1988), um dos problemas da utilização de flúor é o fato de ser um componente potencialmente tóxico, quando excede a 0,5%-1,0%. Entretanto, teores menores podem ser perfeitamente aplicados, com resultados muito satisfatórios. Em matérias-primas que não apresentem naturalmente flúor, GLASSER (1988) sugere a introdução desse elemento ao sistema através da adição de resíduos industriais como certas escórias ou fluoretos diversos.

6 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

6.1 Introdução

A mineralização do clínquer de cimento portland com fluorita e sulfato de cálcio por cimenteiras brasileiras teve seus primeiros passos dados há cerca de três ou quatro anos atrás. Os primeiros anos não passaram de meras tentativas, sem que efetivamente se tenha obtido êxito.

De certa forma, os resultados frustrantes levaram a idéia da mineralização a ser quase descartada por completo. Entretanto, a insistência de algumas empresas nesse propósito culminou com os primeiros resultados satisfatórios em escala industrial, no início desse ano de 1999.

Incertezas também conduziram os trabalhos experimentais desenvolvidos nessa pesquisa, tendo em vista as dificuldades de obtenção de amostras de clínqueres industriais efetivamente mineralizados. O acesso a informações mais detalhadas sobre as modificações de processo impostas também foi escasso, fato perfeitamente justificado, considerando-se o montante de investimentos despendido por algumas unidades fabris pioneiras.

De qualquer forma, esses dados industriais não impediram a realização dos objetivos propostos que, em essência, são a compreensão do processo de mineralização do clínquer portland, seus benefícios e formas de avaliação de sua efetividade.

Em busca de uma exposição mais clara dos experimentos desenvolvidos, os mesmos foram subdivididos em três etapas fundamentais, assim discriminadas:

- *Etapa Experimental 1*: Estudo de amostras elaboradas em laboratório;

- *Etapa Experimental 2*: Estudo de amostras industriais supostamente mineralizadas, produzidas até 1998;

- *Etapa Experimental 3*: Estudo de amostras industriais supostamente mineralizadas, produzidas em 1999.

6.2 Instrumentação Utilizada

Apresenta-se, na seqüência, as características gerais dos instrumentos analíticos empregados no transcorrer da pesquisa, bem como uma descrição sucinta das condições de operação. Dentre os equipamentos citados, apenas a microssonda eletrônica não faz parte dos laboratórios técnicos da Associação Brasileira de Cimento Portland - ABCP, pertencendo ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

Fotomicroscópio Zeiss, modelo III com sistema óptico triplo que possibilita ampliações entre 62,5 e 1000 vezes;

Microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL, modelo JSM T300, com ampliação máxima de 200.000 vezes e resolução de 6nm. Foram utilizados detectores para elétrons secundários;

Forno mufla de alta temperatura, marca Netzsch, modelo 417/1, com temperatura máxima de 1700°C, utilizado nas queimas a 1350°C, 1400°C e 1450°C (etapa experimental 1);

Estufa Fanen com temperatura controlável, modelo 315 SE, utilizada para a preparação de cimentos experimentais. A

temperatura de secagem dos grânulos de clínquer foi de 100°C e a do gesso, 60°C;

Difratômetro de raios X, marca Rigaku, modelo Geigerflex, equipado com goniômetro de varredura horizontal e tubo de cobre (Cu) de 1,5kW de potência. O método utilizado foi o do pó, com o uso de lâminas vazadas de alumínio;

Condições analíticas:

• radiação	kα do cobre
• tensão	40kV
• corrente	20mA
• fenda receptora	0,30mm
• fenda divergente	½°
• fenda de espalhamento	½°
• velocidade de varredura do goniômetro	10°/min.
• velocidade de registro	20mm/min.
• intensidade de registro	$1x10^3$

Espectrômetro de raios X, marca Rigaku, modelo RIX 2000, equipado com goniômetro de varredura vertical e tubo de ródio (Rh) de 3kw de potência. O método utilizado foi o de pastilha fundida;

Condições analíticas:

• radiação	kα do ródio
• tensão	até 50kV
• corrente	até 50mA
• largura do feixe emissor	30mm
• detectores:	• contador de gás (argometa) • cintilador
• câmara de vácuo	2,3 - 6,7Pa
• tempo de análise	14min. (12 elementos)

Britador de mandíbulas, marca Renard, modelo BMA 125-80, utilizado para a redução dos clínqueres industriais para dimensões inferiores a 1,2mm;

Pulverizador de discos, marca Renard, modelo MSA 200, que possibilita a redução do material para dimensões inferiores a 1,2mm;

Moinho de bolas, marca Renard, modelo MBJ 400x400, com capacidade para 10kg de material. As condições de operação foram executadas segundo a norma NBR 7224/84 (ABNT, 1996b);

Homogeneizador, marca Renard, modelo MV 75 em forma de "v", com capacidade nominal para 50 litros;

Prensa para ruptura de corpos-de-prova, marca Emic, modelo MECA 20, utilizada na obtenção das resistências mecânicas aos 1, 3, 7 e 28 dias de cura;

Microssonda Eletrônica, marca JEOL, modelo Super Probe JXA - 8.600, com sistema de automação Noran Voyager. Condições de trabalho: 15kV; corrente: 2,10±0,1A; diâmetro do feixe: 5μm.

6.3 Metodologia Utilizada

As condições analíticas dos diversos equipamentos utilizados na parte experimental estão descritos no item instrumentação utilizada. No entanto, três procedimentos específicos utilizados no trabalho são descritos a seguir:

Sintetização de clínquer em laboratório: O procedimento utilizado na *etapa experimental 1* é o mesmo descrito por CENTURIONE (1993). Foram confeccionados manualmente cerca de 20

pelets por amostra, com 3g de material e 1cm de diâmetro cada. Para a trabalhabilidade do material e a obtenção de uma consistência adequada dos *pelets*, adicionou-se cerca de 20% em massa de água destilada. Posteriormente, efetuou-se a secagem desses *pelets* em estufa a 110°C, por um período mínimo de duas horas. Cerca de 15 a 20 *pelets* de cada amostra foram acondicionados em cadinhos de platina-ouro (Pt-Au: 95:5) e calcinados primeiramente a 600°C por 15min, e posteriormente, por 30min à temperatura de 1450°C. Duas amostras foram também calcinadas a 1400°C e 1350°C. Para a determinação dos teores químicos de cal livre foram efetuadas dissoluções a quente (~80°C) por 30min dos clínqueres resultantes em etileno glicol, após pulverização (todo o material é passante na peneira de malha de abertura de 44μm). Para a titulação da solução, foi utilizado HCl (0,1N em água).

Procedimento para confecção de seções polidas de clínquer: Para o estudo microscópico de clínquer, efetuado nas três etapas experimentais, procedeu-se o embutimento dos *pelets* em resinas a base de epoxi. Foram utilizadas fôrmas especiais para a elaboração dessas seções polidas e, após endurecimento da resina (cerca de 8h) procedeu-se o lixamento e polimento das seções. Foram utilizadas lixas d'água nºs 220, 320, 400 e 600 e feltro texmet. No lixamento, cada etapa (lixa) levou cerca de 5min, enquanto que o polimento foi efetuado em 20min. No processo de polimento foram utilizadas pasta de alumina (0,3μm) e propileno glicol para auxiliar no processo, enquanto que no lixamento, utilizou-se álcool comercial.

Dissolução seletiva com KOH e sacarose: esse procedimento, também utilizado nas três etapas experimentais tem por objetivo a preparação das amostras de clínquer para análise ao difratômetro de raios X. A finalidade do ensaio é a de concentrar os silicatos cálcicos, através da diluição da fase

intersticial (C_3A e C_4AF). As amostras de clínquer são pulverizadas de tal forma que 100% do material é passante na peneira de abertura de 44μm e posteriormente diluídas em solução aquosa de KOH e Sacarose (10% KOH + 10% sacarose em água) a 95°C, utilizando-se agitador magnético por 10min. A amostra filtrada apresenta o clínquer sem os componentes mineralógicos da fase intersticial.

6.4 Etapa Experimental 1

Nesta primeira etapa foram preparadas amostras de farinhas experimentais com teores crescentes de flúor e, posteriormente queimadas em forno de laboratório. Os objetivos dos experimentos desenvolvidos foram a avaliação mineralógica dos clínqueres resultantes, com ênfase nas características que definem um clínquer mineralizado. Dentre essas características, destaque para o maior conteúdo de cristais de alita, a boa combinabilidade do CaO, com conseqüente baixo teor de cal livre residual e, principalmente, a definição da presença ou não da fase polimórfica romboédrica da alita, principal objetivo da mineralização.

O uso de SO_3 nessa etapa foi descartado, tendo em vista a volatilidade desse elemento e a ausência de componentes alcalinos (Na_2O e K_2O) nas farinhas.

As amostras dos clínqueres experimentais obtidos foram avaliadas através de diversas técnicas analíticas, permitindo a escolha da técnica mais adequada para a caracterização do grau de mineralização do clínquer.

A dosagem de cinco amostras de farinha denominadas F1, F2, F3, F4 e F5 foi efetuada utilizando-se os compostos $CaCO_3$, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 e CaF_2 puros. Esse procedimento objetivou evitar a adição de outros componentes menores normalmente presentes em farinhas industriais no processo de mineralização dessas amostras (favorecendo-o ou inibindo-o).

O carbonato de cálcio precipitado (calcita) ($CaCO_3$), a areia Jundu (quartzo) - arenito Botucatu (SiO_2), a alumina (Al_2O_3) e o minério de ferro (hematita) (Fe_2O_3) apresentam pureza igual ou superior a 99%. O fluoreto de cálcio apresenta, no mínimo, 96% de CaF_2.

As cinco farinhas foram dosadas em proporções pré-determinadas, sendo as composições apresentadas na *Tabela 2*. Essas dosagens foram elaboradas de tal forma que as cinco farinhas experimentais permanecessem com os mesmos módulos químicos, evitando a influência desses fatores no desenvolvimento mineralógico do produto. Foi também desprezada a eventual influência do F^- nos módulos químicos.

TABELA 2 – Dosagem das farinhas experimentais

Farinha	Sílica Moída	Alumina	Óxido de Ferro	Calcário	CaF_2
F1	21,698g	5,379g	3,300g	122,609g	0,000g
F2	21,698g	5,379g	3,300g	121,295g	1,023g
F3	21,698g	5,379g	3,300g	119,973g	2,053g
F4	21,698g	5,379g	3,300g	118,634g	3,096g
F5	21,698g	5,379g	3,300g	117,282g	4,149g

Essas farinhas foram homogeneizadas manualmente, através da agitação do material devidamente acondicionado em sacos plásticos inflados e lacrados. Obteve-se uma homogeneização adequada das farinhas após um tempo de 30 minutos de agitação.

As composições químicas estimadas para as cinco farinhas são apresentadas na *Tabela 3*, enquanto que os dados da *Tabela 4* referem-se a essas mesmas composições, porém calculadas para perda ao fogo igual a zero.

TABELA 3 – Composição química prevista das farinhas experimentais

Composição Química	Teores (em %)				
	F1	F2	F3	F4	F5
CaO	44,88	44,90	44,93	44,95	44,98
SiO_2	14,18	14,19	14,20	14,21	14,21
Al_2O_3	3,52	3,52	3,52	3,52	3,52
Fe_2O_3	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16
F^-	0,00	0,33	0,65	0,99	1,33
PF	35,26	34,90	34,54	34,17	33,80
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
FSC	**99,0**	**99,0**	**99,0**	**99,0**	**99,0**
MS	**2,50**	**2,50**	**2,50**	**2,50**	**2,50**
MA	**1,63**	**1,63**	**1,63**	**1,63**	**1,63**

Essas farinhas foram então peletizadas manualmente, após adição de 20% em peso de água destilada, conforme CENTURIONE (1993) e

calcinada em forno de alta temperatura, estático, a 1450°C por 30 minutos. Após calcinação, as amostras foram resfriadas com o auxílio de um ventilador.

TABELA 4 – Composição química prevista das farinhas experimentais (PF = 0)

Composição Química	Teores (em %)				
	F1	F2	F3	F4	F5
CaO	69,33	68,98	68,63	68,29	67,94
SiO_2	21,91	21,80	21,69	21,58	21,47
Al_2O_3	5,43	5,40	5,38	5,35	5,32
Fe_2O_3	3,33	3,32	3,30	3,28	3,27
F^-	0,00	0,50	1,00	1,50	2,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Complementarmente, as farinhas F1 (sem flúor) e F3 foram também calcinadas nas temperaturas de 1400°C e 1350°C, objetivando a avaliação do comportamento dessas amostras quando submetidas a queima sob condições mais brandas.

A queimabilidade de uma farinha é definida pelo conteúdo de cal livre residual em clínquer, após um tratamento térmico específico (THEISEN, 1992). Quanto maior a aptidão à clinquerização de uma farinha, menor o conteúdo de cal livre remanescente após a queima experimental.

Foram efetuadas determinações dos teores de cal livre desses clínqueres experimentais utilizando-se, para tanto, o método químico de dissolução da amostra em etileno glicol (ABNT, 1989).

Os resultados dos teores de cal livre em função da temperatura de calcinação e do teor de íons fluoreto adicionados nas amostras são apresentados na *Figura 22*.

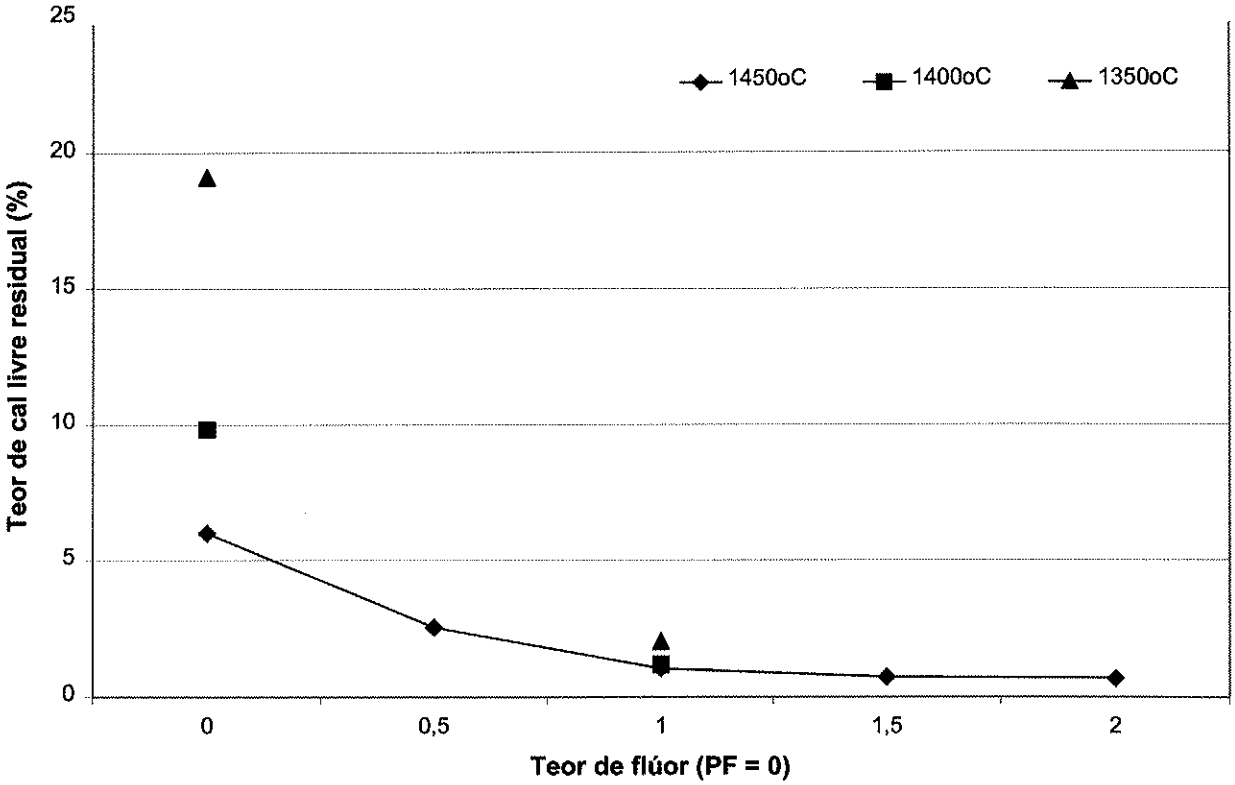

FIGURA 22 – Teores residuais de cal livre nos clínqueres experimentais em função do conteúdo de flúor e temperatura de queima

Os resultados ilustram uma queda do teor de cal livre residual em função do teor de flúor na amostra. Acima de 1,0% de F^- verifica-se que a redução do teor de cal livre é pouco significativa.

Os clínqueres calcinados foram submetidos a ensaios de determinação química por espectrometria de raios X, método quantitativo com pastilhas fundidas, com o objetivo de determinar possíveis variações composicionais desses materiais.

Os teores de flúor foram determinados em análise química via úmida por íon seletivo, sendo os resultados apresentados na *Tabela 5*.

TABELA 5 – Composição química obtida por espectrometria de raios X (PF = 0)

Composição Química	Teores (em %)				
	F1	F2	F3	F4	F5
CaO	68,37	68,55	68,34	68,65	68,72
SiO_2	21,50	21,46	21,54	21,57	21,64
Al_2O_3	5,34	5,36	5,44	5,36	5,36
Fe_2O_3	3,12	3,12	3,12	3,14	3,11
$F^{-(*)}$	0,02	0,46	0,87	1,39	1,88
SO_3	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
MgO	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
K_2O	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02
TiO_2	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04
Na_2O	0,08	0,09	0,08	0,09	0,09
SrO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
MnO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Total(**)	98,60	99,02	99,20	99,76	100,18
FSC	99,61	100,00	99,23	99,68	99,53
MS	2,54	2,53	2,52	2,54	2,56
MA	1,71	1,72	1,74	1,71	1,72

(*) os teores de F- foram determinados por eletrodo de íons seletivos

(**) Total em óxido (deve-se multiplicar o teor de F- por 0,58)

Verificou-se a presença de outros componentes secundários, porém em proporções muito baixas, que dever estar associados a impurezas eventuais das matérias-primas ou a desvios relativos ao método de caracterização química utilizado.

Para avaliação das características microestruturais e determinação da composição mineralógica, os pelets foram embutidos em resina epoxi (na forma de seções polidas) e analisados através da microscopia óptica de luz refletida.

As composições mineralógicas dos pelets F1 a F5 calcinados a 1450°C são apresentadas na *Figura 23*.

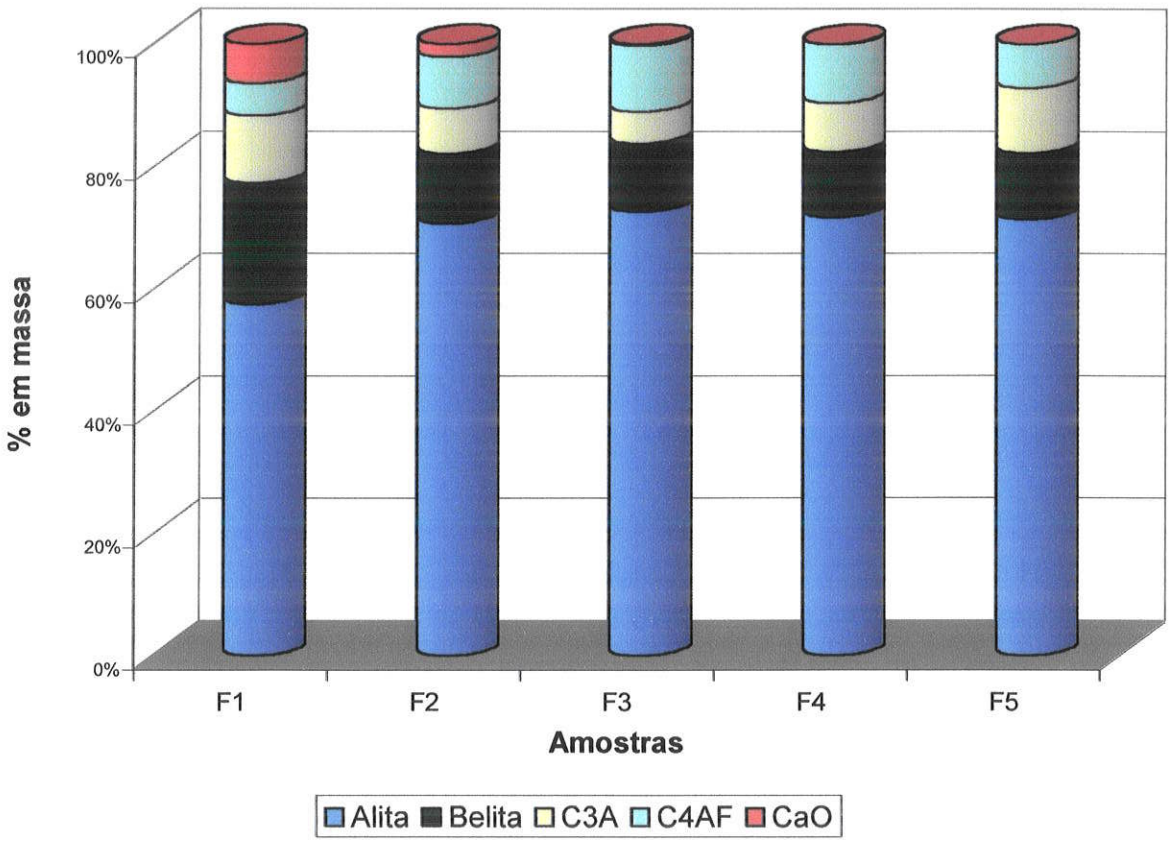

FIGURA 23 – Composição mineralógica dos clínqueres experimentais

A presença de flúor nas amostras F2 a F5 proporcionam uma elevação do conteúdo de alita em detrimento dos de belita e cal livre.

As amostras F1 e F3, queimadas a temperaturas de 1400°C e a amostra F3 calcinada a 1350°C também foram avaliadas em termos de composição mineralógica por microscopia, sendo os resultados

apresentados na *Figura 24*, juntamente com os dados dessas amostras queimadas a 1450°C.

Especificamente a amostra F1 calcinada a 1350°C não foi estudada através da técnica microscópica, tendo em vista sua total pulverização durante o resfriamento dos pelets. Esse fenômeno, que se processou em menos de um minuto, decorre da transformação polimórfica da belita "β" em "γ" e foi acompanhado por um aumento de volume desses cristais, razão da pulverização (KIHARA, & UCHIKAWA, 1986). O motivo dessa pulverização é a ausência de componentes menores na belita para a estabilização, em temperatura ambiente, da fase polimórfica β, de mais alta temperatura.

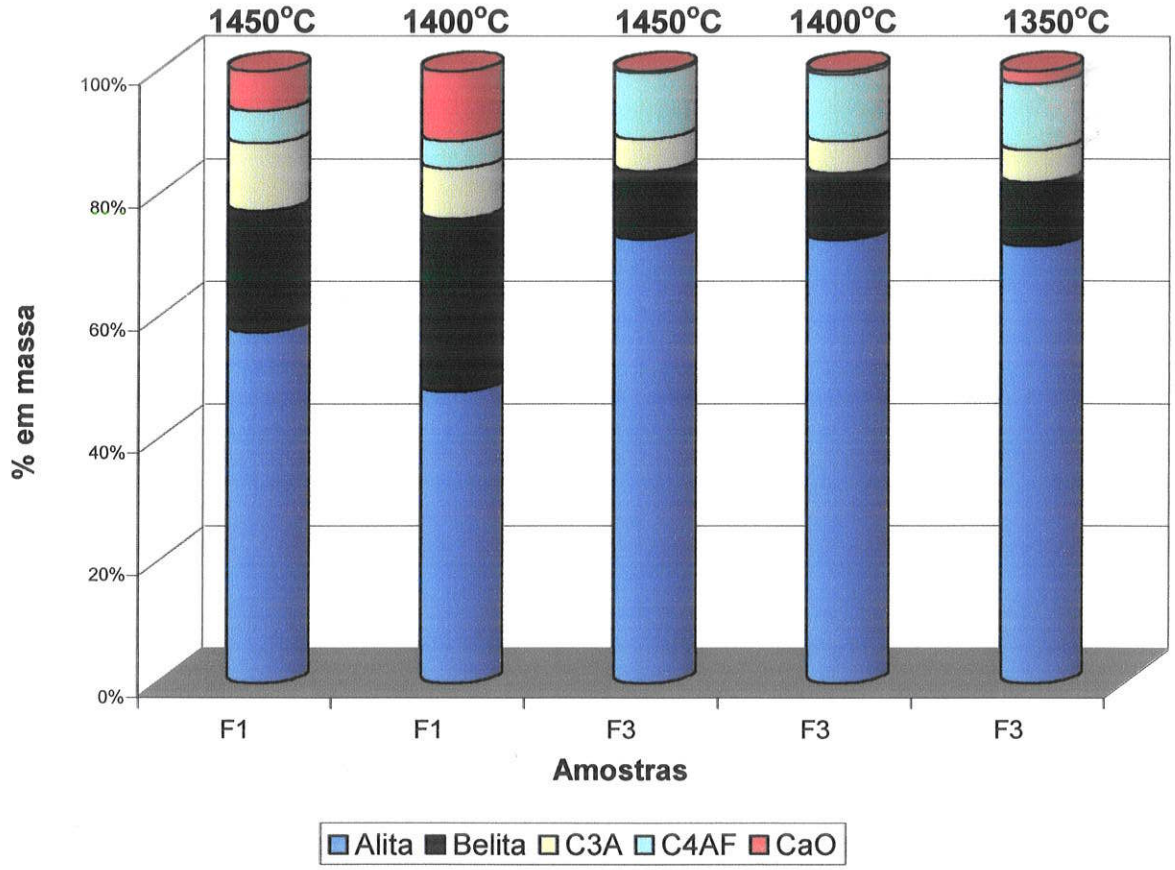

FIGURA 24 – Composição mineralógica das amostras F1 e F3 em função da temperatura de calcinação

Depreende-se desses resultados que a amostra sem flúor (F1) tem sua queimabilidade dificultada com a redução de 50°C na temperatura de queima, evidenciada pelo menor conteúdo de alita e maiores teores de belita e cal livre. Em relação à amostra contento flúor (F3), as reduções da temperatura de queima em 50°C e 100°C não resultam em prejuízo da queimabilidade. Verifica-se adicionalmente que a amostra F3 calcinada a 1350°C apresenta um conteúdo de alita maior que o da amostra F1 calcinada a uma temperatura 100°C superior.

A *Figura 25* ilustra a relação entre o diâmetro médio dos cristais de alita e o conteúdo de F^- nas amostras. A determinação do diâmetro médio dos cristais de alita foi efetuada ao microscópio óptico de luz refletida, tendo-se medido para, cada uma das amostras, 50 cristais considerados médios no campo de visão em que se encontravam.

