

# BOLETIM INFORMATIVO DE MICROSCOPIA

Nº 22 MARÇO / JUNHO ANO 1990

## EDITORIAL

*Durante os últimos sete anos, os leitores deste periódico vêm tomando conhecimento a respeito das vantagens da aplicação da microscopia como importante instrumento de análise do clínquer e do cimento portland.*

*Diante do novo quadro econômico brasileiro e das novas diretrizes da política industrial e de comércio exterior, implantadas pelo novo governo, torna-se patente a necessidade de uma maior racionalização de custos de fabricação e de um aprimoramento da qualidade do clínquer.*

*A compatibilização entre custos e qualidade é um objetivo a ser alcançado por qualquer setor industrial de uma sociedade razoavelmente desenvolvida, não devendo ficar atrelada a crises ou euforias econômicas. É a integração de pequenos esforços que nos possibilita chegar a resultados significativos e, nesse particular, a microscopia tem cumprido um papel relevante. Em poucos países sua aplicação tem sido tão difundida em âmbito industrial como no Brasil. Por outro lado, é necessário um aprimoramento da mão-de-obra existente, extraíndo-se o máximo de sua potencialidade.*

*A microscopia torna-se, nesse momento, uma técnica analítica importante, seja utilizando microscópios de luz transmitida, refletida ou eletrônicos de varredura.*

*Desta forma, este Boletim tem o objetivo de divulgar e estimular a utilização da técnica microscópica através da publicação de artigos sobre os desenvolvimentos metodológicos, recentes pesquisas e sobre exemplos de aplicação. Sendo assim, consta nesta edição a adaptação de um artigo publicado na 12ª Conferência de Vancouver, que aborda um caso de apreciação por microscopia de farinhas e clínqueres desenvolvido na África do Sul onde, segundo o próprio autor, a microscopia é tida como um novo campo de estudo. Cumpre ressaltar ainda, a presença de um artigo sobre microscopia eletrônica de varredura, técnica que está em desenvolvimento no Departamento de Físico-Química (DEFIQ) e que tem revelado feições interessantes das fases mineralógicas do clínquer portland, auxiliando na compreensão dos mecanismos da cinética das reações de clinquerização.*

Geólogo Marcelo Pecchio

## SUMÁRIO

- EDITORIAL
- ESTUDO DA MINERALOGIA DOS COMPONENTES DO CLÍNQUER PORTLAND POR MEV

### SÍNTSE BIBLIOGRÁFICA

- A APLICAÇÃO INDUSTRIAL DA MICROSCOPIA NO APERFEIÇOAMENTO DA QUALIDADE DO CLÍNQUER PORTLAND

### INFORMAÇÕES DIVERSAS

- PARTICIPANTES DO 29º CURSO DE MICROSCOPIA DE CLÍNQUER
- 30º CURSO DE MICROSCOPIA DE CLÍNQUER
- II CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO
- INTERLABORATORIAL DA ICMA
- 12ª CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE MICROSCOPIA DE CIMENTO
- 34º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA

# ESTUDO DA MINERALOGIA DOS COMPONENTES DO CLÍNQUER PORTLAND POR MEV

Geólogo Yushiro Kihara  
Técnica Vanda Alves Ferreira

## 1 INTRODUÇÃO

Em escala industrial, o processo de fabricação do cimento (Figura 1) é uma operação complexa que consiste na extração e britagem das matérias-primas (calcário e argila), seguindo-se da preparação da mistura crua (farinha) e queima a 1.450°C em forno rotativo. O produto da reação de sinterização da farinha é o clínquer de cimento que moído com gesso e outras adições dá origem ao cimento portland.

O clínquer de cimento é um produto granulado obtido a partir de reações de difusão iônica entre os sólidos, acelerada por uma fase líquida (micro-líquido) na interface dos grãos. Constitui-se na sua maior parte por silicatos (alita e belita) e em proporções menores de aluminatos (celita:  $C_3A$ ) e ferrito cálcico (brownmillerita:  $C_3AF$ ); eventualmente acompanhados de CaO livre, périclásio, sulfatos (langbeinita, arkanita e aphititalita), sulfetos (oldhamita) e ferro metálico.

