

A MINERALIZAÇÃO DO CLÍNQUER DE CIMENTO PORTLAND COM
FLUORITA E SULFATO DE CÁLCIO E SEUS BENEFÍCIOS TECNOLÓGICOSSérgio Luiz Centurione (*)
Yushiro Kihara (*) e (**)

Av. Torres de Oliveira, 76 – Jaguaré – São Paulo – SP – 05347.902

e-mail: sergio.centurione@abcp.org.bryushiro.kihara@abcp.org.br

(*) ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland

(**) Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

RESUMO

A fabricação do cimento portland é, nos dias de hoje, um processo eficiente, considerando-se o volume de material envolvido e os métodos de processamento empregados. Seu consumo energético pode variar 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. Os maiores esforços do ponto de vista tecnológico estão voltados para a tentativa de redução do consumo energético específico do produto, sem que isso cause algum prejuízo às suas características químicas e físicas, bem como ao seu comportamento reológico. Dentro desse contexto, as vantagens obtidas com a mineralização do clínquer portland através da adição de fluorita e sulfato de cálcio são, de maneira geral: redução do consumo energético de fabricação, possibilidade de utilização de petcoke como combustível, prolongamento da campanha dos tijolos refratários do forno, redução de emissões gasosas e do consumo energético específico de moagem, possibilidade de elevação do conteúdo de adições ativas ao cimento e evolução do desempenho mecânico do cimento, entre outros. Nesse trabalho são avaliados clínqueres industriais mineralizados, sendo os resultados comparados com os de amostras não mineralizadas.

Palavras-chaves: Cimento portland, mineralização, fluorita, sulfato de cálcio, processo.

INTRODUÇÃO

O principal constituinte do cimento portland é o clínquer portland, material sinterizado e peletizado, resultante da calcinação até aproximadamente 1450°C de uma mistura adequada de calcário e argila e, eventualmente, de componentes corretivos de natureza silicosa, aluminosa ou ferrífera, empregados de modo a garantir o quimismo da mistura dentro de limites específicos.

Em termos mineralógicos, o clínquer portland constitui-se de quatro componentes principais: alita (Ca_3SiO_5), belita (Ca_2SiO_4), C_3A ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) e C_4AF ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$). A alita é o principal componente do clínquer, responsável pelo desenvolvimento das resistências mecânicas iniciais e finais do cimento. Dependendo de fatores como composição, temperatura de formação, taxa de resfriamento e presença de componentes menores, sete fases polimórficas da alita podem ser encontradas. Essas formas são pequenas distorções da pseudo-estrutura ideal do $\text{Ca}_3\text{SiO}_5^{(1)}$. A Tabela I apresenta as variações polimórficas desse mineral, de acordo com MAKI⁽²⁾.

Tabela I – Variações polimórficas da alita⁽²⁾

Fase Polimórfica	Temperatura de Conversão (em °C)
R	1070
M ₃	1060
M ₂	990
M ₁	980
T ₃	920
T ₂	620
T ₁	20

$$\begin{array}{ccccccc}
 620^\circ\text{C} & 920^\circ\text{C} & 980^\circ\text{C} & 990^\circ\text{C} & 1060^\circ\text{C} & 1070^\circ\text{C} \\
 \mathbf{T_1 \leftrightarrow T_2 \leftrightarrow T_3 \leftrightarrow M_1 \leftrightarrow M_2 \leftrightarrow M_3 \leftrightarrow R}
 \end{array}$$

Onde: T=triclínico; M=monoclínico e R=trigonal

Dentre as sete formas polimórficas desse mineral, destaca-se a simetria romboédrica, como a de mais alta temperatura e a mais reativa, que não se forma em clínqueres convencionais. No entanto, o uso de algumas substâncias ditas mineralizantes pode estabilizar essa estrutura de cristal, com destaque para o par mineralizante F^- e SO_3 .

Os benefícios que o processo de mineralização do clínquer portland com flúor e sulfato de cálcio pode proporcionar a fabricantes e consumidores estão relacionados a fatores econômicos (consumo de combustível), estratégico (vida útil das Jazidas), ecológicos (redução de emissões, aproveitamento de resíduos industriais) e técnicos (melhor desempenho do produto), entre outros⁽⁴⁾. Diversos autores⁽⁵⁻¹³⁾ observaram que a adição em separado de SO_3 ou F^- melhora consideravelmente a queima do clínquer, porém, quando adicionados em conjunto, os benefícios são ainda maiores.

