UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS DAS MATÉRIAS -
PRIMAS NO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DO
CLÍNQUER PORTLAND

Sérgio Luiz Centurione

Orientador: Prof. Dr. Yushiro Kihara

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

	nome	ass.
Presidente:	Dr. Y.Kihara
Examinadores:	Dr. J.G.Djanikian
	Dr. H.Kahn

SÃO PAULO
1993

DEDALUS - Acervo - IGC

30900004740

"O sabor dos frutos de uma árvore
não depende do aspecto da paisagem
que a cerca, mas da riqueza
invisível do terreno"

PAUL VALERY

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE FOTOMICROGRAFIAS	ix
ÍNDICE DE QUADROS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xii
1 INTRODUÇÃO	01
2 HISTÓRICO DO CIMENTO	04
2.1 O Cimento Portland no Brasil	10
3 O CLÍNQUER PORTLAND	13
3.1 Apresentação	13
3.2 Constituintes Mineralógicos Principais do Clínquer Portland	14
3.3 Constituintes Mineralógicos Secundários do Clínquer Portland	20
4 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO CLÍNQUER PORTLAND	22
4.1 Generalidades	22
4.2 Matérias-Primas	23
4.3 O Processo de Fabricação	24
4.3.1 Extração, britagem e pré-homogeneização da matéria-Prima	25
4.3.2 Dosagem, moagem e homogeneização da farinha	25
4.3.3 O processo de clinquerização	26
5 APTIDÃO À CLINQUERIZAÇÃO DE FARINHAS DE CLÍNQUER PORTLAND	33
5.1 Generalidades	33
5.2 Fatores que Influem na Aptidão à Clinqueri- zação de uma Farinha	35
5.2.1 Efeitos da composição química	35
5.2.2 Efeitos da composição mineralógica	46
5.2.3 Efeitos da granulometria	50
5.2.4 Efeitos da homogeneização da farinha	54
6 A TÉCNICA MICROSCÓPICA APLICADA AO ESTUDO DO CLÍNQUER PORTLAND	56
6.1 Generalidades	56
6.2 Metodologia de Estudo	58
6.2.1 Amostragem	58
6.2.2 Preparação de amostra	58
6.2.3 Ataques químicos	60
6.2.4 Estudo microscópico qualitativo	60
6.2.5 Previsão da moabilidade e resistência mecâ- nica do clínquer por microscopia	69
6.2.6 Estudo microscópico quantitativo	73

7	PARTE EXPERIMENTAL	79
7.1	Introdução	79
7.2	Localização das Unidades Produtoras	80
7.2.1	Fábrica de Ribeirão Grande - SP (unidade A)	80
7.2.2	Fábrica de Cachoeiro do Itapemirim - ES (unidade B)	81
7.3	Amostragem	82
7.4	Metodologia de Estudo	84
7.5	Métodos de Ensaaios	84
7.5.1	Etapa 1 - estudos químicos, mineralógicos das farinhas industriais	84
7.5.2	Etapa 2 - estudos dos clínqueres experi- mentais	89
7.5.3	Etapa 3 - estudos químicos, mineralógicos e físicos dos clínqueres industriais	92
7.6	Instrumentação Utilizada	99
7.7	Apresentação dos Resultados e Discussão	101
7.7.1	Etapa 1 - farinhas industriais	101
7.7.2	Etapa 2 - 'pelets' sinterizados em labo- ratório	118
7.7.3	Etapa 3 - clínqueres industriais	129
8	CONSIDERAÇÕES FINAIS	144
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	147

fim → 155

AGRADECIMENTOS

A elaboração dessa dissertação, fruto de algumas boas horas de trabalho, foi possível graças à colaboração e ao apoio de diversas pessoas amigas e instituições, às quais gostaria de tornar público os meus agradecimentos.

Início pelo Prof. Dr. Yushiro Kihara, orientador desse trabalho, pelas sugestões científicas e pela contínua contribuição à minha formação profissional.

À Itabira Agro Industrial S.A., em especial ao Engº Valdir Macedo de Abreu, superintendente industrial, pela importante colaboração prestada quanto ao fornecimento das amostras e eventuais informações necessárias à elaboração dessa pesquisa. Esses agradecimentos são extensivos também aos engenheiros José Lenildo Cabral e Francisco Chaves Junior da unidade produtora de Ribeirão Grande - SP e Engº Inaldo Gueiros da fábrica de Cachoeiro do Itapemirim - ES.

Agradeço à Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) por permitir e promover as condições necessárias à realização desse estudo. O brilhante trabalho efetuado por técnicos dos departamentos de cimento (DECIM) e de físico-química (DEFIQ) dessa Associação constituíram um importante apoio no desenvolvimento dessa pesquisa.

Agradeço imensamente aos geólogos e amigos Valdir Aparecido Zampieri, Arnaldo Forti Battagin e Everaldo Marciano Junior pelas proveitosas sugestões, que contribuíram significativamente para o enriquecimento desse trabalho.

Agradecimentos especiais ao Prof. Dr. José Vicente Valarelli e Prof. Dr. Jorge Kazuo Yamamoto, que, com suas importantes sugestões, auxiliaram no direcionamento mais apropriado dessa dissertação.

Devo destacar o privilégio que tive de trabalhar com os técnicos José Benedito, Moacyr, Flávio, Marcelo Tonhi, Alexandre, Marcelo Batista, Marcelo Mena e química Vanda do DEFIQ/ABCP e com as secretárias Sandra e Hédula, cujo apoio prestado, sob as formas mais diversas, foi de grande importância para a elaboração desse estudo.

Gostaria de dirigir meus agradecimentos às funcionárias da biblioteca da ABCP, em especial à Márcia, Gisele e Gilda pela forma sempre solícita com que colaboraram com essa pesquisa.

Por fim, é preciso falar sobre Eliana e Mariana, esposa e filha, que me acompanharam no dia a dia do trabalho, doando seu carinho incondicional e fornecendo estímulos para a conclusão do mesmo. A elas, a minha querida mãe e aos demais familiares e amigos, o meu mais sincero agradecimento.

"As árvores num bosque, procurando roubar umas às outras o ar e o Sol, impelem-se a buscá-los acima de si, e desse modo obtêm um crescimento belo e aprumado. As que, ao contrário, isoladas e em liberdade, lançam os galhos a seu bel-prazer, crescem mutiladas, sinuosas e encurvadas."

IMMANUEL KANT

CENTURIONE, Sérgio Luiz. Influência das características das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer portland. São Paulo, 1993. 155p.

RESUMO

O estudo mineralógico do clínquer portland, bem como do material de partida para a sua fabricação contribui significativamente para a melhora da qualidade do produto final e para a redução do consumo específico de combustível na produção.

Nesse trabalho foram analisadas doze amostras de clínquer e doze de farinha, provenientes de duas unidades produtoras de cimento, sob o ponto de vista da aptidão à clinquerização, sendo apresentadas algumas sugestões de alterações possíveis na dosagem e na finura das matérias-primas, visando a obtenção de um produto de melhor qualidade com os custos de produção otimizados.

Foram utilizados métodos experimentais, baseados em dados microscópicos e de queimabilidade de farinha em laboratório, para a previsão do comportamento das matérias-primas frente ao processo de fabricação e sua influência na qualidade do produto final.

Verificou-se que a granulometria das fases mineralógicas da farinha (sobretudo do quartzo e do calcário) e o seu quimismo são os fatores mais significativos para a fabricação do cimento portland. Os teores de grãos grosseiros de calcário ($>125\mu\text{m}$) e de quartzo ($>45\mu\text{m}$) não devem exceder, respectivamente, a 6% e 2% para que não seja comprometida a queimabilidade da farinha.

Métodos de previsão da resistência mecânica do cimento aos 28 dias e do grau de cominuição do clínquer portland, fundamentados no conteúdo de silicatos e na dimensão dos cristais de alita, mostraram correlações muito boas com os valores determinados experimentalmente.

Os resultados obtidos mostram a importância das técnicas físico-químicas, em particular da microscopia óptica, na previsão e acompanhamento da qualidade e consumo energético de produção do cimento portland.

PALAVRAS-CHAVE: Clínquer Portland; Cimento Portland;

Matérias-Primas; Processo de Fabricação

ABSTRACT

The mineralogical study of both Portland cement clinker and the raw material used for its manufacture contributes in a great extent to improve the quality of the final product and for reduce the specific energy consumption during the process.

In this work, twelve samples of clinker and twelve samples of raw mix from two cement plants were analysed regarding their burnability. Some suggestions were presented concerning possible changes in chemical composition and fineness of raw materials in order to obtain a product of better quality and optimized production costs.

Experimental methods were carried out, based on microscopic and laboratory raw mix burnability data aiming the evaluation of the behavior of the raw materials in view of the manufacturing process and its effect on the quality of the final product.

It was found that the grain size of the mineralogical phases of raw mix (mainly those of quartz and limestone) and the chemical composition thereof are the most significant factors for the manufacture of Portland cement. The coarse grain contents of limestone ($>125\mu\text{m}$) and quartz ($>45\mu\text{m}$) should not exceed respectively 6% and 2% because it can impair the raw mix burnability.

Methods for estimating the mechanical strength of cement on the 28th day and comminution of Portland clinker, based on the content of silicates and on the size of alite crystals showed very good correlations with the experimentally determined values.

Results obtained showed the importance of the physical-chemical techniques, particularly of optical microscopy for control and improvement of quality and energy consumption in the Portland cement production.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 01 - Seção hexagonal da alita (MAKI, 1986)	14
FIGURA 02 - Esquema simplificado da fabricação do clínquer portland (KIHARA et alii, 1990)	22
FIGURA 03 - Variação do teor de CaCO_3 de uma farinha antes e após a homogeneização (DUDA, 1977)	26
FIGURA 04 - Esquema de um forno rotativo via seca, com pré-aquecedores e resfriador de satélite (DUDA, 1977)	27
FIGURA 05 - Corte transversal de um forno mostrando a carcaça, os tijolos refratários, a camada de colagem e o leito de material sinterizado	29
FIGURA 06 - Desenvolvimento das fases mineralógicas do clínquer nas cinco zonas principais de um forno com sistema de pré-aquecedores (quatro ciclones) e sem pré-calcinador (WOLTER, 1985)	30
FIGURA 07 - Taxa de formação dos cristais de alita nas várias zonas do forno (MILLER, 1980)	30
FIGURA 08 - Perfil das temperaturas dos gases e dos materiais em relação às diversas zonas do forno e quantidade de fase líquida correspondente (JOHANSEN, 1977)	31
FIGURA 09 - Influência do módulo de sílica na temperatura de clínquerização da farinha (GOUDA, 1978)	39
FIGURA 10 - Relação entre o conteúdo de fase líquida do clínquer e a temperatura, com valores fixos de MS (2,6) e FSC (95%) (MILLER, 1980)	40
FIGURA 11 - Influência do módulo de alumina na temperatura de clínquerização da farinha (GOUDA, 1978)	41
FIGURA 12 - Esquema simplificado para a preparação de amostra média de clínquer para fins quantitativos (MARCIANO et alii, 1987)	59
FIGURA 13 - Reconstituição das condições de fabricação do clínquer portland por microscopia de luz refletida (baseado em ABCP, 1984)	70
FIGURA 14 - Localização das unidades produtoras A (Ribeirão Grande - SP) e B (Cachoeiro do Itapemirim - ES)	81

FIGURA 15 - Fluxograma de ensaios efetuados na etapa 1 (estudo das farinhas industriais)	85
FIGURA 16 - Fluxograma de ensaios efetuados na etapa 2 (estudo de 'pelets' sinterizados em laboratório)	86
FIGURA 17 - Fluxograma de ensaios efetuados na etapa 3 (estudo dos clínqueres industriais)	87
FIGURA 18 - Esquema da seqüência dos ensaios de queima efetuados em laboratório	91
FIGURA 19 - Espectro de EDS obtido para o cristal de alita indicado na foto 01.	95
FIGURA 20 - Espectro de EDS obtido para o cristal de belita indicado na foto 02.	96
FIGURA 21 - Espectro de EDS obtido para a fase C_3A indicada na foto 03.	96
FIGURA 22 - Espectro de EDS obtido para a fase C_4AF indicada na foto 03.	97
FIGURA 23 - Espectro de EDS obtido para cristais de cal livre mostrados na foto 01.	97
FIGURA 24 - Espectro de EDS obtido para o cristal de periclásio indicado na foto 04.	98
FIGURA 25 - Composição potencial de Bogue para as amostras de clínqueres industriais	103
FIGURA 26 - Curvas termodiferencial, termogravimétrica e de temperatura de amostra de farinha da unidade A	104
FIGURA 27 - Curvas termodiferencial, termogravimétrica e de temperatura de amostra de farinha da unidade B	105
FIGURA 28 - Influência de alguns parâmetros químico-mineralógicos das farinhas no conteúdo de cal livre dos clínqueres (método de MILLER, 1981)	110
FIGURA 29 - Influência de alguns parâmetros químico-mineralógicos das farinhas no conteúdo de cal livre dos clínqueres (método de FUNDAL, s.d.)	111
FIGURA 30 - Influência de alguns parâmetros químico-mineralógicos das farinhas no conteúdo de cal livre dos clínqueres (método de THEISEN, 1992)	111

FIGURA 31 - Curva difratométrica de uma amostra de farinha natural da unidade A	113
FIGURA 32 - Curva difratométrica de uma amostra de farinha submetida a ensaio de dissolução seletiva com HCl (20% em água) a quente da unidade A	114
FIGURA 33 - Curva difratométrica de uma amostra de farinha natural da unidade B	115
FIGURA 34 - Curva difratométrica de uma amostra de farinha submetida a ensaio de dissolução seletiva com HCl (20% em água) a quente da unidade B	116
FIGURA 35 - Curva difratométrica de uma amostra de carvão utilizado como combustível na unidade B	117
FIGURA 36 - Composição mineralógica de 'pelets' sinterizados em laboratório a temperatura de 1350°C por 15min	118
FIGURA 37 - Composição mineralógica de 'pelets' sinterizados em laboratório a temperatura de 1400°C por 15min	119
FIGURA 38 - Composição mineralógica de 'pelets' sinterizados em laboratório a temperatura de 1450°C por 15min	119
FIGURA 39 - Composição mineralógica de 'pelets' sinterizados em laboratório a temperatura de 1500°C por 15min	120
FIGURA 40 - Composição mineralógica de 'pelets' sinterizados em laboratório a temperatura de 1400°C por 30min	120
FIGURA 41 - Evolução da dimensão média dos cristais de alita em função da temperatura de queima; a: unidade A; b: unidade B	122
FIGURA 42 - Evolução da dimensão média dos cristais de alita em função do tempo de clinquerização; a: unidade A; b: unidade B	123
FIGURA 43 - Teores de cal livre (em %) determinados para as amostras de 'pelets' sinterizados em laboratório (1400°C por 30min) segundo métodos químicos e microscópicos e valores de previsão do teor de cal livre das amostras de farinhas correspondentes	127
FIGURA 44 - Composição potencial de Bogue para as amostras de farinhas industriais	131

FIGURA 45 - Composição mineralógica dos clínqueres industriais obtida por microscopia de luz refletida	132
FIGURA 46 - Distribuição dos cristais de belita nos clínqueres industriais	139
FIGURA 47 - Gráficos de correlação linear entre os valores de finura após moagem ($>38\mu\text{m}$) e KM (26a); entre a finura após moagem ($>38\mu\text{m}$) e finos do clínquer (26b); entre resistência mecânica à compressão aos 28 dias e a finura após moagem ($>38\mu\text{m}$) (26c); e, entre resistência mecânica à compressão aos 28 dias e KM (26d).	142

ÍNDICE DE FOTOMICROGRAFIAS

- FOTOMICROGRAFIA 01 - Cristais de cal livre expandidos e de alita (A). Amostra P₇, calcinada a 1450°C por 15 minutos; ampliação: 2000X. 93
- FOTOMICROGRAFIA 02 - Aspecto de uma zona de belita com material intersticial constituído por C₃A e C₄AF. Amostra P₉, calcinada a 1450°C por 15 minutos; ampliação: 2000X. 94
- FOTOMICROGRAFIA 03 - Detalhe da fase intersticial mostrando seu aspecto poroso, tendo-se caracterizado por EDS as fases C₃A e C₄AF. Amostra P₅, calcinada a 1500°C por 15 minutos; ampliação: 7500X. 94
- FOTOMICROGRAFIA 04 - Cristais de periclásio envolvidos por material intersticial e cristais de alita (A). Amostra P₄, calcinada a 1400°C por 15 minutos; ampliação: 7500X. 95
- FOTOMICROGRAFIA 05 - Fase intersticial semi-cristalizada com porosidade elevada, característica das amostras da unidade A. Ataque químico: H₂O, 3s; amostra P₃, sinterizada a 1400°C por 30 min. 124
- FOTOMICROGRAFIA 06 - Cristais subidiomórficos de alita, zonas regulares de belita e ocorrência muito freqüente de periclásio disperso. Porosidade relativamente elevada, com pouca fase intersticial. Ataques químicos: HNO₃ (0,1% em água), 10s e MgSO₄ (5% em água), 5s; amostra P₃ sinterizada a 1450°C por 15 min. 124
- FOTOMICROGRAFIA 07 - Pequenas zonas regulares de cal livre e de belita em um clínquer relativamente poroso e pouco queimado. Ataque químico: HNO₃ (0,1% em álcool), 5s e NH₄Cl (0,1% em água), 5s; amostra P₂, sinterizada a 1400°C por 30 min. 125
- FOTOMICROGRAFIA 08 - Detalhe da amostra P₇ evidenciando fase intersticial localmente cristalizada, com alongamento dos cristais de C₃A, sugerindo a incorporação de álcalis nessa fase. Ataque químico: H₂O, 3s; amostra P₇ sinterizada a 1400°C por 30min. 125

- FOTOMICROGRAFIA 09 - Zonas regulares de belita e cal livre e cristais de alita pouco desenvolvidos. Ataques químicos: HNO_3 (0,1% em álcool), 5s e NH_4Cl (0,1% em água), 10s; amostra P_{12} sinterizada a 1350°C por 15 min. 126
- FOTOMICROGRAFIA 10 - Cristais de alita desenvolvidos, zonas de belita, periclásio e poros. Ataque químico: HNO_3 (0,1% em álcool), 5s e NH_4Cl (0,1% em água), 10s; amostra P_{10} sinterizada a 1500°C por 15 min. 126
- FOTOMICROGRAFIA 11 - Aspecto geral de uma amostra de clínquer industrial da unidade A onde se verifica a presença constante de periclásio e fase intersticial cristalizada. Ataque químico: H_2O , 3s; amostra C_6 . 135
- FOTOMICROGRAFIA 12 - Feição comum de um clínquer industrial da unidade A, evidenciando a ocorrência de zona regular de belita. Ataque químico: HNO_3 0,1% em álcool), 5s e NH_4Cl (0,1% em água), 10s; amostra C_5 . 135
- FOTOMICROGRAFIA 13 - Aspecto geral de uma amostra de clínquer industrial da unidade B, ilustrando a ocorrência de fase intersticial cristalizada. Ataque químico: H_2O , 3s; amostra C_{12} . 136
- FOTOMICROGRAFIA 14 - Zona regular de cal livre associada a cristais de periclásio. Sem ataque químico; amostra C_9 . 136
- FOTOMICROGRAFIA 15 - Detalhe de uma amostra da unidade B ilustrando a ocorrência muito comum de zonas de belita. Ataques químicos: HNO_3 (0,1% em álcool), 5s e NH_4Cl (0,1% em água), 10s; amostra C_8 . 137

ÍNDICE DE QUADROS

QUADRO 01 - Tipos de cimento portland produzidos no Brasil (KIHARA & MARICIANO, 1991)	02
QUADRO 02 - Evolução da produção e consumo de cimento portland no Brasil e no Mundo (fonte: CEMBUREAU, 1982, 1987 e 1990)	12
QUADRO 03 - Variações polimórficas da alita (MAKI, 1986)	15
QUADRO 04 - Variações polimórficas da belita (LEHMANN et alii, in BRAGA, 1973)	17
QUADRO 05 - Características das fases polimórficas da belita	18
QUADRO 06 - Composição química média do clínquer portland (DUDA, 1977)	24
QUADRO 07 - Principais reações que ocorrem no forno durante o processo de sinterização do clínquer (baseado em KIHARA, 1973; ABCP, 1984 e WOLTER, 1985)	34
QUADRO 08 - Principais parâmetros químicos utilizados na indústria cimenteira (com base em LUDWIG, 1981; DUDA, 1977; GOUDA, 1978; CALEJJA, 1960 e KIHARA, 1983)	36
QUADRO 09 - Proporções ótimas para alguns mineralizadores (segundo CHATTERJEE, 1979)	42
QUADRO 10 - Análises químicas de calcários típicos de alguns países (extraído de SCHÄFER, 1987)	48
QUADRO 11 - Intervalos granulométricos utilizados para a separação dos grânulos de clínquer portland	59
QUADRO 12 - Principais reagentes químicos utilizados em ataques químicos de seções polidas de clínquer (baseado em KIHARA, 1973 e 1984 e BRAGA, 1973)	61
QUADRO 13 - Valores de dureza (D), tenacidade (T) e fragilidade (D/T) dos principais componentes do clínquer portland (segundo HORNAIN & REGOURD, 1980)	71
QUADRO 14 - Valores de densidades médias das fases mineralógicas do clínquer (extraído de CETIC, 1978)	75
QUADRO 15 - Classificação do índice de queimabilidade de farinhas industriais (segundo KRUP POLYSIUS, s.d.)	128

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 01 - Principais características do processo industrial das unidades produtoras envolvidas	82
TABELA 02 - Relação das amostras estudadas e respectivas datas de coleta	83
TABELA 03 - Análises químicas das farinhas industriais	102
TABELA 04 - Valores de perdas de massa e teores de carbonatos obtidos por ATD-TG em farinhas industriais	103
TABELA 05 - Quantificação de grãos grosseiros de calcário nas farinhas por dissolução seletiva ($>125\mu\text{m}$)	106
TABELA 06 - Quantificação, por microscopia óptica de luz transmitida e dissolução seletiva, de grãos quartzosos grosseiros ($>45\mu\text{m}$)	108
TABELA 07 - Teores de cal livre previstos e reais (%) para as amostras de farinha	109
TABELA 08 - Classificação das amostras de farinhas industriais segundo valores de índice de queimabilidade (IQ)	128
TABELA 09 - Distribuição granulométrica dos clínqueres industriais (em %)	129
TABELA 10 - Análises químicas dos clínqueres industriais	130
TABELA 11 - Análise microscópica de luz refletida qualitativa das amostras de clínqueres industriais (unidade A)	133
TABELA 12 - Análise microscópica de luz refletida qualitativa das amostras de clínqueres industriais (unidade B)	134
TABELA 13 - Condições de fabricação dos clínqueres industriais obtidos por análise microscópica de luz refletida	138
TABELA 14 - Ensaios físicos efetuados em cimentos experimentais obtidos de clínqueres industriais	140
TABELA 15 - Valores de KM, resíduos de moagem e teores de finos dos clínqueres industriais	141
TABELA 16 - Valores de resistência mecânica aos 28 dias, reais e previstos (MPa)	143

1 INTRODUÇÃO

Cimentos podem ser definidos como substâncias ligantes capazes de unir fragmentos ou massas de materiais sólidos em um corpo compacto. Essa definição abrange um grande número de substâncias muito diferentes entre si, com poucas características em comum, a não ser sua capacidade de aglomeração.

Para a construção civil, o termo cimento designa o aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer portland em conjunto com uma ou mais formas de sulfato de cálcio, em proporções que variam aproximadamente de 3 a 5% em massa, constituindo, assim, o chamado cimento portland comum.

Adicionalmente podem ser acrescidas ao cimento substâncias de caráter ativo como materiais pozolânicos e escórias granuladas de alto-forno, sendo relativamente comum também a adição de certas quantidades de "filler" calcário. Dependendo dos teores e componentes de adição, os cimentos portland brasileiros são classificados em alguns tipos como mostra o quadro 01 (KIHARA & MARCIANO, 1991).

Em verdade, o cimento portland é um produto básico para a obtenção do concreto. 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 à qualidade e composição do cimento, relação água/cimento, compactação e temperatura, entre outros.

É objetivo dessa dissertação o estudo mineralógico do principal constituinte do cimento portland - o clínquer portland - e, sobretudo, a influência exercida pelas características das matérias-primas na qualidade final desse produto.

QUADRO 01 - Tipos de Cimentos Portland Produzidos no Brasil
(KIHARA & MARCIANO, 1991)

TIPO DE CIMENTO PORTLAND	CÓDIGO DE IDENTIFICAÇÃO	NÚMERO DA NORMA DA ABNT	COMPONENTES
Comum	CP I	EB-1	100% clínquer e gesso
	CP II-S		1 a 5% de material carbonático, escória de alto-forno e pozolana
Composto	CP II-E	EB-2138	94 a 56% de clínquer e gesso 6 a 34% de escória de alto forno até 10% de material carbonático
	CP II-Z		94 a 76% de clínquer e gesso 6 a 14% de pozolana até 10% de material carbonático
	CP II-F		94 a 90% de clínquer e gesso 6 a 10% de material carbonático
Alto-Forno	CP III	EB-208	65 a 25% de clínquer e gesso 35 a 70% de escória de alto-forno até 5% de material carbonático
Pozolânico	CP IV	EB-758	85 a 45% de clínquer e gesso 15 a 50% de pozolana até 5% de material carbonático
Alta Resistência Inicial	CP V-ARI	EB-2	100 a 95% de clínquer e gesso até 5% de material carbonático
Moderada Resistência aos Sulfatos	MRS 32	NBR 5737	100% de clínquer e gesso
Destinado à cimentação de poços petrolíferos	CPP-classe G	NBR 9831	100% de clínquer e gesso

Embora matérias-primas mineralogicamente muito distintas possam originar clínqueres de características semelhantes, os aspectos tecnológicos e econômicos devem ser consideravelmente alterados para que se atinja essa possibilidade. Desta forma, torna-se fundamental um conhecimento mais aprofundado desses materiais para a elaboração de uma metodologia adequada para o processo industrial.

Optou-se, no presente trabalho, para a análise de matérias-primas provenientes de duas fontes industriais com características químico-mineralógicas particulares, de tal forma suficientes para que se possa verificar a influência dessas variações na qualidade dos clínqueres produzidos.

2 HISTÓRICO DO CIMENTO

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, anteriores mesmo à História, aparecendo já com os primeiros povos sedentários.

Como cita BOGUE (1949), 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 provocam a hidratação desse material com conseqüente cimentação para formar a primeira pedra de alvenaria.

A utilização de componentes ligantes pelo homem primitivo veio substituir construções como as megalíticas, estruturadas exclusivamente através da sobreposição de grandes blocos rochosos.

Assim, as primeiras construções egípcias foram feitas de tijolos confeccionados com lama do rio Nilo (marga), com ou sem a adição de fibras vegetais. Esses tijolos eram secos ao sol e, posteriormente, ligados entre si por camadas úmidas da mesma lama do Nilo, formando uma massa sólida de argila (LEA, 1970). Tal modelo de construção era possível apenas em regiões de clima seco, praticamente sem chuvas, pois esses materiais não eram queimados, apresentando por isso pequeno poder de resistência à água.

Não muito longe dali, os Babilônios e Assírios utilizavam tijolos queimados e placas de "alabastro" (gipsita) cimentadas com betume. Embora muito eficaz, este método também se restringia àquelas regiões com depósitos naturais desses materiais, não sendo copiadas por outras civilizações.

Posteriormente vieram as construções de alvenaria dos Egípcios, cujo princípio era muito semelhante ao sistema atual de blocos unitários e placas rochosas ligados por argamassa, constituída por uma mistura de areia e material cimentício.

Existe na literatura uma grande controvérsia em relação ao primeiro material cimentante utilizado. Pensou-se, durante muito tempo, que esse material seria a cal derivada da calcinação de rochas calcárias. Entretanto, verificou-se posteriormente (BOGUE, 1947; LEA, 1970; GOMÁ, 1979 e GHORAB et alii, 1986) que o material utilizado era um gesso impuro contendo subordinadamente substâncias como carbonatos, quartzo e outros. VON LANDSBERG (1992), baseando-se em achados arqueológicos acredita ainda que a utilização de argamassas contendo cal seja muito antiga datando de até doze milênios antes de Cristo, e que obras como as pirâmides do Egito e a grande muralha da China tenham sido erguidas utilizando-se argamassas contendo esse material.

De acordo com o valioso trabalho elaborado por Lucas (in LEA, 1970) a razão pela qual os Egípcios utilizavam gesso ao invés de cal, apesar do calcário ser mais abundante e mais acessível que a gipsita, era a escassez de combustível para a calcinação adequada das rochas calcárias que se processa a temperaturas próximas a 700°C , enquanto que a desidratação da gipsita ocorre por volta de 100 a 150°C .