No controle de fabricação do clínquer portland, o método por microscopia por luz refletida polarizada é comumente utilizado pelas fábricas brasileiras na reconstituição das condições de fabricação (Foto 1). O estudo é realizado sob aumentos que variam, em geral, de 100 a 600 vezes, fundamentado na forma, dimensão, freqüência e modo de ocorrência (dispersos ou agrupados) dos cristais. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) complementa os estudos por microscopia de luz refletida, permitindo obter informações importantes sobre a cinética de formação dos cristais. O estudo por MEV é realizado sob aumentos que variam de 1000x a 10.000x, fundamentado nos detalhes da microestrutura dos cristais (Fotos 2 e 3).

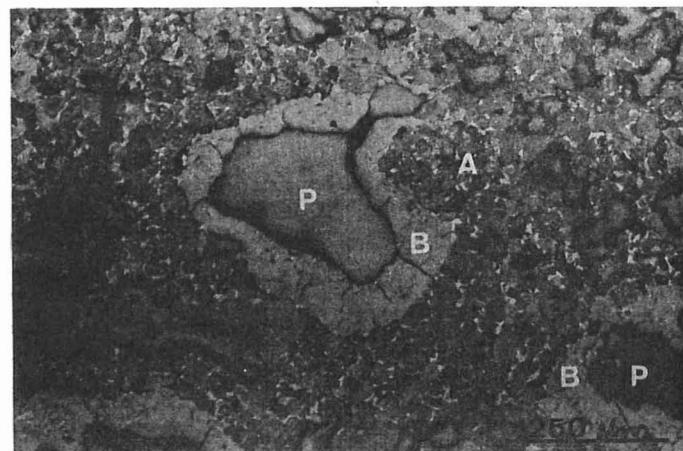


FOTO 1- Zona de  $C_2S$  (B) com poro central (P) indicando condições de molação insatisfatória da sílica, observada por microscopia de luz refletida. A: alita (Aum. 125x)

