

1



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND



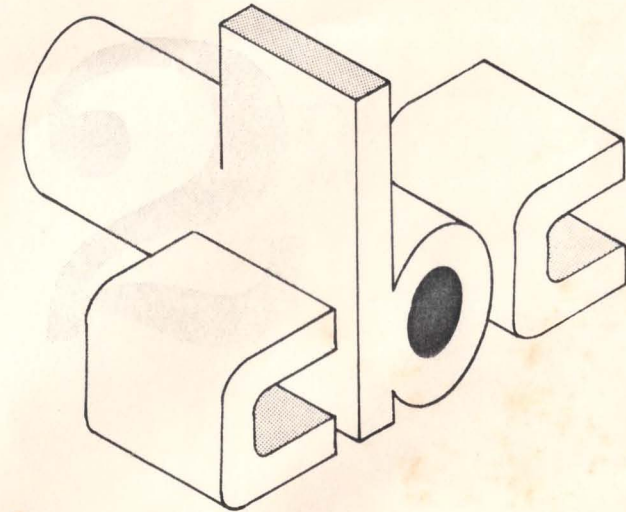
Microscopia Eletrônica de Varredura
de Clínquer de Cimento Portland



ANAIS



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO



0809173



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND

2º CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO

A MICROSCOPIA DO CLÍNQUER PORTLAND E SEUS BENEFÍCIOS TECNOLÓGICOS
MICROSCOPY OF PORTLAND CLINKER AND ITS TECHNOLOGICAL BENEFITS

Geöls. Yushiro Kihara, Arnaldo F. Battagin
Valdir A. Zampieri, Sergio L. Centurione e
Marcelo Pecchio
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND
Av. Torres de Oliveira, 76
CEP 05347 - SÃO PAULO/SP

As medidas recomendadas e realizadas não só reduziram os custos de produção, mas ainda, aliviaram o meio-ambiente.

Naturalmente, os resultados alcançáveis dependem do respectivo estado e do tipo de operação de cada instalação.

Em princípio é viável que estas medições, análises e sua avaliação sejam feitas pelo próprio pessoal da fábrica, desde que, tenha a qualificação e a experiência necessária. Entretanto, temos o receio que neste caso não serão levados à tona, os pontos fracos, portanto, não se alcançarão em cheio a meta, ou seja, a otimização das máquinas e equipamentos existentes e do método de operação em uso.

Recomenda-se, pois, que estes serviços sejam feitos por um firma neutra neste projeto.

Outrossim, é importante se fazer estas medições e análises periodicamente, por exemplo, uma vez por ano, para o controle dos resultados obtidos com as medidas tomadas e para a detecção e correção de falhas surgidas adicionalmente neste período.



OK

R E S U M O

Este trabalho procura mostrar que o estudo da microestrutura do clínquer, isto é, das relações texturais e estruturais dos seus distintos componentes mineralógicos permite obter importantes benefícios tecnológicos como o monitoramento das várias etapas de produção do clínquer e fabricação do cimento, bem como fazer previsões acerca do comportamento do produto. De fato, a farinha ao atravessar o forno rotativo transforma-se gradativamente no clínquer portland, cujos aspectos estruturais estão intimamente ligados ao processo produtivo.

Utilizando as técnicas de microscopia de luz refletida e microscopia eletrônica de varredura, através do conhecimento da dimensão, forma e distribuição dos cristais é possível estabelecer relações com a finura e homogeneização da farinha, condições de queima, influência das cinzas dos combustíveis sólidos, condições de resfriamento, bem como fazer previsões acerca do comportamento reológico e desempenho químico e mecânico após a hidratação do cimento.

A B S T R A C T

This paper shows that clinker portland microstructure study bring important technological benefits like the monitoring of cement manufacturing stages and prediction of the behaviour of finished product. In fact, raw meal travelling through the rotary kiln transforms gradually into the portland clinker whose structural features keep most of the past-history of the whole production process.

From data obtained on crystal size, shape and distribution, by means of reflected light microscopy and scanning electron microscopy, it is possible to establish relationship with the raw meal fineness and homogeneity, burning condition, influence of combustible ash, cooling rate of the clinker. It is also possible to predict the reological behaviour and the chemical and mechanical performance of cement pastes.

1 INTRODUÇÃO

Embora a constituição mineralógica do clínquer portland pouco ou nada tenha se alterado desde a sua introdução em meados do século XIX, o mesmo não pode ser dito do seu processo produtivo e dos cuidados com a qualidade.

De fato, o monitoramento do processo de fabricação e da qualidade do cimento portland vem assumindo importância crescente nos dias atuais, seja para minimizar os custos de produção, para atender as novas exigências do mercado ou, ainda, para adequá-lo aos seus diferentes usos.

Todavia, apesar dos complexos painéis de controle dos fornos modernos, alguns autores fazem uma analogia, comparando o interior dos fornos industriais às *caixas pretas* da Aviação, sendo os clínqueres as fitas magnéticas contendo as informações. Efetivamente, o clínquer ao atravessar o forno de cimento registra uma série de informações a respeito da sua história térmica. Essas informações ficam guardadas na sua microestrutura, contrariamente ao que ocorre nas indústrias siderúrgica e do vidro, cuja etapa de fusão apaga qualquer vestígio das condições a que se submeteu o produto.

Este trabalho procura mostrar que o estudo da microestrutura do clínquer, isto é, das relações texturais e estruturais dos seus distintos componentes mineralógicos permite obter importantes benefícios tecnológicos, possibilitando o acompanhamento das várias etapas de fabricação do cimento e melhor previsão de seu comportamento.

2 FABRICAÇÃO E CRISTALOQUÍMICA DO CLÍNQUER DE CIMENTO PORTLAND

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 corretivos silicosos, aluminosos ou mesmo feríferos, empregados de modo a garantir o quimismo da mistura dentro de limites específicos.

Uma vez completadas as etapas de dosagem, moagem e homogeneização das matérias-primas, tem início o processo de queima do material obtido (*farinha*), normalmente em fornos rotativos horizontais (Figura 1). A elevação gradual da temperatura promove na *farinha* uma sequência de reações características, as quais, ao final, levarão ao estabelecimento de uma mineralogia bastante particular, específica do clínquer portland (Figura 2).

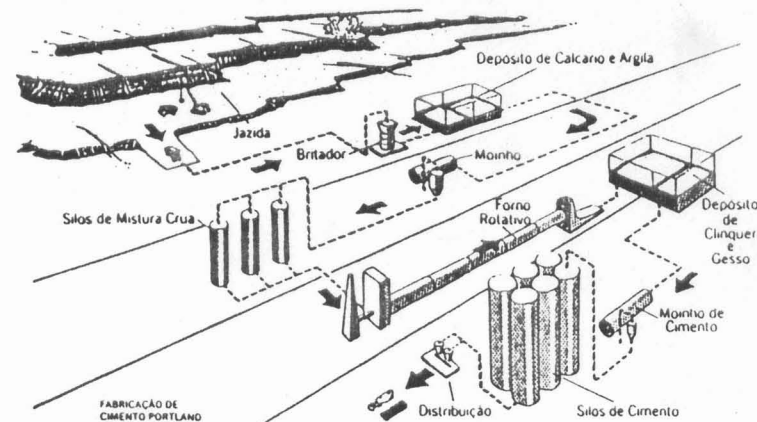


FIGURA 1 - Esquema simplificado da fabricação do cimento portland

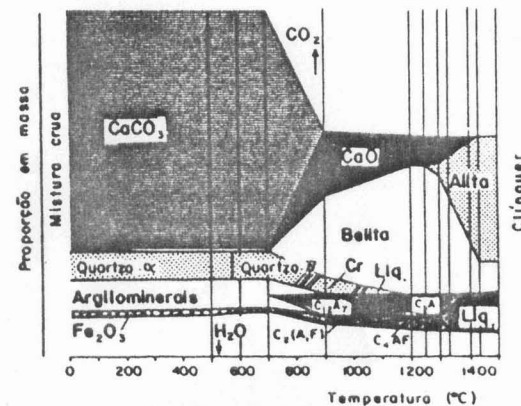


FIGURA 2 - Sequência de reações que ocorrem durante a fabricação do clínquer portland (Cf. Wolter ⁽¹⁾, 1985)

A Tabela 1 apresenta as principais fases do clínquer portland.

TABELA 1 - Fases do clínquer portland

PRINCIPAIS FASES DO CLÍNQUER	COMPOSIÇÃO*	SIMBOLOGIA**
Alita	$3CaO.SiO_2$	C_3S
Belita	$2CaO.SiO_2$	C_2S
Aluminato tricálcico	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A
Ferroaluminato tetracálcico	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_4AF

(*) Os termos puros expressam composições teóricas que de fato não ocorrem em clínqueres industriais, em função da importante participação de elementos menores (K, Na, Ti, Mg etc.).

(**) É comum, na literatura técnica cimenteira, encontrar referência a esse tipo de simplificação.

