

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA APLICADA À  
AVALIAÇÃO DA QUEIMABILIDADE DE FARINHAS NA PRODUÇÃO DO  
CLÍNQUER PORTLAND

Ingo Rinaldelli

Orientador: Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade (IGc-USP)  
Co-Orientador: Geól. M. Sc. Marcelo Pecchio (ABCP)

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA  
(TF-2013 / 29)

SÃO PAULO

2013

## **Agradecimentos**

Primeiramente agradeço o Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade por aceitar um pedido de orientação de forma pessoal, inesperada e franca, sem nunca termos trabalhado antes, indicando a metodologia de estudo, além de acompanhar e orientar todas as etapas dessa monografia de forma presente, retificando o verdadeiro significado da palavra professor.

Ao Geól. M. Sc. Marcelo Pecchio, representante da Associação Brasileira de Cimento Portland, também pelo incansável acompanhamento e orientação, abrindo as portas da empresa, com alto nível de equipamentos, corpo técnico e biblioteca.

Às irmãs, Patrícia e Janaina Candian, pelo profissionalismo e paciência que tiveram ao ensinar os procedimentos técnicos e coleta de dados a esse graduando.

E finalmente aos meus queridos pais que sempre me incentivaram a estudar, minha querida avó que sempre ora muito pela minha pessoa e minha querida tia, que também me acompanha com muita emoção.

## Sumário

1. RESUMO .....	4
2. ABSTRACT .....	5
3. INTRODUÇÃO .....	6
4. METAS E OBJETIVOS .....	7
5. TRABALHOS PRÉVIOS .....	7
5.1 Aptidão à clinquerização .....	7
5.1.1 Fatores analíticos de aptidão à clinquerização .....	10
5.1.2 Cristalização do clínquer Portland.....	13
5.2 Análises térmicas.....	16
5.2.1 Fundamentos de DTA-TG .....	17
5.2.2 DTA-TG aplicados à cristalização do clínquer Potland .....	20
6. MATERIAIS E MÉTODOS .....	22
6.1 Distribuição granulométrica.....	23
6.2 Espectrometria por fluorescência de raios X (FRX).....	24
6.3 Difratometria de raios X (DRX) .....	25
6.4 Índice de queimabilidade (método Polysius) .....	25
6.5 Determinação do teor de cal livre residual .....	27
6.6 DTA-TG .....	28
7. RESULTADOS OBTIDOS.....	29
7.1 Distribuição granulométrica.....	29
7.2 Espectrometria por fluorescência de raios X (FRX) .....	31
7.3 Difratometria de raios X (DRX) .....	34
7.4 Classificação da queimabilidade (método Polysius) .....	36
7.5 Resultados DTA-TG.....	38
8. INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	43
9. CONCLUSÕES.....	46
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	47
11. ANEXO A- RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DTA-TG .....	49

## 1. RESUMO

Com o intuito de testar um novo método para avaliação da queimabilidade de farinhas cruas de cimento Portland, cinco amostras de farinhas foram avaliadas pelo método Polysius, análises térmicas diferencial e termogravimétrica (DTA-TG), difratometria de raios X, espectrometria por fluorescência de raios X, ensaios de peneiramento e distribuição granulométrica. Os resultados de aptidão à clínquerização ou queimabilidade obtidos pelo tradicional método Polysius, que requer a calcinação das amostras sob quatro temperaturas, além da determinação do teor de cal livre por etileno glicol em cada amostra, foram comparados com os resultados de análises térmicas diferenciais e termogravimétricas baseadas na quantificação energética dos eventos térmicos. Os resultados de análises de granulometria, mineralogia e composição química das amostras de farinhas cruas auxiliam na avaliação da matéria prima, apresentando correlação com os resultados dos métodos principais do estudo. Foi evidenciada uma relação direta entre a energia envolvida nas reações durante a realização das DTA-TG e os resultados do índice de queimabilidade obtidos pelo método Polysius. Reações envolvendo energias mais altas apresentaram melhores índices de queimabilidade das farinhas, relacionadas ao maior calor liberado em reações exotérmicas e consumo de CaO, representando a cristalização da mineralogia característica clínquer, composta principalmente pelos silicatos tricálcico (alita) e bicálcico (belita). A proposta de um novo método baseado em análises térmicas para avaliação de aptidão à clínquerização de farinhas cruas de cimento Portland teve resultados iniciais positivos, se mostrando coerente com o método tradicional, sugerindo a continuidade dessa linha de estudos para desenvolvimento e aperfeiçoamento desse novo método baseado em DTA-TG.

*Palavras-chaves: farinhas cruas, clínquerização, queimabilidade, método Polysius, DTA-TG.*

## 2. ABSTRACT

In order to test a new method to evaluate the burnability of Portland cement raw meals, five samples of raw meals were evaluated by the so called Polysius method, differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA-TG), X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectrometry, screening tests and granulometry distribution. The results of the clinker aptitude or burnability potential obtained by the traditional Polysius method, which requires the sinterization of the samples at four different temperatures and determination the their content of free lime by ethylene glycol, were compared with the results obtained by differential thermal and thermogravimetric analysis based in the energy quantification of thermal events. The data on granulometry parameters, mineralogy, and chemical composition of the raw meals samples also aided evaluation of the raw material, and show correlation with the results of the main study methods. The results showed a direct relationship between the energy involved in reactions measured by DTA-TG and the results of burnability index obtained by the Polysius method. Reactions involving higher energies had better burnability index of raw meal, relating the more heat release in exothermic reactions and consumption of CaO, representing the crystallization of characteristic clinker mineralogy, mainly composed by tricalcium (alite) and dicalcium (belite) silicates. The proposal for a new method based on thermal analysis to evaluate the clinkerization aptitude of Portland cement raw meal had initial positive results, proving to be consistent with the traditional method, suggesting the continuation of this line of research for the development and improvement of this new method based on DTA-TG.

*Key-words: raw meal, clinkerization, burnability, Polysius method, DTA-TG.*

### 3. INTRODUÇÃO

O clínquer é o principal constituinte do cimento Portland, que misturado com água e agregados, forma o concreto, material tradicionalmente utilizado nas edificações e também um dos mais consumidos pela humanidade (Battagin & Rodrigues Filho 2012).

As matérias-primas principais do clínquer são calcário e argila, moídos e misturados em proporções adequadas, essa mistura é processada em um forno industrial rotativo onde atinge temperaturas de até 1450 °C. A reação físico-química no forno transforma a mistura em um material peletizado de cor negro esverdeada chamado clínquer, que é bruscamente resfriado até 80 °C na saída do forno (Taylor, 1992).

O clínquer é formado majoritariamente por silicatos de cálcio, formando o cimento Portland quando submetidas à adição ativa de sulfato de cálcio, para controle da “pega”, que evita a solidificação instantânea da argamassa ao ser hidratado, além das adições passivas de uma ou mais matérias-primas (escória granulada de alto forno, materiais pozolânicos e materiais carbonáticos) dependendo do tipo do cimento (comum, alto forno, pozolânico, de alta resistência, resistente aos sulfatos, branco, de baixo calor de hidratação, para poços petrolíferos, etc), sofrendo então a moagem final que resulta no cimento de cor acinzentada e popularmente conhecido (Battagin & Rodrigues Filho 2012).

O índice de queimabilidade é uma medida da aptidão à clinquerização, ou seja, da facilidade com que um conjunto de matérias-primas se transforma nas fases cristalinas que compõem o clínquer Portland. Tal facilidade de cristalização influencia substancialmente nos custos de fabricação, na qualidade do clínquer e conseqüentemente na qualidade cimento Portland produzido.

O aprimoramento de uma metodologia para análise de matérias-primas de cimento Portland durante a calcinação, avaliando sua queimabilidade, é de suma importância no controle da qualidade, emissão de poluentes e custos do cimento, sendo que pequenas variações na temperatura, duração do processo e qualidade do clínquer geram variações no consumo de energia durante a queima, que calculados em escala industrial, podem apresentar variações em montantes financeiros significativos.

## **4. METAS E OBJETIVOS**

Essa monografia do trabalho de formatura tem como objetivo avaliar a queimabilidade de farinhas cruas de cimento Portland por um método alternativo ao tradicional método Polysius, alternativa essa baseada em análises térmicas diferenciais e termogravimétrica (DTA-TG).

A metodologia tradicional, conhecida como método Polysius, requer quatro etapas de calcinação nas temperaturas de 1350 °C, 1400 °C, 1450 °C e 1500 °C, seguidas pela determinação do teor de cal livre pelo método químico (etileno glicol) em cada parcela calcinada, se mostrando cara e demorada.

As análises térmicas propostas permitem acompanhar o desenrolar das reações de clinquerização, tanto pelas etapas iniciais de perda de massa (desidratação e descarbonatação), quanto pelas reações posteriores de fusão parcial e reações em estado sólido. No sentido de aperfeiçoar este procedimento, foram testadas diferentes taxas de aquecimento para a melhor caracterização dos eventos térmicos, definidos pelo início e final dos picos dos respectivos eventos, nos permitindo uma descrição do tipo da reação, energia envolvida e temperaturas em que as reações acontecem durante clinquerização dessas farinhas, caracterizando as respectivas fases da clinquerização e facilidade com que as mesmas acontecem.

As farinhas do estudo são oriundas de fabricantes de cimento e clientes da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), que permitiu a esse graduando a realização dos ensaios e aquisição dos dados para análise de qualidade, mantendo a identidade dos clientes em completo sigilo.

## **5. TRABALHOS PRÉVIOS**

### **5.1 Aptidão à clinquerização**

A qualidade do cimento produzido está relacionada com a qualidade da matéria-prima e o controle do processo industrial, seguindo parâmetros pré-estabelecidos que visem o ajuste entre as características do produto e o processo industrial. O material armazenado nos silos é denominado farinha crua de cimento Portland e alimenta o forno rotativo, onde a farinha sofre a sinterização ou clinquerização (Sato 2004).

Localizadas próximas às fontes de matérias-primas devido ao baixo valor agregado do minério, as empresas de cimento realizam o transporte curto entre a jazida e a fábrica onde passam pelo processo de beneficiamento, composto por britagem, homogeneização, moagem e estocagem em silos.

Os óxidos fundamentais constituintes das farinhas cruas de cimento, representando de 90 a 97% em peso do clínquer segundo Kihara *et al.* (1979) são CaO (C), SiO<sub>2</sub> (S), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F), e com teores menores de 3 a 10% em peso, ocorrem MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, MnO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, F e TiO<sub>2</sub>. Tais óxidos se apresentam na natureza como calcita, dolomita, quartzo, feldspatos, micas, argilo-minerais, hematita, limonita, goethita e gipsita. Segue a Tabela 01 com a estimativa dos principais óxidos e suas porcentagens em peso conforme Hewlett (1998).

**TABELA01. Matérias primas de farinhas cruas de cimento Portland baseadas na porcentagem dos quatro componentes principais, adaptado de Hewlett (1998).**

	Calcário	Argila	Areia	Min. Ferro	Pilha de pré-homogeneização	Clínquer produzido com matéria-prima seca (sem retenção de cinzas do carvão)
Material seco utilizado (% em peso)	73	22,5	4,2	0,3	-	-
SiO <sub>2</sub>	1,4	37,9	95	2,7	13,6	20,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	16,5	1,,4	6,6	4,2	6,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	5,1	1,3	84,0	1,6	2,4
CaO	53,7	15,4	1	2,7	42,7	64,1
CaCO <sub>3</sub>	95,9	27,5	-	-	-	-

A aptidão à clinquerização consiste na maior ou menor capacidade que uma farinha tem de reagir físico-quimicamente sob altas temperaturas, transformando-se em clínquer de boa qualidade, dentro de condições técnico-econômicas viáveis. Tal aptidão ou queimabilidade da farinha norteará o ajuste do forno industrial, o comportamento dos refratários, o consumo energético, a nodulização, a moabilidade do clínquer e o comportamento do cimento no concreto (Sato 2004; Pecchio 2013).

A clinquerização de uma farinha depende de sua composição química, mineralógica, distribuição granulométrica, homogeneidade, processo de fabricação (via seca ou úmida, pré-calcinadores ou pré-aquecedores) e sistema de operação do forno (comprimento da

chama, natureza do combustível e condições de calcinação). Os métodos de avaliação da aptidão à clínquerização têm como base a determinação do teor de cal (CaO) livre (não combinado) no clínquer (Kihara *et al.* 1979).

A composição mineralógica do clínquer é cristalizada sob alta temperatura durante reações no estado sólido e fusão parcial, sendo que a maioria das fases cristalinas do clínquer tem mais de uma forma polimórfica sendo listadas na Tabela 02 as principais.