Para DAVIS (1934), ao que tudo indica, os Gregos foram os primeiros a utilizarem a cal como aglomerante, inicialmente na Ilha de Creta, sendo difundido posteriormente para a Grécia e para a Itália, onde os Etruscos foram pioneiros, seguidos pelos Romanos.

Esses povos utilizavam ainda certos materiais naturais que, quando finamente moidos e misturados a argamassas de cal e areia, proporcionavam resistências mecânicas muito superiores àquelas obtidas sem a sua adição. Na Grécia, o material utilizado era um tufo vulcânico encontrado na Ilha de Thera

(hoje Santorim) cuja qualidade goza de boa reputação mesmo nos dias de hoje. Por outro lado, o material adicionado à cal na Itália correspondia a um tufo vulcânico de coloração avermelhada encontrado em diferentes pontos próximos à Baía de Nápoles. Uma vez que os materiais de melhor qualidade provinham da vizinhança do Monte Pozzuoli, o material recebeu o nome de pozolana, sendo esta denominação estendida posteriormente a toda uma classe de materiais que apresentavam características semelhantes (LEA, 1970).

Quando os Romanos não dispunham de pozolana, recorriam a telhas ou cerâmicas moídas, produtos de argilas queimadas, que misturadas à cal proporcionavam efeitos similares. Acredita-se que o emprego dessas pozolanas artificiais se originou na Ilha de Creta, sendo posteriormente utilizadas pelos Romanos (LEA, 1970 e HUIDOBRO, 1989).

A qualidade das edificações romanas surpreende ainda hoje a engenharia. De fato, como testemunha da excelência do processo de fabricação, encontramos em nossos dias numerosas obras do Império Romano; sua presença demonstra que sua construção não foi um produto da casualidade, mas sim resultado de um profundo conhecimento da técnica de fabricação.

Apesar disso, um declínio gradual da qualidade das argamassas foi observado no decorrer do tempo, até a Idade Média. Efetivamente, as contribuições saxônicas e normandas, por exemplo, mostravam evidências de argamassas mal misturadas, freqüentemente preparadas com cales mal queimadas, fato que reduzia a longevidade das obras do período.

Após o século XIV, excelentes argamassas foram novamente utilizadas, tendo sido retomada a prática do uso de materiais pozolânicos, além de uma nova precaução que foi a lavagem das areias, separando-as de materiais orgânicos e argilosos aderidos (LEA, 1970).

Todavia, 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 Cornwall, 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, ao contrário do que se acreditava até então, que as melhores cales eram obtidas através da calcinação de rochas calcárias que contivessem uma proporção considerável de materiais argilosos (BOGUE, 1947).

Seus experimentos constavam da confecção de pequenas bolas (pelets) preparadas com diversas cales misturadas com tipos variados de materiais pozolânicos que eram posteriormente imersas em água para que adquirissem gradualmente resistências mecânicas. Seu método pode parecer grosseiro aos dias de hoje, mas deu a ele os resultados de que necessitava. Para a reconstituição do farol optou pela utilização da mistura de uma cal hidráulica e um tufo vulcânico proveniente da Itália, dosados em proporções iguais e bem homogeneizados.

Na conclusão de seus testes, Smeaton fez sua observação mais interessante: "Em relação a esses pelets que foram mantidos de forma contínua sob a água, não parecem inclinados a variarem na forma, mas apenas a adquirirem dureza gradualmente, tanto que não tenho dúvidas de que fiz um cimento de características iguais às melhores pedras de Portland, tanto em solidez quanto em durabilidade" (in 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 oportunidades, entre esta data e o ano de 1830.

Bry Higgins em 1780, aparentemente sem conhecer os trabalhos de Smeaton que não haviam sido publicados, investigou cales do ponto de vista do conteúdo de dióxido de carbono, que ele chamou de "ar fixável" (BOGUE, 1947). Esse pesquisador verificou que parte da massa dos materiais calcários era gasosa e podia ser eliminada com um aquecimento; de forma oposta, a exposição de cales ao gás carbônico provocava sua estabilização.

Joseph Parker notou que certos materiais argilosos empedrados associados com materiais carbonáticos (nódulos de "septárias") encontrados na região de Kentish, Inglaterra, quando queimados de forma enérgica originavam um produto de excelente hidraulicidade e coloração marrom o qual foi primeiramente batizado de "cimento de Parker" e, posteriormente, "cimento romano", de grande aceitação na época.

L. J. Vicat observou que, ao contrário do que afirmara Smeaton, não eram apenas as rochas calcárias naturais, relativamente impuras, as únicas que proporcionavam a obtenção de materiais hidraulicamente ativos. Segundo seus estudos, a qualidade hidráulica das cales estava associada a um conteúdo adequado de material argiloso que poderia ser misturado artificialmente, inclusive em proporções ideais. Devido às suas experiências, muitos autores consideram Vicat o inventor do cimento portland.

De forma análoga, o cientista holandês J. John também verificou a importância de materiais argilosos em misturas com calcários para a obtenção de produtos hidraulicamente de excelentes qualidades. Suas conclusões obtidas por volta de 1819, embora similares àquelas verificadas por Vicat, foram obtidas de maneira independente.

Um dos primeiros fabricantes a aplicar todos esses conceitos foi James Frost que utilizou duas partes de giz

("chalk") e uma de argila para produzir um ligante ao qual batizou de "cimento de Frost". Mas em 1822, ele descartou tal procedimento e, em uma nova patente, especificou o uso de calcários ou margas, magnesianos ou não, praticamente isentos de materiais aluminosos que continham de 9 a 40% de material silicoso ou sílica ou combinação de sílica e óxido de ferro, estando a sílica em excesso e finamente moída. O produto, obtido com a calcinação deste material foi chamado de "cimento britânico" (BOGUE, op.cit.)

A invenção do cimento portland é creditada a Joseph Aspdin, um construtor de Leeds, que aos 21 de outubro de 1824 patenteou o produto, fato contestado por muitos autores, uma vez que tanto a fabricação quanto a denominação do produto não foram completamente originárias dele.

De fato, Aspdin utilizando-se dos conhecimentos adquiridos por seus antecessores, produziu um ligante hidráulico em condições praticamente semelhantes àsquelas de cimentos anteriores, sobretudo ao cimento de Vicat. O nome parece ter sido originado dos comentários de Smeaton.

Com base nas condições de fabricação patenteadas por Aspdin, I. C. Johnson, surpreendido pelo mistério que envolvia a fabricação do cimento portland, destacou que até mesmo os funcionários de Aspdin desconheciam exatamente o que era adicionado durante a fabricação (in GOODING & HALSTEAD, 1952).

Mais tarde, em 1845, Johnson produziu um material de dosagem semelhante aos cimentos de então, porém excessivamente calcinado a ponto de ficar mesmo vitrificado. Esse material, aparentemente descartável, foi testado mais tarde em seus experimentos onde verificou-se um produto com dureza e coloração superiores.

Este produto, que a princípio foi desprezado, não era senão um clínquer muito próximo aos produzidos atualmente, com

endurecimento mais lento, hidraulicidade maior e resistências mecânicas muito mais elevadas.

Em 1838, o engenheiro Brunél fez constar nos documentos de suas obras (túnel sob o Rio Tâmis) o nome do aglomerante utilizado: "cimento portland" (GOMÁ, 1979).

A dosagem adequada de calcários e argilas bem como a temperatura máxima de queima desta mistura foram conhecidas apenas em investigações posteriores. A introdução do forno rotativo na indústria cimenteira deveu-se a Frederik Ransome (GOMÁ, op.cit.) que patenteou seu invento em 1885.

2.1 O Cimento Portland no Brasil

A primeira tentativa no Brasil 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 até 1904, quando paralizou, 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 paralizada, retornando a funcionar em 1936, porém com novas instalações.

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 décadas até praticamente desaparecer nos dias de hoje. O quadro 02 apresenta uma síntese da evolução da produção e consumo de cimento portland no Brasil e no mundo com base em dados da CEMBUREAU (1982, 1987 e 1990).

A estagnação da produção brasileira de cimento observada a partir de 1986, na faixa de 25 milhões de toneladas por ano, explica-se pela estreita relação entre esse segmento industrial e o crescimento econômico do País.

A indústria brasileira de cimento passou por modificações profundas ao longo de sua história, sempre procurando adequar-se à modernidade das nações desenvolvidas e à realidade brasileira. Hoje, 98% das fábricas utilizam fornos via seca, com consumo específico médio de 900kcal por kg de clínquer, muito abaixo do consumo dos antigos fornos via úmida (entre 1600 e 2000kcal por kg de clínquer). O combustível utilizado também teve que se adequar à realidade brasileira, tendo-se em 1985 substituído em até 95% a utilização do óleo combustível importado pelo carvão mineral brasileiro. Muitos outros combustíveis alternativos continuam sendo testados com êxito, destacando-se a casca de arroz, o bagaço de cana, serragens de madeira, solventes químicos e pneus velhos, entre outros.

Verifica-se que essa indústria tem grande participação no processo de reciclagem de materiais, tanto em relação a aqueles incinerados no interior do forno, quanto aos rejeitos industriais utilizados como adição ativa ao cimento.

Paralelamente aos avanços tecnológicos, constata-se uma crescente preocupação com a qualidade do produto acabado e sobretudo com a homogeneidade da produção.

QUADRO 02 - Evolução da Produção e Consumo de Cimento no Brasil e no Mundo (Fonte: CEMBUREAU, 1982, 1987 e 1990)

Ano	Brasil					Mundo	
	Produção Total (10 ³ t)	Importação (10 ³ t)	Exportação (10 ³ t)	Consumo Total (10 ³ t)	Consumo "Per Capita" (10 ³ t)	Produção Total (10 ³ t)	Consumo "Per Capita" (10 ³ t)
1913	3	465	-	468	20	39.500	24
1920	-	173	-	173	6	32.200	19
1925	-	336	-	336	11	59.400	32
1926*	13	396	-	409	13	63.200	34
1930	87	391	-	478	14	73.400	38
1935	366	114	-	480	13	66.200	32
1938	618	50	-	668	17	82.900	39
1947	914	339	-	1.253	26	86.100	39
1950	1.386	394	-	1.780	34	133.000	55
1955	2.735	242	-	2.977	49	214.500	81
1960	4.444	1	3	4.442	63	314.200	104
1965	5.624	43	3	5.664	69	430.900	131
1970	9.003	328	-	9.331	101	589.500	158
1975	16.737	235	46	16.737	159	719.000	180
1980	27.193	26	204	26.911	211	881.100	203
1985	20.635	2	151	20.547	152	952.500	199
1989	25.920	64	65	25.832	175	1.138.000	219

* marca o início da produção brasileira de cimento

3 O CLÍNQUER PORTLAND

3.1 Apresentação

O clínquer de cimento portland é o 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 mesmo ferrífera, empregados de modo a garantir o quimismo da mistura dentro de limites específicos (KIHARA et alii, 1990). BRAGA (1973) define o clínquer portland como uma rocha artificial cuja formação se deve a um conjunto de reações em estado sólido com fusão parcial dos componentes. KIHARA & VALARELLI (1975) relacionam o processo de formação do clínquer portland a um metamorfismo térmico de alto grau de rochas calcárias e argilosas finamente divididas, cujas reações se processam por difusão iônica em um processo semelhante à anatexia.

Essa rocha artificial, o clínquer portland, deve sua resistência e tenacidade ao material intersticial constituído por aluminatos e ferroaluminatos cálcicos que ao se solidificarem, formam uma estrutura de cristais entrelaçados ou mesmo uma massa vítrea que envolve os silicatos (alita e belita) (LOCHER, 1975).

Os constituintes mineralógicos do clínquer portland podem ser subdivididos em três grupos distintos:

.os silicatos cálcicos, que normalmente são cristais bem formados, gerados nas últimas etapas do processo de clinquerização, não sofrendo fusão durante sua formação;

.a fase intersticial, correspondente à fase fundida à temperatura de clinquerização, no seio da qual cristalizam os silicatos. É constituída por aluminatos e ferroaluminatos cálcicos;

o terceiro grupo corresponde a alguns componentes menos freqüentes como o periclásio (MgO), cal livre (CaO), langbeinita [$\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$], aphititalita [$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$], arcanita (K_2SO_4), ferro metálico (Fe^0), wustita (FeO), entre outros.

Os dois primeiros grupos incluem os chamados constituintes principais do clínquer, identificados com as abreviaturas clássicas: C_3S (ou Ca_3SiO_5), C_2S (ou Ca_2SiO_4), C_3A (ou $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) e C_4AF (ou $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$). Rigorosamente, essas abreviaturas são válidas somente para as fases puras, as quais nunca aparecem nos clínqueres industriais devido à presença de impurezas em solução sólida.

3.2 Constituintes Mineralógicos Principais do Clínquer Portland

Alita: é a designação dada às diferentes modificações do silicato tricálcico, estabilizadas no clínquer industrial pela formação de soluções sólidas com inclusão de pequenas quantidades de óxidos estranhos (MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Ti_2O_3 , P_2O_5 , SO_3 , Na_2O , K_2O , entre outros). É um dos principais constituintes do clínquer (40 a 70%), com importante papel no endurecimento e na resistência mecânica do cimento.

A alita é um nesossilicato artificial, sendo sua estrutura definida pela presença de tetraedros independentes de SiO_4 unidos por íons cálcio intersticiais. Em geral os cristais são tabulares, compactos e idiomórgicos apresentando, na maioria das vezes, uma seção hexagonal (figura 01).

FIGURA 01 - Seção hexagonal da alita (MAKI, 1986)

O processo de formação da alita mais comum em clínqueres industriais ocorre através da reação sólido-sólido entre cristais de cal livre e belita onde a reação se processa por difusão iônica, sendo acelerada pela fase fundida. Esta forma de geração da alita é comumente observada quando se verifica a presença de grãos grosseiros de quartzo na farinha, fato que não possibilita a dissolução da sílica no líquido adjacente. Primeiramente ocorre reação do quartzo com a cal disponível para a formação de cristais de belita; posteriormente, os cristais de belita recém gerados reagem com a cal para originar cristais de alita.

Em relação ao polimorfismo dos cristais de C_3S , sete variações podem ser observadas segundo o quadro 03 (MAKI, 1986).

QUADRO 03 - Variações Polimórficas da Alita (MAKI, 1986)

Denominação das Fases	Temperatura de Conversão ($^{\circ}C$)
R	1070
M_3	1060
M_2	990
M_1	980
T_3	920
T_2	620
T_1	20
$T_1 \xrightleftharpoons{620^{\circ}C} T_2 \xrightleftharpoons{920^{\circ}C} T_3 \xrightleftharpoons{980^{\circ}C} M_1 \xrightleftharpoons{990^{\circ}C} M_2 \xrightleftharpoons{1060^{\circ}C} M_3 \xrightleftharpoons{1070^{\circ}C} R$ <p>onde: T=Triclínico; M=Monoclínico; e, R=Trigonal</p>	

Em clínqueres portland industriais, a alita ocorre normalmente sob as formas monoclínicas M_1 e M_3 a temperatura ambiente (MAKI & CHROMY, 1978). Na ausência de quantidade apreciável de MgO no clínquer e sob condições de alta

temperatura, pode ocorrer também a forma triclínica T_2 como resultado da cristalização (MAKI, op. cit.).

Em relação à presença de grande quantidade de elementos químicos em solução sólida na alita, parece mais convincente aceitar que as variações na atividade hidráulica e nas propriedades da alita são devidas mais a defeitos ou desordens estruturais do que propriamente às formas polimórficas estabilizadas, visto que as variações de reatividade entre essas fases polimórficas são pouco nítidas. Deve-se acrescentar ainda que o efeito dos diferentes elementos presentes na alita é interativo, não sendo de um ou de outro elemento em particular. (CHATTERJEE, 1979);

.belita: é a denominação dada à solução sólida envolvendo o silicato bicálcico (Ca_2SiO_4 ou simplesmente C_2S) em suas diferentes formas polimórficas que são estabilizadas pela presença de óxidos estranhos (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 , P_2O_5 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , BaO , entre outros) em sua estrutura cristalina. Embora ocorra em proporções via de regra menos expressivas que a alita (média de 20% em massa) é um dos constituintes principais do clínquer portland com contribuição significativa nas resistências mecânicas a idades mais longas do cimento. Quando o teor de belita supera a 50%, passando a ser o constituinte principal, o material passa a denominar-se clínquer belítico, sendo produzido com consumos energéticos inferiores, porém apresentando decréscimo das características hidráulicas.

Da mesma forma que a alita, os cristais de belita têm como estrutura básica tetraedros independentes de SiO_4 , que são ligados entre si por intermédio de íons de cálcio.

A formação dos cristais de belita se processa pela reação entre SiO_2 e CaO provenientes da matéria-prima, processo que ocorre entre substâncias sólidas, por difusão, a temperaturas inferiores àquelas da formação da alita.

A belita apresenta quatro variedades polimórficas, quais sejam: α , α' , β e γ , estáveis em domínios de temperatura determinados, as quais apresentam estruturas cristalinas nitidamente distintas. As transformações do silicato bicálcico puro (C_2S) podem ser esquematizadas do seguinte modo (LEHMANN et alii, in BRAGA, 1973) (quadro 4).

QUADRO 04 - Variações Polimórficas da Belita (LEHMANN et alii., in BRAGA, 1973)

BARNES et alii (1980), verificaram posteriormente que as fases β_L e β_H podem ser consideradas como extremos de uma única fase β , cujas constantes cristalinas variam apenas discretamente e de forma contínua com a temperatura.

A estabilização das quatro formas polimórficas da belita dependem fundamentalmente da velocidade de resfriamento do clínquer, bem como dos teores de álcalis nos cristais (quadro 05).

Nos clínqueres portland industriais, a forma de belita comumente encontrada é a β , sendo as formas α e α' características dos cimentos belíticos. A transformação $\beta \rightarrow \gamma$, entretanto, é rara devido à ação estabilizadora dos elementos menores. Quando esta transformação se processa (condições de resfriamento muito lentas), ela é acompanhada de um aumento de volume dos cristais em cerca de 13%, acarretando a pulverização dos nódulos de

clínquer. Por ser uma fase praticamente inerte, o $-C_2S$ é indesejável ao clínquer portland.

QUADRO 05 - Características das Fases Polimórficas da Belita

Forma alotrópica	Nome	Sistema cristalino	Condições de resfriamento	Estabilizadores principais
α	-	trigonal	muito rápido	Na_2O
α'	Bredigita	ortorrômbico	muito rápido	K_2O
β	Larnita	monoclínico	normal	praticamente todos
γ	Shannonita	ortorrômbico	lento	excesso de SiO_2 e $FeO.SiO_2$

BARNES et alii (1978) estudando mais de 200 clínqueres industriais verificaram que a presença de constituintes secundários na belita variam de 2 a 12%, sendo o Al^{3+} e Fe^{3+} os íons predominantes na substituição parcial do Ca^{2+} . Essas substituições iônicas estabilizam a fase $\beta-C_2S$, principalmente sob condições de queima oxidante (CHATTERJJE, 1979).

.aluminato tricálcico: o C_3A ou $Ca_3Al_2O_6$ é uma das fases do clínquer portland formada a partir da cristalização do material que se funde durante o processo de clínquerização. O conteúdo dessa fase no clínquer é variável (normalmente entre 0 e 10%) e depende do tipo de cimento produzido (cimentos classe G, utilizados em poços petrolíferos devem apresentar teores de C_3A próximos de 0).

O sistema cristalino em que se encontra é o cúbico não sendo verificada nenhuma modificação polimórfica gerada pela variação da temperatura. Esta fase admite em sua estrutura cristalina a presença de óxidos estranhos como o Fe_2O_3 , MgO , SiO_2 , TiO_2 , Na_2O e K_2O , entre outros, em proporções de até 10% em massa, sendo que os elementos alcalinos podem modificar sua simetria (ortorrômbica ou monoclínica). MOORE (in CHATTERJJE, 1979) comenta ainda a possibilidade de uma forma tetragonal.

BOIKOVA et al. (1977) investigando o efeito do Na_2O na estrutura do C_3A verificou que o conteúdo deste óxido em até 2,42% em massa condiciona a forma cúbica; desse valor até 3,80%, a forma ortorrômbica; até 4,83% a forma tetragonal e até 5,70%, a forma monoclinica.

Os cristais de C_3A , responsáveis pela pega (endurecimento inicial) do cimento apresentam como estrutura básica o arranjo de seis tetraedros de AlO_4 , formando um anel ($\text{Al}_6\text{O}_{18}^-$). Os íons cálcio preenchem cerca de 72 "vazios" dos 80 possíveis da sela unitária, sendo o restante ocupado por outros íons (MONDAL & JEFFERY, 1974).

A formação dos cristais de aluminato tricálcico ocorre apenas no final do processo de clínquerização, com o resfriamento e solidificação da fase intersticial. Quanto mais rápido for o resfriamento do clínquer, menos desenvolvidos serão os cristais.

Em relação à reatividade dos cristais de C_3A , BOIKOVA et al. (1977), WONNEMANN (in STRUNG et alii, 1986) e LOCHER (1983) determinaram que a presença de K_2O acelera o processo de hidratação desta fase ao passo que o Na_2O , retarda;

.brownmillerita: é a denominação dada ao ferroaluminato tetracálcico, também designado por ferrita, correspondente a um termo da solução sólida contínua compreendida entre os extremos C_2F (ou $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) e o "hipotético" C_2A (ou $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$), sendo representada basicamente pelo C_2AF . Parece que a composição mais estável é o C_4AF ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$) que é utilizado para representar a solução sólida como um todo. A simetria exibida pelos membros desta série é a ortorrômbica, tendo todos uma estrutura muito similar. REGOURD et alii (1976) verificaram que elementos como o Mg, Si, Ti, Mn e Cr podem ser incorporados na estrutura do C_4AF .

Ocorre no clínquer em proporções variáveis, com teores médios entre 10 e 12%; os clínqueres brancos, entretanto, praticamente não apresentam C_4AF .

Esta fase, considerada de baixa reatividade hidráulica, tem como propriedade principal a resistência à corrosão química do cimento. É este constituinte que confere ao cimento a coloração acinzentada devido à presença de ferro em sua constituição. 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 oxigênios de seus vértices, formando grandes vazios na estrutura, preenchidos por íons cálcio.

Da mesma forma que o C_3A , o C_4AF cristaliza-se a partir da solidificação da fase intersticial fundida, formando cristais irregulares, nos interstícios deixados pelos silicatos (alita e belita). É impossível, ao microscópio óptico, distinguir o provável ou prováveis componentes da solução sólida.

Segundo CHRISTENSEN (1978), quando a relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ do clínquer for superior a 1,1, a fase C_4AF cristaliza-se posteriormente ao C_3A , fato que normalmente ocorre.

3.3 Constituintes Mineralógicos Secundários do Clínquer Portland

.cal livre (CaO): considerada indesejável no clínquer portland a partir de 2%, a cal livre forma-se através da calcinação dos carbonatos cálcicos e permanece no clínquer devido a alguma condição inadequada do processo de clínquerização, como moagem e/ou homogeneidade deficientes da matéria-prima, condições de queima insuficientes ou ainda dosagem excessiva de óxido de cálcio na farinha. Assim, a presença de cal livre no clínquer pode ser usada como parâmetro para o controle das condições de fabricação. Em geral os clínqueres apresentam em média 1% de cal livre.

O sistema cristalino do CaO é cúbico e a forma, normalmente esférica. Quando agrupados em zonas (aglomerações da mesma fase

mineralógica) esses cristais podem provocar expansão no cimento portland durante a hidratação, convertendo-se em portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, sendo essa reação acompanhada por um aumento do volume da ordem de 97,6%;

.periclásio (MgO): este componente só aparece como fase mineralógica em clínqueres ricos em MgO , produzidos a partir de calcários magnesianos.

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

É um componente secundário do clínquer, de baixa atividade hidráulica, sendo uma fase praticamente inerte no processo de hidratação do cimento e, por isso, indesejável, principalmente se em excesso (existem especificações em normas que limitam em 6,5% o teor de MgO no cimento). O sistema cristalino do periclásio é o cúbico, sendo que a forma dos cristais depende fundamentalmente das condições de resfriamento do clínquer.

4 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO CLÍNQUER PORTLAND

4.1 Generalidades

Em escala industrial, o processo de fabricação do clínquer 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 de sinterização é denominado clínquer portland que, quando devidamente moído e misturado em proporções adequadas de sulfato de cálcio (denominado genericamente de gesso na indústria cimenteira) e outras adições, dá origem ao cimento portland. A figura 02, extraída de KIHARA et alii (1990), apresenta um esquema simplificado da fabricação do clínquer portland.

FIGURA 02 - Esquema simplificado da fabricação do clínquer portland (KIHARA et alii, 1990)

4.2 Matérias-Primas

Para a fabricação do clínquer portland, o material de partida deve conter em sua composição química os componentes principais do clínquer, quais sejam, cal, sílica, alumina e óxido de ferro. Raramente esses componentes são encontrados em uma única rocha em proporções adequadas, sendo, por isso, necessário fazer-se a mistura de dois ou mais tipos de materiais. O calcário e a argila são as matérias-primas mais comuns na indústria cimenteira, sendo utilizados eventuais aditivos corretivos (minério de ferro, areia etc.) quando um componente químico essencial não estiver presente na proporção adequada.

Segundo a classificação das rochas calcárias efetuada por BIGARELLA (1956), apenas os calcários calcíticos e magnesianos (teores limites de MgO de 1,1% e 4,3%, respectivamente) podem ser utilizados na fabricação do clínquer portland, sendo os calcários dolomítico, dolomito calcítico e dolomito (teores limites de MgO de 10,5%, 19,1% e 22,0%, respectivamente) inadequados. Em caso de ocorrência desses calcários mais magnesianos, deve-se fazer uma mistura adequada com calcários calcíticos. Para a fabricação do clínquer portland, o calcário não deve exceder, em média, a 4% de MgO (ABREU, 1973). Segundo CPRM (1972), os calcários para a fabricação de cimento devem conter no mínimo 42% de CaO , menos que 4% de MgO e menos que 10% de SiO_2 .

Em relação ao componente argiloso, algumas limitações químico-mineralógicas são especificadas. Segundo IPT (1982), materiais argilosos contendo teores de Na_2O e K_2O superiores respectivamente a 3,0 e 6,0% ou volume de areia maior que 60% são inadequados para o uso como matéria-prima do clínquer portland. Teores de Na_2O entre 1,5 e 3,0%, de K_2O entre 4,0 e 6,0% ou volume de areia entre 55 e 60%, caracterizam materiais de baixa qualidade. Se o teor de Na_2O estiver no intervalo de 1,0 a 1,5%, o K_2O entre 3,0 e 4,0% e o de areia entre 40 e 55%,

o material argiloso é classificado como de qualidade média. Abaixo desses valores a argila é tida como de boa qualidade.

Secundariamente, a farinha do clínquer apresenta componentes químicos auxiliares, cujas quantidades são limitadas normalmente por especificações de normas ou por experiências de fabricação. Dentre esses componentes destacam-se o óxido de magnésio, os álcalis (K_2O e Na_2O), o enxofre (SO_3), íons cloreto e fluoreto, o fósforo (P_2O_5), entre outros. De acordo com DUDA (1977), o clínquer portland apresenta aproximadamente os seguintes constituintes químicos constantes do quadro 06.

QUADRO 06 - Composição Química Média do Clínquer Portland (segundo DUDA, 1977)

SiO_2	16-26%	CaO	58-67%
Al_2O_3	4-8%	MgO	1-5%
Fe_2O_3	2-5%	K_2O+Na_2O	0-1%
Mn_2O_3	0-3%	SO_3	0,1-2,5%
TiO_2	0-0.5%	P_2O_5	0-1,5%
Perda ao Fogo = 0,5-3%			

4.3 O Processo de Fabricação

Genericamente, o processo de fabricação do clínquer portland em fornos rotativos pode ser subdividido em quatro tipos, dependendo das condições de umidade da matéria-prima. A escolha de cada um dos processos (via úmida, via semi-úmida, via semi-seca e via seca) depende de diversos fatores como a disponibilidade de combustível, umidade das matérias-primas, entre outros. Os sistemas de fornos via seca são hoje mais usuais, sendo preferidos aos demais, a menos que a umidade das matérias-primas ultrapasse a 10% ou que o preço dos combustíveis seja insignificante. Nesse sistema, o material de alimentação entra no forno rotativo na forma de pó seco (BONN & LANG, 1986). Dada a importância desse tipo de processo de queima e

considerando o fato de que atualmente no Brasil a grande maioria dos fornos são do tipo "via seca", a descrição das etapas de fabricação terá como base esse tipo de processo.

4.3.1 Extração, britagem e pré-homogeneização da matéria-prima

A extração e dosagem da matéria-prima é um processo cuidadoso onde o corpo calcário deve ser criteriosamente estudado, sendo comumente explorado 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.