Embora uma análise descuidada pudesse sugerir tratar-se de uma mineralogia simples, estudos específicos registrados em literatura revelam para as fases constituintes do clínquer portland uma grande complexidade mineralógica. Com efeito, as quatro fases principais (alita, belita, C_3A e C_4AF) se caracterizam por composições bastante variadas, nas quais os elementos menores desempenham papel de grande importância e proporcionam, a rigor, a formação de verdadeiras soluções sólidas. A exata composição dessas fases depende não somente da constituição química e mineralógica das matérias-primas, mas também das características do tratamento térmico imposto (temperatura de queima, taxa de aquecimento, condições de resfriamento), da finura do *clm* e das próprias reações de difusão entre as fases. Aos problemas de indefinição composicional, acrescentam-se as várias e complexas transformações polimórficas que algumas dessas fases apresentam e, por fim, o fato de que a cristalização desses compostos nem sempre se processa sob condições de equilíbrio físico-químico.

Todavia, uma vez que as fases mineralógicas do clínquer portland condicionam, em última análise, o comportamento dos cimentos produzidos, grande número de pesquisadores tem dirigido seus esforços para uma melhor caracterização desses compostos. Nos Quadros 1 e 2 podem ser observadas algumas das principais características dos constituintes do clínquer de cimento portland, bem como uma síntese dos estudos desenvolvidos em compostos puros.

É interessante observar que, embora a constituição mineralógica do clínquer portland não tenha sofrido mudanças ao longo do tempo, as inovações tecnológicas incorporadas ao processo produtivo, notadamente na etapa de queima, alteraram significativamente o consumo específico de fabricação do clínquer e as próprias características dos fornos. De fato, enquanto os antigos fornos via úmida exibiam consumos energéticos da ordem de 1500 kcal/kg de clínquer produzido, observam-se nos fornos atuais operados por via seca e dotados de pré-aquecedores consumos mínimos de até 750 kcal/kg de clínquer. A introdução de pré-calcinadores possibilitou abaixar um pouco mais esse valor (730kcal/kg de clínquer), o qual todavia é ainda bastante superior ao valor teórico calculado (420 kcal/kg de clínquer)⁽²⁾.



QUADRO 1: Características mineralógicas dos silicatos cálcicos que compõem o clínquer de cimento portland

COMPOSTOS PUROS		COMPOSTOS DO CLÍNQUER PORTLAND	
FASE (IDENTIFICAÇÃO/SIST. CRISTALINO)	ESQUEMA DE TRANSFORMAÇÃO DE FASES	ESTRUTURA	
C_3S T_1 - TRIGLÍNICO T_2 - TRIGLÍNICO T_3 - TRIGLÍNICO M_1 - MONOCLÍNICO M_2 - MONOCLÍNICO M_3 - MONOCLÍNICO R - TRIGONAL	<p>620°C 920°C 980°C 990°C 1060°C 1070°C</p> <p>$T_1 \xrightarrow{920^\circ C} T_2 \xrightarrow{980^\circ C} T_3$</p> <p>$M_1 \xrightarrow{990^\circ C} M_2 \xrightarrow{1060^\circ C} M_3 \xrightarrow{1070^\circ C} R$</p> <p>MAKI e CHROMY (3)</p>	<p>A estrutura geral de todas as fases polimórficas do C_3S é definida por tetraedros independentes de SiO_4 (neossilicatos), unidos pelos íons cálcio intersticiais.</p> <p>As transformações observadas são reversíveis, estando em jogo pequenas mudanças na estrutura e quantidades de energia pouco expressivas ("reações deslocações").</p> <p>Os cristais de alita (C_3S lapuro) dos clínqueres industriais são essencialmente monoclinos do tipo M_1 ou M_2, ou ainda uma mistura de ambos, na forma de cristais zonados, com M_1 normalmente ocupando o centro do cristal. As transformações triclinicas e trigonal da alita são raras.</p> <p>As diferentes fases polimórficas da alita nos clínqueres industriais são controladas pelas condições de queima e resfriamento e pela presença de elementos menores, particularmente pelo conteúdo de MgO. No tocante ao desempenho mecânico das duas fases mais comuns (M_1 e M_2), deve-se mencionar que a fase M_1, estabilizada pelo H_2O e favorecida por condições de queima rápida, apresenta hidratação mais lenta nas primeiras idades (até 3 dias), porém proporciona uma estrutura mais densa e resistência mecânica mais altas a longas idades.</p>	<p>Os cristais de alita (C_3S lapuro) dos clínqueres industriais são essencialmente monoclinos do tipo M_1 ou M_2, ou ainda uma mistura de ambos, na forma de cristais zonados, com M_1 normalmente ocupando o centro do cristal. As transformações triclinicas e trigonal da alita são raras.</p> <p>As diferentes fases polimórficas da alita nos clínqueres industriais são controladas pelas condições de queima e resfriamento e pela presença de elementos menores, particularmente pelo conteúdo de MgO. No tocante ao desempenho mecânico das duas fases mais comuns (M_1 e M_2), deve-se mencionar que a fase M_1, estabilizada pelo H_2O e favorecida por condições de queima rápida, apresenta hidratação mais lenta nas primeiras idades (até 3 dias), porém proporciona uma estrutura mais densa e resistência mecânica mais altas a longas idades.</p>
C_2S α - TRIGONAL α^H - ORTORÔMBOICO - BREDIGITA α^L - ORTORÔMBOICO β - MONOCLÍNICO - LARSENITA γ - ORTORÔMBOICO - SELAMENITA	<p>1420-1300°C 1120-25°C 720-25°C 530-400°C</p> <p>$\alpha \xrightarrow{1420-1300^\circ C} \alpha^H \xrightarrow{1120-25^\circ C} \alpha^L \xrightarrow{720-25^\circ C} \beta \xrightarrow{530-400^\circ C} \gamma$</p> <p>BARNES et alii (4)</p>	<p>A belita (C_2S lapuro) dos clínqueres industriais corresponde normalmente a um β - C_2S de retículo ligeiramente modificado pela incorporação dos elementos menores. De uma maneira geral, a medida que o resfriamento se processa, a forma α de mais alta temperatura passa a α^L, estabilizando-se finalmente na forma β. Do ponto de vista da hidratação, são tidas como mais reativas.</p> <p>Na prática industrial, a transformação do β - C_2S para a forma γ é um fenômeno raro e traz consequências danosas à qualidade do clínquer. O γ - C_2S, além de ser um composto de baixa reatividade hidráulica, provoca, em função do aumento de volume (13%) decorrente de sua formação, a pulverização dos nódulos de clínquer.</p>	<p>A belita (C_2S lapuro) dos clínqueres industriais corresponde normalmente a um β - C_2S de retículo ligeiramente modificado pela incorporação dos elementos menores. De uma maneira geral, a medida que o resfriamento se processa, a forma α de mais alta temperatura passa a α^L, estabilizando-se finalmente na forma β. Do ponto de vista da hidratação, são tidas como mais reativas.</p> <p>Na prática industrial, a transformação do β - C_2S para a forma γ é um fenômeno raro e traz consequências danosas à qualidade do clínquer. O γ - C_2S, além de ser um composto de baixa reatividade hidráulica, provoca, em função do aumento de volume (13%) decorrente de sua formação, a pulverização dos nódulos de clínquer.</p>

QUADRO 2: Características mineralógicas do aluminato e ferroaluminato cálcico, Cao e MgO do clínquer de cimento portland

COMPOSTOS PUROS			COMPOSTOS DO CLÍNQUER PORTLAND	
FASE	POLIMORFISMO (IDENTIFICAÇÃO/ELI, CRISTALINO)	ESQUEMA DE TRANSFORMAÇÃO DE FASES	ESTRUTURA	
C ₃ A	- CÚBICO		Os cristais de C ₃ A adquirem como estrutura básica o arranjo de seis tetraedros de AlO ₄ , os quais se unem de forma a constituir um anel (Al ₆ O ₁₈). Os vazios deixados entre os anéis são ocupados pelos íons cálcio. Em cada célula unitária contém-se 80 vazios possíveis, dos quais apenas 72 são preenchidos pelo cálcio, restando, dessa forma, 8 espaços livres para a ação de outros íons.	No clínquer portland, o aluminato tricálcico pode se apresentar sob a forma cúbica, ortorrômbica ou algumas vezes, monoclinica. Duas fases podem coexistir: cúbica + ortorrômbica e ortorrômbica + monoclinica. As distintas fases geradas são condicionadas pelo conteúdo e tipo dos elementos menores incorporados e pelas condições de resfriamento do clínquer.
Alcali	- MONOCLÍNICO		Embora o C ₃ A puro não apresente variações polimórficas com a temperatura, a incorporação de elementos menores em seu retículo, notadamente os alcalis, pode promover expressivas mudanças estruturais e também de simetria.	No tocante à reatividade dessas fases, a maioria dos autores sustenta a tese de que a forma cúbica é mais reativa que as formas ortorrômbica e monoclinica, exibindo estas últimas reatividade similar.
C ₃ A	- ORTORRÔMBICO			
C ₄ AF	- ORTORRÔMBICO - MONOCLÍNICO		A estrutura do membro ferrítico extremo (C ₄ F) constitui-se de camadas de octaedros (FeO ₆) dispostas perpendicularmente ao eixo "b" do cristal, intercaladas por cadeias simples de tetraedros (FeO ₄). Os tetraedros da cadeia compartilham dois oxigênios com as camadas octaédricas que o cercam e os dois restantes com os tetraedros anterior e posterior da cadeia. Visto que os octaedros e tetraedros unem-se exclusivamente por seus vértices, grande parte dos vazios são gerados na estrutura, os quais servem para acomodar os íons cálcio.	A fase ferroaluminática do clínquer tem sido normalmente considerada como C ₄ AF, muito embora não se possa afirmar que este composto não ocorra necessariamente com esta composição. Estudos realizados na literatura demonstram que a composição desta fase varia entre C ₄ A _{0,33} F _{0,67} e C ₄ A _{0,33} F _{0,67} , sendo a composição média mais freqüente representada pelo C ₄ AF.
CaO	- CÚBICO			
MgO	- CÚBICO - PRISMATÓ			

3 PARÂMETROS MINERALÓGICOS E TECNOLÓGICOS DOS COMPONENTES DO CLÍNQUER PORTLAND

Para o estudo da microestrutura do clínquer e sua relação com os parâmetros de fabricação e qualidade do cimento empregaram-se, neste trabalho, as técnicas de microscopia óptica de luz refletida (MLR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Sucintamente, a MLR pode ser aplicada em seções polidas preparadas a partir da colocação de alguns grãos de clínquer em formas contendo mistura adequada de resinas plásticas e catalisadores, as quais após endurecimento são submetidas a processos de lixamento e polimento.