**Tabela 02. Composição mineralógica do clínquer Portland e os respectivos sistemas cristalinos predominantes, adaptado de Pecchio (2013).**

Minerais	Composição Química	Sistemas cristalinos predominantes
Alita (C <sub>3</sub> S)	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	Monoclínico
Belita (C <sub>2</sub> S)	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Monoclínico
Aluminato (C <sub>3</sub> A)	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Cúbico e ortorrômbico
Ferrita (C <sub>4</sub> AF)	Ca <sub>2</sub> (Al <sub>x</sub> Fe <sub>x-1</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ortorrômbico
Cal livre	CaO	Cúbico
Periclásio	MgO	Cúbico
Anidrita	CaSO <sub>4</sub>	Ortorrômbico
Arcanita	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ortorrômbico
Thernardita	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ortorrômbico
Cálcio Langbeinita	K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Cúbica
Aphthitalita	(K,Na) <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Trigonal

As principais fases minerais do clínquer de cimento Portland de uso geral segundo Hewlett (1998) são estimadas em 66-82% em peso de alita ou C<sub>3</sub>S (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> ou silicato tricálcico) e 02-32% em peso de belita ou C<sub>2</sub>S (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ou silicato bicálcico), sendo que Taylor (1992) estima 50-70% em peso de alita e 15-30% em peso de belita, além das fases intersticiais do clínquer em 5-10% em peso de C<sub>3</sub>A (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ou aluminato cálcico), 5-15% em peso de ferrita ou C<sub>4</sub>AF (Ca<sub>2</sub>(Al<sub>x</sub>Fe<sub>x-1</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou ferroaluminato cálcico), cal livre (CaO) e periclásio (MgO).

Já Bogue (1955) correlaciona as proporções entre as fases cristalinas predominantes dos clínqueres e os respectivos cimentos Portland de uso geral, calor de hidratação moderado, alta resistência inicial, baixo calor de hidratação e resistente aos sulfatos, conforme Tabela 03.

**TABELA 03. Correlação entre as fases cristalinas dos clínqueres e respectivos cimentos, adaptado de Bogue (1955).**

Tipo	Cimento Descrição	Proporção aproximada de fases (% em peso)			
		C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
I	Uso geral	45	27	11	8
II	Calor de hidratação moderado	44	31	5	13
III	Alta resistência inicial	53	19	11	9
IV	Baixo calor de hidratação	28	49	4	12
V	Resistente a sulfatos	38	43	4	9

### 5.1.1 Fatores analíticos de aptidão à clinquerização

O controle químico das farinhas é feito por meio de combinações estequiométricas entre os quatro óxidos principais (C, S, A, F), conhecidos como módulos químicos de Bogue (1955) apresentados na Tabela 04. Os elementos secundários presentes nas farinhas também influenciam na cinética das reações (formação da fase líquida, desenvolvimento e estabilidade dos compostos, tempo das reações e mecanismo de reação) (Centurione 1993).

**TABELA 04. Principais parâmetros químicos e as equações para avaliação da farinha crua de cimento Portland, adaptado de Bogue (1955).**

FSC	Fator de saturação em cal	$FSC = \frac{CaO \times 100}{2,8SiO_2 + 1,2Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$
MS	Módulo de sílica	$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$
MA	Módulo de alumina (ou fundentes)	$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$

A aptidão à clinquerização é inversamente proporcional ao índice de queimabilidade (IQ), ou seja, quanto maior o IQ pior a queimabilidade da farinha. O principal módulo químico que envolve os quatro óxidos principais é o módulo do fator de saturação em cal (FSC), que segundo resultados obtidos após a queima de farinhas experimentais com variações

normais no teor de carbonato cálcico variou entre 0,90 (90%) e 0,95 (95%), sendo o valor de 0,94 (94%) considerado ideal por Gouda (1978) *apud* Kihara *et al.* (1979).

Taylor (1992) afirma que o módulo de (FSC) determina da forma mais influente a razão entre alita e belita, além de indicar a quantidade de possível cal livre após a queima da farinha, sendo que valores iguais ou maiores que 1,0 indicam cal livre nas temperaturas de clinquerização que persistem até o produto final. O autor indica valores de 0,92-0,98 como típicos dos clínqueres modernos e de boa qualidade.

O aumento do (FSC) provoca uma elevação das resistências mecânicas à compressão do cimento iniciais (3 a 7 dias), devido à conseqüente elevação do teor de alita até um (FSC) de 1,0, a partir desse teor inicia-se uma queda na resistência devido ao excesso de cal. O intervalo ótimo para o módulo de (FSC) está entre 0,88 e 0,98 segundo Schäfer (1987) *apud* Centurione (1999).

O módulo de sílica (MS) consiste na razão entre o óxido de silício e a soma dos óxidos de alumínio e ferro. Segundo Kihara *et al.* (1979), o (MS) se relaciona ao desenvolvimento da fusão parcial no forno e apresenta-se normalmente entre 1,5 e 3,0. Taylor (1992) indica que para os tipos de cimento normal os valores do módulo costuma variar entre 2,0 e 3,0, lembrando que esse intervalo não se aplica a clínqueres de cimento resistente a sulfato e cimento branco.

Conforme Taylor (1992), o aumento do MS representa a diminuição da fase líquida e aumento da temperatura de clinquerização com maior consumo de energia, sendo que a diminuição do MS representa aumento da fase líquida, possibilidade de diminuição da nodulação em clínqueres pulverizados, melhor aptidão à clinquerização e aumento da resistência mecânica aos 28 dias.

O módulo de alumina-ferro (MA) é a razão entre os óxidos de Al e Fe, controlando a composição e natureza da fase líquida, influenciando na temperatura de cristalização e granulometria do clínquer segundo Kihara *et al.* (1979). Taylor (1992) afirma que esse módulo costuma apresentar valores entre 1,0 e 4,0 e determina a razão entre aluminato cálcico e ferrita no clínquer, admitindo o valor ideal de 1,38, pois com esse valor do módulo e sob temperaturas de ~1338°C é formada uma quantidade máxima de fase líquida que se mantém estável com o aumento da temperatura.

Bogue (1955) afirma que quanto mais elevado o valor do (MA) mais aluminosa é a composição, mais viscosa é a fase líquida e maior é a temperatura necessária para a clinquerização. Já a adição de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminui o valor do (MA), a viscosidade da fase líquida e melhora a queima do clínquer, verificada pela diminuição de CaO livre nos clínqueres logo após sua formação.

A moabilidade e a reatividade dependem da composição mineralógica; mármore tendem a apresentar cristais com granulação mais grossa, mais resíduos insolúveis e conseqüentemente menor mobilidade que calcários sedimentares, sendo estes últimos frequentemente mais puros, mais friáveis e de granulação mais fina (Kihara *et al* 1979).

Ramachandran & Phill (1969) relacionam as rochas argilosas fonte de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como matéria-prima para a produção de clínquer, indicando rochas e solos argilosos caoliníticos ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), ricos em sílica e alumina, para a produção de cimento branco, além de minerais argilosos desejáveis como montmorillonita ( $\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ ) e illita ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) sem excesso de álcalis, mas não teores altos do mineral argiloso nontronita ( $\text{Fe}^{3+}_4(\text{Si}_{7,33}\text{Al}_{0,67})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ ), não sendo recomendado pelo alto teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Loughnan 1969).

As principais fontes de sílica são quartzo e argilo-minerais (caulinita, micas, montmorillonita, clorita-vermiculita) e secundariamente feldspatos (alumino silicatos; plagioclásios e feldspatos potássicos), anfibólios e piroxênios (alumino- silicatos ferromagnesianos). Os diferentes tipos de estruturas cristalinas do grupo dos silicatos caracterizados pelas combinações entre os elementos Si e O são nesossilicatos ( $\text{SiO}_4$ ), sorossilicatos ( $\text{Si}_2\text{O}_7$ ), ciclossilicatos ( $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ), inossilicatos ( $\text{Si}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_{11}$ ), filossilicatos ( $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ ) e tectossilicatos ( $\text{SiO}_2$ ), que exigem diferentes demandas energéticas e diferentes entalpias de reação em estado sólido no alto forno para dissociação (Loughnan 1969).

As reações em estado sólido e de fusão parcial são favorecidas em farinhas cruas de granulação mais fina, conforme Johansen (1977) *apud* Kihara *et al.* (1979), que selecionou farinhas derivadas da mesma mineralogia, mas com finuras diferentes representadas pelos montantes de 5, 10, e 15% do volume do todo retidos na peneira de 90  $\mu\text{m}$ , que apresentaram as respectivas quantidades de cal livre (CaO) 2,2, 2,8 e 3,8% depois de calcinadas, sendo então clara uma relação entre o maior volume retido na peneira e o maior teor de CaO livre.

Kihara *et al.* (1979) correlaciona a porcentagem de cal livre residual da queima de farinhas e o controle da frequência granulométrica de carbonato (calcita) e quartzo. Verificou-se que partículas carbonáticas com diâmetro < 100  $\mu\text{m}$  reagem completamente durante a calcinação de farinhas, enquanto aquelas com diâmetro > 125  $\mu\text{m}$  influenciaram negativamente na taxa de reação e formação de alita ( $\text{C}_3\text{S}$ ), ocasionando reações incompletas com teores menores de alita e maiores de belita ( $\text{C}_2\text{S}$ ), além de cal livre (CaO) residual zonal, ocorrendo no clínquer com a forma do grão carbonático original, parcialmente combinado. Esse diâmetro de 125  $\mu\text{m}$  foi admitido como parâmetro granulométrico para avaliação de carbonatos nas farinhas cruas durante ensaios dessa monografia.

O teor de grãos de quartzo com diâmetro  $> 44 \mu\text{m}$  é outro parâmetro granulométrico analítico de farinhas cruas e segundo Kihara *et al.* (1979), altos teores de quartzo acima desse diâmetro levam o clínquer a apresentar zonas belíticas ou fragmentos silicosos com espessuras maiores que a média granulométrica do clínquer, com ou sem núcleo poroso e deficiente de fase intersticial, não permitindo o desenvolvimento completo da cristalização de alita.

### 5.1.2 Cristalização do clínquer Portland

Taylor (1992) afirma que a taxa de descarbonatação da calcita começa a ser significativa entre 500-600 °C se a pressão parcial do  $\text{CO}_2$  for mantida suficientemente baixa ou existir a probabilidade de reação do CaO com o produto da decomposição de quartzo e argilas, que acontece a pressão de 1 atm a 894 °C em reação de endotérmica. As características dos minerais argilosos durante o aquecimento dependerão de sua estrutura, composição, tamanho do cristal e grau de cristalização. Geralmente a água adsorvida por argilas é perdida entre 100-250 °C, a desidroxilação começa entre 300-400 °C e acelerada entre 500-600 °C.. O quartzo segue com uma reação de transição rápida e reversível para  $\alpha$ -quartzo a 573 °C, formação de tridymita entre 867-1470 °C e cristobalita acima de 1470 °C. As transições de altas temperaturas são lentas com o quartzo puro, mas a mistura com outras matérias acelera as reações formando o polimorfo cristobalita a 1000 °C.

Durante a reação de descarbonatação da calcita, favorecida pela mistura com quartzo e argilominerais, muito  $\text{CO}_2$  é perdido antes da detecção de CaO, sendo que a formação de belita é prevista e uma vez formada bem estabelecida, porém a situação dos aluminossilicatos é mais complexa e não existe uma prioridade bem definidas entre eles, com experimentos apontando a formação de CA e  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  e com menos frequência gehlenita,  $\text{C}_3\text{A}$  pode cristalizar a partir de 850 °C, com as reações aceleradas na presença de vapor d'água. Em temperaturas acima de 1300 °C. as principais fases presentes em equilíbrio são alita, belita e líquido, sendo que acima de 1400 °C para o sistema puro de  $\text{CaO-C}_2\text{S-C}_3\text{A-C}_4\text{AF}$  todo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  estará presente na fase líquida (Taylor 1992).

Com uma baixa razão entre Ca/Si a alita começa a cristalizar entre 1200-1300 °C ao redor dos grãos de quartzo que foram convertidos em aglomerados equigranulares de belita. A partir de 1300 °C e com uma alta razão entre Ca/Si a fase líquida começa a se formar ao redor do cálcio livre e quando esse líquido bordeia o aglomerado de belita a alita começa a se precipitar, inicialmente como uma camada compacta. A partir desse momento a alita se cristaliza rapidamente, o aglomerado de belita se contrai e os cristais isolados remanescentes de belita tendem a recristalizar (Taylor 1992).

São admitidos três possibilidades de cristalização sob resfriamento em sistemas puros de  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  que permitem modos intermediários e variação, com a mudança de temperatura. Primeiro em que as duas fases sólidas (alita e belita) em equilíbrio com o líquido resfriam, vão assimilando os líquidos e cristalizando nessas mesmas duas fases sólidas, a segunda que o líquido não cristaliza, mas forma uma fase vítrea e a terceira que o líquido cristaliza independentemente, sem interação com as fases sólidas pré-existentes. Em um líquido deficiente em CaO, ainda do sistema puro ocorre a formação de pouco  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  e  $\text{C}_3\text{A}$  cristaliza independentemente (Taylor 1992).