O material extraído, que pode apresentar dimensões decimétricas a métricas, é então reduzido em britadores que podem ser de martelo, de mandíbula, giratório, de cone, de rolo etc. Após essa etapa, os fragmentos de calcário, agora com dimensões centimétricas a milimétricas são empilhados de tal forma que o material calcário heterogêneo seja submetido a uma pré-homogeneização. A etapa de pré-homogeneização é facultativa, porém de grande importância para a homogeneização final da farinha, sendo necessária em casos onde o corpo calcário mostra-se muito heterogêneo.

Após a etapa de britagem, com ou sem pré-homogeneização, o calcário é então conduzido através de esteiras móveis para os silos de armazenamento da matéria-prima. Além do calcário, também o material argiloso bem como eventuais corretivos são armazenados em silos próprios.

4.3.2 Dosagem, moagem e homogeneização da farinha

Através de balanças dosadoras os diversos componentes da matéria-prima são conduzidos para o moinho de farinhas, cuja finalidade é cominuir o material a granulometrias micrométricas. Comumente, o tipo de moinho utilizado nesta etapa é o de "bolas", sendo que o material moído passa por um ou mais

separadores que discriminam o material grosseiro, que retorna ao moinho, do material fino que é conduzido para os silos de homogeneização da farinha. Cabe ressaltar que durante a moagem da farinha no processo via seca parte do ar quente que sai do forno pode ser utilizado com o intuito de elevar a temperatura do moinho para que o material fique seco e possa ser devidamente homogeneizado.

Após a etapa de moagem, o material pulverizado é transportado por esteiras pneumáticas até uma câmara cuja função é, através de pressurização de ar, homogeneizar o material para que esse entre no forno com a composição químico-mineralógica a mais constante possível. A figura 03 mostra a variação do teor de CaCO_3 de uma farinha antes e depois de homogeneizada.

FIGURA 03 - Variação do teor de CaCO_3 de uma farinha antes e após a homogeneização (DUDA, 1977)

4.3.3 O processo de clínquerização

Os sistemas de queima de clínquer modernos são caracterizados pelos seguintes estágios individuais: pré-aquecimento, calcinação, sinterização (clínquerização) e resfriamento. A farinha devidamente moída e homogeneizada está apta a ser clínquerizada, sendo que este processo é iniciado ainda antes que o material entre no forno. Inúmeros são os tipos de fornos rotativos, que variam entre si pelo tamanho, diâmetro

interno , formato etc. A figura 04 mostra o esquema de um forno rotativo, via seca com quatro estágios de pré-aquecedores.

FIGURA 04 - Esquema de um forno rotativo via seca, com pré-aquecedores e resfriador de satélite (DUDA, 1977)

O pré-aquecimento, ou aquecimento inicial da matéria-prima ocorre aproveitando-se o conteúdo calorífico dos gases provenientes do forno, até que se alcance um grau máximo de descarbonatação da farinha, para que esta entre no forno. Nesta etapa, verifica-se a perda de água livre dos minerais da farinha, a desidroxilação dos argilominerais e o início da descarbonatação do calcário. Normalmente, o material ao ingressar no primeiro estágio do pré-aquecedor apresenta uma temperatura de cerca de 50°C , devendo ser aquecido até aproximadamente 800°C durante os 25 a 30 segundos em que fica em contato com os gases de circulação, sendo que este tempo representa o tempo de percurso da farinha entre o primeiro e o quarto estágios do pré-aquecedor, ingressando, posteriormente, no forno (NEIRA, 1985).

O forno rotativo é constituído essencialmente por um cilindro de chapa cujo comprimento varia em geral de 50 a 150m e o diâmetro varia de 2,5 a 6m. A "carcaça" é interiormente revestida por tijolos refratários cuja composição mineralógica é

adequada a cada região do forno. O cilindro gira em torno do seu eixo que tem inclinação aproximada de 3° para que o material a ser queimado entre pela extremidade alta do cilindro, caminhando por efeito de rotação e gravitacional até a região mais baixa de onde uma chama, dirigida longitudinalmente, produz o calor necessário à clinquerização.

A chama é alimentada pela combustão de carvão mineral pulverizado, óleo mineral, gás natural ou qualquer outro combustível alternativo (carvão vegetal, palha de arroz, bagaço de cana etc.), sendo que a energia calorífica gerada é transmitida ao material por radiação e convecção e por condução térmica do revestimento.

Após o início do funcionamento do forno, uma camada de material parcialmente fundido (denominada "colagem") é formada, recobrando os tijolos refratários e protegendo-os de impactos químicos, térmicos e mecânicos, aumentando sua vida útil (figura 05). Cabe ressaltar que o excesso de colagem torna-se inconveniente, uma vez que forma verdadeiras paredes que impedem o curso do material no forno, provocando entupimentos.

Em função da temperatura e da composição químico-mineralógica do material a ser clinquerizado, o forno pode ser dividido em cinco zonas principais, como mostra a figura 06.

.zona de calcinação (ZC): na primeira região do forno ocorre a descarbonatação da farinha com significativa formação de cristais de belita. Nesta zona, embora a geração de cristais de belita libere alguma quantidade de calor, o fato é que o processo de calcinação consome, como um todo, grande quantidade de energia, provocando uma elevação muito lenta da temperatura do material nessa região (MILLER, 1980).

.zona de transição (ZT): ao contrário da zona de calcinação, nessa região do forno a elevação da temperatura é rápida, variando de cerca de 900°C até temperaturas próximas de 1300°C . Na zona de transição registra-se um significativo

incremento na quantidade de fase líquida (MILLER, 1980 e JOHANSEN, 1977);

FIGURA 05 - Corte transversal de um forno mostrando a carcaça, os tijolos refratários, a camada de colagem e o leito de material sinterizado

.zona de fase líquida (ZF): esta zona corresponde à região do forno onde se processa a nodulização do clínquer. Observa-se uma variação muito pequena do teor de fase líquida com a elevação da temperatura. Começa, nesta região, a formação dos cristais de alita cujo desenvolvimento se acentua com a elevação da temperatura, até que a quantidade desses cristais atinja um valor crítico, cessando o processo de nodulização (MILLER, op.cit. e JOHANSEN, op.cit.);

.zona de temperatura máxima (ZM): nesta zona, situada na região da chama, o processo predominante é a formação e posterior crescimento dos cristais de alita. A figura 07 mostra a taxa de formação dos cristais de alita nas várias zonas do forno. No interior dos nódulos, esta reação é todavia limitada pela taxa de difusão do CaO na fase fundida, relativamente imóvel (MILLER, op.cit. e JOHANSEN, op.cit.);

FIGURA 06 - Desenvolvimento das fases mineralógicas do clínquer nas cinco zonas principais de um forno com sistema de pré-aquecedores (quatro ciclones) e sem pré-calcinador (WOLTER, 1985)

FIGURA 07 - Taxa de formação dos cristais de alita nas várias zonas do forno (MILLER, 1980)

.zona de resfriamento do forno (ZR): começa exatamente no ponto onde se observa o início da redução da temperatura de queima. Nesta etapa verifica-se o início da solidificação da fase líquida; quanto maior esta zona, mais cristalizada será a fase intersticial.

A figura 08 ilustra as curvas referentes ao perfil de temperaturas dos gases e do material em relação às diversas zonas do forno, bem como a quantidade de fase líquida correspondente.

FIGURA 08 - Perfil das temperaturas dos gases e dos materiais em relação às diversas zonas do forno e quantidade de fase líquida correspondente (JOHANSEN, 1977)

As novas gerações de fornos podem apresentar um sistema de pré-calcinação em que, através de um "maçarico secundário", obtém-se a calcinação da farinha antes que esta seja introduzida no forno propriamente dito, restando para este a incumbência de efetuar apenas as reações de formação das fases do clínquer. Se

a farinha entra no forno quase que completamente calcinada, a energia fornecida pelo forno passa a ser aquela necessária ao aquecimento do material até uma temperatura suficiente para a clínquerização, acrescida de uma quantidade relacionada às perdas inevitáveis de calor (ELKJAER, 1980).

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 estabilizar as fases mineralógicas formadas durante a sinterização. Os dois tipos principais de resfriadores industriais são de satélite (ou planetário) e de grelha (normalmente mais eficiente).

Os gases provenientes dos resfriadores ("ar terciário") 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 carregam 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 é submetido a uma precipitação final, sendo eliminados na atmosfera praticamente isentos de partículas sólidas.

5 APTIDÃO À CLINQUERIZAÇÃO DE FARINHAS DE CLÍNQUER PORTLAND

5.1 Generalidades

Entende-se por aptidão à clinquerização a maior ou menor capacidade que uma farinha tem de se transformar em um clínquer de boa qualidade, dentro de condições econômicas mais vantajosas possíveis. A visualização desse conceito no clínquer portland é relativamente complexa, uma vez que o processo de queimabilidade depende não apenas das características físicas, químicas e mineralógicas das matérias-primas (aptidão propriamente dita), como também das condições de queima e resfriamento imprimidas. Assim, o curso das reações que ocorrem no pré-aquecedor, no calcinador, no interior do forno e no resfriador são, a princípio, funções da temperatura do material e seus respectivos tempos de permanência no sistema processador; além disso, essas reações são afetadas pela densidade, volume e movimentação do material, atmosfera do forno, circulação do pó e ciclo de componentes voláteis no interior do forno (KIESER et alii, 1979).

Os principais fatores que afetam a aptidão à clinquerização de uma farinha são suas composições química e mineralógica, sua granulometria e grau de homogeneização. Esses fatores podem ser otimizados de acordo com as necessidades do processo.

A determinação da aptidão à clinquerização de uma farinha está fundamentada no grau de combinação do CaO , durante a sinterização desta farinha, bastando para isso obter o conteúdo de CaO não combinado no clínquer por métodos químicos ou ópticos.

THEISEN (1992) define o termo queimabilidade (*burnability*) como sendo o conteúdo de cal livre remanescente em um clínquer, após um tratamento térmico específico, comparando-se com o conteúdo de cal livre em um clínquer resultante de uma matéria-prima padrão tratada exatamente sob as mesmas condições de queima e resfriamento. Certamente, a correlação entre o grau de

combinação da cal com o teor de cal livre resultante é procedente, se verificarmos que todos os principais constituintes do clínquer apresentam CaO em sua composição química.

A queimabilidade depende de fatores como as composições química e mineralógica da farinha, granulometria, taxa de aquecimento, tempo e temperatura máxima do processo, resfriamento, entre outros. O quadro 07 mostra as principais reações durante o processo.

QUADRO 07 - Principais Reações que ocorrem no Forno Durante o Processo de Sinterização de Clínquer

Temperatura (°C)	Reação
100-200	liberação de água livre, particularmente dos argilominerais
500-700	desidroxilação dos argilominerais com deslocamento acentuado da estrutura cristalina e conseqüente elevação da reatividade; ocorre também a transformação do quartzo α em quartzo β .
700-900	decomposição dos carbonatos, com liberação de CO ₂ ; colapso completo das estruturas dos argilominerais; os óxidos de cálcio, silício, alumínio e ferro liberados encontram-se em um estado ativo devido ao aumento da entropia e às áreas superficiais muito grandes; as primeiras reações de estado sólido ocorrem, conduzindo à formação de aluminatos e ferroaluminatos cálcicos [C ₁₂ A ₇ e C ₂ (AF)] e, de modo incipiente, da belita; ocorre ainda a conversão do quartzo β em cristobalita.
900-1200	até essa faixa de temperatura as reações que ocorrem são de estado sólido, salientando-se a conversão dos ferritos e aluminatos cálcicos para C ₄ AF e C ₃ A, além da formação da belita a partir da sílica remanescente e dos cristais de cal livre.
1200-1350	por volta de 1200°C já ocorre a cristalização das primeiras alitas, a partir de cristais pré-existent de belita e cal livre. Ao redor de 1280°C essa reação é incrementada com a formação de fase líquida a partir dos aluminatos e ferroaluminatos cálcicos, com conseqüente nodulização do clínquer.
acima de 1350	desenvolvimento dos cristais de alita e, dependendo do tipo de combustível, assimilação de cinzas.

Especificamente o tratamento térmico imposto ao material de partida é de importância decisiva para a qualidade final do produto. Se a desidratação dos argilominerais e a descarbonatação do material calcário ocorre de forma abrupta, gerarão fases termodinamicamente reativas, caracterizadas por estruturas cristalinas defeituosas e pela presença de grande número de falhas moleculares. A entalpia e a entropia excessivas, assim como a elevada superfície específica, causada pelas reações de dissociação, permitem que as primeiras reações de estado sólido ocorram já a temperaturas abaixo de 900°C (SCHEUBEL, 1986). LOCHER (1975) verificou também que embora não se forme cal livre abaixo de 900°C, a presença de outros componentes principais como SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 provocam o deslocamento do dióxido de carbono (CO_2) de sua ligação com o CaO para a formação de silicato bicálcico (C_2S), diversos aluminatos de cálcio e ferroaluminato de cálcio C_2AF .

5.2 Fatores que Influem na Aptidão à Clinquerização de uma Farinha

5.2.1 Efeitos da composição química

O estudo da composição química de uma farinha de clínquer portland baseia-se nos seguintes óxidos fundamentais: CaO, SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 que são representados genericamente pelos símbolos C, S, A e F, respectivamente. Além desses, subordinadamente, são encontrados outros componentes (MgO , K_2O , Na_2O , MnO_2 , SO_3 , P_2O_5 , TiO_2 , íons F^- e Cl^- entre outros) em proporções variadas, cujos teores são limitados por especificações de normas ou com base nas experiências rotineiras das fábricas.

Através de alguns parâmetros químicos (quadro 08), desenvolvidos ao longo de décadas de evolução da indústria cimenteira, é possível controlar o quimismo de uma farinha e conseqüentemente 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. Os principais parâmetros químicos utilizados são:

QUADRO 08 - Principais Parâmetros Químicos Utilizados na Indústria Cimenteira

KSt I ou FSC _{KUHL}	Fator de Saturação de Cal de KUHL	$\frac{100\text{CaO}}{2,8\text{SiO}_2 + 1,1\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,7\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (\%)$
KSt II ou FSC(*)	Fator de Saturação de Cal modificado por Lea & Parker	$\frac{100\text{CaO}}{2,8\text{SiO}_2 + 1,2\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (\%)$
KSt III	-	$\frac{100(\text{CaO} + 0,75\text{MgO})}{2,8\text{SiO}_2 + 1,18\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (\%)$
MS(*)	Módulo de Sílica	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$
MA(*)	Módulo de Alumina (ou de fundentes)	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$
MH	Módulo Hidráulico	$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$
IH	Índice de Hidraulicidade	$\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO}}$

(*) o FSC (modificado por Lea & Parker), o MS e o MA são as relações químicas mais usuais no Brasil.

.Fator de Saturação de Cal (FSC): ou padrão de cal KST (Kalkstandard) foi desenvolvido primeiramente por Kühl (1933) e modificado posteriormente por Lea & Parker (1958, apud GOUDA, 1978 e LUDWIG, 1981) (quadro 08). Tanto um quanto o outro apresentam o valor 100% como aquele estequiometricamente mais elevado para o óxido de cálcio (CaO), ou seja, quando toda a sílica (SiO₂) se encontrar sob a forma de alita e todo o cálcio

estiver reagido com os demais óxidos. Posteriormente, SPOHN et al. (1969, apud LUDWIG, 1981) introduziram o KST III (quadro 08), onde foi considerado o teor de óxido de magnésio (MgO) presente na farinha. Convencionou-se, no Brasil, a chamar de FSC à fórmula equivalente ao KST II (modificado por Lea & Parker), sendo assim considerada daqui em diante nesse trabalho.

FUNDAL (1979) verificou que um FSC igual a 88% corresponde estequiometricamente a um clínquer com iguais quantidades de alita e belita. CHRISTENSEN (1981) mostrou em uma análise estatística mais rigorosa que no intervalo entre 90% e 100% o conteúdo de cal livre após queima a $1400^{\circ}C$ durante 30 minutos aumenta em 0,33% a cada acréscimo de 1% do FSC.

Não é difícil verificar que o FSC está intimamente relacionado às proporções de cal livre, alita e belita. De fato, o teor de cal livre no clínquer é diretamente proporcional ao FSC, mantendo-se constantes todas as condições de fabricação. Fixando-se o teor de cal livre tem-se um aumento do conteúdo de alita e uma redução do conteúdo de belita com o incremento do FSC.

GOUDA (1977 e 1978) verificou que a elevação de 1% do conteúdo de $CaCO_3$ em uma farinha corresponde a um aumento de 14,2% do teor de alita e uma redução de 11,6% do teor de belita. Ainda segundo esse autor, o valor razoável para o FSC é de 94% e a elevação desse fator provoca um aumento do consumo energético, uma vez que a absorção de calor para a descarbonatação do $CaCO_3$ torna-se maior. LONG (1982) mostrou que a queimabilidade de uma farinha é dificultada com o incremento do FSC, que também favorece o maior desenvolvimento dos cristais de alita, com conseqüente decréscimo na qualidade do cimento.

KNÖFEL (1979), por sua vez, afirma que o aumento do FSC provoca uma elevação das resistências mecânicas à compressão do cimento, sobretudo no que diz respeito às resistências iniciais (3 e 7 dias) devido à conseqüente elevação do teor de alita. Essa relação é válida para um valor de FSC de até 100%; a partir

daí, inicia-se a queda da resistência devido ao excesso de cal livre. SCHÄFER (1987) verificou que o intervalo ótimo para o FSC está entre 88% e 98%.

A escolha de um FSC tecnicamente adequado e economicamente vantajoso representa um compromisso entre a seleção e preparação das matérias-primas disponíveis no local da unidade produtora e um clínquer dentro da composição projetada, com pouca cal livre e um consumo mínimo de combustível (KIHARA et alii, 1983).

.Módulo de Sílica (MS): a Kühl deve-se também a introdução do Módulo de Sílica, uma relação empírica que governa as proporções dos silicatos cálcicos do clínquer em relação aos componentes da fase intersticial (CALLEJA, 1960).

Segundo DUDA (1977), os valores de MS variam normalmente entre 1,9 e 3,2 sendo os mais comuns entre 2,2 e 2,6. Esse autor comenta que alguns clínqueres podem apresentar valores de MS entre 3,0 e 5,0 ou mesmo superiores, especificamente em casos de cimentos de alto teor de silício e cimentos brancos. Da mesma forma, é possível encontrar clínqueres com MS inferiores a 1,5.

A velocidade de formação da alita ou o consumo de CaO durante o processo de clinquerização é proporcional ao conteúdo de fase líquida e, conseqüentemente, inversamente proporcional ao MS. A diminuição do MS favorece também a nodulização de clínqueres pulverulentos (JOHANSEN, 1977).

Quanto mais elevado o MS, maior o conteúdo de alita e belita, menor o conteúdo de fase líquida para uma dada temperatura e maior a temperatura máxima de queima (LONG, 1982).

MILLER (1981) verificou que a elevação da quantidade de fase líquida dada pela redução do MS geralmente permite melhorar a aptidão à clinquerização de uma farinha; essa elevação favorece a resistência mecânica aos 28 dias devido ao aumento dos teores de silicatos (KNÖFEL, 1979 e STRUNGE et alii, 1990). A seguinte equação:

$$\% \text{ fase líquida} = \frac{71}{0,53 + MS} \quad (\text{MILLER, 1981 e FUNDAL, 1979})$$

demonstra que o MS é o fator com maior significado na aptidão à clinquerização de uma farinha.

A figura 09, extraída de GOUDA (1978), mostra o efeito do módulo de sílica na temperatura de clinquerização de uma farinha.

FIGURA 09 - Influência do módulo de sílica na temperatura de clinquerização da farinha (GOUDA, 1978)

MS baixo favorece a formação de colagem protetora dos tijolos refratários (LUDWIG, 1981), além de elevar o coeficiente de difusão do CaO, principalmente em farinhas isentas de elementos mineralizantes como o magnésio e os álcalis.

Estudos recentes demonstram a importância e a influência dos elementos secundários presentes na farinha na cinética das reações de clinquerização, destacando-se os álcalis, o magnésio, o flúor, o fósforo, o titânio, o manganês entre outros (KIHARA et alii, 1983).

Módulo de Alumina (MA): também denominado módulo de fundente; se, por um lado, o módulo de sílica controla a quantidade de fase líquida formada, o MA controla sua composição e viscosidade, com grande influência na temperatura de clinquerização e no processo de granulação do clínquer (KIHARA

et alii, 1983). De fato, esses óxidos agem como fundentes no forno, reduzindo a temperatura de clinquerização e o consumo energético.

Em presença de níveis normais de MgO (aproximadamente 1,5% ou mais), a relação em massa: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ que proporciona a maior quantidade de fase fundida a temperaturas mais baixas (por volta de 1300°C) é de 1,63 (MILLER, 1980 e 1981; KNÖFEL, 1979; STRUNGE et alii, 1990; JOHANSEN, 1977 e LOCHER, 1975). Assim, considerando-se uma farinha com esse MA ideal, todo o conteúdo de Al_2O_3 e Fe_2O_3 entra em fusão quando o material atinge esse mínimo de temperatura.

MILLER (1980) verificou que com um $\text{MA}=3,0$, apenas 59% da fase líquida se formará à temperatura mínima, enquanto que um $\text{MA}=1,0$ gerará 62% de fase líquida a 1300°C . Desta forma, em clínqueres com problemas de granulação, deve-se corrigir o valor de MA para 1,63 ou o mais próximo possível. A figura 10 (MILLER, 1980) mostra a relação entre o conteúdo de fase líquida do clínquer e a temperatura, tendo-se fixado os valores de $\text{MS}(2,6)$ e de $\text{FSC}(95\%)$. A figura 11 demonstra a ação do MA sobre a temperatura de clinquerização de uma farinha (GOUDA, 1978).

FIGURA 10 - Relação entre o conteúdo de fase líquida do clínquer e a temperatura, com valores fixos de MS (2,6) e FSC (95%) (MILLER, 1980)

FIGURA 11 - Influência do módulo de alumina na temperatura de clínquerização da farinha (GOUDA, 1978)

A elevação do MA, mantendo-se constantes os demais parâmetros, provoca um decréscimo do conteúdo de alita e C_4AF e uma elevação do conteúdo de belita e C_3A (STRUNGE et alii, 1990). A elevação do conteúdo de C_3A gera um clínquer potencialmente mais reativo durante as primeiras idades, reduzindo o tempo de pega do cimento (KNÖFEL, 1979).

Segundo LOCHER (1975), a ação do Fe_2O_3 como fundente se dá mais especificamente para MA superiores a 1,63; para valores inferiores, o fundente principal é o Al_2O_3 .

.Módulo Hidráulico (MH): esse parâmetro químico é caracterizado pela relação simples entre o conteúdo em massa do óxido de cálcio com os outros três óxidos principais do clínquer portland. Normalmente, cimentos de boa qualidade apresentam $MH < 2,0$, sendo limitado entre os valores 1,7 e 2,4 (DUDA, 1977). Para esse autor, a elevação do MH ($> 2,4$) conduz a um maior consumo energético de produção do clínquer além de comprometer as resistências mecânicas, especialmente às primeiras idades (3 e 7 dias).

.componentes menores: secundariamente aos quatro óxidos principais que participam do processo de fabricação do clínquer, ocorrem outros elementos originários dos diversos minerais (muitas vezes acessórios) que compõem a farinha.

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 são, na seguinte ordem: $\text{MgO} > \text{K}_2\text{O} > \text{SO}_3 > \text{Na}_2\text{O} > \text{TiO}_2 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{SrO} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Cr}_2\text{O}_3$ (SANTAMARIA, 1982). Essas relações não são verdadeiras em todas as localidades do mundo.

No processo de clínquerização esses componentes secundários têm importante papel na variação das propriedades da fase líquida, do equilíbrio das fases mineralógicas e da estrutura cristalina dos minerais do clínquer. Alguns são considerados fundentes, ou substâncias que reduzem a temperatura de formação da fase líquida e outros, mineralizadores, cuja função é a de acelerar a velocidade de um processo de reação tanto em fase sólida quanto em fase líquida, ou ainda na interface sólido-líquido (BUCCHI, 1981).

Deve-se salientar que a maioria desses elementos apresenta efeitos negativos quando presentes em quantidades elevadas. As proporções ótimas de alguns mineralizadores, de acordo com CHATTERJEE (1979), estão no quadro 09.

QUADRO 09 - Proporções Ótimas de Alguns Mineralizadores

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%

Para esses autor, a escolha e a proporção desses agentes depende das características intrínsecas às matérias-primas não devendo ser feitas generalizações sem um estudo criterioso antes da utilização, com o risco de comprometimento da qualidade do produto final.

Algumas características dos principais componentes secundários são descritas a seguir:

a) álcalis: o K_2O e o Na_2O são originários de materiais argilosos contendo partículas finas de feldspatos, mica e ilita, entre outros, ocorrendo também em cinzas de carvão utilizado como combustível. Ainda que fundentes, os álcalis são indesejáveis no processo de clinquerização, na medida em que, a partir de certos teores, provocam a formação de ciclos no interior do forno, devendo ser eliminados para que não formem, juntamente com o SO_3 , sulfatos alcalinos que reduzem as resistências mecânicas acima de 28 dias (in SANTAMARIA, 1982). Para BLODA (1967) a presença de compostos alcalinos não parece ser desejável posto que são a eles atribuídas variações dos tempos de pega dos cimentos, empelotamentos dos mesmos, modificações no endurecimento e desenvolvimento das resistências mecânicas, formação de manchas no concreto, além da maior potencialidade de ocorrer reações expansivas do tipo álcali-agregado.

STRUNGE et alii (1985) verificaram que o comportamento do Na_2O difere do K_2O . O primeiro reduz a viscosidade da fase líquida e afeta o processo de nucleação da alita, favorecendo o decréscimo desses cristais; o K_2O , por sua vez, aumenta a viscosidade da fase de tal forma a reduzir a taxa de formação da alita. Para BILLHARDT & KNÖFEL (in STRUNGE et alii, 1985) o K_2O e o Na_2O afetam o desenvolvimento das resistências mecânicas do cimento quando em teores superiores a 1,6% e 1,2%, respectivamente. JAWED & SKALNY (1977) verificaram que os álcalis aumentam a resistência mecânica do cimento às primeiras idades e reduzem às idades mais longas, após os 28 dias. A maior

parte desses elementos é incorporada pelas diversas fases do clínquer portland, sobretudo pela belita e C_3A .

Em matérias-primas com conteúdo alto em ilitas e micas, a volatilidade dos álcalis é maior do que nas matérias-primas contendo feldspatos (MARCIANO, 1980). Ainda segundo esse autor, a volatilidade dos álcalis que se inicia a temperaturas entre 800°C e 1000°C pode ser reduzida aumentando-se o conteúdo de SO_3 no sistema.

b) **magnésio:** praticamente todos os calcários apresentam magnésio em sua composição, em teores variados, sendo esses teores mais elevados quanto mais antiga a sua formação. Na farinha, além dos calcários, o MgO pode estar presente na combinação de certas micas, argilominerais, piroxênios, anfibólios, entre outros. CHRISTENSEN (1978) verificou a ação positiva do magnésio como aglutinante no processo de "peletização" do clínquer, enquanto que ABDUL-MAULA & ODLER (1980) observaram que essa ação é benéfica apenas a temperaturas inferiores a 1300°C , a partir da qual, não influi significativamente. Segundo CHRISTENSEN & JOHANSEN (1979) 1% a 2% de MgO no clínquer, que equivale a cerca de 5% desse óxido na fase fundida, provoca um decréscimo da temperatura de fusão de 1338°C para 1301°C . Além da ação como mineralizador, o íon Mg^{2+} pode também substituir o íon Ca^{2+} na alita, elevando o conteúdo de cal disponível para reagir com a belita e formar maior quantidade de alita (GOSWAMI et alii, 1990). Essa incorporação do magnésio nos componentes principais do clínquer pode atingir até 2% em peso, a partir do qual o magnésio cristaliza-se sob a forma de periclásio (DUDA, 1977).

c) **enxofre:** o enxofre aparece na matéria-prima normalmente sob a forma de sulfetos (pirita, marcassita) e também como impureza nos combustíveis (óleo e carvão mineral). O excesso desse elemento na matéria-prima pode ocasionar a elevação da emissão de SO_2 com os gases de saída, abafando a suspensão do pré-aquecedor, além de provocar a formação de anéis de colagem no forno (DUDA, 1977). Normalmente o dióxido de enxofre, formado

no interior do forno, reage com os álcalis presentes na matéria-prima para formar sulfatos alcalinos que muitas vezes são incorporados ao clínquer (VDZ, 1971). ABDUL-MAULA & ODLER (1980) verificaram que a presença de SO_3 na farinha melhora a queimabilidade a baixas temperaturas e piora a altas. Em relação à evolução das resistências mecânicas do cimento, DUDA (1977) comenta que essa reduz-se consideravelmente em presença de sulfatos alcalinos.