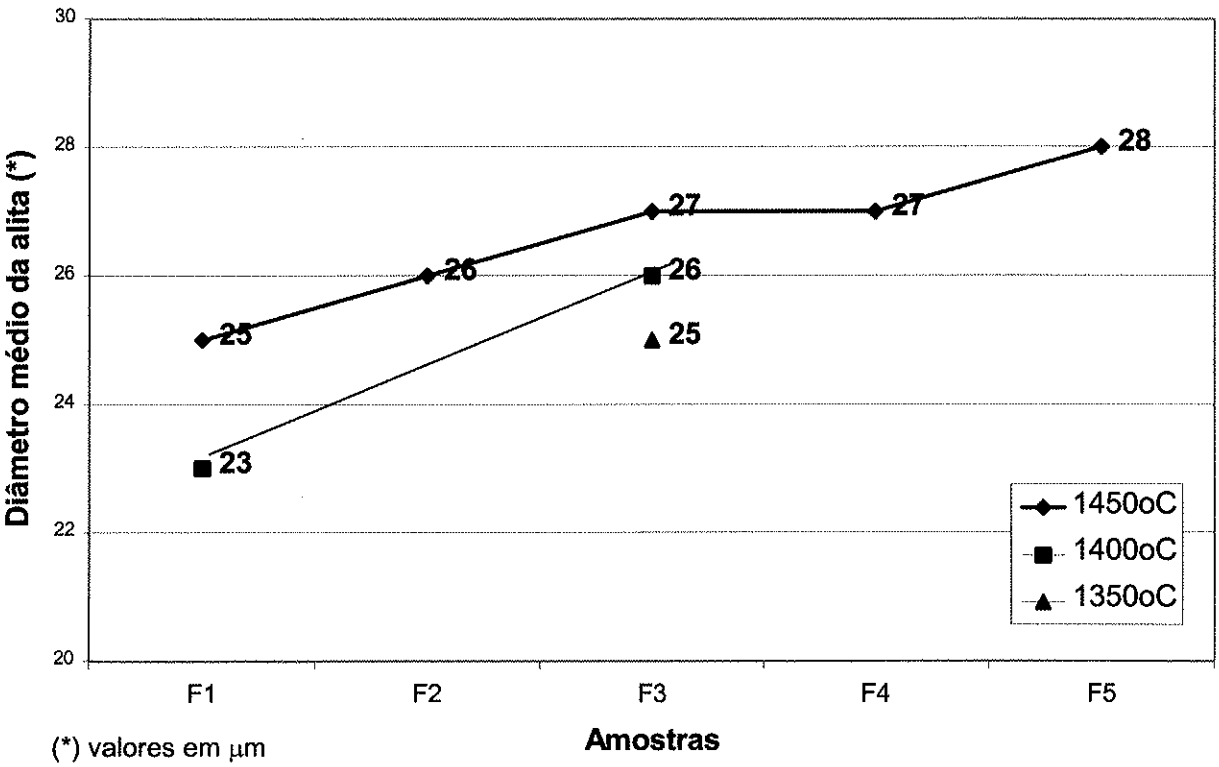

FIGURA 25 – Evolução do diâmetro médio da alita em função do teor de flúor e temperatura de calcinação

Verifica-se que o diâmetro médio dos cristais de alita se eleva, ainda que de forma pouco expressiva, com o incremento do teor de flúor no clínquer e da temperatura de calcinação. As *Figuras 26 a 33* ilustram feições das amostras F1 a F5 observadas ao microscópio óptico de luz refletida. Essas amostras foram também analisadas ao microscópio eletrônico de varredura, após metalização com ouro. As *Figuras 34 a 41* ilustram aspectos tridimensionais dessas amostras.

Analisando as *Figuras 26 a 41* fica evidente que a formação dos cristais de alita é sensivelmente favorecido pela presença de flúor nas amostras F2 a F5.

As amostras do clínqueres experimentais foram submetidas a ensaio por dissolução seletiva em solução aquosa de KOH e sacarose (10%), objetivando a eliminação dos componentes da fase intersticial (C_3A e C_4AF) e conseqüente concentração dos silicatos cálcicos (alita e belita).

Os resíduos de dissolução foram ensaiados por difratometria de raios X, tendo-se destacado as regiões dos difratogramas entre os ângulos 2θ de 30° e 33° e entre 50° e 53°, regiões do difratograma que apresentam pequenas variações das raias difratométricas da alita associadas com o polimorfismo deste mineral. Essas diferenças são basicamente:

- na região entre os ângulos 30° e 33°, ocorrem as duas principais raias da alita, sendo que a raia d=2,78Å é normalmente mais intensa que a raia d=2,75Å, fato que se inverte quando a forma da alita é romboédrica (REGOURD & GUINIER, 1974); e

- entre os ângulos 50° e 53°, ocorre um deslocamento da raia d=1,75Å para d=1,77Å com a mineralização da alita.

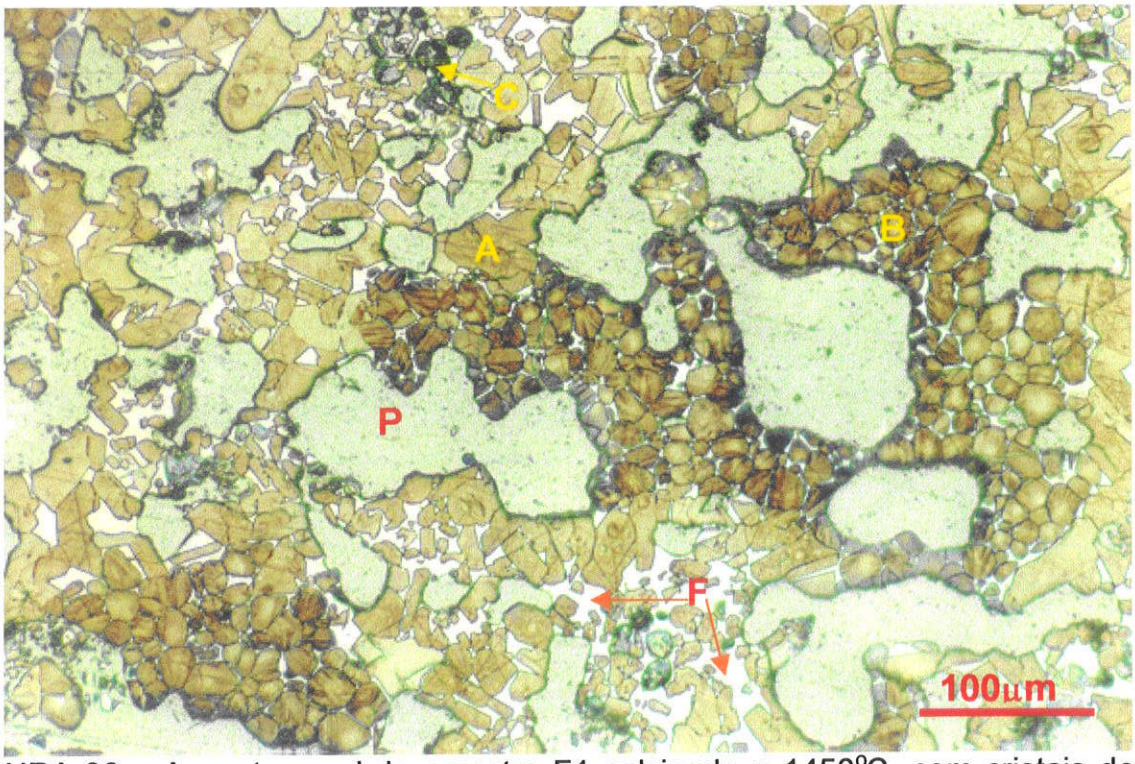

FIGURA 26 – Aspecto geral da amostra F1 calcinada a 1450°C, com cristais de alita (A), belita (B) e cal livre (C). Observam ainda fase intersticial (F) e poros (P) (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s.

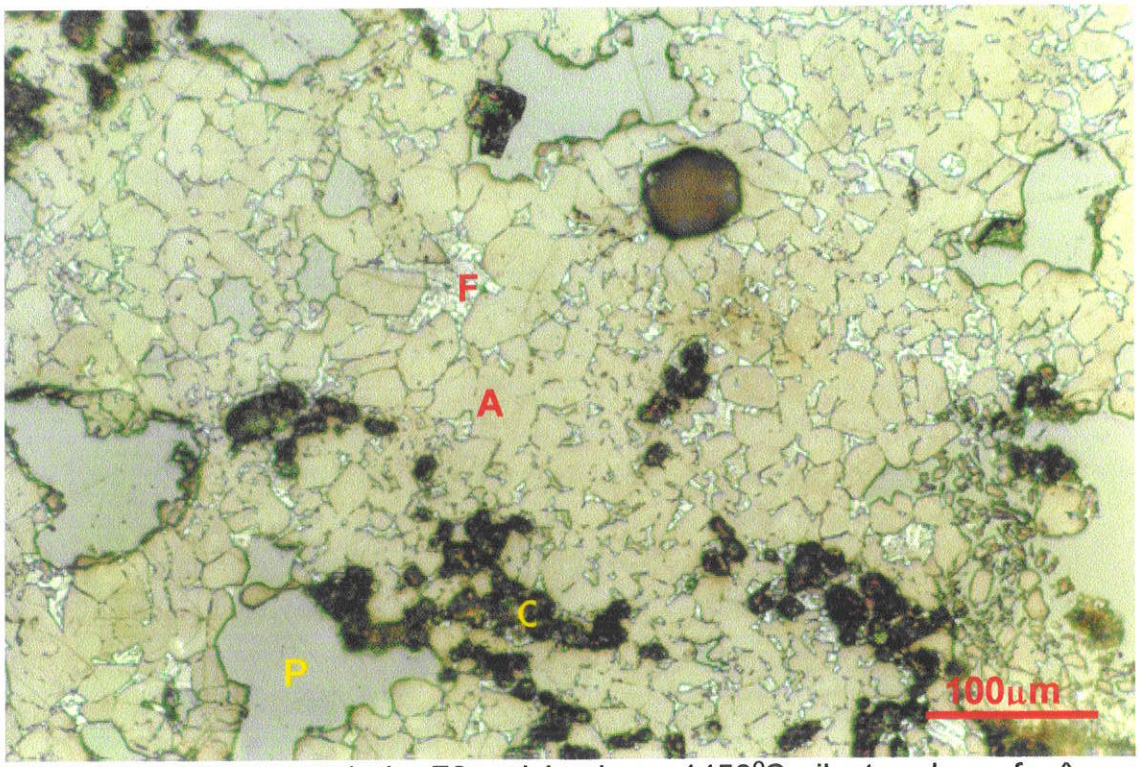

FIGURA 27 – Visão geral de F2 calcinada a 1450°C, ilustrando o fenômeno do *canibalismo* dos cristais de alita (A). P = poros; C = cal livre; F = fase intersticial (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s.

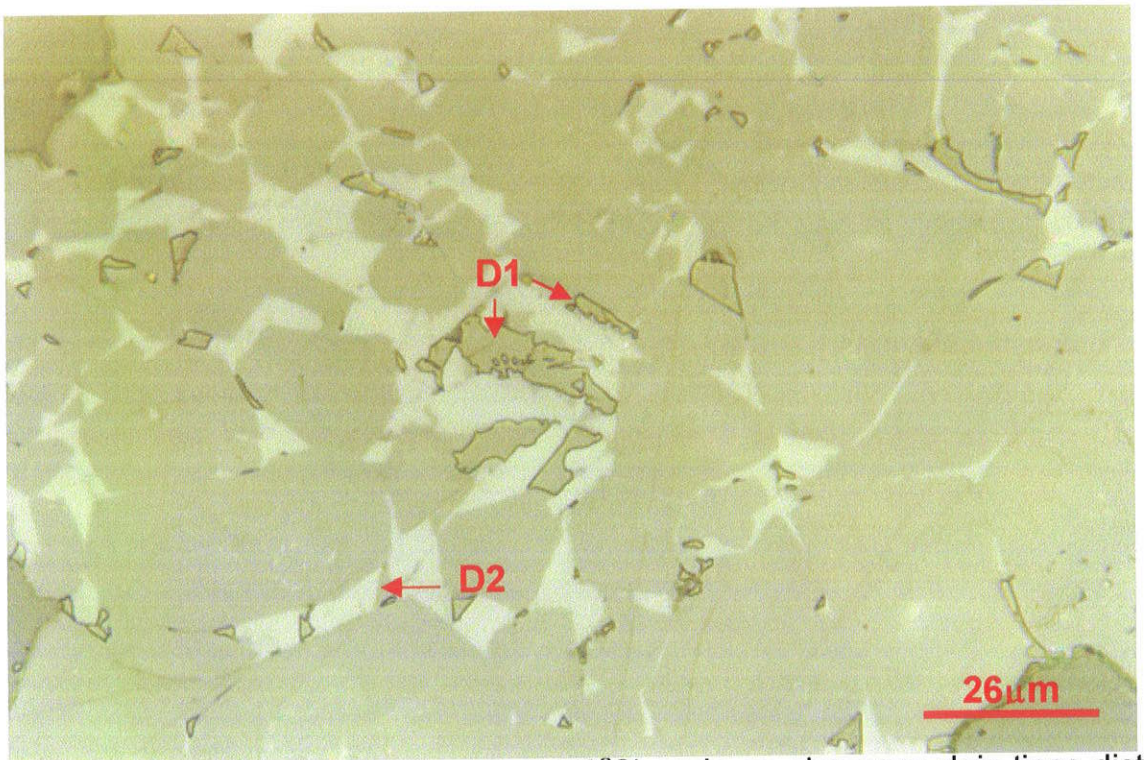

FIGURA 28 – Detalhe da amostra F3 (1450°C) onde se observam dois tipos distintos de C_3A, sendo um com reatividade maior (D1) e outro, menor (D2) (ampliação: 1000x). Ataque químico: H_2O destilada por 2s.

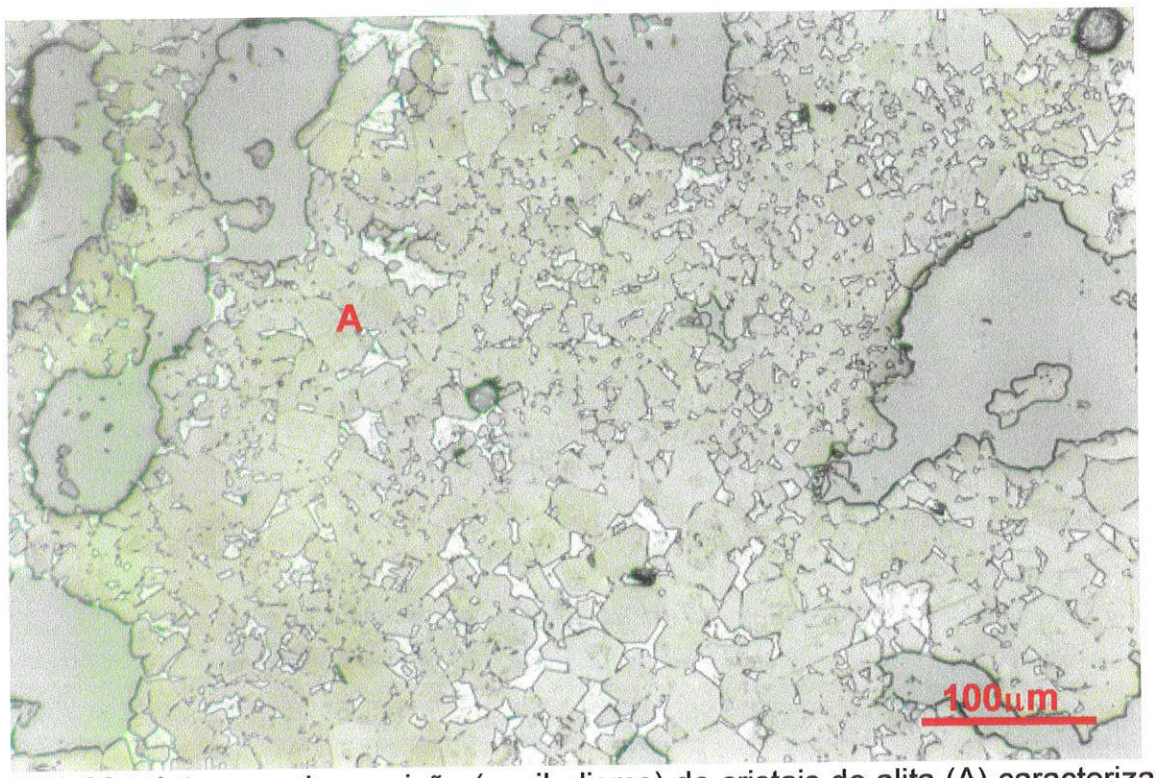

FIGURA 29 – Intensa sobreposição (canibalismo) de cristais de alita (A) caracterizando queima enérgica, provocada pela mineralização do clínquer com F^- (amostra F4, 1450°C) (aumento: 250x). Ataque químico: HNO_3 (0,1% em álcool) por 10s.

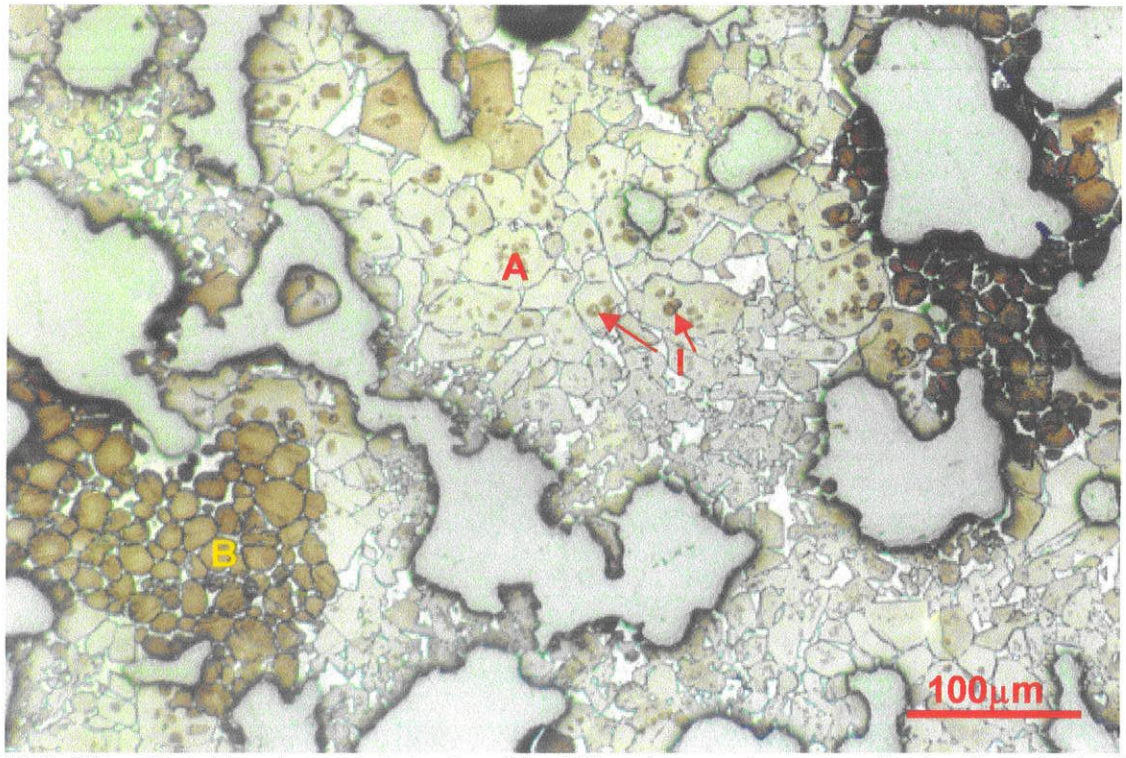

FIGURA 30 – Detalhe dos cristais de alita (A) sobrepostos, com inclusões de belita (I) na amostra F5 calcinada a 1450°C. Observam-se zonas de belita(B) (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 4s.

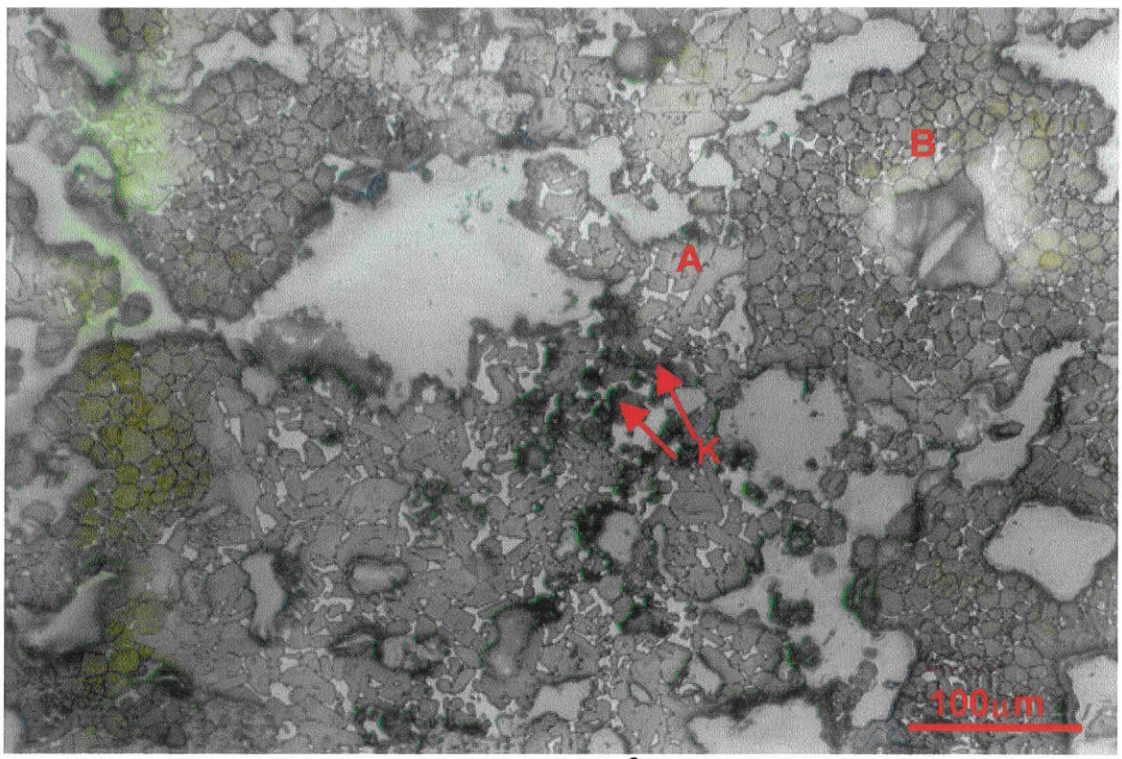

FIGURA 31 – Amostra F1 calcinada a 1400°C, com destaque para a ocorrência freqüente de zonas de belita (B) e cristais de cal livre (K). Observam-se cristais de alita (A) (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 4s.

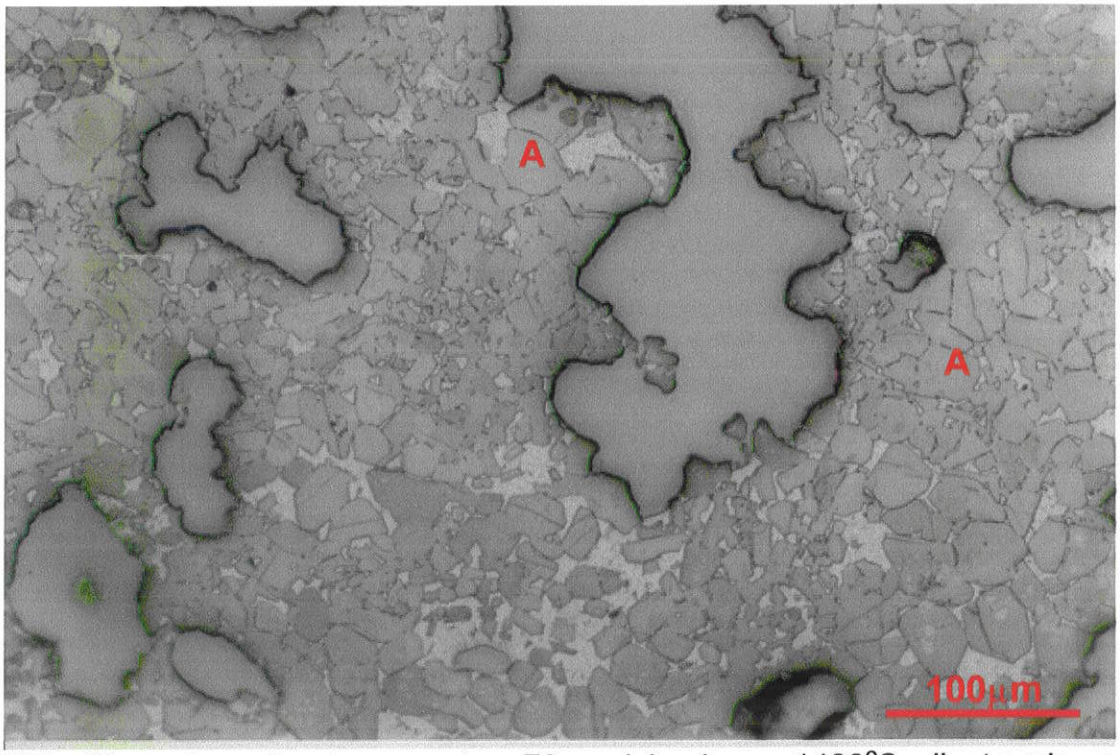

FIGURA 32 – Aspecto da amostra F3, calcinada a 1400°C, ilustrando a boa queimabilidade do clínquer, com elevado conteúdo de alita (A). (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 4s.

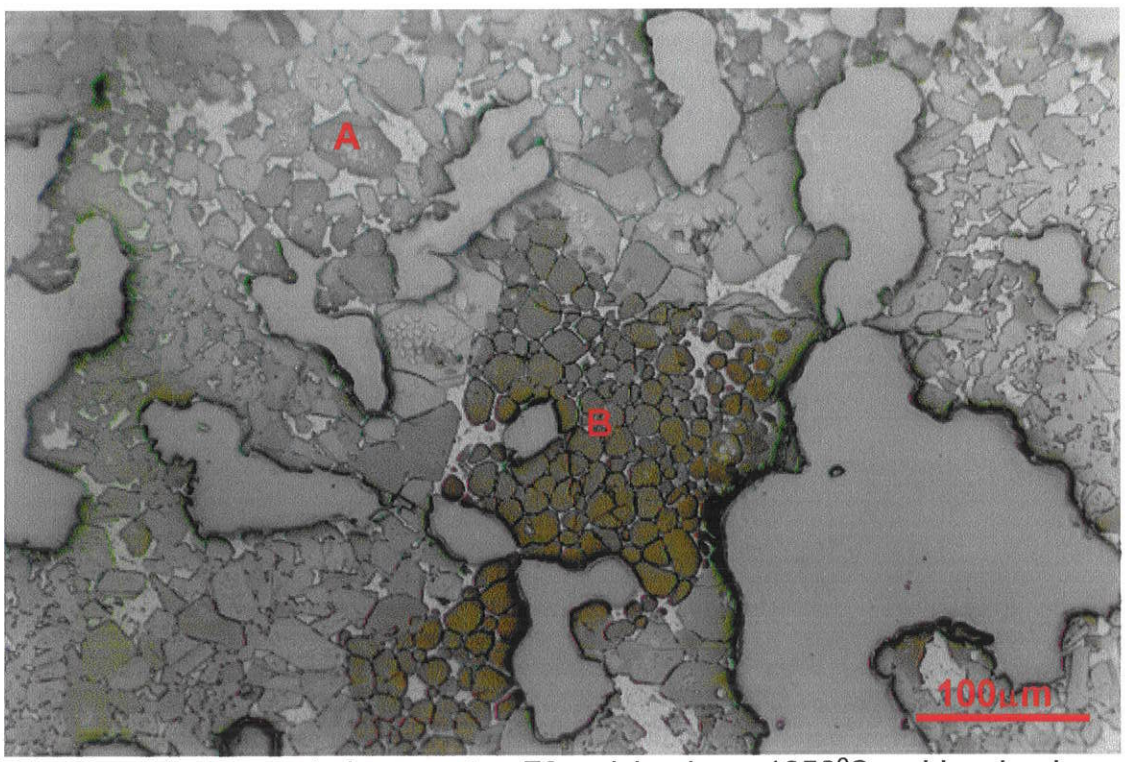

FIGURA 33 – Visão geral da amostra F3 calcinada a 1350°C evidenciando a boa queimabilidade, apesar da temperatura de queima mais baixa. Observam-se cristais de alita (A) e belita (B) (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 4s.