Em decorrência dos componentes do clínquer apresentarem aproximadamente o mesmo poder refletor, fato que dificulta seu reconhecimento, as seções polidas devem ser submetidas a rápido ataque com diversos reagentes como H₂O, NH₄Cl, HCl, HNO₃ etc., diluídos em solução aquosa ou alcoólica, permitindo, assim, a obtenção do contraste desejado entre as diferentes fases.

Já as técnicas de preparação das amostras para observação por MEV com sistema na fragmentação do clínquer, sua disposição em porta-amostras de alumínio ou cobre e metalização com fina película de carbono ou ouro, por evaporação a vácuo sob alta tensão. Esse procedimento visa melhorar a condutividade elétrica da superfície das amostras, evitando a geração de cargas eletrostáticas prejudiciais à qualidade da imagem, bem como aumentar a condutividade térmica, facilitando a dissipação do calor gerado pelo bombardeamento eletrônico.

A seguir, encontram-se relatadas as principais feições microscópicas dos distintos componentes do clínquer e suas relações com as condições de fabricação e algumas propriedades dos cimentos.

3.1 A Alita

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 de C₃S (abreviação de Ca₃SiO₅) com proporções variadas de elementos menores (Al, Mg, Fe, Na, K, Cr, Ti, Mn e P) (Quadro 2).

O modo de ocorrência mais freqüente da alita é sob a forma de cristais idiomórficos tabulares compactos (Foto 1) que, em seções transversais, são pseudo-hexagonais (Foto 2).

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 (6, 7, 8). Apresenta-se na sequência as principais feições microscópicas dos cristais de alita e suas correlações com o processo de fabricação e qualidade do cimento.

- Teor e Distribuição

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

O teor de alita no clínquer é diretamente proporcional ao Fator de Saturação de Cal (FSC) empregado. De um modo geral, o aumento na proporção de alita implica em maiores resistências mecânicas do cimento, situando-se o teor ótimo próximo de 65% (7).

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 na forma de cristais bem desenvolvidos e justapostos, indicam origem a partir dos grãos grosseiros formados em condições de queima mais energéticas. Feições texturais de homogeneização ou de moagem insatisfatória, em condições longas de queima, resultam na perda da qualidade do cimento, manifestada pela queda nas resistências mecânicas, às vezes acompanhada de fenômenos expansivos. Essas expansões são decorrentes da cal livre associada, que pode atingir teores de até 4%, correspondendo a mais de 16% de alita potencial não formada no clínquer.

- 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.

- Dimensão dos Cristais

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

De modo geral, quando as farinhas apresentam boa aptidão à clínquerização, em condições rápidas de queima, 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 energéticas de queima, resultando na formação de cristais bem desenvolvidos, caracterizando o processo de crescimento cristalino.

Cristais pequenos ($<15\mu\text{m}$) e mal formados (xenomórficos), decorrentes de condições de queima insuficientes, evidenciam reações incompletas de clínquerização (Foto 3).

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, demonstraram 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 kWh/t. Admite-se que as melhores resistências são obtidas nos clínqueres com alita entre $35\mu\text{m}$ e $45\mu\text{m}$ (in 8).

- Estabilidade dos Cristais

Em condições lentas de resfriamento, 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 secundárias.

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 lentas de resfriamento 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 3,0 a 5,0 MPa aos 28 dias⁽⁹⁾.

- 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 lenta de queima 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, os zoneamentos são observados em cristais bem desenvolvidos ($>50\mu\text{m}$);
- **inclusões** - os cristais de alita podem apresentar diferentes tipos de inclusões (Foto 7) como 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 inclusões frequentes 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)⁽¹⁰⁾. Essas estruturas tornaram-se mais frequentes nos clínqueres nacionais, principalmente a partir de 1979 com a utilização de combustível sólido (carvão);
- **geminções** - constituem um tipo especial de imperfeição estrutural dos cristais, decorrente de transformações polimórficas da alita. O processo de formação ainda não é bem conhecido. As geminções são pouco frequentes nos cristais de alita, sendo mais comuns nas fases sintéticas puras, sem elementos menores; e,
- **fissuramentos** - os cristais de alita podem apresentar microfissuras quando submetidos a um resfriamento rápido. A presença de microfissuras, associada a dimensões pequenas dos cristais, são características favoráveis à moabilidade do clínquer, podendo atuar no aumento da produtividade dos moinhos industriais.

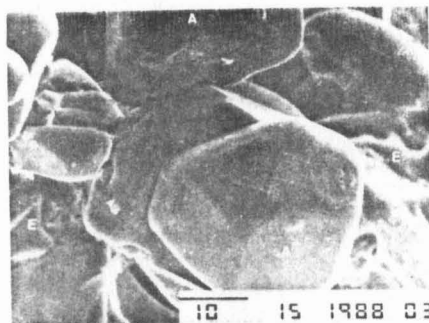


FOTO 1: Constituintes do clínquer de cimento portland, observados por microscopia de varredura, representados por cristais idiomórficos tabulares compactos de alita (A), arredondados de belita (B) e ferrito cálcico (E).

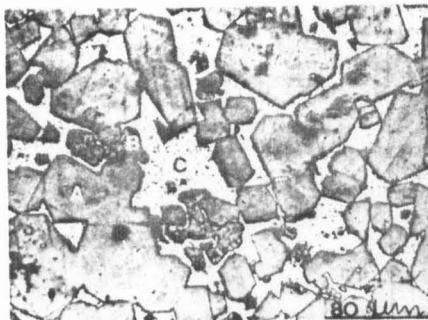


FOTO 2: Cristais de alita (A) idiomórficos, pseudo-hexagonais observados ao microscópio de luz refletida (B = belita, K = CaO livre e C = fase intersticial).



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

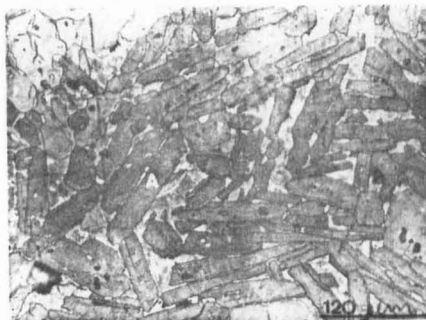


FOTO 4: Cristais de alita alongados (A). Microscopia de luz refletida.

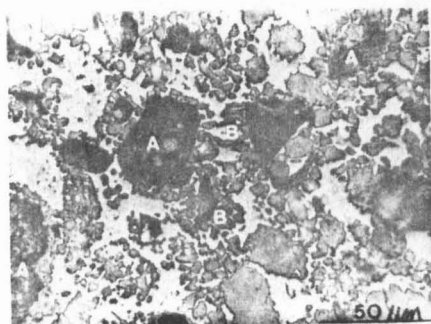


FOTO 5: Cristais de alita (A) decompostos com belita secundária (B) nas bordas. Microscopia de luz refletida.

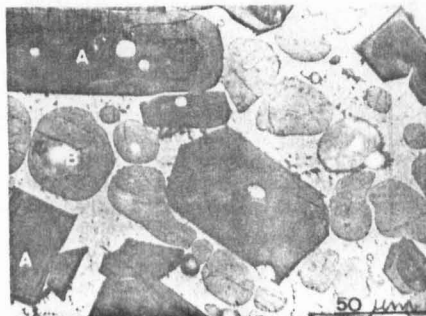


FOTO 6: Cristais de alita (A) idiomórficos, desenvolvidos e zonados, com belita (B) arredondada. Microscopia de luz refletida.

- 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 triclinica)⁽¹¹⁾.

3.2 A Belita

O silicato bicálcico, juntamente com o silicato tricálcico, são os principais responsáveis pela evolução da resistência mecânica dos cimentos portland, em particular a médias e longas idades. Embora ocorra em proporção via de regra menos expressiva que o C_3S , média de 20% em massa, e revele uma taxa de hidratação mais lenta, a contribuição do C_2S não pode ser negligenciada.

Nos clínqueres portland industriais o silicato bicálcico é propriamente designado de belita, termo este que representa um silicato bicálcico impuro no qual os elementos menores do (Al, Fe, Mg, Na, K, S, P, Ti etc.) desempenham importante participação, formando, assim, uma solução sólida (Quadro 2).

