

A MICROSCOPIA DA ALITA NO CLÍNQUER DE CIMENTO PORTLAND E SUA CORRELAÇÃO COM OS PARÂMETROS DE PROCESSO E QUALIDADE

THE MICROSCOPY OF ALITE IN PORTLAND CEMENT CLINKER AND ITS RELATIONSHIP WITH QUALITY AND PROCESSING PARAMETERS

Yushiro Kihara

Associação Brasileira de Cimento Portland
e Instituto de Geociências - USP
Av. Torres de Oliveira, 76
05347 - SÃO PAULO/SP

ABSTRACT

Alite is a calcium silicate (nesosilicate), with a composition close to Ca_3SiO_5 . It is a main component (about 60%) of portland cement clinker, with important role in the hardening and the strength of cement.

The crystallization and stability of alite are influenced by the raw material composition, raw meal preparation, kind of fuel and thermodynamic parameters of burning and cooling process.

A mineralogical study, by microscopy, of morphological, textural and structural features of alite crystals permits to obtain import data on process parameters (raw material grindability and preparation, burning and cooling rate, reduced environment, clinker grindability, etc) and about parameters (reactivity and strength).

1. INTRODUÇÃO

A alita é um dos principais constituintes (40% a 70%) do clínquer de cimento portland, com importante papel no endurecimento e na resistência do cimento. Apresenta-se na forma de solução sólida entre o C_3S (abreviação de Ca_3SiO_5) e elementos menores. Observa-se comumente a adoção do termo C_3S para designar a alita, devendo-se ressaltar contudo que o C_3S corresponde, a rigor, ao silicato tricálcico puro, forma que jamais aparece nos clínqueres industriais.

2. CRISTALOQUÍMICA

O modo de ocorrência mais freqüente da alita é sob a forma de cristais idiomórficos tabulares compactos que, em seções transversais, são pseudo-hexagonais (Fotos 1 e 2). O esquema da estrutura do cristal de alita é apresentado na Figura 1.

Elementos como o Al, Fe, Mg, Na, K, Mn, Cr, Ti e F podem estar presentes na estrutura da alita, em proporções de até 4%, provocando defeitos cristalinos que influem na estabilidade, cristalização e propriedades hidráulicas. As diferentes fases polimórficas da alita são controladas pela presença de elementos menores e condições de queima. Em clínqueres industriais pode-se cristalizar sob as formas monoclinicas (M_1 e M_3) e romboédricas ⁽¹⁾

A cristalização da alita, segundo MAKI ⁽²⁾, compreende dois processos: nucleação e crescimento cristalino. A taxa de nucleação aumenta, em geral, com a supersaturação e a temperatura. Em condições de supersaturação e temperatura altas predomina a nucleação, resultando numa diminuição do crescimento com formação de grande número de cristais pequenos, predominantemente do tipo M_3 . Em condições mais moderadas de supersaturação ou de temperatura de queima mais baixa, predomina o processo de crescimento cristalino, resultando em cristais mais de

desenvolvidos e menos numerosos, na forma M_1 .



Foto 1: Constituintes do clínquer de cimento portland, observados por microscopia de varredura, representados por cristais idiomórficos tabulares compactos de alita (A), arredondados de belita (B) e ferrito cálcico (E).

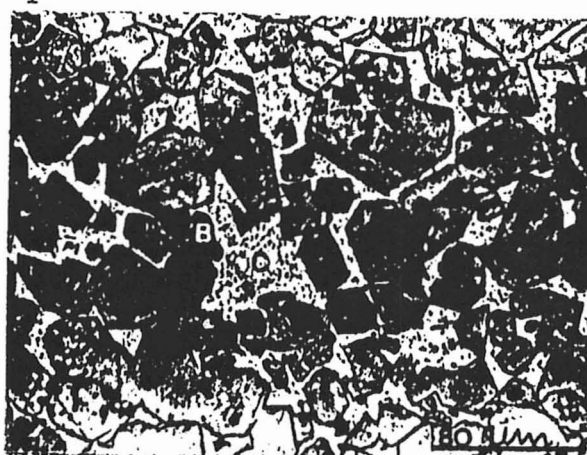


Foto 2: Cristais de alita (A) idiomórficos, pseudo-hexagonais observados ao microscópio de luz refletida (B = belita, K = CaO livre e C = fase intersticial).

