

## CAPÍTULO IV - MÉTODOS TRADICIONAIS DE QUANTIFICAÇÃO

A indústria de cimento brasileira normalmente realiza análises quantitativas das fases do clínquer através do método de Bogue e adicionalmente, o método de microscopia óptica, também muito utilizada para análises qualitativas, permitindo o conhecimento das condições de formação do produto. A análise quantitativa através de técnicas de difração de raios-X é ainda pouco difundida na indústria, porém presente em centros de pesquisa.

Segue uma descrição dos métodos mais utilizados para análise quantitativa de clínquer, sendo descritos por cálculo potencial de Bogue, microscopia óptica, análise de imagens, dissolução seletiva e difração de raios-X. Uma breve comparação é feita em relação ao cálculo de Bogue e microscopia óptica.

### 1. CÁLCULO POTENCIAL DE BOGUE

Entre os métodos quantitativos através de cálculos potenciais (previsionais de teores de alita, belita,  $C_3A$  e  $C_4AF$ ), o de Bogue é o mais utilizado e difundido, merecendo destaque também os trabalhos de Newkirk (1952) e Midgley (1971). R. H. Bogue publicou em 1929 um estudo em que desenvolveu um método para a obtenção da composição das fases do clínquer estimada estequiometricamente a partir de análises químicas. As equações propostas por Bogue (1947) são apresentadas a seguir:

- $C_3S = 4,07 \text{ CaO} - 7,60 \text{ SiO}_2 - 6,72 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,43 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ;
- $C_2S = 8,60 \text{ SiO}_2 + 1,08 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 5,07 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 3,07 \text{ CaO}$ ;
- $C_3A = 2,650 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,692 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ; e
- $C_4AF = 3,043 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ .

Embora usado correntemente na indústria, apresenta várias limitações por se distanciar das características observadas em clínqueres comerciais. De fato, esse método leva em consideração uma temperatura de clinquerização irreal próxima a  $2.000^\circ\text{C}$ , perfeita combinação dos óxidos, a existência de equilíbrio entre  $C_3S$ ,  $C_2S$  e fase líquida e que este estado seja mantido durante o resfriamento.

O estudo restringe a constituição dos clínqueres aos compostos  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  e  $C_4AF$  na forma pura, sendo que despreza a existência de elementos menores ( $P_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  e outros) que podem perfazer proporções de cerca de 8 a 9% do clínquer bem como a presença de sulfatos alcalinos. Além disto, os erros que podem ser cometidos nos cálculos da composição potencial dependem da precisão inerente aos resultados das análises químicas

elementares. Os cálculos potenciais de Bogue devem ser utilizados como uma primeira aproximação, visto que as condições de equilíbrio químico que invariavelmente lastreiam os cálculos potenciais, não são comumente obtidas nos clínqueres industriais.

Mesmo que os cálculos potenciais pudessem levar em consideração todos os óxidos constituintes das farinhas e a real composição das fases do clínquer a serem geradas, existiria ainda uma série de outros fatores que levariam à obtenção de resultados apenas indicativas. Entre os fatores, se destacam a ocorrência de partículas grossas e de difícil combinação, o fato das reações de clinquerização ocorrerem preferencialmente entre sólidos, com uma proporção relativamente pequena de fases líquidas, a possibilidade de reconversões durante o resfriamento, os eventuais problemas de homogeneidade e, ainda, o isolamento daqueles cristais que permanecem inclusos em outras fases e acabam por não reagirem (Marciano et al, 1987).

Apesar de todas as limitações do cálculo potencial, a simplicidade e rapidez constituem suas principais vantagens. Em fábricas nas quais os parâmetros de processo e a proporção dos elementos menores são mantidos aproximadamente constantes, o cálculo potencial pode ser bastante útil e suficiente.