Segundo SANTAMARIA (1982), os sulfatos são normalmente bons mineralizadores, principalmente o CaSO_4 , que reduz em até 100°C a temperatura de formação da fase líquida além de diminuir sua tensão superficial e viscosidade. Favorecem também a formação de spurrita ($2\text{C}_2\text{S}.\text{CaCO}_3$), estável até 1298°C que é um produto intermediário para a formação rápida da alita. Ainda de acordo com esse autor, os sulfatos alcalinos são mineralizadores menos ativos.

d) **flúor:** ainda que em pequenas proporções, o flúor está sempre presente na farinha, algumas vezes sendo adicionado propositalmente com o objetivo de melhorar a reatividade do material. Em particular o fluoreto de cálcio (CaF_2), segundo JOHANSEN (1977), LOCHER (1975) e GOSWAMI et alii (1990), é um bom fundente, contanto que sua concentração não seja superior a 0,7%, acima da qual tornam-se prejudicial, uma vez que provoca a cristalização da fase líquida, com efeito negativo na granulometria do clínquer. SANTAMARIA (1982) comenta também que o excesso desse componente reduz as resistências mecânicas do produto final pela presença de $\text{C}_3\text{S}.\text{CaF}_2$, composto de baixa hidraulicidade.

Os fluoretos adicionados na farinha tendem a sair quase que completamente incorporados ao clínquer, não elevando sua concentração no forno, através de formação de ciclos de evaporação e condensação (VDZ, 1971).

e) **cloro:** os íons cloreto, presentes normalmente em calcários marinhos, são altamente nocivos à fabricação do

clínquer portland, uma vez que, reagindo com os álcalis, elevam a formação de colagem além de afetar as estruturas metálicas utilizadas em concretos armados (DUDA, 1977). Para esse autor, teores de cloro superiores a 0,015% indicam a necessidade de utilização de dispositivos de desvios de gases ("by pass") no forno para a sua redução.

f) fósforo: a presença de fósforo na farinha de cimento é normalmente baixa, sendo esse componente originário das rochas carbonáticas de origem orgânica ou de rejeitos industriais eventualmente utilizados como matéria-prima (SANTAMARIA, 1982). DUDA (1977) comenta que teores de até 2,5% de P_2O_5 no clínquer podem ser admitidos, embora em alguns casos, teores de 0,5% já possam causar reduções nas resistências mecânicas do cimento, principalmente às primeiras idades (3 e 7 dias). A presença de P_2O_5 na farinha pode estabilizar as formas α e α' de belita impedindo a reação dessas com a cal livre para a formação de alita.

g) titânio: esse elemento é relativamente comum na matéria-prima do clínquer, apresentando como fontes principais os minerais ilmenita ($FeTiO_3$) e rutilo (TiO_2). Normalmente, 1% de TiO_2 na farinha é suficiente para reduzir a temperatura de formação da fase líquida em 50 a $100^\circ C$ (SANTAMARIA, 1982). Ainda segundo esse autor, o íon Ti^{4+} , devido ao seu raio iônico, pode substituir os íons Fe^{3+} e Al^{3+} dos silicatos, particularmente da alita, sendo que a fase mineralógica que via de regra apresenta-se mais enriquecida em titânio é o C_4AF , cuja porcentagem em peso de TiO_2 pode atingir até 18%.

5.2.2. Efeitos da composição mineralógica

Uma gama muito ampla de minerais (naturais e artificiais) está envolvida em todas as fases de produção do cimento portland, desde a matéria-prima até o produto final (incluindo os minerais neoformados do clínquer e as eventuais adições do cimento).

A influência da composição mineralógica dos constituintes da farinha no processo de clínquerização é, entretanto, um assunto pouco abordado na bibliografia, sendo citados normalmente em trabalhos que se reportam à influência da finura da matéria-prima na aptidão à clínquerização (KIHARA et alii, 1983).

O óxido de cálcio (CaO) tem como fonte principal as rochas calcárias, cujas características estão relacionadas aos tipos e idades dos depósitos geológicos. KRAMER (1957) comenta que quanto mais poroso e friável o calcário, maior é a sua reatividade, sendo essa também favorecida pela presença de impurezas como álcalis, fósforo e flúor. O excesso desses constituintes menores diminui suas propriedades benéficas, influenciando negativamente no processo de sinterização, provocando a formação de anéis de obstrução no interior do forno, além da redução da qualidade do produto final (pega e resistências mecânica e química).

As rochas calcárias, segundo sua origem e tipo, podem apresentar variações texturais e composicionais bem distintas que, em conjunto com as variações de composição química, condicionam diferenças de moabilidade e reatividade. Os calcários metamórficos, mais antigos, podem apresentar-se mais cristalizados, com granulações mais grossas, maior porcentagem de resíduos insolúveis e menor moabilidade que os calcários sedimentares, freqüentemente mais puros, mais friáveis e de granulação mais fina (KIHARA et alii, 1983).

O quadro 10 (extraído de SCHÄFER, 1987) apresenta valores de análises químicas médias de calcários, típicas de alguns países.

As margas podem, dependendo de sua composição mineralógica, constituir uma farinha natural para a fabricação de clínques portland. No Brasil esse tipo de ocorrência é pouco habitual, sendo comumente empregada em países da Europa.

QUADRO 10 - Análises Químicas de Calcários Típicos de Alguns países (extraído de SCHÄFER, 1987)

País	Brasil	Egito	Alemanha Oriental	Alemanha Ocidental	Grécia	Índia	Iraque	Malásia	Peru	Arábia Saudita	Turquia	EUA	China	Média Mundial
SiO ₂	10,4	2,3	13,0	5,6	0,6	12,0	4,4	1,3	11,4	6,1	3,6	8,8	3,7	6,5
Al ₂ O ₃	2,0	0,8	2,3	1,8	0,5	1,6	1,1	0,4	2,8	1,2	1,2	1,9	0,8	1,5
Fe ₂ O ₃	1,0	0,3	0,7	0,6	0,2	0,9	0,4	0,1	1,2	0,5	0,4	0,6	0,4	0,7
CaO	45,9	52,6	45,7	49,3	53,5	46,2	51,2	54,6	45,6	50,4	51,6	47,6	51,9	49,5
MgO	2,2	1,0	1,0	1,1	1,8	1,3	1,2	0,6	1,0	0,9	0,8	1,3	0,9	1,1
FSC(*)	143	694	115	271	>1000	128	369	>1000	127	268	439	174	449	242

(*) FSC = Fator de Saturação de Cal

Nota: Os valores referentes às Alemanhas foram obtidos antes da unificação

Para a fabricação do clínquer portland, deve-se evitar a presença em excesso de álcalis, flúor, cloro, fósforo e níveis muito elevados de magnésio. Calcários dolomíticos não são indicados para a indústria de cimento, a não ser que o teor de MgO seja "diluído" em processo de mistura com calcário calcítico. No Brasil não existe nenhuma norma que limite os teores de MgO no clínquer, sendo o conteúdo desse componente controlado apenas pela NBR 5732/80 que limita o teor desse óxido em 6,5% no cimento.

O óxido de silício (SiO₂) tem como fontes principais o quartzo e o grupo dos argilominerais. Secundariamente, feldspatos, micas, anfibólios e piroxênios podem também constituir fontes de silício (KIHARA et alii, 1983). As diferentes estruturas cristalinas dessas fases, bem como possíveis desordens estruturais são características de fundamental importância durante a moabilidade da farinha e a cinética de reação de formação do clínquer portland. Dessa forma, estruturas cristalinas mais fechadas aumentam a entalpia de reação forçando uma moagem mais rigorosa da farinha ou uma queima mais energética, elevando os custos de produção e durabilidade dos equipamentos (bolas do moinho e refratários do forno).

Assim, o quartzo, uma das principais fontes de sílica, é também o componente mais problemático da matéria-prima no que diz respeito à moagem e reatividade, sobretudo se a sua granulometria for inadequada. Contudo, é um componente puro, não contribuindo para a elevação dos teores de sódio e potássio do clínquer, que em excesso, são prejudiciais ao processo. É praticamente inevitável a presença desse constituinte, uma vez que é encontrado em quase todas as rochas utilizadas na fabricação do clínquer portland.

Os argilominerais basicamente não apresentam restrições quanto a sua utilização na indústria cimenteira, devendo ser controlado apenas o quimismo desses componentes. A granulometria (normalmente muito reduzida), composição e propriedades decorrentes da estrutura cristalina (mais aberta) fazem dos argilominerais importante fonte não apenas de sílica como também de alumínio para o clínquer. Os principais minerais desse grupo são a caulinita, a illita, a clorita e a montmorilonita.

Os feldspatos são fontes secundárias de sílica, uma vez que são menos freqüentes na matéria-prima do clínquer. Fornecem certas proporções de elementos alcalinos à farinha que, em pequenas proporções, auxiliam o processo de queimabilidade.

Outros minerais como os piroxênios, os anfibólios e as micas também podem estar presentes na matéria-prima e constituem fontes secundárias de sílica.

Segundo MAKASHEV (1974), a reatividade dos distintos minerais de sílica (livre ou combinada) aumenta na seguinte ordem: quartzo < calcedônia < opala < α -cristobalita < α -tridimita < feldspatos < micas e anfibólios < minerais argilosos < escória vítrea < vidros naturais de origem vulcânica.

O óxido de alumínio (Al_2O_3), como já mencionado, provém principalmente de argilominerais, gibbisita e, secundariamente, de feldspatos, micas e silicatos ferro-magnesianos.

O óxido de ferro (Fe_2O_3), por sua vez, é muito importante como fundente na farinha e tem como fontes principais os minerais do grupo dos óxidos e hidróxidos de ferro, tais como a hematita (Fe_2O_3), a magnetita (Fe_3O_4), a goethita (FeO.OH) e a limonita [$\text{FeO.OH.nH}_2\text{O}$]. Normalmente estão presentes nos solos de alteração como produtos de intemperismo de minerais primários. Os argilominerais como as cloritas e montmorilonitas e os silicatos ferromagnesianos (biotita, anfibólios e piroxênios) podem também constituir fontes secundárias de ferro (KIHARA et alii, 1983).

5.2.3 Efeitos da granulometria

Para que os constituintes da matéria-prima possam reagir adequadamente no processo de clínquerização, um requisito básico é a obtenção de uma finura (granulometria) que possa garantir a reação completa desses constituintes. A finura dos grãos quartzosos e de calcita, principais constituintes da farinha, são de importância decisiva nesse contexto, visto que os argilominerais não apresentam esse problema. Uma moagem ultra-fina da farinha possibilita a formação de cristais de alita a temperaturas inferiores a 1000°C (RAUSCHENFELS, 1976), com reações ocorrendo no estado sólido; entretanto, os custos associados à moagem ultra-fina inviabilizam esse procedimento.

É possível classificar farinhas em relação ao seu conteúdo de grãos grosseiros de um determinado mineral, onde grosseiro significa um diâmetro de grãos superior a um valor fixado, definido para cada mineral a uma dada temperatura, de acordo com métodos empíricos. A abundância de grãos grosseiros na farinha naturalmente depende do tipo de matéria-prima utilizada. Não existe, contudo, um consenso na literatura em relação ao diâmetro crítico de cada componente mineralógico, sendo citados vários valores:

.segundo pesquisas de KRAMER (1957), a granulometria limite tanto para calcários compactos quanto para quartzo cristalino está próxima de $100\mu\text{m}$.

.FUNDAL (s.d. e 1979), MILLER (1981), DORN (1985), CRHISTENSEN (1981) e THEISEN (1992) verificaram que grãos de quartzo com diâmetros superiores a $44\mu\text{m}$ eram capazes de gerar zonas belíticas compactas de $100\mu\text{m}$ em uma queima efetuada a 1400°C por 30 min., enquanto que para a formação de zonas de cal livre de $100\mu\text{m}$ eram necessários grãos de calcita superiores a $125\mu\text{m}$.

.HEILMANN (1952) observou em seus estudos, que as dimensões críticas para grãos quartzosos e calcíticos eram, respectivamente, de $90\mu\text{m}$ e $150\mu\text{m}$. Esse autor constatou que é possível trabalhar teores de até 5% de calcário grosseiro puro ($>150\mu\text{m}$) em uma farinha, sem o prejuízo da qualidade do cimento; se no calcário ocorrerem impurezas como por exemplo minerais silicosos, torna-se, então, possível trabalhar com quantidades significativamente maiores de partículas grosseiras. Já os grãos quartzosos superiores a $90\mu\text{m}$ não devem exceder a 1%. Esclarece ainda que a razão pela qual certa porcentagem de calcita grosseira é menos prejudicial que o mesmo teor de quartzo grosseiro é, em primeira instância, devido à redução da calcita a praticamente metade de sua massa durante a calcinação, além do fato que a cal queimada é mais porosa e conseqüentemente apresenta maior capacidade de reação que a sílica, mais compacta.

.pesquisadores da HOLDERBANK (1988) estabeleceram diâmetros críticos para quartzo grosseiro de $32\mu\text{m}$ e para calcário, de $90\mu\text{m}$, considerando-se uma queima a 1400°C por 15 min.

O decréscimo do efeito inibidor das partículas grosseiras de quartzo na queima pode ser esperado com o aquecimento intensivo da farinha. Segundo CHROMY (1982), torna-se mais vantajoso compensar a deficiência da moagem dos grãos quartzosos

com a elevação da temperatura de queima do que prolongar o consumo de energia com o processo de moagem da farinha. De forma oposta, MILLER (1981) acredita ser mais vantajoso intensificar a moagem do quartzo, podendo, inclusive, partir para uma moagem em separado da matéria-prima, considerando a grande diferença das **durezas relativas de Mohs** do quartzo (7) e da calcita (3); nesse caso, haveria necessidade de acoplar equipamentos suplementares de moagem. DORN (1985) também compartilha dessa idéia, uma vez que em moagem conjunta contendo grãos grosseiros de quartzo, existe uma tendência de acúmulo desses grãos na circulação do moinho da matéria-prima, alterando a concentração prevista da farinha, dificultando o controle químico-mineralógico do clínquer.

HEILMANN (1952), sugere reduzir, em caso de farinhas grosseiras, o Fator de Saturação de Cal de forma a compensar o conteúdo de sílica grosseira, reduzindo, assim, a formação de cal livre em excesso. Ele argumenta que a elevação da temperatura do forno de 1400°C para 1500°C, por exemplo, eleva o consumo energético em cerca de 4 a 5% do consumo total do forno, além de reduzir a vida útil dos refratários.

A transformação de grãos quartzosos grosseiros em zonas belíticas no interior do forno é relativamente rápida sendo muito lento, contudo, o prosseguimento dessa reação para a formação da alita (CHRISTENSEN, 1981).

Em relação aos grãos de calcário, verifica-se que a natureza mineralógica e a textura dessas rochas têm grande influência na sua cominuição. Sem dúvida, calcários de origem sedimentar são potencialmente mais fáceis de moer que calcários metamórficos, devida à sua textura menos compacta. A ocorrência de silicatos ou de dolomitas em calcários representa também um fator de influência negativa na moabilidade e desgaste dos equipamentos de moagem.

A existência de elementos menores nos calcários (F,P,K etc.) que atuam como fundentes, pode influir significativamente

no grau de combinação da farinha, possibilitando a ocorrência de partículas mais grosseiras, sem prejuízo do processo (KIHARA et alii, 1983).

MILLER (1981) sugere que, se a granulometria da calcita é o fator responsável para a deficiência da queima de uma determinada farinha, é mais fácil otimizá-la com uma moagem mais fina, não sendo a queima mais enérgica uma solução adequada e eficiente. Elaborou a seguinte equação empírica para a previsão do conteúdo de cal livre de uma farinha após queima a 1400°C por 30 min.:

$$\%CaO = 0,31(FSC-100)+2,18(MS-1,8)+0,73Q_{44}+0,33C_{125}+0,34Aq$$

onde: FSC = Fator de Saturação de Cal da farinha;

MS = Módulo de Sílica da farinha;

Q₄₄ = conteúdo de quartzo grosseiro (>44µm), em %;

C₁₂₅ = conteúdo de calcita grosseira (>125µm), em %; e,

Aq = conteúdo de grãos grosseiros (>44µm) não quartzosos, não ferrosos e insolúveis em ácido clorídrico a 20% em água (em %).

Esse autor verificou que o coeficiente da calcita (0,33) pouco melhorava com a elevação da temperatura de 1400°C para 1500°C (coeficiente = 0,22). Da mesma forma para o quartzo, a elevação da temperatura de queima de 1400°C para 1500°C alterava o coeficiente de 0,73 para 0,40. Por outro lado, grãos sílico-aluminosos (argilas, feldspatos etc.) apresentaram uma redução considerável do coeficiente (de 0,34 para 0,08) nessas condições de temperatura, podendo ser eficientemente assimilados com a elevação da temperatura de queima. Essa equação não deve ser utilizada se o FSC exceder a 100.

O significado dos coeficientes da equação obtida por Miller sugere que a cada 10% de grãos grosseiros de quartzo, 7,3% de cal livre é formada no clínquer; cada 3% de calcita > 125µm, eleva o teor de cal livre em 1%, sendo essa também a proporção para grãos de feldspatos, micas, entre outros, superiores a 44µm.

FUNDAL (s.d.) também estabeleceu uma relação empírica com base em valores de FSC, MS, teores de grãos grosseiros de

calcita ($>125\mu\text{m}$), quartzo ($>44\mu\text{m}$) e outros componentes insolúveis em ácido clorídrico (ou acético) 20% em água e não quartzosos maiores que $44\mu\text{m}$:

$$\% \text{CaO}_{1400} = 0,33[\text{FSC}-\text{FSC}(\text{MS})] + 0,56\text{C}_{125} + 0,93\text{Q}_{44} + 0,20\text{Aq}$$

onde: $\text{FSC}(\text{MS}) = 0,29(\text{MS})^2 - 7,4\text{MS} + 110,3$; essa equação não deve ser aplicada quando o FSC for superior a 100.

Ainda dentro dessa linha estabelecida na F.L.Smith, THEISEN (1992) aperfeiçoou esses procedimentos de previsão da queimabilidade de uma farinha utilizando a equação:

$\% \text{CaO}_{1400} = 0,343(\text{FSC}-93) + 2,74(\text{MS}^2,3) + 0,10\text{C}_{125} + 0,83\text{Q}_{44} + 0,39\text{Aq}$, mostrando também a influência do quimismo e da granulometria das farinhas no processo de queima.

Em relação a outros componentes grosseiros da farinha, FUNDAL (s.d.) observou que grãos grosseiros de diopsídio, com composição $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, geram zonas belíticas contendo pequenos cristais de periclásio no clínquer; já a dolomita origina zonas amplas de periclásio com ou sem cal livre associada. O feldspato grosseiro pode originar zonas de belita que diferem daquela originada a partir de grãos quartzosos, pela presença de fase intersticial em abundância entre os cristais de belita.

5.2.4 Efeitos da homogeneização da farinha

A homogeneização da farinha, isto é, a mistura adequada dos componentes mineralógicos que constituem esse material, representa uma condição importante no grau de combinação do CaO no clínquer portland. Diferenças de densidade e de distribuição granulométrica entre os componentes mineralógicos são fatores que dificultam a boa homogeneização, causando segregações e, localmente, grandes variações dos módulos químicos do clínquer comparativamente aos valores médios. Essas variações localizadas dos módulos químicos levam à obtenção de um clínquer com teor mais alto de cal livre e resistências mecânicas mais baixas que as esperadas. As farinhas com problemas de homogeneidade necessitam de tempo e temperatura de queima maiores, acarretando

um maior consumo de energia e a obtenção de um clínquer nem sempre com as qualidades esperadas (KIHARA et alii, 1983).

Em uma fábrica, a homogeneização absoluta da farinha é praticamente impossível de ser obtida, devendo sempre ocorrer grãos de um determinado mineral em contato com outros grãos desse mesmo mineral. Desta forma, mesmo que seja observada uma macro-homogeneização dos constituintes da farinha, o fato é que a micro-heterogeneidade ainda persiste. Para a obtenção de uma composição uniforme dos nódulos de clínquer torna-se necessário compensar essa heterogeneidade com condições favoráveis de queima (CHATTERJEE, 1979).

CHROMY (1982) verificou que, em farinha mal homogeneizadas, a taxa de aquecimento mais rápida no forno é preferível à mais lenta, já que a elevação rápida da temperatura induz à movimentação da fase líquida, provocando um efeito significativo na homogeneização do material, a temperaturas superiores às aquelas de formação da fase líquida.

Segundo OPITZ (1986, apud BONN & LANG, 1986) quando a composição químico-mineralógica da farinha não é uniforme no decorrer da produção, é possível a formação de uma colagem mais espessa no forno, ou mesmo de anéis que provocariam a obstrução do fluxo de material.

6 A TÉCNICA MICROSCÓPICA APLICADA AO ESTUDO DO CLÍNQUER PORTLAND

6.1 Generalidades

A grosso modo o clínquer portland pode ser comparável às "caixas pretas" utilizadas na aviação, sendo o material contendo informações sobre o histórico do processo industrial. Efetivamente, o clínquer ao atravessar o forno de cimento registra uma série de informações a respeito de sua história térmica. Essas informações ficam guardadas na sua microestrutura, contrariamente ao que ocorre nas indústrias siderúrgicas e do vidro, cuja etapa de fusão apaga qualquer vestígio das condições a que se submeteu o produto (KIHARA et alii, 1990).

A análise microscópica constitui uma das técnicas mais adequadas e informativas para o estudo dessas microestruturas, evidenciando características intrínsecas ao processo de clínquerização. 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 das principais etapas do processo de fabricação do clínquer portland, possibilitando a adoção dos ajustes necessários à obtenção de um produto de qualidade com custos otimizados.

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 alii, 1990).

Todavia, o estudo do clínquer portland por microscopia óptica não é uma prática recente. BRAGA (1973), VDZ (1965) e

PARIS (1968) comentam que o estudo microscópico do clínquer remonta ao século passado, quando foram aplicadas as técnicas petrográficas utilizadas em rochas. Le Chatelier (1882), pela primeira vez, observou o silicato tricálcico (alita) em uma lâmina delgada de clínquer com microscópio de luz natural polarizada; posteriormente, Tornebohm (1897) identificou e descreveu os constituintes mineralógicos principais do clínquer dando a eles as denominações de alita, belita, celita e felita. E. Stern, em 1908, iniciou o estudo do clínquer portland mediante microscopia óptica de luz refletida com confecção de seções polidas, recorrendo a ataques químicos corrosivos que possibilitavam a distinção entre as fases mineralógicas. O método de ataque seletivo (sobreposição de ataques) em seções polidas de clínquer somente foi aperfeiçoado mais tarde por Tavasci (1934) e Insley (1936). Desde então, o microscópio metalográfico tem sido utilizado com o máximo interesse e êxito na investigação e no controle industrial do cimento portland.

Em 1969, Yoshio Ono estabeleceu a aplicação tecnológica da microscopia do clínquer por luz transmitida, definindo alguns parâmetros que possibilitam a previsão da resistência mecânica do cimento. No mesmo ano foram feitas as primeiras contribuições sistemáticas no campo da microscopia do clínquer no Brasil, tendo como precursores os geólogos Antônio Gabriel Inglez e Yushiro Kihara da ABCP.

Hoje em dia, a observação microscópica do clínquer por luz refletida pode ser dividida em dois campos: um qualitativo, referente à classificação, formação, natureza e distribuição das fases mineralógicas e outro quantitativo, relativo às medições e contagens das fases presentes.

6.2 Metodologia de Estudo

6.2.1 Amostragem

É de fundamental importância para um bom estudo microscópico as etapas de amostragem e preparação da amostra. Indiscutivelmente, tendo em vista que a porção efetivamente analisada é muito inferior quando comparada com a quantidade produzida, deve-se adotar medidas e procedimentos que procurem minimizar os possíveis erros decorrentes de uma amostragem inadequada. Da mesma forma, deve-se ter em mente qual o objetivo do estudo e, a partir daí, selecionar a forma correta de coleta de amostra. Particularmente na fabricação do clínquer de cimento portland, produzido de forma contínua e sujeito a variações significativas no processo, se o objetivo for a identificação de variações esporádicas na produção ao longo do tempo, sugere-se a coleta de uma amostra composta média, constituída por agregação de amostras pontuais, tomadas a intervalos de tempos definidos. Já para o estudo de uma flutuação acentuada da produção, fica mais coerente a coleta de amostras pontuais ou instantâneas, em intervalos pré-estabelecidos, sendo essas amostras analisadas individualmente. Essas coletas podem ser efetuadas na saída do resfriador industrial ou nas correias de transporte para os silos de armazenamento. (MARCIANO et alii, 1987).

6.2.2 Preparação da amostra

Partindo de aproximadamente 15kg de clínquer (quantidade coletada) são executados quarteamentos sucessivos até que o material seja reduzido a aproximadamente 2,5kg, quantidade essa admitida como representativa. A partir daí, estabelece-se a distribuição granulométrica da amostra utilizando-se cinco peneiras, conforme o quadro 11.

Para o estudo microscópico qualitativo são confeccionadas seções polidas das três frações mais representativas do

material. Posteriormente essas frações são estudadas ao microscópio óptico, para a elaboração de um parecer final que represente a amostra como um todo.

QUADRO 11 - Intervalos Granulométricos Utilizados para a Separação dos Grânulos de Clínquer Portland

Fração	Intervalo granulométrico (mm)
1	> 19
2	19 - 9,5
3	9,5 - 4,8
4	4,8 - 2,4
5	< 2,4

No caso do estudo microscópico quantitativo, deve-se elaborar uma seção polida única, denominada fração média, que apresente a composição média do material coletado, sendo seu procedimento mostrado na figura 12.

FIGURA 12 - Esquema simplificado para a preparação de amostra média de clínquer para fins quantitativos (MARCIANO et alii, 1987)

6.2.3 Ataques químicos

A análise microscópica por luz refletida de uma seção polida de clínquer portland esbarra em um aspecto físico: a similaridade do poder refletor dos constituintes mineralógicos; desta forma, a alita, a belita, e a fase intersticial não apresentam nítida distinção entre si, sendo possível apenas a identificação da cal livre e poros, com poder refletor inferior, e do periclásio, com poder refletor mais elevado. Munindo-se da técnica de ataques das seções polidas por reagentes químicos, é possível a diferenciação dos componentes mineralógicos do clínquer, através do aparecimento de cores preferenciais e de contrastes (relevo) para cada uma dessas fases.

Os diferentes tipos de reagentes químicos podem ser subdivididos em dois grupos: os reagentes corrosivos e os colorimétricos. Os primeiros provocam ataques estruturais e servem para ressaltar as bordas dos cristais, enquanto que os colorimétricos são menos intensos, provocando a precipitação de um "filme" de produto de reação na superfície dos cristais. A espessura dessas camadas possibilita, por interferência da luz refratada, a diferenciação colorimétrica dos vários minerais do clínquer. O quadro 12 apresenta os principais reagentes químicos utilizados no estudo do clínquer portland, adaptado de KIHARA (1973 e 1984) e BRAGA (1973).

6.2.4 Estudo microscópico qualitativo

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 sua qualidade final.

QUADRO 12 - Principais Reagentes Químicos Utilizados em Ataques de Seções Polidas de Clínquer

Reagentes	Concentração	Tempo de ataque	Líquido utilizado para inibir ataque	Tipo de ataque	Comportamento dos cristais no ataque			
					Alita	Belita	C ₃ A	C ₄ AF
Água destilada	-	2-3s	Etanol	Colorimétrico			+++	
Água destilada	-	1-2min	Etanol	Colorimétrico	+++	++	+	
KOH e sacarose	Solução de KOH (10%) + sacarose (10%) em água	3-4s	Água destilada	Colorimétrico			+++	
Ácido nítrico	Solução de HNO ₃ (0,1%) em etanol	8-10s	Etanol	Estrutural	++	+++		
Sulfato de magnésio	Solução de MgSO ₄ (5%) em água destilada	5s	Água destilada	Colorimétrico	+++	+		
Cloreto de amônio	Solução de NH ₄ Cl (0,1%) em água destilada	15s	Água destilada	Colorimétrico	+++	+		
Cloreto de amônio	Solução de NH ₄ Cl (0,02%) em água destilada	30-40s	Água destilada	Colorimétrico	+++	+		
Bórax	Solução de Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O (1%) em água destilada	2-3min	Água destilada	Colorimétrico	+++	+	+	
Reativo de Strelkow	0,25% de ácido acético (5N) em etanol	30-60s	Etanol	Colorimétrico	Azul	Acastanhado	Cinza claro	
Ácido clorídrico	Solução de HCl (1%) em etanol	2s	Etanol	Estrutural	++	++	+	
Ácido fluorídrico	Solução de HF (2%) em água destilada	1-2min	Etanol	Estrutural e colorimétrico	++	+++	+	
Ácido fluorídrico	Vapor de HF a 40%	10-20s	Etanol	Estrutural e colorimétrico	++	+++	+	
Hidróxido de sódio	Solução de NaOH (2%) em água destilada	30s	Água destilada	Colorimétrico			++	

Obs.:

Os ataques estruturais, quando muito intensos, passam também a se comportarem como colorimétricos

+++ = Ataque intenso

++ = Ataque médio

+ = Ataque fraco

.feições relativas à preparação das matérias-primas: normalmente nessa primeira fase do estudo utiliza-se ampliações de aproximadamente 100 vezes, sendo observadas características relacionadas aos processos de moagem, mineralogia e homogeneização da farinha.

