



## AVALIAÇÃO DO GRAU DE MINERALIZAÇÃO DO CLÍNQUER PORTLAND

## EVALUATION OF MINERALIZATION DEGREE OF PORTLAND CLINKER

Sérgio Luiz Centurione

Yushiro Kihara

Vagner Maringolo

Flávio André da Cunha Munhoz

Marcelo Pecchio

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND

Av. Torres de Oliviera, 76 – Jaguaré

05347-902 SÃO PAULO / SP

Tel.: (011) 3760-5300 - Fax: (011) 3760-5370

e-mail: [sergio.centurione@abcp.org.br](mailto:sergio.centurione@abcp.org.br)

[vagner.maringolo@abcp.org.br](mailto:vagner.maringolo@abcp.org.br)

[flavio.munhoz@abcp.org.br](mailto:flavio.munhoz@abcp.org.br)

[marcelo.pecchio@abcp.org.br](mailto:marcelo.pecchio@abcp.org.br)

Minerais e  
rochas industriais  
309 2361

### RESUMO

Os benefícios que o processo de mineralização do clínquer portland com flúor e sulfatos podem proporcionar ao fabricante e ao consumidor estão relacionados a fatores econômicos (consumo de combustível), estratégicos (ampliação da vida útil das jazidas de matérias-primas), ecológicos (redução da emissão de NOx, melhor aproveitamento de resíduos industriais) e técnicos (melhor desempenho do produto), entre outros.

O presente trabalho tem por objetivo determinar uma técnica adequada de estudo para avaliar as formas polimórficas da alita e, por conseguinte, o grau de mineralização do clínquer. Os resultados preliminares mostram que através da difratometria de raios X de clínqueres experimentais, é possível determinar um índice de mineralização e estimar o comportamento reológico futuro do produto.

### ABSTRACT

The beneficial effects the Portland clinker mineralizing process with fluoride and sulfate can bring to the manufacturer and customer are related to economical (fuel consumption), strategic (longer raw materials mine life), ecological (NOx emission reduction, valorization of industrial waste) and technical (higher performance of the product), among others.

The present paper aims to determine an adequate technique to evaluate the alite polymorphous phase and thus the mineralizing degree of clinker.

Preliminary X-ray diffractometry results of experimental mineralized clinkers show that it is possible to determine a mineralization index and estimate the potential rheological performance of product.

## 1 INTRODUÇÃO

A fabricação do cimento portland é, nos dias de hoje, um processo eficiente, do ponto de vista do volume de material envolvido e dos métodos de processamento empregados. No entanto, é algumas vezes alvo de críticas, considerando-se o seu consumo energético ainda elevado. Esse consumo varia entre pouco menos de 700 até mais de 1500kcal/kg de clínquer produzido, dependendo do tipo de processo utilizado (via seca, via úmida) e do grau de modernização da planta. Desta forma, o consumo energético na produção do clínquer é, no mínimo, quase duas vezes o consumo máximo teórico – 420kcal/kg de clínquer - existindo, portanto, um diferencial para ser otimizado<sup>(1)</sup>.

Adicionalmente, tem-se um consumo de energia elétrica da ordem de 90 a 110kWh/t de cimento, em que cerca de 70 a 90% são despendidos em operações de moagem das matérias-primas e do produto final – o cimento portland<sup>(2)</sup>.

Assim, é razoável supor que os maiores esforços do ponto de vista tecnológico estão voltados para a tentativa de redução do consumo energético específico do produto, sem que isto cause algum prejuízo às suas características químicas e físicas.

Na área de moagem das matérias-primas e do cimento, grandes avanços vêm sendo obtidos neste sentido, com o desenvolvimento de moinhos e recuperadores cada vez mais eficientes, bem como através da utilização de substâncias inorgânicas e, principalmente, orgânicas auxiliares do processo de cominuição – os aditivos de moagem.

No tocante à otimização dos equipamentos de fabricação visando a redução do consumo energético dos fornos de cimento, algumas tentativas vêm sendo efetuadas, mas pouco se deve acrescentar neste sentido num futuro próximo, considerando-se o estágio já bastante avançado deste setor<sup>(3)</sup>. Efetivamente, em algumas fábricas a economia potencial de energia já foi quase que totalmente explorada<sup>(4)</sup>. Isto se deve ao fato que nos últimos anos – particularmente em virtude da elevação do preço dos combustíveis – ocorreram substituições dos antigos fornos via úmida por modernos fornos via seca com pré-aquecedores e pré-calcinadores, otimizando em até 70% em termos de energia térmica consumida. Nestas condições, uma redução adicional do consumo térmico parece possível apenas em pequenas proporções e em determinadas etapas do processo.

Tentativas de substituir parcial ou totalmente os combustíveis tradicionais por fontes alternativas de energia – em especial resíduos industriais diversos – vêm sendo experimentadas com êxito em diversos países, inclusive no Brasil. A tendência atual na indústria de cimento em termos de combustível é o uso cada vez mais intensivo do coque de petróleo (*petcoke*).

Por fim, existe uma linha de pesquisa que visa a alteração das cinéticas de formação dos constituintes mineralógicos do clínquer, escopo principal desse estudo, através do uso de substâncias químicas – os *mineralizantes* – cujo principal intuito é a redução da temperatura máxima de queima no forno, obtendo-se a redução do consumo energético por tonelada de cimento produzido<sup>(5-8)</sup>.

Além da redução potencial de energia consumida, os mineralizantes possibilitam ainda a produção de clínqueres potencialmente mais reativos, que admitem um incremento de

adições ativas ao cimento, reduzindo de forma indireta o consumo energético<sup>(9 e 10)</sup>. Também a redução de emissão de  $\text{NO}_x$  pode ser obtida, em consequência da redução da temperatura de clínquerização<sup>(11)</sup>.

Esta redução do consumo energético com o uso de mineralizantes esbarra, contudo, em um impasse prático normalmente observado qual seja, a sua viabilidade econômica efetiva<sup>(12)</sup>. Além disso, há que se pesar outros fatores que podem ocorrer em grande escala, como a dificuldade de se homogeneizar adequadamente o mineralizante na farinha, os riscos de volatilização e entupimento do forno, alterações nas propriedades mecânicas do cimento, entre outros<sup>(13)</sup>.