## **2. MICROSCOPIA ÓPTICA**

A microscopia óptica constitui uma técnica fundamental para o estudo das microestruturas do clínquer, evidenciando características intrínsecas ao processo de clinquerização. Na Universidade de São Paulo, a técnica de estudos microscópicos de clínquer Portland foi apresentada inicialmente por Kihara (1973) em sua dissertação de mestrado. A partir da década de 70 a técnica se intensificou pelas indústrias brasileiras tornando-se uma importante ferramenta no controle de qualidade nas fábricas de cimento. Centurione (1993) utilizou a técnica microscópica para estudos de influência das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer. Também foi utilizada para o estudo do processo de mineralização do clínquer (Centurione,1999) e no estudo do co-processamento em fornos de cimento (Maríngolo, 2001). A análise qualitativa do clínquer Portland através da microscopia óptica por luz refletida permite a reconstituição das condições de fabricação, a otimização do processo de queima e também a otimização da moabilidade do clínquer (Kihara e Marciano, 1995).

A observação microscópica do clínquer por luz refletida pode ser dividida em dois campos: um qualitativo, referente à formação, natureza e distribuição dos constituintes e outro quantitativo, relativo às medições por análise modal dos compostos. Fatores microestruturais como forma de distribuição, morfologia e dimensão dos cristais, polimorfismo, entre outros, exercem forte influência sobre as propriedades do clínquer, sendo abordado fartamente na literatura. As

observações microscópicas possibilitam considerações sobre a deficiência na moagem da mistura crua, tempo e temperatura de clínquerização, condições do primeiro resfriamento ainda no interior do forno e segundo resfriamento, no resfriador industrial. Além desses parâmetros de fabricação, podem-se obter informações complementares como a ocorrência de condições redutoras na queima e incorporação inadequada de cinzas de carvão.

Através da técnica de tratamento químico das seções polidas por reagentes químicos (ataque químico), é possível a diferenciação dos compostos do clínquer através de cores preferenciais e de contrastes de relevo para cada uma das fases. Centurione (1993) descreve a metodologia de preparação de amostra, os procedimentos utilizados para o estudo microscópico qualitativo e quantitativo, e apresenta uma listagem com os principais reagentes químicos utilizados no estudo do clínquer portland. A metodologia do estudo microscópico do clínquer é também descrita por Campbell (1999).

## 2.1 Análise modal por microscopia

A contagem de pontos constitui uma técnica tradicional e prática, em que se verificam as proporções que cada fase do clínquer ocupa na superfície da seção polida, as quais correspondem às proporções dessas fases em volume. Uma seção polida única é denominada de fração média, considerada como representativa da composição média do material coletado, cuja obtenção é descrita por Marciano et al. (1987).

Efetua-se quatro contagens de 1.000 pontos cada, preferencialmente por dois operadores, sendo que a média dos valores obtidos tem representatividade estatística adequada da amostra como um todo. Registra-se  $C_3S$ ,  $C_2S$ , fase intersticial, cal livre e periclásio. Em seguida efetua-se a contagem de 500 pontos da fase intersticial, diferenciando  $C_3A$  e  $C_4AF$  sob uma ampliação maior, de pelo menos 650 vezes. Estabelece-se então, a proporção  $C_3A/C_4AF$  com a qual ponderam-se os pontos contados anteriormente sob a designação de fase intersticial (Marciano et al., 1987).

Os valores obtidos correspondem à proporção volumétrica das fases, sendo necessário corrigir para as porcentagens em massa, a partir das respectivas densidades. As densidades dos principais compostos do clínquer são apresentadas na Tabela 4.1 (ASTM C 1356M - 1996).

Tabela 4.1: Densidades das principais fases do clínquer em  $g/cm^3$  (ASTM C 1356M - 1996).

Fase do Clínquer	Densidade ( $g/cm^3$ )
Alita	3,18
Belita	3,31
$C_3A$	3,03
$C_4AF$	3,73
Cal livre	3,35
Periclásio	3,58

O procedimento de quantificação é problemático quando a fase intersticial encontra-se vítrea, decorrente de um resfriamento muito rápido, uma vez que não se consegue discriminar visualmente o  $C_3A$  do  $C_4AF$ . Neste caso deve-se utilizar a determinação da proporção  $C_3A/C_4AF$  a partir da composição potencial de Bogue. A contagem microscópica é efetuada computando-se os pontos referentes a esses dois compostos sem distinção. Com base nos resultados obtidos por Bogue quimicamente determina-se a densidade média aproximada da fase intersticial, expressando o resultado final como “fase intersticial” e não sob a forma de compostos individuais,  $C_3A$  e  $C_4AF$  (Marciano, et al, 1987; Centurione, 1993).