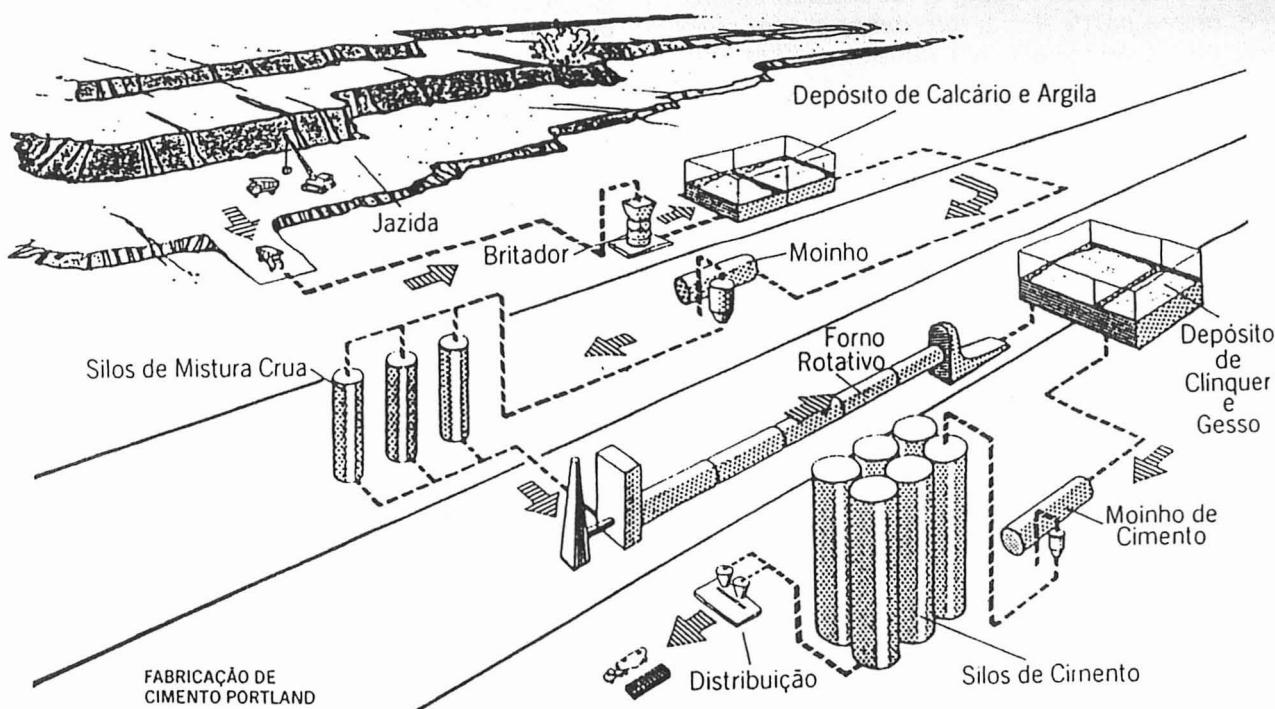


FIGURA 1- Esquema de fabricação de cimento portland

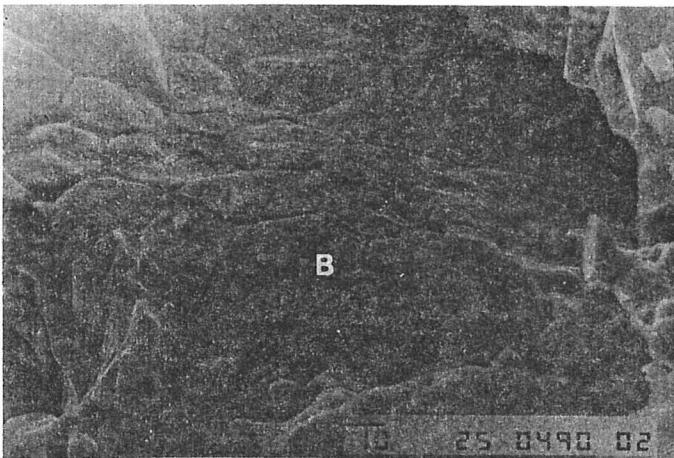


FOTO 2- Aspecto geral de zona de belita poligonal (B), decorrente de moagem insatisfatória da sílica observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Aum. 750x)



FOTO 3- Detalhe da Foto 2, observando cristais de belita poligonal com estruturas de crescimento (Aum. 3500x)

A microscopia eletrônica de varredura, devido ao seu alto custo de ensaio e seu alto poder de resolução a grandes ampliações é utilizada principalmente em pesquisas, restringindo o seu uso para casos industriais onde a microscopia convencional não obtém resultados satisfatórios. Feições microestruturais dos principais componentes do clínquer portland estudados através da microscopia eletrônica de varredura constitui o objetivo do presente trabalho.

## 2 MÉTODO DE ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O microscópio eletrônico de varredura é constituído por um dispositivo que possibilita o rastreamento da superfície da amostra por um fino feixe de elétrons (diâmetro de aproximadamente 100 Å). A interação do feixe na amostra provoca uma série de emissões de sinais que serão captados por detectores apropriados e processados especificamente para cada tipo de sinal.

No presente estudo, realizado com o equipamento *Jeol JSM-T300*, foi utilizado o sinal de elétrons secundários que permite a formação de imagens tridimensionais e a visualização de detalhes da microestrutura.

As imagens foram obtidas em superfícies fraturadas de clínquer previamente metalizadas, ou seja, recobertas por uma película com espessura média de 150 Å de ouro paládio. Embora de custo mais elevado que a de carbono, a metalização por Au-Pd permite a obtenção de imagens de elétrons secundários de melhor qualidade.

## 3 FEIÇÕES MICROESTRUTURAIS DO CLÍNQUER

Feições microestruturais dos diferentes constituintes do clínquer foram estudadas a partir de clínqueres experimentais e industriais brasileiros, descritos a seguir:

### 3.1 Alita ( $C_3S$ )

A alita, solução sólida de  $Ca_3SiO_5$ , é um dos principais constituintes (40% a 70%) do clínquer de cimento portland com importante papel no endurecimento e resistência do cimento. O modo de ocorrência mais freqüente da alita é sobre a forma de cristais idiomórficos, tabulares e compactos (Foto 4). A forma, dimensão e estabilidade dos cristais são influenciadas pela composição das matérias-primas, preparação, dosagem das farinhas, natureza do combustível utilizado e condições de queima e resfriamento do clínquer.