As considerações relativas às condições de moagem das matérias-primas fundamentam-se na ocorrência e frequência de agrupamentos de cristais de belita, cal livre e periclásio, indicativos respectivamente de grãos grosseiros silicosos, de calcário calcítico e de calcário magnesiano, os quais não foram perfeitamente assimilados durante as reações de clínquerização.

Os agrupamentos ou zonas de belita apresentam normalmente contornos arredondados, pois, na maioria das vezes, provém da reação incompleta de grãos quartzosos com esse formato. Nesse particular, podem ainda apresentar poros centrais oriundos da migração da sílica do seu núcleo para a periferia.

Por sua vez, as zonas de cal livre e periclásio normalmente possuem formatos romboédricos, característicos dos grãos calcários grosseiros que originaram essas feições. É comum a presença associada de cal livre e periclásio em clínqueres produzidos com calcário magnesiano.

O grau de homogeneização dos componentes da matéria-prima vai condicionar, por outro lado, a ocorrência ou não de heterogeneidades texturais nos clínqueres. Condições inadequadas de homogeneização são normalmente caracterizadas por amplas zonas irregulares de belita (comumente superiores a $500\mu\text{m}$), não raramente bordejadas por regiões ricas em cal livre. Muitas vezes as feições relativas à heterogeneidade de uma amostra podem estar relacionadas ao processo de segregação densimétrica em farinhas mal moídas.

A ocorrência aleatória e localizada de zonas milimétricas de belita, particularmente alongadas, ou de zonas regulares que apresentam duas gerações de cristais de belita ou ainda uma massa atípica onde não se pode individualizar os cristais de belita, são feições indicativas da assimilação inadequada de cinzas de carvão utilizado como combustível.

.feições relativas às condições de queima: o estudo microscópico do clínquer por luz refletida possibilita avaliar as seguintes etapas do processo de queima propriamente dito: tempo e temperatura de clínquerização e atmosfera do forno durante o processo. Utiliza-se nessa etapa aumentos microscópicos de 400 vezes.

O tempo de clínquerização, ou seja, a permanência do material no interior do forno rotativo durante o processo de sinterização fica registrado no clínquer portland através do diâmetro médio dos cristais de alita. Assim, convencionou-se qualificar de tempo normal de queima para clínqueres que apresentam cristais de alita com diâmetro médio próximo a 30-40 μ m (ABCP, 1984). Acima de 50 μ m o tempo é considerado longo e abaixo de 20 μ m, curto. CHATTERJEE (1979), observou que cristais arredondados e não quebrados de belita também são indicativos de tempo de clínquerização, sendo o intervalo entre 20 e 40 μ m de diâmetro médio característico de um tempo razoável de permanência do material no forno.

A permanência do material a temperaturas de sinterização depende não apenas do comprimento, velocidade de rotação e inclinação do forno como também do formato da chama no maçarico. Chamas longas causam aquecimento lento do clínquer propiciando um tempo longo de clínquerização, refletindo em cristais de alita e belita com maiores dimensões (DORN, 1978). Embora haja um consenso na bibliografia quanto à estreita ligação entre dimensão média dos cristais de alita e tempo de clínquerização,

o fato é que algumas opiniões sugerem outros fatores, podendo ser citados:

.MAKI (1986) credita à taxa de aquecimento o fator determinante na dimensão dos cristais de alita; segundo esse autor, a elevação da taxa de aquecimento proporciona um aumento da nucleação da alita em detrimento do crescimento desses cristais;

.Segundo STRUNG et alii (1990), a dimensão da alita pode ser elevada com o aumento do conteúdo de álcalis, principalmente do Na_2O , e do grau de sulfatação do clínquer, tendo esses dois fenômenos efeito acumulativo;

.LOCHER (1975) comenta que a granulometria da alita é menor quanto maior o teor de CaO da farinha, mais fina a mesma e mais curto o período de queima, não tendo, contudo, verificado essas influências para todas as amostras analisadas;

.KREFT et alii (1987) supõem ser o tipo de forno o fator preponderante para a dimensão da alita; fornos longos e horizontais induzem à formação de cristais desenvolvidos de alita, contrariamente a fornos verticais;

.LONG (1982 e 1984) relaciona a dimensão da alita ao módulo de alumina (MA). Em geral valores mais baixos de "MA" proporcionam uma fase líquida mais móvel, estimulando o crescimento da alita. Cristais muito desenvolvidos, acima da média do clínquer, podem estar associados à recirculação do pó no interior do forno;

.MILLER (1980), por sua vez, acredita que a granulometria da farinha é muito importante na geração de cristais desenvolvidos de alita, sendo esses eventos diretamente proporcionais; e,

.THEISEN (1992) verificou que a dimensão dos cristais de alita está relacionada à temperatura de clínquerização, sendo que o tempo de retenção do material no forno somente tem influência a temperaturas superiores a 1500°C . Em seus experimentos, esse autor observou um aumento de 25% na dimensão da alita, com a elevação da temperatura máxima de queima de 1400°C para 1500°C .

Em relação à qualidade do produto final, ODLER (1991) verificou que as resistências mecânicas a todas as idades do cimento aumentavam com a redução da dimensão média dos cristais de alita.

A temperatura de clínquerização, representada pela temperatura máxima de queima no interior do forno, age na forma de cristalização da alita, estando intimamente relacionada ao formato da chama (BRÜGGEMANN & BRENTUP, 1989). Quanto mais alongada a chama, menor é a temperatura máxima de queima.

Segundo TERRIER & HORNAIN (1967), temperaturas de queima superiores a 1500°C geram cristais de alita alongados, com hábito prismático e dimensões superiores a $80\mu\text{m}$, ao passo que temperaturas inferiores a 1450°C proporcionam a formação de cristais de alita idiomórficos e pouco desenvolvidos (em geral inferiores a $30\mu\text{m}$). No intervalo entre 1450°C e 1500°C ocorre a formação de alita idiomórfica com dimensões entre 30 e $80\mu\text{m}$.

No tocante ao conteúdo de oxigênio na atmosfera do forno, verifica-se eventualmente a ocorrência indesejável de ambiente redutor durante o processo de queima, com conseqüências negativas à qualidade do produto final. Dentro desse quadro, a redução do íon ferro trivalente (Fe^{3+}) a íon ferro bivalente (Fe^{2+}) ou mesmo a ferro metálico (Fe^0), parece ser o fenômeno principal observado. Essas transformações são evidenciadas no clínquer portland através de feições características como a decomposição parcial ou total dos cristais de alita em belita e

ferrito dicálcico, a presença de exsoluções em cristais de alita, a ocorrência de gotículas de ferro metálico, a transformação polimórfica da belita β em γ , entre outros.

A decomposição da alita e a presença de exsoluções nesses cristais derivam do fato de que o seu crescimento é muito rápido no forno, podendo ser incorporados em sua estrutura cristalina íons cujo tamanho não satisfaça às exigências de equilíbrio dos raios iônicos a temperaturas mais baixas. Assim, íons Fe^{2+} são incorporados à alita em substituição a íons Ca^{2+} e, posteriormente, são expulsos de sua estrutura cristalina durante o resfriamento, provocando a decomposição desses cristais ou o fenômeno da exsolução.

A ocorrência de ferro metálico sob a forma de gotículas com alto poder refletor, se dá em condições muito intensas de ambiente redutor, ocasionando a redução do conteúdo de C_4AF e o incremento do C_3A .

A presença de íons Fe^{2+} na belita cataliza a transformação polimórfica $\beta \rightarrow \gamma$ provocando a pulverização do clínquer, já que essa passagem é expansiva. É importante lembrar que essa transformação polimórfica não é exclusiva de clínqueres queimados sob condições redutoras, podendo estar ligada também ao baixo Fator de Saturação de Cal local, ação de elementos menores, velocidade de resfriamento, entre outros (KIHARA & UCHIKAWA, 1986 e CALLEJA, 1972).

Outros componentes podem ser formados sob condições redutoras como sulfetos alcalinos, férricos ou ferropotássicos e wustita (FeO); porém, são pouco comuns e de difícil identificação ao microscópio óptico de luz refletida.

.feições relativas ao resfriamento do clínquer: O resfriamento é a última fase da fabricação do clínquer portland. Essa etapa também registra seus vestígios na estrutura do

clínquer, que nos permitem tirar conclusões retrospectivas. Uma característica do processo de fabricação é que o resfriamento do clínquer atravessa duas fases, quais sejam: o primeiro resfriamento, que é processado ainda no interior do forno, entre o ponto de mais alta temperatura e a boca de saída do forno, e o segundo resfriamento que ocorre no interior do resfriador industrial. Para uma boa observação das condições de resfriamento por microscopia utiliza-se, além dos ataques químicos adequados para a diferenciação das fases mineralógicas, aumentos que variam entre 400 e 600 vezes.

Na primeira fase do resfriamento, a velocidade do mesmo depende do comprimento da chama, da posição do maçarico, da quantidade de material e da velocidade com que o material atravessa essa região (HOFMANNER, 1973). Segundo JEPSEN (1976), a taxa do primeiro resfriamento é, em geral, de cerca de 20°C por minuto.

Sob condições lentas de resfriamento, correspondente a uma zona de primeiro resfriamento mais longa no forno, podem ocorrer segregações, particularmente dos cristais de belita, os quais exibem elevada proporção de íons estranhos. Esse fato promove um decréscimo da entropia e, conseqüentemente, da reatividade. Considerações similares são válidas também para os cristais de alita (KREFT et alii, 1987). Efetivamente, pode-se deduzir que, após a temperatura máxima de queima, se sólidos e líquidos mantêm-se em equilíbrio durante o resfriamento lento, o líquido passa a decompor parte da alita formando belita e aluminato tricálcico. Além disso, a temperaturas imediatamente inferiores a 1250°C, a alita torna-se instável, decompondo-se em belita e cal livre (LOCHER, 1980). Essa decomposição torna-se mais pronunciada sob condições de atmosfera redutora no forno (SYLLA, 1982).

LONG (1982) relacionando clínqueres apresentando módulos de alumínio (MA) variados com a taxa do primeiro resfriamento,

verificou que se o MA for igual ou superior a 2,5, o resfriamento lento compromete o desenvolvimento das resistências mecânicas do cimento. Para esse autor isso se dá porque clínqueres com elevado MA exibem, durante a cristalização, uma fase líquida deficiente em CaO, forçando a decomposição da alita com o resfriamento lento.

Além da cristalização de fases instáveis com o primeiro resfriamento rápido, outro benefício que se verifica é a formação de microfissuras no clínquer que favorecem consideravelmente o processo de moagem desse material, reduzindo o consumo energético durante a cominuição do cimento.

O segundo resfriamento, que ocorre após a saída do material do forno, está intimamente relacionado ao tipo de resfriador industrial utilizado e pode ser facilmente observado por microscopia com base no grau de cristalização da fase intersticial e, secundariamente, na dimensão dos cristais de periclásio (MgO), quando presentes no clínquer. CHATTERJEE (1979) atribui a esse segundo resfriamento lento o desenvolvimento de cristais de C_3A e periclásio.

As fases intersticiais vítrea, semi-cristalizada e cristalizada, caracterizam respectivamente um segundo resfriamento rápido, normal e lento.

Apesar do termo usual "vítrea" a denominação mais correta seria "microcristalina", pois a difratometria de raios x mostra que a fase intersticial apresenta-se com um grau menor de cristalização.

CHATTERJEE (1979a) e DORN (1978) verificaram que clínqueres resfriados mais lentamente no resfriador industrial podem resultar em cimentos de "pega" mais rápida, uma vez que o C_3A cristalizado é mais reativo ou se apresenta em maior quantidade que o proto C_3A . Esses pesquisadores verificaram que se o

segundo resfriamento for rápido, o cimento torna-se mais resistente a ataques de sulfatos. A figura 13 apresenta um resumo da reconstituição das feições de fabricação do clínquer portland por microscopia óptica de luz refletida.

6.2.5 Previsão da moabilidade e resistência mecânica do clínquer por microscopia

Normalmente verifica-se que o grau de cominuição do clínquer está intimamente relacionado à sua porosidade, conteúdo de fase intersticial, relações alita/belita e C_3A/C_4AF , teor de cal livre, entre outros. De acordo com GOUDA (1979), a moagem do clínquer consome aproximadamente a terça parte da energia elétrica requerida para a fabricação de uma tonelada de cimento.

ONO (in DORN, 1985) mostrou que a belita é mais dura que a alita durante a moagem e que as zonas de belita, por sua vez, são mais resistentes que os cristais desenvolvidos e individualizados tanto de alita quanto de belita.

Segundo SCHEUBEL & BALZER (1984) a redução do tamanho máximo de grãos silicosos na farinha de $100\mu m$ para $75\mu m$ faz decrescer o tamanho médio da alita de $30\mu m$ para $20\mu m$ e da belita de $28\mu m$ para $22\mu m$ e, conseqüentemente, reduz em até 15% a resistência à moabilidade do clínquer.

O quadro 13 apresenta os valores de dureza (D), tenacidade (T) e fragilidade (D/T) dos principais componentes do clínquer (HORNAIN & REGOURD, 1980).

A moabilidade do clínquer é otimizada com o incremento da relação alita/belita, sendo comprometida, todavia, com o aumento da dimensão desses cristais. Dessa forma, o processo de queima do clínquer assume grande importância, particularmente quanto à formação de cristais de alita. A zona de formação desses cristais no forno deve ser percorrida o mais rápido possível, de

FIGURA 13 - Reconstituição das condições de fabricação do clínquer portland por microscopia de luz refletida (baseado em ABCP, 1984)

modo a obter-se numerosos cristais de alita, pouco desenvolvidos e de alta reatividade (KREFT et alii, 1987).

MILLER (1980) considera a distribuição das dimensões dos poros em um clínquer fator de grande importância no processo de cominuição do mesmo. SCHEUBEL & BALSER op.cit. observaram que essa influência é mais significativa para uma moagem de até 1200 "Blaine" (a unidade de finura Blaine equivale a $1\text{cm}^2/\text{g}$). Acima de 1200-1500 Blaine o fator porosidade diminui de importância e o tamanho dos cristais de alita e belita tornam-se o fator principal determinante da moabilidade.

QUADRO 13 - Valores de Dureza (D), Tenacidade (T) e Fragilidade (D/T) dos Principais Componentes do Clínquer Portland (segundo HORNAIN & REGOURD, 1980)

FASE	D(GPa)	T(MPa.m ^{1/2})	D/T(m ^{-1/2})
C ₃ S	7,5	1,7	4,7
C ₂ S	6,7	3,7	1,8
C ₃ A	9,0	3,1	2,9
C ₄ AF	9,0	n.d.	2,0*

(*)estimado

KIHARA et alii (1992) determinaram um método expedito de avaliação da moabilidade do clínquer de maneira rápida e simplificada, com base em determinação de resíduo de peneiramento após ensaio de moagem em laboratório. Foi idealizado também um coeficiente mineralógico "(KM)" que correlaciona alguns parâmetros microscópicos do clínquer, (KM = %alita/%belita x 100/diâm. da alita) e possibilita uma boa previsão do moabilidade desse material.

Ainda em relação à moabilidade do cimento, MARCIANO (1990) comenta que a fase intersticial vítrea dificulta esse procedimento comparativamente à fase cristalizada, mais frágil.

Embora seja um estudo ainda muito complexo, a previsão da resistência mecânica do cimento por microscopia pode ser feita

com ênfase nos aspectos texturais do clínquer. Os parâmetros a serem considerados são tamanho, forma e corrosão das bordas dos cristais individuais de alita, distribuição das dimensões dos mesmos, presença de zonas de belita e cal livre entre outros (ODLER, 1991).

Com base em resultados obtidos a partir de cimentos experimentais, KNÖFEL (1979) estabeleceu uma equação empírica entre a composição mineralógica e a resistência mecânica à compressão aos 28 dias. Essa relação, denominada "índice de resistência F28" pode ser expressa da seguinte forma: $F28 = 3_X\%ALITA + 2_X\%BELITA + \%C_3A + \%C_4AF$. Embora os resultados obtidos para clínqueres experimentais fossem satisfatórios, esse autor não conseguiu, com boa precisão, prever a resistência mecânica aos 28 dias de um clínquer industrial genérico. É possível, no entanto, prever essa resistência a partir da composição mineralógica de clínqueres produzidos em uma mesma fábrica e forno.

De acordo com LOCHER (1975), a temperatura excessiva de queima, refletida na forma alongada dos cristais de alita, compromete o desenvolvimento da resistência mecânica do cimento. LONG (1982) e COSTA & MASSAZZA (1986) verificaram que o prolongamento excessivo da queima provoca a formação de cristais desenvolvidos de alita e belita, sendo esse processo de crescimento acompanhado por um decréscimo considerável de íons estranhos presentes nas estruturas cristalinas dos dois componentes, reduzindo a instabilidade e reatividade dos mesmos.

Sob condições redutoras, facilmente diagnosticadas por microscopia, pode-se prever uma diminuição significativa das resistências mecânicas à compressão comparativamente a clínqueres produzidos sob condições de atmosfera oxidante (AKATSU & HIGUCHI, 1970). De fato, naquelas condições, verifica-se a diminuição da quantidade de alita, além da elevação do conteúdo de aluminato tricálcico que acelera o tempo de pega do cimento (SYLLA, 1978 e LOCHER, 1980).

JOENS & OSBAECK (1980) verificaram que o desenvolvimento das resistências mecânicas do cimento portland é influenciada pelo conteúdo de aluminato (C_3A). Esses autores observaram que essa fase contribui positivamente nas resistências do cimento às primeiras idades, sendo verificadas reduções em idades tardias. Eles acreditam que o C_3A , quando em excesso, possa agir negativamente na taxa de hidratação da alita.

KIHARA et alii (1992) elaboraram uma equação que possibilita a previsão da resistência mecânica aos 28 dias com base nos valores de "KM" (coeficiente mineralógico) e do resíduo de moagem do clínquer ($>37\mu m$). Segundo esses autores, $R_{28} = 46,5073 - 0,3058x(\text{res.}>37\mu m) + 0,00556KM$.

Em relação à resistência química a sulfatos, CHATTERJEE (1980) observou que cimentos com baixo teor de C_3A e elevado conteúdo de C_4AF são mais resistentes a soluções contendo sulfatos, sendo essa a principal característica do C_4AF .

6.2.6 Estudo microscópico quantitativo

A quantificação das fases mineralógicas de clínquer portland é uma preocupação antiga dos estudiosos da área, tendo muita importância no acompanhamento rotineiro da produção de clínquer com vistas à obtenção de um material o mais homogêneo possível ao longo do tempo.

R.H.Bogue desenvolveu um método químico para a obtenção da composição mineralógica potencial (e não real) de um clínquer que embora ainda muito utilizado hodiernamente, apresenta uma série de limitações em vista de se distanciarem das condições observadas em clínqueres comerciais. De fato, esse método leva em consideração uma temperatura de clínquerização irreal ($2000^{\circ}C$), despreza a existência de elementos menores (P_2O_5 , TiO_2 , MgO , K_2O , Na_2O e outros) que podem perfazer cerca de 8 a 9% de uma amostra, e restringe a composição dos clínqueres aos componentes C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF na forma pura em clínqueres

industriais. Além disso, os erros que podem ser cometidos nos cálculos da composição potencial dependem das imprecisões nos coeficientes das equações de Bogue e das dispersões inerentes aos resultados das análises químicas elementares (MARCIANO, 1983).

As equações propostas por Bogue são apresentadas a seguir (ALEGRE & TERRIER, 1957):

$$C_3S = 4,07CaO - 7,60SiO_2 - 6,72Al_2O_3 - 1,43Fe_2O_3;$$

$$C_2S = 8,60SiO_2 + 1,08Fe_2O_3 + 5,07Al_2O_3 - 3,07CaO;$$

$$C_3A = 2,650Al_2O_3 - 1,692 Fe_2O_3; \text{ e,}$$

$$C_4AF = 3,043Fe_2O_3.$$

A microscopia óptica de luz refletida tem se mostrado o método mais eficaz no estudo das fases mineralógicas do clínquer, sendo, comparativamente aos cálculos potenciais de Bogue, pouco utilizada nas unidades produtoras face à aparente dificuldade de execução do ensaio, à maior familiaridade do método de Bogue e, principalmente, em decorrência dos valores presentes em normas estarem fundamentados em cálculos de composição potencial.

A análise microscópica quantitativa, também denominada análise modal, foi introduzida no estudo de petrografia já no século passado (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 (quadro 14), obtém-se as porcentagens em massa de cada componente do clínquer.

QUADRO 14 - Densidade Média das Fases Mineralógicas do Clínquer

Fase Mineralógica	Densidade Média (g/cm ³)
Alita	3,20
Belita	3,28
C ₃ A	3,04
C ₄ AF	3,77
Cal livre	3,30
Periclásio	3,58

Inúmeras são as formas de quantificação dos componentes do clínquer por microscopia. BRAGA (1973) e VDZ (1965) citam a quantificação por planimetria (medição das áreas ocupadas pelos diferentes constituintes sobre fotografias), por medição de comprimento ou método de Rosiwal (consiste na medição de segmentos seccionados pelas diversas fases do clínquer em uma escala linear) e por contagem de pontos ou método de Gagalov, sendo esse o mais prático e utilizado.

A contagem de pontos, efetuada em uma seção polida média confeccionada de acordo com a figura 12 e submetida a ataque químico, é feita utilizando-se como referência uma rede uniforme de pontos que acertam com as diferentes fases do clínquer em casualidade estatística.

Ao invés de uma rede de pontos pode-se utilizar como referência uma ocular munida com escala micrométrica. Procede-se a contagem utilizando-se um contador de pontos e verificando-se a intersecção de cada divisão maior do retículo com as fases mineralógicas do clínquer.

Efetuem-se, então, três a quatro contagens de 1000 pontos cada, cuja média dos valores obtidos tem boa representatividade da amostra como um todo. MARCIANO et alii (1987) obtiveram valores satisfatórios de representatividade em estudo elaborado

com amostras de clínquer homogêneo e heterogêneo. Esses autores verificaram um desvio padrão máximo de 1,6 para os silicatos e inferior a 1,2 para as demais fases.

A ampliação microscópica normalmente utilizada para esse estudo é a de 400 vezes, de tal forma que a distância entre dois pontos consecutivos da escala micrométrica seja de aproximadamente $30\mu\text{m}$, ou seja, um tamanho médio dos cristais de alita (componente mais freqüente no clínquer portland). Se os cristais de alita forem, em sua grande maioria, menores que $25\mu\text{m}$, sugere-se a utilização de um aumento aproximado de 600 vezes e, se os cristais forem essencialmente maiores que $45\mu\text{m}$, recomenda-se uma ampliação de 300 vezes.

Esse procedimento de quantificação das fases do clínquer esbarra, contudo, em um inconveniente: quando a fase intersticial encontra-se microcristalizada, não sendo possível distinguir visualmente o C_3A do C_4AF . Nesse caso, deve-se utilizar a determinação da proporção $\text{C}_3\text{A}/\text{C}_4\text{AF}$ a partir da composição potencial de Bogue. Proceda-se a contagem microscópica computando-se os pontos referentes a essas duas fases indistintamente. Com base nos resultados obtidos quimicamente determina-se a densidade média aproximada da fase intersticial, expressando o resultado final como "fase intersticial" e não sob a forma de fases individuais (C_3A e C_4AF), pois esses valores estariam sujeitos aos erros inerentes aos cálculos potenciais e não refletiriam adequadamente o resultado microscópico (MARCIANO et alii, 1987).

Ao compararmos os resultados obtidos pela composição potencial de Bogue (método indireto) e análise quantitativa microscópica (método direto) são normalmente observadas as seguintes tendências:

.os teores dos silicados (alita + belita) determinados por microscopia são sempre maiores que os obtidos a partir da composição normativa. Isto se justifica pela incorporação de

quantidades significativas de elementos menores nessas fases, os quais incrementam seus teores sensivelmente em relação aos compostos puros previstos. Em amostras com elevado teor de MgO esse fenômeno é ainda mais evidente;

.de forma inversa aos silicatos, verifica-se que os componentes da fase intersticial ($C_3A + C_4AF$) determinados pela técnica microscópica apresentam teores sempre inferiores aos calculados segundo o método de Bogue, principalmente o C_3A . Esse fato se deve à incorporação parcial dos óxidos Al_2O_3 e Fe_2O_3 nas estruturas dos silicatos; e,

.o teor de periclásio determinado ao microscópio é sempre inferior (da ordem de 1,5 a 2%) a aquele obtido pela análise química, principalmente devido ao fato de que parte do MgO encontra-se combinado nos quatro componentes mineralógicos principais do clínquer, em solução sólida. Entretanto, quanto mais lentas forem as condições de resfriamento do clínquer, menores serão as diferenças entre o teor de periclásio determinado por microscopia e o teor de MgO da análise química.

. **porosidade do clínquer:** é a relação entre o volume de poros (vazios) e o volume total de uma determinada amostra. Do ponto de vista microscópico a porosidade permite extrair conclusões relativas a clínqueres de um mesmo tipo de forno, ou ainda, a clínqueres de uma mesma fábrica e forno, o qual não deixa de apresentar um valor estimável prático (CALLEJA, 1972).

A microscopia óptica de luz refletida possibilita não apenas a visualização das formas e distribuição desses vazios mas também a sua quantificação. Comparativamente à quantificação das fases mineralógicas do clínquer, é um procedimento mais simplificado onde obtém-se, sem a necessidade de ataques químicos, a porcentagem dos poros e do clínquer (sem a distinção das fases mineralógicas). Para esse estudo utiliza-se a fração 2 ($<19\mu m$ e $>9,5\mu m$) com aumentos de 100 vezes, sendo necessárias duas contagens de 1000 pontos cada.

A classificação da porosidade de um clínquer pode ser feita em intervalos percentuais, sendo convencionado na ABCP a chamar de porosidade alta aquela superior a 40%; normal, entre 40 e 30%; e baixa, inferior a 30%. Essas designações envolvem um conceito estatístico-econômico, sem prejuízo da qualidade do produto. Em termos teóricos, clínqueres muito porosos indicam uma reação de clinquerização deficiente, pois a presença de poros, isto é, ausência de pontos de contato, dificulta as reações, provocando o aparecimento de zonas ricas em cálcio com alita e cal livre primária e zonas menos ricas desse elemento, com belita. Por outro lado, um clínquer pouco poroso, correspondente a um "alto peso litro", apresentará possivelmente dificuldades quanto à sua moabilidade (ABCP, 1984).

PARTE EXPERIMENTAL

7.1 Introdução

O estudo da aptidão à clinquerização de uma farinha tem por objetivo avaliar o comportamento desse material frente ao processo de sinterização do clínquer portland, fixando-se os parâmetros relacionados às condições de queima e resfriamento.

A queimabilidade de uma farinha pode ser determinada através de sua sinterização em forno de laboratório, sendo definida como o valor dado pelo teor de cal livre remanescente no clínquer após o processo (quanto maior o teor de cal livre, menor é a queimabilidade).

Pode-se, também, estimar a queimabilidade de uma farinha utilizando-se fórmulas empíricas, desde que se conheça alguns dados referentes à sua composição química e aos teores de partículas grosseiras de alguns minerais constituintes.

A utilização dos procedimentos de queima em laboratório e a previsão da queimabilidade proporcionam informações não apenas quanto ao "porquê" dos problemas de queimabilidade, mas também de "como" as matérias-primas podem ser alteradas de forma a otimizar o processo de clinquerização, melhorando a qualidade do produto final e reduzindo os custos de produção.

Tão importante quanto as características relativas às matérias-primas na fabricação do clínquer portland é a adequação do processo industrial a essas particularidades. A adição de corretivos químicos, moagem e queima mais enérgicas da farinha, entre outros, são medidas aplicáveis e intimamente dependentes das características químico-mineralógicas dessas matérias-primas.

Nesse contexto, se o material de partida apresenta características mais favoráveis à queima, mais brandas serão as condições do processo e, conseqüentemente, menores serão os desgastes de equipamentos e o consumo energético.

Fundamentando-se em estudos experimentais, foram avaliadas amostras de farinhas provenientes de duas unidades produtoras distintas, identificando-se aquelas mais aptas ao processo de sinterização e os fatores relacionados às matérias-primas mais significativos nesse processo.

Para tanto, selecionaram-se 12 amostras de farinhas industriais utilizadas por duas unidades produtoras da Itabira Agro Industrial, localizadas em Ribeirão Grande - SP e Cachoeiro do Itapemirim - ES. A opção por essas fábricas apóia-se no enquadramento das mesmas às características desejadas das matérias-primas bem como na disposição da diretoria dessa Empresa em colaborar com o desenvolvimento dessa pesquisa, fornecendo as amostras a serem analisadas e algumas informações adicionais acerca das características do processo e quimismo das matérias-primas.