Em casos específicos onde o consumo energético do forno é elevado, a utilização de compostos mineralizantes proporciona benefícios econômicos que incluem o aumento da produção de clínquer, o decréscimo do uso de combustível, a redução do consumo específico de energia, além de abrir possibilidades para a utilização de combustíveis e matérias-primas menos nobres<sup>(1)</sup>. Para esse autor, a redução da temperatura máxima de clínquerização em cerca de  $100^\circ\text{C}$  pode representar uma economia de calor da ordem de 80kcal/kg a 100kcal/kg de clínquer produzido.

As vantagens do uso de substâncias mineralizantes na produção de cimento variam de uma fábrica para outra e devem ser determinadas através da queima de farinhas industrialmente, por um período suficientemente longo para que eventuais correções de processo possam ser efetuadas, visando o melhor desempenho do forno<sup>(14)</sup>. Períodos muito curtos de teste podem levar a conclusões errôneas e testes preliminares em laboratório podem fornecer subsídios para o melhor encaminhamento dos testes definitivos, no processo industrial<sup>(14)</sup>.

## 2 FUNDENTES E MINERALIZANTES

De maneira geral, a formação do clínquer portland se dá à temperatura de  $1450^\circ\text{C}$  em presença dos óxidos principais e componentes menores normalmente encontrados nas matérias-primas, mas sem a presença de mineralizantes adicionais. Tal temperatura elevada afeta, não apenas a qualidade do produto, como também resulta em um elevado consumo energético.

A formação da alita ( $\text{C}_3\text{S}$ ) a partir da belita ( $\text{C}_2\text{S}$ ) e cal livre ( $\text{CaO}$ ) é a etapa determinante do processo de formação do clínquer. No transcorrer da clínquerização, a belita formada nas reações de estado sólido e a cal livre ainda presente no sistema encontram-se dissolvidas na fase fundida para dar origem à nucleação e crescimento da alita. As taxas desses processos dependem da quantidade de fase líquida, de sua viscosidade, da mobilidade iônica da fase, da tensão superficial, entre outros. A composição química da fase e a presença de componentes menores são igualmente importantes<sup>(10)</sup>.

As substâncias que têm a capacidade de intensificar a taxa de formação do clínquer são chamadas fundentes ou mineralizantes. Os fundentes reduzem a temperatura de formação da fase líquida e elevam o conteúdo total de fase. O  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  e álcalis agem como fundentes no sistema do clínquer portland<sup>(10)</sup>. Os mineralizantes, por sua vez, são substâncias que aceleram as reações de estado sólido, como por exemplo, a descarbonatação do  $\text{CaCO}_3$ , porém alguns deles são efetivos apenas a temperaturas



mais elevadas, em que exista fase líquida no sistema. Além de acelerar as reações de estado sólido, eles podem promover as reações dentro da fase líquida ou na interface sólido-líquido, sem alterar a temperatura de formação e a quantidade da fase líquida<sup>(10)</sup>.

Embora alguns constituintes convencionais das matérias-primas apresentem efeito favorável à cinética de formação do clínquer portland, o termo mineralizadores ou mineralizantes é normalmente aplicado a substâncias que são intencionalmente adicionadas à farinha, com o objetivo de otimizar o processo de queima<sup>(15)</sup>.

Na presença de mineralizantes e fundentes, a viscosidade e a tensão superficial da fase também se alteram. Geralmente a taxa de clínquerização é acelerada com o declínio da viscosidade e o aumento da tensão superficial<sup>(10)</sup>. Deve-se salientar que a maioria desses elementos apresenta efeitos negativos quando presentes em quantidades elevadas.

A principal diferença, embora nem sempre visível, entre os efeitos causados pela adição de, por exemplo 1% de fluoreto de cálcio e 1% de óxido de ferro à farinha é a possibilidade de formar alita a temperaturas inferiores a 1250°C no primeiro, mas não no último caso<sup>(in 16 e 17)</sup>. A temperatura de inversão  $T'$  na qual as fases C,  $C_2S$  e  $C_3S$  encontram-se em equilíbrio é de 1250°C, sendo que o flúor reduz essa temperatura  $T'$ <sup>(in 16)</sup>. Essa alteração tem como reflexo mudanças nas propriedades do equilíbrio termodinâmico, direcionando a equação para a formação de  $C_3S$ . Em outras palavras, o papel da fase líquida no processo de clínquerização é o de elevar continuamente a condutividade iônica, servindo como "ponte" para os íons na formação ou decomposição dos cristais de alita, enquanto que a função dos mineralizantes é a de direcionar a equação de reação dos sistema C,  $C_2S$  e  $C_3S$  no sentido da equação de formação do  $C_3S$ <sup>(16)</sup>.

O conjunto de impurezas da farinha, bem como suas concentrações são constantemente variadas. Como consequência, podem ocorrer oscilações das características do processo, em particular da temperatura de formação da fase líquida, sua viscosidade, sua tensão superficial, composição química, estrutura dos cristais e relação entre as fases mineralógicas do clínquer<sup>(18)</sup>.

A formação de minerais de clínquer ocorre simultaneamente aos processos de aglomeração e nodulização do material. Nos nódulos, os reagentes formadores dos minerais do clínquer são fixos uns aos outros. A natureza aleatória de distribuição das partículas de materiais resulta em variações na composição química dos elementos gerando heterogeneidades microestruturais, observadas ao microscópio<sup>(19)</sup>.

### 3 MINERALIZAÇÃO COM ÍONS FLUORETO ( $F^-$ )

A adição de fluorita, fluorsilicatos alcalinos ou qualquer outro material contendo flúor exerce uma influência benéfica ao processo de sinterização do clínquer portland de um modo geral e especificamente no incremento do conteúdo de alita<sup>(20, 21)</sup>. A quantidade de alita em clínquer mineralizado com  $CaF_2$  é muito maior que em clínquer não mineralizado, porém produzido sob as mesmas condições química e de processo<sup>(22)</sup>. Os teores de alita em clínqueres contendo  $CaF_2$  são superiores em cerca de 40% aos cálculos potenciais de BOGUE<sup>(22)</sup>.

O flúor em combinação com o alumínio altera o limite inferior de estabilidade da alita<sup>(23)</sup>. Esse elemento não é solúvel em teores significativos em cristais puros de  $C_3S$  e  $C_2S$ , porém, na presença de  $Al_2O_3$ , torna-se solúvel no  $C_3S$ <sup>(23)</sup>.

