



BOLETIM INFORMATIVO DE MICROSCOPIA

Nº 16 MARÇO/JUNHO ANO 1988

EDITORIAL

Fruto de sugestão dos participantes dos tradicionais cursos bianuais de microscopia de clínquer da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), o Boletim Informativo de Microscopia apresenta atualmente sua imagem consolidada junto ao meio técnico especializado, decorridos 5 anos após a edição pioneira de junho de 1983.

Voltado inicialmente a problemas específicos de fabricação do clínquer portland, a maior parte dos trabalhos publicados abordava a relação entre a microestrutura do clínquer e suas condições de fabricação.

Posteriormente, sua área de abrangência foi incrementada na medida em que foram publicados trabalhos sobre microscopia das adições tais como pozolanas, microssílica, escórias, cinzas volantes, chegando à relação entre a microestrutura e o desempenho dos cimentos.

Novos campos de aplicação foram exemplificados por artigos na área de microscopia de agregados e, mais recentemente, com a publicação do trabalho sobre o uso de microscopia no estudo de cimentos para poços petrolíferos.

Esta edição, além de apresentar uma contribuição da Companhia de Cimento Portland Parafuso, mostrando um expressivo exemplo de controle rotineiro por microscopia da qualidade do clínquer e do cimento, continua sua linha evolutiva ao apresentar um trabalho sobre a determinação do teor de escória em cimentos portland comum e de alto-forno, outro sobre o uso de gesso na indústria cimenteira e, finalmente, a tradução e adaptação de um trabalho versando sobre a aplicação da microscopia no estudo dos concretos. Neste trabalho são relatados alguns casos dentre os cerca de mais de 1000 estudos que envolveram o uso da microscopia num grande laboratório americano de tecnologia nos últimos treze anos.

Esperamos que ao divulgar trabalhos dessa natureza estejamos contribuindo para sensibilizar não somente os produtores mas também os consumidores brasileiros de cimento quanto às amplas potencialidades das técnicas microscópicas como meios de obtenção de subsídios para o esclarecimento de problemas ligados à tecnologia dos cimentos e concretos.

Geol. Arnaldo Forti Battagin

SUMÁRIO

- EDITORIAL
- CONSIDERAÇÕES SOBRE A DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ESCÓRIA GRANULADA EM CIMENTO PORTLAND COMUM E DE ALTO-FORNO
- O USO DO GESSO NA INDÚSTRIA BRASILEIRA DE CIMENTO
- ANÁLISE MICROSCÓPICA DE CLÍNQUER

SÍNTSE BIBLIOGRÁFICA

- A MICROSCOPIA APLICADA NO ESTUDO DE CONCRETOS
- INFORMAÇÕES DIVERSAS
- INOVAÇÃO NO CURSO DE MICROSCOPIA
- 38^a REUNIÃO DE TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DE CIMENTO
- SIMPÓSIO PROMOVIDO PELA PANAMBRA

CONSIDERAÇÕES SOBRE A DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ESCÓRIA GRANULADA EM CIMENTO PORTLAND COMUM E DE ALTO-FORNO

R

Geól. Yushiro Kihara
Geól. Arnaldo Forti Battagin

A determinação do teor de escória no cimento constitui tema complexo em virtude dos métodos existentes apresentarem limitações quanto às características dos seus principais componentes.

Em geral, os métodos de determinação do teor de escória podem ser subdivididos em métodos químicos e métodos físicos-químicos.

Os métodos químicos baseiam-se nas características químicas do clínquer e da escória, limitando-se sua aplicação para os casos em que estão disponíveis em separado o clínquer e a escória, utilizados na fabricação do cimento. Sua aplicação, portanto, é restrita aos produtores de cimento.

O princípio do método químico convencional consiste em estabelecer um ou mais elementos-índices que possam, através de relações quantitativas no clínquer e na escória, tornar possível a determinação quantitativa da escória no cimento.