7.2 Localização das Unidades Produtoras

As fábricas de cimento de Ribeirão Grande - SP ("unidade A") e de Cachoeiro do Itapemirim - ES ("unidade B") estão localizadas segundo a figura 14.

7.2.1 Fábrica de Ribeirão Grande - SP (unidade A)

Essa unidade está localizada na Fazenda Sumidouro, município de Ribeirão Grande. Situa-se geologicamente sobre rochas do Grupo Açungui, com idades do Proterozóico Superior. Para a fabricação de cimento, são extraídos metacalcários pertencentes ao Membro Carbonático Superior, que dispõe-se em uma calha sinclinal, composta por metacalcários acinzentados, calcíticos a dolomíticos, de granulação fina a média e, por vezes, grossa com aspecto marmóreo. Apresenta estrutura maciça até bandada, localmente brechóide, com intensas venulações de dolomita cinza clara. Estruturas sedimentares preservadas indicam que sua deposição ocorreu em águas rasas e agitadas

sendo, pelo menos em parte, eminentemente clástica (CHIODI FILHO et alii, 1983).

FIGURA 14 - Localização das unidades produtoras A (Ribeirão Grande - SP) e B (Cachoeiro do Itapemirim - ES)

7.2.2 Fábrica de Cachoeiro do Itapemirim -ES (unidade B)

Essa unidade localiza-se na Fazenda Monte Líbano, município de Cachoeiro do Itapemirim. As rochas carbonáticas, a exemplo de outras localidades na região, ocorrem como corpos descontínuos, na forma de lentes e megalentes, encaixados entre rochas de natureza gnáissica (FONSECA et al, 1979). As lentes carbonáticas, intercaladas entre metamorfitos pré-cambrianos, apresentam-se intensamente tectonizadas e metamorfizadas, constituindo prolongamento das seqüências metamórficas do Grupo Paraíba. Os metamorfitos encaixantes são representados por gnáisses, anfibólio-gnáisses, xistos, quartzo biotita xistos, quartizitos e granitóides (ANGELI, 1978).

Como se verifica, as unidades situam-se na Região Sudeste do Brasil e utilizam-se de rochas eminentemente metamorfizadas, porém mineralogicamente distintas.

As principais características do processo industrial de cada fábrica são mostradas na **tabela 01**.

TABELA 01 - Principais Características do Processo Industrial das Unidades Produtoras Envolvidas

	UNIDADE A (Ribeirão Grande)	UNIDADE B (Cachoeiro do Itapemirim)
Forno	2 fornos Prevov Machinery	1 forno Prerov Machinery
Resfriador	satélites	satélite
Tipo de Processo	via seca	via seca
Produção Nominal	1400t/d (cada)	1425t/d
Combustível	100% óleo	100% carvão mineral

7.3 Amostragem

A amostragem utilizada nas duas unidades produtoras consistiu em coletas mensais sistemáticas de uma amostra de farinha e outra do clínquer industrial correspondente, num período de seis meses, totalizando doze amostras de farinha e doze de clínquer (**tabela 02**).

O sistema de amostragem utilizado compreendeu a coleta de 5kg de farinha na entrada do forno e de 15kg de clínquer portland na saída do resfriador, uma hora após a coleta da farinha. Pretendeu-se, com isso, adequar o clínquer à farinha, uma vez que o tempo aproximado de percurso do material entre a entrada do forno e a saída do resfriador é de aproximadamente uma hora.

**TABELA 02 - Relação das Amostras Estudadas e Res
pectivas Datas de Coleta**

Material	Unidade(*) Produtora	Simbologia	Data de Coleta
Clínquer	A	C ₁	22.08.90
Clínquer	A	C ₂	15.09.90
Clínquer	A	C ₃	08.10.90
Clínquer	A	C ₄	21.11.90
Clínquer	A	C ₅	14.12.90
Clínquer	A	C ₆	17.01.91
Clínquer	B	C ₇	29.08.90
Clínquer	B	C ₈	18.09.90
Clínquer	B	C ₉	25.10.90
Clínquer	B	C ₁₀	13.11.90
Clínquer	B	C ₁₁	21.01.91
Clínquer	B	C ₁₂	25.02.91
Farinha	A	F ₁	22.08.90
Farinha	A	F ₂	15.09.90
Farinha	A	F ₃	08.10.90
Farinha	A	F ₄	21.11.90
Farinha	A	F ₅	14.12.90
Farinha	A	F ₆	17.01.91
Farinha	B	F ₇	29.08.90
Farinha	B	F ₈	18.09.90
Farinha	B	F ₉	25.10.90
Farinha	B	F ₁₀	13.11.90
Farinha	B	F ₁₁	21.01.91
Farinha	B	F ₁₂	25.02.91

(*) A = Ribeirão Grande - SP

B = Cachoeiro do Itapemirim - ES

7.4 Metodologia de Estudo

Para a análise do comportamento de farinhas de clínquer frente ao processo de sinterização, efetuou-se a subdivisão dos ensaios em três etapas (figuras 15, 16 e 17), quais sejam:

- .etapa 1: estudos químicos e mineralógicos das farinhas industriais;
- .etapa 2: estudos de clínqueres experimentais; e,
- .etapa 3: estudos químicos, físicos e mineralógicos dos clínqueres industriais.

7.5 Métodos de Ensaio

7.5.1 Etapa 1 - estudos químicos e mineralógicos das farinhas industriais

As doze amostras de farinha foram submetidas a análises químicas convencionais por via úmida, nos laboratórios das próprias unidades produtoras.

Para a caracterização mineralógica das farinhas selecionadas, elaborou-se os seguintes procedimentos:

- .estudo da mineralogia das farinhas por difratometria de raios X;
- .estudo mineralógico complementar das farinhas por análises termodiferencial e termogravimétrica, com a determinação quantitativa dos teores de carbonatos, expressos em equivalente de calcita; e,
- .estudo microscópico por luz transmitida para a quantificação de partículas grosseiras quartzosas ($>45\mu\text{m}$) e calcárias ($>125\mu\text{m}$).

Nota: os limites granulométricos impostos ao quartzo e ao calcário foram extraídos da bibliografia e os valores obtidos nesses experimentos servem como parâmetros comparativos de avaliação do grau de queimabilidade dessas farinhas.

ETAPA 1**Estudo das Farinhas Industriais**

Objetivos: Obtenção das composições químico-mineralógicas das farinhas e determinação dos teores de quartzo e carbonatos grosseiros.

FIGURA 15 - Fluxograma de ensaios efetuados na etapa 1 (estudo das farinhas industriais)

ETAPA 2 Estudo de clínqueres experimentais

Objetivos: avaliar a aptidão à clinkerização de farinhas industriais relacionando-a às características mineralógicas das matérias-primas.

FIGURA 16 - Fluxograma dos ensaios efetuados na etapa 2 (estudo de 'pelets' sinterizados em laboratório)

ETAPA 3 Estudo dos Clínqueres Industriais

Objetivos: Obtenção das composições químico-mineralógicas dos clínqueres, análise de suas condições de fabricação e estudo de suas propriedades físicas.

FIGURA 17 - Fluxograma de ensaios efetuados na etapa 3 (estudo dos clínqueres industriais)

Os procedimentos são descritos a seguir:

.quantificação de grãos quartzosos grosseiros:

1. peneirar 15,000g de farinha em peneira 45 μ m (n° 325), via úmida, usando jato d'água.
2. secar o resíduo da peneira e pesar;
3. tratar o resíduo da peneira n° 325 com 30 ml de HCl em 150 ml de água destilada. Aquecer até a ebulição e agitar por 30 minutos .
4. filtrar o resíduo em papel filtro n° 50 através de um funil de "Buckner". Secar e pesar;
5. raspar esse resíduo e peneirar a seco (peneira n° 325), pesando as frações R₃ (>45 μ m) e R₄ (<45 μ m);
6. retirar uma pequena quantidade da fração R₃, colocando-a em uma lâmina para estudos microscópicos. Adicionar algumas gotas de líquido dispersante (normalmente álcool benzílico, n=1,54) e cobrir com lamínula;
7. contar, por meio de microscópio de luz polarizada transmitida, o número de grãos quartzosos Q₁ em um dado campo de visão. Contar as demais partículas P₁ no mesmo campo de visão;
8. calcular a porcentagem de quartzo grosseiro maior que 45 μ m de acordo com a seguinte equação:

$$\% \text{quartzo grosseiro} = R_3 \times Q_1 \times 100 / W \times (P_1 + Q_1), \text{ onde}$$

W= massa inicial da farinha;

R₃= massa da fração (>45 μ m) após tratamento da farinha com ácido;

Q₁= teor de partículas quartzosas grosseiras contadas;

P₁= teor de partículas grosseiras não quartzosas e insolúveis contadas. Determinou-se também a porcentagem de A_q, que compreende o conteúdo de grãos grosseiros silicáticos insolúveis, não quartzosos e nem argilosos.

.quantificação de grãos grosseiros de calcário:

1. peneirar 80,000g de farinha em peneira 125 μ m (n° 120) por via úmida, usando jato d'água;
2. secar o resíduo da peneira e pesar (R₁);
3. tratar o resíduo da peneira (n° 120) em 80 ml de HCl em 400 ml de água destilada. Aquecer até a ebulição e agitar por 30 minutos (a temperatura média é de 80°C, aproximadamente);

4. filtrar resíduo em papel de filtro nº 50 através de um funil de buckner. Secar e pesar (R_2);

5. o teor de carbonato grosseiro é dado por $R_1 \times (W - R_2) / 100$ onde: R_1 = resíduo de peneiramento ($>125\mu\text{m}$);

R_2 = resíduo de dissolução; e,

W = massa inicial da farinha (80,000g).

Deve-se enfatizar que o teor de calcário grosseiro é dado pela porcentagem de material grosseiro dissolvida em ácido.

7.5.2 Etapa 2 - estudo dos clínqueres experimentais

Foram efetuadas queimas em laboratório de 'pelets' confeccionados com as farinhas industriais. A preparação das amostras foi feita distintamente para cada uma das unidades, conforme segue:

a) amostras da **unidade A**: as farinhas provenientes de Ribeirão Grande - SP, foram utilizadas em ensaios de queimabilidade em laboratório sem que se tenha modificado sua composição químico-mineralógica, uma vez que o resíduo do óleo combustível pode ser desprezado.

b) amostras da **unidade B**: as farinhas provenientes de Cachoeiro do Itapemirim - ES foram quimicamente alteradas para os ensaios de queimabilidade em laboratório, tendo em vista que essa fábrica se utiliza de carvão mineral como combustível; esse carvão produz cerca de 35% em massa de cinzas. Para que a composição química dos "pelets" queimados em laboratório fossem semelhantes às dos clínqueres industriais correspondentes, adicionou-se cinza de carvão em cada uma das seis amostras de farinha, adequando-as aos clínqueres industriais. Ilustra-se a seguir os cálculos efetuados para a obtenção das proporções adequadas da mistura farinha/cinza para a amostra P_7 :

	cinza de carvão	farinha F_7
%	X	Y
SiO_2	57,46	17,32
Al_2O_3	26,99	3,41
Fe_2O_3	8,31	3,98
CaO	1,90	70,18

obs.: os valores químicos acima foram determinados considerando-se a perda ao fogo igual a zero.

O "Fator de Saturação de Cal" (FSC) desejado é aproximadamente aquele dos clínqueres industriais. Desta forma, as farinhas devidamente dosadas, devem apresentar um FSC próximo a 97.

Considerando que $FSC = \frac{100CaO}{2,8SiO_2 + 1,2Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$, tem-se:

$$FSC = \frac{100(1,90X + 70,18Y)}{2,8(57,46X + 17,32Y) + 1,2(26,99X + 3,41Y) + 0,65(8,31X + 3,98Y)} = 97;$$

logo: $X = 0,08$ e $Y = 0,92$, ou seja para a obtenção de um FSC próximo a 97 para a amostra F_7 deve-se misturar 92% de farinha e 8% de cinza.

As farinhas ensaiadas foram preparadas através da dosagem e posterior homogeneização das farinhas industriais e das cinzas de carvão. Considerando-se a pequena quantidade de material o processo de homogeneização, foi efetuado manualmente, com auxílio de sacos plásticos inflados com ar e devidamente lacrados. Obteve-se uma homogeneização adequada dos materiais, após um tempo de 15 minutos de agitação.

.confeção dos "pelets":

Para cada uma das doze amostras de farinha, efetuou-se manualmente a confecção de 30 "pelets" com cerca de 3g e 1 cm 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 $110^{\circ}C$, por um período mínimo de duas horas.

.sinterização dos "pelets" em forno de laboratório:

Os "pelets" confeccionados na etapa anterior (30 para cada amostra de farinha) foram subdivididos em cinco grupos de seis "pelets" cada. O processo de sinterização foi realizado de acordo com o esquema mostrado na figura 18.

- (*) QUEIMA I - Queima de 'pelets' em forno mufla a 1400°C por 30 min (cerca de 6 'pelets')
- (**) QUEIMA II - Queima de 'pelets' primeiramente a 600°C por 15 min (calcinação), com queima complementar durante 15 min a 1350°C, 1400°C, 1450°C e 1500°C (cerca de 6 'pelets' por temperatura final de cada amostra)

FIGURA 18 - Esquema da sequência dos ensaios de queima efetuados em laboratório

.determinação do teor de cal livre:

Os teores de cal livre foram determinados quimicamente por volumetria, sendo efetuada dissolução a quente ($\sim 80^{\circ}\text{C}$) por 30 minutos do material pulverizado em etileno glicol. Para a titulação da solução foi utilizado HCl (0,1N em água).

.estudo microscópico quantitativo:

Tendo em vista a pequena quantidade de material disponível, não foram confeccionadas frações médias das amostras sinterizadas em laboratório. Para o estudo quantitativo foram elaboradas seções polidas contendo metade de um dos 'pelets' queimados nas várias temperaturas, totalizando cinco seções polidas para cada amostra de farinha.

7.5.3 Etapa 3 - estudos químicos, mineralógicos e físicos dos clínqueres industriais

Foram efetuados ensaios químicos por via úmida para as amostras de clínquer, utilizando-se, para tanto, os procedimentos de análises químicas convencionais para os principais óxidos constituintes. Esses ensaios foram realizados imediatamente após a coleta das amostras, nos laboratórios químicos das próprias unidades produtoras.

Os estudos mineralógicos dos clínqueres foram fundamentados em ensaios por microscopia óptica de luz refletida e microscopia eletrônica de varredura. A seguir são mostrados os passos dos estudos mineralógicos:

.microscopia óptica de luz refletida:

a) estudo microscópico qualitativo: Efetuou-se um estudo microscópico dos clínqueres em questão buscando reconstituir as condições de preparo das matérias-primas, sinterização e resfriamento dos clínqueres.

b) estudo microscópico quantitativo: as frações médias das amostras de clínquer foram submetidas a ensaios microscópicos quantitativos, com contagens de 3000 pontos para cada uma das amostras, utilizando-se ampliações de 400 vezes.

.microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrômetro por energia dispersiva (EDS):

Esses estudos, complementares aos da microscopia convencional, possibilitaram a observação detalhada das estruturas de cada fase mineralógica. As fotomicrografias 01 a 04 ilustram algumas feições observadas. Fazendo-se uso de um espectrômetro por energia dispersiva (EDS), acoplado ao MEV, foi possível determinar o quimismo das diversas fases mineralógicas dos clínqueres (figuras 19, 20, 21, 22, 23 e 24).

FOTOMICROGRAFIA 01 - Cristais de cal livre expandidos (K) que caracterizam um processo de pré-hidratação dos mesmos. São observados ainda cristais de alita (A) eqüidimensionais e tendendo ao alongamento. Amostra P₇, calcinada a 1450°C por 15 minutos; ampliação: 2000X.

FOTOMICROGRAFIA 02 - Aspecto de uma zona de belita (B) com material intersticial (F) constituído por C_3A e C_4AF . Amostra P_9 , calcinada a $1450^{\circ}C$ por 15 minutos; ampliação: 2000X.

FOTOMICROGRAFIA 03 - Detalhe da fase intersticial mostrando seu aspecto poroso, tendo-se caracterizado por EDS as fases C_3A (D) e C_4AF (E). Amostra P_5 , calcinada a $1500^{\circ}C$ por 15 minutos; ampliação: 7500X.

FOTOMICROGRAFIA 04 - Cristais de periclásio (M) envolvidos por material intersticial (F) e cristais de alita (A). Amostra P₄, calcinada a 1400°C por 15 minutos; ampliação: 7500X.

FIGURA 19 - Espectro de EDS obtido para o cristal de alita indicado na foto 01. A análise semiquantitativa por EDS dos óxidos que compõem essa fase mostraram teores de 77,0% de CaO, 21,0% de SiO₂, 1,3% de Al₂O₃ e 0,7% de Fe₂O₃.

FIGURA 20 - Espectro de EDS obtido para o cristal de belita indicado na foto 02. Os teores de óxidos constituintes dessa fase mineralógica foram obtidos semiquantitativamente por EDS, apresentando os seguintes valores: $\text{CaO} = 61,4\%$; $\text{SiO}_2 = 35,4\%$; $\text{K}_2\text{O} = 1,7\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,9\%$; e, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,6\%$.

FIGURA 21 - Espectro de EDS obtido para a fase C_3A indicada na foto 03. Os teores dos óxidos constituintes dessa fase mineralógica, obtidos por análise semiquantitativa por EDS foram: $\text{CaO} = 47,4\%$; $\text{SiO}_2 = 25,5\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15,5\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 6,9\%$; e $\text{MgO} = 4,7\%$. Os teores elevados de SiO_2 , Fe_2O_3 e MgO são decorrentes das fases mineralógicas adjacentes.

FIGURA 22 - Espectro de EDS obtido para a fase C₄AF indicada na foto 03. A análise semiquantitativa por EDS dos óxidos que compõem essa fase mostraram teores de CaO = 51,8%; SiO₂ = 17,0%; Al₂O₃ = 14,4%; Fe₂O₃ = 14,0%; e MgO = 2,8%.

FIGURA 23 - Espectro de EDS obtido para cristais de cal livre mostrados na foto 01. Segundo dados semiquantitativos obtidos através do EDS, o teor de CaO é de 98,0%, complementado com 1,3% de Al₂O₃ e 0,7% de SiO₂.

FIGURA 24 - Espectro de EDS obtido para o cristal de periclásio indicado na foto 04. O teor de MgO determinado semiquantitativamente por EDS foi de 95,1%, complementado com teores de 4,2% de CaO e 0,7% de SiO₂.

.ensaios físicos:

Os ensaios físicos efetuados tiveram como base a preparação de cimentos experimentais, elaborados a partir da moagem padronizada dos clínqueres com adição de 4% de gipsita natural, para a obtenção dos dados de resistência a compressão após 3, 7 e 28 dias de cura. Os procedimentos analíticos, efetuados no Departamento de Cimento da ABCP, estão descritos nas seguintes normas técnicas da ABNT:

NBR 7215 - Cimento Portland: determinação da resistência à compressão;

NBR 6474 - Cimento Portland e Outros Materiais em Pó. Determinação da massa Específica; e,

NBR 7224 - Cimento Portland e Outros Materiais em Pó. Determinação da Área Específica.

A preparação das amostras para a execução dos ensaios físicos é descrita a seguir:

.Inicialmente, todas as amostras foram secas em estufa a 110°C durante 24 horas. Depois, foram fragmentadas em britador de mandíbulas, pulverizados em pulverizador de discos, de modo que todo o material fosse passante na peneira de 1,2 mm. O gesso (gipsita natural), fornecido pela unidade de Cachoeiro do Itapemirim já se encontrava nas mesmas condições, seco a 60°C e pulverizado;

.Cada cimento experimental foi moído em moinho de bolas sendo composto de 4% de gipsita e 96% de clínquer portland. O tempo de moagem foi o necessário para a obtenção de uma área específica de $365 \pm 10\text{m}^2/\text{kg}$. A padronização da área específica desses cimentos experimentais teve como intuito evitar a interferência desse parâmetro nos resultados físicos. Posteriormente, efetuou-se a homogeneização do material por duas horas em homogeneizador mecânico (em "V"). Finalmente, foram confeccionados e rompidos corpos-de-prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro por 100 mm de altura, para a obtenção das resistências mecânicas aos 3, 7 e 28 dias de cura. No período entre a confecção e o rompimento dos corpos-de-prova, os mesmos foram acondicionados em câmaras úmidas, em condições de temperatura de $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa superior a 95%; e,

.Complementarmente, efetuou-se, de acordo com KIHARA et alii (1992) um ensaio expedito para a determinação do grau de moabilidade dos clínqueres industriais. O ensaio foi desenvolvido em moinho de discos "Herzog", sem corpo central e com capacidade de 350 cm^3 . Antes da moagem as amostras foram quarteadas, secadas em estufa (110°C por 30 min) e britadas ($<0,5\text{cm}$). Posteriormente à moagem, procedeu-se a determinação da finura em peneirador "Alpine", representada pelo resíduo na peneira de abertura de $38\mu\text{m}$.

7.6 Instrumentação Utilizada

Excetuando-se as análises químicas, realizadas pelos laboratórios de controle de qualidade das próprias unidades produtoras, a instrumentação utilizada nos demais ensaios nas três etapas da pesquisa é apresentada na sequência. Incluiu-se, também, as informações inerentes às características gerais desses equipamentos e às condições de operação:

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

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

condições analíticas:

.radiação	= $k\alpha$ do cobre
.tensão	= 35 kV
.corrente	= 15 mA
.fenda receptora	= 0,30 mm
.fenda divergente	= $1/2^\circ$
.fenda de espalhamento	= $1/2^\circ$
.velocidade de varredura do goniômetro	= $2^\circ/\text{min.}$
.velocidade de registro	= 20mm/min.
.intensidade de registro	= 1×10^3

.analisador termodiferencial e termogravimétrico Rigaku, modelo TAS 100, dotado de forno de alta temperatura (até 1500°C);

condições analíticas:

.taxa de aquecimento	= $10^\circ\text{C}/\text{min.}$
.sensibilidade do ATD	= 100 μV
.sensibilidade do ATG	= 200 mg
.inerte utilizado	= $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$
.termopar e cadinho	= platina-ródio
.capacidade do cadinho	= 5,2 mm ; 2,5 h
.velocidade do registrador	= 2,5 mm/min.
.escalas do registrador	= 10 mV

.forno mufla Heraeus, modelo KR-170 que atinge a temperatura máxima de 1150°C . Esse modelo foi utilizado para calcinação dos 'pelets' a 600°C por 15 minutos.

.forno mufla Netzsch de alta temperatura, modelo 417/1, que atinge temperatura máxima de 1700°C , utilizado para a queima dos 'pelets' a temperaturas de 1350°C , 1400°C , 1450°C e 1500°C .

.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 do gesso de 60°C ;

.britador de mandíbulas Renard, modelo BMA 125-80, utilizado para a fragmentação inicial dos nódulos de clínquer;

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

.moinho de bolas Renard, modelo MBJ 400x400 com capacidade para 10kg de material. As condições de operação foram executadas segundo a norma NBR 7224/84;

.homogeneizador Renard, modelo MV 75 em forma de "V" com capacidade nominal para 50 l;

.prensa Emic, modelo MECA 20, utilizada na obtenção das resistências mecânicas aos 3, 7 e 28 dias de cura;

.microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JSM T300, com ampliação máxima de 200.000 vezes e resolução de 6 nm. Utilizou-se detectores para elétrons secundários;

.espectrômetro por energia dispersiva Tracor Northern, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. Os espectros foram obtidos pelo método semi-quantitativo;

7.7 Apresentação dos Resultados e Discussão

A seguir são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios efetuados nas amostras de farinha, 'pelets' de laboratório e clínqueres industriais.

7.7.1 Etapa 1 - farinhas industriais

As análises químicas das farinhas industriais (tabela 03), mostraram que, as amostras da unidade A são semelhantes às da unidade B como mostram os valores de FSC, MS e MA. Pequenas variações são verificadas quanto à perda ao fogo (geralmente menor nas amostras da unidade B) e ao equivalente alcalino, normalmente inferior nessas amostras. Como consequência dessa similaridade química, as composições potenciais calculadas segundo o "método de Bogue" (figura 25) mostraram-se parecidas.

Os resultados obtidos com as análises termodiferencial e termogravimétrica, efetuados nas doze amostras de farinhas industriais, mostraram-se muito similares entre si, com valores situados numa faixa entre 77,5 e 79,8% de CaCO_3 (tabela 04). As figuras 26 e 27 mostram as curvas de ATD-TG de uma amostra de cada unidade.

TABELA 03 - Análises Químicas das Farinhas Industriais

	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F ₆	F ₇	F ₈	F ₉	F ₁₀	F ₁₁	F ₁₂
Perda ao Fogo	36,15	35,74	35,86	35,86	36,10	36,05	33,85	34,07	34,12	33,76	34,35	34,35
Si ₂ O	12,79	13,20	12,98	12,98	12,78	12,86	13,58	13,65	13,56	13,63	13,51	13,81
Al ₂ O ₃	3,27	3,10	3,11	3,11	3,18	3,33	3,51	3,39	3,57	3,52	3,21	3,34
Fe ₂ O ₃	2,29	2,37	2,52	2,52	2,19	2,11	2,86	2,83	2,62	2,87	2,80	2,63
CaO	40,87	41,37	40,94	40,94	40,55	40,53	42,81	43,01	42,82	43,12	42,61	42,82
HgO	3,79	3,78	3,98	3,98	4,17	3,91	2,62	2,58	2,53	2,44	2,99	2,36
SO ₃	0,07	0,08	0,10	0,10	0,11	0,04	0,10	0,07	0,09	0,08	0,03	0,05
Na ₂ O	0,09	0,06	0,09	0,10	0,10	0,08	0,21	0,09	0,13	0,15	0,16	0,14
K ₂ O	0,55	0,62	0,58	0,53	0,58	0,49	0,40	0,28	0,35	0,30	0,28	0,29
Total	99,87	100,32	100,16	100,12	99,76	99,40	99,94	99,97	99,79	99,87	99,94	99,79
Equivalente Alcalino(*)	0,45	0,46	0,47	0,44	0,48	0,40	0,47	0,27	0,36	0,35	0,34	0,33
FSC(**)	99,14	97,99	98,14	98,14	98,85	97,96	97,09	97,47	97,42	97,42	97,95	96,47
MS(***)	2,30	2,41	2,31	2,31	2,38	2,36	2,13	2,19	2,19	2,13	2,25	2,31
MA(****)	1,43	1,31	1,23	1,23	1,45	1,58	1,23	1,20	1,36	1,23	1,15	1,27

(*) Equivalente alcalino em Na₂O = Na₂O + 0,65K₂O

$$(**) \text{ FSC} = \frac{100\text{CaO}}{2,8\text{SiO}_2 + 1,2\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$(***) \text{ MS} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$(****) \text{ MA} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

FIGURA 25 - Composição potencial de Bogue para as amostras de farinhas industriais

TABELA 04 - Valores de Perda de Massa e Teores de Carbonatos Obtidos por ATD-TG da Farinhas Industriais

Amostras	Perda de Massa (em%) até 600°C	Perda de Massa (em%) entre 600°C e 850°C	Perda Total (%) (até 1000°C)	Teor de Carbonatos(*)
F ₁	1,25	34,50	35,75	78,4
F ₂	1,20	35,00	36,20	79,5
F ₃	1,65	34,48	36,13	78,4
F ₄	1,39	34,48	35,87	78,4
F ₅	1,51	34,12	35,63	77,5
F ₆	2,16	34,09	36,25	77,5
F ₇	1,33	34,73	36,06	78,9
F ₈	1,32	34,84	36,16	79,2
F ₉	1,89	34,84	36,73	79,2
F ₁₀	1,27	34,63	35,90	78,7
F ₁₁	1,52	34,69	36,21	78,8
F ₁₂	1,19	35,11	36,30	79,8

(*) o teor de carbonatos foi calculado adotando-se como referência a perda de massa teórica da calcita (44,0%)

FIGURA 26 - Curvas termodiferencial, termogravimétrica e de temperatura de amostra de farinha da unidade A

FIGURA 27 - Curvas termodiferencial, termogravimétrica e de temperatura de amostra de farinha da unidade B

Em relação a influência da granulometria da matéria-prima, mais precisamente dos grãos quartzosos e carbonáticos no processo de clínquerização, verificou-se que os teores de grãos calcários grosseiros das doze amostras analisadas (tabela 05) mostraram valores não muito elevados e, até certo ponto, admissíveis pela literatura (até 6%). Entretanto, não são valores ideais, sobretudo aqueles da unidade B.