A formação de spurrita ( $2C_2S.CaCO_3$ ) e flúor ellestadita [ $Ca(SiO)(SO)(OH,F)$ ] geram depósitos nas paredes do forno, porém, as baixas temperaturas de queima proporcionadas pelo uso de  $F^-$  controlam o ciclo dos álcalis e reduzem os depósitos de sulfatos alcalinos no forno<sup>(24-26)</sup>.

A adição de 0,5% de  $CaF_2$  à farinha proporciona uma redução considerável do conteúdo de  $C_3A$  no clínquer (de 7% previsto pelos cálculos potenciais de BOGUE para 2% determinados na prática). Isto é atribuído à solução sólida dos íons  $Ca^{2+}$  e  $Al^{3+}$  na alita, propiciando não apenas a redução do teor de  $C_3A$  como também, por consequência, a elevação do teor de alita<sup>(27)</sup>.

O aumento do conteúdo de  $F^-$  proporciona a formação de cristais de alita mais perfeitos, alongados e com dimensões médias menores, além de reduzir o conteúdo de belita, tornando esses cristais mais digitados (instáveis)<sup>(28)</sup>.

O aumento da solubilidade do  $F^-$  no interior dos cristais de alita proporciona alterações da estabilidade dos tipos polimórficos desse mineral, variando da forma  $T_1$  ( $C_3S$  puro) para  $T_2$  (0,5% de  $CaF_2$ )  $\rightarrow T_3$  (1,0% de  $CaF_2$ )  $\rightarrow M_2$  (1,5% de  $CaF_2$ )  $\rightarrow R$  (2,0% de  $CaF_2$  na alita)<sup>(29)</sup>. Desta forma, o  $F^-$  age como estabilizador das fases polimórficas da alita de mais alta temperatura<sup>(29)</sup>.

#### 4 MINERALIZAÇÃO COM $F^-$ E $SO_3^-$

Os primeiros pesquisadores que trabalharam com fluoretos e com sulfatos como mineralizantes concluíram que esses elementos não melhoravam a atividade hidráulica do cimento, apresentando efeito adverso ao produto, levando a um aumento do tempo de pega e a uma redução das resistências mecânicas iniciais<sup>(27)</sup>.

Contudo, em trabalhos visando o desenvolvimento de um novo tipo de cimento com características expansivas, pesquisadores da *Blue Circle Industries PLC* descobriram, por volta de 1971, que a combinação dos mineralizantes fluoreto e sulfato poderia ser utilizada na produção do clínquer portland, elevando sensivelmente suas características hidráulicas<sup>(27)</sup>. Durante o desenvolvimento deste cimento, observou-se que a adição de fluoreto à matéria-prima proporcionava durante o processo de queima a desestabilização da belita, resultando em um clínquer mais homogêneo, com mais alita, sendo que os eventuais cristais de cal livre residual encontravam-se preferencialmente dispersos na fase intersticial. Esses cimentos mineralizados com fluoreto apresentavam propriedades expansivas insatisfatórias, porém com resistências mecânicas excepcionais aos 28 dias. Novas modificações na farinha, principalmente a introdução de teores controlados de álcalis, propiciaram a fabricação de cimentos com resistências mecânicas iniciais e finais elevadas<sup>(27)</sup>.

Especialmente na China, onde o número de fornos verticais é muito elevado – esse tipo de forno é de baixa produtividade gerando clínqueres de qualidade também inferior,

comparativamente aos modernos fornos horizontais com pré-aquecedores e pré-calcinadores - esta combinação é bastante empregada, trazendo melhoras não apenas ao processo operacional do forno, como também à qualidade do cimento. São normalmente empregados resíduos industriais contendo íons mineralizantes como o fosfogesso, fluorgesso, fluoretos de silício, entre outros<sup>(10)</sup>.

A adição em separado de  $\text{SO}_3$  ou  $\text{F}^-$  melhora consideravelmente a queima do clínquer; porém, quando adicionados em conjunto, os benefícios são ainda maiores<sup>(30)</sup>.

Inúmeros outros pesquisadores<sup>(27, 31-34)</sup> também publicaram suas experiências positivas com a combinação  $\text{CaF}_2 + \text{CaSO}_4$ . Em geral verificaram que a maior eficiência do  $\text{F}^-$  é obtida quando os teores de  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_3$  e álcalis são controlados e os valores de FSC e MA na farinha são ajustados de tal forma a se obter um máximo conteúdo de alita no clínquer.

Alguns autores<sup>(26, 35-37)</sup> observaram redução na temperatura de clínquerização em até  $200^\circ\text{C}$ , proporcionada pela elevação da taxa de formação da alita com o uso de  $\text{CaF}_2$  e  $\text{CaSO}_4$ .

A mineralização de clínquer em escala industrial se dá com teores de  $\text{F}^-$  em torno de 0,25% enquanto que o teor de  $\text{SO}_3$  depende do conteúdo de álcalis presente no clínquer<sup>(38)</sup>. Normalmente a adição de  $\text{SO}_3$  é de 2,5% para o caso de clínquer mineralizado. A utilização de resíduos contendo flúor ao invés da adição do mineral fluorita pode proporcionar economia considerável. Da mesma forma, a queima de combustíveis contendo teores elevados de  $\text{SO}_3$ , como o coque de petróleo, pode suprir praticamente toda a necessidade desse composto químico na mineralização do clínquer.

Outras vantagens são a redução da circulação interna de materiais voláteis no forno, a maior reatividade e a menor resistência à moagem do clínquer mineralizado, comparativamente aos clínqueres convencionais<sup>(14)</sup>. Existe, contudo, um custo: um maior número de fatores químicos deve ser controlado e o benefício total da mineralização raramente é obtido sem alguns ajustes mecânicos na fábrica<sup>(14)</sup>.

A alita romboédrica reage mais rapidamente com água nos primeiros 28 dias de hidratação comparativamente às formas triclinicas e monoclinicas da alita, contribuindo para o aumento da resistência mecânica às idades iniciais, até 28 dias<sup>(39)</sup>.