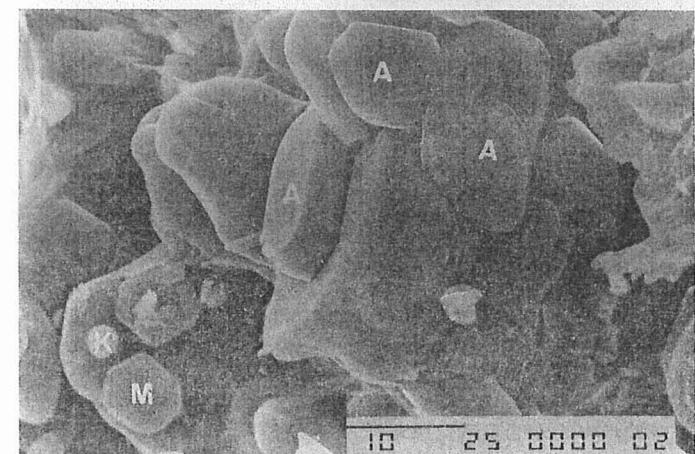


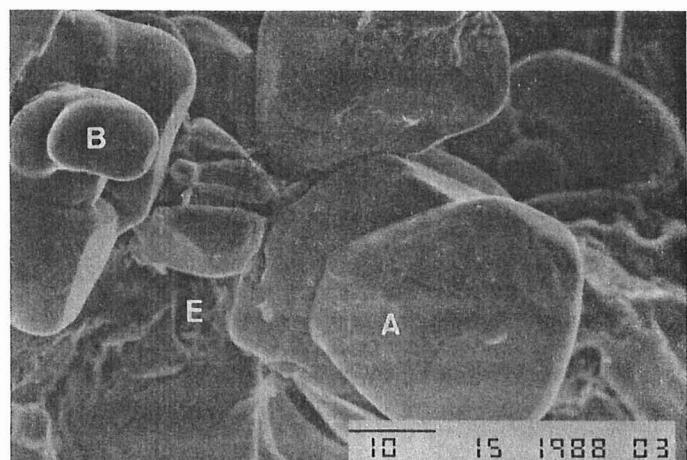
FOTO 4- Cristais de alita (A) idiomórficos, tabulares e compactos. M: periclásio e K: cal livre (Aum. 2000x)

Clínqueres adequadamente preparados e sintetizados apresentam cristais de alita idiomórficos bem formados (Foto 5). A presença de estruturas de exsoluções laminares de belita e ferrito cálcico nos cristais de alita (Foto 6), indicam condições redutoras na zona de clinquerização.

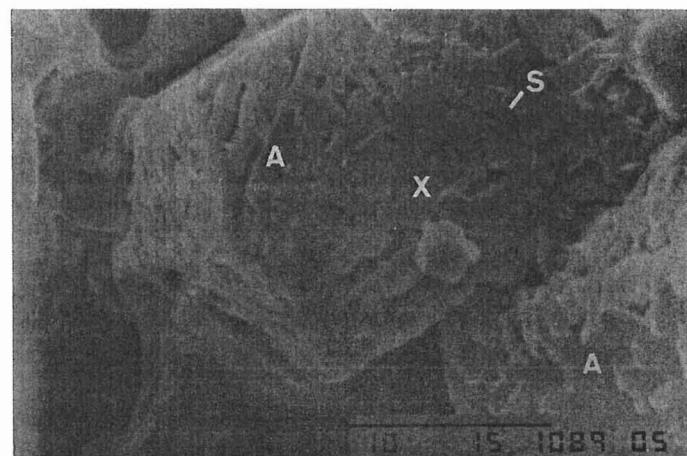
### 3.2 Belita ( $C_2S$ )