O teor, a distribuição, a morfologia, as dimensões, a estabilidade e as feições estruturais dos cristais de belita bem como suas formas polimórficas são fatores de grande importância no estudo microscópico de luz refletida. Através dessas observações, pode-se investigar problemas de moagem de grãos silicosos, homogeneização do cru, condições de queima e resfriamento, assimilação de cinzas de combustíveis sólidos, entre outros. A seguir são comentadas as principais feições microscópicas dos cristais de belita e suas correlações com o processo de fabricação e qualidade do cimento.

- Teor e Distribuição

As condições de preparação da farinha (moagem e homogeneização) condicionam o teor e a distribuição dos cristais de belita no clínquer. Grãos grosseiros de quartzo ($>44\mu m$) na farinha originam zonas regulares de cristais de belita que se consolidam em áreas pobres em fase líquida, apresentando normalmente poros centrais (Foto 9) que são atribuídos à migração da sílica do interior para a periferia do grão. A presença de grãos feldspáticos grosseiros ($>63\mu m$) também origina zonas regulares de belita, porém com presença de grande quantidade de fase intersticial, muitas vezes contendo álcali- C_3A ⁽¹²⁾. Zonas amplas de belita e alita (Foto 10) constituem a evidência mais nítida de deficiência na homogeneização da farinha, seja por segregação densimétrica, seja pela homogeneização ineficiente propriamente dita.

A dosagem química afeta principalmente o teor de belita, sendo o FSC inversamente e o MS diretamente proporcionais aos teores de belita, em condições normais de fabricação⁽¹³⁾.

- Morfologia dos Cristais

A forma dos cristais de belita é um reflexo das condições de primeiro resfriamento do clínquer (região entre a temperatura máxima e a saída do forno). A belita digitada é decorrente de condições lentas de primeiro resfriamento ao passo que a forma arredondada (Fotos 1 e 6) caracteriza um primeiro resfriamento normal. A forma intermediária (belita em início de digitação) decorre de um primeiro resfriamento normal a lento.

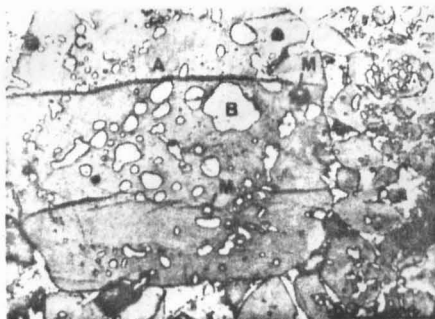


FOTO 7: Cristais de alita (A) com inclusões de belita (B), periclásio (M) e fase intersticial (C). Microscopia de luz refletida.

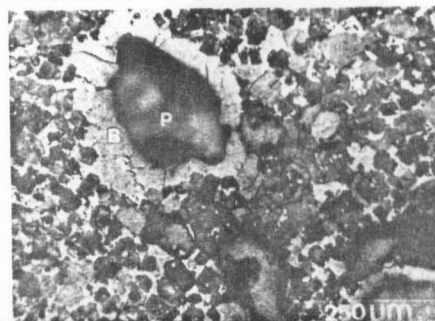


FOTO 9: Aspecto mostrando zona de belita (B) com poro central (P) característica de grão grosseiro de quartzo na farinha. Microscopia de luz refletida.

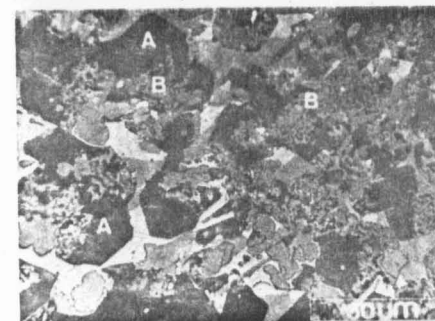


FOTO 11: Cristais de belita (B) secundários originados pela decomposição de alita (A) sob condições redutoras. Microscopia de luz refletida.



FOTO 8: Cristais de alita (A) com exsoluções (X) de belita e ferrito cálcico, observados por microscopia eletrônica de varredura.

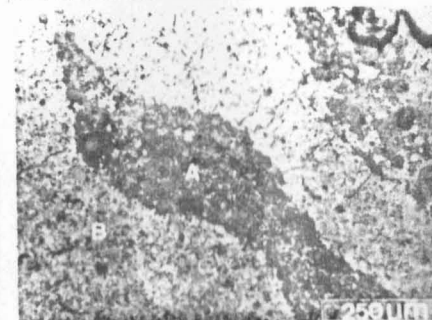


FOTO 10: Amplas zonas de belita (B) e alita (A) caracterizando problemas de homogeneização do cru. Microscopia de luz refletida.

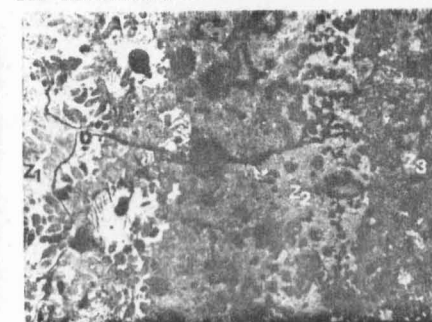


FOTO 12: Aspecto de uma cinza assimilada pelo clínquer, onde Z₁ representa a zona interna, constituída por material vítreo e cristais de gehlenita; Z₂ (zona intermediária) formada quase que exclusivamente de cristais de belita; e, Z₃ composta pela mineralogia normal do clínquer portland. Microscopia de luz refletida.

- Outras Formas de Ocorrência

A existência de belita secundária (em forma de rosários nos cristais de alita - Foto 5), oriunda da decomposição desses cristais, caracteriza um primeiro resfriamento lento ou desestabilização do silicato tricálcico por álcalis e íons ferrosos. Se esta belita secundária apresenta-se pseudomórfica e digitada (Foto 11) indica queima em condições redutoras. A belita que ocorre sob condições redutoras pode-se apresentar também sob formas laminares que se orientam em três direções no interior de cristais de alita (Foto 8).

A assimilação pelo clínquer de cinzas de combustíveis sólidos muitas vezes dá origem a um zoneamento que apresenta uma primeira zona central, constituída por um material vítreo com pequenos cristais de gehlenita, uma segunda região intermediária, constituída principalmente por cristais de belita, sendo alguns alongados, e uma terceira zona mais externa, caracterizada pela mineralogia comum do clínquer portland (Foto 12).

Finalmente, o crescimento desordenado dos cristais de alita ou a má distribuição dos componentes químicos durante o processo de clínquerização conduzem à origem de inclusões belíticas na alita (Foto 7).

- Feições Estruturais nos Cristais

Os cristais de belita podem apresentar-se geminados ou não, sendo estas feições normalmente relacionadas às fases polimórficas da belita. Cristais que não apresentam estruturas visíveis indicam que não houve nenhuma transformação durante o resfriamento. Esta belita sem estruturas visíveis é, segundo alguns autores, indicativa da forma α , sendo resultante de um resfriamento rápido⁽¹⁴⁾. O *estriamento* (geminção) dos cristais de belita (Foto 13) seria característico das formas de mais baixa temperatura (β ou γ).

A belita γ pode ser distinguida pela sua menor reflexão, porém a transformação $\beta + \gamma$ quase nunca ocorre devido à ação estabilizadora de elementos menores. Em clínqueres que apresentam localmente excesso de sílica ou magnésio e, sob condições muito lentas de resfriamento, a transformação β em γ pode ocorrer, provocando a desagregação do clínquer, tornando-o pulverulento⁽¹⁴⁾.

As formas α e α' são consideradas por alguns autores como mais reativas que a β , sendo este o princípio dos cimentos belíticos.

- Outras Características

A análise da belita através da microscopia de luz transmitida pode ainda trazer valiosas informações a respeito das condições de fabricação e qualidade do cimento. Segundo o método de ONO, a observação de cristais bem desenvolvidos de belita (25-40 μ m) caracterizam tempo longo de clínquerização, e a coloração mais clara dos cristais de belita sugerem um primeiro resfriamento mais rápido (formas α e α') e, conseqüentemente, os cimentos tendem a alcançar resistências mecânicas aos 28 dias mais elevadas do que aqueles que apresentam belitas de coloração mais escura⁽¹⁵⁾.

- Cimentos Belíticos

O cimento belítico é um aglomerante hidráulico onde a belita toma o lugar da alita como constituinte principal (aproximadamente 50Z).

A experiência mostra que a taxa de resfriamento é o fator mais importante para a atividade hidráulica da belita, sendo necessárias condições como uma taxa de resfriamento de 1000°C/min no intervalo de temperatura de 1300 a

900°C⁽¹⁶⁾ para se obter belitas reativas (α e α') e, conseqüentemente, um clínquer belítico ativo com resistência inicial satisfatória e resistência aos 28 dias muito boa. Normalmente a fase α é estabilizada pelo Na₂O e a α' , pelo K₂O.

Esses cimentos belíticos são de baixo consumo específico de calor, permitindo a utilização de calcário ou marga com conteúdos mais baixos de CaCO₃ que os necessários para a fabricação do cimento portland. MILLER e colaboradores⁽¹⁷⁾ determinaram, em seus experimentos, valores de resistência mecânica à compressão de cimentos belíticos variando de 16 a 22MPa aos 3 dias e, de 50 a 60MPa, aos 28 dias.

3.3 A Fase Intersticial

Atribui-se normalmente a denominação de *fase intersticial* ao material que preenche os espaços entre os cristais de alita e belita do clínquer portland, constituído basicamente de aluminatos e ferroaluminatos cálcicos.