Durante a mineralização do clínquer, a estrutura cristalina da alita é expandida em decorrência da substituição de óxidos  $\text{SiO}_2$  por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (até 1,5%) e  $\text{SO}_3$  (até 0,5%), deixando essas estruturas mais "espaçosas" e vulneráveis à reação química com água<sup>(38)</sup>. O  $\text{SiO}_2$  substituído no cristal é então liberado para formação de maior quantidade de alita e belita, em detrimento de  $\text{C}_3\text{S}$ .

A mineralização do clínquer com flúor e sulfato possibilita a adição de até 20% de filer calcário (pó de eletrofiltro) no cimento, sem que as resistências mecânicas sejam inferiores comparativamente às de clínqueres não mineralizados<sup>(40)</sup>. Outra vantagem é a não necessidade de adição de gesso para controlar a pega do cimento, dada a presença de sulfatos alcalinos resultantes do processo de clínquerização.

## 5 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Na etapa experimental foram preparadas amostras de farinhas de laboratório com teores crescentes de flúor e, posteriormente queimadas em forno de alta temperatura estático. Os objetivos dos experimentos desenvolvidos foram a avaliação mineralógica dos clínques resultantes, com ênfase nas características que definem um clínquer mineralizado.

As amostras dos clínques experimentais obtidos foram avaliadas através de diversas técnicas analíticas, permitindo a escolha da técnica mais adequada para a caracterização do grau de mineralização do clínquer.

A dosagem de cinco amostras de farinha denominadas F1, F2, F3, F4 e F5 foi efetuada utilizando-se os compostos  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaF}_2$  puros. Esse procedimento objetivou evitar a adição de outros componentes menores normalmente presentes em farinhas industriais no processo de mineralização dessas amostras (favorecendo-o ou inibindo-o).

O carbonato de cálcio precipitado ( $\text{CaCO}_3$ ), a areia Jundu – arenito Botucatu ( $\text{SiO}_2$ ), a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e o minério de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) apresentam pureza igual ou superior a 99%. O fluoreto de cálcio apresenta, no mínimo, 96% de  $\text{CaF}_2$ .

O uso de  $\text{SO}_3$  nessa etapa foi descartado, tendo em vista a volatilidade desse elemento e a ausência de componentes alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ) nas farinhas.

As cinco farinhas foram dosadas utilizando-se balança analítica de precisão, sendo as composições apresentadas na *Tabela 1*. Essas dosagens foram elaboradas de tal forma que as cinco farinhas experimentais permanecessem com os mesmos módulos químicos, evitando a influência desses fatores no desenvolvimento mineralógico do produto. Foi também desprezada a eventual influência do  $\text{F}^-$  nos módulos químicos.

TABELA 1 – Dosagem das farinhas experimentais

Farinha	Sílica Moída	Alumina	Óxido de Ferro	Calcário	$\text{CaF}_2$
F1	21,698g	5,379g	3,300g	122,609g	0,000g
F2	21,698g	5,379g	3,300g	121,295g	1,023g
F3	21,698g	5,379g	3,300g	119,973g	2,053g
F4	21,698g	5,379g	3,300g	118,634g	3,096g
F5	21,698g	5,379g	3,300g	117,282g	4,149g

Essas farinhas foram homogeneizadas manualmente, através da agitação do material devidamente acondicionado em sacos plásticos inflados e lacrados. Obteve-se uma homogeneização adequada das farinhas após um tempo de 30 minutos de agitação. As composições químicas estimadas para as cinco farinhas são apresentadas na *Tabela 2*.

TABELA 2 – Composição química estimada das farinhas experimentais

Composição Química	Teores (em %)				
	F1	F2	F3	F4	F5
CaO	44,88	44,90	44,93	44,95	44,98
SiO <sub>2</sub>	14,18	14,19	14,20	14,21	14,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,52	3,52	3,52	3,52	3,52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16
F <sup>-</sup>	0,00	0,33	0,65	0,99	1,33
PF	35,26	34,90	34,54	34,17	33,80
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
FSC	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0
MS	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
MA	1,63	1,63	1,63	1,63	1,63

Essas farinhas foram então peletizadas manualmente, após adição de 20% em peso de água destilada e calcinada em forno de alta temperatura, estático, a 1450°C por 30 minutos<sup>(41)</sup>. Após calcinação, as amostras foram resfriadas com o auxílio de um ventilador.

Complementarmente, as farinhas F1 (sem flúor) e F3 foram também calcinadas nas temperaturas de 1400°C e 1350°C, objetivando a avaliação do comportamento dessas amostras quando submetidas a queima sob condições mais brandas.

A queimabilidade de uma farinha é definida pelo conteúdo de cal livre residual em clínquer, após um tratamento térmico específico<sup>(42)</sup>. Quanto maior a aptidão à clinquerização de uma farinha, menor o conteúdo de cal livre remanescente após a queima experimental.

Foram efetuadas determinações dos teores de cal livre desses clínqueres experimentais utilizando-se, para tanto, o método químico de dissolução da amostra em etileno glicol<sup>(43)</sup>. Os resultados dos teores de cal livre em função da temperatura de calcinação e do teor de íons fluoreto adicionados nas amostras são apresentados na *Figura 1*.



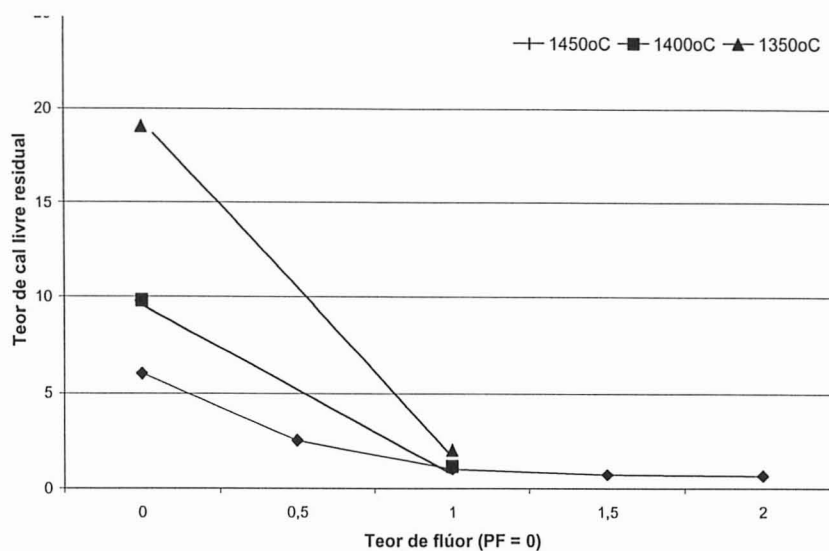


FIGURA 1 – Teores residuais de cal livre nos clínqueres experimentais em função do conteúdo de flúor e temperatura de queima

Os resultados ilustram uma queda do teor de cal livre residual em função do teor de flúor na amostra. Acima de 1,0% de  $F^-$  verifica-se que a redução do teor de cal livre é pouco significativa.