A belita, solução sólida de  $Ca_2SiO_4$ , também é um dos principais constituintes (10% a 40%) de cimento portland com importante papel no desenvolvimento de resistências mecânicas do cimento em idades mais avançadas. O modo mais comum e desejável de aparecimento dos cristais de belita é sob a forma de cristais arredondados (Foto 5), muitas vezes tais formas são substituídas por cristais poligonais justapostos (Fotos 2 e 3), decorrentes da presença de grãos de sílica grosseiros ou

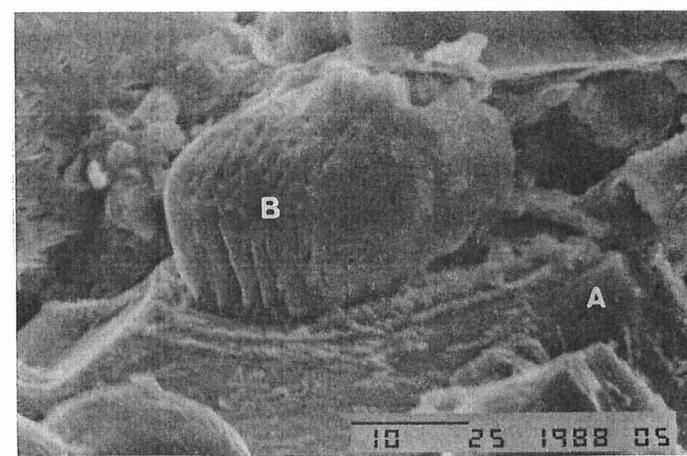
por formas alongadas e digitadas (*Foto 7*), decorrentes de condições mais lentas de 1º resfriamento, sugerindo maior permanência do clínquer dentro do forno.



**FOTO 5-** Cristais de alita (A) idiomórficos e belita (B) arredondados, formados em condições adequadas de queima e resfriamento (Aum. 1500x)



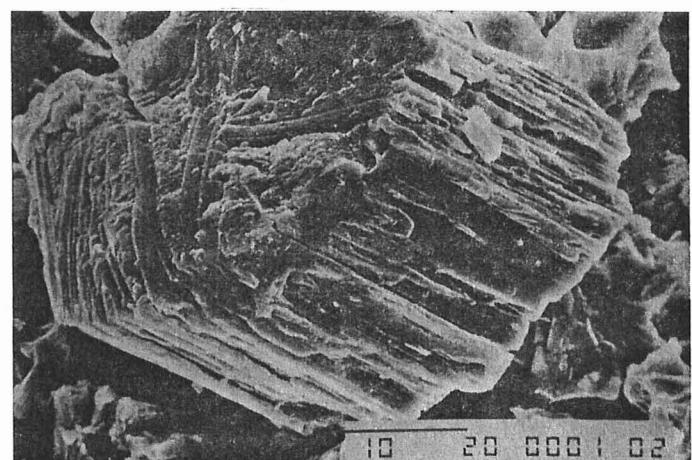
**FOTO 6-** Cristais de alita (A) com exsoluções (X) alongadas de belita e brownmillerita indicando ambiente redutor. Localmente são observados cristais aciculares de sulfato alcalino (Aum. 1500x)



**FOTO 7-** Cristais de belita (B) com formas alongadas e digitadas indicando condições lentas de 1º resfriamento (Aum. 5000x)

Cristais de  $C_2S$  alongados de aspecto fibroso (*Foto 8*) caracterizam a forma  $\gamma$  (shanonita), formada em condições de 2º resfriamento muito lento.

A formação de  $C_2S-\gamma$  no clínquer é indesejável porque favorece sua pulverização e possui baixa hidraulicidade.