Uma variante do método químico convencional é a técnica de dissolução seletiva que consiste em tratar o cimento com solução adequada de EDTA, trietanolamina e Na_2HPO_4 . Sob condições padronizadas de pH, ocorre dissolução do clínquer, calcário e gesso, restando um resíduo constituído essencialmente de escória. Para os cimentos portland de alto-forno, isto é, cimentos com teor de escória de 35% a 70%, o método é bastante satisfatório, não necessitando o conhecimento da origem do cimento ou a disponibilidade em separado dos seus componentes. Ocorre limitação do método, contudo, nos cimentos com baixo teor de escória, caso dos cimentos portland comuns, em vista da necessidade de termos corretivos ligados à insolubilidade parcial do clínquer e solubilidade parcial da escória, condições que requerem o conhecimento da origem do cimento ou a disponibilidade em separado dos seus constituintes.

Os métodos físicos-químicos de determinação do teor de escória são mais complexos e diversificados, estando entre os mais conhecidos, as técnicas de microscopia, difratometria de raios X, análise termodifencial e o método por líquidos densos.

Os métodos por difratometria de raios X e análise termodifencial utilizam equipamentos analíticos sofisticados e necessitam de curvas de calibração específicas para cada fábrica, constituindo métodos trabalhosos e inviáveis para o controle rotineiro do teor de escória.

O método por líquidos densos, fundamentado nas diferenças de massa específica dos componentes do cimento, necessita do emprego de reagentes altamente tóxicos e onerosos, além do que a separação densimétrica não é satisfatória nas frações finas do cimento, devido principalmente a problemas de flocação.

Dentre os métodos físicos-químicos, o método microscópico é o mais simples e rápido, constituindo uma das técnicas mais utilizadas na determinação do teor de escória no cimento portland de alto-forno, sendo o único que se encontra normalizado no Brasil (NBR 5754).

A determinação microscópica do teor de escória deve ser efetuada numa fração granulométrica definida para promover uniformidade da dimensão dos grãos e permitir o conhecimento da proporção volumétrica entre os grãos de clínquer e escória, fato que pode gerar limitações ao método.

Efetivamente, os resultados normalmente são satisfatórios, porém podem ocorrer variações decorrentes:

- das diferenças de moabilidade entre o clínquer e a escória, fato que determina a concentração desta última nas frações mais grossas do cimento;
- dos resultados serem expressos em termos de escória/clínquer, devido à concentração de outras eventuais adições (calcário e gesso) nas frações finas do cimento, necessitando, posteriormente, o emprego de termos corretivos ligados aos teores reais desses componentes; e,
- da finura do cimento, principalmente no caso de moagem separada clínquer-escória.

Experiências efetuadas na Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) constataram que a fração granulométrica 37 μm a 44 μm é mais adequada para a determinação do teor de escória em relação à fração 53 μm a 63 μm , preconizada pela norma, fato que indica a necessidade de sua premente revisão. A metodologia adotada na ABCP resultante de modificações na norma, pode ser apreciada no Anexo A. Por outro lado, uma síntese dos resultados das experiências pode ser apreciada nos Quadros 1, 2 e 3.

QUADRO 1 – Resultados de microscopia nas frações 53 μm a 63 μm e 37 μm a 44 μm

Fabricante	Intervalo granulométrico		Relação clínquer/escória de acordo com o fabricante
	53 μm a 63 μm	37 μm a 44 μm	
1	55	49	52
1	59	55	53
2	54	47	43
2	44	38	43
3	77	69	69
3	76	67	69
4	23	19	–
4	26	20	–
5	60	54	54
5	58	50	52
6	57	50	51
6	58	52	51

QUADRO 2 – Comparação de resultados de determinação do teor de escória por microscopia e dissolução seletiva na fração 37 μm a 44 μm

Fabricante	Teor de escória em porcentagem	
	Microscopia (Fração 37 μm a 44 μm)	Dissolução seletiva (Fração 37 μm a 44 μm)
1	53	55
2	61	63
3	73	73
4	78	75
5	48	47
6	53	55

QUADRO 3 – Comparação de resultados entre o teor de escória corrigido por microscopia e dissolução seletiva em amostras não fracionadas

Fabricante	Teor relativo de escória (Fração 37 μm a 44 μm)	% estimada de gesso e calcário	Teor de escória corrigido (microscopia)	Teor de escória na amostra não fracionada (dissolução seletiva)
1	53	5	50	51
1	51	4	49	51
2	61	5	58	56
2	69	3	67	64
3	73	5	69	67
3	76	5	72	68
4	78	5	74	68
4	74	3	72	60
5	48	7	45	41
5	48	7	45	43
6	53	4	51	51
6	53	7	49	49
7	16	10	14	18
8	54	7	50	47
9	52	6	49	52

A análise dos resultados do Quadro 1 indica uma maior tendência da escória se concentrar nas frações mais grosseiras, decorrente da influência da diferença de moabilidade entre o clínquer e a escória. Observa-se, ainda, que o teor de escória na fração 37 μm a 44 μm se aproxima com maior frequência do teor mencionado pelo fabricante.