Os clínqueres calcinados foram submetidos a ensaios de determinação química por espectrometria de raios X, método quantitativo com pastilhas fundidas, com o objetivo de determinar possíveis variações composicionais desses materiais.

Os teores de flúor foram determinados em análise química via úmida por íon seletivo, sendo os resultados apresentados na *Tabela 3*.

TABELA 3 – Composição química obtida por espectrometria de raios X (PF = 0)

Composição Química	Teores (em %)				
	F1	F2	F3	F4	F5
CaO	68,37	68,55	68,34	68,65	68,72
SiO <sub>2</sub>	21,50	21,46	21,54	21,57	21,64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,34	5,36	5,44	5,36	5,36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,12	3,12	3,12	3,14	3,11
F <sup>(*)</sup>	<b>0,02</b>	<b>0,46</b>	<b>0,87</b>	<b>1,39</b>	<b>1,88</b>
SO <sub>3</sub>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
MgO	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
K <sub>2</sub> O	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02
TiO <sub>2</sub>	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04
Na <sub>2</sub> O	0,08	0,09	0,08	0,09	0,09
SrO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
MnO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Total <sup>(**)</sup>	98,60	99,02	99,20	99,76	100,18
FSC	99,61	100,00	99,23	99,68	99,53
MS	2,54	2,53	2,52	2,54	2,56
MA	1,71	1,72	1,74	1,71	1,72

(\*) os teores de F- foram determinados por eletrodo de íons seletivos

(\*\*) Total em óxido (deve-se multiplicar o teor de F- por 0,58)

Verificou-se a presença de outros componentes secundários, porém em proporções muito baixas, que devem estar associados a impurezas eventuais das matérias-primas ou a desvios relativos ao método de caracterização química utilizado.

Para a determinação da composição mineralógica, os pelets foram embutidos em resina epoxi (na forma de seções polidas) e analisados através da microscopia óptica de luz refletida.

As composições mineralógicas das amostras F1 a F5 calcinadas a 1450°C, das amostras F1 e F3, queimadas a temperaturas de 1400°C e da amostra F3 calcinada a 1350°C foram determinadas por microscopia, sendo os dados apresentadas na *Tabela 4*.

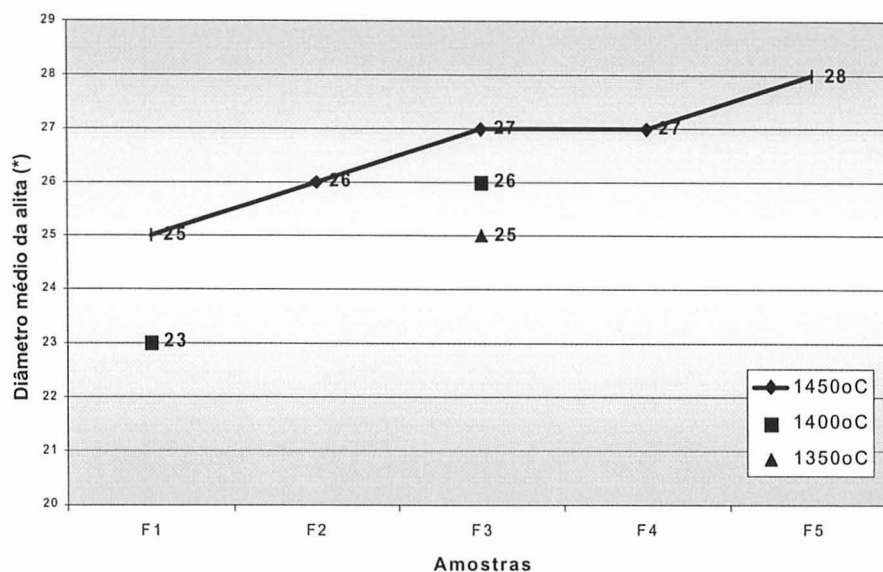
Tabela 4 – Composição mineralógica dos pelets experimentais

Amostras	Alita	Belita	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	CaO	Total
F1 <sub>(1400 °C)</sub>	47,6	28,3	8,2	4,5	11,4	100,0
F1 <sub>(1450 °C)</sub>	57,4	19,8	11,0	5,3	6,5	100,0
F2 <sub>(1450 °C)</sub>	70,6	11,4	7,4	8,4	2,2	100,0
F3 <sub>(1350 °C)</sub>	71,3	10,5	5,3	10,8	2,1	100,0
F3 <sub>(1400 °C)</sub>	72,4	10,9	5,2	10,9	0,6	100,0
F3 <sub>(1450 °C)</sub>	72,5	11,2	5,2	10,8	0,3	100,0
F4 <sub>(1450 °C)</sub>	71,6	10,7	8,0	9,6	0,1	100,0
F5 <sub>(1450 °C)</sub>	71,2	10,9	10,7	7,2	0,0	100,0

Especificamente a amostra F1 calcinada a 1350°C não foi estudada através da técnica microscópica, tendo em vista sua total pulverização durante o resfriamento dos pelets. Esse fenômeno, que se processou em menos de um minuto, decorre da transformação polimórfica da belita “β” em “γ” e foi acompanhado por um aumento de volume desses cristais, razão da pulverização. O motivo dessa pulverização é a ausência de componentes menores na belita para a estabilização da fase polimórfica β, de mais alta temperatura.