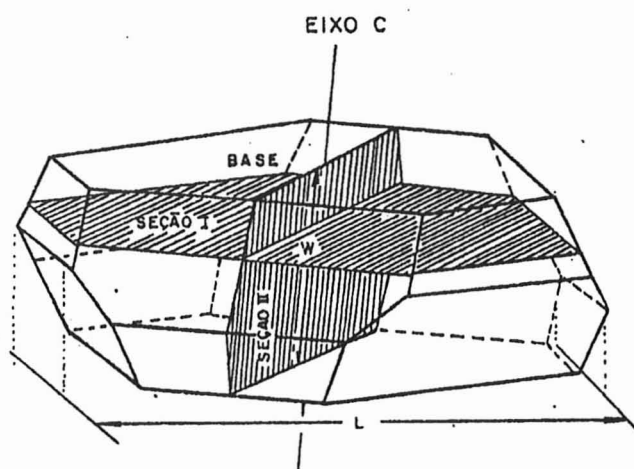


FIGURA 1 - Esquema de um cristal de alita com as principais seções indicadas.

Os elementos menores desempenham papel importante na cinética de cristalização da alita, atuando na formação, viscosidade e tensão superficial da fase líquida. O MgO favorece a dissolução da cal pela diminuição da viscosidade e aumento da tensão superficial da fase líquida, acelerando a formação de alita pelo processo de nucleação. A fase M_3 , estabilizada pelo MgO e favorecida por condições de queima rápida a altas temperaturas, apresenta hidratação mais lenta nas primeiras idades e após 3 dias proporciona resistências mecânicas mais altas que a fase M_1 . O SO_3 , ao contrário do MgO , favorece o processo de crescimento cristalino, promovendo a formação de cristais mais desenvolvidos⁽²⁾. A frequência, a formação e as características físico-químicas da fase líquida constituem fatores importantes na cristalização e estabilização da alita.

3. CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS E TEXTURAIS DA ALITA

A cristalização e estabilidade da alita são influenciadas pela composição das matérias-primas, preparação e dosagem da farinha, natureza do combustível utilizado e parâmetros termodinâmicos dos processos de queima e resfriamento^(3,4,5,6). O estudo microscópico das características morfológicas, texturais e estruturais dos cristais de alita permite obter informações importantes quanto aos parâmetros do processo que atuaram na cinética das reações de clínquerização. As principais feições microscópicas observadas nos cristais de alita são:

3.1 Teor e Distribuição

As condições de dosagem e preparação da farinha têm influência na frequência e distribuição dos cristais no clínquer.

O teor de alita no clínquer é diretamente proporcional ao Fator de Saturação de Cal (FSC): quanto maior o FSC, maior a frequência de alita, bem como de cal livre. A presença de MgO também influencia o conteúdo de alita, admitindo-se que até 1,8% de MgO possa participar da sua composição. De um modo geral, o aumento na proporção de alita implica em maiores resistências mecânicas do cimento, preferencialmente não excedendo 65% ⁽⁴⁾.

Cristais de alita distribuídos de maneira dispersa no clínquer evidenciam condições adequadas de moagem e homogeneização da farinha. Quando segregados em zonas amplas, associados à cal livre primária, indicam que as condições de homogeneização da farinha foram insatisfatórias para a completa reação de clínquerização. Quando em zonas restritas, na forma de cristais bem desenvolvidos e justapostos, indicam origem a partir dos grãos grosseiros, às vezes de natureza silícea, formadas em condições de queima mais enérgicas. Feições texturais de homogeneização ou de moagem insatisfatória, em condições de queima longa, resultam na minoração da qualidade do cimento, manifestada pela queda nas resistências mecânicas, às vezes acompanhadas de fenômenos de expansões, decorrentes da cal livre associada, que pode atingir teores de até 4%, correspondendo a mais de 16% de alita potencial não formada no clínquer.

3.2 Morfologia dos Cristais

Clínqueres adequadamente preparados e sinterizados, apresentam cristais de alita bem formados e idiomórficos, de forma pseudo-hexagonal. Em condições de baixa temperatura ou de curta permanência na zona de clínquerização, a cristalização é incompleta ocorrendo formação de cristais irregulares e xenomórficos, normalmente associados à cal livre primária e fase intersticial abundante (*Foto 3*). Em condições de alta temperatura, que levem à fusão parcial do clínquer, os cristais tornam-se excessivamente alongados (*Foto 4*), feições frequentes em fornos industriais verticais.