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 ao melhor desempenho do forno⁽³⁾.

De maneira geral, os teores mais adequados de F^- e SO_3 para a mineralização do clínquer portland em escala industrial giram em torno de 0,25% e 2,5%, respectivamente^(10,14).

Durante a mineralização do clínquer, a estrutura cristalina da alita é expandida em decorrência da substituição de óxidos SiO_2 por Al_2O_3 (até 1,5%) e SO_3 (até 0,5%), deixando essa estrutura mais “aberta” e vulnerável à reação química com água⁽¹⁴⁾. O SiO_2 substituído no cristal é então liberado para formação de maior quantidade de alita e belita, em detrimento do aluminato tricálcico (C_3A).

METODOLOGIA DE ESTUDO

Foram selecionadas quatro amostras de clínquer provenientes de duas unidades fabris distintas, sendo uma amostra de clínquer mineralizado (Am. Mineralizada) e uma não mineralizada (Am. Comum) de cada fábrica. Essas amostras foram submetidas a ensaios de caracterização química e físico-mecânicas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises químicas das quatro amostras são apresentadas na Tabela II.

Tabela II – Composição química dos clínqueres industriais

Composição Química		Teor (% em massa)			
		Fábrica 1		Fábrica 2	
		Mineralizada	Comum	Mineralizada	Comum
Perda ao Fogo	PF	0,16	0,32	0,13	0,18
Dióxido de Silício	SiO ₂	20,01	19,14	20,08	21,53
Óxido de Alumínio	Al ₂ O ₃	4,29	4,89	4,62	4,74
Óxido de Ferro	Fe ₂ O ₃	2,46	2,81	3,45	3,03
Óxido de Cálcio	CaO	63,31	62,03	65,54	66,20
Anidrido Sulfúrico	SO₃	2,05	1,91	2,20	0,55
Óxido de Magnésio	MgO	6,00	6,32	1,64	1,83
Óxido de Potássio	K ₂ O	1,03	1,11	0,84	0,84
Óxido de Titânio	TiO ₂	0,23	0,28	0,21	0,22
Óxido de Sódio	Na ₂ O	0,09	0,10	0,11	0,11
Óxido de Estrôncio	SrO	0,06	0,07	0,17	0,20
Anidrido Fosfórico	P ₂ O ₅	0,05	0,06	0,13	0,16
Óxido de Manganês	MnO	0,13	0,23	0,08	0,07
Íons Fluoreto(*)	F⁻	0,21	0,12	0,25	0,08
Total(**)		99,99	99,34	99,35	99,71
Módulos Químicos(***)	FSC	100,9	101,2	102,4	97,4
	MS	2,96	2,49	2,49	2,77
	MA	1,74	1,74	1,34	1,56

(*) Os teores de F⁻ foram determinados por eletrodo de íons seletivos

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

(***)

$$FSC = \frac{CaO \times 100}{2,8SiO_2 + 1,2Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$$

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

Os resultados indicam que as amostras mineralizadas apresentam teores de SO_3 e F^- compatíveis com clínqueres mineralizados.

As amostras da Fábrica 1 foram submetidas a ensaios físicos com vistas à avaliação do desempenho reológico dessas amostras. Para tanto, foram preparados cimentos experimentais padronizados, tendo-se adicionado em cada amostra um teor entre 2 e 3% de gipsita (gesso) como controlador de pega. A Tabela III apresenta as características físicas dos cimentos experimentais da Fábrica 1.

Tabela III – Características físicas dos cimentos da Fábrica 1, com base em ABNT^(15,16)

Amostras da Fábrica 1	Composição dos cimentos (%)		Massa Específica ^(*) (g/cm ³)	Área Específica ^(*) (cm ² .g ⁻¹)	Resíduo de Peneiramento (%) 75µm (Nº 200)
	Clínquer	gesso			
Mineralizada	98,0	2,0	3,14	3530	1,9
Comum	97,0	3,0	3,14	3500	2,2