Depreende-se dos resultados que a presença de flúor nas amostras F2 a F5 proporcionam uma elevação do conteúdo de alita em detrimento dos de belita e cal livre. A amostra sem flúor (F1) tem sua queimabilidade dificultada com a redução de 50°C na temperatura de queima, evidenciada pelo menor conteúdo de alita e maiores teores de belita e cal livre. Em relação à amostra contendo flúor (F3), as reduções da temperatura de queima em 50°C e 100°C não resulta em prejuízo da queimabilidade. Verifica-se adicionalmente que a amostra F3 calcinada a 1350°C apresenta um conteúdo de alita maior que o da amostra F1 calcinada a uma temperatura 100°C superior.

A *Figura 2* ilustra a relação entre o diâmetro médio dos cristais de alita e o conteúdo de F<sup>-</sup> nas amostras. A determinação do diâmetro médio dos cristais de alita foi efetuada ao microscópio óptico de luz refletida, tendo-se medido para, cada uma das amostras, 50 cristais considerados médios no campo de visão em que se encontravam.



(\*) valores em μm

FIGURA 2 – Evolução do diâmetro médio da alita em função do teor de flúor e temperatura de calcinação

Verifica-se que o diâmetro médio dos cristais de alita se eleva, ainda que de forma pouco expressiva, com o incremento do teor de flúor no clínquer e da temperatura de calcinação.

As amostras do clínqueres experimentais foram submetidas a ensaio por dissolução seletiva em solução aquosa de KOH e sacarose (10%), objetivando a eliminação dos componentes da fase intersticial ( $C_3A$  e  $C_4AF$ ) e conseqüente concentração dos silicatos cálcicos.

Os resíduos de dissolução foram ensaiados por difratometria de raios X, tendo-se destacado as regiões dos difratogramas entre os ângulos  $2\theta$  de  $30^\circ$  e  $33^\circ$  e entre  $50^\circ$  e  $53^\circ$ , regiões do difratograma que apresentam pequenas variações das raia difratométricas da alita associadas com o polimorfismo deste mineral. Essas diferenças são basicamente:

- na região entre os ângulos  $30^\circ$  e  $33^\circ$ , ocorrem as duas principais raia da alita, sendo que a raia  $d=2,78\text{\AA}$  é normalmente mais intensa que a raia  $d=2,75\text{\AA}$ , fato que se inverte quando a forma da alita é romboédrica<sup>(44)</sup>, e
- entre os ângulos  $50^\circ$  e  $53^\circ$ , ocorre um deslocamento da raia  $d=1,75\text{\AA}$  para  $d=1,77\text{\AA}$  com a mineralização da alita<sup>(44)</sup>.

As Figuras 3 e 4 apresentam as curvas de difratogramas de raios X obtidas para cada amostra para os intervalos de  $2\theta$  entre  $30^\circ$  e  $33^\circ$  e entre  $50^\circ$  e  $53^\circ$ , respectivamente.



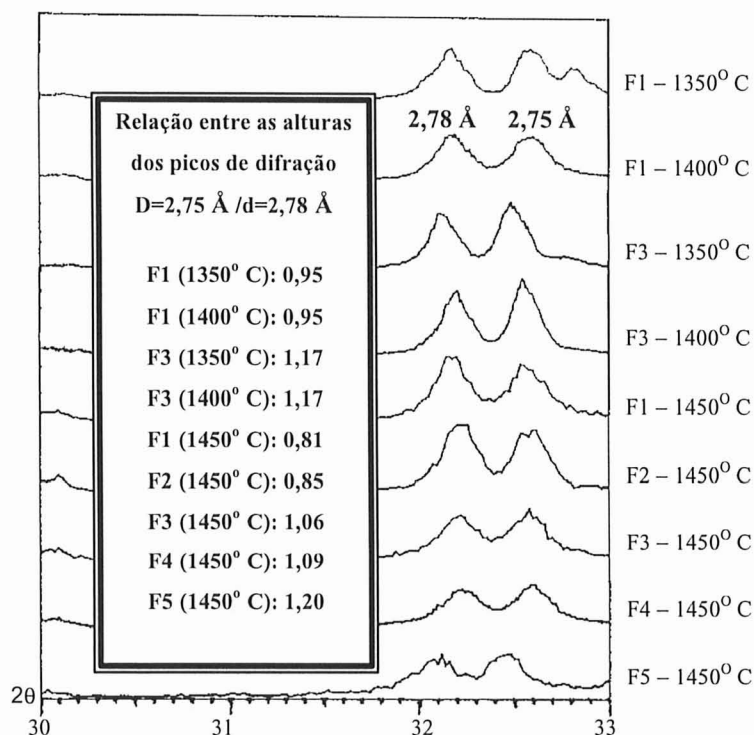


FIGURA 3 – Curvas difratométricas das amostras F1 a F5 no intervalo de ângulo 2θ entre 30° e 33°.

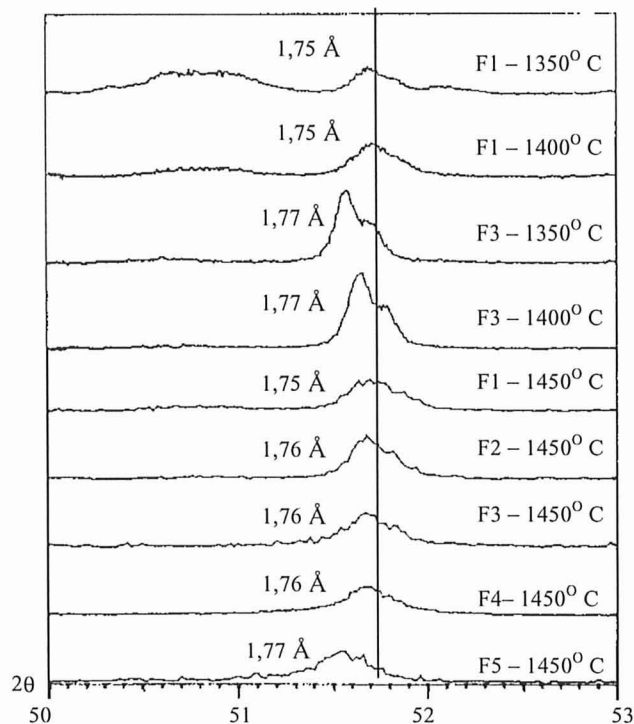


FIGURA 4 – Curvas difratométricas das amostras F1 a F5 no intervalo de ângulo 2θ entre 50° e 53°.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nos últimos anos, o uso de substâncias mineralizantes na fabricação do cimento portland vem ganhando espaço. Cada vez mais fábricas vêm demonstrando interesse em avaliar os benefícios potenciais do cimento mineralizado com flúor e sulfatos.