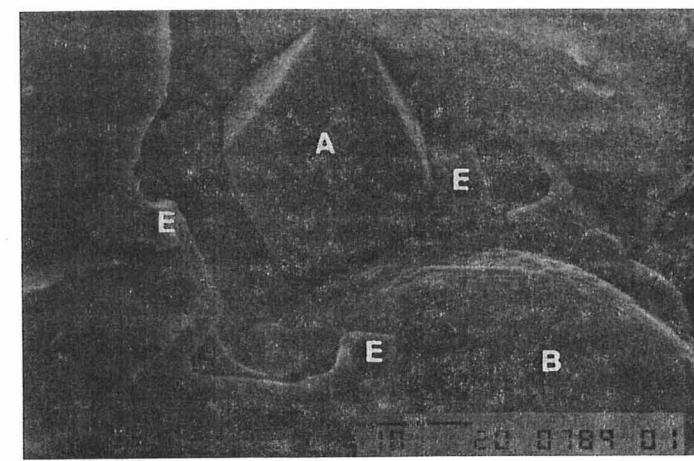


**FOTO 8-** Cristais de  $C_2S-\gamma$  alongados de aspecto fibroso,  $\gamma$  formados em condições muito lentas de 2º resfriamento (Aum. 2000x)

### 3.3 Fase Intersticial

A fase intersticial do clínquer, originada pela cristalização da fase líquida durante o resfriamento, é constituída essencialmente por aluminato cálcico ( $C_3A$ ) e ferrito cálcico ( $C_4AF$ ). O  $C_3A$  apresenta alta reatividade, elevado desenvolvimento do calor de hidratação e é responsável, junto com o  $C_3S$ , pelo desenvolvimento das resistências iniciais do cimento. O  $C_4AF$  apresenta baixo desenvolvimento do calor de hidratação e da resistência mecânica. Sua principal propriedade é conferir ao cimento a resistência à corrosão química.

A discriminação da fase  $C_3A$  e  $C_4AF$  por imagens de elétrons secundários é difícil, devido ao grau de cristalização da fase intersticial, da dimensão diminuta das fases e do seu modo de ocorrência. Porém admite-se que a fase cristalizada na forma de colméia (*Foto 9*) seja característica do  $C_4AF$  e a fase alongada e compacta seja característica do  $C_3A$  alcalino (*Foto 10*).



**FOTO 9-** Fase intersticial constituída predominantemente de  $C_4AF$  (E) com estrutura de colméia, junto a cristal de alita (A) e belita (B) geminada (Aum. 2000x)

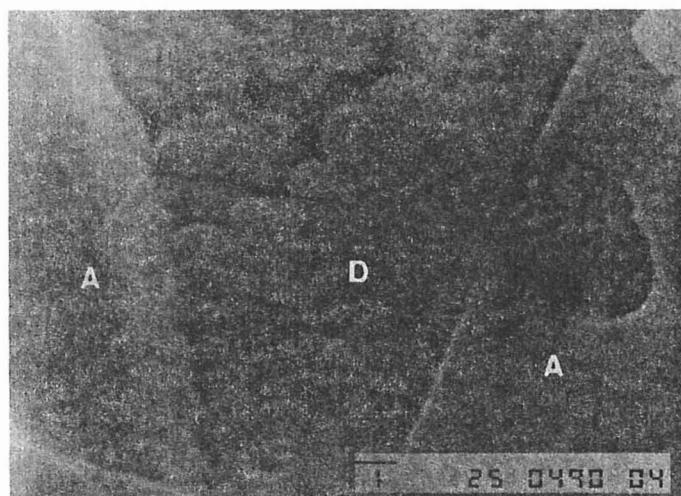


FOTO 10- Fase instericial constituída possivelmente de  $C_3A$  (D) alongado, em clínquer experimental (Aum. 7500x)

### 3.4 Cal Livre

A cal livre cristaliza-se no sistema cúbico e são observadas sob a forma de cristais arredondados dispersos ou agrupados em zonas, geralmente associados a alita. A sua origem pode ser decorrente de condições inadequadas de moagem, dosagem e homogeneização da matéria-prima, clinquerização insuficiente e influência de elementos menores ( $P_2O_5$ ).

Inclusões de cal livre em cristais de alita (Foto 4) sugere condições locais de supersaturação em CaO.

Os cristais de cal livre agrupados em zonas sugerem condições inadequadas de moagem do calcário. Do mesmo modo, tais cristais quando associados com periclásio (Foto 11) indicam moagem inadequada de grãos de calcários dolomíticos.