As transformações químico-mineralógicas ocorridas com as farinhas cruas de cimento Portland ocorridas no alto forno são ilustradas no diagrama da Figura 01 adaptado de Wolter (1985), onde pode ser observada a liberação de cal livre a temperaturas 700-800 °C, reagindo posteriormente com a sílica liberada por argilominerais. Acontecem transformações polimórficas do quartzo, com início de cristalização de belita ( $\text{C}_2\text{S}$ ),  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  e  $\text{C}_2(\text{AF})$ , originados pela reação da cal com alumínio e o ferro das argilas. Aluminatos e ferroaluminatos cálcicos se fundem e dão origem a uma fase líquida, que é importante para a reação entre a belita e a cal livre, promovendo a formação do silicato tricálcico (alita) a partir de ~1250 °C. A partir da temperatura de 1450 °C a composição do clínquer seria aproximadamente alita, belita e uma fase fundida que somente após o resfriamento dará origem ao  $\text{C}_3\text{A}$  e o  $\text{C}_4\text{AF}$ .

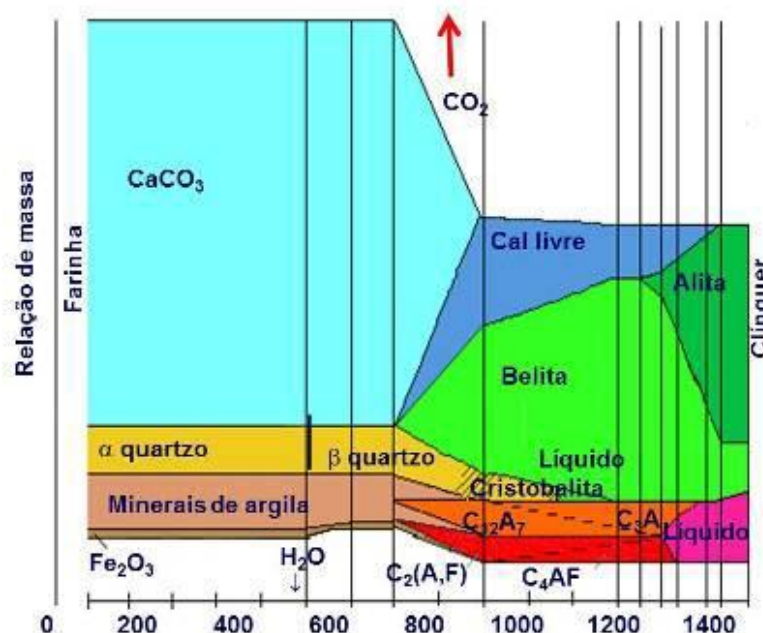
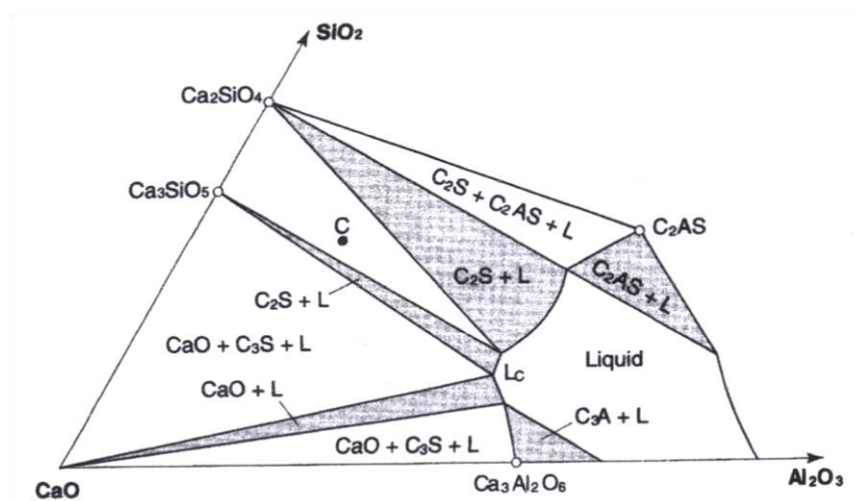


FIGURA 01. Reações que ocorrem durante a fabricação do clínquer adaptado de Wolter (1985).

Hewlett (1998) observa que acima de 700 °C começa de desidratação dos silicatos e mudança da estrutura cristalina, entre 700-900 °C começa a descarbonatação dos

carbonatos de cálcio em paralelo a combinação inicial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com a  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$  ativados. Entre 900-1200 °C a belita se forma. Entre 1250-1300 °C a fase líquida aparece e promove a reação entre belita e  $\text{CaO}$  livre para formação de alita. Durante o resfriamento rápido forma-se uma fase vítrea,  $\text{C}_3\text{A}$  ou em casos extremos a alita passa para fase líquida de coloração preta para formação de belita secundária.

Para estudo de fases metaestáveis, Hewlett (1998) utiliza o sistema ternário  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  em diagrama isotérmico de 1500°C da Figura 02, representando o controle químico da fabricação do clínquer. A composição típica do clínquer em indústrias cimenteiras é representada pelo ponto C, a conexão entre linhas que bordejam o campo que contém o ponto C, partindo das fases  $\text{C}_3\text{S}$  e  $\text{C}_2\text{S}$ , e a linha do campo que contém a fase líquida de composição  $\text{L}_c$ , significa que no momento da queima sob altas temperaturas a assembleia das fases em equilíbrio será composta por  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$  e uma fase líquida contendo componentes aluminosos.



**FIGURA 02.** Seção isotérmica de 1500 °C com a porção do sistema  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  relativa à fabricação do clínquer de cimento Portland (Hewlett 1998).

Mas a cristalização da fase sólida final envolve a etapa de resfriamento e a baixa taxa de reação entre as fases sólidas e entre as fases líquida e sólida. Esse desequilíbrio é estabelecido pelo rápido resfriamento que as assembleias de alta temperatura sofrem, de acordo com o diagrama de subsólidos da Figura 03, a composição do ponto C cristalizaria as fases no campo contido entre  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$  e  $\text{C}_3\text{A}$ . O diagrama também mostra o ponto  $\text{L}_c$ , representativo da abrangente composição do líquido, transferido da Figura 02, que cristalizaria as fases sólidas de  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$  e  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ . Mas na prática todas as quatro fases são observadas, sendo que a regra de fases indica três fases e apenas dois equilíbrios metaestáveis observados nesse caso particular de fracionamento. Isso ilustra o cuidado

necessário para usar diagramas de equilíbrio para estudo de assembleias de fases na fabricação do cimento.

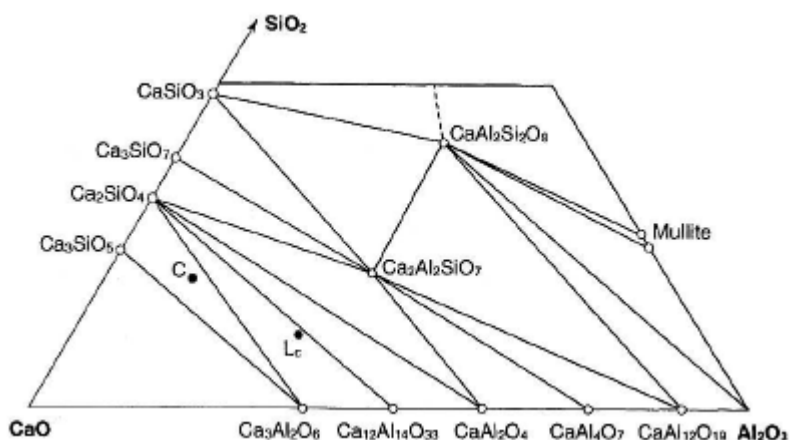


FIGURA 03. Diagrama de subsólidos da porção do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  relativa à fabricação do clínquer de cimento Portland (Hewlett 1998).

## 5.2 Análises térmicas

A definição de análise térmica abrange “um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera específica” (Ionashiro 1980; Wendlandt 1986; Haines 1995 *apud* Machado & Matos 2004).

São três os critérios obrigatórios para inclusão no conceito termoanalítico: medição de uma propriedade física, expressão da medida direta ou indireta em função da temperatura e execução da medida sob um programa controlado de temperatura.

Seguem na Tabela 05 as principais técnicas termoanalíticas, o diferencial nos instrumentos termoanalíticos dessa área é o tipo de transdutor (balança, sensor calorimétrico, medidor de deslocamento ou detector de gás.), equipamento esse responsável em converter as propriedades físicas avaliadas em sinais elétricos.

**Tabela 05- Classificação das principais técnicas termoanalíticas correlatas à propriedade física medida e respectivas abreviaturas (Giolito 1980 *apud* Machado & Matos 2004 a).**

Propriedade Física	Principais Técnicas	Abreviatura
Massa	Termogravimetria	TG
	Deteccção de gás desprendido	EGD
	Análise de gás desprendido	EGA
	Análise térmica por emanacção	ETA
Temperatura	Determinacção de curva de aquecimento	DTA
	Análise térmica diferencial	
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial	DSC
Dimensões	Termodilatometria	TD
Características mecânicas	Análise Termomecânica	TMA
	Análise termomecânica dinâmica	DMA
Características acústicas	Termossonimetria	TS
	Termoacustimetria	
Características ópticas	Termoptometria	TO
Emissão de luz	Termoluminescência	TL
Características elétricas	Termoeletrometria	TE
Características magnéticas	Termomagnetometria	TM

### 5.2.1 Fundamentos de DTA-TG

A termogravimetria (TG) segundo Wendlandt (1986) *apud* Machado & Matos (2004 a) é uma técnica termoanalítica que consiste em determinar a variaçção de massa da amostra em funçção da temperatura e tempo, durante submissão da amostra a uma programação controlada de temperatura.

A aplicaçção do ensaio permite ainda associar a faixa de temperatura em que uma composiçção química, fixa e definida começa a se decompor, permitindo acompanhar o decorrer das reaçções de desidrataçção, oxidaçção, combustão, decomposiçção, entre outras.

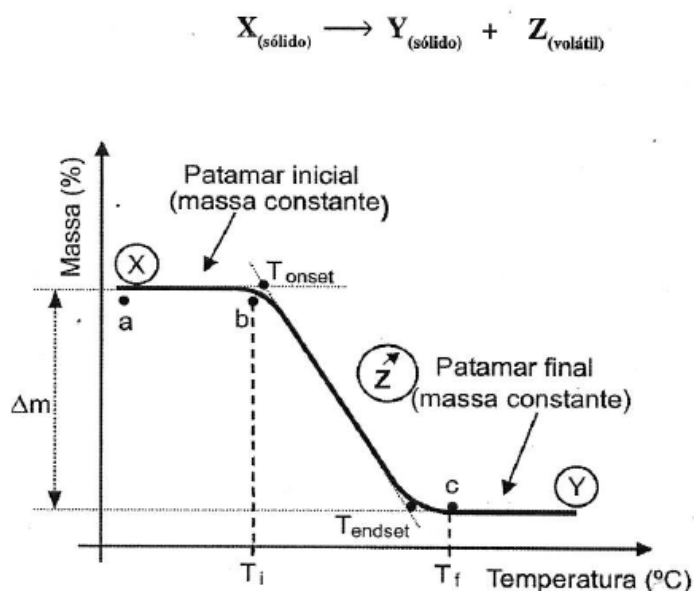
Três modos de análise TG são comumente utilizadas: TG isotérmica, em que a massa é registrada em funçção do tempo sob temperatura constante e após determinado aquecimento rápido; TG quase-isotérmica, em que a amostra é aquecida a uma razão de aquecimento linear enquanto não acontece uma variaçção de massa; e finalmente a TG dinâmica ou convencional, utilizada nessa monografia, em que a amostra é aquecida ou resfriada em

ambiente cuja temperatura varia de maneira pré-determinada à razão de aquecimento ou resfriamento linear (Wendlandt 1986 *apud* Machado & Matos 2004 a).

As variações de massa registradas pela termobalança, conforme Machado & Matos (2004 a), geram curvas termogravimétricas, fornecendo informações quanto à estabilidade térmica da amostra, à composição, à estabilidade dos compostos intermediários e do produto final.

Durante processos térmicos, a amostra pode liberar compostos voláteis devido a processos físicos ou químicos como desidratação, vaporização, dissorção, oxidação e redução, ou interagir com o gás da atmosfera no interior do forno, resultando em ganho de massa, como absorção, oxidação de ligas ou metais e óleos, entre outras.

A curva TG da Figura 04 ilustra um processo de decomposição térmica em uma única etapa, sendo observada estabilidade térmica da substância X entre os pontos a e b (patamar inicial), o ponto b, correspondente a  $T_i$  (temperatura na qual a balança consegue detectar variação de massa), iniciando o processo de decomposição térmica com a liberação do componente volátil Z. O ponto c, correspondente a  $T_f$  (temperatura em que a variação de massa é máxima), quando acontece o término da decomposição térmica, liberação total do volátil Z e formação completa da substância Y, termicamente estável no segmento da curva a partir do ponto c ( $T_f$ ), denominado (patamar final) do pico térmico.