Além das condições de queima, a presença de elementos menores como SO₃ influencia a morfologia (idiomorfismo) dos cristais, favorecendo seu arredondamento.

3.3 Dimensão dos Cristais

O desenvolvimento dos cristais é um fator que está relacionado às condições de cristalização.

A preparação da farinha e condições de queima são fatores que interagem e influem na formação da fase líquida e cinética das reações de clínquerização.

De modo geral, quando as farinhas apresentam boa aptidão à clínquerização, em condições de taxa de queima rápida, prevalece a cristalização por nucleação, manifestada por cristais pequenos e bem formados (idiomórficos).

Condições inadequadas de dosagem e/ou preparação da farinha dificultam a cinética de reação, exigindo condições mais enérgicas de queima, resultando na formação de cristais bem desenvolvidos, caracterizando o processo de crescimento cristalino.

Cristais pequenos (< 15 µm) e mal formados (xenomórficos), decorrentes de condi

ções de queima insuficientes, evidenciam reações incompletas de clínquerização (Foto 3).

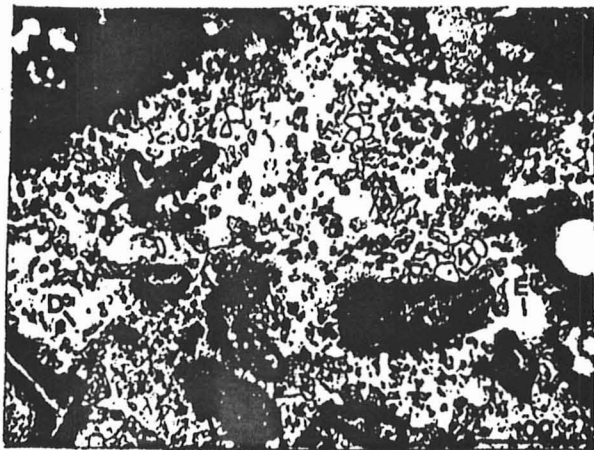


Foto 3: Cristais de alita (A) xenomórficos e pouco desenvolvidos associados à fase intersticial (D e E) abundante e à cal livre (K).



Foto 4: Cristais de alita alongados (A).

Cristais muito desenvolvidos ($> 50 \mu\text{m}$) indicam tempo longo de clínquerização e caracterizam-se por uma diminuição na reatividade, decorrente do processo de recristalização da alita.

A dimensão dos cristais de alita tem influência na moabilidade do clínquer e no desenvolvimento da resistência mecânica do cimento. Cristais pequenos de alita facilitam a moabilidade do clínquer e promovem o desenvolvimento de resistências mecânicas mais altas. Estudos desenvolvidos por uma fábrica de cimento do Sul do Brasil, constataram que uma variação de $10 \mu\text{m}$ no diâmetro da alita pode levar a uma variação de consumo de energia de moagem de clínquer de $5,4 \text{ kWh/t}$. Admite-se que as melhores resistências são obtidas para os clínqueres com alita entre $35 \mu\text{m}$ e $45 \mu\text{m}$ (in 4).

Na Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) conceituou-se denominar dimensões normais os cristais de alita com $30 \mu\text{m}$ a $40 \mu\text{m}$, dimensões pequenas aqueles menores que $20 \mu\text{m}$ e desenvolvidos aqueles maiores que $50 \mu\text{m}$.

3.4 Estabilidade dos Cristais

Os cristais de alita constituem fases que podem ser estabilizadas a temperaturas mais baixas pela presença de elementos menores e condições rápidas de resfriamento do clínquer. São fases instáveis, formadas na zona de clínquerização a partir da reação da belita (C_2S) com o CaO.

Em condições de resfriamento lento após a zona de clínquerização, os cristais de alita em contato com a fase líquida reagem provocando a corrosão e reconversão da alita em belita e cal livre secundária.

A decomposição da alita manifesta-se pela corrosão das bordas do cristal e precipitação de belita secundária junto à alita (Foto 5). Além das condições de resfriamento lento do clínquer, módulos de alumina (MA) mais baixos e condições redutoras aceleram o processo de decomposição.

Condições adequadas de resfriamento do clínquer no forno e também no resfriador industrial minimizam os processos de desestabilização (Fotos 2 e 6) e asseguram a qualidade do cimento, garantindo o desenvolvimento de resistências mecânicas adequadas.