TABELA 05 - Quantificação de Grãos Grosseiros de Calcário nas Farinhas por Dissolução Seletiva (>125um)

Amostra	RP(*)	MD(**)	TCQ(***)
F ₁	4,8	83,4	4,0
F ₂	4,7	81,4	3,8
F ₃	4,3	80,8	3,5
F ₄	4,8	81,3	3,9
F ₅	4,6	82,3	3,8
F ₆	4,4	82,2	3,6
F ₇	7,4	73,6	5,4
F ₈	7,7	74,1	5,7
F ₉	7,8	76,3	6,0
F ₁₀	7,4	75,5	5,6
F ₁₁	7,9	75,4	6,0
F ₁₂	6,4	74,8	4,8

(*) RP = resíduo de peneiramento (%), a partir de 80g de amostra;

(**) MD = material dissolvido em ácido clorídrico 20% em água por 30 minutos a quente (%). O MD foi considerado como o teor de carbonatos da amostra; e,

(***) TCG = teor (%) de calcário grosseiro (>125um)
 $TCG = RP \times MD \times 10^{-2}$

NOTA: os valores de desvio padrão calculados para os teores de calcário grosseiro entre as amostras de uma mesma unidade foram:

Unidade A = 0,186

Unidade B = 0,449

Em contrapartida, os teores de grãos quartzosos grosseiros da unidade B (tabela 06) ultrapassam os valores limites citados por diversos autores (entre 1 e 2%), traduzindo-se como o fator problemático principal relativo a essas matérias-primas. Nas amostras da unidade A, os problemas com a moagem de grãos silicosos praticamente não ocorrem. Um aspecto favorável que compensa parcialmente a ocorrência mais acentuada de quartzo grosseiro nas amostras da unidade B é a presença de quantidades consideráveis de materiais fundentes (minério de ferro e argilominerais).

Os valores de desvio padrão relativos ao conteúdo de quartzo e calcário grosseiro entre as amostras de cada unidade caracterizam uma maior homogeneidade granulométrica das farinhas da unidade A, comparativamente às da unidade B. Esse fato se explica pela ocorrência freqüente de veios e lentes silicosos no calcário da fábrica B, que dificulta o controle granulométrico da farinha.

Com base nos métodos teóricos de previsão da queimabilidade de farinhas elaborados por MILLER (1981), FUNDAL (s.d.) e THEISEN (1992) foram determinados os teores de cal livre não combinada para as doze amostras de farinha.

Os conteúdos de CaO calculados segundo esses três métodos aproximam-se mais dos valores determinados por microscopia, comparativamente a aqueles obtidos por análises químicas (tabela 07). Verificou-se também uma tendência dos métodos teóricos superestimarem os teores de CaO para as amostras da unidade B, sobretudo aquele elaborado por FUNDAL (op. cit.). Os teores microscópicos e químicos de cal livre foram determinados em 'pelets' de clínquer queimados nas condições definidas pelos métodos teóricos (1400°C por 30 minutos).

TABELA 06 - Quantificação, por Microscopia Óptica de Luz Transmiteda e Dissolução Seletiva, de Grãos Quartzosos Grosseiros (>45µm) nas Farinhas

Amostra	RP _I (1)	RI(2)	RP _{II} (3)	Mic(4)	TQG(5)
F ₁	24,1	18,4	61,7	12,2	0,3
F ₂	24,3	20,4	61,6	13,5	0,4
F ₃	24,6	21,2	63,4	15,4	0,5
F ₄	23,9	20,7	61,9	12,4	0,4
F ₅	24,7	19,1	55,9	9,6	0,3
F ₆	23,4	19,4	51,0	13,7	0,3
F ₇	39,5	22,0	95,0	58,8	4,9
F ₈	39,9	20,1	94,8	56,5	4,3
F ₉	38,6	19,7	91,9	60,2	4,2
F ₁₀	38,8	19,8	93,5	61,5	4,4
F ₁₁	41,8	20,8	92,1	59,4	4,6
F ₁₂	39,4	21,9	96,8	58,5	4,9

- (1) RP_I = Resíduo do 1º peneiramento (%), a partir de 15g de amostra;
- (2) RI = Resíduo de dissolução em HCl (20% em H₂O) a quente (~80°C) por 30 minutos;
- (3) RP_{II} = Resíduo do 2º peneiramento (%), efetuado no RI. O 2º peneiramento serve para eliminar partículas insolúveis finas que estavam associadas aos calcários grosseiros dissolvidos;
- (4) Mic = Teor de quartzo obtido por contagem de pontos ao microscópio óptico (média de 2000 pontos) no RI (%); e,
- (5) TQG = Teor (%) de quartzo grosseiro (>45µm):

$$TQG = RP_I \times RI \times RP_{II} \times Mic \times 10^{-6}$$

NOTA: os valores de desvio padrão calculados para as amostras de uma mesma unidade foram:

Unidade A = 0,082

Unidade B = 0,302

TABELA 07 - Teores de Cal Livre Previstos e Reais (%) para Amostras de Farinha

Amostras	Teor de CaO Calculado Segundo(*)			Teor de CaO Determinado Via:	
	Miller	Fundal	Theisen	Química	Microscópica
F ₁	3,1	4,4	3,6	2,26	3,7
F ₂	3,1	4,3	3,7	2,10	3,8
F ₃	2,9	4,0	3,5	1,76	4,7
F ₄	3,0	4,2	3,5	2,02	3,9
F ₅	3,2	4,4	3,8	2,76	4,8
F ₆	2,6	3,8	3,2	2,20	4,5
F ₇	4,9	7,5	5,4	2,31	4,5
F ₈	5,0	7,5	5,4	2,83	4,9
F ₉	4,9	7,5	5,2	2,42	4,3
F ₁₀	4,7	7,3	5,1	2,33	3,9
F ₁₁	5,7	8,4	6,1	3,79	5,6
F ₁₂	5,0	7,5	5,6	4,01	5,9

(*) (MILLER) %Cal livre = $0,31(FSC-100)+2,18(MS-1,8)+0,73Q_{45}+0,33C_{125}+0,34Aq$

(FUNDAL) %Cal livre = $0,33[FSC-FSC(MS)]+0,56C_{125}+0,93Q_{45}+0,2Aq$

(THEISEN) %Cal livre = $0,343(FSC-93)+2,74(MS-2,3)+0,10C_{125}+0,83Q_{45}+0,39Aq$

onde:

FSC = Fator de Saturação de Cal

MS = Módulo de Sílica

$FSC(MS) = 0,29(MS)^2 - 7,4MS + 110,3$

Q_{45} = Conteúdo de quartzo grosseiro (>45µm) na farinha

C_{125} = Conteúdo de calcário grosseiro (>125µm) na farinha

Aq = Conteúdo de grãos insolúveis não quartzosos e nem fundentes (>45µm) na farinha

Verificou-se que os fatores granulométricos das amostras da unidade A influem mais acentuadamente no teor de cal livre que os da unidade B, principalmente em se tratando dos grãos quartzosos grosseiros (figuras 28, 29 e 30). Por outro lado, os parâmetros químicos da unidade B mostraram-se mais favoráveis comparativamente aos da unidade A, comportando-se como agentes compensadores da aptidão à clínquerização dessas farinhas.

FIGURA 28 - Influência de alguns parâmetros químico-mineralógicos das farinhas no conteúdo de cal livre dos clínqueres (método de MILLER, 1981)

FIGURA 29 - Influência de alguns parâmetros químico-mineralógicos das farinhas no conteúdo de cal livre dos clínqueres (método de FUNDAL, s.d.)

FIGURA 30 - Influência de alguns parâmetros químico-mineralógicos das farinhas no conteúdo de cal livre dos clínqueres (método de THEISEN, 1992)

Mineralogicamente as amostras de farinha das unidades A e B são constituídas por calcita, quartzo, dolomita e mica (muscovita). Subordinadamente são observados clorita, magnetita, feldspatos, piroxênio (augita) e olivina (hialosiderita) nas amostras da unidade A (figuras 31 e 32) e anfibólio (hornblenda), cianita, hematita, feldspato, clorita e talco nas amostras da unidade B (figuras 33 e 34). As cinzas de carvão fornecem também às amostras dessa unidade caulinita, gipsita e ilita (figura 35). Esses resultados evidenciam que os constituintes mineralógicos principais são basicamente os mesmos nas duas unidades, sendo observadas pequenas variações quanto aos constituintes secundários. Essas fases mineralógicas secundárias fornecem ao sistema conteúdos adequados de elementos fundentes e mineralizantes, não excedendo aos teores críticos observados na bibliografia.

FIGURA 31 - Curva difratométrica de uma amostra de farinha natural da unidade A

FIGURA 32 - Curva difratométrica de uma amostra de farinha submetida a ensaio de dissolução seletiva com HCl (20% em água) a quente da unidade A

FIGURA 33 - Curva difratométrica de uma amostra de farinha natural da unidade B

FIGURA 34 - Curva difratométrica de uma amostra de farinha submetida a ensaio de dissolução seletiva com HCl (20% em água) a quente da unidade B

FIGURA 35 - Curva difratométrica de uma amostra de carvão utilizado como combustível na unidade B

7.7.2 Etapa 2 - 'pelets' sinterizados em laboratório

A análise microscópica quantitativa das fases mineralógicas dos 'pelets' queimados em laboratório (figuras 36 a 40) evidencia que as seis amostras da unidade A são mais susceptíveis à queima, produzindo clínqueres com teores mais elevados de alita e menores de belita e cal livre para uma mesma temperatura, comparativamente às amostras da unidade B. A variação do parâmetro 'temperatura' é inversamente proporcional ao conteúdo de cal livre, sendo essa relação não linear e bem evidenciada pelas doze amostras, independentemente da origem da matéria-prima. Da mesma forma, a elevação do tempo de permanência do material no forno também reduz o conteúdo de cal livre em proporções que variam de acordo com a amostra (figuras 37 e 40).

Nas condições experimentais da pesquisa, o conteúdo de periclásio parece não depender dos fatores temperatura e tempo de clínquerização.

FIGURA 36 - Composição mineralógica de 'pelets' sinterizados em laboratório a temperatura de 1350°C por 15min

FIGURA 37 - Composição mineralógica de 'pelets' sinterizados em laboratório a temperatura de 1400°C por 15min

FIGURA 38 - Composição mineralógica de 'pelets' sinterizados em laboratório a temperatura de 1450°C por 15min

FIGURA 39 - Composição mineralógica de 'pelets' sinterizados em laboratório a temperatura de 1500°C por 15min

FIGURA 40 - Composição mineralógica de 'pelets' sinterizados em laboratório a temperatura de 1400°C por 30min

A dimensão média dos cristais de alita foi determinada para os 'pelets' experimentais, sendo os resultados ilustrados nas figuras 41a e 41b. Os valores obtidos entre as amostras de uma mesma unidade mostram que a temperatura máxima de queima tem influência marcante na taxa de crescimento dos cristais de alita. Comparando-se os valores obtidos para as amostras da unidade A com os da unidade B, pode-se verificar que existem outros fatores relacionados às características das matérias-primas que, ao lado da temperatura, regem o crescimento desses cristais. Entre esses fatores encontram-se o conteúdo de fase intersticial e a granulometria do material de partida, que são diretamente proporcionais à evolução da dimensão da alita.

O tempo de clinquerização, normalmente citado na literatura como fator determinante na dimensão da alita, revelou-se menos importante que a temperatura máxima de queima, no intervalo entre 15 e 30 minutos de queima a 1400°C (figuras 42a e 42b).

As fotomicrografias 05 a 10 ilustram alguns aspectos referentes às condições de preparação e sinterização dos 'pelets' laboratoriais.

Os resultados dos ensaios de determinação de cal livre (microscópicos e químicos) mostram menores dispersões entre as amostras das unidades A e B, contrariamente ao que ocorre com os métodos de previsão. Verifica-se, também, que o método de Fundal superestima os valores de cal livre para as amostras da unidade B, distanciando-se um pouco da realidade observada (figura 43).

De qualquer forma, verifica-se uma tendência entre os resultados obtidos, o que comprova a importância desses métodos de previsão da reatividade. É possível, assim, avaliar dentro de um determinado número de amostras de farinha, as de melhor aptidão à clinquerização e aquelas de difícil queimabilidade.

a)

b)

FIGURA 41 - Evolução da dimensão média dos cristais de alita em função da temperatura de queima; a: unidade A; b: unidade B

FIGURA 42 - Evolução da dimensão média dos cristais de alita em função do tempo de clinquerização; a: unidade A; b: unidade B

FOTOMICROGRAFIA 05 - Fase intersticial semi-cristalizada (F), típica dos 'pelets' sinterizados em laboratório. A porosidade elevada (P) é característica das amostras da unidade A que apresentam um conteúdo menor de fase intersticial, comparativamente às amostras da unidade B. Ataque químico: H_2O , 3s; amostra P_3 , sinterizada a $1400^{\circ}C$ por 30 min.

FOTOMICROGRAFIA 06 - Cristais subidiomórficos de alita (A), zonas regulares de belita (B) e ocorrência muito freqüente de periclásio (M) disperso. Porosidade relativamente elevada (P), com pouca fase intersticial (F). Ataques químicos: HNO_3 (0,1% em água), 10s e $MgSO_4$ (5% em água), 5s; amostra P_3 sinterizada a $1450^{\circ}C$ por 15 min.

FOTOMICROGRAFIA 07 - Pequenas zonas regulares de cal livre (K) e de belita (B) em um clínquer relativamente poroso e pouco queimado (cristais de alita pouco desenvolvido). Ataque químico: HNO_3 (0,1% em álcool), 5s e NH_4Cl (0,1% em água), 5s; amostra P_2 , sinterizada a 1400°C por 30 min.

FOTOMICROGRAFIA 08 - Detalhe da amostra P_7 evidenciando fase intersticial localmente cristalizada, com diferenciação do C_3A (D) e do C_4AF (E). Verifica-se o alongamento dos cristais de C_3A , sugerindo a incorporação de álcalis nessa fase. Ataque químico: H_2O , 3s; amostra P_7 sinterizada a 1400°C por 30min.

FOTOMICROGRAFIA 09 - Zonas regulares de belita (B) e cal livre (K) típicas de problemas de moagem respectivamente de grãos de quartzo e de calcário. Observam-se cristais de alita (A) pouco desenvolvidos, característicos dos 'pelets' sinterizados a temperaturas mais baixas. Ataques químicos: HNO_3 (0,1% em álcool), 5s e NH_4Cl (0,1% em água), 10s; amostra P₁₂ sinterizada a 1350°C por 15 min.

FOTOMICROGRAFIA 10 - Cristais de alita (A) mais desenvolvidos, comparativamente aos da fotomicrografia n° 09, característicos dos 'pelets' sinterizados a temperaturas mais elevadas (1500°C). Verifica-se ainda a presença de zonas de belita (B), periclásio (M) e poros (P). Ataque químico: HNO_3 (0,1% em álcool), 5s e NH_4Cl (0,1% em água), 10s; amostra P₁₀ sinterizada a 1500°C por 15 min.

FIGURA 43 - Teores de cal livre (em %) determinados para as amostras de 'pelets' sinterizados em laboratório (1400°C por 30min) segundo métodos químicos e microscópicos e valores de previsão do teor de cal livre das amostras de farinhas correspondentes

No que tange à determinação do índice de queimabilidade (IQ) (quadro 15) das farinhas, as amostras da unidade A mostraram valores menores, que caracterizam maior facilidade de queima, comparativamente às amostras da unidade B (tabela 08). A amostra P_{11} , confeccionada a partir da amostra F_{11} , foi classificada como de queimabilidade pouco difícil, contrariamente às demais, de queimabilidade normal a muito fácil. Esse resultado é concordante com os valores de previsão de teores de cal livre obtidos (tabela 08). A amostra P_4 , por sua vez, apresentou um índice de queimabilidade menor, o que a qualifica como de melhor aptidão à clinquerização.

QUADRO 15 - Classificação do Índice de Queimabilidade de Farinhas industriais

IQ	Classificação	Simbologia
até 60	Muito Fácil	MF
60 a 80	Fácil	F
80 a 100	Normal	N
100 a 120	Pouco Difícil	PD
120 a 140	Difícil	D
140 a 160	Muito Difícil	MD
acima de 160	Extremamente Difícil	ED

TABELA 08 - Classificação das Amostras de Farinhas Industriais Segundo Valores de Índice de Queimabilidade

Amostras	IQ	Classificação
F ₁	60,62	F
F ₂	57,08	MF
F ₃	45,09	MF
F ₄	52,67	MF
F ₅	65,52	F
F ₆	55,25	MF
F ₇	60,39	F
F ₈	75,15	F
F ₉	62,34	F
F ₁₀	61,50	F
F ₁₁	101,80	PD
F ₁₂	98,50	N

IQ = $A/B \times 3,73$ onde:

A = % cal livre_{1350°C} + % cal livre_{1400°C} + 2.% cal livre_{1450°C} + 3.% cal livre_{1500°C}

B = (% cal livre_{1350°C} / % cal livre_{1500°C})^{0,25}

7.7.3 Etapa 3 - clínqueres industriais

A análise granulométrica dos clínqueres industriais (tabela 09) revelou que as amostras da unidade A apresentam grânulos mais homogêneos e grosseiros, ao passo que as amostras da unidade B apresentam uma distribuição granulométrica mais ampla, apresentando também um maior conteúdo de finos. Essas características revelam uma melhor nodulização dos clínqueres da unidade A, comparativamente aos da unidade B.

TABELA 09 - Distribuição Granulométrica dos Clínqueres Industriais (em %)

Amostra	>19mm	9,5 - 4,8mm	9,5 - 4,8mm	4,8 - 2,4mm	<2,4mm
C ₁	7	39*	21*	12	21*
C ₂	19*	63*	14*	3	1
C ₃	5	41*	22*	13*	19
C ₄	15*	38*	26*	11	10
C ₅	6	46*	30*	12*	6
C ₆	4	53*	29*	9*	5
C ₇	17	34*	18*	6	25*
C ₈	9	26*	20*	10	35*
C ₉	3	20*	24*	16	37*
C ₁₀	3	36*	25*	11	25*
C ₁₁	8	26*	19*	9	38*
C ₁₂	6	34*	24*	14	22*

(*) frações escolhidas para os estudos microscópicos qualitativos

Comparando-se os resultados químicos das amostras dos clínqueres industriais (tabela 03) com suas respectivas farinhas (tabela 10), observa-se que a analogia entre essas amostras correspondentes não é perfeita. Esse fato evidencia sensíveis variações de quimismo dos materiais no interior do forno, influenciadas pela ocorrência de ciclos de elementos voláteis,

circulação de pó, retorno ao processo de queima do material fino coletado nos precipitadores e no eletrofiltro (normalmente mais carbonático), entre outros. Os valores dos cálculos potenciais de Bogue para as farinhas e os clínqueres (figuras 05 e 44) ilustram melhor essas variações de quimismo.

TABELA 10 - Análises Químicas dos Clínqueres Industriais

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂
Perda ao Fogo	0,15	0,11	0,11	0,07	0,22	0,16	0,43	0,18	0,16	0,21	0,54	0,29
Si ₂ O	20,24	20,64	20,59	20,27	19,58	19,76	20,56	20,45	20,69	20,38	20,04	21,01
Al ₂ O ₃	4,64	4,46	4,54	4,52	4,92	5,01	4,64	4,98	4,69	4,89	4,24	4,22
Fe ₂ O ₃	3,77	3,84	3,96	3,93	3,71	3,53	4,04	4,14	4,01	4,22	4,10	4,17
CaO	62,84	63,06	62,94	62,50	62,85	62,55	64,18	64,33	64,45	64,65	64,37	64,60
HgO	5,97	5,84	6,13	6,47	6,19	5,99	4,10	3,75	4,07	3,87	4,64	3,95
SO ₃	0,93	0,73	0,83	0,69	0,88	1,15	1,01	1,28	1,07	0,98	1,32	0,81
Na ₂ O	0,09	0,09	0,13	0,12	0,13	0,13	0,38	0,26	0,28	0,31	0,26	0,28
K ₂ O	0,94	0,94	0,81	0,78	0,87	0,89	0,58	0,53	0,48	0,48	0,45	0,55
Total	99,57	99,71	100,04	99,35	99,35	99,17	99,92	99,90	99,90	99,99	99,96	99,88
Equivalente Alcalino(*)	0,70	0,70	0,66	0,63	0,70	0,71	0,76	0,60	0,59	0,62	0,55	0,64
Resíduo Insolúvel	0,26	0,29	0,24	0,21	0,17	0,16	0,14	0,11	0,19	0,15	0,12	0,14
FSC(**)	97,14	96,07	95,84	96,55	99,54	98,30	97,59	97,58	97,41	98,44	100,79	96,99
MS(***)	2,41	2,49	2,42	2,40	2,27	2,31	2,37	2,24	2,38	2,24	2,40	2,50
MA(****)	1,23	1,16	1,15	1,15	1,33	1,42	1,15	1,20	1,17	1,16	1,03	1,01

(*) Equivalente alcalino em Na₂O = Na₂O + 0,65K₂O

(**)
$$FSC = \frac{100CaO}{2,8SiO_2 + 1,2Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$$

(***)
$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

(****)
$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

FIGURA 44 - Composição potencial de Bogue para as amostras de clínqueres industriais

Os resultados quantitativos das fases mineralógicas mostraram-se distintos entre as amostras das duas unidades (figura 45). Os clínqueres da unidade A apresentam teores mais elevados de alita e menores de belita que os da unidade B. O conteúdo total de fase intersticial ($C_3A + C_4AF$) é um pouco mais elevado nas amostras da unidade B. Em relação aos teores de cal livre, verifica-se que os mesmos são baixos, inferiores a 2,0%, exceto para a amostra C_{11} , aparentemente distinta das demais, apresentando uma composição mineralógica menos favorável. Os teores de periclásio, relacionados diretamente ao quimismo dos calcários utilizados, são mais elevados nas amostras da unidade B, fato concordante com as análises químicas.

FIGURA 45 - Composição mineralógica dos clínqueres industriais obtida por microscopia de luz refletida

O estudo qualitativo dessas amostras (tabelas 11 e 12) revelaram diferenças de textura e morfologia das fases mineralógicas entre as amostras das duas unidades. As fotomicrografias 11 a 15 mostram algumas dessas feições.

Conseqüentemente, as condições de fabricação (tabela 13) também mostraram-se distintas entre os clínqueres das duas unidades. No tocante às condições de preparação das matérias-primas, as mesmas foram mais favoráveis para as amostras da unidade A, tendo como reflexo positivo uma melhor aptidão à clinquerização dessas amostras, comparativamente às da unidade B, mais grosseiras e heterogêneas. Em relação às condições de queima, verifica-se que as amostras da unidade B foram submetidas a um processo um pouco mais enérgico de queima (tempo de clinquerização tendendo a longo), sendo talvez uma medida de compensação, frente a uma farinha menos apta ao processo. As etapas de resfriamento das doze amostras mostraram-se similares e compatíveis com o tipo de resfriador industrial empregado (satélite), menos eficiente que os de grelha.

TABELA 11 - Análise microscópica de luz refletida qualitativa das amostras de clínqueres industriais (UNIDADE A).

		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
ALITA (C ₃ S)	Forma dos cristais	Eqüidimensional	Eqüidimensional	Eqüidimensional	Eqüidimensional	Eqüidimensional	Eqüidimensional
	Grau de cristalização	Subidiomórfico	Subidiomórfico	Subidiomórfico	Subidiomórfico	Subidiomórfico	Subidiomórfico
	Diâmetro médio dos cristais (máximo)	30um (100um)	35-40um (120um)	30um (100um)	30-35um (100um)	35um (100um)	30-35um (100um)
BELITA (C ₂ S)	Forma dos cristais	Semi-digitado	Semi-digitado	Semi-digitado	Semi-digitado	Semi-digitado a digitado	Semi-digitado a digitado
	Diâmetro médio dos cristais	15um	15um	15um	15-20um	15-20um	15-20um
	Diâmetro médio das zonas (máximo)	150um (350um)	150um (250um)	150-200um (400um)	100um (300um)	100-150um (400um)	150-200um (500um)
FASE INTERSTICIAL	Grau de cristalização	Cristalizada	Cristalizada	Cristalizada	Cristalizada	Cristalizada	Cristalizada
	Álcali-aluminatos	Não observados	Não observados	Não observados	Não observados	Não observados	Não observados
CAL LIVRE (CaO)	Diâmetro médio das zonas (máximo)	50-100um (250um)	50-100um (300um)	50-100um (700um)	-	100um (200um)	100um (350um)
	Distribuição dos cristais	Predominantemente em zonas	Predominantemente em zonas	Predominantemente em zonas	Dispersos	Predominantemente em zonas	Predominantemente em zonas
PERI-CLÁSIO (MgO)	Forma dos cristais	Sub-hexagonais a quadrangulares	Sub-hexagonais a quadrangulares	Sub-hexagonais a quadrangulares	Sub-hexagonais a quadrangulares	Sub-hexagonais a quadrangulares	Sub-hexagonais a quadrangulares
	Diâmetro médio dos cristais (máximo)	6um (10um)	8um (20um)	5um (12um)	8um (12um)	6um (15um)	6um (10um)

TABELA 12 - Análise microscópica de luz refletida qualitativa das amostras de clínques industriais (UNIDADE B).

		C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂
ALITA (C ₂ S)	Forma dos cristais	Eqüidimensional	Eqüidimensional	Eqüidimensional	Eqüidimensional	Eqüidimensional	Eqüidimensional
	Grau de cristalização	Subidiomórfico	Subidiomórfico	Subidiomórfico	Subidiomórfico	Subidiomórfico	Subidiomórfico
	Diâmetro médio dos cristais (máximo)	40-45um (200um)	50um (300um)	50um (100um)	55-60um (200um)	45-50um (200um)	50um (150um)
BELITA (C ₂ S)	Forma dos cristais	Semi-digitado	Semi-digitado	Semi-digitado	Arredondado a semi-digitado	Arredondado a semi-digitado	Arredondado a semi-digitado
	Diâmetro médio dos cristais	20um	25um	25um	25um	20um	30um
	Diâmetro médio das zonas (máximo)	200um (4000um)	500um (1400um)	350um (6000um)	250um (3500um)	350um (1000um)	200um (9500um)
FASE INTERSTICIAL	Grau de cristalização	Cristalizada	Semi-cristaliz. a cristalizada	Cristalizada	Semi-cristaliz. a cristalizada	Semi-cristaliz. a cristalizada	Cristalizada
	Álcali-aluminatos	Não observados	Não observados	Não observados	Pouco frequentes	Não observados	Não observados
CAL LIVRE (CaO)	Diâmetro médio das zonas (máximo)	120um (300um)	150um (800um)	170um (1200um)	120um (200um)	120um (350um)	150um (500um)
	Distribuição dos cristais	Predominantemente em zonas	Predominantemente em zonas	Predominantemente em zonas	Predominantemente em zonas	Predominantemente em zonas	Predominantemente em zonas
PERI-CLÁSIO (MgO)	Forma dos cristais	Sub-hexagonais a quadrangulares	Sub-hexagonais a quadrangulares	Sub-hexagonais a quadrangulares	Sub-hexagonais a quadrangulares	Sub-hexagonais a quadrangulares	Sub-hexagonais a quadrangulares
	Diâmetro médio dos cristais (máximo)	10um (15um)	10um (30um)	10um (20um)	12um (30um)	8um (15um)	10um (30um)

FOTOMICROGRAFIA 11 - Aspecto geral de uma amostra de clínquer industrial da unidade A onde se verifica a presença constante de periclásio (M) e fase intersticial cristalizada (2º resfriamento lento), com predominância de C_4AF (E) sobre C_3A (D). Ataque químico: H_2O , 3s; amostra C_6 .

FOTOMICROGRAFIA 12 - Feição comum de um clínquer industrial da unidade A, evidenciando a ocorrência de zona regular de belita (B), originária de um grão silicoso grosseiro, não muito comum nas amostras dessa unidade. O grau de decomposição da alita (A) e da belita indicam um primeiro resfriamento normal a lento. Ataque químico: HNO_3 (0,1% em álcool), 5s e NH_4Cl (0,1% em água), 10s; amostra C_5 .

FOTOMICROGRAFIA 13 - Aspecto geral de uma amostra de clínquer industrial da unidade B, ilustrando a ocorrência de fase intersticial cristalizada, característica de um 2º resfriamento lento, onde são diferenciados o C_3A (D) e C_4AF (E), com predominância do primeiro. A ocorrência de cristais de periclásio (M) é freqüente, porém menos intensa que nos clínqueres da unidade A. Ataque químico: H_2O , 3s; amostra C_{12} .

FOTOMICROGRAFIA 14 - Zona regular de cal livre (K) associada a cristais de periclásio (M), originária a partir de um grão grosseiro de calcário magnesiano. Sem ataque químico; amostra C_9

FOTOMICROGRAFIA 15 - Detalhe de uma amostra da unidade B ilustrando a ocorrência muito comum de zonas de belita (B), típicas de condições inadequadas de moagem dos grãos silicosos. O grau de decomposição dos cristais de alita (A) e belita indicam um primeiro resfriamento normal a lento. Ataques químicos: HNO_3 (0,1% em álcool), 5s e NH_4Cl (0,1% em água), 10s; amostra C₈.