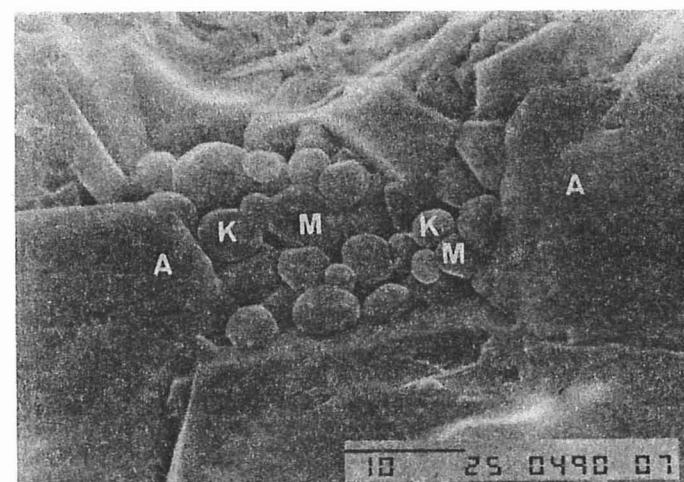


FOTO 11- Zona de cal livre (K) associada com periclásio (M), indicando origem a partir de grão dolomítico (Aum. 2000x)

A cal livre em teores mais altos ( $> 3\%$ ) é responsável pelos fenômenos de expansão do cimento devido a sua hidratação (Foto 12) formando  $Ca(OH)_2$ , acompanhada de um aumento de volume em 98%.

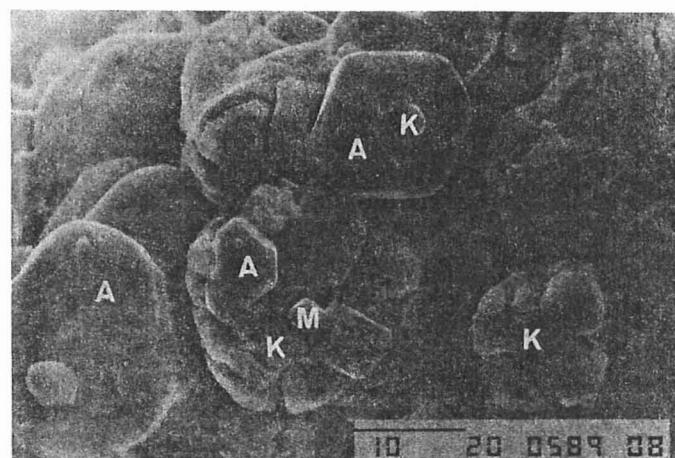


FOTO 12- Cristais de cal livre (K), alguns com pré-hidratação (expandidos) associados com raros periclásios (M) (Aum. 2000x)

### 3.5 Periclásio ( $MgO$ )

Em clíqueres ricos em magnésio, o excesso de MgO não combinado ocorre sob a forma de periclásio. Em condições favoráveis de cristalização ocorre na forma de cristais idiomórficos cúbicos e hexagonais (Fotos 4 e 12).

O desenvolvimento e a forma dos cristais de periclásio é condicionado principalmente pelo tipo de resfriamento. Sob condições de resfriamento lento, os cristais de periclásio são idiomórficos e bem desenvolvidos, já em condições bruscas os cristais tendem a ser xenomórficos (irregulares e dendríticos) e pouco desenvolvidos.

Excepcionalmente, a incorporação de refratário cromo-magnesiano pelo clínquer pode dar origem a um cristal de periclásio arredondado e bem desenvolvido ( $> 20 \mu m$ ).

Cristais de periclásio agrupados em zonas podem ser responsáveis por valores altos de expansão em autoclave. Isso ocorre devido a reação de hidratação do periclásio formando brucita que é acompanhada por um aumento de volume de 118%.

### BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

1. KIHARA, Y. *Estudo mineralógico de clínquer de cimento portland*. São Paulo, Instituto de Geociências, 1973. (Dissertação de mestrado)
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. KIHARA, Y. & ZAMPIERI, V.A. *Microscopia eletrônica de varredura; perspectivas e potencialidades no aprimoramento da qualidade dos cimentos nacionais*. Boletim Informativo de Microscopia, São Paulo, (17): 1-6, jul./out., 1988.