Cristais de alita decompostos, com bordas de belita secundária, apresentam hidraulicidade mais baixa que aqueles sem decomposição, com bordas retilíneas. A decomposição de cristais de alita bem formados, mesmo em estágios iniciais, pode levar a queda de resistências da ordem de 30 a 50 kg/cm^2 aos 28 dias (6).

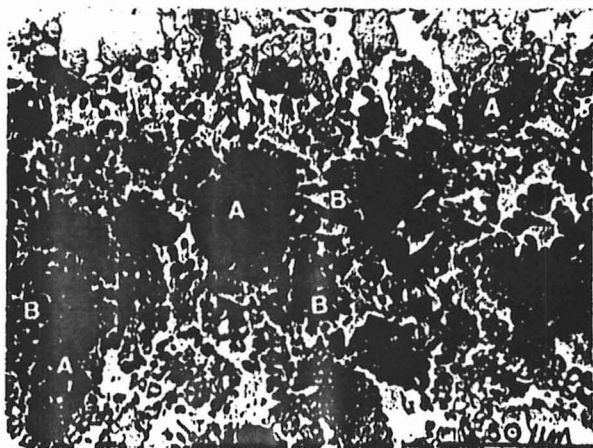


Foto 5: Cristais de alita (A) decompostos com belita secundária (B) nas bordas.

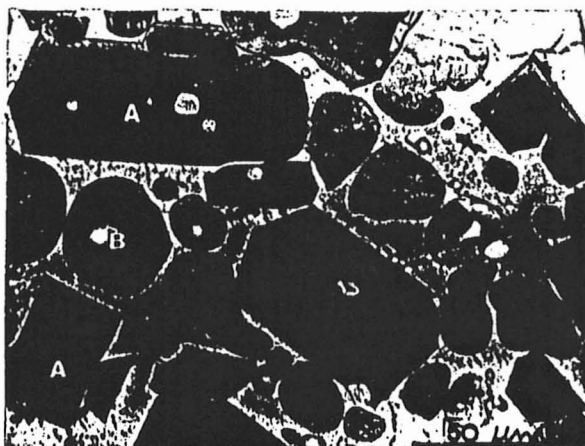


Foto 6: Cristais de alita (A) idiomórficos, desenvolvidos e zonados, com belita (B) arredondada.

3.5 Feições Estruturais nos Cristais

As principais feições estruturais nos cristais de alita podem ser classificadas em:

- **zoneamentos** - são feições estruturais decorrentes de mudanças na composição e estrutura da alita durante a sua formação (Foto 6). Taxa de queima lenta em condições de alta temperatura ou variações nas condições de queima, como por exemplo, pela oscilação e instabilidade da chama, podem ser responsáveis pelo surgimento dessas feições. Geralmente são observados em cristais bem desenvolvidos ($> 50 \mu\text{m}$);
- **inclusões** - os cristais de alita podem apresentar diferentes tipos de inclusões (Foto 7) como de belita, periclásio, cal livre e fase intersticial. Inclusões abundantes de belita, associadas com inclusões de fase intersticial, indicam cristalização incompleta por deficiência de CaO ou tempo de clínquerização. A presença de cal livre primária como inclusão na alita denota fator de saturação de cal localmente alto. Inclusões de periclásio sugerem o uso de calcário dolomítico em proporções mais altas. De modo geral, a presença de frequentes inclusões sugere cristalização irregular;
- **exsoluções** - ambiente redutor na zona de clínquerização pode dar origem a estruturas de exsoluções laminares de belita e ferrito cálcico nos cristais de alita (Foto 8) (7). Estas estruturas tornaram-se mais frequentes nos clínques nacionais, principalmente a partir de 1979, com a utilização crescente de combustível sólido (carvão);
- **geminções** - constituem um tipo especial de imperfeição estrutural dos cristais decorrentes de transformações polimórficas da alita. O processo de formação ainda não é bem conhecido e são pouco frequentes nos cristais de alita, sendo mais comuns nas fases sintéticas puras, sem elementos menores.
- **fissuramentos** - os cristais de alita, fase mais frágil do clínquer, podem apresentar microfissurações decorrentes de resfriamento rápido. A presença de microfissurações, associada a dimensões pequenas dos cristais, são características favoráveis à moabilidade do clínquer, podendo atuar no aumento da produtividade de moinhos industriais.