TABELA 13 - Condições de Fabricação dos Clínqueres Industriais Obtidas por Análise Microscópica de Luz Refletida

Condições de Fabricação	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂
Moagem da Silica	N	N	N	N	N	N	I	I	D	I	D	I
Moagem do Calcário	N	N	N	N	N	N	I	I	I	I	D	I
Grau de Homogeneização	N	N	N	N	N	N	I	I	I	I	I	D
Temperatura de Clínquerização	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Tempo de Clínquerização	N	N-Lo	N	N	N	N	N-Lo	N-Lo	N-Lo	Lo	N-Lo	N-Lo
1º Resfriamento (1450 ^o -1250 ^o C)	N-Le	N-Le	N-Le	N-Le	N-Le	N-Le	N-Le	N-Le	N-Le	N-Le	N-Le	N-Le
2º Resfriamento (1250 ^o -50 ^o C)	Le	Le	Le	Le	Le	Le	Le	N-Le	N-Le	N-Le	N-Le	Le
Atmosfera do Forno	Ox	Ox	Ox	Ox	Ox	Ox	Ox	Ox	Ox	Ox	Ox	Ox

Legenda: N = Normal Lo = Longo
 I = Insatisfatório Le = Lento
 D = Deficiente Ox = Oxidante

A distribuição dos cristais de belita nas amostras de clínquer (figura 46) comprova uma maior deficiência de moagem dos grãos silicosos nas amostras da unidade B. Além disso, a ocorrência mais constante de belita inclusa em cristais de alita nas amostras da unidade A indica uma taxa de formação mais rápida desses cristais. O menor conteúdo de fase intersticial dessas amostras limita o desenvolvimento dos cristais de alita, ficando restrito a uma faixa mais estreita do forno, próxima à chama. A presença relativamente constante de belita secundária evidencia taxas de resfriamento tendendo a lenta para todas as amostras.

FIGURA 46 - Distribuição dos cristais de belita nos clínqueres industriais

Os ensaios físicos efetuados nas amostras dos clínqueres industriais tiveram como objetivo a avaliação da hidraulicidade das amostras estudadas e, principalmente, a verificação das analogias existentes entre as características mineralógicas do clínquer e o comportamento físico-mecânico do cimento. A tabela 14 apresenta os dados de área específica e evolução das resistências mecânicas à compressão (3, 7 e 28 dias).

Os valores de área específica dessas amostras reflete a finura das mesmas após o processo de moagem e tem influência decisiva no desenvolvimento das resistências mecânicas do cimento. Quanto mais fino o cimento, mais rápido é o seu processo de hidratação.

TABELA 14 - Ensaios Físicos Efetuados em Cimentos Experimentais Obtidos de Clínqueres Industriais

Amostras	Área específica (m ² .kg ⁻¹)	Resistência à Compressão (MPa) (*)		
		3 dias	7 dias	28 dias
C ₁	367	27,6	33,6	39,2
C ₂	374	30,3	35,5	41,6
C ₃	366	28,8	33,9	39,4
C ₄	369	33,4	35,8	41,8
C ₅	360	32,7	36,6	42,2
C ₆	358	29,4	33,9	40,4
C ₇	362	27,4	33,2	37,5
C ₈	358	27,4	32,8	38,0
C ₉	355	27,4	32,5	37,0
C ₁₀	372	30,2	33,0	38,7
C ₁₁	372	26,2	30,5	35,4
C ₁₂	370	27,2	32,2	38,0

(*) Média de 6 corpos de prova

Em relação à evolução das resistências mecânicas à compressão (3, 7 e 28 dias), os cimentos da unidade A tendem a apresentar valores um pouco maiores, mostrando uma concordância com os resultados microscópicos (maior conteúdo de alita, distribuição mais homogênea das fases mineralógicas e cristais de alita menos desenvolvidos).

Na sequência dos ensaios físicos, verifica-se também que os clínqueres provenientes da unidade A comportam-se melhor frente ao processo de cominuição (expresso na **tabela 15** como a porcentagem de resíduo de peneiramento na malha de 38µm).

TABELA 15 - Valores de KM(*), Resíduos de Moagem (**) e Teores de Finos (***) dos Clínqueres Industriais

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂
KM(*)	24,4	29,5	19,9	36,8	57,4	28,5	14,3	12,4	7,2	8,6	5,1	19,0
Resíduo Após Moagem(**)	28,7	23,5	27,7	21,7	23,7	26,3	30,2	32,8	33,7	31,2	32,0	27,8
Teores de Finos(***)	33	4	32	21	18	14	31	45	53	36	47	36

(*) KM = Coeficiente Mineralógico = %alita/%belita x 1/diâmetro médio alita

(**) Resíduo da peneira 38 μ m do clínquer₃(%) após ensaio de moabilidade em moinho HERZOG de capacidade de 350cm³, sem o corpo moedor central.

Quantidade de amostra ensaiada: 150g de clínquer;

Tempo de moagem: 5 minutos.

(***) Material do clínquer industrial passante na peneira de abertura de 4,8mm

O cálculo do "coeficiente mineralógico" (KM) nas amostras em estudo mostrou que aquelas provenientes da unidade B apresentam valores de KM inferiores aos da unidade A e, conseqüentemente, maior dificuldade de cominuição e comportamento hidráulico inferior.

Verificou-se, também, que existe uma boa correlação linear entre os valores de KM e o processo de moagem (figura 47A), entre a finura após moagem e os valores de resistência mecânica aos 28 dias (figura 47C) e entre os valores de resistência mecânica aos 28 dias e os valores de KM (figura 47D). Embora KIHARA et alii (1992) tenham verificado uma relação linear pouco significativa entre o conteúdo de finos do clínquer (fração <4,8mm) e o resíduo após moagem desse material (>38 μ m), observou-se para as amostras em estudo que essa relação foi tão positiva quanto as demais, como mostra a figura 47B.

FIGURA 47 - Gráficos de correlação linear entre os valores de finura após moagem ($>38\mu\text{m}$) e KM (26a); entre a finura após moagem ($>38\mu\text{m}$) e finos do clínquer (26b); entre resistência mecânica à compressão aos 28 dias e a finura após moagem ($>38\mu\text{m}$) (26c); e, entre resistência mecânica à compressão aos 28 dias e KM (26d). R = coeficiente de correlação linear e os números 1, 2, ..., 12 representam respectivamente as amostras C_1 , C_2 , ..., C_{12}

Ainda com base nos valores de KM e do resíduo de moagem ($>38\mu\text{m}$) verificou-se uma boa correlação entre os valores reais de resistência mecânica à compressão aos 28 dias obtidos por métodos físicos e a previsão da mesma, segundo a equação: $R_{28} = 46,5073 - 0,3058(\%>38\mu\text{m}) + 0,0556\text{KM}$, elaborada por KIHARA et alii (op. cit.) (tabela 16).

TABELA 16 - Valores de Resistências Mecânicas aos 28 dias, Reais e Previstos (MPa)

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂
R ₂₈ real(*)	39,2	41,6	39,4	41,8	42,2	40,4	37,5	38,0	37,0	38,7	35,4	38,0
R ₂₈ calculada(**)	39,1	41,0	39,1	41,9	42,5	40,0	38,1	37,2	36,6	37,4	37,0	39,1

(*) ensaios físicos; média de 6 corpos de prova;

(**) $R = 46,5073 - 0,3058(\text{res.}>38\mu\text{m}) + 0,0556\text{KM}$ (KIHARA et alii., 1992).

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise dos resultados obtidos demonstra claramente que as características das matérias-primas com reflexos mais significativos na aptidão à clínquerização são o quimismo e o conteúdo de grãos grosseiros dos principais constituintes mineralógicos.

Em relação ao quimismo, verifica-se que o controle adequado dos principais óxidos do clínquer faz-se necessário para a obtenção de um produto quimicamente homogêneo. De um modo geral, observou-se que as reduções do FSC, MS e MA favorecem a queimabilidade das farinhas, devendo-se estabelecer, entretanto, a composição mineralógica pretendida para o produto final.

No tocante à granulometria da farinha, verificou-se que conteúdos de grãos grosseiros de quartzo ($>45\mu\text{m}$) e de calcário ($>125\mu\text{m}$) não podem exceder a 2% e 6%, respectivamente, para que não seja comprometida a queimabilidade dessa farinha. Os resultados obtidos mostraram que uma farinha mal moída conduz à formação de um clínquer com características menos favoráveis, não apenas quanto ao teor de cal livre residual, como também quanto à heterogeneidade textural desse clínquer.

Essa heterogeneidade, que não pôde ser detectada quimicamente, foi muito bem evidenciada através dos ensaios microscópicos efetuados, sendo seus reflexos negativos verificados também através dos ensaios físicos. As amostras de farinha da unidade A, mais finas e homogêneas, produziram clínqueres com melhor desenvolvimento hidráulico, dos que as amostras da unidade B, onde os teores de quartzo grosseiro ultrapassaram consideravelmente os valores limites.

Verificou-se também que a previsão do grau de aptidão à clínquerização de uma farinha, através de métodos experimentais, não possibilita uma comparação direta dos valores de cal livre previstos, com os teores reais determinados nos clínqueres industriais. Entretanto, os resultados obtidos por essas

expressões de queimabilidade podem ser utilizados para uma avaliação relativa do potencial de queimabilidade entre duas ou mais amostras.

A determinação do coeficiente mineralógico (KM) nos clínqueres industriais permite, também, uma boa previsão dos valores de resistência mecânica do cimento aos 28 dias e do grau de cominuição do clínquer portland. As amostras de clínquer com valores de KM inferiores a 12, normalmente caracterizadas pelo elevado conteúdo de belita em zonas, são mais difíceis de serem cominuídas e apresentam resistências mecânicas aos 28 dias menores.

Adicionalmente, tendo em mente o apreciável consumo de energia térmica na fabricação do cimento portland e as características das matérias-primas das duas unidades produtoras, faz-se a seguir algumas sugestões que visam melhorar a qualidade do produto final, bem como reduzir os custos de sua produção:

.embora as amostras da unidade A tenham sido consideradas de melhor queimabilidade, face à granulometria e homogeneidade das matérias-primas mais adequadas, verifica-se que os valores de MS mais elevados parecem contribuir de forma negativa no processo de sinterização desses materiais. Dessa forma, uma redução do MS pode melhorar ainda mais a queimabilidade dessas farinhas, desde que não ocasione a formação de anéis de incrustação no interior do forno, indesejáveis ao processo; e,

.em relação às amostras da unidade B, as análises microscópicas evidenciaram uma maior heterogeneidade textural, culminando com a obtenção de produtos com qualidades hidráulicas inferiores e de mais difícil cominuição. Sugere-se, nesse caso, uma maior preocupação com as condições de preparação das matérias-primas do ponto de vista da moabilidade dos grãos silicosos e da homogeneidade das farinhas. A elevação dos custos de moagem

das matérias-primas bem como a implantação de um sistema de pré-homogeneização mais eficiente, podem reverter-se em economia na moagem do produto final e no consumo energético do forno durante a queima.

A avaliação geral dos ensaios efetuados evidencia que a indústria cimenteira, embora considerada uma indústria química, necessita de um criterioso controle de qualidade através de técnicas da mineralogia aplicada, visando um melhor conhecimento das condições do processo, com reflexos positivos no gerenciamento do consumo energético dispendido e na qualidade do produto final. Dentre as técnicas aplicadas, a microscopia óptica surge como a mais importante e adequada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDUL-MAULA, S. & ODLER, I. - 1980 - Effect of oxidic composition on portland cement raw meal burnability. *World Cement*, London, v. 11, n° 7, p.330-336, Sept.
- ABREU, S.F. - 1973 - Recursos minerais do Brasil. Vol. 1. São Paulo, EDUSP; 2ª edição.
- AKATSU, K. & HIGUCHI, K. - 1970 - On the strength and color of the portland cement clinker burned under reduction atmosphere. In: THE CEMENT ASSOCIATION OF JAPAN. Review of the 24th general meeting, Tokyo.
- ALEGRE, R. & TERRIER, P. - 1957 - La microscopie du clinker au Centre d'Etudes des Liants Hydrauliques. *Revue des Matériaux de Construction*, (501) : 165-180, June.
- ANGELI, N. - 1978 - Pesquisa de calcário e caulim no Norte do Estado do Rio de Janeiro, Sul do Estado do Espírito Santo e Serra do Caparaó (Minas Gerais). In: CONGRESSO Brasileiro de Geologia, 30º, Recife, v.4, p.1714-1728.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP) - 1970 - A indústria de cimento no Brasil. São Paulo (Boletim de Informação n° 65).
- _____ - 1984 - Curso de microscopia de clínquer de cimento portland. Divisão de Tecnologia do Cimento. São Paulo.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - 1984 - Cimento portland e outros materiais em pó: determinação da massa específica; NBR 6474. Rio de Janeiro.
- _____ - 1984 - Cimento portland e outros materiais em pó: determinação da área específica; NBR 7224. Rio de Janeiro.
- _____ - 1990 - Cimento portland: determinação da resistência à compressão; NBR 7215. Rio de Janeiro.
- _____ - 1991 - Cimento portland comum; NBR 5732. Rio de Janeiro.
- BARNES, P.; FENTIMAN, C. H. & JEFFERY, J. W. - 1980 - Structurally related dicalcium silicate phases. *Acta Cryst.*, A36: 353-6.
- BIGARELLA, J.J. - 1956 - Contribuição ao estudo dos calcários do Estado do Paraná. IBPT, Bol. n°37, Curitiba.

- BLODA, A.V. - 1967 - El problema de los álcalis en la cocción del cemento portland. Cemento Hormigón, Barcelona, v.35, n° 5, p. 433-452, set.
- BOGUE, R.H. - 1947 - The chemistry of portland cement. New York, Reinhold Pub. Corp.
- 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 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Cement and Concrete Research, Elmsford, v. 7, n° 5, p. 483-492, Sept.
- BONN, W. & LANG, T. - 1986 - Burning processes. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v. 38, n° 3, p. 119-125, March.
- BRAGA, M.O. - 1973 - Microscopia quantitativa de clínqueres e cimentos portland. Lisboa: LNEC. (Memória n° 420).
- BRUGGEMANN, H. & BRENTROP, L. - 1989 - Correlations between mineralogical clinker parameters and cement strength. In: INTERNATIONAL Conference on Cement Microscopy, 11th, New Orleans, 1989.
- BUCCHI, R. - 1981 - Features on the role of minor compounds in cement clinker, part 1. World Cement, London, v. 12, n°5, p. 210-231, June.
- CALLEJA, J. - 1960 - Cemento portland, cálculo y interpretación de datos quimicos. Madrid: ITCC.
- _____ - 1972 - Importancia de la microscopia del clinker. Cemento y Hormigón, Barcelona, 63 (456): 179-93.
- CEMBUREAU - THE EUROPEAN CEMENT ASSOCIATION - 1982 - World cement market in figures 1913 - 1981 (world statistical review, n° 4 - special edition), Paris, Dec.
- _____ - 1987 - World statistical review, n° 9, Paris, Dec.
- _____ - 1990 - World statistical review, n° 12, Paris, Dec.
- CHATTERJEE, A.K. - 1979 - Phase composition, microstructure, quality and burning of portland cement clinkers; a review phenomenological interrelations, part 1. World Cement, London, v. 10, n°4, p. 124-35, May.
- _____ - 1979a - Phase composition, microstructure, quality and burning of portland cement clinkers; a review phenomenological interrelations, part 2. World Cement, London, v. 10, n°5, p. 165-173, June.

- CHATTERJEE, A.K. & GHOSH, S.N. - 1980 - The effect of cooling rate on cement properties, a review. *World Cement*, London, v. 11, n° 5, p. 252-257, June.
- CHIODI FILHO, C.; TAKAHASHI, A.T.; SILVA, C.R.; FERREIRA, J. C.G. - 1983 - Projeto Capão Bonito, relatório final. São Paulo, CPRM/PRÓ-MINÉRIO. v. 1 e 2.
- CHRISTENSEN, N.H. - 1978 - The effects of magnesia on lime combination in clinker. *World Cement*, London, v. 9, n° 7, p. 223-226, Oct.
- _____ - 1981 - Modelling the clinker reaction. *World Cement*, London, v. 12, n° 5, p. 238-247, June.
- _____ & JOHANSEN, V. - 1979 - Role of liquid phase and mineralizers. *FLS Review*, Copenhagen: F. L. Smidth, n° 55.
- CHROMY, S. - 1982 - The process of portland clinker formation, reactivity and burnability of cement raw materials. *Zement-Kalk-Gips*, Wiesbaden, v. 35, n° 4, p. 145-148, Apr.
- COMITÉ D'ETUDES TECHNIQUES DE L'INDUSTRIE DU CIMENT (CETIC) - 1978 - Détermination de la composition minéralogique du clinker par analyse microscopique et dissolution sélective des phases. *Ciments, Bétons, Plastres, Chaux*, Paris n° 713, p. 205-211, July/Aug.
- COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS (CPRM) - 1972 - Projeto calcário para cimento. São Paulo.
- COSTA, U. & MASSAZZA, F. - 1986 - Influence of the burning degree on the rheological and strength properties of clinkers. In: *INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement*, 8th, Rio de Janeiro, v. 2.
- DORN, J.D. - 1978 - Microscopic methods for burnability improvement. *Cement and Concrete Research*, Elmsford, v. 8, n° 5, p. 635-646, Sept.
- _____ - 1985 - The influence of coarse quartz in kiln feed on the quality of clinker and cement. In: *INTERNATIONAL Conference on Cement Microscopy*, 7th, Duncanville.
- DUDA, W. H. - 1977 - *Cement data book*. Berlin: Bauverlag GmbH.

- ELKJAER, H.P. - 1980 - Precalciner kiln system. *Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux*, Paris, n° 723, p. 66-82, Mar/Apr.
- FONSECA, M.J.G.; SILVA, Z.C.G.; CAMPOS, D.A & TOSATTO, P. - 1979 - Carta geológica do Brasil ao milionésimo: folhas Rio de Janeiro (SF. 23), Vitória, (SF. 24) e Iguape (SG. 23). Brasília: DNPM.
- FUNDAL, E. - s.d. - Microscopy of cement raw mix and clinker. *FLS Review*, Copenhagen, n° 25.
- _____ - 1979 - The burnability of cement raw mixes. *World Cement*, London, v. 10, n°6, p. 195-204, July/Aug.
- GHORAB, H.; RAGAI, J. & ANTAR, A. - 1986 - Surface and bulk properties of ancient egyptian mortars. Part 1: X-ray diffraction studies. *Cement and Concrete Research*, Elmsford, 16(6) : 813-22.
- GOMÀ, F. - 1979 - El cemento portland y otros aglomerantes. Barcelona, Editores Técnicos Asociados S.A.
- GOODING, P. & HALSTEAD, P.E. - 1952 - The early history of cement in England. In: *PROCEEDINGS of the International Symposium on the Chemistry of Cement*, 3rd, London.
- GOSWAMI, G.; MOHAPATRA, B. & CHATTERJEE, S. - 1990 - Phase formation during sintering of a magnesium and fluorine containing raw mix in a cement rotary kiln. *Zement-KALK-GIPS*, Wiesbaden, v. 43, n° 5, p. 253-256, Mai.
- GOUDA, G. R. - 1977 - Cement raw materials, their effect on fuel consumption. *Rock Products*, Chicago, v. 80, n° 10, p. 60-64, Oct.
- _____ - 1978 - Influence des matières premières de cimenterie sur la consommation de combustibles. *Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux*, Paris, (712):151-54.
- _____ - 1979 - Effect of clinker composition on grindability. *Cement and Concrete Research*, Elmsford, v. 9, n° 2, p. 209-218, Mar.
- HASUI, Y. & OLIVEIRA, M.A.F. - 1984 - Província Mantiqueira - setor central In: *O Pré-Cambriano do Brasil*. Almeida, F.F.M. & HASUI, Y. Ed. Edgard Blücher Ltda., p308-344.
- 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.

- HOFMANNER, F. - 1973 - Clíiquer de cimento portland; pequeno estudo da estrutura do clíiquer. Suíça: Holderbank Management and Consulting.
- HOLDERBANK MANAGEMENT AND CONSULTING - 1988 - Aptitude a la coccion de las mezclas de crudo (clinkerization). Seminario de Cemento, Tecnologia de Materiales, México.
- HORNAIN, H. & REGOURD, M. - 1980 - Cracking and grindability of clinker. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement, 7th, Paris, v. 2.
- HUIDOBRO, H.E. - 1989 - El concreto en la historia. Construcción y Tecnologia, México, v. 2, n° 16, p. 9-26, Sept.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (IPT) - 1982 - Manual de tecnologia para a fabricação de cimento. Volume I: Tecnologia para a Fabricação de Cimento.
- JEPSEN, O.L. - 1976 - Cement strengths and their relation to cooling rate and type of cooler. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v. 28, n° 2, p. 74-75, Feb.
- JOHANSEN, V. - 1977 - Cocción de clíinker de cemento portland en hornos rotatorios. Materiales de Construcción, Madrid, n° 166-167, p. 85-101, abr/set.
- JONS, E.S. & OSBAECK, B. - 1980 - The influence of the content and distribution of Al_2O_3 on the hydration properties of portland cement. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement, 7th, Paris, v. 4.
- KIESER, J.; KRÄHNER, A. & GATHERMANN, B. - 1979 - Model for the determination of raw meal reactivity under conditions similar to those in practice. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v. 32, n° 9, p. 243-245, Sept.
- KIHARA, Y. - 1973 - Estudo mineralógico de clíiquer de cimento portland. São Paulo, (Dissertação de Mestrado - IG - USP.
- _____ - 1984 - Ataques químicos, fator importante no estudo microscópico do clíiquer. Boletim Informativo de Microscopia, ABCP, São Paulo, n° 4, p. 4-6, jun.
- _____ & MARCIANO JR., E. - 1991 - Qualidade e produtividade na indústria de cimento; a microscopia como forma de controle e aperfeiçoamento. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Congresso Internacional de Normalização e Qualidade, 2°, São Paulo.

- KIHARA, Y. & UCHIKAWA, H. - 1986 - A formação de C_2S (shanonita) em clínqueres de cimento portland. Cerâmica, São Paulo, v. 32, n° 200, p. 207-210, set.
- _____ & VALARELLI, J.V. - 1975 - Estudo de clínqueres de cimento portland brasileiros por microscopia óptica. Rev. Bras. de Tecnologia, 6: 207-16.
- _____; 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.
- _____; BATTAGIN, A.F.; MARCIANO JR., E. & SHUKUZAWA, J.K. - 1983 - Aptidão à clinquerização de farinhas de cimento; fator de controle e qualidade do cimento. São Paulo: ABCP. (ET-48).
- _____; 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°, São Paulo.
- KNÖFEL, D. - 1979 - Relationships between chemism, phase content and strength in portland cements. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v. 32, n° 9, p. 246-247, Sept.
- KRAMER, H. - 1957 - Les déséquilibres dans les clinkers et leurs causes. Paris, CERILH. (Traduction n° 847).
- KREFT, W.; SCHEUBEL, B. & SCHÜTTE, R. - 1987 - Clinker quality, power economy and environmental load, influencing factors and adaptation to the burning process, part I. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v. 40, n° 3, p. 107-111, Mar.
- KRUPP POLYSIUS AG. - s.d. - An empirical method to determining the burnability index (BI) of a raw mix. (publicação interna).
- LEA, F.M. - 1970 - The chemistry of cement and concrete. 3rd ed. Glasgow, Edward Arnold Pub. Ltda.
- LOCHER, F.W. - 1975 - Effect of clinker manufacture on the properties of cement. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v.28, n° 7, p. 265-271, Juli.
- _____ - 1980 - Influence of burning conditions on clinker characteristics. World Cement, London, v. 11, n° 2, p. 67-73, Mar.

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.

LONG, G.R. - 1982 - Clinker quality characterization by reflected light techniques. In: INTERNATIONAL Conference on Cement Microscopy, 14th, Nevada.

_____ - 1984 - Clinker fineness its causes and effects. In: PROCEEDINGS of the international conference on cement microscopy, 6th, Duncanville.

LUDWIG, U. - 1981 - Influence on the sintering behaviour of cement raw meal. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v. 34, n° 4, p. 175-186, April.

MAKASHEV, S.D.M. - 1974 - Effect of raw material physico-chemical properties on reactivity of raw mix and on clinker mineralogenesis processes. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement, 6th, Moscow. v. 4.

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.

_____ & CHROMY, S. - 1978 - Microscopic study on the polymorphism of Ca_3SiO_5 . Cement and Concrete Research, Elmsford, 8(4): 407-14.

MARCIANO JR., E. - 1980 - Contribuição ao estudo de incrustações em fornos de cimento. São Paulo : ABCP, (ET-46).

_____ - 1983 - Estudo comparativo entre os resultados obtidos microscopicamente e pelo método de Bogue e suas implicações. Boletim Informativo de Microscopia, ABCP, São Paulo, n° 2, p. 2-5, out.

_____ - 1990 - Influência dos parâmetros texturais e mineralógicos na moabilidade do clínquer. Boletim Informativo de Microscopia, ABCP, São Paulo, n° 23, p. 2-4, jul-dez.

_____; 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 Microscopy, 9th, Reno.

MILLER, F.M. - 1980 - Dust clinker and grindability problems. Rock Products, Chicago, v. 83, n° 4, p. 152-157, Apr.

- MILLER, F.M. - 1981 - Microscopy as an aid in evaluation of mix burnability and clinker formation. *Ciments, Bétons, Plastres, Chaux*, Paris, n° 731, p. 213-218.
- MONDAL, P. & JEFFERY, J.W. - 1975 - The crystal structure of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. *Acta Cryst.*, B31: 689-97.
- NEYRA, P.B.R.C. - 1985 - El control de factores operacionales durante el proceso de clinkerización. *Cemento Hormigón*, Barcelona, v. 56, n° 617, p. 319-335, abr.
- ODLER, I. - 1991 - Strength of cement, final reporter. *Matériaux et Constructions*, Paris, v. 24, n° 143, p. 143-157, Sep.
- RAUSCHENFELS, E. - 1976 - Clinkerability of cement raw meal. *Zement-Kalk-Gips*, Wiesbaden, v.29, n°2, p. 78-85, Feb.
- REGOURD, 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.
- SANTAMARIA, F.S. - 1982 - Composición químico-mineralógica de las materias primas y ahorro de energía en la industria del cemento. *Materiales de Construcción*, Madrid, n° 186, p. 61-77, Abr./Jun.
- SCHÄFER, H.V. - 1987 - Assessment of raw materials for the cement industry. *Word Cement*, London, v.18, n°7, p.273-283, Sept.
- SCHEUBEL, B. - 1986 - Investigation on the influence of the kiln system on clinker quality. In: *INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement*, 8th, Rio de Janeiro, v. 2.
- _____ & BALZER, H.J. - 1983 - Microscopic examination of cement clinker using the linear traverse technique for determination of clinker grindability. *Zement-Kalk-Gips*, Wiesbaden, v. 36, n° 11, p. 9-11, Nov.
- STRUNGE, J.; KNÖFEL, D. & DREIZLER, I. - 1985 - Influence of alkalies and sulphur on the properties of cement, part II. *Zement-Kalk-Gips*, Wiesbaden, v. 37, n° 8, p.266-271, Aug.
- _____ & _____ - 1986 - Influence of alkalies and sulphur on the properties of cement, part III. *Zement-Kalk-Gips*, Wiesbaden, v. 38, n° 7, p. 273-279, Jul.

- STRUNGE, J.; KNÖFEL, D. & DREIZLER, I. - 1990 - Influence of alkalies and sulphur on the properties of cement, part IV. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v. 43, n° 4, p. 151-154, Apr.
- SYLLA, H.M. - 1978 - Effect of the kiln atmosphere in the burning of cement clinker. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v. 31, n° 6, p. 179-180, Jun.
- _____ - 1981 - Effect of reductive burning on the properties of cement clinker. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v. 34, n° 12, p. 31-37, Dec.
- TERRIER, P. & HORNAIN, H. - 1967 - Sur l'application des méthodes minéralogiques à l'industries des liantes hydrauliques. Revue des Materiaux de Construction, (618): 79-96; (619): 123-140; (620): 177-187.
- THEISEN, K. - 1992 - The influence of raw mix burnability on cement clinker. World Cement, London, v. 23, n° 8, p. 17-23, Aug.
- VEREIN DEUTSCHER ZEMENTWERKE (VDZ) - 1965 - Mikroskopie des zementklinker; Bilderatlas, Dusseldorf, Beton-Verlag.
- _____ - 1971 - Técnica de processo na produção de cimento. Dusseldorf, 1971. (Tradução na Informação Técnica Serrana/ABCP n° 4).
- VON LANDSBERG, D.- 1992 - The history of lime production and use from early times to the industrial revolution. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v. 4, n° 8, p. 199-203, Aug.