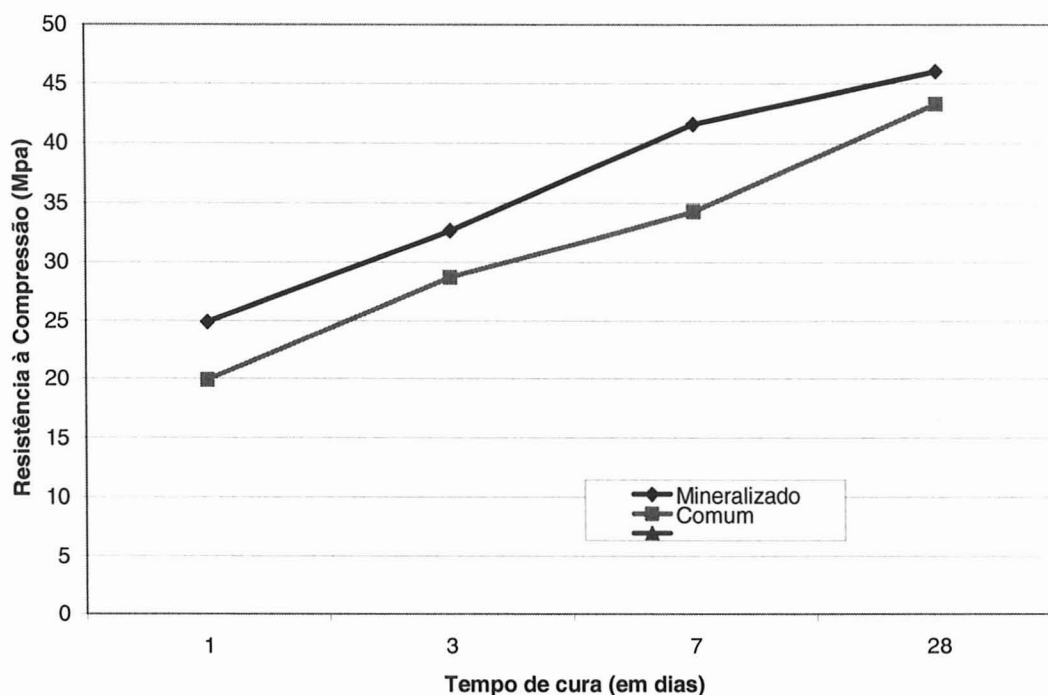
(*) Temperatura da sala de ensaio: (23±2)°C

Os teores de gesso e clínquer ideais de cada cimento experimental foram determinados de maneira a se obter a maior resistência mecânica à compressão, após um dia de cura.

Os valores de área específica das duas amostras são muito similares, e não devem constituir parâmetro de influência no desempenho reológico comparativo para as duas amostras.

Foram efetuadas as determinações das resistências mecânicas à compressão após 1, 3, 7 e 28 dias de cura, segundo procedimentos ABNT⁽¹⁷⁾, sendo os resultados apresentados na Figura I.

Figura I – Resistências à compressão das amostras da Fábrica 1



No que tange à evolução das resistências mecânicas à compressão, verifica-se que a amostra mineralizada apresenta um melhor desempenho que o da amostra comum. As resistências mecânicas à compressão às idades de 1, 3, 7 e 28 dias da amostra mineralizada são superiores em 25%, 14%, 21% e 6%, respectivamente, aos valores correspondentes da amostra comum.

Por não dispor de quantidade suficiente de clínques da Fábrica 2 para os ensaios físico-mecânicos, procedeu-se a análise de duas amostras de cimento produzidos industrialmente pela mesma unidade fabril, uma utilizando-se o clínquer mineralizado e a outra, o não mineralizado. Essas amostras industriais são compostas de clínquer, gesso e escória granulada de alto-forno.

A Tabela IV apresenta os dados de área específica, resistências mecânicas à compressão após 3, 7 e 28 dias de cura e de teores de escória granulada de alto-forno em cada uma das duas amostras da Fábrica 2.

Tabela IV – Características físico-mecânicas de cimentos da Fábrica 2

Cimentos Industriais ^(*)	Área Específica (cm ² .g ⁻¹)	R3 ^(**) (MPa)	R7 ^(**) (MPa)	R28 ^(**) (MPa)	Teor de Escória de Alto-Forno
Mineralizado	3470	18,6	27,6	41,2	43%
Comum	4210	21,4	29,1	38,9	26%

^(*)Cimentos elaborados com clínqueres similares às amostras C1 e C2

^(**)Resistências mecânicas à compressão

Considerando-se que quanto mais fino o cimento (maior a área específica) e quanto menor o teor de escória granulada de alto-forno, melhor será a resistência mecânica do cimento, em especial até os 28 dias de cura.