**Figura 04. Características de uma curva TG na reação de decomposição térmica em única etapa (Machado & Matos 2004 a).**

Análise termal diferencial (DTA) é uma técnica de registro da diferença de temperatura entre uma substância a ser analisada e um material de referência termoestável (termicamente

inerte), sendo ambos os espécimes submetidos a uma programação controlada de temperatura (Mackenzie 1970, Machado & Matos 2004 a).

A temperatura é medida por termopares conectados aos suportes metálicos das cápsulas (cadinho) da amostra analisada e do material de referência, ambos contidos no mesmo forno, que podem chegar à temperatura de 2400 °C.

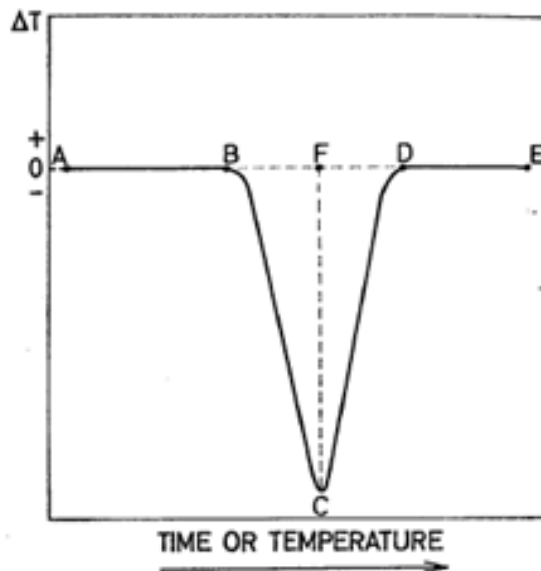
A calorimetria exploratória diferencial (DSC) pode ser realizada com diferentes tipos de equipamentos que usam o mesmo nome, segundo Machado & Matos (2004 a), divididos em dois grupos: fluxo de calor e compensação de potência. Derivado da DTA, o ensaio de *DSC de fluxo de calor* também mede a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

Nos equipamentos TG-DTA ou TG-DSC simultâneo (Machado & Matos 2004 a) as técnicas DTA ou DSC-TG são aplicadas ao mesmo tempo, sendo possível então, a coleta dos dados da variação de massa TG/DTG e temperatura, entalpia e/ou calor específico (DTA/DSC), em um único ensaio.

Os eventos térmicos que geram curvas DTA e DSC, segundo Machado & Matos (2004 b), são transições de primeira ordem, referentes à variação de entalpia em reações endotérmicas como fusão, perda de massa, dissorção e reação de redução, ou exotérmicas como cristalização, reação de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa e adsorção.

Em experimentos termais DTA ou DSC fluxo de calor, a diferença entre  $T_A$  (temperatura da amostra) -  $T_R$  (temperatura do material de referência) serve de base para cálculo do calor absorvido ou liberado pela amostra, sendo o resultado negativo ( $\Delta T < 0$ ) para eventos endotérmicos e positivo ( $T > 0$ ) para eventos exotérmicos (Machado & Matos 2004 b).

Conforme a Figura 05 de Mackenzie (1970), os segmentos AB e DE da curva representam valores onde  $\Delta T = 0$  (diferença entre a temperatura da amostra e do material de referência=0), denominados linha base. O ponto em que a linha deixa de ser horizontal, no ponto B ( $\Delta T \neq 0$ ), chama-se Início do pico. O ponto C, de maior inflexão da curva, é chamado pico de temperatura. O ponto D onde ela retoma a linha base chama-se final do pico. A distância entre o ponto C e F, é chamada amplitude. A distância entre uma linha base e outra (BD) é chamada largura do pico. E, finalmente, a área da figura triangular BCD é denominada área do pico.



**Figura 05. Curva DTA de um pico endotérmico simplificada com a abscissa representando tempo ou temperatura (Mackenzie 1970).**

A confiabilidade de dados medidos por DTA/DSC e TG depende da eliminação de variáveis que podem ser divididas em duas categorias, a saber: fatores instrumentais e características da amostra (Wendlandt 1986 *in* Machado & Matos, 2004 b).

O efeito das muitas variáveis sobre as curvas DSC/DTA são os mesmos para TG, subdividindo-se em fatores instrumentais (razão de aquecimento, atmosfera do forno, tipo de gás influente e condutividade térmica do gás de arraste), tipos de materiais da cápsula (cadinho ou panela) e características da amostra (quantidade e forma de corpo único, pó, fibras ou pasta).

### 5.2.2 DTA-TG aplicados à cristalização do clínquer Potland

Ramachandran & Phill (1969) submeteram uma farinha crua de cimento Portland à clinquerização e estimaram por DTA-TG os intervalos de reação das diferentes fases cristalinas componentes do clínquer Portland, lembrando que as mesmas podem ocasionalmente acontecer de forma simultânea e/ou parcial. Abaixo de 800 °C, o carbonato de cálcio é decomposto e as argilas são desidratadas com a formação de CA e provavelmente CF. Entre 800 °C e 900 °C começa a formação de belita (C<sub>2</sub>S), entre 900-1000 °C C<sub>5</sub>A<sub>3</sub> e provável formação de gehlenita (C<sub>2</sub>AS), que deve acontecer abaixo de 1000 °C. Todo aluminato cálcico (C<sub>3</sub>A) e ferrita (C<sub>4</sub>AF) é cristalizado ao redor de 1200 °C. Em 1260 °C acontece a fusão parcial de C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF e uma quantidade substancial de alita (C<sub>3</sub>S) só se forma em 1450 °C.

A alita é instável sob temperaturas inferiores a 1275 °C, quando esse mineral tende a se decompor em belita e CaO, com uma taxa de reação muito lenta, permitindo a existência de fases meta-estáveis sob temperaturas normais. A belita do clínquer Portland, na forma- $\beta$ , tem possibilidade de assimilação de MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaO e K<sub>2</sub>O na solução sólida (Ramachandran & Phill 1969).

O estudo de DTA/TG aplicado à clínquerização é apresentado por Dominguez *et al.* (2010) em três amostras de farinhas cruas de cimento que receberam adições de 0,0, 0,2 e 0,4% em peso de fluorita (CaF<sub>2</sub>), para clínquerização e análise das respectivas interações durante a queima. O aquecimento dos ensaios DTA até temperaturas de 1450 °C admitiram razão de aquecimento de 10 °C/min, e amostras confinadas na atmosfera de N<sub>2</sub> (99,99%). A análise termogravimétrica (TG) foi realizada no mesmo equipamento, com razão de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1400°C A farinha sem adição de fluorita (CaF<sub>2</sub>) apresenta um pico exotérmico a 1336 °C e na mesma curva um pico endotérmico a 1370 °C além de outro pico endotérmico a 1436 °C, conforme Figura 06. Amostras com as adições de 0.2% e 0,4% de CaF<sub>2</sub> apresentaram queda nos respectivos picos exotérmicos com temperaturas 1296 °C e 1285 °C, que foram respectivamente de 30 e 60 °C menores que o determinado pico de 1336 °C da amostra sem adição de fluorita, porém um terceiro pico endotérmico foi semelhante em todas as amostras (1368 °C).

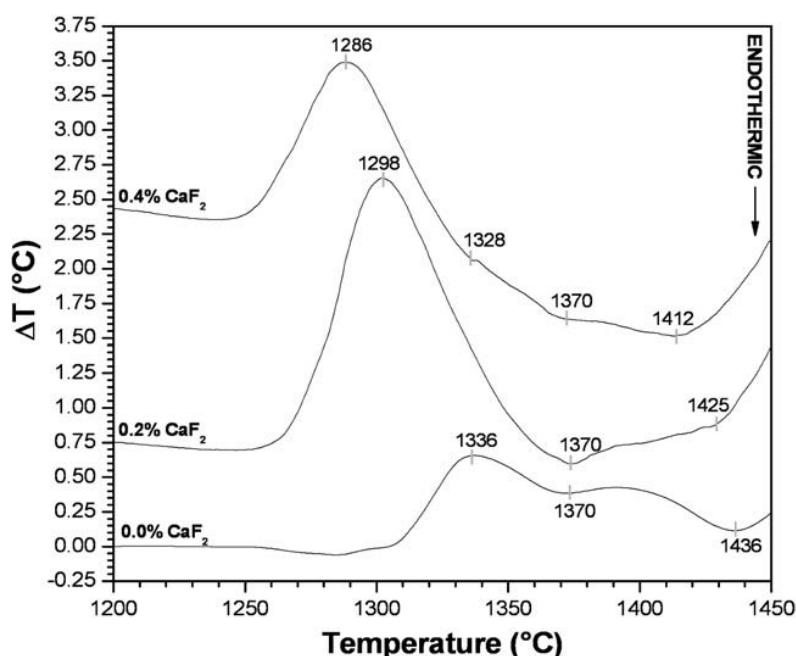


FIGURA 06. Curvas de DTA obtidas em farinhas de clínquers com diferentes teores de CaF<sub>2</sub>, usando atmosfera de N<sub>2</sub> e razão de aquecimento de 10 °C/min (Dominguez, et al 2010).

Trezza & Scian (2000) experimentaram análises térmicas em amostras de farinhas cruas de cimento com adições fracionadas de cinzas oriundas de óleo automotivo usado, submetido à pirólise e calcinado a 1000 °C. Tais farinhas com adição de óleo automotivo usado e calcinado, incluíram nessa análise os ensaios DTA-TG com temperaturas partindo de 20 °C e aquecidas a uma razão de 10 °C/min até 1450 °C, permanecendo nessa temperatura por 30 minutos e com resfriamento controlado na razão de 40°C/min até 1350 °C e na razão de 20 °C/min até 1300°C. Trezza & Scian (2007) observam a incorporação de rejeitos (cinzas) tóxicos de metais pesados, provenientes da indústria de tratamento de couro, compostos por sais de cromo com 2% em peso de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, adicionados em diferentes proporções (0,0%-V<sub>0</sub>, 0,4%-V<sub>1</sub>, 0,6%-V<sub>2</sub>, 0,8%-V<sub>3</sub> e 6,0%-V<sub>4</sub>) nas farinhas cruas de cimento, com a expectativa de aporte energético termal às reações de clínquerização. Resultados DTA-TG da amostra de referência (V<sub>0</sub>) registraram um pico endotérmico de grande magnitude a 910 °C, correspondendo à decomposição do carbonato. Assim que ocorreu a descarbonatação durante o aquecimento, iniciou-se a zona de reação de CaO com silicatos e aluminossilicatos, em uma faixa endotérmica de 950-1000 °C.

Xuerun *et al.* (2012) estudam os efeitos de variações na dosagem de SO<sub>3</sub> e MgO às farinhas cruas de cimento para formação de alita e poliformos durante a clínquerização. Utilizando cadinhos de platina com amostras pré-calcinadas sob temperatura de 1000 °C por 30min, foram realizados ensaios DSC-TG com aquecimento de 10 °C/min, partindo da temperatura ambiente até 1450 °C, 1500 °C e 1550 °C, mantidos a essas temperaturas pelos respectivos intervalos de 30min, 75min e 120min. O primeiro pico endotérmico foi correlato à desidratação de CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (gipsita), o segundo correlato à descarbonatação da farinha. Os clínqueres sintetizados foram então resfriados com ar ventilado.

## 6. MATERIAIS E MÉTODOS

As cinco farinhas industriais escolhidas para esse estudo são oriundas de fabricantes de cimento, clientes da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), que permitiu a esse graduando a realização de ensaios e aquisição dos dados supervisionada pelo corpo técnico. As farinhas nesse estudo foram denominadas por A, B, C, D e E mantendo sua real identidade e origem em sigilo.

## 6.1 Distribuição granulométrica

A análise da distribuição granulométrica foi realizada seguindo o procedimento operacional para peneiramento aerodinâmico do laboratório de mineralogia da ABCP, baseado na norma ABNT NBR12826/93 (Cimento Portland e Outros Materiais em Pó- Determinação do Índice de Finura por meio do Peneirador Aerodinâmico).

Para a medição de grãos de calcário com diâmetro de 125 µm o procedimento é iniciado com o peneiramento em tela de #120 no peneirador aerodinâmico e pesagem da massa retida, em balança analítica com resolução igual ou superior a 0,1 g.

Em um béquer de 400 ml, mistura-se cada 1g de material retido na peneira de #120 a 100 ml de HCL 1:10, acrescentando toda amostra e aquecendo até a temperatura de 85 °C, e finalmente agitando por 20 minutos, para dissolução de todo o carbonato da farinha retida.

Então ocorre a filtração em papel filtro com posterior secagem em estufa a 100 °C por aproximadamente 05 minutos (pré-secagem). Coloca-se o pesa-filtro para secagem por 30 minutos em estufa a 100 °C, logo após ele deve ser retirado da estufa, resfriado em dessecador e pesado. A porcentagem de resíduo retido é conseguida conforme Tabela 06.