Entretanto, o comportamento dos mineralizantes numa dada farinha não é sempre óbvio, sendo necessário um exame mais cuidadoso da qualidade do clínquer produzido em cada planta.

As vantagens da mineralização compreendem não apenas a qualidade do clínquer, cuja melhora possibilita o aumento do conteúdo de adições no cimento portland, mas também a redução da temperatura de queima, com conseqüente redução da emissão de NOx, a maior campanha dos refratários, o menor consumo energético de moagem do cimento, uma vez que são clínqueres mais moles, entre outras.

O objetivo desse trabalho foi o de identificar a técnica analítica mais adequada que possibilite a avaliação segura do grau de mineralização do clínquer portland, subsídio importante para o processo industrial. Os resultados obtidos em queimas experimentais de laboratório, utilizando-se matérias-primas puras evidenciaram que:

- a presença de  $F^-$  no clínquer não caracteriza a mineralização efetiva do produto, fato observado na amostra F2 (calcinada a 1450°C), cuja presença de flúor não proporcionou a geração de cristais romboédricos de alita.
- a simples adição do componente mineralizante  $F^-$  gera, no entanto, um aumento substancial da aptidão à clinquerização da farinha, culminando com a elevação do teor de alita no clínquer em detrimento dos conteúdos de cal livre e belita.
- normalmente, clínqueres mineralizados apresentam grande quantidade de cristais de alita bem formados e cristais de belita pouco freqüentes e digitados. No entanto, a microscopia óptica não deve ser utilizada isoladamente na avaliação do grau de mineralização de uma amostra, com riscos de interpretações errôneas. A diferenciação entre cristais romboédricos de alita e as demais fases polimórficas (monoclínicas e triclinicas) não é possível por microscopia óptica.
- a caracterização da forma polimórfica da alita por difratometria de raios X parece ser a técnica mais adequada, uma vez que evidencia claramente as diferenças de polimorfismo desse mineral. A raia difratométrica  $d=2,78\text{\AA}$ , normalmente de maior intensidade que a raia  $d=2,75\text{\AA}$ , inverte esta relação quando a estrutura cristalina da alita passa a romboédrica. Verifica-se, também, o deslocamento da raia difratométrica  $d=1,75\text{\AA}$  para  $d=1,77\text{\AA}$  no caso da mineralização efetiva do clínquer.
- teor de cal livre determinado para a amostra F3 calcinada a 1350°C (2,0%) foi muito inferior ao da amostra F1 (sem flúor), calcinada a temperatura de 1450°C (6,0%), 100°C mais elevada. Esses dados confirmam a ação mineralizante dos íons fluoreto, reduzindo consideravelmente a temperatura de queima do clínquer e, ainda assim, apresentando resultados comparativamente mais satisfatórios.

- ainda que a adição de flúor favoreça o desenvolvimento dos cristais de alita, o clínquer mineralizado deve apresentar cristais menos desenvolvidos, dadas as condições menos enérgicas de queima (tempo de retenção do material no forno e temperatura máxima) utilizadas. Esse fato se confirmou nos experimentos de laboratório, tendo-se verificado que a dimensão média dos cristais de alita da amostra F3 calcinada a 1350°C (25µm) é menor ou igual à dimensão média dos cristais de alita das farinhas F1 (25µm) e F2 (26µm) calcinadas a 1450°C.

Finalmente, cumpre acrescentar que os teores ideais de F<sup>-</sup> no processo industrial são seguramente inferiores aos utilizados nos experimentos de laboratório, girando em torno de 0,20 a 0,25%, de acordo com os diversos autores referenciados. Nos ensaios de laboratório, utilizando-se de farinhas sem elementos menores, obteve-se a efetiva mineralização com teor de F<sup>-</sup> a partir de 1% (para PF=0).

A difratometria de raios x é uma técnica adequada para a identificação do polimorfismo da alita, sendo a microscopia óptica uma ferramenta complementar, permitindo a visualização da efetividade do processo de mineralização.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SURANA, M. S.; JOSHI, S. N. – Use of mineralizers and fluxes for improved clinkerization and conservation of energy. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v.1; 1990.
2. MARCHAL, G. – FCB breaks into Asian market with Horomill – World Cement, Sep. 1995.
3. MCHEDLOV-PETROSSYAN, O. P. – Kinetics of clinkering. 8<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, V.1, 1-5 – Rio de Janeiro, Sep. 1986.
4. SPRUNG, S. – Effect of energy consumption and environmental control measures on clinker properties. In: CONGRESSO Brasileiro de Cimento 3<sup>o</sup>, São Paulo; 1993.
5. BUCCHI, R. – Influence of the nature and preparation of the raw materials on the reactivity of raw mix. 7<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, v. 1; 1980.
6. BOIKOVA, A. I. –Chemical composition of raw material as the main factor responsible for the composition, structure and properties of clinker phases. 8<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, v.1 19-33; 1986.
7. TIMASHEV, V. V. –The kinetics of clinker formation. The structure composition of clinker and its phases. 7<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, v.1 1-17; 1980.
8. LU ZHONGYUAN; WENXI, H.; GUANGKIANG, X. – The effect of composite mineralizers of CaF<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, and ZnO on the formation of portland cement clinker in a rapid heating-up burning. 8<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, v.2; 1992.