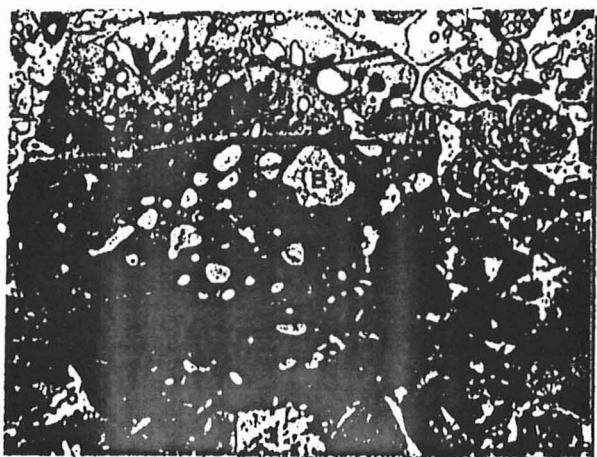


Foto 7: Cristais de alita (A) com inclusões de belita (B), periclásio (M) e fase intersticial (C).



Foto 8: Estruturas de exsoluções de belita e ferrito cálcico em cristais de alita (A), belita (B) e poro (P).

3.6 Outras características

A birrefringência da alita constitui uma propriedade óptica que também pode ser utilizada no estudo da temperatura de queima. As diferentes formas polimórficas da alita variam de acordo com a temperatura e, a forma cristalográfica de alta temperatura (trigonal), mais reativa, tem uma birrefringência de 0.007 a 0.010, diminuindo para as formas de baixa temperatura (monoclínica e triclínica).

Ono⁽⁸⁾ desenvolveu um método de previsão de resistência mecânica aos 28 dias, onde um dos parâmetros utilizados é a determinação da birrefringência da alita. Entretanto, o método é polêmico e estão sendo desenvolvidas pesquisas sobre o tema.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo mineralógico, por técnicas microscópicas, das características morfológicas, texturais e microestruturais dos cristais de alita permite obter informações importantes sobre os parâmetros de processo (grau de moagem e homogeneização das matérias-primas, temperatura e tempo de queima, ambiente redutor e condições de resfriamento) que atuaram na cristalização, crescimento e estabilidade dos cristais, bem como sobre os parâmetros de qualidade (moabilidade, reatividade e resistência mecânica) que influem no custo e qualidade do produto final.

A reconstituição das condições de fabricação, a avaliação da moabilidade e a previsão de desempenho mecânico do cimento representam importantes parâmetros no desenvolvimento da qualidade, bem como na otimização e minimização dos custos industriais de fabricação de cimento. Entretanto, é importante ressaltar que somente um estudo mineralógico completo das fases do clínquer e adoção de técnicas quantitativas, associadas a estudos comparativos, permitem uma melhor atuação na correção e otimização dos processos de fabricação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 REGOURD, M. & GUINIER, A. *The crystal chemistry of the constituents of portland cement clinker*. In: *International Congress on the Chemistry of Cement, 6th*. Moscow, vol. 1, p. 3-81, 1982.
- 2 MAKI, I. *Relationship of processing parameters to clinker properties; influence of minor components*. In: *International Congress on the Chemistry of Cement, 8th*. Rio de Janeiro, vol. 1, p. 35-47, setembro 1986.
- 3 KIHARA, Y. *Estudo mineralógico de clínquer de cimento portland*. Dissertação de mestrado, IG-USP, 72p., 1973.
- 4 CHATTERJEE, A.K. *Phase composition, microstructure, quality and burning of portland cement clinkers - a review phenomenological interrelations*. *World Cement Technology, England*, 10(4): 124-35, May; (5): 165-73, Jun., 1979.
- 5 BATTAGIN, A.F. *Microestrutura do clínquer de cimento portland: um retrato fiel das suas condições de fabricação*. *Cerâmica* 32(196), p. 85-92, 1986.
- 6 VOLCONSKI, BV & SOUDAKAS, L.G. & KRAPLIA, A.F. & BERNSTEIN, L.G. *Controle de la microstructure et de l'actinté des clinkers*. In: *International Congress on the Chemistry of Cement, 7th*. Paris, I-17 a I-21, 1980.
- 7 KIHARA, Y. *A influência do carvão mineral nas características do clínquer de cimento portland*. *Cerâmica*, 31(189), p. 201-206, 1985.
- 8 ONO, Y. *Microscopical estimation of burning condition and quality of quality of clinker*. In: *International Congress on the Chemistry of Cement, 7th*. Paris, I-206 a I-211, 1980.