Embora, relativamente aos silicatos cálcicos, a fase intersticial ocorra em proporção bem inferior (da ordem de 15-20% do clínquer), a sua presença é fundamental. De fato, durante as reações de clínquerização os óxidos de ferro e alumínio comportam-se como *óxidos fundentes*, facilitando as reações de clínquerização e reduzindo sensivelmente a temperatura necessária para a produção do clínquer portland. O teor e a composição da fase intersticial são também fatores de grande relevância para o processo de granulação do clínquer e para a estabilidade e desenvolvimento de colagens protetoras do revestimento refratário do forno.

Quando cristalizada, resultante de uma taxa lenta de resfriamento, distinguem-se na fase intersticial duas formas cristalinas: o ferroaluminato tetracálcico (C₄AF) e o aluminato tricálcico (C₃A), esta última de grande importância na definição do tempo de *pega* e nas resistências iniciais dos cimentos. O teor de C₃A constitui, por outro lado, um aspecto importante quando se exigem cimentos resistentes a sulfatos, cimentos de alta resistência inicial ou com baixo calor de hidratação.

De forma similar ao observado para os silicatos cálcicos, constata-se que a reatividade e a microtextura da fase intersticial são também influenciadas pelas características do processo de fabricação, em particular pela velocidade do segundo resfriamento (processado no resfriador industrial).

Ao deixarem o forno, os nódulos de clínquer exibem normalmente temperaturas próximas à temperatura de *solidificação* da fase intersticial (1200-1300°C). Quando a zona de resfriamento do forno é curta, o clínquer chega ao resfriador industrial ainda muito quente e a fase intersticial vai se cristalizar somente nesta segunda etapa do resfriamento. Entretanto, se ainda dentro do forno o clínquer for resfriado a uma temperatura abaixo de 1200-1300°C, a fase intersticial poderá se cristalizar antes mesmo de atingir o resfriador industrial.

Embora não seja possível determinar com precisão onde de fato ocorreu a cristalização da fase intersticial, pode-se, através dos ensaios microscópicos, avaliar a velocidade desse resfriamento. Assim, se o resfriamento for lento ($\approx 10^\circ\text{C}/\text{min}$), os cristais de C₃A e C₄AF dispõem de tempo para se individualizarem e se desenvolverem, formando a chamada *fase cristalizada* (Foto 15).

Se ao contrário, o resfriamento for rápido ($>30^\circ\text{C}/\text{min}$), a fase intersticial apresentará uma *textura vítrea (microcristalina)*, onde mesmo com o

auxílio do microscópio óptico não é possível discriminar os cristais de C₃A e C₄AF. Apesar da *textura vítrea*, a difratometria de raios X mostra que mesmo neste caso a fase intersticial não se apresenta inteiramente no estado vítreo, como sugere a expressão, mas apenas com um menor grau de cristalização (Fotos 2 e 16).

A reatividade do C₃A depende expressivamente do seu *grau de cristalização* e da incorporação de elementos menores em sua estrutura. De uma maneira geral, admite-se que, em igualdade de condições, o C₃A melhor cristalizado se já mais reativo que aquele obtido sob condições rápidas de segundo resfriamento (C₃A microcristalino). Dessa forma, verifica-se que, sob condições padronizadas, a evolução de resistência mecânica nas primeiras idades é maior naqueles cimentos que exibem C₃A bem cristalizado.

Embora o C₃A puro não apresente variações polimórficas com a temperatura, a incorporação de elementos menores em seu retículo, notadamente os álcalis, pode promover expressivas mudanças estruturais e de reatividade (Quadro 3). Ao microscópio óptico, o C₃A alcalino (ortorrômbico ou monoclinico) é facilmente distinguido da fase cúbica (sem álcalis), uma vez que exibe hábito prismático característico (Foto 17).

No tocante à reatividade dessas fases, a maioria dos autores sustenta a tese de que a forma cúbica é mais reativa que as formas ortorrômbica e monoclinica, exibindo estas últimas reatividades similares. De fato, expostos a ataque sulfático, um cimento com 16% de C₃A ortorrômbico mostrou uma expansão comparável a outro com apenas 7% de C₃A cúbico⁽²⁾. Ressalta-se, por outro lado, que o C₃A alcalino tende a favorecer os problemas de empelotamento dos cimentos nos silos industriais ou já ensacados.

Por se tratar do composto de maior reatividade e de mais alto calor de hidratação (207 cal/g)⁽²⁾ do clínquer portland e, ainda, por condicionar a durabilidade das peças e estruturas de concreto expostas a meios agressivos (águas sulfatadas), o teor de C₃A é freqüentemente mencionado nas normas de cimento portland. Dessa forma, nos cimentos de alta resistência inicial (ARI) empregam-se normalmente teores mais elevados de C₃A (8-14%), enquanto nos cimentos de alta resistência a sulfatos (ARS), o teor dessa fase não deve exceder 5%.

A fase ferroaluminática do clínquer, denominada de brownmillerita, tem sido normalmente considerada como C₄AF, muito embora nos clínqueres industriais este composto não ocorra necessariamente com essa composição (Ca₂FeAl₂O₅). Nos estudos apresentados por CHATTERJEE⁽⁷⁾ observa-se que a composição dessa fase varia entre C₆AF₂ e C₆A₂F, sendo a composição média e mais freqüente representada por um C₄AF impuro. Ao microscópio óptico, o C₄AF é, dentre as fases mais comuns, aquela de maior poder refletor (Fotos 15 e 17). No microscópio eletrônico de varredura, por outro lado, a sua estrutura assemelha-se a uma *col-méia* (Foto 18). Em alguns cimentos especiais, onde se requer um menor calor de hidratação e uma taxa de hidratação menos acentuada (cimentos classe G), a fase intersticial pode se constituir quase que exclusivamente de C₄AF. Já o cimento branco é isento de C₄AF, uma vez que o óxido de ferro contribui para o escurecimento do clínquer.

Com base no exposto verifica-se que a análise microscópica da fase intersticial possibilita não somente quantificar os teores de C₃A e C₄AF do clínquer, mas também avaliar as condições do segundo resfriamento (resfriador industrial), verificar a incorporação ou não de álcalis pelo C₃A e, ainda, obter uma melhor previsão para a reatividade dessa fase.

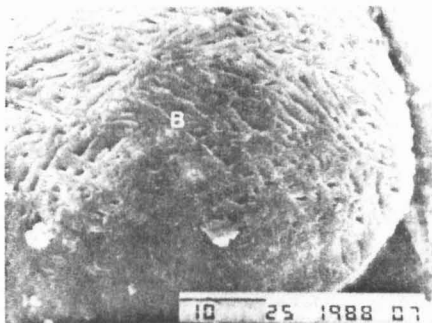


FOTO 13: Cristal de belita (B) apresentando geminações cruzadas, características da forma B. Microscopia eletrônica de varredura.

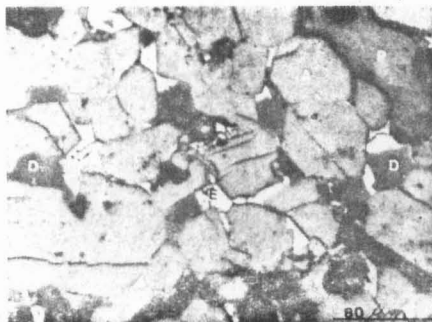


FOTO 15: Aspecto do clínquer portland observado ao microscópio óptico de luz refletida, destacando a cristalização da fase intersticial, com perfeita individualização do C_3A (D) e do C_4AF (E). A = Alita; P = Poros



FOTO 17: Fotomicrografia obtida ao microscópio óptico de luz refletida mostrando o hábito prismático típico dos cristais de álcali-aluminato (D). E = C_4AF . S = silicatos cálcicos (alita + belita)

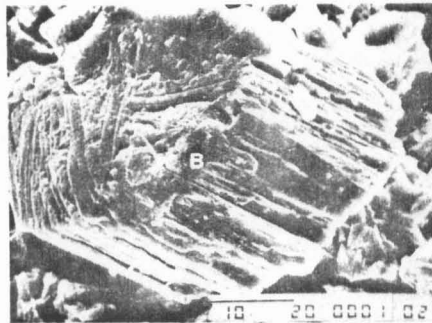


FOTO 14: Feição de um cristal de C_2S (B), observando-se a forma prismática fibrosa. Microscopia eletrônica de varredura.

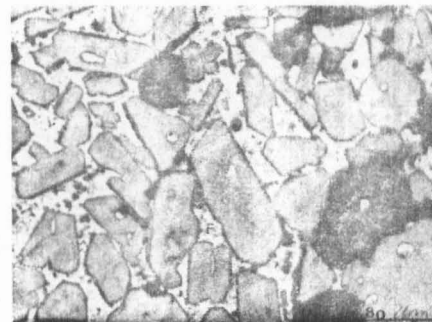


FOTO 16: Aspecto típico da fase intersticial vítrea (F), obtida sob condições rápidas de 20 resfriamento (resfriador industrial). Notar a não individualização dos cristais de C_3A e C_4AF . A = alita; P = Poros. Microscopia de luz refletida.