## **2.2 Análise de imagens aplicada à quantificação**

A análise de imagens constitui de uma técnica recente conjugada com a microscopia, para a quantificação dos principais compostos do clínquer Portland. Através da utilização de programas computacionais especialmente configurados para o estudo do clínquer é possível quantificar alita, belita, fase intersticial e poro; o programa computacional faz a aquisição da imagem através de uma câmera de vídeo acoplada ao microscópio óptico. A preparação da amostra é a mesma utilizada na microscopia óptica de luz refletida, porém o ataque químico deve ser muito preciso para que os compostos apresentem as diferenças de coloração que atendam às necessidades do programa computacional e tenham as cores homogêneas para um mesmo composto.

Märten et al. (1994) e Theisen (1997) utilizaram como ataque químico o vapor de ácido fluorídrico buscando a melhor detecção dos compostos do clínquer, enquanto Anwander et al. (1998) utilizaram uma mistura de  $HNO_3$  e  $NH_4Cl$ . O ataque químico deve fazer com que as cores das diferentes fases sejam o mais homogêneas possível, que o ataque seja repetitivo e que as estruturas dos cristais permaneçam visíveis (como a textura da belita). Os resultados são precisos quando comparados com a técnica visual de contagem de pontos, porém a maior limitação se deve à dificuldade na quantificação dos compostos menores inclusive a diferenciação entre  $C_3A$  e  $C_4AF$ .

## **2.3 Comparação entre Cálculos Potenciais e Microscopia**

De acordo com estudos de Marciano et al. (1987), várias tendências são observadas ao se comparar os resultados obtidos pela composição potencial de Bogue (método indireto) e análise quantitativa microscópica (método direto):

a) os teores dos silicatos (alita + belita) determinados por microscopia são sempre maiores que os obtidos a partir da composição potencial. Isto se justifica pela incorporação de elementos menores nesses compostos, os quais incrementam seus teores sensivelmente em relação aos

compostos puros previstos. As maiores diferenças individuais observadas perfazem 14,1% absolutos para a alita e 13,3% para a belita;

b) 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. Os teores de  $C_4AF$  microscópicos e normativos são, via de regra, bastante próximos, enquanto que os teores de  $C_3A$  microscópicos são quase sempre significativamente inferiores aos normativos, podendo ocorrer uma variação de até 4,8% absolutos.

c) o teor de periclásio determinado ao microscópio é sempre inferior (da ordem de 1,5 a 2%) àquele obtido pela análise química, devido principalmente ao fato de que parte do  $MgO$  encontra-se combinado nos quatro componentes principais do clínquer; e,

d) os teores de cal livre obtidos por microscopia são normalmente inferiores aos obtidos por análises químicas. Uma parte dessa diferença reside na dificuldade de se determinar microscopicamente a cal livre secundária decorrente da reconversão do  $C_3S$  em condições lentas de resfriamento. De modo geral, a determinação quantitativa de cal livre por microscopia é considerada insatisfatória.

### 3. DISSOLUÇÃO SELETIVA

O método de dissolução seletiva fundamenta-se no comportamento distinto dos compostos sintéticos do clínquer frente aos diferentes reagentes. Através do uso do ácido maléico ou uma combinação de  $KOH$  e sacarose permite obter bons resultados na concentração dos silicatos.

Utilizando-se uma solução aquosa de hidróxido de potássio e sacarose se produz um resíduo rico em alita e belita. Com o uso de técnica conjugada empregando-se ácido salicílico e metanol, consegue-se enriquecer o resíduo em belita (Gutteridge, 1979).

Enquanto o ácido maléico solubiliza os silicatos cálcicos, a combinação de  $KOH$  e sacarose dissolve os aluminatos da fase intersticial, concentrando os silicatos cálcicos (Takashima, 1958). Ambos os reagentes praticamente não atacam o periclásio. A separação entre  $C_3A$  e  $C_4AF$  é possível através do emprego de soluções contendo sacarose, que dissolve o  $C_3A$ .