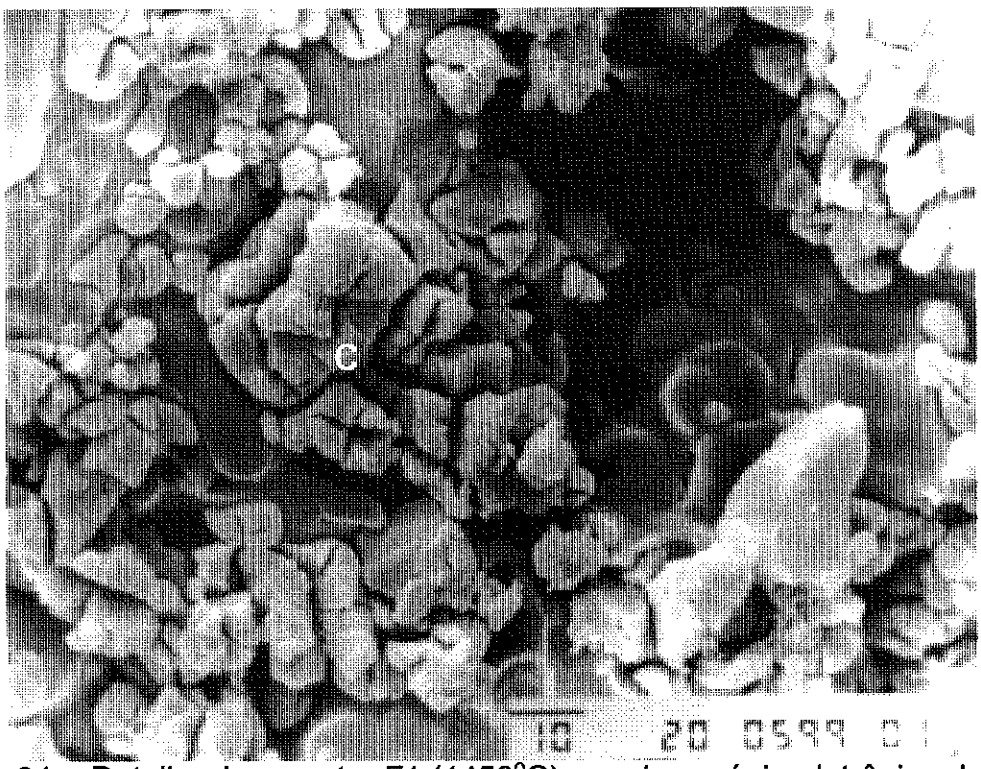

FIGURA 34 – Detalhe da amostra F1 (1450°C) ao microscópio eletrônico de varredura, observando-se cristais hidratados de cal livre (C) (ampliação: 1500x).

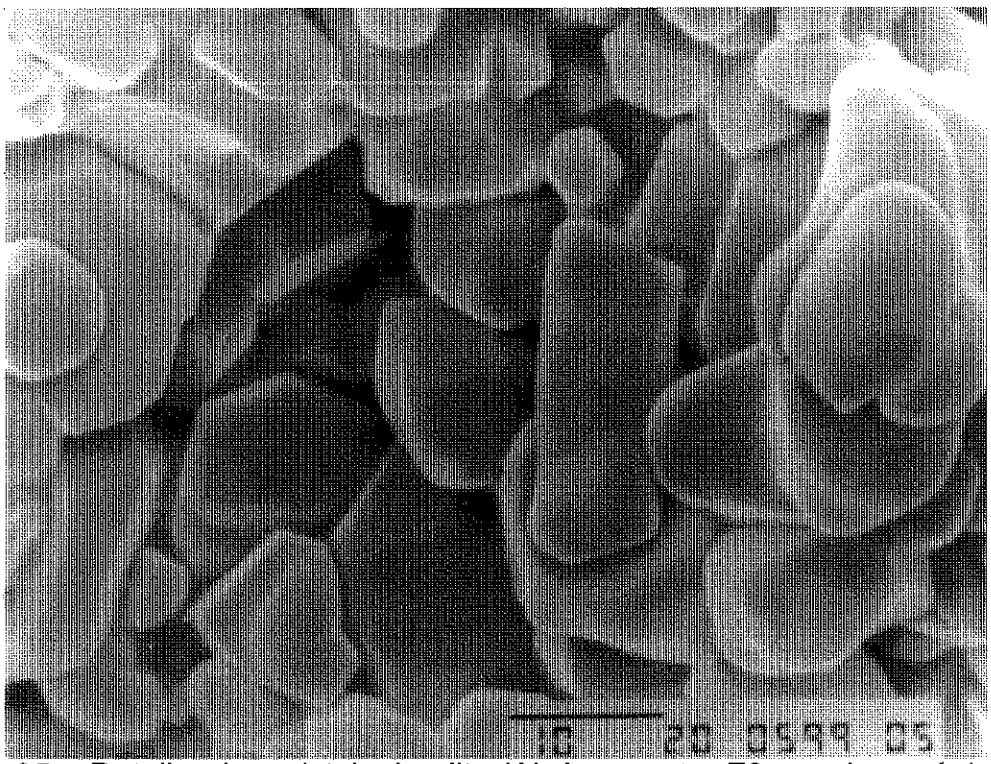

FIGURA 35 – Detalhe dos cristais de alita (A) da amostra F2 ao microscópio eletrônico de varredura (ampliação: 2000x).

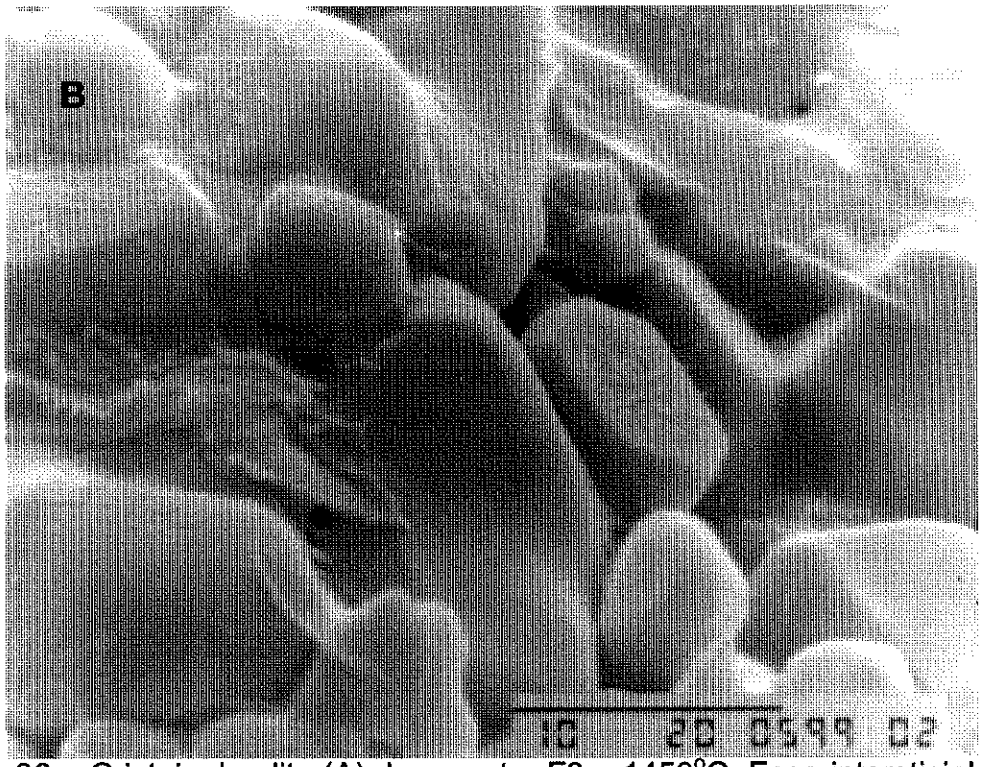

FIGURA 36 – Cristais de alita (A) da amostra F3 a 1450°C. Fase intersticial (F) e belita (B) (ampliação: 3500x)

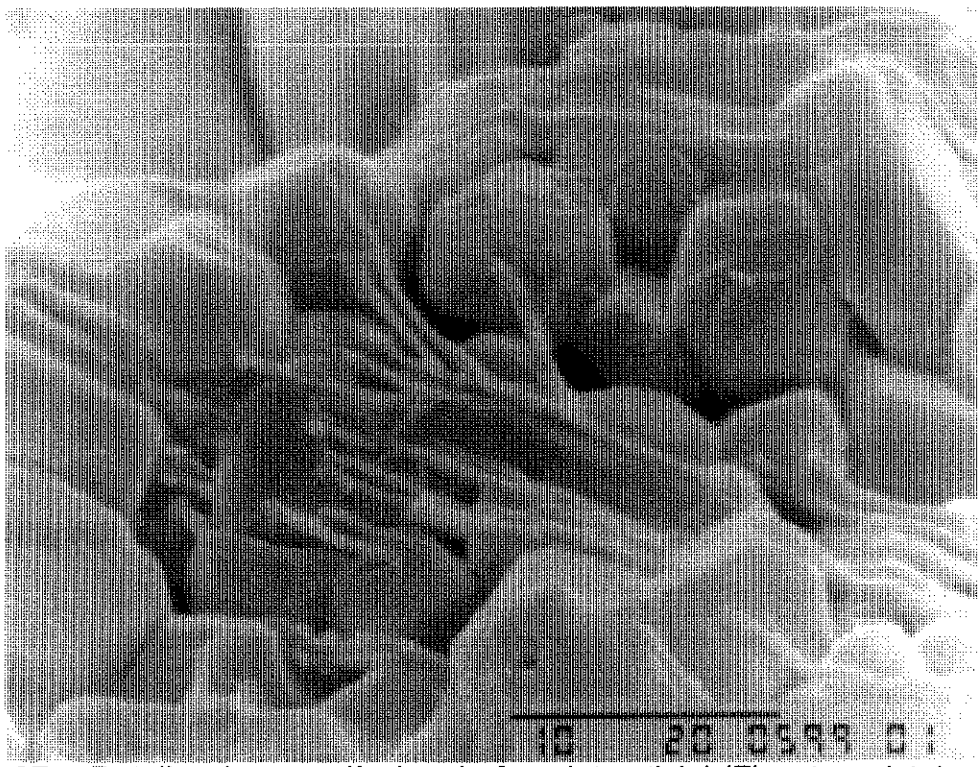

FIGURA 37 – Detalhe dos canalículos de fase intersticial (F) entre cristais de alita (A), na amostra F4 calcinada a 1450°C (ampliação: 3500x).

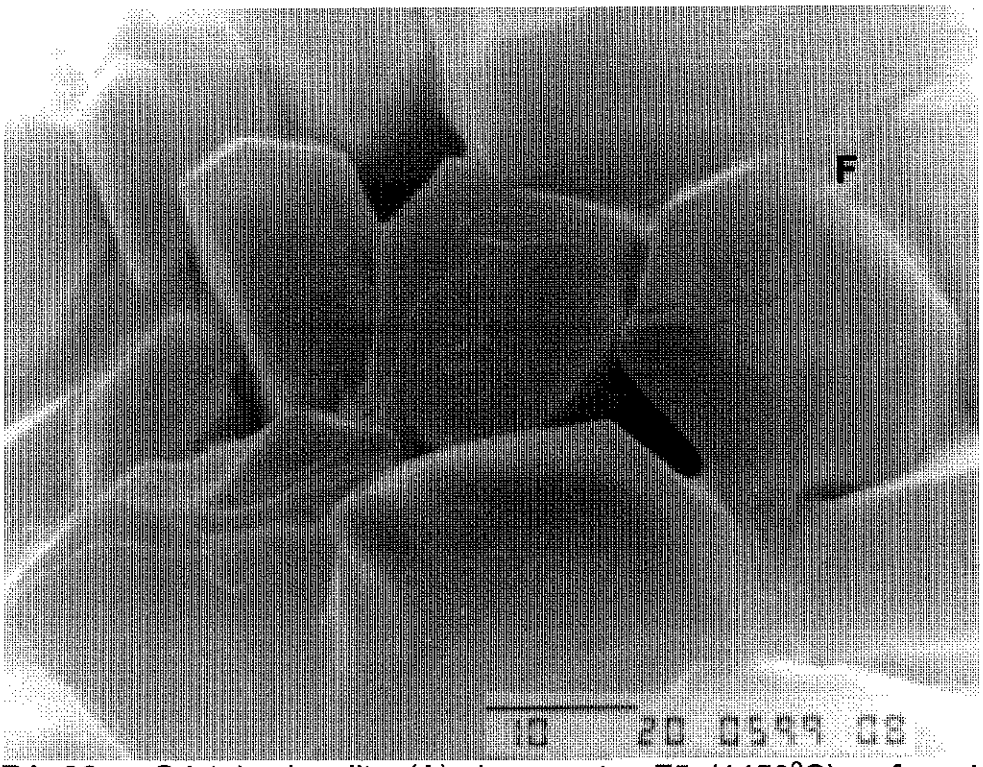

FIGURA 38 – Cristais de alita (A) da amostra F5 (1450°C) e fase intersticial (F). (ampliação: 2000x)

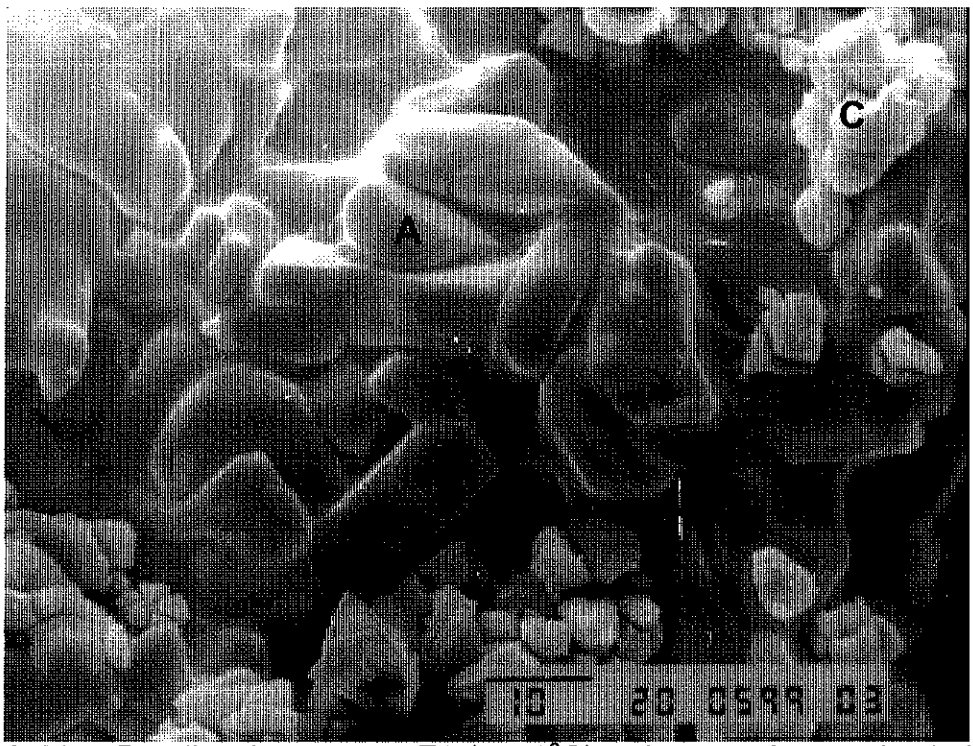

FIGURA 39 – Detalhe da amostra F1 (1400°C) , observando-se cristais hidratados de cal livre (C) e cristais de alita (A) (ampliação: 1500x).

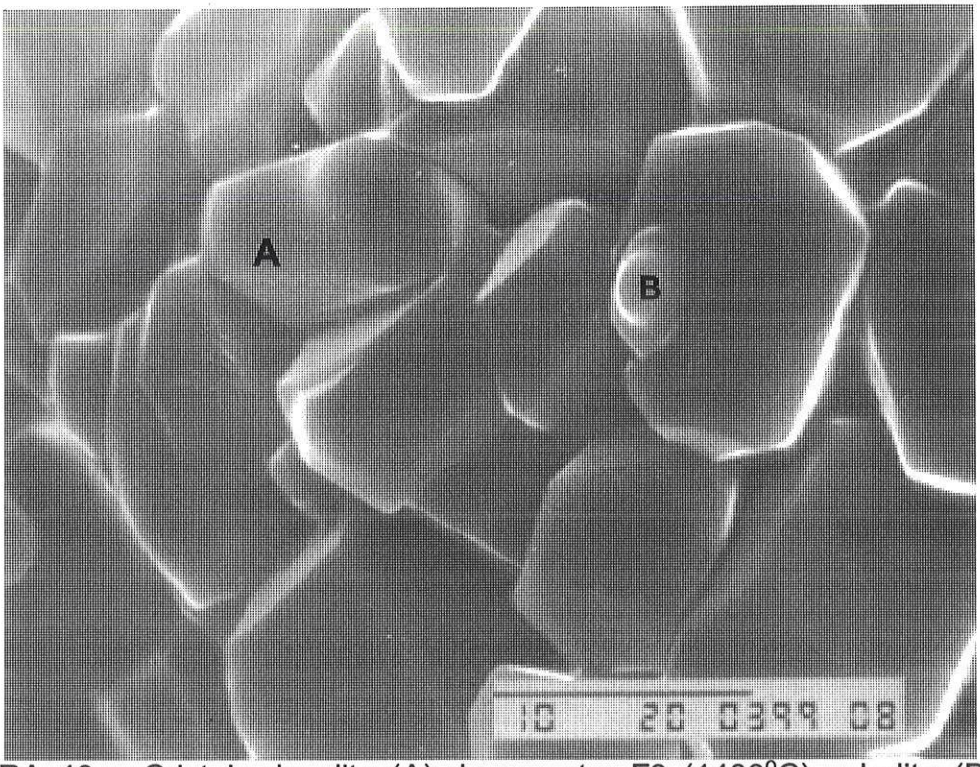

FIGURA 40 – Cristais de alita (A) da amostra F3 (1400°C) e belita (B) (ampliação: 3500x).

T2841

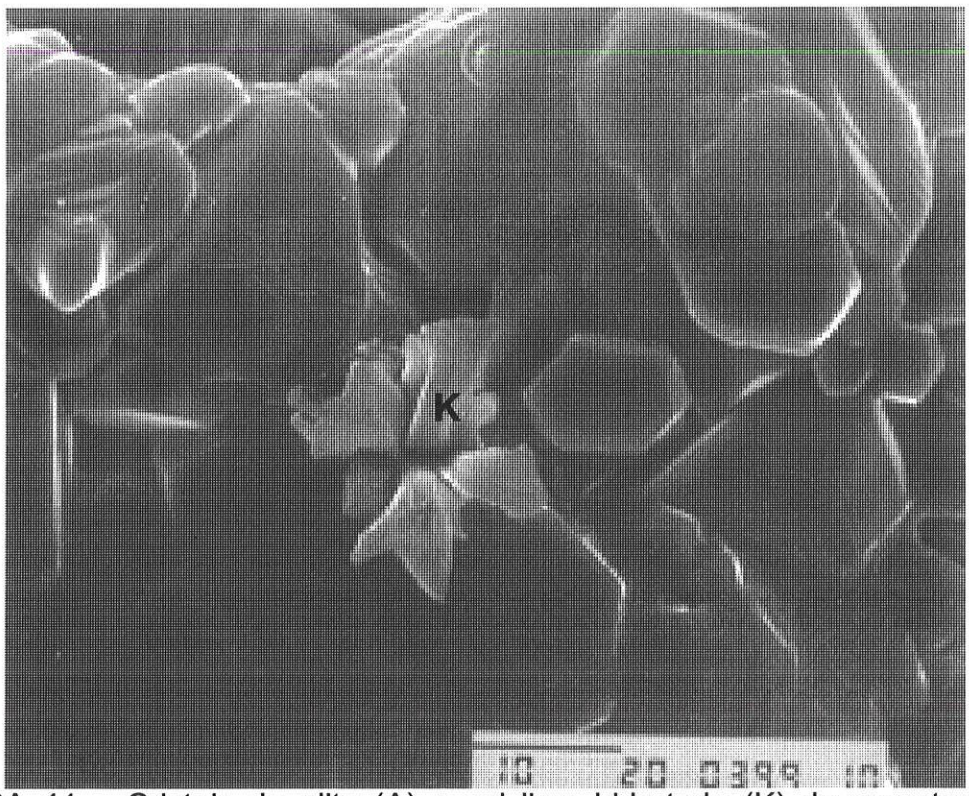

FIGURA 41 – Cristais de alita (A) e cal livre hidratada (K) da amostra F3 (1350°C) (ampliação: 2000x).

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - USP
— BIBLIOTECA —

As *Figuras 42 e 43* apresentam as curvas de difratogramas de raios X obtidas para cada amostra para os intervalos de 2θ entre 30° e 33° e entre 50° e 53°, respectivamente.

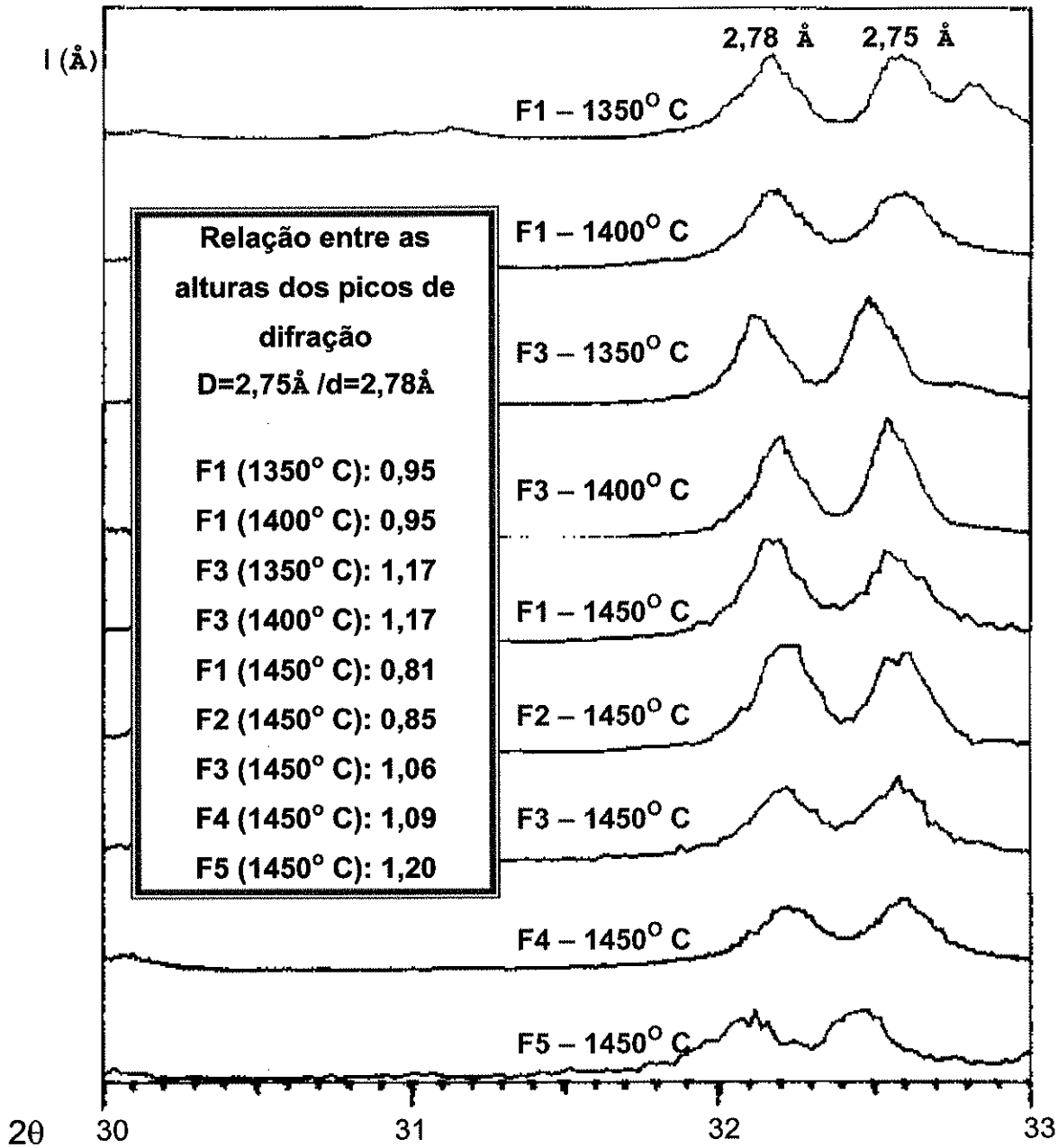

FIGURA 42 – Curvas difratométricas das amostras F1 a F5 no intervalo de ângulo 2θ entre 30° e 33°.