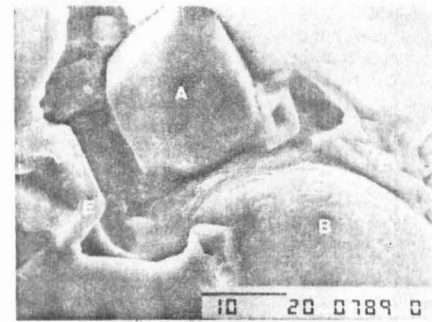


FOTO 18: Arranjo típico dos cristais de C_4AF (E) observados ao microscópio eletrônico de varredura, na modalidade de elétrons secundários. Notar, também, cristais de alita (A) e belita (B).

3.4 A Cal Livre (CaO)

Apesar de se apresentar em baixa frequência em relação aos silicatos e aluminatos cálcicos, a cal livre assume grande importância na etapa de produção do clínquer portland, servindo como parâmetro para o controle das condições de queima. Em teores elevados (>3%), a cal livre afeta negativamente a evolução das resistências mecânicas, aumenta o calor de hidratação do cimento, diminui a resistência química do concreto e, principalmente, pode causar sérios problemas de expansibilidade. De fato, a conversão desses cristais em portlandita ($Ca(OH)_2$) é acompanhada de um aumento de volume de aproximadamente 97,6%.

Embora indesejável sob alguns aspectos, a cal livre apresenta, paradoxalmente, repercussões positivas na moabilidade do cimento, constituindo-se, ainda, um ativador para as pozolanas e escórias de alto-forno.

Originalmente, os cristais de cal livre são incolores a amarelados, mas geralmente aparecem sob microscópio óptico com coloração preta em vista da formação superficial de hidróxido de cálcio (Foto 19). Efetivamente, no clínquer recém-produzido, a cal livre está inteiramente sob a forma de CaO , porém no cimento já moído, uma considerável parcela pode estar hidratada sob a forma de $Ca(OH)_2$ (Foto 20).

A cal livre pode ser classificada quanto à origem em primária e secundária. É considerada primária quando resultante de uma combinação incompleta dos constituintes das matérias-primas (calcário e argila), qualquer que seja a razão. Por outro lado, denomina-se cal livre secundária aquela resultante da decomposição dos cristais de C_3S , seja em função de condições lentas de resfriamento (realizado ainda dentro do forno), seja decorrente de sua desestabilização por elementos menores como os álcalis, ferro bivalente, etc.

As principais causas da ocorrência de cal livre primária no clínquer são: queima insuficiente (tempo curto e/ou temperatura baixa de clínquerização), homogeneização insatisfatória, moagem inadequada do componente calcário da farinha e indiretamente dos grãos silicosos grosseiros que não foram assimilados pelas reações de clínquerização e, por fim, dosagem elevada de cal na mistura crua (alto fator de saturação de cal) (18).

Microscopicamente, condições de queima insuficiente, isto é, tempo curto ou temperatura baixa de clínquerização são caracterizadas na estrutura do clínquer pela presença de grandes zonas de cal livre (em média maiores que 1000µm), separadas por grandes regiões de massas silicáticas indistintas, eventualmente com cristais de C_2S e cristais de C_3S mal formados e pouco desenvolvidos (Foto 21).

Homogeneização insatisfatória é identificada por grandes zonas de cal livre interligadas e pouco definidas, associadas a cristais de C_3S e separadas de grandes regiões de C_2S (Foto 22).

Problemas de moagem de grãos calcários são detectados pela presença de zonas bem definidas de cal livre (em média 200 a 400µm) com a forma do grão original de calcário (Foto 23). Os cristais apresentam dimensão média entre 10 e 20µm. Os grãos grosseiros de calcário não reagem completamente e dessa assimilação incompleta resultam estruturas reliquias sob a forma de agrupamento de cristais de CaO livre, em vista de baixa mobilidade dos íons cálcio.

Segundo FUNDAL (12), partículas calcárias de até 125µm são assimiladas, porém partículas maiores gerariam zonas de cal livre. Já HEILMANN (19) admite até 5% de partículas maiores que 150µm sem que ocorram problemas de fabricação. A cal livre pode aparecer indiretamente no clínquer por problemas de moagem

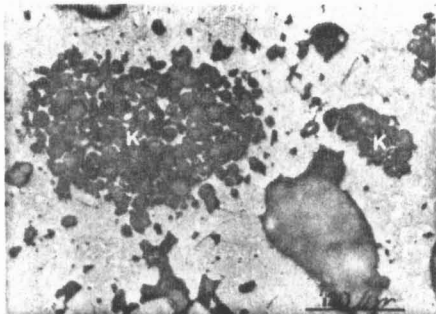


FOTO 19: Aspecto típico de cristais arredondados de cal livre (K), com coloração escura, observados por microscopia de luz refletida. Ataque: água destilada.



FOTO 20: Aspecto sob microscópio eletrônico de varredura de cristais de cal livre (K), já parcialmente hidratados. A morfologia arredondada é substituída por formas em *couve-flor*, indicando processo expansivo. Observa-se cristal de C_3S (A).

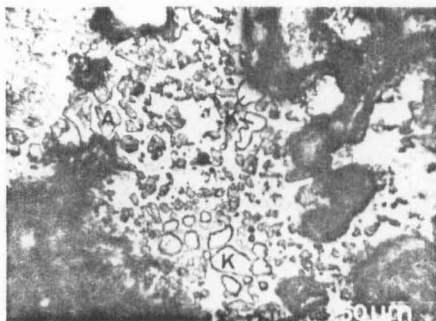


FOTO 21: Cal livre decorrente de condições de queima insuficiente em clínquer experimental de laboratório. Ataque: água destilada. C_3S (A); Cal livre (K). Microscopia de luz refletida.

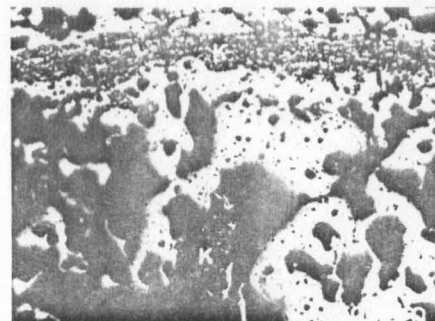


FOTO 22: Condições inadequadas de homogeneização da farinha ocasionam o aparecimento de zonas alongadas e milimétricas de cal livre (K). Ataque: água destilada. Microscopia de luz refletida.

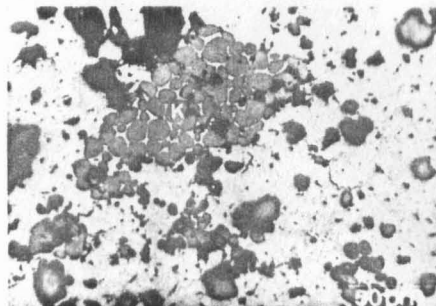


FOTO 23: Zona de cal livre, com a forma original do grão de calcário, indicando deficiência de moagem deste componente na farinha. Sem ataque. Cal livre (K). Microscopia de luz refletida.

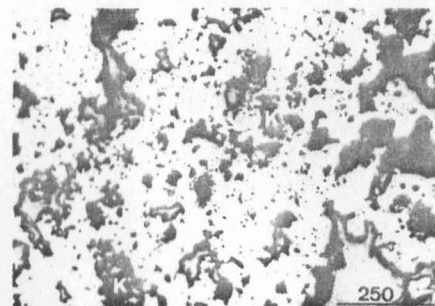


FOTO 24: Cristais de cal livre dispersos e arredondados em meio a cristais de alita, decorrentes da utilização de alto fator de saturação de cal. Ataque: água destilada. Cal livre (K). Microscopia de luz refletida.

do componente silicoso. Efetivamente, *FUNDAL*⁽¹²⁾ mostrou em seu trabalho que partículas quartzosas acima de 44µm geram zonas de C_2S por excesso local de sílica que não são transformadas em C_3S e, por isso, originam cal não combinada.

Outra forma de ocorrência da cal livre está ligada à dosagem do *CMU* e deve-se a um fator de saturação de cal elevado. Toda a cal em excesso da mistura crua não é combinada, resultando cristais completamente dispersos na estrutura do clínquer, associados aos cristais de C_3S que ocorrem em teores expressivos (Foto 24).

Vale ressaltar, finalmente, que o método microscópico vem se revelando como um dos mais adequados no controle da cal livre, uma vez que além de sua determinação quantitativa permite fornecer informações acerca da dimensão dos cristais, forma de distribuição, bem como diagnosticar as causas do seu aparecimento.

3.5 O Periclásio (MgO)

O periclásio é um dos componentes secundários do clínquer portland produzido a partir de calcários magnesianos. A taxa de cristalização do periclásio é função da temperatura de queima e velocidade de resfriamento. A elevação da temperatura de queima propicia um aumento na concentração de MgO na fase líquida enquanto as condições de resfriamento influenciam na velocidade de cristalização do periclásio⁽²⁰⁾. No processo industrial sua formação inicia na zona de descarbonatação, atingindo o seu máximo na região de 1º resfriamento do forno (após a zona de queima). A eficiência e o tipo de resfriador têm influência no processo final de cristalização e idiomorfismo do periclásio.

Em condições normais de cura, o periclásio presente no cimento comporta-se como material praticamente inerte, não oferecendo danos à segurança das obras civis⁽²¹⁾. Em condições aceleradas de cura, o periclásio apresenta reação de expansão (118%) pela hidratação e transformação em brucita ($Mg(OH)_2$). A intensidade dessa reação expansiva é limitada pela forma de ocorrência, frequência e dimensão dos cristais, bem como pela presença de adições ativas.