Os resultados apresentados na Tabela IV ilustram que a amostra mineralizada apresenta desempenho mecânico similar ao da amostra comum, apesar de sua área específica menor e teor de escória maior. Esses resultados evidenciam que o clínquer utilizado na amostra mineralizada apresenta certamente um desempenho mecânico muito superior ao do clínquer comum, de forma a compensar essa diferença de finura e teor de adição observados.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de mineralização do clínquer de cimento portland é uma resultante da intensa dedicação de pesquisadores em todo o mundo na busca incessante pelo refinamento da qualidade do produto, concomitantemente com o aperfeiçoamento do processo produtivo, mais otimizado.

A necessidade do desenvolvimento sustentável torna compulsória a busca por alternativas que possibilitem reduzir a ação impactante do crescimento tecnológico sobre o meio ambiente, sem abrir mão da qualidade do produto e otimização do processo industrial. Nesse contexto, o cimento mineralizado vem a propósito como substituto do cimento convencional, pois permite, dentre inúmeros benefícios, os seguintes:

- diminuição do consumo energético do forno através da redução da temperatura máxima de queima em cerca de 100°C a 150°C. Verificou-se industrialmente, em uma planta nacional, um decréscimo de 5% a 6% do consumo energético, correspondente a cerca de 40 a 50kcal/kg clínquer;
- possibilidade de utilização de combustíveis menos nobres, de elevado conteúdo de enxofre, normalmente não aproveitados em outras indústrias. Isso se deve ao fato de que o SO₃ é um dos agentes essenciais desse processo de mineralização. É possível substituir em até 100% do combustível principal por *petcoke*, combustível alternativo de elevado conteúdo de SO₃ (até 6%). A presença de teores elevados de SO₃ no processo de mineralização gera teores de sulfatos alcalinos suficientes para controlar a pega do cimento, tornando-se desnecessária a adição de sulfato de cálcio (gipsita e/ou anidrita) para esse fim;
- prolongamento da vida útil dos tijolos refratários do forno, com redução das necessidades de paradas do processo para eventuais trocas e reposições. A diminuição da temperatura máxima de queima pelo uso de mineralizantes pode até dobrar a campanha normal dos tijolos refratários. Verifica-se também a boa distribuição da colagem pelo forno, não ocorrendo formação de anéis de entupimento nem mesmo nos pontos mais críticos, como a zona de queima e o quinto estágio da torre de ciclones, onde fica o maçarico do pré-aquecedor;
- redução de emissões gasosas, em especial do NO_x térmico que é gerado no interior do forno. Grande parte do NO_x produzido no interior do forno decorre da oxidação do gás N₂ atmosférico. Essa parcela pode ser reduzida com a diminuição da temperatura de queima do forno para cerca de 1300°C, temperatura aproximada de sinterização do clínquer mineralizado. Registram-se na prática industrial reduções de até 40% do teor total de emissão de NO_x pelo forno;
- redução do consumo de energia elétrica de moagem do cimento em até 30%. Dois fatores favorecem essa possibilidade: a maior fragilidade dos clínqueres mineralizados comparativamente aos clínqueres convencionais e o fato de que o cimento mineralizado não precisa ser tão fino, dada sua maior reatividade;

- possibilidade de aumento do conteúdo de adições ativas (pozolanas e escórias de alto-forno) e de filer calcário no cimento. A produção de clínquer de elevado conteúdo de alita (próximo a 80%) e com maior reatividade proporciona essa possibilidade, sem que haja comprometimento das resistências iniciais dos cimentos. Na prática industrial (unidade fabril C) foram obtidas elevações em até 15% do teor de escória, sem que houvesse redução do desempenho mecânico do cimento mineralizado, comparativamente a uma amostra similar, não mineralizada;
- elevação da resistência mecânica à compressão de cimentos industriais mineralizados para condições padronizadas de finura e teores de adição.

No entanto, os benefícios potenciais da mineralização do clínquer portland variam de uma planta para outra, podendo, em alguns casos, serem inviáveis técnica e economicamente. Desta forma, deve-se submeter as matérias-primas a uma avaliação inicial minuciosa, com ensaios em escala de laboratório para que sejam definidas as composições ideais para a obtenção da mineralização efetiva em escala industrial.

Em linhas gerais, os resultados obtidos nas etapas do desenvolvimento experimental confirmam que a mineralização do clínquer portland com flúor e sulfatos é um processo eficaz e resulta em ganhos extraordinários, tanto no campo do desempenho hidráulico do produto final, quanto na redução de custos e melhor relação com o meio ambiente.