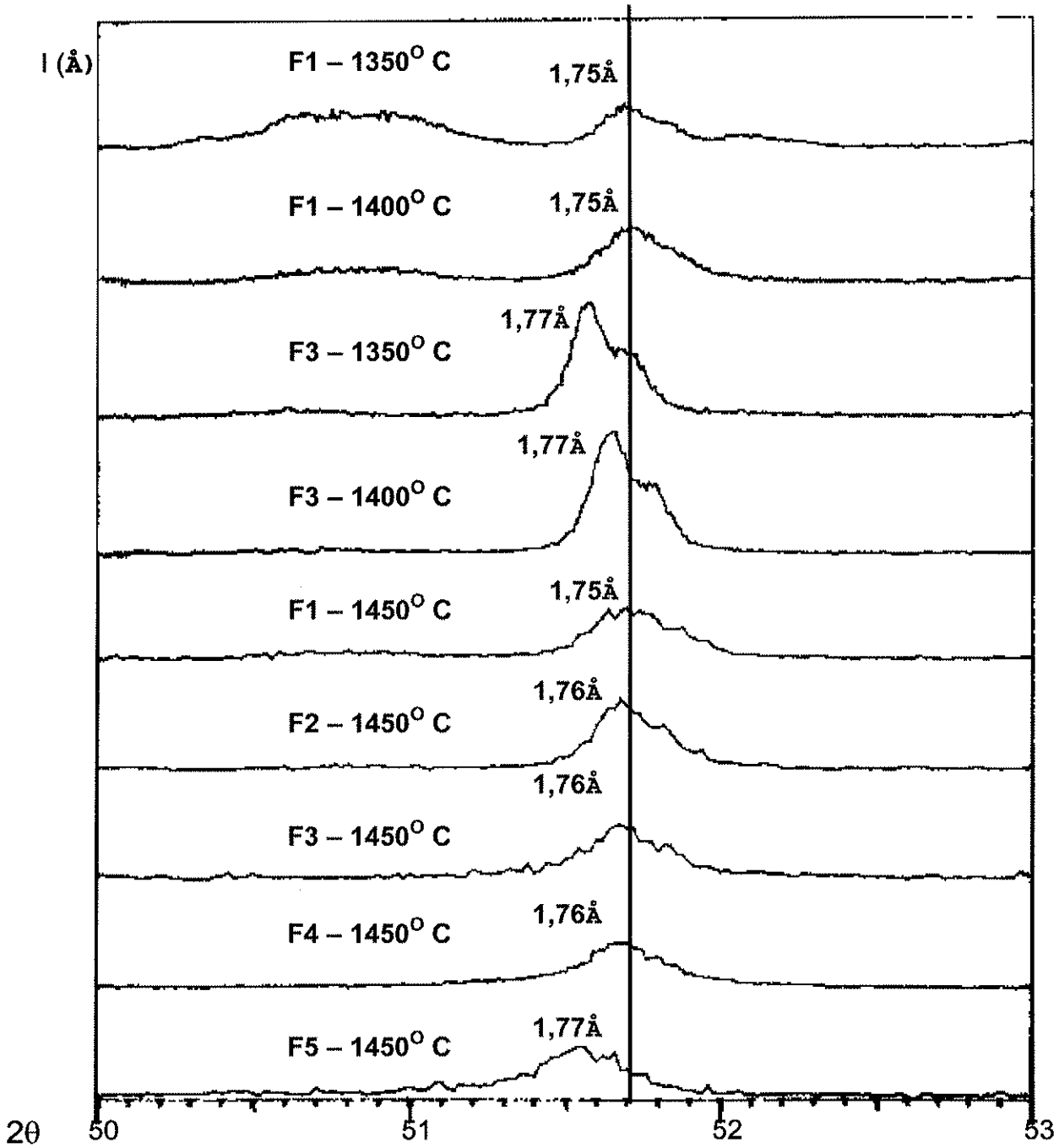

FIGURA 43 – Curvas difratométricas das amostras F1 a F5 no intervalo de ângulo 2θ entre 50° e 53°.

A relação entre as intensidades das raias difratométricas principais da alita (d=2,75Å/d=2,78Å) tende a valores maiores que 1 para a fase polimórfica romboédrica.

6.5 Avaliação dos Resultados da Etapa Experimental 1

Os módulos químicos convencionalmente utilizados na indústria de cimento, correlacionam os quatro óxidos principais constituintes do clínquer portland. Isso ocorre porque os teores dos demais componentes químicos normalmente encontrados são pouco significativos. Para a composição das cinco farinhas experimentais analisadas nesta etapa, foram utilizados teores variados de flúor (entre 0 e 2%, considerando-se PF=0), fato que poderia ser considerado na formulação dos módulos químicos (FSC, MS e MA). No entanto, dado o caráter experimental e o fato de que teores de flúor superiores a 0,50% são praticamente desaconselháveis em farinhas industriais, descartou-se o estudo mais aprofundado da possível influência dos íons F^- na composição dos módulos químicos.

A determinação dos teores de cal livre residual após calcinação dos pelets à temperatura de 1450°C e também das amostras F1 e F3 calcinadas a 1400°C e 1350°C evidencia que a adição de íons fluoreto contribui efetivamente para o incremento da combinabilidade dos constituintes químicos durante o processo de queima.

Para a amostra F1, foram obtidos teores de cal livre de 6,0% até 19,1%, dependendo da temperatura de calcinação. O teor máximo de cal livre obtido para a amostra F3, calcinada nas mesmas temperaturas foi de 2,0% e o mínimo, 1,1%.

Outra evidência constatada foi a de que o incremento do conteúdo de F^- no clínquer é eficaz na redução do teor de cal livre no intervalo avaliado (até 2% de F^-). Contudo, verificou-se que a adição de mais de 1% de F^- apresenta uma contribuição pouco significativa na redução do conteúdo de cal livre residual.

Em relação à composição mineralógica dos clínqueres experimentais calcinados à temperatura de 1450°C, observou-se uma variação do conteúdo de alita, belita e cal livre apenas entre a amostra F1 e as demais. Entre si, as amostras F2 até F5 não apresentaram grandes diferenças de composição mineralógica.

Verificou-se uma redução do teor de C_3A da amostra F1 para a amostra F2 e desta para a amostra F3 (todas calcinadas a 1450°C), fato associado à provável incorporação do Al_2O_3 na estrutura cristalina da alita romboédrica. No entanto, a amostra F4 (1450°C) apresenta um teor maior de C_3A que a amostra F3, sendo o da amostra F5 ainda maior. Neste caso ocorreu possivelmente a formação de um tipo adicional de C_3A, o $C_{11}A_7.CaF_2$, gerado pelo teor elevado de CaF_2 dessas duas amostras;

O estudo comparativo entre as amostras F1 e F3 calcinadas a 1450°C, 1400°C e 1350°C evidenciou claramente a influência da mineralização com flúor na geração de maior conteúdo de alita a temperaturas mais baixas. No intervalo estudado, a elevação de temperatura de queima de 1350°C para 1450°C pouco contribuiu, no caso da amostra F3, para a melhor clinquerização dessa farinha, já que a 1350°C as reações de clinquerização se processaram quase que por completo, sendo desnecessário o aumento da temperatura em 100°C.

O diâmetro médio dos cristais de alita tende a aumentar com a elevação do conteúdo de flúor na farinha, quando os materiais foram calcinados nas mesmas condições de tempo e temperatura. Entretanto, considerando-se que a temperatura de clinquerização necessária para farinhas mineralizadas é inferior, os clínqueres mineralizados tendem a apresentar cristais menores de alita, em média.

A avaliação comparativa entre os clínqueres mineralizados com flúor e a amostra não mineralizada através da técnica microscópica óptica de luz refletida e por microscopia eletrônica de varredura foi pouco elucidativa, não sendo obtidos resultados satisfatórios. Desta forma, deve-se complementar essas análises com outras, objetivando evitar conclusões errôneas.

No tocante à avaliação dessas amostras através de ensaios por difratometria de raios x, observou-se a formação de alita romboédrica apenas nas amostras F3, F4 e F5. Essa constatação decorre da interpretação das duas raias principais da alita situadas no intervalo de ângulo 2θ de 30° e 33°. Normalmente, a relação das intensidades das raias com distâncias interplanares d=2,75Å/d=2,78Å é inferior a 1 para cristais de alita monoclínicos e triclínicos, sendo superior à unidade no caso da fase romboédrica.

A raias difratométrica de distância interplanar d=1,75Å, situada entre os ângulos 2θ de 50° e 53° é uma raia secundária da alita que tendem a deslocar para valores maiores (d=1,76Å, d=1,77Å) a medida que a estrutura interna dos cristais de alita fica mais "aberta", decorrente da transformação polimórfica monoclínica para romboédrica. Os valores obtidos para as cinco amostras experimentais indicam que apenas a amostra F1 não apresenta a fase romboédrica da alita, fato que contrasta com os resultados obtidos através da relação de intensidade das raios de distância planar d=2,75Å/d=2,78Å onde a amostra F2 também não evidenciou a presença dessa fase polimórfica de mais alta temperatura.

6.6 Etapa Experimental 2

São tratados nessa segunda etapa os resultados de estudos efetuados em amostras industriais de clínqueres supostamente mineralizados, produzidos por uma unidade fabril aqui denominada Fábrica A.

Levando em consideração os resultados analíticos obtidos na etapa 1, selecionou-se a técnica analítica de difração de raios X como sendo a mais promissora na interpretação do grau de mineralização do clínquer portland, por apresentar resultados mais satisfatórios dentre as técnicas avaliadas. Foram analisadas por essa técnica 40 amostras de clínquer industrial contendo teores variados de F^- e SO_3, todas procedentes da Fábrica A.

Com base na relação de intensidade das raias difratométricas com distância interplanar d=2,78Å e d=2,75Å (as duas raias principais da alita), foram selecionadas 5 amostras dentre as 40. Considerando-se que a relação das duas raias difratométricas para todas as amostras variou de 0,20 até 0,88, foram selecionados os dois extremos e mais três amostras intermediárias.

A *Figura 44* ilustra o comportamento das curvas difratométricas no intervalo entre os ângulos 2θ de 30° e 33° das cinco amostras de clínquer escolhidas, região em que estão localizadas as duas raias difratométricas principais da alita.

Em princípio, a amostra AM1, cuja relação d=2,78Å /d=2,75Å é a de maior valor, apresenta uma maior tendência de mineralização que a amostra AM5, cuja relação entre as raias principais é de 0,20. Contudo, nenhuma amostra das 40 analisadas apresentou

relação de intensidade das raias maior que a unidade, como observado nas amostras F3, F4 e F5 da etapa experimental 1.

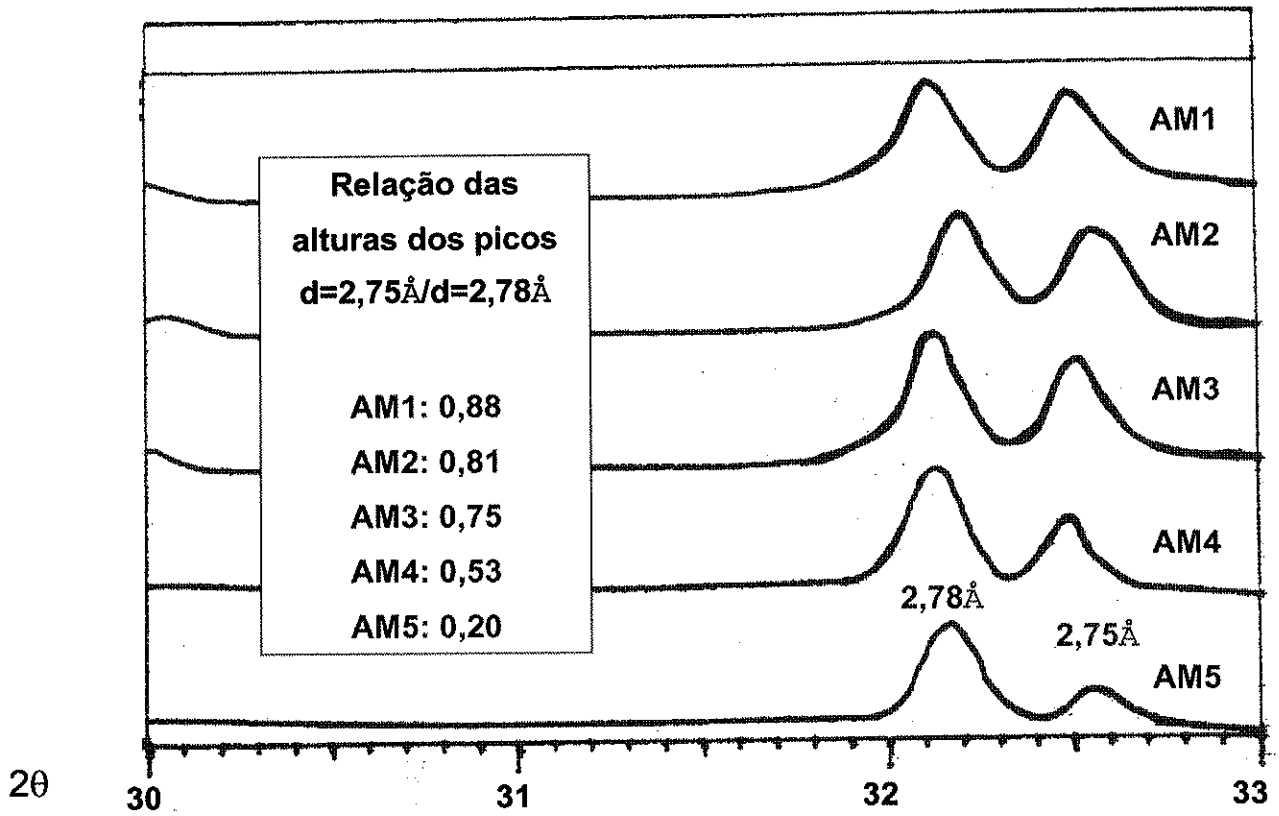

FIGURA 44 – Curvas difratométricas das amostras AM1 a AM5 no intervalo de ângulo 2θ entre 30° e 33° e a relação entre as intensidades das raias difratométricas d=2,75Å /d=2,78Å.

A *Tabela 6* apresenta os resultados das análises químicas das cinco amostras industriais, efetuadas por espectrometria de raios X, sendo a determinação dos teores de flúor efetuadas por eletrodo de íons seletivos.

TABELA 6 – Composição química dos clínqueres industriais

Composição Química		Teor (% em massa)				
		AM1	AM2	AM3	AM4	AM5
Perda ao Fogo	PF	0,95	1,36	1,58	2,03	1,04
Dióxido de Silício	SiO_2	19,14	19,10	19,79	19,72	20,25
Óxido de Alumínio	Al_2O_3	4,59	4,55	4,46	4,39	4,98
Óxido de Ferro	Fe_2O_3	2,68	3,06	3,02	2,79	3,24
Óxido de Cálcio	CaO	61,38	59,81	60,27	61,93	61,68
Anidrido Sulfúrico	SO_3	2,28	2,03	1,80	2,45	1,55
Óxido de Magnésio	MgO	5,83	7,08	6,23	4,01	3,91
Óxido de Potássio	K_2O	0,94	0,81	0,67	0,69	0,76
Óxido de Titânio	TiO_2	0,24	0,24	0,24	0,26	0,27
Óxido de Sódio	Na_2O	0,11	0,10	0,10	0,10	0,12
Óxido de Estrôncio	SrO	0,07	0,06	0,06	0,06	0,05
Anidrido Fosfórico	P_2O_5	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06
Óxido de Manganês	MnO	0,11	0,14	0,15	0,17	0,10
Íons Fluoreto (*)	F^-	0,26	0,21	0,20	0,21	0,18
Total (**)		**98,54**	**98,53**	**98,56**	**98,79**	**98,11**
Módulos Químicos	FSC	100,88	98,16	96,08	99,41	95,21
	MS	2,63	2,51	2,65	2,75	2,46
	MA	1,71	1,49	1,48	1,57	1,54
CONSTITUIÇÃO MINERALÓGICA POTENCIAL SEGUNDO BOGUE	C_3S	69,68	63,61	60,61	68,68	59,04
	C_2S	2,33	7,02	11,04	4,74	13,54
	C_3A	7,63	6,88	6,71	6,91	7,71
	C_4AF	8,16	9,31	9,19	8,49	9,86

(*) os teores de F^- foram determinados por eletrodo de íons seletivos
(**) Total em óxido (deve-se multiplicar o teor de F^- por 0,58)

Após confecção de seções polidas das cinco amostras selecionadas, foram efetuados estudos quantitativos das fases mineralógicas dos cinco clínqueres, sendo os resultados apresentados na *Tabela 7*.

Tabela 7 – Composição mineralógica dos clínqueres industriais

Componentes Mineralógicos	Teor (% em massa)				
	AM1	AM2	AM3	AM4	AM5
Alita (C_3S)	65,3	78,4	72,1	68,7	66,1
Belita (C_2S)	18,3	2,7	8,3	14,1	13,8
C_3A	3,6	5,1	3,9	3,7	4,3
C_4AF	8,0	9,1	10,6	10,1	12,8
Cal livre (CaO)	1,3	1,9	1,0	1,1	1,0
Periclásio (MgO)	3,4	2,8	4,2	2,3	2,0
Silicatos de Cálcio	83,6	81,1	80,4	82,8	79,9
Fase Intersticial	11,6	14,2	14,5	13,8	17,1
C_3S/C_2S	3,57	29,0	8,69	4,87	4,79
C_3A/C_4AF	0,45	0,56	0,37	0,37	0,34
Cal livre Química	**1,69**	**1,89**	**1,43**	**1,65**	**1,53**

As *Figuras 45 a 49* ilustram feições das cinco amostras (AM1 a AM5) observadas ao microscópio óptico de luz refletida. De maneira geral, essas amostras são muito semelhantes, verificando-se apenas a amostra AM1 como distinta, com maior concentração de zonas belíticas. Esses clínqueres foram também analisados ao microscópio eletrônico de varredura, após metalização com ouro. As *Figuras 50 a 54* ilustram aspectos tridimensionais dessas amostras.

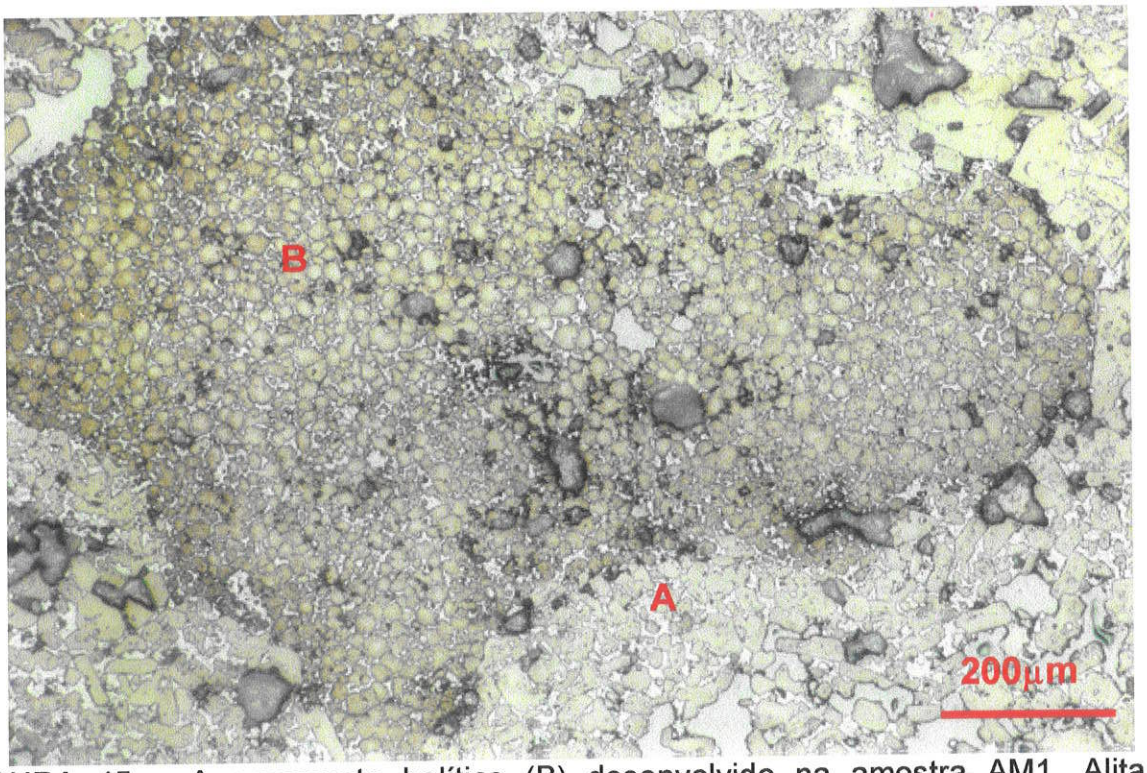

FIGURA 45 – Agrupamento belítico (B) desenvolvido na amostra AM1. Alita (A) (ampliação: 125x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s.

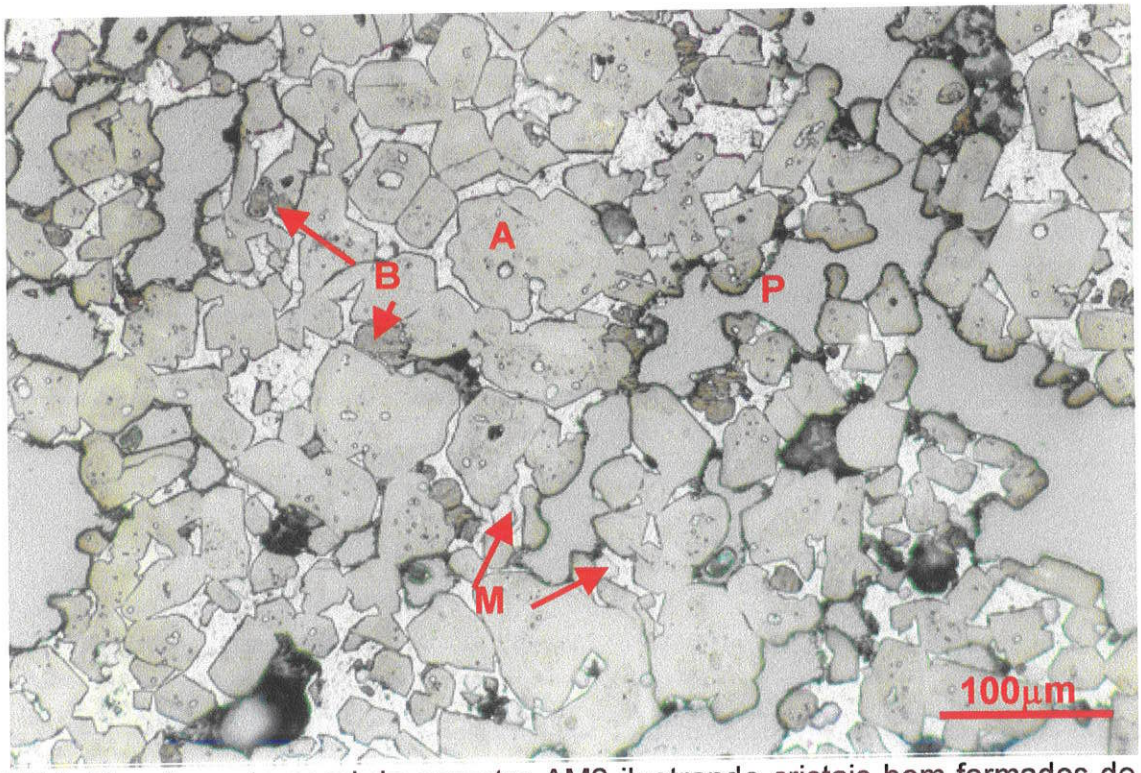

FIGURA 46 – Aspecto geral da amostra AM2 ilustrando cristais bem formados de alita (A), dispersos de belita (B) e periclásio (M). Fase intersticial (F) e poros (P) (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s.

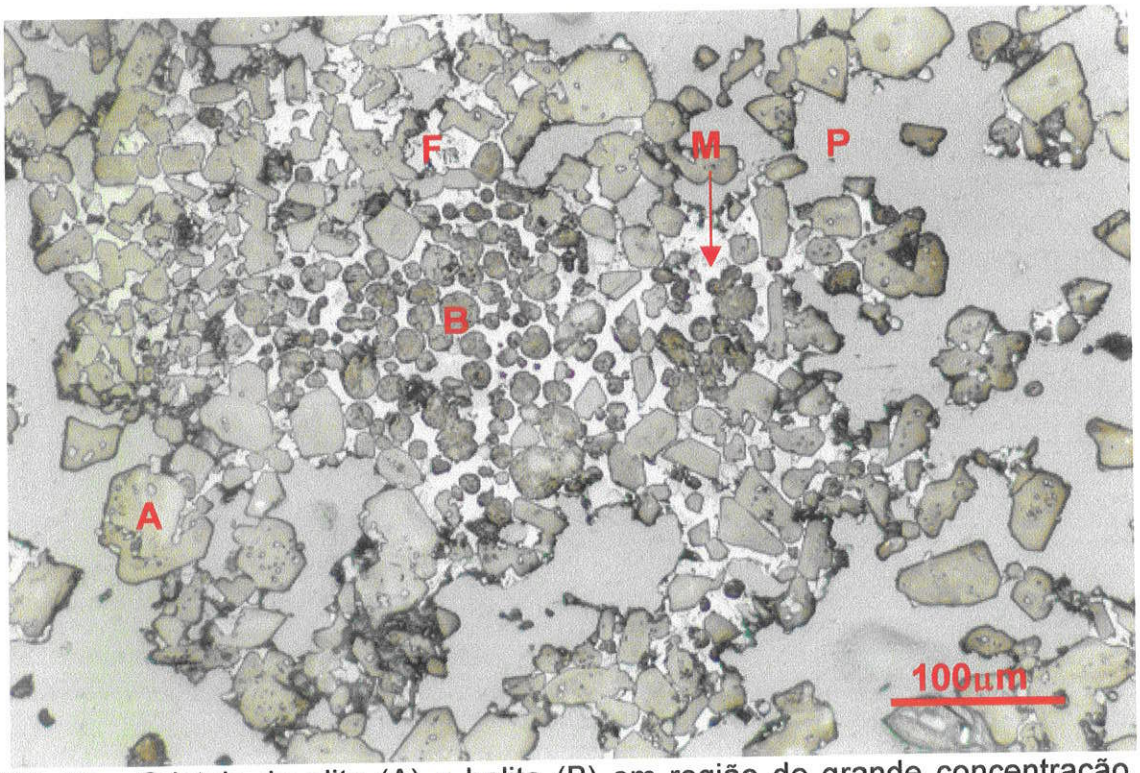

FIGURA 47 – Cristais de alita (A) e belita (B) em região de grande concentração de fase intersticial (F) na amostra AM3. Poros (P) e periclásio (M) (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s.

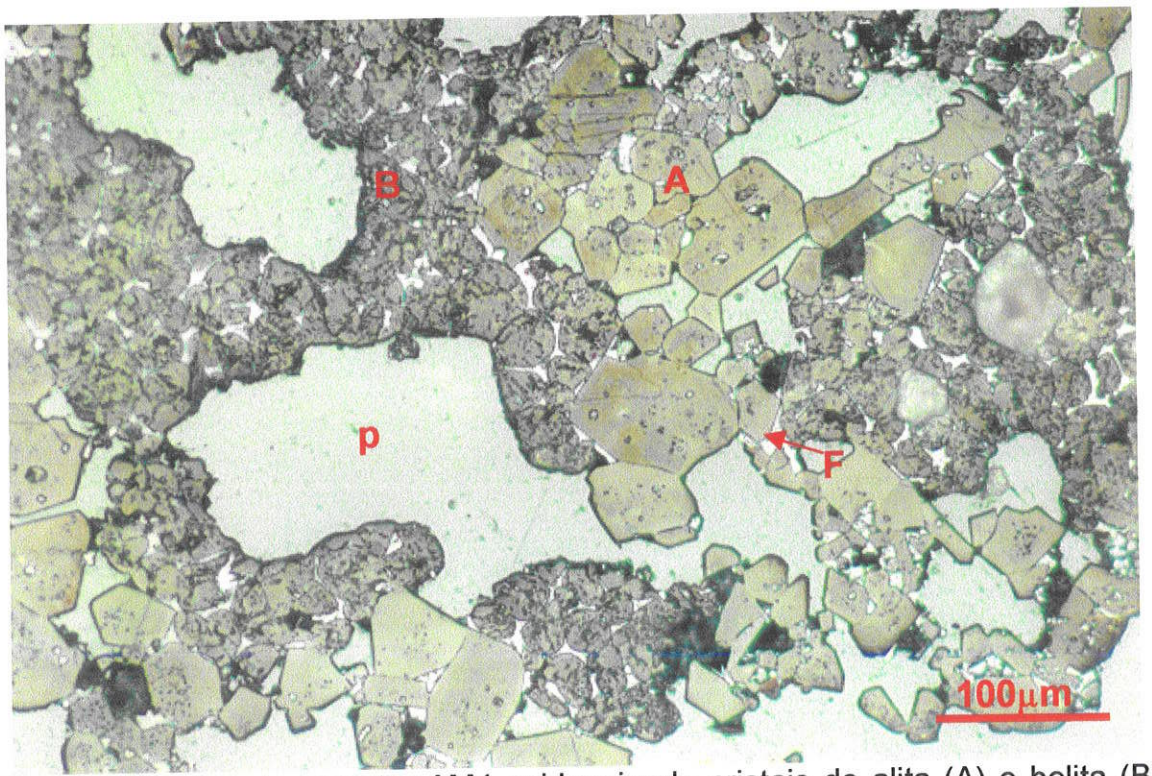

FIGURA 48 – Detalhe da amostra AM4 evidenciando cristais de alita (A) e belita (B). Poros (P) e fase intersticial (F) (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s.