A determinação das características mineralógicas e texturais do periclásio, pelo método microscópico, fornece subsídios importantes para o conhecimento das condições de gênese e para a previsão da expansão no cimento^(22,23).

- Modo de Ocorrência

O periclásio pode ocorrer na forma de cristais dispersos (Fotos 25 e 26) e/ou agrupados em zonas (Foto 27), dependendo fundamentalmente das condições de moagem das matérias-primas. Grãos grosseiros (>100µm) de calcário dolomítico são responsáveis pelo aparecimento de zonas de periclásio associado à cal livre, com estrutura original do grão de calcário (Foto 27). A menor frequência de cal livre associada sugere condições de queima mais severas (temperatura mais alta e/ou tempo mais longo de clínquerização) que propiciaram maior assimilação e combinação da cal. A alta frequência de periclásio em zonas indica condições inadequadas de moagem do calcário e maior tendência a apresentar valores mais altos de expansão em autoclave, ao passo que cristais individualizados e dispersos indicam condições de moagem adequada e baixos valores de expansão.

- Conteúdo de Periclásio

O teor de periclásio (MgO livre) determinado microscopicamente é sempre

menor que o teor obtido quimicamente, devido ao fato de que parte do MgO é incorporado em solução sólida nas fases do clínquer. Entretanto, quanto mais lentas forem as condições de resfriamento, menores serão as diferenças entre o teor de periclásio e o teor químico de MgO.

A presença de periclásio indica geralmente teor de MgO maior que 2%. Entretanto, cimentos com baixo MgO (<2%) podem excepcionalmente apresentar cristais de periclásio decorrentes de grãos grosseiros de calcário dolomítico ou devido à incorporação de refratários cromo-magnesianos no clínquer portland.

O Quadro 3 apresenta resultados de teores de periclásio obtidos por contagem microscópica em alguns clínqueres nacionais.

QUADRO 3 - Teores de MgO e de periclásio e dimensão média desses cristais observados em clínqueres nacionais

Fábrica	% de MgO	% de Periclásio	Dimensão média (μm)
A	1,40	-	-
B	1,58	raros	< 5
C	2,37	0,9	5-10
D	3,13	2,3	5-10
E	5,74	5,0	5
F	6,15	5,3	10-15
C	7,29	6,6	15

- Forma e Dimensão

A forma e dimensão dos cristais depende da granulometria do calcário e das condições de queima e resfriamento do clínquer.

De um modo geral, o alongamento da chama, que condiciona o 1º resfriamento, e o tipo de resfriador industrial influenciam de forma significativa a cristalização, o idiomorfismo e o desenvolvimento dos cristais de periclásio.

Cristais bem formados (idiomórficos), quadrangulares ou hexagonais, de dimensões maiores que 10μm (Foto 28), indicam condições lentas de resfriamento. Cristais de periclásio pouco desenvolvidos (<7μm) e subidiomórficos a irregulares indicam condições de queima mais rápidas, seguido de resfriamento industrial rápido. Estes últimos ocorrem preferencialmente nos fornos equipados com resfriador do tipo grelha.

Inclusões de cristais corroídos de periclásio em cristais de alita, com estrutura zonada, indicam condições variadas de queima(26).

Cristais dendríticos de periclásio, formados em condições lentas de resfriamento, a partir de exsolução de MgO, são considerados de origem secundária (Foto 29).

Cristais arredondados e irregulares de periclásio bem desenvolvidos (>50μm) indicam assimilação de refratários cromo-magnesianos pelo clínquer(Foto 30).

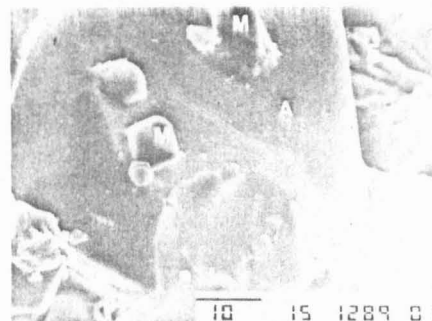


FOTO 25: Cristais idiomórficos e subidiomórficos de periclásio (M) incluídos na alita (A), observados por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários). B = belita, E = C₄AF.

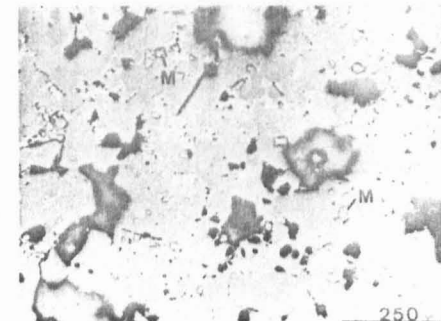


FOTO 26: Cristais de periclásio (M) idiomórficos a subidiomórficos dispersos no clínquer, observados por microscopia de luz refletida.

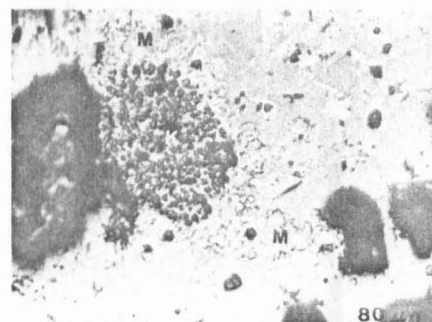


FOTO 27: Cristais de periclásio (M) agrupados em zona, associados à cal livre (K) na parte central (núcleo), observados por microscopia de luz refletida. P = poros



FOTO 28: Cristais idiomórficos (hexagonais) de periclásio (M) dispersos na fase intersticial e incluídos na alita (A), observados por microscopia eletrônica de varredura (elétrons retroespalhados). E = C₃A

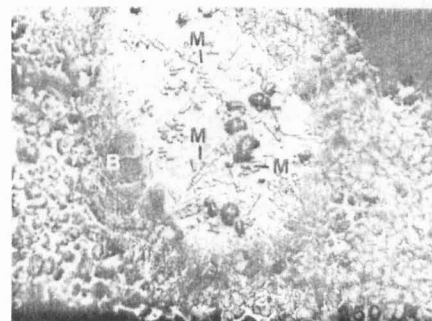


FOTO 29: Cristais irregulares e dendríticos de periclásio (M), linearmente orientados, observados por microscopia de luz refletida. B = C₂S

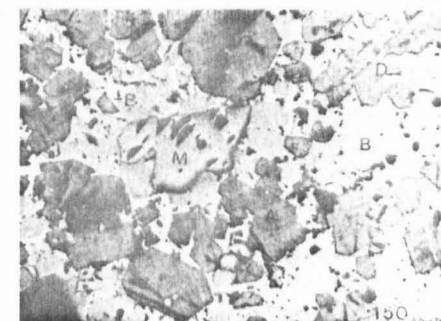


FOTO 30: Cristais de periclásio (M) desenvolvidos (>100μm) e arredondados, originados da incorporação de refratário cromo-magnesiano, observados por microscopia de luz refletida. B = C₂S; A = C₃S; D = C₃A; E = C₄AF.

3.6 Outros Componentes

Dentro do item outros componentes, estão agrupadas fases minerais que ocorrem no clínquer de forma mais restrita, cuja origem está relacionada ao balanço de álcalis e enxofre e à ocorrência de ambiente redutor no forno. São componentes de difícil detecção através do microscópio óptico, sendo identificados com o auxílio de técnicas analíticas complementares como por difratometria de raios X e microscopia eletrônica. Apesar de aparecerem em pequenas porcentagens (< 1%) no clínquer, podem afetar algumas das propriedades do cimento, tais como o tempo de pega e a evolução das resistências mecânicas.

A determinação das características mineralógicas e texturais por microscopia convencional (luz transmitida ou refletida) é limitada pela frequência, solubilidade em água e poder de reflexão dos componentes⁽²⁴⁾.

- Sulfatos Alcalinos

Os sulfatos alcalinos geralmente ocorrem em regiões de vazios, recorrendo a superfície dos cristais silicáticos (*Foto 31*) ou a borda dos poros do clínquer. Sua caracterização através do microscópio é limitada pela sua alta solubilidade aos reagentes químicos utilizados para a identificação, pelo baixo poder de reflexão e pela sua baixa frequência. Os principais sulfatos descritos na literatura são⁽²⁴⁾:

- . arcanita (K_2SO_4);
- . aphthitalita ($Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$) e glaserita ($3Na_2SO_4 \cdot K_2SO_4$)⁽²⁵⁾;
- . cálcio langbeinita ($2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$); e,
- . anidrita ($CaSO_4$).

Os sulfatos alcalinos possuem acentuada importância na durabilidade dos concretos, particularmente com relação à reação álcali-agregado. Efetivamente, por incorporarem álcalis solúveis, podem potencialmente reagir com determinados tipos de agregados contendo sílica amorfa ou criptocristalina, carbonatos e metassedimentos, causando o aparecimento de um gel expansivo na interface pasta-agregado e, por consequência, o fissuramento do concreto.