Por sua vez, os resultados do Quadro 2 mostram a equivalência entre os métodos microscópico e de dissolução seletiva relativos a ensaios efetuados na fração 37 μm a 44 μm .

Finalmente, os resultados do Quadro 3, relativos a ensaios de dissolução seletiva na amostra não fracionada e a ensaios microscópicos na fração 37 μm a 44 μm com correção do teor de escória pelos teores estimados de gesso e calcário mostram, de um modo geral, boa concordância entre as duas técnicas analíticas.

As maiores diferenças são observadas para os valores extremos de teor. Para os cimentos com resíduos na peneira 200 superiores a 0,5%, característica de alguns cimentos com alto teor de escória (> 60%), o método microscópico tem apresentado dispersões significativamente mais altas que o método de dissolução seletiva, caso do fabricante 4. Nos cimentos com baixo teor de escória (< 30%), o método de dissolução apresenta variações significativamente mais altas, em função da natureza do resíduo insolúvel do clínquer, caso do fabricante 7.

Em suma, o método microscópico apresenta características de simplicidade, rapidez e boa reproduibilidade. Entretanto, o seu uso não é recomendado para cimentos produzidos por moagem separada do clínquer e da escória ou quando existirem diferenças significativas de moabilidade entre o clínquer e a escória ou ainda quando da moagem muito fina do cimento, pois a representatividade da fração 37 μm a 44 μm pode ser prejudicada. Como nem sempre é possível ter conhecimento desses casos ou prever essas características, recomenda-se a utilização do método microscópico para a determinação do teor de escória nos cimentos portland comuns e o método de dissolução seletiva para os cimentos portland de alto-forno.

Em que pese o fato do método de dissolução seletiva determinar quantitativamente o teor de escória no cimento portland de alto-forno, a sua caracterização mineralógica qualitativa obrigatoriamente exigirá o uso da microscopia óptica.

ANEXO A – DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ESCÓRIA POR MICROSCOPIA (MÉTODO ABCP ADAPTADO DA NBR 5754)

1 PRINCÍPIO DO MÉTODO

Os diferentes aspectos^(*) assumidos pela escória, clínquer, calcário e gesso quando observados sob microscópio polarizador de luz transmitida possibilitam, por contagem de grãos, a determinação da proporção em volume desses componentes.

2 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA^(**)

Uma amostra representativa de cimento com aproximadamente 20 g é peneirada por via seca ou úmida entre as malhas de abertura 44 μm e 37 μm , sendo o material retido entre as peneiras acondicionado em frascos devidamente identificados.

3 PREPARAÇÃO DE LÂMINA

Distribuir pequena quantidade (2 mg, aproximadamente) de material da classe granulométrica acima referida na região central de uma lâmina de vidro, utilizando 3 a 5 gotas de álcool benzílico para a sua dispersão e homogeneização e, a seguir, recobrir com lamínula de vidro.

4 CONTAGEM MICROSCÓPICA

Fixar a lâmina no *charriot* montado sobre a platina do microscópio e submeter o preparado à luz transmitida polarizada, sob aumento médio de 150 vezes. Efetuar a contagem de 1000 grãos, diferenciando os componentes clínquer e escória, deslocando a lâmina linearmente por passos, com auxílio do *charriot*. Os grãos de calcário e gesso não são contados devido à sua grande diferença de moabilidade em relação ao clínquer e à escória, não sendo a sua distribuição na fração 37 μm a 44 μm representativa da amostra não fracionada.

5 CÁLCULO E CORREÇÃO DA CONTAGEM MICROSCÓPICA

Os resultados da contagem de clínquer e escória representam uma proporção volumétrica, que corrigida pelas massas específicas respectivas (clínquer = 3,2 g/cm³; escória = 2,9 g/cm³) fornecem a proporção em massa dos constituintes, de acordo com as seguintes expressões:

(*) Tema de artigo publicado no Boletim Informativo de Microscopia nº 11.