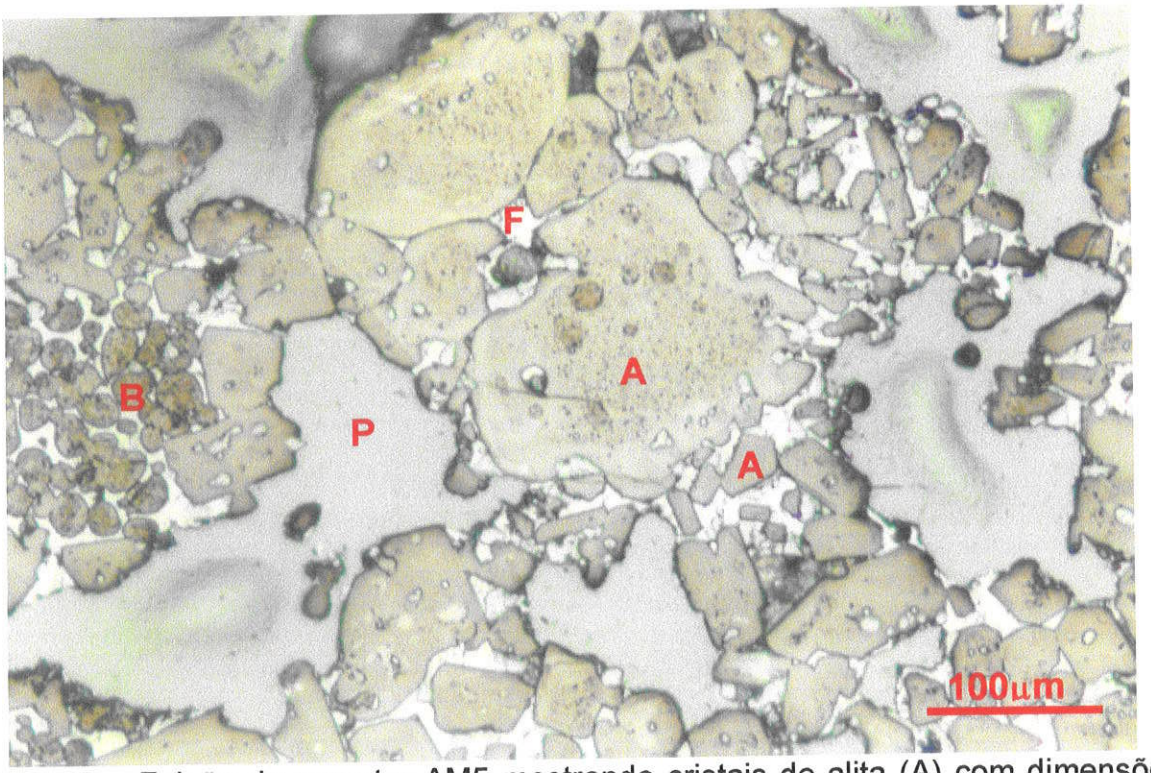

FIGURA 49 – Feição da amostra AM5 mostrando cristais de alita (A) com dimensões variadas, sendo os maiores formados por justaposição de cristais menores. Belita (B), fase intersticial (F) e poros (P) (ampliação: 400x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s.

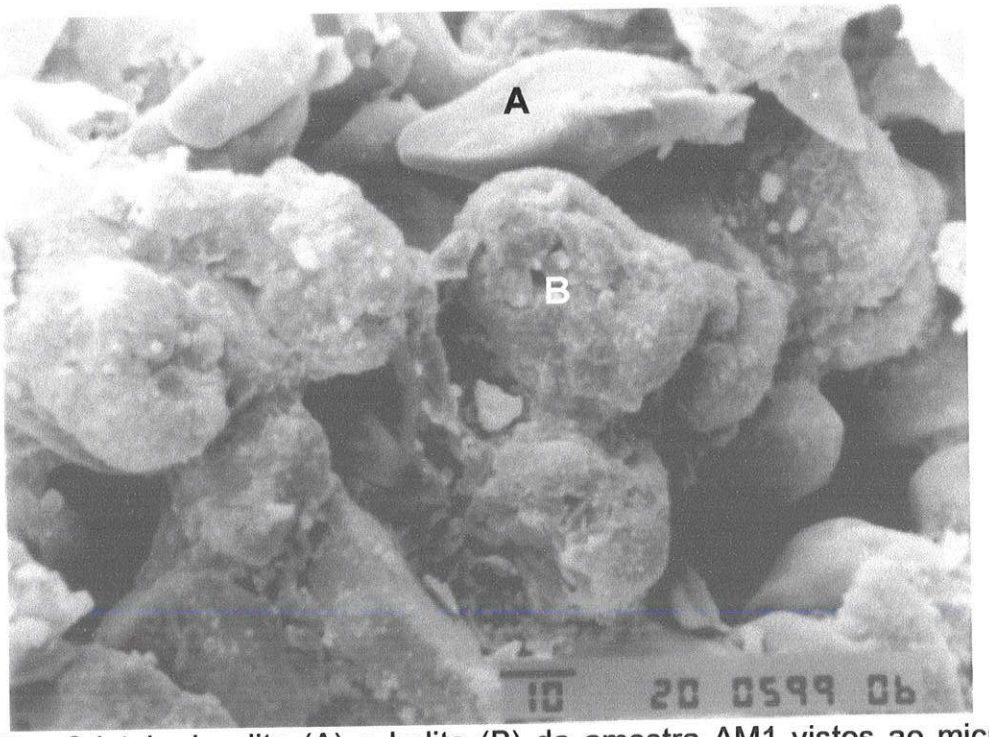

FIGURA 50 – Cristais de alita (A) e belita (B) da amostra AM1 vistos ao microscópio eletrônico de varredura (ampliação: 1000x).

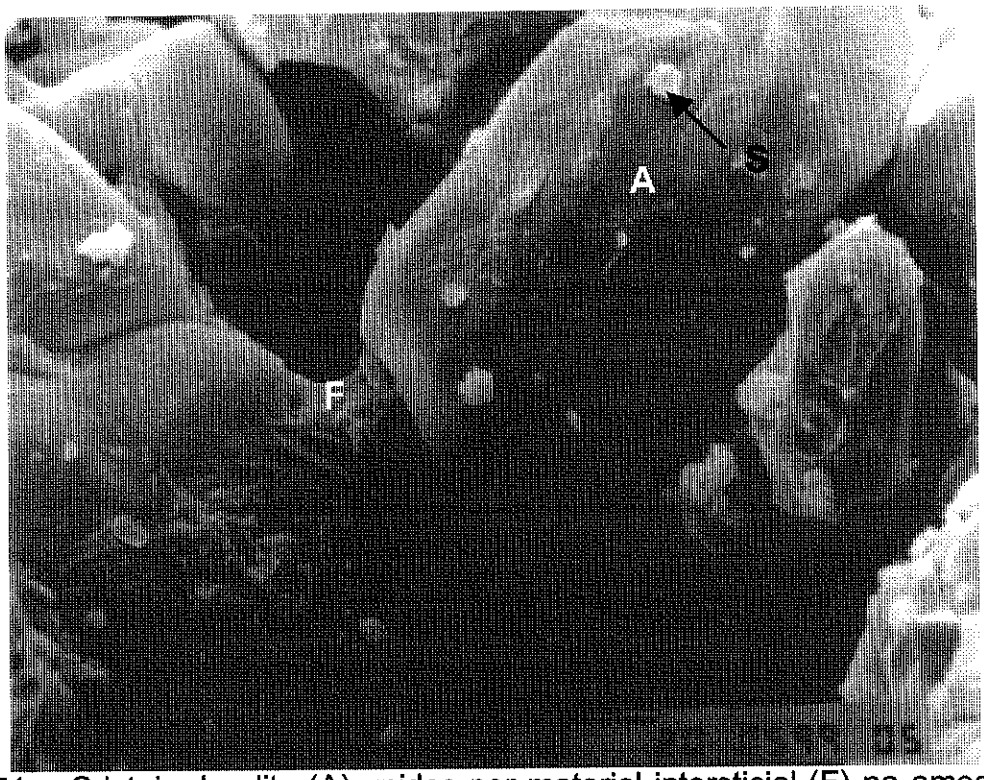

FIGURA 51 – Cristais de alita (A) unidos por material intersticial (F) na amostra AM2. Observam-se pequenas partículas de sulfato alcalino (S) (ampliação: 2000x).

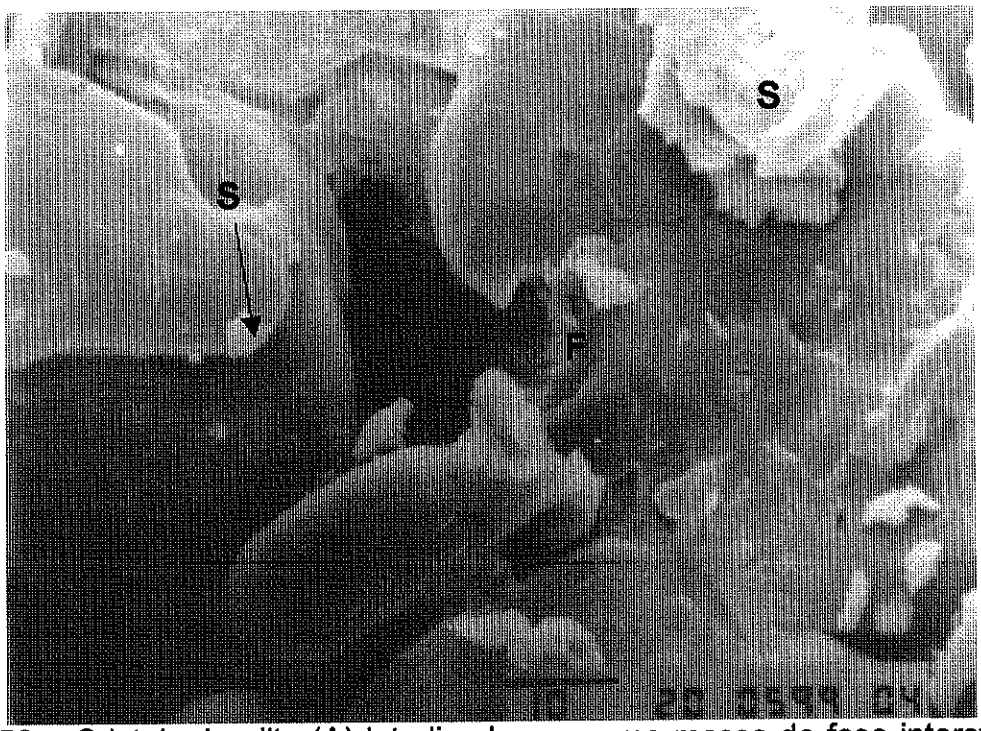

FIGURA 52 – Cristais de alita (A) interligados por uma massa de fase intersticial (F) e partículas de sulfatos alcalinos (S) na amostra AM3 (ampliação: 1500x).

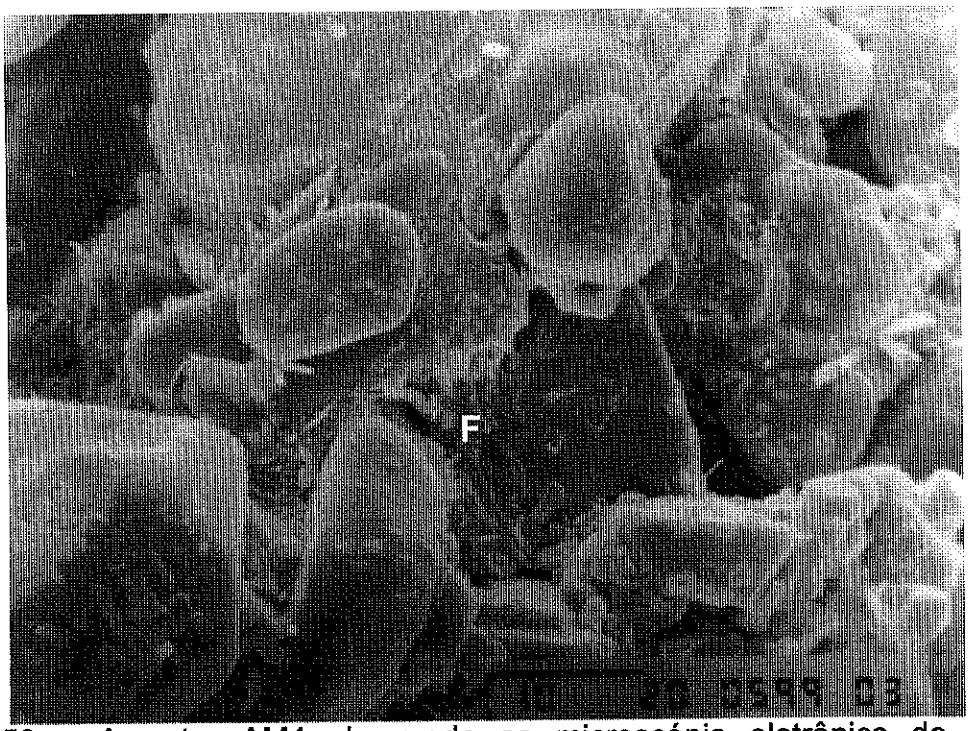

FIGURA 53 – Amostra AM4 observada ao microscópio eletrônico de varredura, ilustrando cristais de alita (A) impregnados por fase intersticial (F) e sulfatos alcalinos (S). Periclásio (M) (ampliação: 2000x).

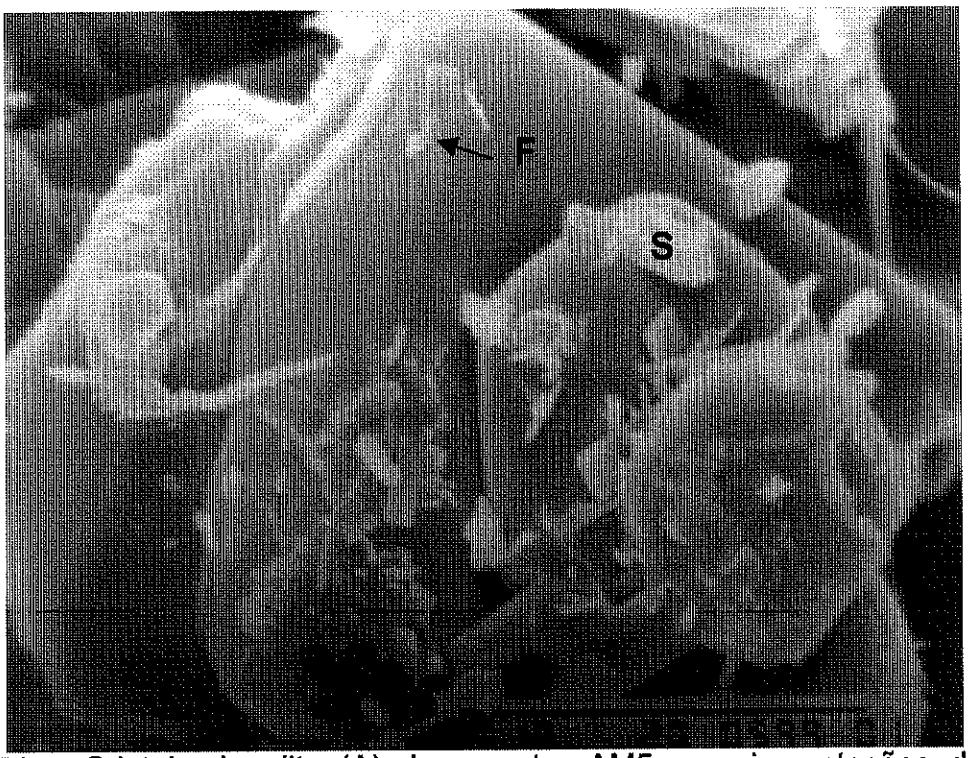

FIGURA 54 – Cristais de alita (A) da amostra AM5 com incrustações de sulfatos alcalinos (S) e fase intersticial (F). Belita (B) (ampliação: 5000x).

Uma maneira de se avaliar a efetividade da mineralização de um clínquer é a determinação da resistência mecânica à compressão às idades de até 28 dias de cura, comparando-se os resultados com os de uma amostra referência, não mineralizada. Normalmente, clínqueres mineralizados apresentam resistências iniciais (sobretudo após 3 e 7 dias de cura) maiores, considerando-se a maior reatividade da alita romboédrica.

Dispondo-se de pequena quantidade de cada uma das cinco amostras avaliadas, optou-se por efetuar um estudo de comparação de desempenho mecânico utilizando-se um método não normalizado de mini-corpos de prova (cilindros de 2cm x 4cm), empregando-se uma adaptação da metodologia utilizada com sucesso por AMBROISE et al. (1986) no Instituto Nacional de Ciências Aplicadas de Lion, na França.

É importante enfatizar que os resultados obtidos não devem ser considerados como valores absolutos, uma vez que o método de mini-corpos de prova não é normalizado, mas sim comparativo entre os cimentos ensaiados.

Para a elaboração de cimentos, as cinco amostras de clínquer foram moídas de forma padronizada em moinho de bolas de laboratório até a obtenção de uma área específica média de $4220 \pm 50 cm^2.g^{-1}$. Antes da moagem foi adicionada a quantidade de 3% de sulfato de cálcio objetivando o controle da pega desses cimentos.

A *Tabela 8* apresenta algumas características padronizadas dos cinco cimentos enquanto que a *Figura 55* apresenta os valores de resistência mecânica à compressão aos 7 e 28 dias, das amostras.

TABELA 8 – Caracterização física dos clínqueres após moagem

Amostra	Área Específica ($cm^2.g^{-1}$)	Massa Específica ($g.cm^{-3}$)	Tempo de Moagem (H:min)
AM1	426	3,18	2:40
AM2	420	3,18	3:07
AM3	426	3,18	4:10
AM4	419	3,18	4:00
AM5	425	3,18	4:00

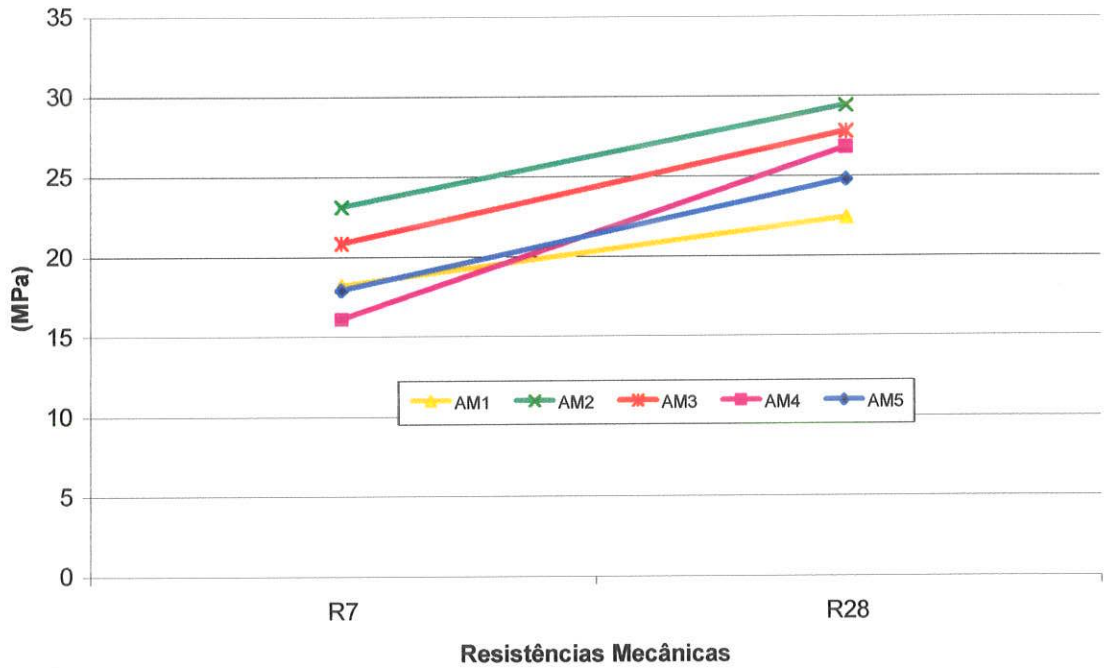

FIGURA 55 – Curvas da evolução das resistências mecânicas das amostras após 7 e 28 dias de cura

6.7 Avaliação dos Resultados da Etapa Experimental 2

A seleção de 5 das 40 amostras de clínqueres industriais supostamente mineralizados coletadas pela unidade fabril A teve como base os resultados obtidos na etapa experimental 1. Naquela etapa, concluiu-se que a relação entre as intensidades das raias difratométricas principais da alita (d=2,75Å/d=2,78Å) é o principal parâmetro para caracterização das fases polimórficas desse mineral e, por conseguinte, do grau de mineralização do clínquer.

Verificou-se que os teores de SO_3 e F^- nessas amostras são relativamente adequados para a obtenção de clínqueres mineralizados (F^- entre 0,18% e 0,26% e SO_3 entre 1,55% e 2,45%). No entanto, a relação entre as intensidades das raias difratométricas principais da alita não confirmaram a efetiva mineralização de nenhuma dessas amostras.

As composições mineralógicas dos clínqueres apresentam oscilações significativas entre as amostras, com os teores de alita variando de 65,3% até 78,4% e os de belita, entre 2,7% e 18,3%. Dentre as composições observadas, aquela que mais se assemelha à de um clínquer mineralizado é a obtida para a amostra AM2.

Em relação aos teores de cal livre residual, determinados tanto por microscopia óptica quanto pelo método químico do etileno glicol (ABNT, 1989), observou-se que os mesmos são elevados, sendo esse mais um fator que se opõe à hipótese de clínqueres mineralizados.

No que tange aos ensaios físico-mecânicos, os cimentos foram preparados de maneira padronizada, em termos de composição

(teores de clínquer e sulfato de cálcio) e área específica. Com esses cuidados, procurou-se atenuar as eventuais influências de outros fatores distintos das características químicas e mineralógicas dos clínqueres no desempenho das resistências mecânicas dessas amostras.

Os resultados evidenciaram que a amostra AM2 é aquela com melhor desempenho mecânico, comparativamente às demais, fato que deve estar associado à sua composição mineralógica mais favorável ao desempenho hidráulico às primeiras idades, até os 28 dias de cura. Essa amostra apresenta uma relação alita/belita muito elevada (29,0), enquanto que para as demais amostras essa relação varia entre 8,69 e 3,57.

Deve-se, desta forma, correlacionar o melhor desempenho do clínquer AM2 à sua composição mineralógica mais favorável, com elevado conteúdo de alita, do que propriamente a uma possível geração de cristais romboédricos de alita, cuja identificação por difratometria de raios X não foi caracterizada.

É importante ressaltar novamente que o método dos mini-corpos de prova cilíndricos não é normalizado e, portanto, os resultados devem ser considerados apenas para comparações.

Depreende-se dos resultados obtidos que a efetiva mineralização dos clínqueres industriais estudados nessa segunda etapa não foi atingida, fato indicativo de que a simples adição de íons fluoreto e sulfato na farinha não gera necessariamente cristais de alita romboédricos.

6.8 Etapa Experimental 3

Nesta etapa foram estudadas seis amostras industriais de clínquer produzidas no ano de 1999, provenientes de três fábricas distintas, sendo uma amostra de clínquer mineralizado e outra de não mineralizado de cada fábrica. As amostras foram identificadas como provenientes das fábricas A, B e C. O *Quadro 7* apresenta as identificações dessas amostras.

QUADRO 7 - Identificação das amostras industriais

Origem	Identificação	Classificação Preliminar
FÁBRICA A	A1	Supostamente mineralizada
	A2	Não mineralizada
FÁBRICA B	B1	Supostamente mineralizada
	B2	Não mineralizada
FÁBRICA C	C1	Supostamente mineralizada
	C2	Não mineralizada

Os ensaios realizados nessa etapa compreendem as análises químicas, a distribuição granulométrica dos materiais, os estudos microscópicos ópticos quali e quantitativo dos clínqueres e o estudo do comportamento hidráulico das amostras, após elaboração de cimentos padronizados.

As análises químicas, obtidas por espectrometria de raios X das seis amostras são apresentadas na *Tabela 9*.

TABELA 9 – Composição química dos clínqueres industriais (etapa 3)

Composição Química		Teor (% em massa)					
		A1	A2	B1	B2	C1	C2
Perda ao Fogo	PF	0,16	0,32	0,21	0,30	0,13	0,18
Dióxido de Silício	SiO_2	20,01	19,14	20,03	20,10	20,08	21,53
Óxido de Alumínio	Al_2O_3	4,29	4,89	4,70	4,66	4,62	4,74
Óxido de Ferro	Fe_2O_3	2,46	2,81	3,08	2,79	3,45	3,03
Óxido de Cálcio	CaO	63,31	62,03	63,99	63,38	65,54	66,20
Anidrido Sulfúrico	SO_3	2,05	1,91	1,35	2,01	2,20	0,55
Óxido de Magnésio	MgO	6,00	6,32	3,38	3,33	1,64	1,83
Óxido de Potássio	K_2O	1,03	1,11	1,11	1,25	0,84	0,84
Óxido de Titânio	TiO_2	0,23	0,28	0,33	0,29	0,21	0,22
Óxido de Sódio	Na_2O	0,09	0,10	0,16	0,15	0,11	0,11
Óxido de Estrôncio	SrO	0,06	0,07	0,22	0,22	0,17	0,20
Anidrido Fosfórico	P_2O_5	0,05	0,06	0,15	0,13	0,13	0,16
Óxido de Manganês	MnO	0,13	0,23	0,14	0,13	0,08	0,07
Íons Fluoreto (*)	F^-	0,21	0,12	0,32	0,08	0,25	0,08
Total (**)		**99,99**	**99,34**	**99,04**	**98,79**	**99,35**	**99,71**
Módulos Químicos	FSC	100,9	101,2	100,5	99,5	102,4	97,4
	MS	2,96	2,49	2,57	2,70	2,49	2,77
	MA	1,74	1,74	1,53	1,67	1,34	1,56
CONSTITUIÇÃO MINERALÓGICA POTENCIAL SEGUNDO BOGUE	C_3S	73,19	70,12	72,20	69,86	78,16	69,55
	C_2S	2,19	2,00	2,98	4,96	-1,38	9,29
	C_3A	7,22	8,22	7,25	7,63	6,42	7,45
	C_4AF	7,47	8,53	9,37	8,50	10,49	9,22

(*) os teores de F^- foram determinados por eletrodo de íons seletivos
(**) Total em óxido (deve-se multiplicar o teor de F^- por 0,58)

As amostras submetidas ao ensaio de peneiramento manual, apresentaram as distribuições granulométricas constantes da *Tabela 10*.