Dada a natureza multidisciplinar que rege a fabricação do clínquer portland mineralizado, torna-se necessária uma visão holística do produto, envolvendo qualidade e disponibilidade de matérias-primas, viabilidade de modificações necessárias ao processo e avaliação do desempenho do produto final. Apenas um balanço favorável desse quadro poder definir pela opção da mineralização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MEHTA, P. K. Concrete: structure, properties and materials. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey; (1986). 450p.
2. MAKI, I. Relationship of processing parameters to clinker properties; influence of minor components. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement, 8th, Rio de Janeiro, (1986). v.1; p.34-47.
3. BORGHOLM, H. E. & JØNS, E. S. Assessing the benefit of mineralisation from laboratory tests. INTERNATIONAL Symposium on Cement Industry 1st. Assiut – Egypt, Nov. (1997). 8-10. P. 1-10.
4. CENTURIONE, S.L. A mineralização do clínquer portland e seus benefícios tecnológicos. Tese de Doutorado- Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, Novembro, 1999. 156p.
5. MOIR, G. K. & GLASSER, F. P. Mineralizers, modifiers and activators in the clinkering process. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement 9th. (1992). v.1; p. 125-152.
6. SHEN WEI, S. & FENG MINGFREN A study of the effects of CaF_2 on clinker doped with compound mineralizer. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement 8th. Rio de Janeiro, (1986). v.2; p.111-116.
7. BLANCO VARELA, M. T. A study of a new liquid phase to obtain low energy cements. Cement and Concrete Research. (1986); n.116; p.97-104.
8. RAINA, K. & JANAKIRAMAN, L. K. Use of mineralizer in black meal process for improved clinkerization and conservation of energy. Cement and Concrete Research, (1998) v.28, n.8, pp.1093-1099.
9. BLANCO VARELA, M. T. & VAZQUÉZ, T. Ahorro de energia en la clinkerización empleando CaF_2 y CaSO_4 como mineralizadores. Estudio de la fluorellestadite. Materiales de Cosntrucción. (1981) V.181.; p.55-64.
10. MOIR, G. K. Mineralised high alite cements. World Cement, (1982) v.12 374-382.
11. HUMPOLA, H. Pratical control of the reactivity of cement raw meal. Zement-Kalk-Gips. Wiesbaden. (1989) V.42; p.360-364.

12. GIMENEZ, S.; BLANCO, M. T.; PALOMO, A & PUERTAS, F. Production of cement requiring low energy expenditure. *Zement-Kalk-Gips*, (1991) v.44; p.12-15.
13. LI PEIQUAN; CHANGFA, L.; MUZHEN, S.; BAOSHAN, L.; GUANGMIN, L.; WENMIN, G.; YONGFAN, C. Research and application of composite mineralizer in rotary kiln. 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, (1992) v.2; p.393-398.
14. BORGHOLM, H. E. Mineralised cement and new plant design. *International Cement Review*; (1996) p.66-68; Jun.
15. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) Cimento Portland e Outros Materiais em Pó– Determinação do índice de finura por meio do peneirador aerodinâmico; NBR 12826/93; (1993) 3p. Rio de Janeiro.
16. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) Cimento Portland – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine); NBR NM 76/98; (1998) 12p. Rio de Janeiro.
17. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão; NBR 7215/96; (1996) 8p. Rio de Janeiro.

PORTLAND CLINKER FLUORITE AND CALCIUM SULPHATE MINERALIZATION AND ITS TECHNOLOGICAL BENEFITS

Portland clinker manufacture is today effectively efficient, taking into account the great volume of material and the high technology involved. The energetic consumption can vary from as low as 700 to higher than 1500 kcal per kg clinker produced, depending on the type of process (dry or wet) and the level of modernization of the plant. Strong efforts have historically been concentrated on the pursue of an ever reduced specific energetic consumption of the product while keeping its chemical and physical properties as well as its reological performance. Within this context, clinker mineralization with fluorite and calcium sulphate addition brings up numerous advantages to the process as a whole, such as, among others: reduction of manufacture energetic consumption, feasibility to use fuel pet coke, longer useful life of kiln refractory, reduction of gases emission, reduction of grinding specific energetic consumption, possibility to increase admixture content in cement and increase of cement mechanical strength. In this paper

industrial mineralized clinkers are evaluated and the results are compared to non mineralized clinkers.

Key words: Portland cement, mineralization, fluorite, calcium sulphate, process.