**Tabela 06. Descrição do cálculo da porcentagem grãos grossos de carbonato da farinha crua.**

Porcentagem de massa retida	$(P3-P2 / P1) \times 100 \times FC$
P1	Massa retida na # 120 (utilizada para fazer a dissolução)
P2	Massa do pesa - filtro + papel de filtro
P3	Massa do pesa - filtro + papel de filtro + resíduo
FC	Fator de Correção da peneira utilizada

Para determinação da porcentagem de grãos de quartzo com diâmetro > 45 µm adiciona-se 250 ml de HCl 1:10 em um béquer de 1000 ml, aquecendo o béquer até 85 °C acrescenta-se 10g da farinha crua à solução e agita-se por 20 minutos sob temperatura constante. Completa-se então o volume da mistura para 900 ml com água fria, vertendo todo o conteúdo do béquer em uma peneira # 325 sob fluxo de água fria, recolhendo o resíduo e pesando.

Tal resíduo insolúvel é composto por quartzo, feldspato, micas, anfibólios e outros, com exceção de carbonatos. A determinação do conteúdo microscópico de quartzo se baseia na contagem, em duplicata, de 500 partículas classificadas em quartzo e outros.

Os grãos de quartzo podem ser identificados pelo baixo relevo, cores de interferência do cinza ao azul ou amarelo ou muitas vezes pelas formas arredondadas. Apenas são consideradas partículas de quartzo aquelas compostas por apenas um único cristal. As partículas compostas por vários cristais pequenos de quartzo ou por cristais diversos são classificadas e contadas como outros.

Para preparação da lâmina deve-se retirar uma pequena porção da amostra, e com o auxílio de uma espátula pequena, colocar sobre a região central da lâmina de vidro, pingar de 5 a 7 gotas de álcool benzílico, dispersar o material no álcool com auxílio da espátula e recobrir o material com lamínula de vidro, tomando-se o cuidado de evitar bolhas de ar entre a lâmina e a lamínula. Para contagem ao microscópio deve-se utilizar o aumento de 200 a 400 vezes, identificando os grãos de quartzo e contá-los utilizando o contador de pontos, a porcentagem é calculada conforme Tabela 07.

**Tabela 07. Descrição do cálculo da porcentagem grãos grossos de quartzo da farinha crua.**

Porcentagem de massa retida	$(P2/P1 \times 100 \times FC) \times Qm$
P1	Massa da amostra utilizada
P2	Massa do Resíduo retido na #325
FC	Fator de correção da peneira
QM	% de quartzo (quartzo / número de partículas), obtido na contagem microscópica

## 6.2 Espectrometria por fluorescência de raios X (FRX)

As amostras de farinhas foram analisadas por espectrometria por fluorescência de raios X (FRX), para determinação da composição química e dos módulos químicos de dosagem.

Os ensaios foram realizados no espectrômetro marca Rigaku, modelo RIX-2000 da ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland), pelo método das pastilhas fundidas, com uma mistura de tetraborato (33,3% em peso) e metaborato de lítio (66,6% em peso) na proporção de 1:5. A atmosfera do equipamento foi a vácuo (aproximadamente 3,7 Pa), a tensão do tubo de Rh 50 kV e tensão da corrente de 50 mA.

### 6.3 Difractometria de raios X (DRX)

Os raios X são radiações eletromagnéticas com variação do intervalo do comprimento de onda entre 10 nm e 0,1 nm, que ao incidir em materiais interage com seus elétrons e sofrem um espalhamento coerente, quando cada átomo pode ser tratado como uma nova fonte de onda esférica com mesmo comprimento de onda da radiação incidente. Logo ondas espalhadas por átomos regularmente espaçados sofrem interferência mutua e construtiva em determinados ângulos definidos pela Lei de Bragg, além de interferência destrutiva nas demais direções. Determinando as condições geométricas que devem ser satisfeitas para que um feixe difratado seja produzido no processo de espalhamento como resultado de uma interferência construtiva, segue a equação da Lei de Bragg: ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ) onde  $n$  é um número inteiro correspondente à ordem de difração simplificado para 1,  $d$  o espaçamento interplanar e única incógnita da equação,  $\lambda$  comprimento de onda da radiação incidente determinado pelas condições analíticas e  $\theta$  o ângulo de difração medido e registrado pelo goniômetro do difratômetro (Gomes 2007).

Um difratograma informa a intensidade e a posição angular dos feixes difratados por um material na forma de gráfico, sendo esse padrão difratométrico uma propriedade característica das diferentes substância cristalinas, servindo para sua rápida identificação e descrição de sua estrutura: forma, tamanho e orientação de sua célula unitária (Jenkins & Snyder, 1996).

A difratometria de raios-X dessa monografia foi realizada com material policristalino (método do pó), na Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), em equipamento Rigaku DMAX 1100, dotado de tubo de Cu de potência 2kW, geometria Bragg-Brentano com configuração horizontal  $\theta:2\theta$  e varredura por passo angular goniômetro horizontal, detector de cintilação e monocromador de grafite.

### 6.4 Índice de queimabilidade (método Polysius)

A queimabilidade das farinhas foi avaliada através do *Índice de Queimabilidade (IQ)*, empregou-se neste estudo uma adaptação do método desenvolvido pela Polysius Corp., hoje associada à empresa Thyssenkrupp AG Polysius.

O método se baseia na quantificação do teor de cal livre residual em clínqueres experimentais obtidos a partir da queima laboratorial das farinhas nas temperaturas de 1350 °C, 1400 °C, 1450 °C e 1500 °C em forno, utilizando cadinhos com liga de ouro e platina sob altas temperaturas (Figuras 07 e 08).



Figura 07. Retirada do cadinho do forno de alta temperatura.



Figura 08. Amostras da farinha crua recém-calcinadas.

O (IQ) é definido com base na % de cal livre após a calcinação, segundo a Polysius Corp. pelas fórmulas apresentadas na Tabela 06.

**Tabela 08. Equação para o índice de queimabilidade partindo do teor de cal livre residual do clínquer (Polysius Corp).**

Índice de Queimabilidade (IQ)	$IQ = A \div B \times 3,37$
A	% cal livre <sub>1350 °C</sub> + % cal livre <sub>1400 °C</sub> + 3 % cal livre <sub>1500 °C</sub>
B	$\sqrt[4]{(\% \text{ cal livre}_{1350 \text{ °C}} - \text{cal livre}_{1500 \text{ °C}})}$

O índice de queimabilidade (IQ) é inversamente proporcional à aptidão à clinquerização, ou seja, um valor alto de IQ indica que a farinha tem baixa aptidão à clinquerização. Segue a Tabela 09 de classificação da queimabilidade de farinhas, baseado no índice de queimabilidade.

**TABELA 09. Classificação das farinhas em função dos Índices de Queimabilidade (Polysius Corp.).**

Índice de Queimabilidade (IQ)	Classificação do IQ das farinhas
Até 60	Muito fácil
60 a 80	Fácil
80 a 100	Normal
100 a 120	Pouco difícil
120 a 140	Difícil
140 a 160	Muito difícil
Acima de 160	Extremamente difícil

### 6.5 Determinação do teor de cal livre residual

Os ensaios para determinação do teor de cal livre residual foram realizados conforme norma NBR NM 13:2012 (Cimento Portland - Análise química - Determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol). Foram selecionados *pellets* de clínquer derivados da mesma farinha, calcinados nas temperaturas 1350 °C, 1400 °C, 1450 °C e 1500 °C para posterior moagem em moinho (Figura 09), sendo coletada 1 g de cada amostra moída das respectivas temperaturas de calcinação, posteriormente mantidas em solução de etileno glicol previamente neutralizado (pH-7 a 8), durante 30 min a 65 °C em banho-maria, para posterior filtragem com o passante titulado com ácido clorídrico (Figura 10). O cal presente no clínquer e agora dissolvido em solução eleva o pH da mesma, de modo que a quantidade de ácido necessária para neutralizá-la novamente é contabilizado e proporcional ao teor de cal livre presente em solução.



**FIGURA 09.** Anéis de tungstênio para moagem dos *pellets* de clínquer.



**FIGURA 10.** Filtragem do clínquer moído e passante titulado com ácido clorídrico.

## 6.6 DTA-TG

As análises DTA-TG foram realizadas no equipamento Labsys™ Evo Robot 2010: *Highly automated thermal analyzers* TG, TG-DTA and TG-DSC (temperatura ambiente até 1600 °C), da marca Setaram, apresentado na Figura 11.

O equipamento consiste em uma balança associada com sensores de DTA e DSC, resistor de forno metálico, software multifuncional embutido para controle de módulos e troca de amostras, além de trocador de amostras automático, composto por: um braço manipulador, um medidor de ajuste para bloqueio do braço, uma bandeja para posicionamento dos cadinhos com amostras e materiais de referencia, além de uma cobertura de proteção (manual do usuário Labsys™ Evo Robot Option, 2010).



**FIGURA 11.** Equipamento Labsys™ Evo Robot-1ª da marca Setaram (manual do usuário LABSY™Evo Robot Option, 2010).

O procedimento de preparação das amostras de farinhas cruas consiste na pesagem de uma massa de 50 mg de cada amostra para os primeiros ensaios térmicos, pesadas depois do desconto (tara) da balança com cadinho de platina do equipamento.

Os ensaios térmicos foram realizados em cinco amostras tal qual enviadas pelos produtores sem nenhum processo de moagem ou preparação prévia. Os primeiros ensaios de DTA-TG

foram executados com taxa de aquecimento em 10 °C/min até 1500 °C, com tempo de estabilização nessa temperatura de 15 minutos e resfriamento a 40 °C/min até 30 °C.

Na segunda etapa de ensaios de DTA-TG optou-se por pré-calcinadar as amostras a temperatura de 900 °C por 30 minutos de maneira a eliminar a porção carbonática. Esses ensaios foram executados com taxa de aquecimento de 10 °C/min. até 1500 °C, sendo estabilizada nessa temperatura por 15 minutos e resfriando a 40 °C/min até 30 °C.

Na terceira e última etapa de ensaios de DTA-TG, as farinhas calcinadas foram aquecidas numa taxa razão de 20 °C/min. até a temperatura de 900 °C, passando-se para uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. até a temperatura de 1500 °C, mantendo essa temperatura estabilizada por 15 minutos e resfriando a amostra a 40 °C/min. até 30 °C.

O software de tratamento de dados Calisto do equipamento Labsys™ Evo Robot 2010 permite interpretar os gráficos experimentais que fornecem informações sobre os eventos térmicos selecionados, as unidades dos dados são escolhidas pelo usuário mediante especificação no software. Os principais dados coletados se baseiam nas áreas integradas abaixo da linha do DTA relativa aos eventos térmicos demarcados pelo usuário e que podem ser correlacionadas ao calor envolvido nessas reações.

Um pico térmico pode ser definido em seu início quando a trajetória da curva foge da linha base, passando pelo pico de temperatura no ponto de maior inflexão e chegando ao seu final, quando a linha volta para a tendência normal da linha base, definindo então o evento térmico (Mackenzie 1970).

As grandezas e suas respectivas unidades, selecionadas pelo usuário e quantificadas pelo software do equipamento são somatória (integral) do calor envolvido na reação ( $\mu\text{V}\cdot\text{f}$ ), intervalo de temperatura (°C), tempo da reação (min), minuto e temperatura de ocorrência do pico máximo, minuto e temperatura do *Onset* (início do pico) e *Offset* (final do pico), classificação da base da curva e quantidade de massa da amostra no início da reação (mg).

## **7. RESULTADOS OBTIDOS**

### **7.1 Distribuição granulométrica**

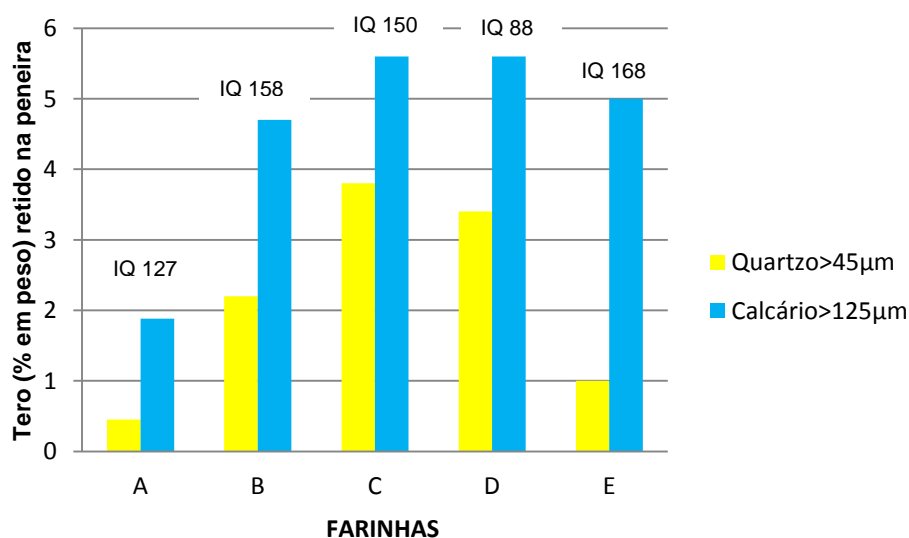
Na Tabela 10 e Figura 12 apresentam-se os resultados dos ensaios granulométricos de grãos grossos de quartzo e calcário e o índice de queimabilidade das farinhas A, B, C D e E. Os parâmetros verificados para analogia granulométrica são os limites práticos

recomendados do padrão ABCP de 6% para grãos de calcário com diâmetro >125µm e 2% para grãos de quartzo com diâmetro >45µm.