TABELA 10 – Distribuição Granulométrica dos Clínqueres

Fração	1	2	3	4	5	Total
Intervalo Granulométrico (mm)	>19,0	19,0 a 9,5	9,5 a 4,8	4,8 a 2,4	<2,4	
Amostras	% em massa					
A1	10	12	12	12	54	100
A2	13	15	20	14	38	100
B1	32	20	14	8	26	100
B2	19	29	21	11	20	100
C1	0	21	22	15	42	100
C2	15	22	24	19	20	100

Depreende-se desses dados que as três amostras supostamente mineralizadas (A1, B1 e C1) apresentam um maior conteúdo de material fino, com granulometria menor que 2,4mm, comparativamente às respectivas amostras não mineralizadas.

Considerando-se as três frações granulométricas mais representativas de cada amostra, foram confeccionadas seções polidas dessas frações para os estudos de interpretação das condições de fabricação desses clínqueres. Os resultados são apresentados no *Quadro 8*.

O estudo quantitativo das fases mineralógicas dos seis clínqueres foram efetuados por microscopia, sendo os resultados apresentados na *Figura 56*.

QUADRO 8 – Reconstituição de algumas condições de fabricação

Condições de Fabricação		Avaliação (*)					
		A1	A2	B1	B2	C1	C2
Grau de Moagem	Sílica	N	N	N	I	N	N
	Calcário	N	N	N	N	N	N
Grau de Homogeneização		N	N	N	I	N	N
Condições de Queima		N	NE	N	N	NE	N
1° Resfriamento		NL	NL	N	N	N	NL
2° Resfriamento		L	L	N	N	NR	NL
Atmosfera do Forno		O	O	O	O	O	O
Diâmetro médio da alita		38	43	35	35	50	38

(*) N = normal; NE = Normal a Enérgica L = Longo
I = Insatisfatório NL =Normal a Longo O = Oxidante

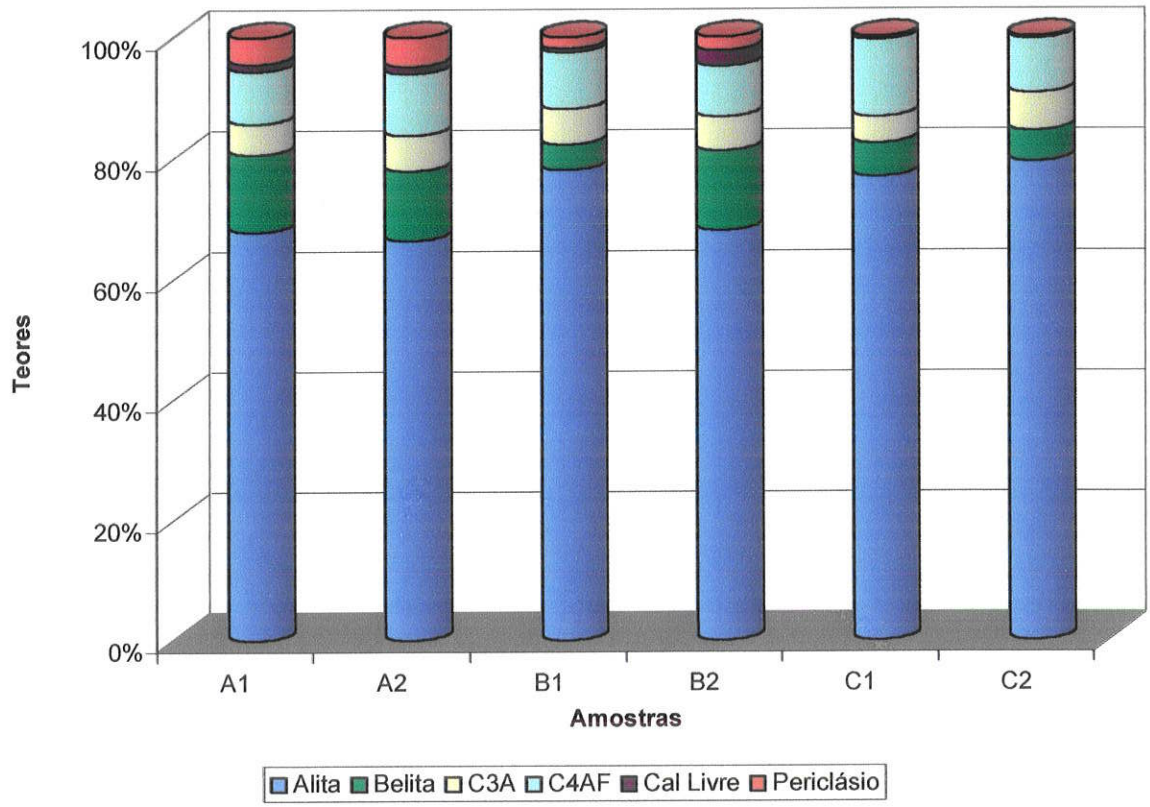

FIGURA 56 - Composição mineralógica das seis amostras industriais de clínquer

As seis amostras de clínquer foram analisadas por difratometria de raios X, com o objetivo de caracterizar a forma polimórfica dos cristais de alita. Antes desses ensaios, procedeu-se a concentração dos silicatos cálcicos dos clínqueres através de dissolução da fase intersticial com solução de KOH e sacarose, conforme descrito na etapa experimental 1.

As *Figuras 57 e 58* apresentam as curvas de difração de raios X dos seis clínqueres industriais, nos intervalos de ângulo 2θ entre 30° e 33° e entre 50° e 53°, respectivamente.

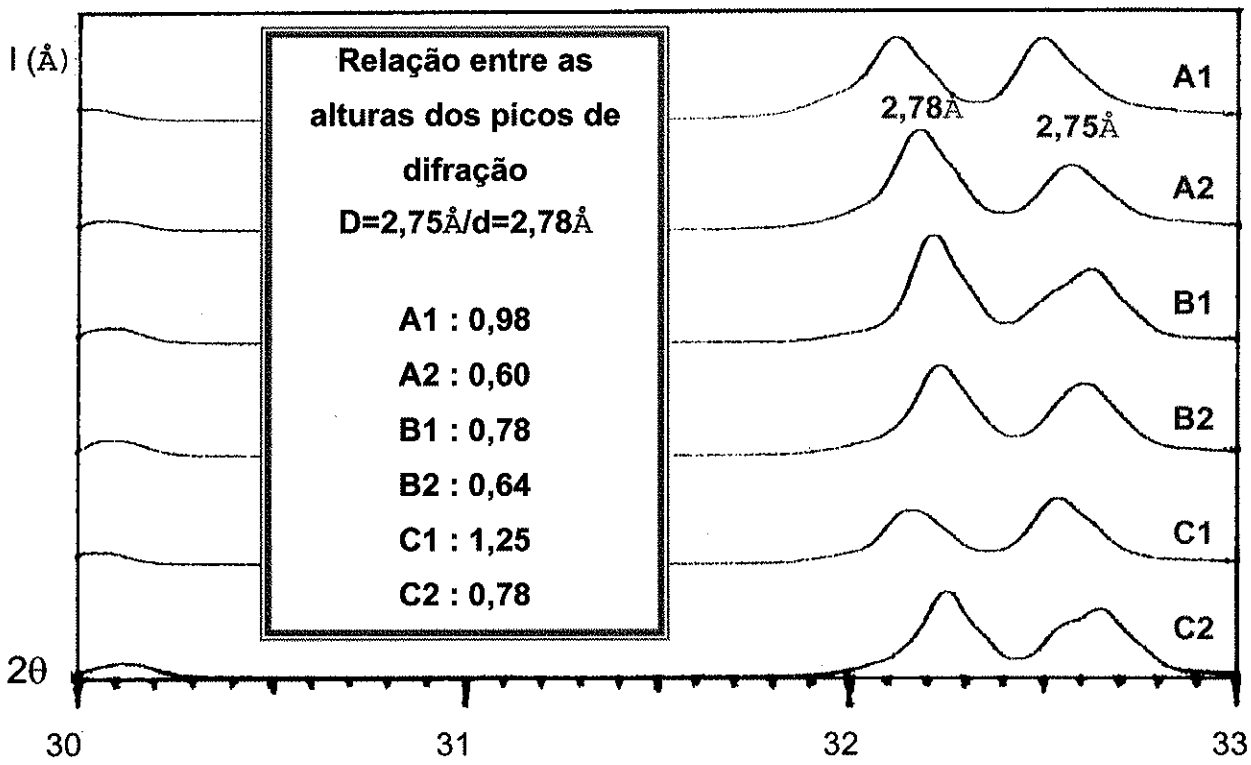

FIGURA 57 - Curvas difratométricas das amostras industriais de clínquer no intervalo de ângulo 2θ entre 30° e 33°.

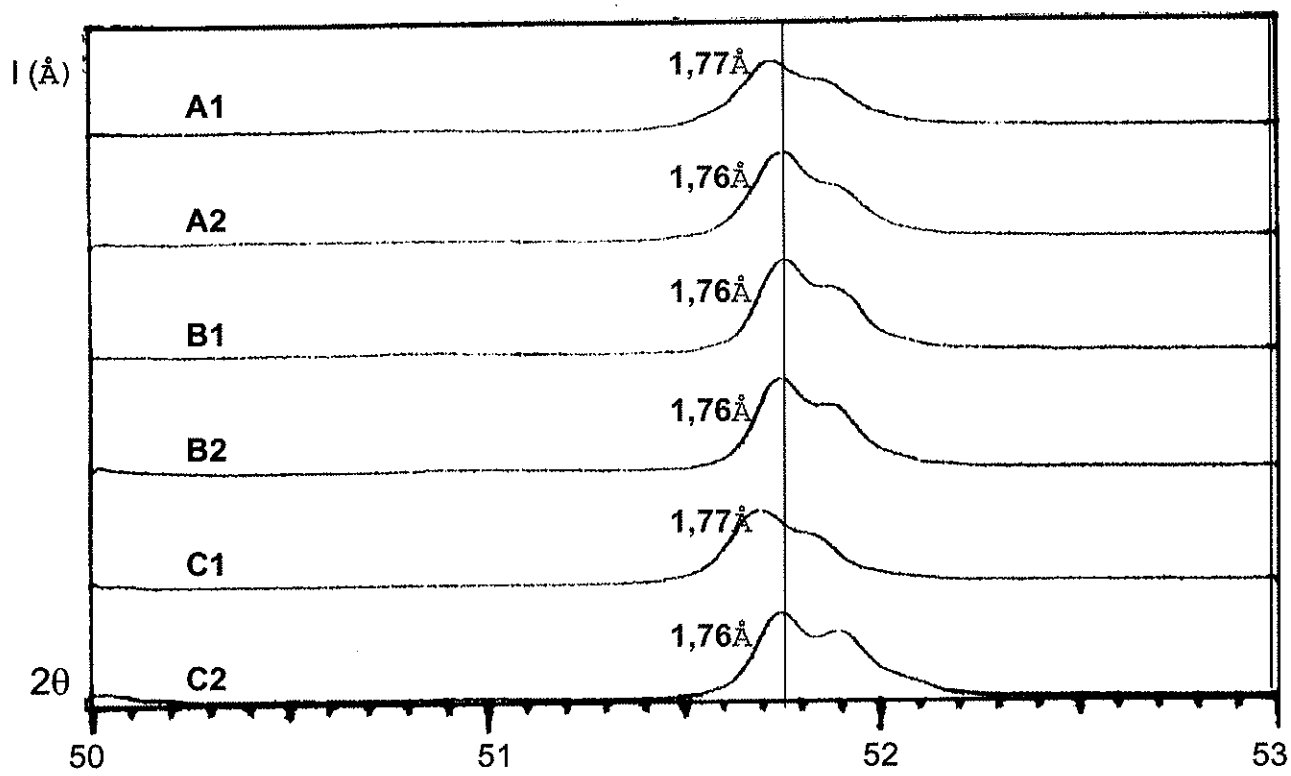

FIGURA 58 - Curvas difratométricas das amostras F1 a F5 no intervalo de ângulo 2θ entre 50° e 53°.

As amostras das unidades fabris A e B foram submetidas a ensaios físicos com vistas à avaliação do desempenho reológico dessas amostras. No caso das amostras da unidade C, procedeu-se a avaliação do desempenho físico-mecâmico de amostras industriais de cimento produzidas com os clínqueres mineralizado e não mineralizado.

Inicialmente, foram preparadas amostras de cimento para as amostras das unidades A e B, utilizando-se para isso uma amostra de sulfato de cálcio como controladora de pega. A composição química desse material é apresentada na *Tabela 11*.

TABELA 11 – Análise química do sulfato de cálcio

Composição Química		Teor (% em massa)
Perda ao fogo	PF	14,98
Dióxido de silício	SiO_2	0,53
Óxido de alumínio	Al_2O_3	0,00
Óxido de ferro	Fe_2O_3	0,14
Óxido de cálcio	CaO	35,40
Óxido de magnésio	MgO	0,00
Anidrido sulfúrico	SO_3	48,90
Óxido de sódio	Na_2O	0,01
Óxido de potássio	K_2O	0,02
Total		99,98
Resíduo Insolúvel	RI	0,62

Os teores de sulfato de cálcio (denominado genericamente de gesso) adicionados nas amostras A1, A2 e B1 foram otimizados, de acordo com a norma ASTM (1996). Para a amostra B2 adicionou-se o mesmo teor determinado para a amostra A2 (3,0%) uma vez que não se dispunha de quantidade suficiente de amostra B2 para esse ensaio. As composições dos cimentos bem como algumas de suas características físicas são apresentados nas *Tabelas 12 e 13*.

Ensaios complementares por difratometria de raios X revelaram que a amostra de sulfato de cálcio é constituída predominantemente por gipsita ($CaSO_4.2H_2O$) e secundariamente por anidrita ($CaSO_4$) e, sob a forma de traços, quartzo (SiO_2).

Com base nos teores de CaO, SO_3 e PF e nos dados obtidos por difratometria de raios X, estima-se em 72% o teor de gipsita e em 27% o teor de anidrita na referida amostra.

TABELA 12 – Características físicas dos cimentos, de acordo com ABNT (1993 e 1998)

Amostras	Composição dos Cimentos (%)		Massa Específica(*) (g/cm^3)	Área Específica(*) ($cm^2.g^{-1}$)	Resíduos de Peneiramento (%) 75μm (N° 200)
	Clínquer	Gesso			
A1	98,0	2,0	3,14	3530	1,9
A2	97,0	3,0	3,14	3500	2,2
B1	97,5	2,5	3,15	3480	0,8
B2	97,0	3,0	3,13	3590	2,1

(*) Temperatura da sala de ensaio: (23±2)°C

TABELA 13 – Características físicas dos cimentos, segundo ABNT (1991a e 1991b)

Amostras	Água da Pasta de Consistência Normal (%)	Tempo de Pega (h:min)	
		Início	Fim
A1	Não determinado (nd)	nd	Nd
A2	23,9	01:25	02:45
B1	24,4	03:05	04:25
B2	26,0	01:15	02:25

Foram efetuadas as determinações das resistências mecânicas à compressão após 1, 3, 7 e 28 dias de cura, segundo ABNT (1996a), sendo os resultados apresentados na *Figura 59*.

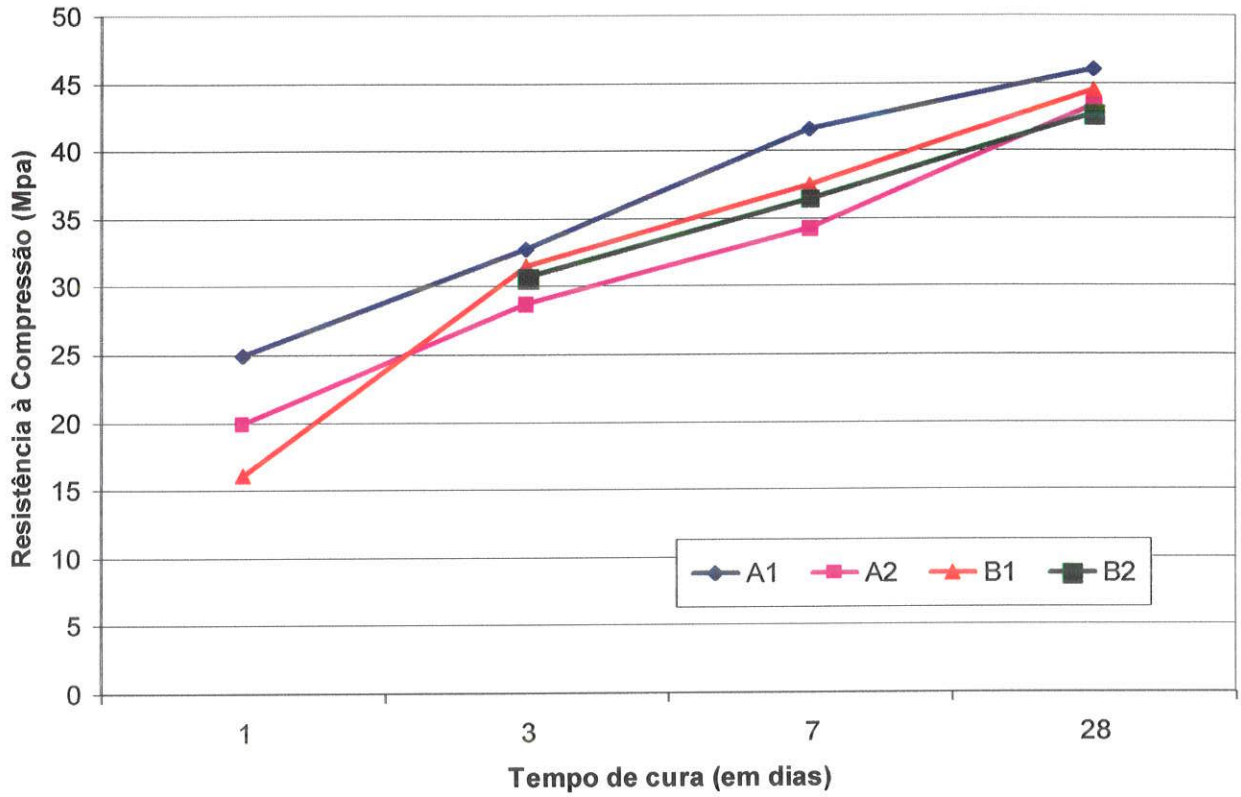

FIGURA 59 – Resistências à compressão das amostras A1, A2, B1 e B2.

As duas amostras da unidade C foram avaliadas em termos de desempenho mecânico, utilizando-se cimentos produzidos industrialmente, com clínqueres similares às amostras C1 e C2. Efetuou-se adicionalmente a quantificação dos teores de escória granulada de alto forno por microscopia óptica de luz refletida na fração granulométrica correspondente ao intervalo de 38μm e 45μm. Efetuou-se contagens dos grãos de clínquer e escória de alto-forno, num total de 3000 grãos. As massas específicas da escória e do clínquer utilizadas para transformação dos teores em volume para massa são de 2,9 e 3,2, respectivamente. Os dados dos ensaios físico-mecânicos e de quantificação de teor de escória nessas amostras são apresentados na *Tabela 14*.

TABELA 14 – Características físico-mecânicas de cimentos da unidade C

Cimentos Industriais(*)	Área Específica ($cm^2.g^{-1}$)	R3(**) (MPa)	R7(**) (MPa)	R28(**) (MPa)	Teor de Escória de Alto-Forno
C1'	3470	18,6	27,6	41,2	43%
C2'	4210	21,4	29,1	38,9	26%

(*)Cimentos elaborados com clínqueres similares às amostras C1 e C2
(**)Resistências mecânicas à compressão

Os resultados obtidos com as duas amostras de cimento industrial da unidade C evidenciam que: apesar da amostra C2' (não mineralizada) ser muito mais fina e apresentar teor de escória inferior, seu desempenho mecânico foi similar ao da amostra C1' (mineralizada). Para um mesmo clínquer, essas variações de finura e teor de escória proporcionariam mudanças significativas de desempenho.

Desta forma, os resultados obtidos evidenciam que o clínquer C1 apresenta certamente um desempenho mecânico muito superior ao da amostra C2 de forma a compensar essas diferenças de finura e teor de adição observadas.

Essas duas amostras foram submetidas a ensaios de microssonda eletrônica visando avaliar o conteúdo de componentes secundários em solução sólida nos cristais de alita. A *Tabela 15* apresenta um resumo dos resultados obtidos, após 10 ensaios pontuais em cada amostra incluindo-se bordas e núcleos dos cristais.

TABELA 15 – Teores médios de componentes químicos em solução sólida em cristais de alita, obtidos por microssonda eletrônica

Componente Químico	C1- Mineralizada	C2 - Não Mineralizada
SiO_2	23,498 (±0,118)	24,242 (±0,120)
Al_2O_3	1,486 (±0,036)	1,108 (±0,033)
CaO	69,764 (±0,418)	69,403 (±0,415)
Fe_2O_3	0,764 (±0,100)	0,678 (±0,095)
MgO	1,140 (±0,042)	1,194 (±0,041)
F^-	0,258 (±0,259)	0,149 (±0,224)
Na_2O	0,025 (±0,018)	0,060 (±0,019)
K_2O	0,014 (±0,021)	0,063 (±0,022)
SO_3	0,364 (±0,024)	0,032 (±0,018)

Nota: os valores entre parênteses correspondem ao intervalo de erro 2σ, sendo apresentado o maior valor dentre os pontos analisados.

Considerando-se o aspecto apenas ilustrativo dessa análise, e desprezando as margens de erro 2σ, verifica-se uma tendência da amostra mineralizada (C1) assimilar maior conteúdo de Al_2O_3 e SO_3 e menores conteúdos de álcalis (Na_2O e K_2O) que a amostra não mineralizada.

As *Figuras 60 a 65* ilustram as principais características microestruturais das seis amostras de clínquer estudadas ao microscópio óptico de luz refletida.

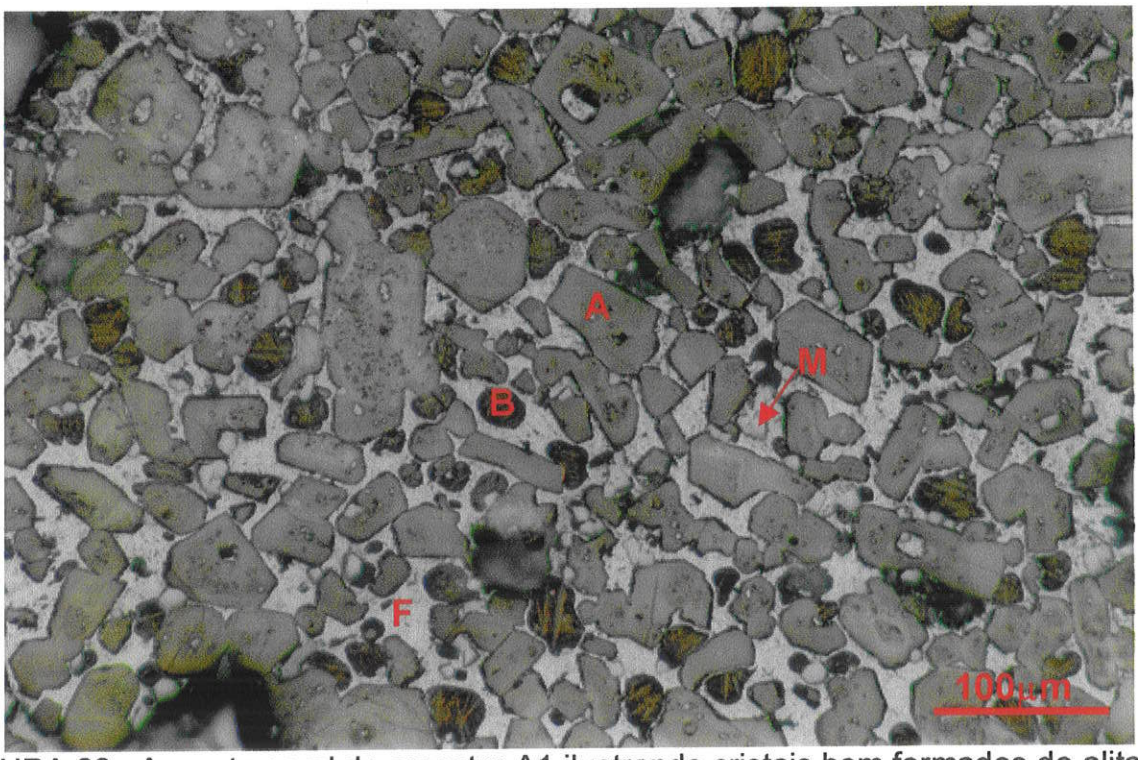

FIGURA 60 –Aspecto geral da amostra A1 ilustrando cristais bem formados de alita (A), dispersos de belita (B) e periclásio (M). Fase intersticial (F) (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s.

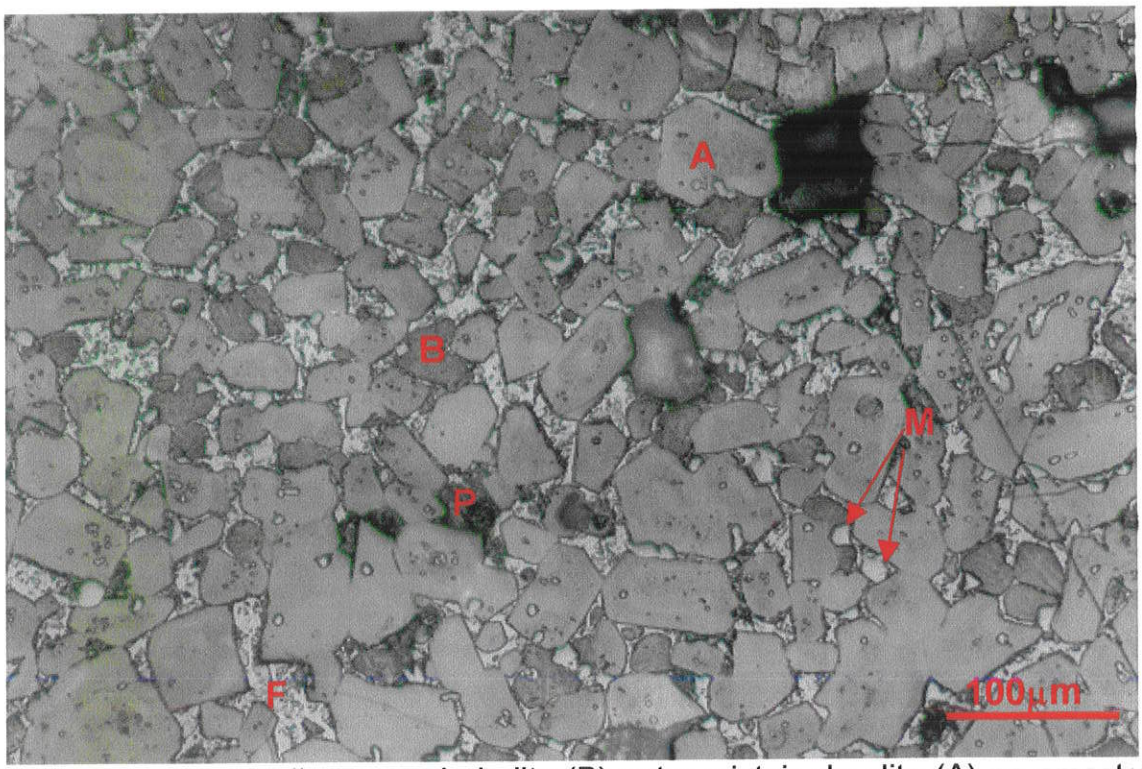

FIGURA 61 – Cristais dispersos de belita (B) entre cristais de alita (A) na amostra A2. Periclásio (M), poros (P) e fase intersticial (F) (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s.