- Componentes de Ambiente Redutor

Os componentes secundários, indicadores de ambiente redutor no forno de cimento, são geralmente caracterizados pela morfologia e alta reflexão. Os principais componentes são⁽²⁶⁾:

- . **Coque e grafite (C)** - são originados da incorporação de combustíveis sólidos, parcialmente calcinados, de granulometria inadequada, ou por deficiência de oxigênio durante a queima. São porosos e vesiculares, com reflexão moderada sob microscópio de luz refletida;
- . **Ferro metálico (Fe^0)** - sua presença é indicativa de condições altamente redutoras, onde o ferro trivalente é reduzido a ferro metálico. Ocorre em massas acinzentadas, normalmente em forma de gotas com alta reflexão (*Foto 32*);
- . **Oldhamita (CaS)** - ocorre em condições moderadamente redutoras, sob formas esférica ou dendrítica. Possui alto poder reflexivo e é facilmente confundida com o C_4AF ;
- . **Mustita (FeO)** - ocorre apenas em clínqueres ricos em ferro e sob condições de resfriamento muito rápido. Raramente ocorre como fase isolada, exibindo reflexão maior que a do C_4AF ; e,

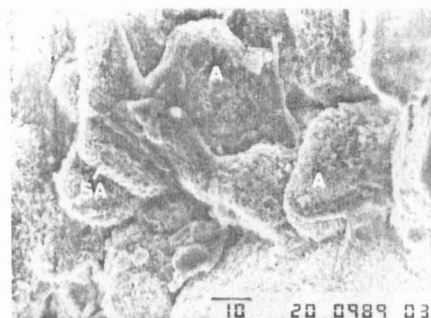


FOTO 31: Foto obtida em microscópio eletrônico de varredura, mostrando sulfatos alcalinos (SA) que se depositaram na superfície dos cristais de alita (A).

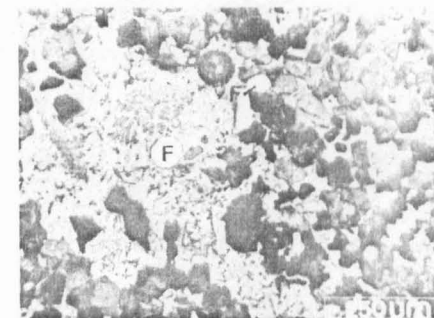


FOTO 32: Fotomicrografia de um clínquer queimado em atmosfera redutora onde se observam *gotículas* de ferro metálico (F) dispersas na massa de silicatos e fase intersticial. Microscopia de luz refletida.

Sulfeto de ferro-potássio (FeK_2S_2) - ocorre com frequência em clínqueres de atmosfera reduzida, mostrando forte pleocroísmo reflexivo.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise microscópica constitui atualmente uma das técnicas mais adequadas e informativas para o estudo e aprimoramento da qualidade do clínquer portland. Fundamentando-se nas características morfológicas, texturais e microestruturais dos seus componentes pode-se avaliar e reconstituir as principais etapas do processo de fabricação, permitindo a adoção dos ajustes necessários à obtenção de um produto de qualidade com custo otimizado.

As informações obtidas pelo estudo microscópico 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.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 WOLTER, A. *Influence of the kiln system on the clinker properties*. Zement-Kalks-Gips, Wiesbaden, 37(12): 327-29, Oct. 1985.
- 2 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. Divisão de Tecnologia do Cimento. Departamento de Físico-Química. *Curso de microscopia de clínquer de cimento portland*. São Paulo, 1984.
- 3 MAKI, I. & CHROMY, S. *Microscopic study on the polymorphism of Ca_2SiO_5* . Cement and Concrete Research, Elmsford, 8(4): 407-14, July 1978.
- 4 BARNES, P. & FENTIMAN, C.H. & JEFFERY, J.W. *Structurally related dicalcium silicate phases*. Acta Cryst., A36: 353-6.
- 5 TAVASCI, B. & MASSAZZA, F. & COSTA, U. *Anisotropic forms of C_3A : phase relations*. In: INTERNATIONAL congress on the chemistry of cement, 7th, Paris, 1980. v.4, p.432-7.
- 6 KIHARA, Y. *Estudo mineralógico de clínquer de cimento portland*. São Paulo, Instituto de Geociências, 1973. (Dissertação de mestrado).
- 7 CHATTERJEE, A.K. *Phase composition, microstructure quality and burning of portland cement clinkers, a review of phenomenological interrelations*. World Cement Technology, London, 10(4): 124-35, May; (5): 165-73, June, 1979.

- 8 BATTAGIN, A.F. *Microestrutura do clínquer de cimento portland; um retrato fiel das suas condições de fabricação.* Cerâmica, São Paulo 32(196): 85-92, maio 1986.
- 9 VOLCONSKI, B.V. *Contrôle de la microstructure et de l'activité des clinkers.* In: *INTERNATIONAL congress on the chemistry of cement, 7th*, Paris, 1980. v.2, p. I/17-21.
- 10 KIHARA, Y. *A influência do carvão mineral nas características do clínquer de cimento portland.* Cerâmica, São Paulo, 31(189):201-06, out. 1985.
- 11 ONO, Y. *Microscopical estimation of burning condition and quality of clínquer.* In: *INTERNATIONAL congress on the chemistry of cement, 7th*, Paris, 1980. v.2, p. I/206-11.
- 12 FUNDAL, Erling. *The burnability of cement raw mixes.* *World Cement Technology*, London, 10(6): 195-204, July/Aug. 1979.
- 13 KIHARA, Y. et alii. *Aptidão à clínquerização de farinhas de cimento; fator de controle de qualidade do cimento.* São Paulo, ABCP, 1983. (ET-48).
- 14 CALLEJA, J. *Importancia de la microscopia del clínker.* *Cemento y Hormigon*, Barcelona, 63(456): 179-93, mar. 1972.
- 15 SHUKUZAWA, J.K. *Estágio atual da aplicação do método de Ono na ABCP.* *Boletim Informativo de Microscopia*, São Paulo, (4): 2-4, jun. 1984.
- 16 STARK, J. et alii. *Condicions of the existence of hydraulically active belite cement.* In: *INTERNATIONAL congress on the chemistry of cement, 8th*, Rio de Janeiro, 1986. v.2, p.306-09.
- 17 MÜLLER, A. & STARK, J. & RUMPLER, K. *Present position in developing an active belite cement.* *Zement-Kalk-Gips*, Wiesbaden, 37(6): 202-03, Juni, 1985.
- 18 BATTAGIN, A.F. *A microscopia como diagnóstico das causas de ocorrência do CaO livre no clínquer.* *Boletim Informativo de Microscopia*, São Paulo, (2), out. 1983.
- 19 HEILMANN, T. *The influence of the fineness of cement raw mixes on their burnability.* In: *INTERNATIONAL symposium on the chemistry of cement, 3rd*, London, 1952. p. 711-49.
- 20 STAHEL, A. & SCHRÄMLI, W. *Sur le comportement du magnésium au sein du clínker dans diverses conditions de refroidissement.* Paris, CERILH, 1969.
- 21 MEHTA, P.K. *Cement standards; evolution and trends.* Philadelphia, ASTM, 1978. (STP-663) p.35-60.
- 22 DREIZLER, Ingo E. *Microscopic examinations of high-magnesia type clinkers as a contribution to clarify the causes of expansion due to magnesia.* In: GOUDA, George R.; ed. *International conference on cement microscopy, 3rd*, Houston, 1981. p.33-5.
- 23 KIHARA, Y. *O MgO no clínquer portland; suas origens e suas conseqüências.* *Boletim Informativo de Microscopia*, São Paulo, (1): 4-5, jun. 1983.
- 24 CAMPBELL, D.H. *Microscopical examination and interpretation of portland cement and clínker.* Skokie, PCA, 1986.
- 25 GEBAUER, J. *Alkalis in clínker: influence on cement and concrete properties.* In: *INTERNATIONAL conference on alkali-aggregate reaction in concrete, 5th*, Cape Town, 1981.
- 26 VEREIN DEUTSCHER ZEMENTWERKE. *Mikroskopie des zementklinkers; bilderatlas.* Dusseldorf, Beton-Verlag, 1965.

MICROSCOPIA DE LUZ REFLETIDA: UMA TÉCNICA VALIOSA NA INTERPRETAÇÃO E AJUSTE DA COMPOSIÇÃO DO CLÍNQUER

REFLECTED LIGHT MICROSCOPY: A VALUABLE TECHNIQUE FOR THE INTERPRETATION AND SUITABILITY OF THE CLINKER COMPOSITION

Geól. Everaldo Marciano Junior
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND
Av. Torres de Oliveira, 76 - Jaguarê
05347 - SÃO PAULO/SP

RESUMO

A utilização da técnica microscópica na análise da microestrutura do clínquer é de grande valia no acompanhamento de seu processo de fabricação.

Os resultados quantitativos possibilitam adequar os parâmetros químicos, com ênfase na Saturação de Cal. É recomendável no entanto, que as condições de moagem e homogeneização das matérias-primas sejam previamente ajustadas.

Ensaio efetuados com clínqueres industriais confirmam a importância do uso da microscopia, no sentido de alcançar a otimização técnico-econômica do produto final a partir dos teores de C₃S e CaO livre e da relação C₃S/C₂S.

ABSTRACT

Analysis of clínker microstructure by means of microscopic techniques is a highly valuable tool as an accessory testing method in quality control of clínker manufacturing.

Data obtained from clínker phase counting allow a better adjustment of the chemical modulus specially the Lime Saturation. Before carrying out any adjustment it is advisable however, to assure priorly that the grinding and homogenization conditions of the raw meal are satisfactory.

Analysis carried out on industrial clinkers emphasize the importance of microscopy to reach a technical economical optimization of the final product, using the C₃S/C₂S ratio and the C₃S and free lime contents.