Tal comparação não apresentou relação direta entre granulometria e o IQ, pois a farinha D tem o melhor IQ e não a granulometria mais fina. As farinhas A e E são consideradas finas, apresentando valores de grãos grossos de quartzo e calcário dentro dos limites práticos recomendados. A farinha B pode ser considerada como de granulometria média, com valor de quartzo 0,2% superior ao recomendado e o de calcário inferior ao respectivo limite. As farinhas C e D são consideradas de granulometria média, pois apesar dos grãos grossos de calcário estarem abaixo dos limites práticos os grãos grossos de quartzo excedem em respectivos 1,8 e 1,4% os limites recomendados.

**TABELA 10. Dados referentes aos resultados dos ensaios granulométricos de grãos grossos de quartzo e calcário.**

FARINHAS	Teor (% em massa nas farinhas) retido na peneira	
	Quartzo>45µm	Calcário>125 µm
A	0,4	1,9
B	2,2	4,7
C	3,8	5,6
D	3,4	5,6
E	1,0	5,0

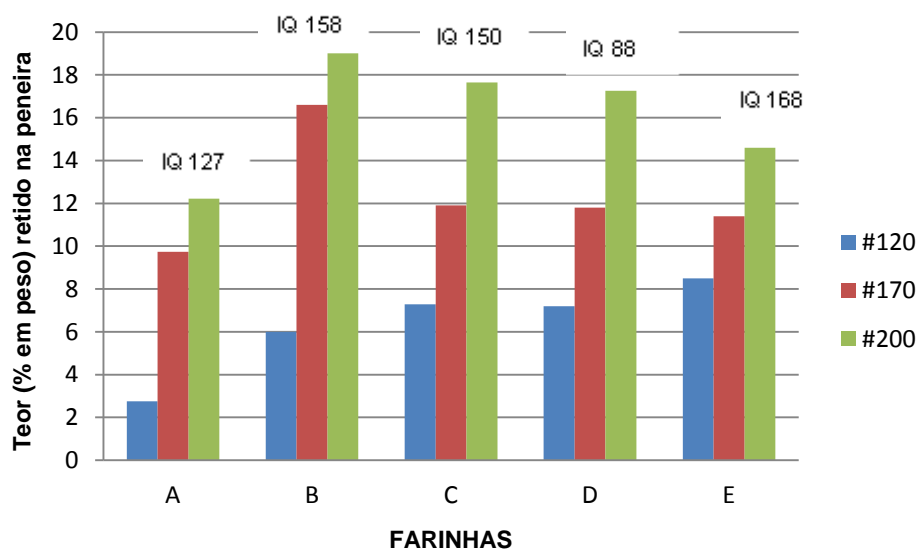


**FIGURA 12: teor de partículas de quartzo com diâmetro >45µm de calcário com diâmetro >125µm.**

A Tabela 11 e Figura 13 apresentam os resultados de finura dos peneiramentos diretos das farinhas estudadas, obtidos com peneirador aerodinâmico nas respectivas peneiras #120, #170 e #200, resultados estes que retificam as conclusões anteriores, com destaque para a ótima finura da farinha A.

**Tabela 11. Dados referentes aos resultados dos ensaios de finura e peneiramentos diretos.**

FARINHAS	Porcentagem retida acumulada (%)		
	#120	#170	#200
A	2,8	9,7	12,2
B	6,0	16,6	19,0
C	7,3	11,9	17,6
D	7,2	11,8	17,2
E	8,5	11,4	14,6



**FIGURA 13. Gráfico com o resultado do peneiramento direto nas telas de #120, #170 e #200 das farinhas em peneirador aerodinâmico.**

## 7.2 Espectrometria por fluorescência de raios X (FRX)

As composições químicas das cinco farinhas estudadas estão apresentadas na Tabela 12, juntamente com os respectivos módulos químicos de dosagem. Observa-se nas Figuras 14,

15 e 16 uma comparação entre os valores dos módulos químicos fator de saturação em cal (FSC), módulo de sílica (MS) e módulo de alumina (MA) utilizado nas farinhas.

**Tabela 12- Análise química e módulos de dosagem (FSC = fator de saturação em cal; MS = módulo de sílica; MA = módulo de alumina.**

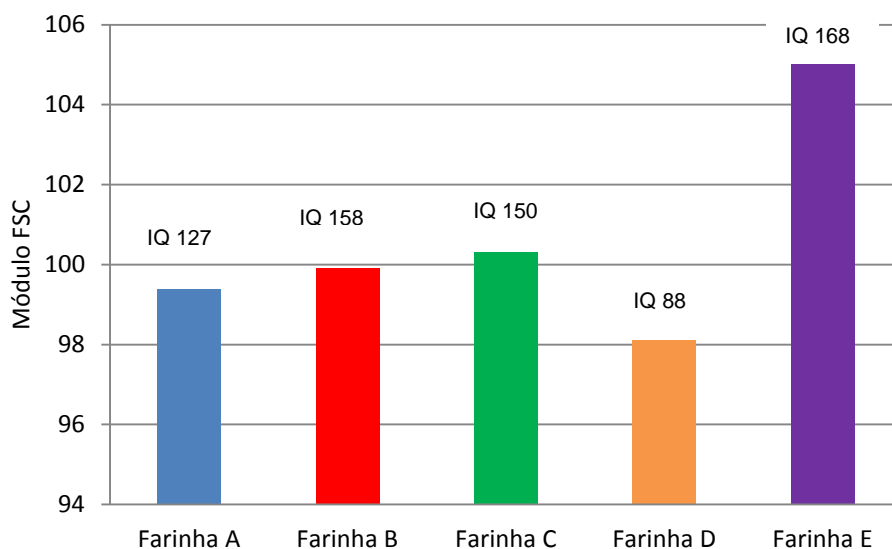
Composição química	Teor (% em massa)					
	Farinha A	Farinha B	Farinha C	Farinha D	Farinha E	
CaO	42,97	43,73	42,51	42,11	43,63	
SiO <sub>2</sub>	13,46	13,66	13,29	13,33	13,31	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,51	3,41	3,30	3,54	2,59	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,06	2,19	1,88	2,11	1,81	
SO <sub>3</sub>	0,05	0,42	0,75	0,71	0,24	
MgO	0,70	0,50	1,25	1,24	0,88	
K <sub>2</sub> O	0,84	0,36	0,79	0,82	0,72	
TiO <sub>2</sub>	0,16	0,14	0,15	0,17	0,14	
Na <sub>2</sub> O	0,22	0,08	0,03	0,02	0,01	
SrO	0,36	0,04	0,04	0,04	0,18	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08	0,07	0,41	0,40	0,16	
MnO	0,03	0,02	0,01	0,01	0,04	
PF	32,25	34,96	34,65	34,61	35,36	
<b>Total</b>	<b>99,69</b>	<b>99,58</b>	<b>99,06</b>	<b>99,11</b>	<b>99,07</b>	
<b>MÓDULOS</b> *	<b>FSC</b>	99,39	99,92	100,3	98,1	105
	<b>MS</b>	2,42	2,44	2,57	2,36	3,03
	<b>MA</b>	1,70	1,56	1,76	1,68	1,43

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

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

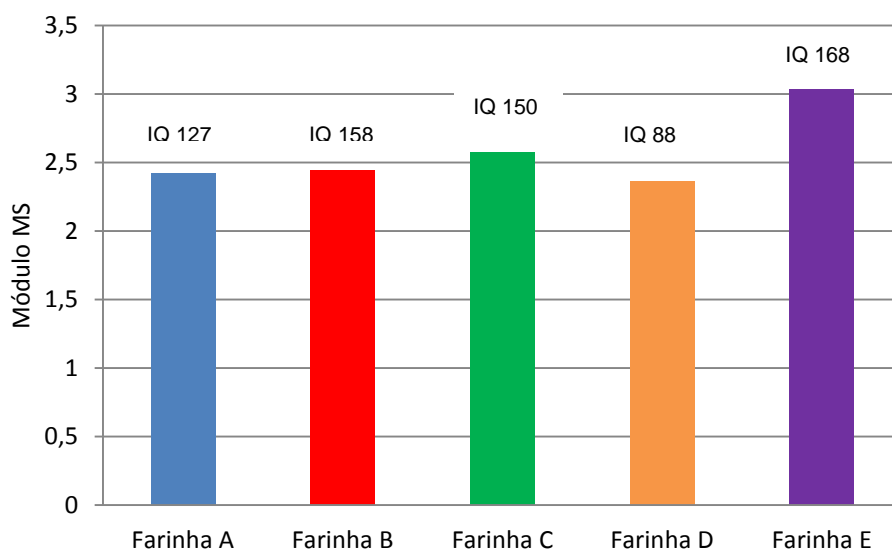
$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

A figura 14 apresenta determinada relação entre valores do módulo de FSC menores e índices de queimabilidades melhores (com valores menores) das farinhas D e A, assim como o maior valor de módulo de FSC da farinha E e seu pior valor do IQ. As farinhas B e C tem valores próximos de 1,0 do módulo de FSC, assim como IQ classificado como muito difícil para ambas.



**FIGURA 14. Fator de saturação em cal (FSC) das amostras.**

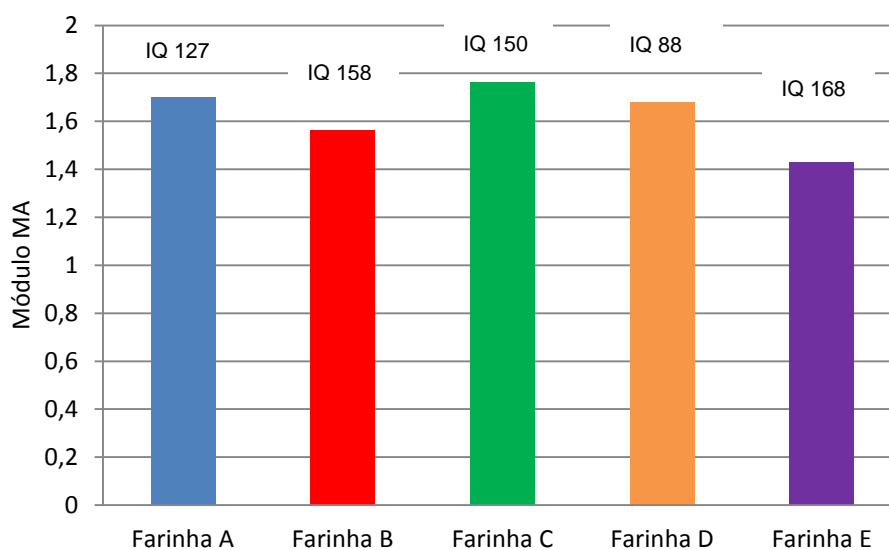
A figura 15 apresenta valores do MS de todas as farinhas, com exceção da amostra E, compreendidos entre os intervalos sugeridos como normais pela bibliografia 2,0-3,0 (Taylor) e 1,5-3,0 Kihara *et al.* (1979), mas com IQs diferenciados, não apresentando então uma correlação direta.



**Figura 15- Gráfico Módulo de sílica (MS) das amostras.**

A figura 16 apresenta valores compreendidos entre 1-4, considerados normais por Taylor (1992), sendo que a farinha mais próxima do valor considerado ideal de 1,38 pelo mesmo

autor é a amostra E, que apresenta a pior queimabilidade, não permitindo uma correlação direta entre esse módulo e o IQ.



**FIGURA 16. Módulo de alumina (MA) das amostras.**

A análise dos dados do MS e MA não permitem estabelecer uma relação direta entre esses módulos químicos e os índices de queimabilidade (IQ), o que confirma a hipótese de que a queimabilidade também é influenciada por outros parâmetros (granulometria e composição mineralógica). Já os valores do módulo de FSC apresentaram alguma correlação, se mostrando como módulo químico principal.

### **7.3 Difratomia de raios X (DRX)**

Com base na difratometria de raios X apresenta-se na Tabela 13 o resultado das avaliações semiquantitativas (expressa em números de asteriscos) das fases cristalinas, fundamentada na altura dos picos de difração, cuja intensidade é função do teor, da simetria e do grau de cristalinidade do constituinte mineral.