9. SHAN, H. V.; IGBAL, Z. – Evaluation of an optimum percentage addition of fluorspars in white cement raw mix containing 4% SO<sub>3</sub>, 9<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, v.2; 1992.
10. SINGH N. B.; BHATTACHARJEE, K. N.; SHUKLA, A. K. – Sodium silico-fluoride as a mineraliser during clinker burning in vertical shaft kilns by the black meal process. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v.1; p. 50-53; 1997.
11. LI PEIQUAN; CHANGFA, L.; MUZHEN, S.; BAOSHAN, L.; GUANGMIN, L.; WENMIN, G.; YONGFAN, C. – Research and application of composite mineralizer in rotary kiln. 9<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, v.2; 1992 .
12. GANDHE, S. P.; GHOSH, D.; CHATTERJEE, A. K. – Synthesis of mineralisers for clinker making. 10<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Göteborg, v.1; 1997.
13. AYED, F.; CASTANED, R.; SORRENTINO, F. P. – Thermal behaviour of mineralized portland cement raw meal. 9<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, v.2; 1992.
14. BORGHOLM, H. E. & JØNS, E. S. – Assessing the benefit of mineralisation from laboratory tests. INTERNATIONAL Symposium on Cement Industry 1<sup>st</sup>. Assiut – Egypt, Nov. 8-10. P. 1-10; 1997.
15. ODLER, I. & ABDUL-MAULA, S. – Effect of mineralizers on the burning of portland cement clinker. Part I: kinetics of the process. Zement-Kalk-Gips. V.33; n.5 p.132-136; 1980a.
16. CHRISTENSEN, N. H.; JOHANSEN, V. – Role of liquid phase and mineralizers. Cement Production and Use Conference, New Hampshire, jun. 1979.
17. LOCHER, F. W. – Effect of clinker manufacture on the properties of cement. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v.28, n° 7, p. 265-271, Jul. 1975.
18. REGOURD, M. M. & BOIKOVA, A. I. – In: INTERNACIONAL Congress on the Chemistry of Cement 9<sup>th</sup> . New Delhi, v. 1; 1992.
19. PETERSEN, I. F. & JOHANSEN, V. – Burnability and clinker nodule formation from a statistical point of view. Cement and Concrete Research. Elmsford, New York, v.9 p.631-639; 1979.
20. EITEL, W. – Silicate Science. New York; Academic Press. V.5; p.325-328; 1966.
21. ANDAÇ, Ö. & GLASSER, F. P. – Influence of sodium and fluorine on the estability and polymorphism of alite. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement, 10<sup>th</sup>. Göteborg, li050; 7p. v. 1; 1997.
22. ODLER, I. & ABDUL-MAULA, S. – Effect of mineralizers on the burning of portland cement clinker. Part II: mode of action of the mineralizers. Zement-Kalk-Gips. V.33; n.8 p.278-282; 1980b.



23. GLASSER, F. P. – Influence of minor components in portland cement clinkers – NCB Quest; p. 1-17. Nov. 1988.
24. GOSWAMI, G. MAHAPATRA, B. N. & PANDA, J. D. – Effect of fluorsilicate on cement raw mix burnability and kiln build-up. Zement-Kalk-Gips. Wiesbaden, v.44; n.12; p.634-637; 1991.
25. BOLIO-ARCEO, H. & GLASSER, F. P. – Formation of spurrite,  $\text{Ca}_4(\text{SiO}_4)\text{CO}_3$ . Cement and Concrete Research. Elmsford, New York. V.20, p.301-307; 1990.
26. GILIOLI, C.; MASSAZZA, F. & PEZZUOLI, M. – Studies on clinker calcium silicates bearing  $\text{CaF}_2$  and  $\text{CaSO}_4$ . Cement and Concrete Research. Elmsford, New York. V.9. p.295-302; 1979.
27. MOIR, G. K. – Mineralised high alite cements. World Cement, v.12 374-382; 1982.
28. SHEN WEI, S. & FENG MINGFREN – A study of the effects of  $\text{CaF}_2$  on clinker doped with compound mineralizer. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement 8<sup>th</sup>. Rio de Janeiro, v.2; p.111-116; 1986.
29. YE QING; KONG JIANMIN & LIU BAOYUAN – Effect of fluorite-gypsum composite mineralizer on the microstructure and properties of portland cement clinker phase. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement 9<sup>th</sup>. v. 2 p.342-350. New Delhi; 1992.
30. RAINA, K. & JANAKIRAMAN, L. K. – Use of mineralizer in black meal process for improved clinkerization and conservation of energy. Cement and Concrete Research, v.28, n.8, pp.1093-1099; 1998.
31. BLANCO VARELA, M. T. & VAZQUÉZ, T. – Ahorro de energia en la clinkerización empleando  $\text{CaF}_2$  y  $\text{CaSO}_4$  como mineralizadores. Estudio de la fluorellestadite. Materiales de Cosntrucción. V.181.; p.55-64; 1981.
32. BLANCO VARELA, M. T. – A study of a new liquid phase to obtain low energy cements. Cement and Concrete Research. N.116; p.97-104; 1986.
33. GIMENEZ, S.; BLANCO, M. T.; PALOMO, A & PUERTAS, F. – Production of cement requiring low energy expenditure. Zement-Kalk-Gips, v.44; p.12-15; 1991.
34. HUMPOLA, H. – Pratical control of the reactivity of cement raw meal. Zement-Kalk-Gips. Wiesbaden. V.42; p.360-364; 1989.
35. SARKAR, A. K.; ROY, D. M. & SMART, R. M. – Phase equilibria in the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system with calcium fluorsilicate. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement 7<sup>th</sup>. Paris; 1980.
36. KLEMM, W. A. & JAWED, I. – Burnability of synthetic and industrial raw mixes. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement. Paris; 1980.

37. DAMAO TONG & ZONGSHOW LIN – The role of  $\text{CaF}_2$  and  $\text{CaSO}_4$  in cement clinkering. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement 8<sup>th</sup>. V.2. Rio de Janeiro; 1986.
38. BORGHOLM, H. E. – Mineralised cement and new plant design. International Cement Review; p.66-68; Jun. 1996.
39. ALDOUS, R. T. H. – The hydraulic behavior of rhombohedral alite. Cement and Concrete Research. Elmsford, New York, v.13; p. 89-96; 1983.
40. BORGHOLM, H. E.; HERFORT, D. & RASMUSSEN, S. – A new blended cement based on mineralised clinker. World Cement – Research and Development. Aug. 1995.
41. CENTURIONE, S. L. – Influência das características das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer portland. Dissertação de Mestrado – Instituto de Geociências – USP - São Paulo, 155p. 1993.
42. THEISEN, K. – The influence of raw mix burnability on cement clinker. World Cement, London, v. 23, n. 8, p.17-23, Aug. 1992.
43. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) –Determinação do óxido de cálcio livre pelo etileno glicol – Disposições gerais; NBR 7227/89; Rio de Janeiro; 1989.
44. REGOURD M. M. & GUINIER, A. – The crystal chemistry of the constituents of portland cement clinker. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement, 6<sup>th</sup>, Moscow, v. 1; 1974.