(**) Tema de artigo publicado no Boletim Informativo de Microscopia nº 15.

$$P_E (\%) = \frac{Ne \times 2,9}{Ne \times 2,9 + Nc \times 3,2} \times 100$$

$$P_C (\%) = \frac{Nc \times 3,2}{Nc \times 3,2 + Ne \times 2,9} \times 100,$$

O USO DO GESSO NA INDÚSTRIA BRASILEIRA DE CIMENTO

Geol. Sérgio Luiz Centurione

onde:

P_E = proporção relativa em massa de escória, em porcentagem;

P_C = proporção relativa em massa de clínquer, em porcentagem;

Nc = número de grãos de clínquer contados;

Ne = número de grãos de escória contados.

As proporções relativas de cinquer e escória somam 100% e poderão ser corrigidas levando-se em consideração os teores reais de outras adições como o calcário e o gesso desde que determinados por outras técnicas analíticas ou por informações do fabricante. As fórmulas de correção utilizadas são:

$$E (\%) = \frac{P_E \times [100 - (Ca + G)]}{100}$$

$$C (\%) = \frac{P_C \times [100 - (Ca + G)]}{100},$$

onde:

E = teor efetivo de escória no cimento, em porcentagem;

C = teor efetivo de clínquer no cimento, em porcentagem;

Ca = teor de calcário, em porcentagem:

G = teor de gesso, em porcentagem.

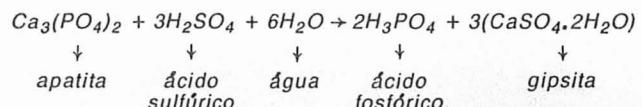
6 RESULTADOS

Os valores das porcentagens relativas de escória granulada e em qualquer devem ser expressos por números inteiros, referentes à média de 3 contagens de 1000 grãos, cujos valores individuais não devem diferir mais que 5% entre si.

O gesso – *Plaster of Paris* na língua inglesa – é resumidamente a denominação que recebe o produto da desidratação da matéria-prima (gipsita), constituído pela forma cristalina denominada de sulfato de cálcio hidratado, cuja fórmula química é $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Para a indústria cimenteira, entretanto, o gesso é uma denominação genérica atribuída às fases do sistema $\text{CaSO}_4\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sendo com esta acepção utilizada no presente trabalho. É usado com a finalidade principal de retardar a pega do cimento, sendo geralmente adicionado na proporção de 2% a 5% da massa total do aglomerante.

Quanto à origem, o gesso pode ser natural ou sintético. Na natureza está amplamente distribuído nas rochas sedimentares, muitas vezes em camadas espessas, podendo estar associado a minerais comuns como a halita, a dolomita, a calcita, o enxofre, a pirita e o quartzo. Por outro lado, o gesso artificial ou fosfogesso é obtido como subproduto da industrialização do ácido fosfórico de acordo com a reação química genérica:



Outras formas de gesso sintético utilizadas em menor escala como adição ao cimento portland e nem sempre encontradas no Brasil são o gesso de moldes, fluorgesso, organogesso, dessulfogesso, titanogesso etc.

Segundo *ABREU*², as principais ocorrências naturais de gesso no Brasil estão localizadas no Nordeste, sobretudo nos Estados de Pernambuco, Ceará, Piauí, Maranhão e Rio Grande do Norte. Este quadro de distribuição, restrito à região Nordeste, provocou, devido a fatores econômicos, a substituição do produto natural pelo gesso sintético ou fosfogesso nas regiões Sul e Sudeste do Brasil.

As principais empresas brasileiras produtoras de fosfogesso são: Quimbrasil (Rhodia), Copebrás (Gespa), Ultrafértil, Fosfértil etc., sendo que a Copebrás, associada ao grupo japonês Onoda, desenvolveu principalmente no Brasil os processos de purificação e pelitização do fosfogesso, com o objetivo de eliminar os fosfatos e fluoretos solúveis residuais, conhecidos por afetar a pega do cimento.

Em 1987, a indústria brasileira de cimento atingiu uma produção de 25.470.115 toneladas³. Admitindo-se que o gesso adicionado ao cimento portland represente de 3% a 4% do valor total de cimento produzido, estima-