**Tabela 13. Composição mineralógica das farinhas cruas determinada por difratometria de raios X.**

Minerais	Fórmulas químicas	Frequência Relativa nas Amostras (*)				
		Farinha-A	Farinha-B	Farinha-C	Farinha-D	Farinha-E
Calcita	$\text{CaCO}_3$	****	****	****	****	****
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	--	--	*	**	--
Quartzo	$\text{SiO}_2$	**	**	**	**	**
Feldspato	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	--	--	*	*	--
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	--	--	--	*	*
Illita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	*	--	--	--	*
Clorita	$(\text{MgFe})_{6-x}(\text{AlFe})_x(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	*	--	--	--	--
Índice de queimabilidade		127 (difícil)	158 (muito difícil)	150 (muito difícil)	88 (normal)	168 (extremamente difícil)
Índice de queimabilidade (FSC 95%)		110 (pouco difícil)	120 (pouco difícil)	110 (pouco difícil)	70 (fácil)	90 (normal)

Simbologia: - = não detectado \ Tr= traço \ \* = presente \ \*\* = pouco frequente \ \*\*\* = frequente \ \*\*\*\* = muito frequente

Os minerais calcita e quartzo se apresentam respectivamente muito frequente e pouco frequente em todas as amostras, se mostrando as principais matérias primas das amostras, com exceção da amostra D que apresenta o mineral dolomita pouco frequente, similar ao quartzo. A farinha A apresenta queimabilidade difícil e é constituída por calcita, quartzo e os minerais argilosos illita presente e clorita presente. A Farinha B com queimabilidade muito difícil é composta somente por calcita e quartzo. A farinha C com queimabilidade muito difícil é composta por calcita, quartzo, dolomita de forma presente e feldspato de forma presente. A farinha D com queimabilidade normal é composta por calcita, quartzo, dolomita de forma pouco presente, feldspato de forma presente e caulinita de forma presente. A farinha E com queimabilidade extremamente difícil é composta por quartzo, calcita, caulinita de forma presente e illita de forma presente.

Segue na Figura 17 o gráfico do difratograma com as intensidades e as posições angulares dos feixes difratados pelos minerais constituintes das cinco amostras sobrepostas, com intervalo angular  $2\theta$  : 0 a  $60^\circ$ .

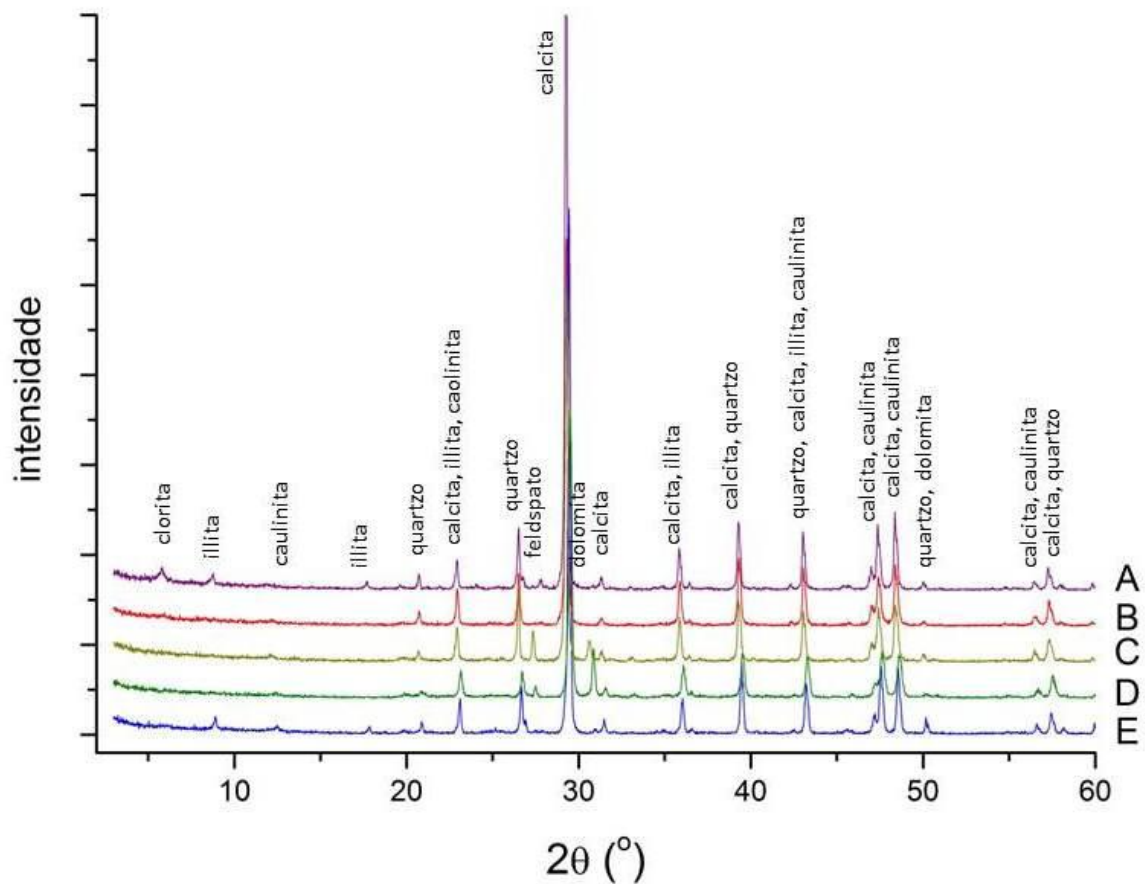


Figura 17. Difractograma sobreposto com as intensidades e as posições angulares dos feixes difratados pelos diferentes minerais constituintes das cinco amostras de farinhas cruas.

#### 7.4 Classificação da queimabilidade (método Polysius)

Segue na Tabela 14 a classificação de queimabilidade das amostras pelo método Polysius, baseado no teor de cal livre (CaO) residuais dos respectivos clínquers.

TABELA 14. Índice de queimabilidade e classificação das farinhas do estudo.

FARINHAS	Teor (%) de cal livre e respectivas temperaturas				IQ	Classificação
	1350°C	1400 °C	1450 °C	1500 °C		
A	8,66	7,29	6,39	5,50	127	<b>Difícil</b>
B	10,61	8,96	7,86	7,33	158	<b>Muito difícil</b>
C	9,06	7,33	6,12	4,54	150	<b>Muito difícil</b>
D	6,26	4,83	4,19	2,840	88	<b>Normal</b>
E	11,04	10,34	8,86	7,48	168	<b>Extremamente difícil</b>

A Figura 18 apresenta o ábaco da Polysius Corp. que acompanha o método de análise da queimabilidade. A plotagem do IQ das cinco farinhas no ábaco permite a correspondência experimental entre o Índice de Queimabilidade (IQ) medido e um fator de saturação em cal (FSC) normalizado e reduzido no caso de todas as amostras, supondo uma possível correção no excesso de CaO ou falta de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e/ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas farinhas cruas. Essa monografia assumiu valores de IQ normalizados para FSC=95%, valor do módulo para uma proporção entre C, Si, Fe e Al considerada ideal por Gouda (1978) *apud* Kihara *et al.* (1979), ou dentro do limite normal entre 0,92- 0,98 segundo Taylor (1992).

A normalização do IQ parte da plotagem dos respectivos fatores de saturação em cal (FSC) e índices de queimabilidade (IQ) das amostras no ábaco com a indicação das curvas fixas em cinza. A normalização consiste em seguir um sentido paralelo entre as curvas adjacentes à posição de plotagem da respectiva amostra, até a coordenada de FSC= 95%, verificando então o novo índice de queimabilidade (IQ-FSC 95%) correlato na abscissa.

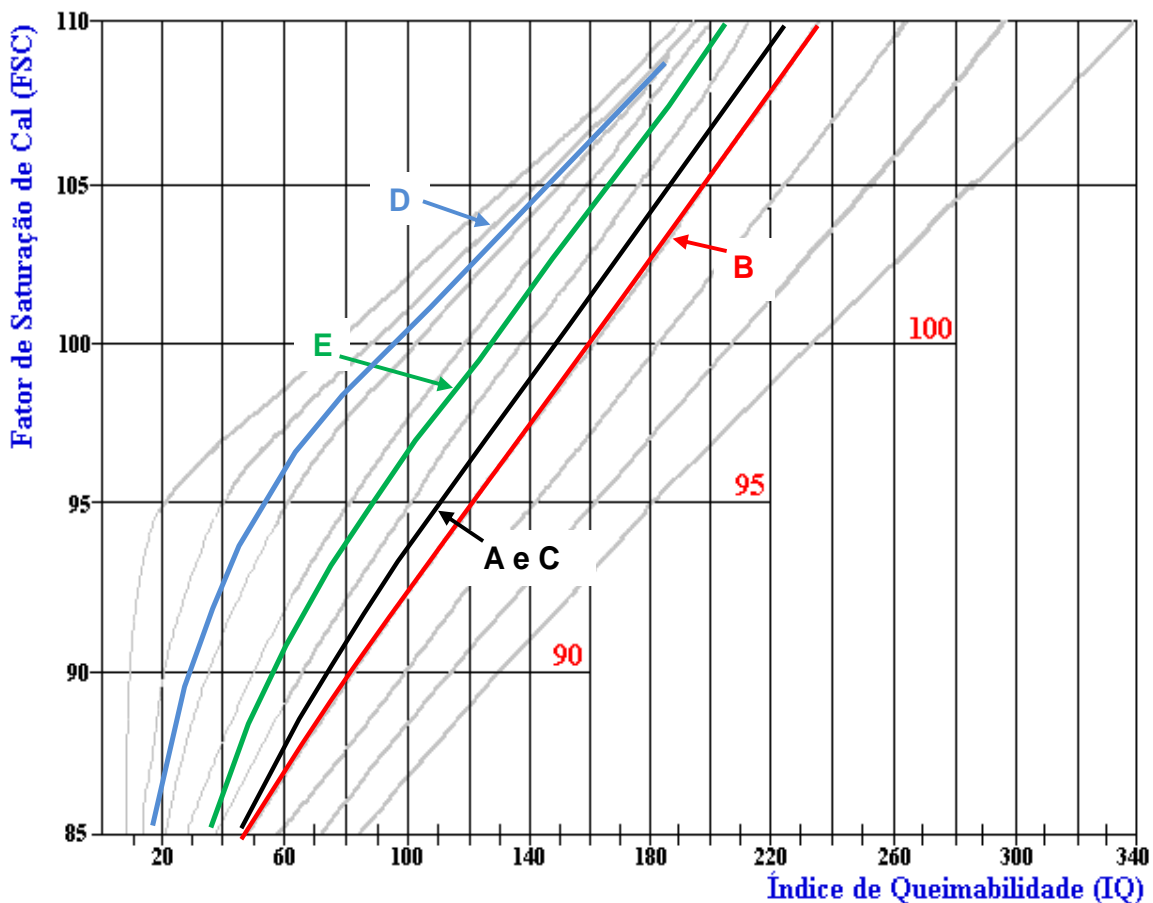


FIGURA 18. Índice de queimabilidade vs. fator de saturação de cal.

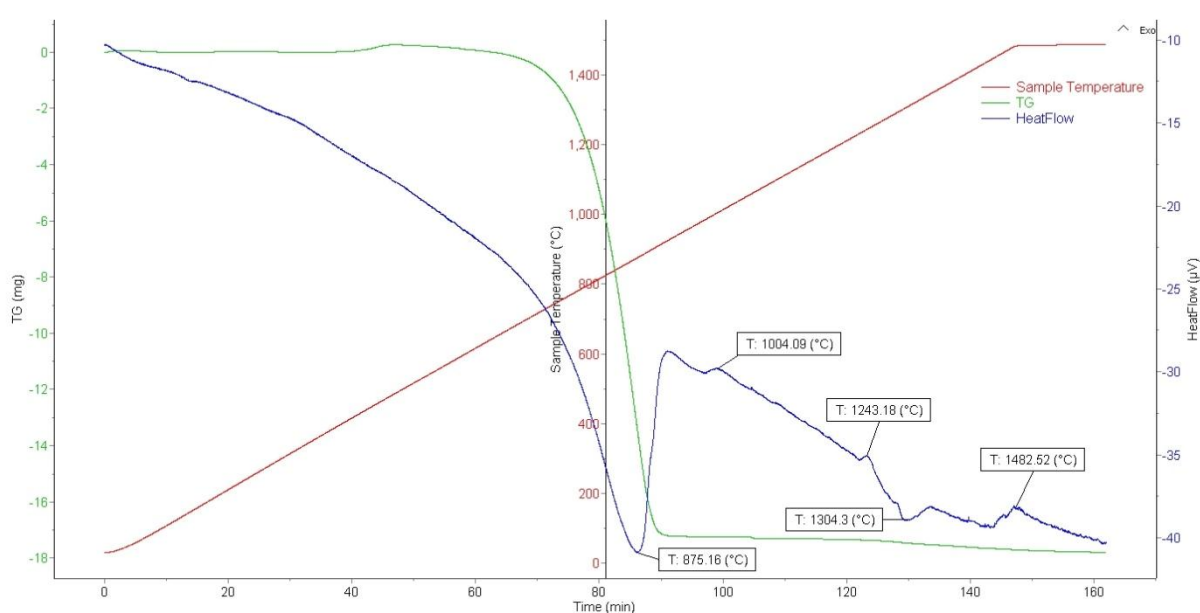
A Tabela 15 apresenta os resultados de queimabilidade normalizados pelo ábaco, verificando as tendências de queimabilidade das farinhas caso as mesmas possuíssem um Fator de Saturação em Sílica (FSC) corrigido para 95%.