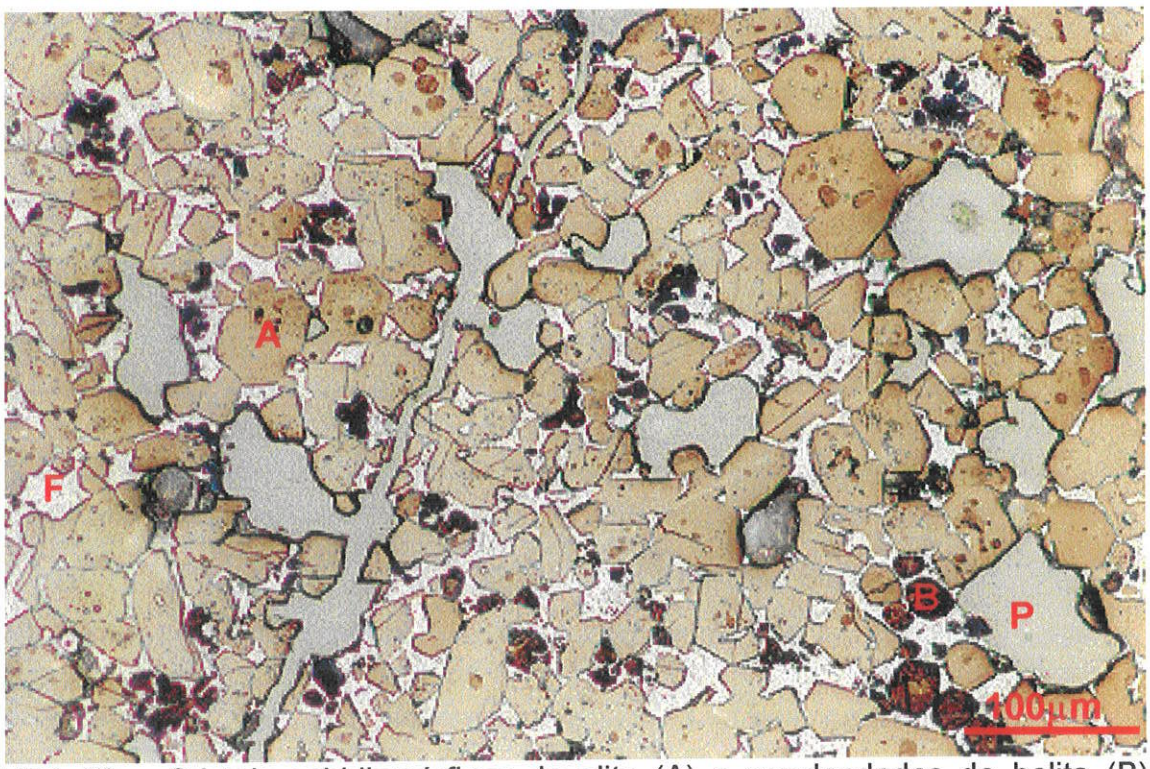

FIGURA 62 – Cristais subidiomórficos de alita (A) e arredondados de belita (B) da amostra B1. Poros (P) e fase intersticial (F) (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s.

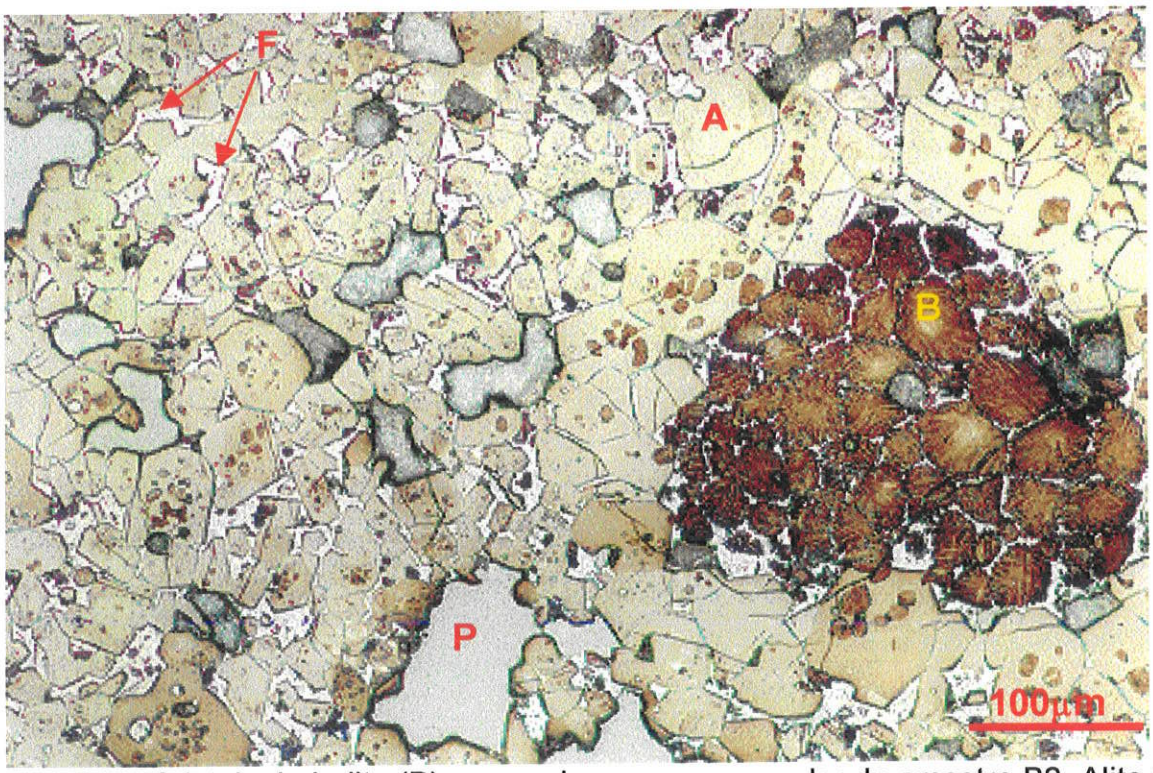

FIGURA 63 – Cristais de belita (B) agrupados em zona regular da amostra B2. Alita (A), poros (P) e fase intersticial (F) (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s.

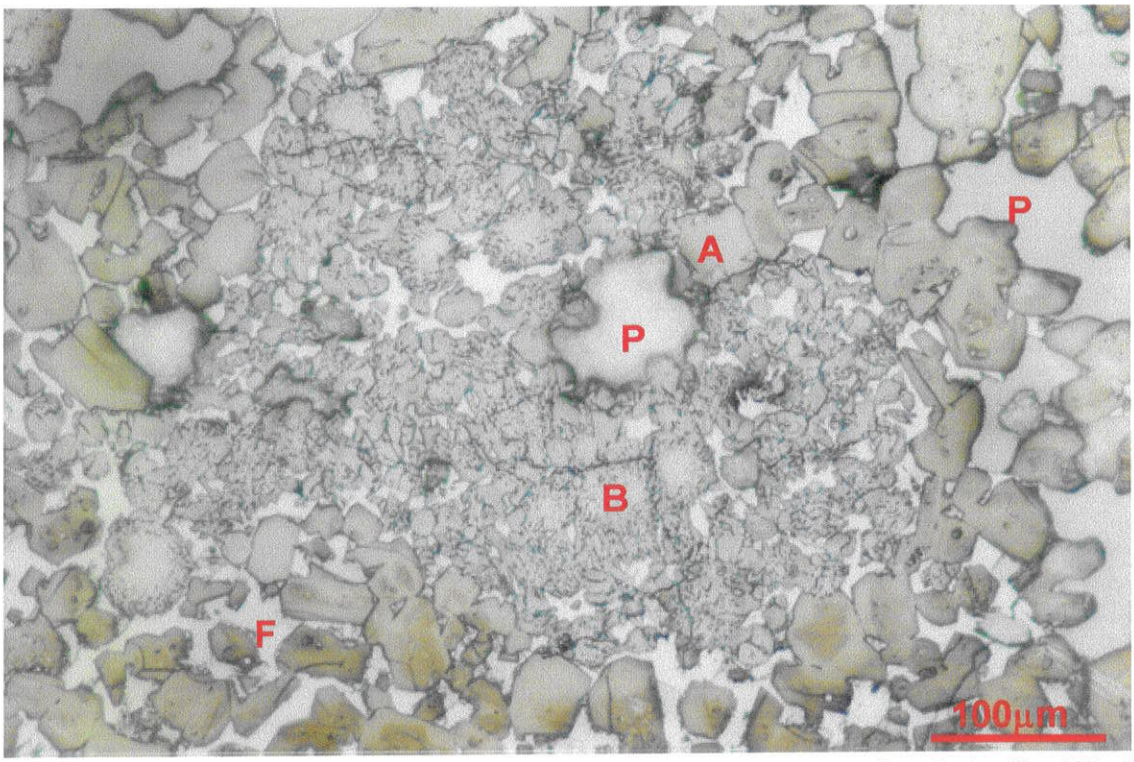

FIGURA 64 – Aspecto raro da amostra C1 evidenciando zona regular de belita (B). Alita (A), poros (P) e fase intersticial (F) (ampliação: 250x). Ataque químico: HNO_3 (1% em álcool) por 3s.

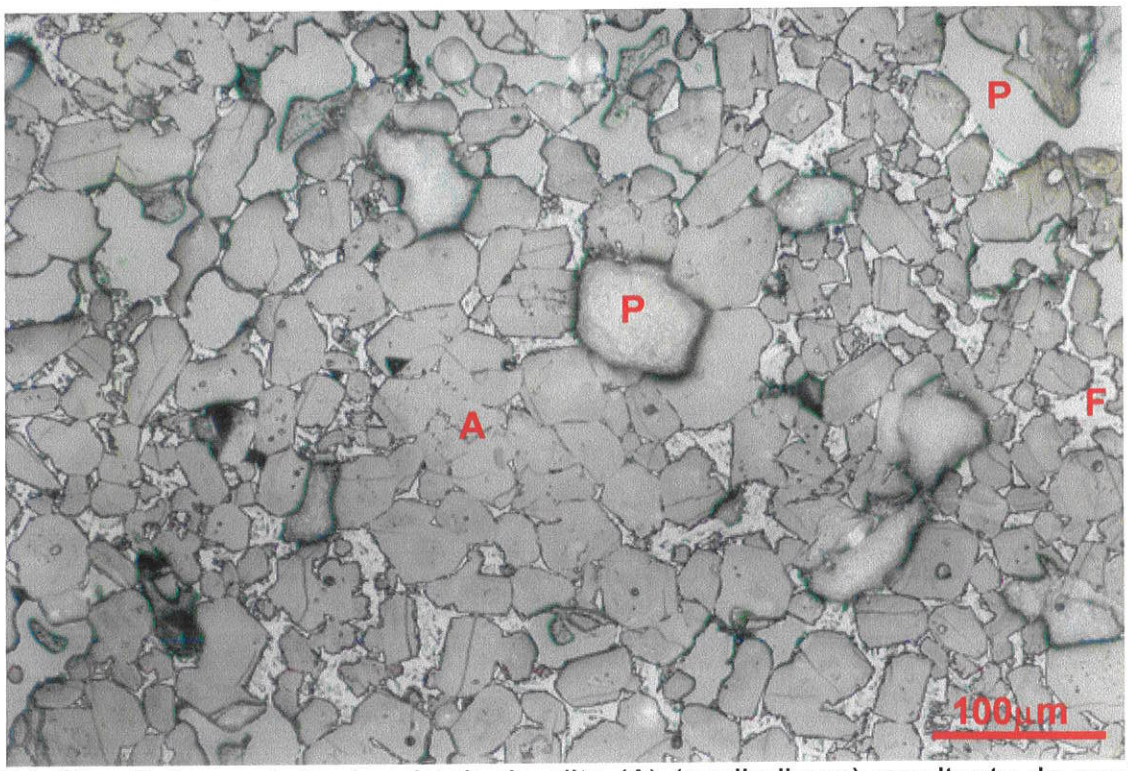

FIGURA 65 – Sobreposição de cristais de alita (A) (canibalismo) resultante de queima enérgica. Poros (P) e fase intersticial (F) (ampliação: 250x). Ataque químico HNO_3 (1% em álcool) por 3s.

6.9 Avaliação dos Resultados da Etapa Experimental 3

Nessa etapa as amostras A1, B1 e C1 são tidas inicialmente como mineralizadas, enquanto que as amostras A2, B2 e C2, não mineralizadas.

A análise do quimismo das amostras produzidas pela unidade fabril A indicam que o clínquer A1 apresenta teores de F^- e SO_3 aparentemente adequados para a mineralização do clínquer, enquanto que na amostra A2, esses teores são um pouco inferiores.

As amostras da fábrica B apresentam uma discrepância maior entre os teores de F^- e SO_3. A amostra B1 apresenta um teor de flúor de 0,32%, contra 0,08% da amostra B2. Por outro lado, o conteúdo de SO_3 na amostra dita mineralizada (B1) é significativamente inferior ao da amostra não mineralizada (B2). O teor determinado de SO_3 na amostra B1 (1,35%) parece insuficiente para a mineralização desse clínquer, sobretudo considerando-se os teores dos elementos alcalinos quantificados na amostra (Na_2O = 0,16% e K_2O = 1,11%).

Teoricamente, os componentes alcalinos devem reagir preferencialmente com o SO_3 presente na amostra, e, se em excesso, serão então incorporados em solução sólida nos minerais do clínquer, em especial os silicatos cálcicos. Assim, o conteúdo de SO_3 deve ser suficiente para a total fixação dos álcalis na forma de sulfatos alcalinos e ainda para incorporar parte desse SO_3 na estrutura cristalina da alita.

O clínquer C1 apresenta uma composição química bastante adequada para um clínquer mineralizado, ao passo que a amostra C2 é

tipicamente uma amostra de clínquer industrial convencional, não mineralizado.

Em relação à nodulização dos clínqueres no interior do forno, avaliada através da distribuição granulométrica dos grânulos de clínquer, observa-se um comportamento aleatório para as seis amostras, não existindo uma tendência de maior ou menor granulação dos clínqueres supostamente mineralizados em relação aos não mineralizados para uma mesma fábrica. No entanto, observou-se um conteúdo de material fino (de granulometria inferior a 2,4mm) maior nas três amostras supostamente mineralizadas, em comparação com as amostras correspondentes, não mineralizadas.

No tocante a análise qualitativa das seis amostras por microscopia óptica de luz refletida, observou-se que:

- na fábrica A, a amostra supostamente mineralizada (A1) foi submetida a condições menos enérgicas de queima que a amostra A2, fato coerente com a presença de maior conteúdo de íons fluoreto na primeira amostra;

- as amostras da unidade B ilustram a influência flúor nas condições de queima, ainda que a mineralização efetiva não tenha sido obtida. A melhor queimabilidade da amostra B1 em relação à B2 é observada através da menor presença de zonas regulares e irregulares de belita e cal livre na primeira amostra. Os íons fluoreto favorecem a melhor combinabilidade da belita com cal livre gerando maior conteúdo de alita e reduzindo a ocorrência de zonas daqueles minerais;

- a avaliação dos clínqueres da fábrica C ilustra que tanto a amostra C1 quanto a amostra C2 foram bem queimadas, gerando clínqueres com teores elevados de alita. A dimensão média

desses cristais na amostra C1 foi maior, indicando que é possível reduzir um pouco mais a temperatura de queima para essa amostra;

- possivelmente, ainda que os cristais de alita sejam mais desenvolvidos na amostra C1, essa amostra deve ter sido submetida a uma temperatura inferior à utilizada na sinterização da amostra C2. No entanto, a temperatura mais elevada da amostra C2 foi adequada para sua queima, enquanto que a temperatura de clinquerização da amostra C1, ainda que mais baixa, poderia ser menor, a ponto de reduzir a dimensão média dos cristais de alita para um tamanho próximo a 30μm.

A avaliação quantitativa das fases mineralógicas dessas amostras evidenciou que as amostras B1, C1 e C2 apresentam uma relação alita/belita mais elevada (respectivamente 16,6; 13,7 e 15,9), caracterizando uma melhor queimabilidade dessas amostras. A relação alita/belita das amostras A1, A2 e B2 são, respectivamente, 5,3; 5,7 e 5,2.

Os teores de cal livre residual determinados por microscopia são mais baixos para as amostras B1, C1 e C2 (0,6%; 0,3% e 0,1%, respectivamente) enquanto que as amostras A1, A2 e B2 apresentaram teores superiores a 1 (1,2%; 1,2% e 2,6%, respectivamente).

No tocante aos ensaios por difratometria de raios x, observa-se que apenas a amostra C1 apresenta uma relação entre as intensidades das raias difratométricas principais da alita maior que 1, fato indicativo da alita romboédrica no clínquer. A amostra A1 apresentou um valor de 0,98%, muito próximo de 1. As demais amostras apresentam valores entre 0,78 e 0,64.

Entre os ângulos 2θ de 50° e 53°, observou-se também que apenas as amostras A1 e C1 apresentam deslocamento da raia difratométrica da alita de 1,75Å para 1,77Å. Nas demais amostras foi registrada a raia 1,76Å.

Esses resultados obtidos com as análises difratométricas sugerem que a amostra C1 esteja efetivamente mineralizada, suspeitando-se também da mineralização da amostra A1. As demais amostras não apresentam tal evidência.

Não foi caracterizada a presença de alita romboédrica na amostra B1, fato que deve estar ligado ao conteúdo de SO_3 nessa amostra (1,35%), inferior aos teores normalmente utilizados para clínqueres mineralizados, da ordem de 2% a 3%. Além disso, essa amostra apresenta um teor de K_2O elevado (1,11%), indicando que a adição de SO_3 deveria ser mais elevada, de maneira a fixar os componentes alcalinos sob a forma de sulfatos e não em solução sólida nos cristais de alita. A relação molar SO_3/K_2O+Na_2O na amostra B1 é de 1,17 contra 2,07 da amostra A1 e 2,57 da amostra C1.

Os ensaios de desempenho mecânico nas amostras A1, A2, B1 e B2 foram efetuados após preparação de cimentos experimentais elaborados com os clínqueres industriais.

O teor de SO_3 nas amostras foi otimizado através da adição de uma amostra de gesso natural, constituída basicamente de gipsita (cerca de 72%), subordinadamente anidrita (27%) e quartzo. As composições química e mineralógica desse gesso são normais, comparativamente às amostras utilizadas em cimentos industriais.

Durante o processo de preparação dos cimentos, procurou-se manter os valores de área específica entre $3500\pm50 cm^2.g^{-1}$, porém a amostras B2, mais mole, apresentou um valor final um pouco

superior. Essa diferença Pode gerar um pequeno aumento das resistências mecânicas dessa amostra às primeiras idades, porém, pouco significativos.

Os dados de água de pasta de consistência normal e tempo de pega da amostra A1 não foram determinados, bem como a resistência a 1 dia, tendo em vista um conteúdo insuficiente dessa amostra para esses ensaios.

No que tange à evolução das resistências mecânicas à compressão, verifica-se que a amostra A1 apresenta um melhor desempenho que o da amostra A2. As resistências mecânicas à compressão às idades de 1, 3, 7 e 28 dias da amostra A1 são superiores em 25%, 14%, 21% e 6%, respectivamente, aos valores correspondentes da amostra A2.

Por sua vez, as amostras da unidade B mostraram desempenhos semelhantes (desprezando-se eventual influência da maior finura da amostra B2 no seu desempenho mecânico), com variações de 3% aos 3 e 7 dias e de 4% após 28 dias de cura. A relação %alita/%belita na amostra B1 é de 18,6, enquanto que na amostra B2 é de 5,2. Essa diferença de conteúdo de alita justifica esse desempenho mecânico entre 3 a 4% maior dessa amostra.

Com base nos resultados químicos, mineralógicos e físicos obtidos, pode-se afirmar que a amostra A1 encontra-se mineralizada, enquanto que as amostras A2, B1 e B2, não.

Para as amostras C1 e C2, os resultados físico-mecânicos obtidos com os cimentos C1' e C2', bem como os dados químicos e mineralógicos conduzem à afirmação de que a amostra C1 é efetivamente mineralizada, enquanto que a amostra C2, não.

A avaliação dessas amostras por microssonda eletrônica evidenciou uma maior concentração de Al_2O_3 e SO_3 na amostra C1, enquanto que os teores dos componentes alcalinos foram menores, comparativamente à amostra C2.

Esses dados obtidos por microssonda eletrônica, explicam a tendência de fixação do óxido de alumínio na alita romboédrica, com conseqüente redução do teor de C_3A no clínquer. O menor conteúdo dos óxidos alcalinos nos cristais de alita da amostra mineralizada (praticamente ausentes nessa amostra) indicam a boa combinabilidade desses componentes com o SO_3, para formar sulfatos alcalinos.

A *"retirada"* dos componentes alcalinos da estrutura cristalina da alita é um importante fator para a transformação polimórfica desse mineral, com formação da fase romboédrica, de mais alta temperatura. Os elementos alcalinos tendem a estabilizar as formas monoclínicas e triclínicas.

6.10 Polimorfismo da Alita: Avaliação do Método Utilizado

Objetivando certificar-se da validade do uso da técnica de difratometria de raios X quanto à identificação da forma polimórfica da alita, procedeu-se a realização de repetições de ensaios. Foram analisados os intervalos difratométricos entre os ângulos 2θ de $30°$ e $33°$ e entre $50°$ e $53°$.

A análise do intervalo entre os ângulos 2θ de $30°$ e $33°$ apresentou os seguintes resultados contidos na *Tabela 16*.

Tabela 16 – Dados sobre a repetibilidade da relação entre as intensidades das raias difratométricas principais da alita (d=2,75Å/d=2,78Å)

Amostras	N° de análises	Intervalo de variação(*)	Valor médio	Desvio padrão médio
A1	5	0,89 - 0,99	0,92	0,04
A2	5	0,49 - 0,60	0,55	0,04
B1	10	0,65 - 0,86	0,78	0,05
B2	10	0,54 - 0,72	0,65	0,05
C1	5	1,17 - 1,28	1,23	0,03
C2	5	0,60 - 0,80	0,73	0,07

(*) relação das intensidades das raios (d=2,75Å/d=2,78Å).

Inicialmente, cada amostra foi ensaiada cinco vezes. As amostras B1 e B2 apresentaram um gráfico cada com valores da relação das raias difratométricas distintos dos demais. Procedeu-se a realização de novos ensaios para essas duas amostras, totalizando doze ensaios para cada uma. Desse total, dois resultados foram excluídos para cada amostra por apresentarem valores distintos da média: Amostra B1 (0,95 e 1,08) e Amostra B2 (0,99 e 1,17).

Esses resultados foram aleatórios, não estando relacionados à preparação das amostras para o ensaio. Assim, ainda que tenham sido observados apenas para as duas amostras, dentre as seis analisadas, verifica-se que não são possíveis afirmações relativas ao polimorfismo da alita utilizando-se uma única análise. No entanto, a amostragem dos resultados evidencia que existe uma tendência segura de se avaliar a mineralização de um clínquer utilizando-se pelo menos duas análises de uma mesma amostra.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de mineralização do clínquer de cimento portland é uma resultante da intensa dedicação de pesquisadores em todo o mundo na busca incessante pelo refinamento da qualidade do produto, concomitantemente com o aperfeiçoamento do processo produtivo, mais otimizado.

A necessidade do desenvolvimento sustentável torna compulsória a busca por alternativas que possibilitem reduzir a ação impactante do crescimento tecnológico sobre o meio ambiente, sem abrir mão da qualidade do produto e otimização do processo industrial. Nesse contexto, o cimento mineralizado vem a propósito como substituto do cimento convencional, pois permite, dentre inúmeros benefícios, os seguintes:

- diminuição do consumo energético do forno através da redução da temperatura máxima de queima em cerca de 100°C a 150°C. Verificou-se industrialmente, em uma planta nacional, um decréscimo de 5% a 6% do consumo energético, correspondente a cerca de 40 a 50kcal/kg clínquer;

- possibilidade de utilização de combustíveis menos nobres, de elevado conteúdo de enxofre, normalmente não aproveitados em outras indústrias. Isso se deve ao fato de que o SO_3 é um dos agentes essenciais desse processo de mineralização. É possível substituir em até 100% do combustível principal por *petcoke*, combustível alternativo de elevado conteúdo de SO_3 (até 6%). A presença de teores elevados de SO_3 no processo de mineralização gera teores de sulfatos alcalinos suficientes para controlar a pega do cimento, tornando-se desnecessária a adição de sulfato de cálcio (gipsita e/ou anidrita) para esse fim;

- prolongamento da vida útil dos tijolos refratários do forno, com redução das necessidades de paradas do processo para eventuais trocas e reposições. A diminuição da temperatura máxima de queima pelo uso de mineralizantes pode até dobrar a campanha normal dos tijolos refratários. Verifica-se também a boa distribuição da colagem pelo forno, não ocorrendo formação de anéis de entupimento nem mesmo nos pontos mais críticos, como a zona de queima e o quinto estágio da torre de ciclones, onde fica o maçarico do pré-aquecedor;

- redução de emissões gasosas, em especial do NO_X térmico que é gerado no interior do forno. Grande parte do NO_X produzido no interior do forno decorre da oxidação do gás N_2 atmosférico. Essa parcela pode ser reduzida com a diminuição da temperatura de queima do forno para cerca de 1300°C, temperatura aproximada de sinterização do clínquer mineralizado. Registram-se na prática industrial reduções de até 40% do teor total de emissão de NO_X pelo forno;

- redução do consumo de energia elétrica de moagem do cimento em até 30%. Dois fatores favorecem essa possibilidade: a maior fragilidade dos clínqueres mineralizados comparativamente aos clínqueres convencionais e o fato de que o cimento mineralizado não precisa ser tão fino, dada sua maior reatividade;

- possibilidade de aumento do conteúdo de adições ativas (pozolanas e escórias de alto-forno) e de filer calcário no cimento. A produção de clínquer de elevado conteúdo de alita (próximo a 80%) e com maior reatividade proporciona essa possibilidade, sem que haja comprometimento das resistências iniciais dos cimentos. Na prática industrial (unidade fabril C) foram obtidas elevações em até 15% do teor de escória, sem que houvesse redução do desempenho mecânico do cimento

mineralizado, comparativamente a uma amostra similar, não mineralizada;

- elevação da resistência mecânica à compressão de cimentos industriais mineralizados em cerca de 50% a 1 dia de cura, 30% aos 3 e 7 dias e até 20% aos 28 dias, para condições padronizadas de finura e teores de adição.

No entanto, os benefícios potenciais da mineralização do clínquer portland variam de uma planta para outra, podendo, em alguns casos, serem inviáveis técnica e economicamente. Desta forma, deve-se submeter as matérias-primas a uma avaliação inicial minuciosa, com ensaios em escala de laboratório para que sejam definidas as composições ideais para a obtenção da mineralização efetiva em escala industrial.

Durante o desenvolvimento experimental (etapa experimental 1), verificou-se que a presença de flúor na farinha acelera a reação de formação da alita, possibilitando, já a temperaturas menores, a geração de teores mais elevados desse mineral. Observou-se também a redução do teor de C_3A em função do aumento do teor de flúor, fato associado à provável incorporação do Al_2O_3 na estrutura cristalina da alita romboédrica. No entanto, a partir da adição de 1,5% de F^-, o teor de C_3A volta a aumentar. Neste caso, acredita-se que tenha ocorrido a formação de um tipo adicional de C_3A, o $C_{11}A_7.CaF_2$, gerado pelo teor muito elevado de CaF_2.

Nesta etapa, a formação de alita romboédrica somente foi caracterizada a partir de teores de F^- de 1,00%. O fato deve estar associado à ausência de elementos químicos menores, normalmente presentes em matérias-primas industriais, que contribuem para a estabilização da alita "R" por efeito cumulativo. Estudos futuros englobando a adição de outros

elementos químicos às farinhas possibilitarão avaliar a influência de cada um desses componentes na geração de cristais romboédricos de alita.

Na etapa experimental 2, não foi confirmada a presença de alita romboédrica em nenhuma das amostras estudadas. As eventuais variações de desempenho mecânico observadas entre essas amostras estão associadas à composição mineralógica e não ao polimorfismo da alita. Esses resultados nos dão a certeza de que a mineralização do clínquer não depende exclusivamente da adição de flúor e sulfato à farinha, mas sim de um controle mais acurado do quimismo da farinha (relação molar SO_3/álcalis, teor de MgO, entre outros) e do processo industrial (redução da temperatura de queima para valores próximos a 1300°C, acompanhamento e controle da formação de ciclos de elementos no interior do forno, entre outros).

Nos estudos desenvolvidos na etapa experimental 3, observou-se a ocorrência de alita romboédrica em duas das seis amostras analisadas. O desenvolvimento mecânico dessas duas amostras foi superior ao das demais, atestando a ação efetiva da mineralização do clínquer nas resistências mecânicas iniciais, até os 28 dias de cura.

No tocante às técnicas analíticas utilizadas, verificou-se que através das análises por difratometria de raios X é possível certificar-se da ocorrência ou não da fase polimórfica romboédrica da alita, objeto da mineralização do clínquer. Ainda que alguns resultados discrepantes, em termos de repetibilidade, tenham sido obtidos para uma mesma amostra, observou-se que essa aleatoriedade é inferior a 20% e não ocorreu em todas as amostras analisadas. Acredita-se que a análise em duplicata de cada amostra seja suficiente para a caracterização do polimorfismo da alita, caso os resultados obtidos sejam

similares. Ensaios sistemáticos para a obtenção da repetibilidade do método são metas de futuras pesquisas e, certamente, fornecerão uma maior segurança à utilização da referida técnica para essa finalidade.

A técnica microscópica não possibilita, de forma individualizada, a avaliação do processo de mineralização do clínquer portland. Porém, essa técnica é de suma importância na análise complementar das condições sob as quais o material foi sinterizado e, principalmente, para o gerenciamento do processo, buscando um produto de qualidade maior, com otimização do processo industrial.

Os dados obtidos por microssonda eletrônica, em duas amostras industriais, indicam potencialidades na avaliação do grau de mineralização da alita, sobretudo quanto aos conteúdos de Al_2O_3, SO_3, K_2O, Na_2O e F^- em solução sólida nesse mineral. Os teores de Al_2O_3, SO_3 e F^- mostraram-se maiores e os de K_2O e Na_2O, menores no clínquer mineralizado. Estudo futuro sistemático de quantificação dos componentes químicos em solução sólida em cristais de alita romboédrica e não romboédrica possibilitarão definir valores limites para esses componentes.

A influência dos teores de elementos alcalinos na amostra, da relação molar SO_3/álcalis e teores de outros componentes como o MgO são também assunto de pesquisas futuras. Muito importante nessas futuras pesquisas será a avaliação da durabilidade de concretos e argamassas produzidas com cimento mineralizado.

Em linhas gerais, os resultados obtidos nas etapas do desenvolvimento experimental confirmam que a mineralização do clínquer portland com flúor e sulfatos é um processo eficaz e resulta em ganhos extraordinários, tanto no campo do desempenho

hidráulico do produto final, quanto na redução de custos e melhor relação com o meio ambiente.

O provável modelo da mineralização do clínquer portland reside na fixação de maior conteúdo de Al_2O_3 e SO_3 nos cristais de alita, pela ação dos íons fluoreto. A presença do F^- juntamente com Al_2O_3 e SO_3 altera o polimorfismo da alita, gerando a fase romboédrica, de maior reatividade potencial. A "retirada" dos óxidos dos elementos alcalinos (K_2O e Na_2O) da estrutura interna dos cristais de alita pelos íons SO_3 (gerando sulfatos alcalinos) é também necessária nesse processo de mineralização, uma vez que os álcalis tendem a estabilizar as formas polimórficas monoclínicas e triclínicas da alita, de mais baixas temperaturas.

Dada a natureza multidisciplinar que rege a fabricação do clínquer portland mineralizado, torna-se necessária uma visão holística do produto, envolvendo qualidade e disponibilidade de matérias-primas, viabilidade de modificações necessárias ao processo e avaliação do desempenho do produto final. Apenas um balanço favorável desse quadro poder definir pela opção da mineralização.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSTINAT, M. H. & ROTT, C. - 1988 - Coulometric determination of low halide concentration in inorganic binders and minerals raw materials. Zement-Kalk-Gips. Wiesbaden. N.3; p.138-143.

ALDOUS, R. T. H. - 1983 - The hydraulic behavior of rhombohedral alite. Cement and Concrete Research. Elmsford, New York, v.13; p. 89-96.

AMBROISE, J.; MURAT, M. & PERA, J. - 1986 - Investigations on synthetic binders obtained by middle-temperature thermal dissociation of clay minerals. Silicates Industriels, Mons, 51(7/8):99-107.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) - 1996 - Optimum SO_3 in hydraulic cement using 24 hours compressive strength. ASTM C 563/96; 3p. Philadelphia.

ANDAÇ, Ö. & GLASSER, F. P. - 1997 - Influence of sodium and fluorine on the estability and polymorphism of alite. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement, 10th. Göteborg, li050; 7p. v. 1.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP) - 1970 - A indústria de cimento no Brasil. Boletim de Informação n° 65. São Paulo.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - 1989 - Determinação do óxido de cálcio livre pelo etileno glicol - Disposições gerais; NBR 7227/89; 3p. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - 1991a - Cimento Portland - Determinação de água da pasta de consistência normal - método de ensaio; NBR 11580/91; 3p. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - 1991b - Cimento Portland - Determinação dos tempos de pega - método de ensaio; NBR 11581/91; 3p. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - 1993 - Cimento Portland e Outros Materiais em Pó- Determinação do índice de finura por meio do peneirador aerodinâmico; NBR 12826/93; 3p. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - 1996a - Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão; NBR 7215/96; 8p. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - 1996b - Cimento Portland e Outros Materiais em Pó - Determinação da área específica; NBR 7224/96; 7p. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - 1998 - Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine); NBR NM 76/98; 12p. Rio de Janeiro.

AYED, F.; CASTANED, R.; SORRENTINO, F. P. - 1992 - Thermal behaviour of mineralized portland cement raw meal. 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, v.2; p.287-293.

BARNES, P.; FENTIMAN, C. H. & JEFFERY, J. W. - 1980 - Structurally related dicalcium silicate phases. Acta Cryst., A36: 353-6.

BENTSEN, B. - 1999 - Cooling of clinker. The International Cement Production Seminar F. L. Smidth. Lecture 13; 34p.

BHATTY, J. I. - 1995 - Role of minor elements in cement manufacture and use. PCA Research and Development Bulletin RD 109T; 42p.

BLANCO VARELA, M. T. - 1986 - A study of a new liquid phase to obtain low energy cements. Cement and Concrete Research. N.116; p.97-104.

BLANCO VARELA, M. T. & VAZQUÉZ, T. - 1981 - Ahorro de energia en la clinkerización empleando CaF_2 y $CaSO_4$ como mineralizadores. Estudio de la fluorellestadite. Materiales de Cosntrucción. V.181.; p.55-64.

BLANCO VARELA, M. T.; PALOMO, A. & VÁZQUEZ, T. - 1984 - Effect of fluorspar on the formation of clinker phases. Cement and Concrete Research. V. 14; p. 397-406.

BOGUE, R. H. - 1947 - The chemistry of portland cement. New York, Reinhold Pub. Corp; 640p.

BOIKOVA, A. I. - 1986 - Chemical composition of raw material as the main factor responsable for the composition, structure and properties of clinker phases. 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, v.1 19-33.

BOIKOVA, A. L.; DOMANSKY, A. I.; PARAMONOVA, V. A.; STAVITSKAJA, G. P. & NIKUSHCHENKO, V. M. - 1977 - The influence of Na_2O on the structure and properties of $3CaO.Al_2O_3$. Cement and Concrete Research, Elmsford, v. 7, n. 5, p. 483-492, Sept.

BOLIO-ARCEO, H. & GLASSER, F. P. - 1990 - Formation of spurrite, $Ca_4(SiO_4)CO_3$. Cement and Concrete Research. Elmsford, New York. V.20, p.301-307.

BORGHOLM, H. E. - 1996 - Mineralised cement and new plant design. International Cement Review; p.66-68; Jun.

BORGHOLM, H. E. & JØNS, E. S. - 1997 - Assessing the benefit of mineralisation from laboratory tests. INTERNATIONAL Symposium on Cement Industry 1st. Assiut - Egypt, Nov. 8-10. P. 1-10.

BORGHOLM, H. E.; HERFORT, D. & RASMUSSEN, S. - 1995 - A new blended cement based on mineralised clinker. World Cement - Research and Development. Aug; 6p.

BUCCHI, R. - 1980 - Influence of the nature and preparation of the raw materials on the reactivity of raw mix. 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, v. 1.

CEMENTSUR INDUSTRIA DEL CEMENTO DEL MERCOSUR - 1996 - Informe Estadístico. 4° Trimestre de 1996.

CENTURIONE, S. L. - 1993 - Influência das características das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer portland. Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências - USP - São Paulo, 155p.

CETIC - COMITÉ D'ETUDES TECHNIQUES DE L'INDUSTRIE DU CIMENT - 1978 - Determination de la composition minéralogique du clinker par analyse microscopique et dissolution séletive des phases. Ciments Bétons Platres Chaux, no 4/78, 713; p.205-211.

CHATTERJEE, A. K. - 1979 - Phase composition, microstructure, quality and burning of portland cement clinkers; a review phenomenological interrelations, parts 1 and 2. World Cement, London. V.10 (n.4 p. 124-135) (n.5 p.165-173).

CHRISTENSEN, H. H. - 1978 - The effects of magnesia on lime combination in clinker. World Cement, London, v. 9, n.7, p.223-226, Oct.

CHRISTENSEN, N. H.; JOHANSEN, V. - 1979 - Role of liquid phase and mineralizers. Cement Production and Use Conference, New Hampshire, jun; p.3-7.

CHRISTENSEN, N. H.; JOHANSEN, V. - 1980 - Kinetic effects on alite formation. International Congress on the Chemistry of Cement, Paris.

DAMAO TONG & ZONGSHOW LIN - 1986 - The role of CaF_2 and $CaSO_4$ in cement clinkering. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement 8th. V.2; p.117-121. Rio de Janeiro.

DAVIS, A. C. - 1934 - Portland Cement. Concrete Pub. London.

DEANA, D. F. & KIHARA, Y. - 1999 - Moabilidade do coque de petróleo: Ensaio de Hardgrove. In: CONGRESSO Brasileiro de Cimento, 5°; 21p. São Paulo.

DUDA, W. H. - 1985 - Cement Data Book. 3th Edition. Wiesbaden; Berlin: Bauverlag GmbH; .

EITEL, W. - 1966 - Silicate Science. New York; Academic Press. V.5; p.325-328.

FARENZENA, H. V. - s.d. - Fabricação de cimento portland: aspectos gerais. Folheto de divulgação.

F. L. SMIDTH - s.d. - Catálogos diversos sobre equipamentos para fabricação de cimento portland.

GANDHE, S. P.; GHOSH, D.; CHATTERJEE, A. K. - 1997 - Synthesis of mineralisers for clinker making. 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Göteborg, v.1; 8p.

GILIOLI, C.; MASSAZZA, F. & PEZZUOLI, M. - 1979 - Studies on clinker calcium silicates bearing CaF_2 and $CaSO_4$. Cement and Concrete Research. Elmsford, New York. V.9. p.295-302.

GIMENEZ, S.; BLANCO, M. T.; PALOMO, A & PUERTAS, F. - 1991 - Production of cement requiring low energy expenditure. Zement-Kalk-Gips, v.44; p.12-15.

GLASSER, F. P. - 1988 - Influence of minor components in portland cement clinkers - NCB Quest; p. 1-17. Nov.

GOMÁ, F. - 1979 - El cemento portland y otros aglomerantes. Barcelona, Editores Técnicos Asociados S. A. 232p.

GOSWAMI, G. MAHAPATRA, B. N. & PANDA, J. D. - 1991 - Effect of fluorsilicate on cement raw mix burnability and kiln build-up. Zement-Kalk-Gips. Wiesbaden, v.44; n.12; p.634-637.

GOSWAMI, G.; MOHAPATRA, B. N. & PANDA, J. D. - 1992 - Effect of fluorine limestone on clinker quality. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement 9th . New Delhi, v.2. p365-371.

HAGUENAUER, L. - 1996 - A indústria brasileira do cimento. Estudos Econômicos da Construção 2. P.31-69.

HEILMANN, T. - 1952 - The influence of the fineness of cement raw mixes on their burnability. In: INTERNATIONAL Symposium on the Chemistry of Cement, 3rd, London

HERFORD, D.; SORENSEN, J. & COULTHARD, E. - 1997 - Mineralogy of sulfate rich clinker and the potential for internal sulfate attack. WORLD Cement - Research and Development. P. 77-85; May.

HOFMANNER, F. - 1973 - Clínquer de cimento portland; pequeno estudo da estrutura do clínquer. Suíça: Holderbank Management and Consulting.

HUIDOBRO, H. A. E. - 1989 - El concreto en la história. Construccion y Tecnologia, México, v.2; n.16; p.9-26; Sept.

HUMPOLA, H. - 1989 - Pratical control of the reactivity of cement raw meal. Zement-Kalk-Gips. Wiesbaden. V.42; p.360-364.

INLACH, J. A. - 1974 - The influence of heating conditions on the production of fluorine-containing portland cement clinker. Cement Technology. Jul/Aug. P.403-406.

KIHARA Y. & UCHIKAWA, H. - 1986 - A formação do C_2S (shanonita em clínqueres de cimento portland. REVISTA Cerâmica 32(200) p. 207-210; Set.

KIHARA, Y.; CENTURIONE, S. L. & MUNHOZ, F. A. C. - 1992 - An approach to the prediction of portland clinker grindability and strength by microscopy. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement, 9th, New Delhi, 23-28 Nov. V. 6; p.182-188.

KIHARA, Y.; BATTAGIN, A. F.; ZAMPIERI, V. A; CENTURIONE, S. L. & PECCHIO, M. - 1990 - A microscopia do clínquer portland e seus benefícios tecnológicos. In: CONGRESSO Brasileiro de Cimento 2°, v.1; p.241-264. São Paulo.

KLEMM, W. A. & JAWED, I. - 1980 - Burnability of synthetic and industrial raw mixes. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement. Paris.

KLEMM, W. A.; JAWED, I. & HOLUB, K. J. - 1979 - Effect of calcium fluorine mineralization on silicates and melt formation on portland cement clinker. Cement and Concrete Research, Elmsford, New York. V.9; p.489-496.

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

LI PEIQUAN; CHANGFA, L.; MUZHEN, S.; BAOSHAN, L.; GUANGMIN, L.; WENMIN, G.; YONGFAN, C. - 1992 - Research and application of composite mineralizer in rotary kiln. 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, v.2; p.393-398.

LOCHER, F. W. - 1975 - Effect of clinker manufacture on the properties of cement. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v.28, n° 7, p. 265-271, Jul.

LOCHER, F. W.; RICHARTZ, W.; SPRUNG, S. & SYLLA, H. M. - 1982 - Setting of cement, part III. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v.35, n.12, p.46-48, Dec.

LOPES, F. - 1999 - Mercado cresce e estimula concorrência. Gazeta Mercantil, São Paulo, 24 ago. Gazeta Mercantil Latino Americana, 4(174):6. Caderno Empresas & Negócios.

LU ZHONGYUAN; WENXI, H.; GUANGKIANG, X. - 1992 - The effect of composite meneralizers of CaF_2, $CaSO_4$, and ZnO on the formation of portland cement clinker in a rapid heating-up burning. 8th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, v.2; p.386-392.

MADSEN, E. D. - 1999 - Future Developments. The International Cement Production Seminar F. L. Smidth. Lecture 38; 43p.

MAKI, I. - 1986 - Relationship of processing parameters to clinker properties; influence of minor components. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement, 8th, Rio de Janeiro, v.1; p.34-47.

MAKI, I. & CHROMY, S. - 1978 - Microscopic study on the polymorphism of Ca_3SiO_5. Cement and Concrete Research, Elmsford, 8(4): 407-414.

MARCHAL, G. - 1995 - FCB breaks into Asian market with Horomill - World Cement, Sep.

MARCIANO Jr., E.; ZAMPIERI, V. A. & CENTURIONE, S. L. - 1987 - Considerations about the quantitative study of portland cement clinker through reflected light microscopy. In: INTERNATIONAL Conference on Cement Microspy, 9th. Reno - Nevada p.31-49.

MARCIANO Jr., E; CENTURIONE, S. L. & MARINGOLO, V. - 1997 - Identification of causes of lumps formation in industrial cements. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement, 10th. Göteborg, 2ii078, 4p. Jun.

MARINO, L. - 1977 - Influência do fluoreto de cálcio em fornos com sistema de pré-aquecedores de suspensão. REUNIÃO de Técnicos da Indústria de Cimento. São Paulo - Anexo 8; 12p.

MCHEDLOV-PETROSSYAN, O. P. - 1986 - Kinetics of clinkering. 8th International Congress on the Chemistry of Cement, V.1, p.1-5 - Rio de Janeiro, Sep.

MEHTA, P. K. - 1978 - Cement standards; evolution and trends. Philadelphia, ASTM, (STP-663) p.35-60.

MEHTA, P. K. - 1986 - Concrete: structure, properties and materials. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey; 450p.

MILLER, F. M. & TANG, F. J. - 1996 - The distribution of sulfur in present-day clinkers of variable sulfur content. Cement and Concrete Research. V. 26; n. 12; p. 1821-1829.

MOIR, G. K. - 1982 - Mineralised high alite cements. World Cement, v.12 374-382.

MOIR, G. K. & GLASSER, F. P. - 1992 - Mineralizers, modifiers and activators in the clinkering process. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement 9th . v.1; p. 125-152.

MONDAL, P. & JEFFERY, J. W. - 1975 - The crystal structure of tricalcium aluminate, $Ca_3Al_2O_6$. Acta Cryst., B31: 689-97.

MORTENSEN, A. H. - 1999 - Designe of a production concept. The International Cement Production Seminar F. L. Smidth. Lecture 2; 8p.

ODLER, I. - 1991 - Strength of cement (final report) - Materials and Structures, n.24; p.143-157.

ODLER, I. & ABDUL-MAULA, S. - 1980a - Effect of mineralizers on the burning of portland cement clinker. Part I: kinetics of the process. Zement-Kalk-Gips. V.33; n.5 p.132-136.

ODLER, I. & ABDUL-MAULA, S. - 1980b - Effect of mineralizers on the burning of portland cement clinker. Part II: mode of action of the mineralizers. Zement-Kalk-Gips. V.33; n.8 p.278-282.

ODLER, I. & ABDUL-MAULA, S. - 1980c - Structure and properties of portland cement clinker doped with CaF_2. Journal of the American Ceramic Society. V.63; n.11-12; p. 654-659.

OSBÆCK, B. - 1999 - Quality of cement. The International Cement Production Seminar F. L. Smidth. Lecture 20; 34p.

PAGE, C. H. - 1986 - Influence of mineralizers on the constitution and properties of industrial clinker. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement 8th . v.2; p.152-157. Rio de Janeiro.

PALOMO, A. J. & BLANCO-VARELA, M. T. - 1984 - Ahorro de energía en la clinkerización del cemento portland utilizando CaF_2 en pequeña proporción. Monografías del Instituto Eduardo Torroja n.375. Madrid, Oct.

PÉREZ MÉNDEZ, M.; TRIVIÑO VÁZQUEZ, F. & VÁZQUEZ MORENO, T. - 1986 - Effect of fluorine on extracted phases from portland cement clinkers. TIZ. Facherichte, Coburg. V. 110; n. 4; p. 286-291.

PETERSEN, I. F. - 1999a - Crushing. The International Cement Production Seminar F. L. Smidth. Lecture 4; 22p.

PETERSEN, I. F. - 1999b - Raw material handling, process and equipaments. The International Cement Production Seminar F. L. Smidth. Lecture 3; 29p.

PETERSEN, I. F. & JOHANSEN, V. - 1979 - Burnability and clinker nodule formation from a statistical point of view. Cement and Concrete Research. Elmsford, New York, v.9 p.631-639.

PITTA, M. R. - 1996 - Panorama of and perspectives for the Brazilian cement industry. World Cement. V.27; n.11; p.12-15.

RAINA, K. & JANAKIRAMAN, L. K. - 1998 - Use of mineralizer in black meal process for improved clinkerization and conservation of energy. Cement and Concrete Research, v.28, n.8, pp.1093-1099.

RECUERO, J. C. - 1997 - Estudo do consumo de cimento no Brasil no período 1980-1995. Dissertação de Mestrado no Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP; 115p.

REGOURD M. M. & GUINIER, A. - 1974 - The crystal chemistry of the constituents of portland cement clinker. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement, 6th, Moscow, v. 1.

REGOURD, M. M. & BOIKOVA, A. I. - 1992 - In: INTERNACIONAL Congress on the Chemistry of Cement 9th . New Delhi, v. 1; .

RODRIGUES FILHO, H. C. - 1993 - Equivalência entre os resultados de resistência à compressão de cimentos portland segundo os métodos de ensaio brasileiro, europeu e norte-americano. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da USP - Departamento de Engenharia de Construção Civil.

SANTAMARIA, F. S. - 1982 - Composición quimico-mineralógica de las matérias primas y ahorro de energia en la industria del cemento. Materiales de Construcción. Madrid, n.186, p.61-77, Abr/Jun.

SARKAR, A. K.; ROY, D. M. & SMART, R. M. - 1980 - Phase equilibria in the $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ system with calcium fluorsilicate. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement 7th . Paris.

SHAN, H. V.; IGBAL, Z. - 1992 - Evaluation of an optimum percentage addition of fluorspars in white cement raw mix containing 4% SO_3, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, v.2; p.351-357. New Delhi

SHANBA WANG & ZHONGHIL ZHOW - 1992 - Influence of F^- on crystalline structure of C_3S. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement 9th. V. 2; p.358-364. New Delhi.

SHEN WEI, S. & FENG MINGFREN - 1986 - A study of the effects of CaF_2 on clinker doped with compound mineralizer. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement 8th. Rio de Janeiro, v.2; p.111-116.

SHIRASAKA, T.; HANEHARA, S. & UCHIKAWA, H. - 1996 - Influence of six minor and trace elements in raw material on the composition and structure of clinker. World Cement, p.102-115; Mar.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE CIMENTO (SNIC) - 1973 - 47 Anos de Indústria; 20 Anos de Sindicato. Rio de Janeiro; 156p.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE CIMENTO (SNIC) - 1997 - Relatório Anual. Rio de Janeiro; 60p.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE CIMENTO (SNIC) - 1998 - Relatório Anual. Rio de Janeiro; 80p.

SINGH N. B.; BHATTACHARJEE, K. N.; SHUKLA, A. K. - 1997 - Sodium silico-fluoride as a mineraliser during clinker burning in vertical shaft kilns by the black meal process. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v.1; p. 50-53.

SKALNY, J.; JOHANSEN, V. & MILLER, M. - 1997 - Sulfates in cement clinker and their effect on concrete durability. In: PROCEEDINGS of Advances in Concrete Technology. 3rd International Conference. Auckland - New Zealand; p.625-631.

SPRUNG, S. - 1993 - Effect of energy consumption and environmental control measures on clinker properties. In: CONGRESSO Brasileiro de Cimento 3° , 39p. São Paulo.

SPRUNG, S. & SEEBACH, H. M. V. - 1968 - Fluorine balance and fluorine emission from cement kilns. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden; n.1; p.1-8.

STRUNGE, J.; KNÖFEL, D. & DREIZLER, I. - 1986 - Influence of alkalies and sulphur on the properties of cement, part III. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v. 38, n. 7, p. 273-279, July.

SURANA, M. S.; JOSHI, S. N. - 1990 - Use of mineralizers and fluxes for improved clinkerization and conservation of energy. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v.1.

SYNDICAT FRANÇAIS DE L'INDUSTRIE CIMENTIÈRE - 1998 - Assemblée Générale du 7 Mai 1998; 25p.

TAYLOR, H. F. W. - 1997 - Cement chemistry. THOMAS Telford Publishing. 2nd edition, London. 460p.

THEISEN, K. - 1992 - The influence of raw mix burnability on cement clinker. World Cement, London, v. 23, n. 8, p.17-23, Aug.

THEISEN, K. - 1999a - Chemical changes in cement grinding and storage. The International Cement Production Seminar F. L. Smidth. Lecture 22; 15p.

THEISEN, K. 1999b - Influence of manufacturing parameters on clinker. The International Cement Production Seminar F. L. Smidth. Lecture 14; 21p.

THOMSEN, K. - 1999 - Behaviour of volatile matter. The International Cement Production Seminar F. L. Smidth. Lecture 16; 34p.

TIMASHEV, V. V. - 1980 - The kinetics of clinker formation. The structure composition of clinker and its phases. 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, v.1 p.1-17.

VALENCIA MORALES, E.; GUERRA ALMONACID, C. & SALAZAR JARAMILLO, A. - 1998 - Valoración de la textura de las alitas en clinkers para el cemento Portland por DRX y la teoría clásica de la nucleación. Cemento Hormigon, n.785; p. 596-605.

WEISWEILER, W. & DALLIBOR, W. - 1992 - Incorporation of fluorine into the materials in cement kiln plants under different modes of operation. Zement-Kalk-Gips, v.45; n.5; p.127-132.

WELCH, J. H. & GUTT, W. - 1960 - The effect of minor componentes on the hydrulicity of the calcium silicates. In: INTERNATIONAL Symposium on the Chemistry of Cement, Washington. V.1; p.50-68.

YE QING; KONG JIANMIN & LIU BAOYUAN - 1992 - Effect of fluorite-gipsum composite mineralizer on the microstructure and properties of portland cement clinker phase. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement 9th . v. 2 p.342-350. New Delhi.

ZAMPIERI, V. A. - 1989 - Mineralogia e mecanismos de ativação e reação de pozolanas de argilas calcinadas. Dissertação de mestrado; Instituto de Geociências - USP. São Paulo.