**Tabela 15. IQ normalizados para fator de saturação em cal (FSC) de 95%.**

FSC 95 %	IQ estimados e classificações				
	Farinha- A	Farinha- B	Farinha- C	Farinha- D	Farinha- E
	110 (pouco difícil)	120 (pouco difícil)	110 (pouco difícil)	70 (fácil)	90 (normal)

## 7.5 Resultados DTA-TG

A Figura 19 exemplifica o modelo de apresentação do gráfico pelo equipamento Labsys™ Evo Robot 2010 exibindo o primeiro ensaio DTA-TG da farinha A, no qual a escala térmica é graduada em graus celsius no eixo da coordenada central, com aquecimento linear da amostra de referência representada pela linha vermelha. A escala de variação da massa da amostra de farinha crua (TG) é medida em miligramas, representada pelo eixo de coordenada esquerdo e pela linha verde. A escala de variação energética (DTA) representada pela coordenada direita e correlata à linha azul (curva termo diferencial) representando a diferença de temperatura entre a amostra de farinha crua e o material de referência. Finalmente, a abcissa representa o tempo do ensaio em minutos.

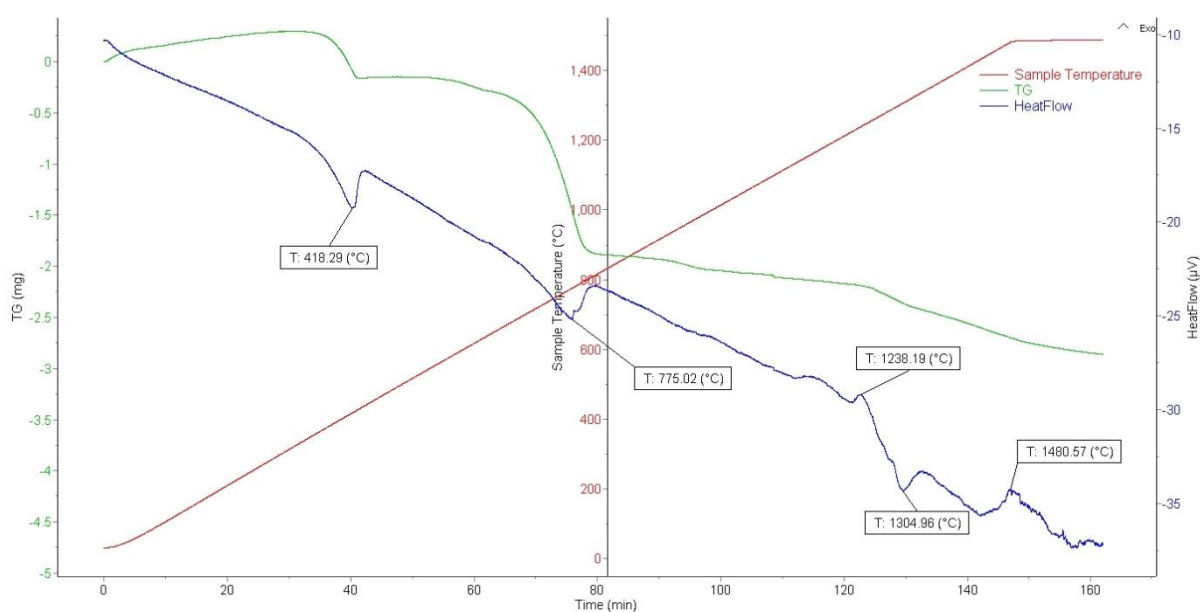


**Figura 19. Análises DTA-TG na farinha A com razão de aquecimento de 10 °C/min até 1500 °C em farinha não calcinada.**

Pode-se acompanhar ainda, na Figura 19, o aquecimento da DTA-TG com taxa de aquecimento em 10 °C/min. até 1500 °C e estabilização nessa temperatura por 15 minutos. A amostra foi submetida a resfriamento até a temperatura ambiente na taxa de 40 °C/min, não apresentada na Figura 19.

No gráfico é possível identificar o grande evento endotérmico ocorrido entre 650 e 920 °C, com pico de temperatura a 875 °C e perda de massa de 17 mg. Essa reação está relacionada a eventos como descarbonatação da farinha que segundo Taylor (1992) inicia-se entre 500-600 °C. Esse fato é corroborado por Trezza & Scian (2007) que interpretam o evento endotérmico de grande magnitude com pico térmico a 910 °C relacionado a decomposição do carbonato. Ramachandran & Phill (1969) apontam o início da decomposição do carbonato de cálcio abaixo de 800 °C acompanhado de desidratação das argilas. Os autores apontam ainda o início de formação de belita ( $C_2S$ ) a partir de 900 °C.

A Figura 20 representa o aquecimento do ensaio DTA-TG da farinha A, agora pré-calcinada a 900 °C por 30 minutos. Esse experimento teve como objetivo de diminuir a magnitude do evento endotérmico inicial de decomposição do carbonato, para evidenciar os picos de menor magnitude, referentes às demais reações, principalmente em alta temperatura. A taxa de aquecimento da DTA-TG foi de 10 °C/min partindo da temperatura ambiente até 1500 °C e estabilizada nessa temperatura por 15 minutos, antes do resfriamento de 40 °C/min até a temperatura ambiente.

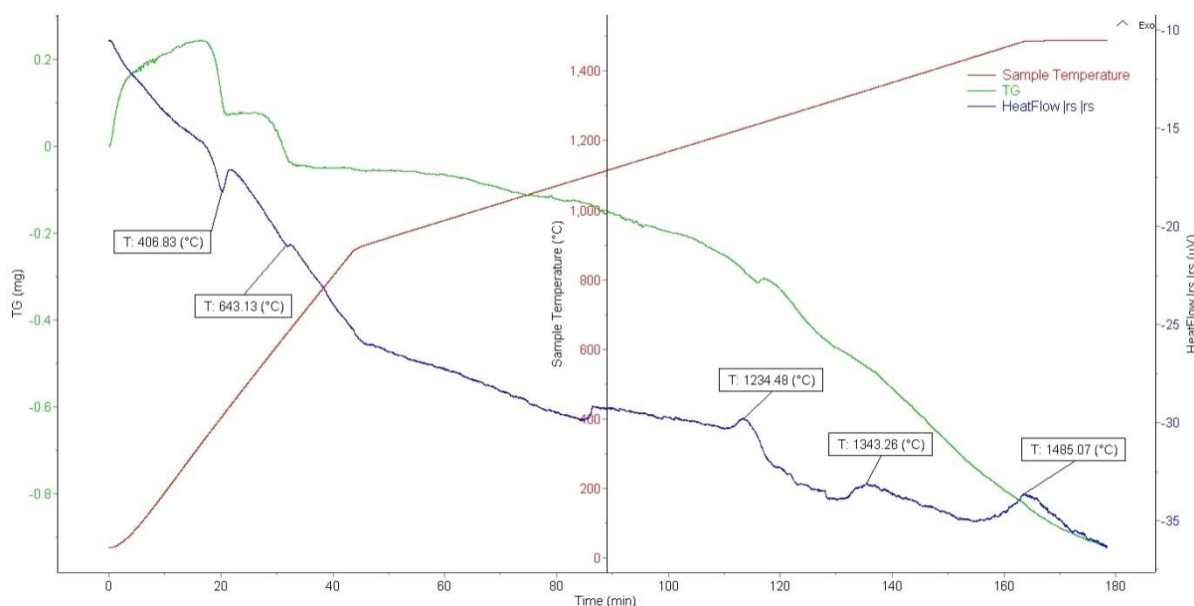


**Figura 20. Análises DTA-TG na farinha A pré-calcinada com aquecimento na razão de 10 °C/min até 1500 °C.**

Nesta análise DTA-TG são observados dois eventos endotérmicos de baixa magnitude com picos de temperaturas de 418 e 775 °C, interpretados respectivamente como decomposição do hidróxido de cálcio e do carbonato de cálcio. O hidróxido de cálcio provavelmente se formou a partir da absorção da umidade do ar pela cal livre formada ao se calcinar a farinha.

Com essa taxa de aquecimento de 10 °C/min os eventos térmicos > 1000 °C ainda não pareciam bem definidos, a exemplo do ponto marcado como evento endotérmico com pico de temperatura de 1304 °C, mas também um provável início de pico exotérmico.

A Figura 21 representa a DTA-TG da mesma farinha A pré-calcinada a 900 °C por 30 minutos. Nessa série de experimentos utilizou-se a taxa de aquecimento de 20 °C/min até a temperatura de 900 °C, mudando-se para 5 °C/min de 900 °C até a temperatura de 1500 °C, mantendo essa temperatura por 15 minutos e resfriando na razão de 40 °C/min até a temperatura ambiente.



**Figura 21. Análises DTA-TG na farinha A pré-calcinada e aquecida razão de 20 °C/min até a temperatura de 900 °C e razão de 5 °C/min até a temperatura de 1500 °C.**

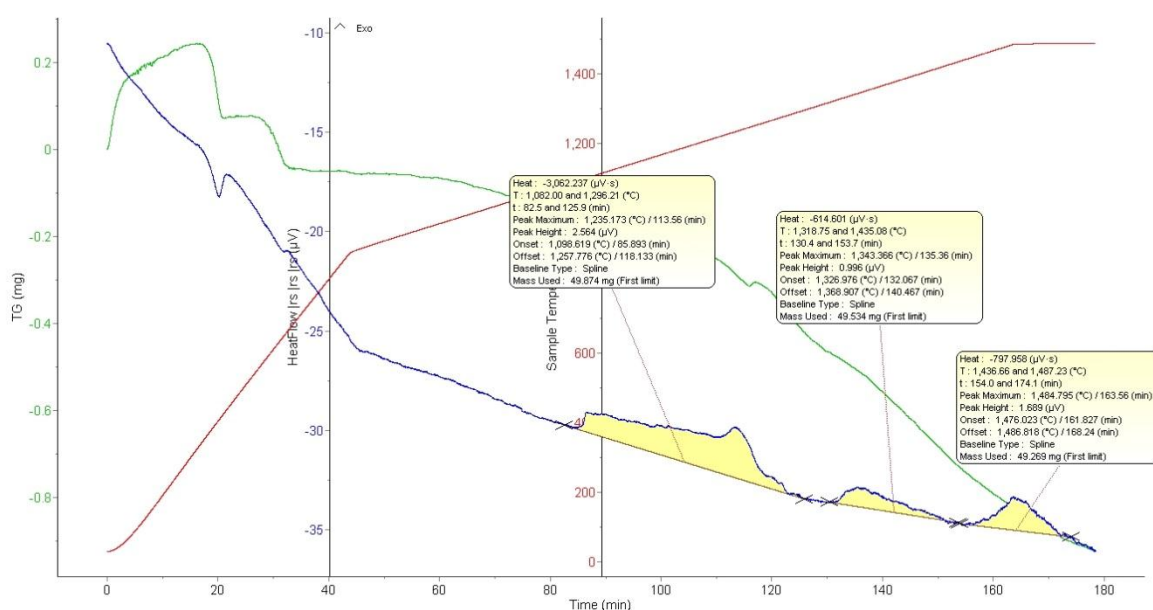
Essas duas etapas de aquecimento, mais rápida entre a temperatura ambiente-900 °C e outra mais lenta entre 900-1500 °C permitiram uma melhor visualização dos eventos exotérmicos ocorridos em temperaturas superiores a 1000 °C, por aumentar o tempo das reações e permitir uma melhor definição dos eventos.

Podemos verificar dois eventos endotérmicos com os respectivos picos térmicos de 406 e 843 °C e três eventos exotérmicos bem definidos com os respectivos picos de temperatura em 1234, 1343 e 1485 °C.

O primeiro evento exotérmico de 1234 °C pode ser associado à cristalização de aluminato cálcico (C<sub>3</sub>A) e ferrita (C<sub>4</sub>AF). Ramachandran & Phill (1969) inferem o início dessa cristalização a 1200 °C e posterior fusão parcial em 1260 °C. Taylor (1992) afirma que uma baixa razão entre Ca/Si permite que o início de cristalização da alita ocorra entre 1200-1300 °C. Wolter (1985) (Figura 01), aponta o consumo de belita e cal livre para formação de alita à partir de 1250 °C

Os picos térmicos de 1343 °C e 1485 °C dos eventos exotérmicos da Figura 21 podem ser interpretados como formação de alita em picos de uma possível cristalização por etapas, análogas a ao pico térmico de 1379 °C correlato à formação de alita indicado por Xuerun *et al.* (2012).

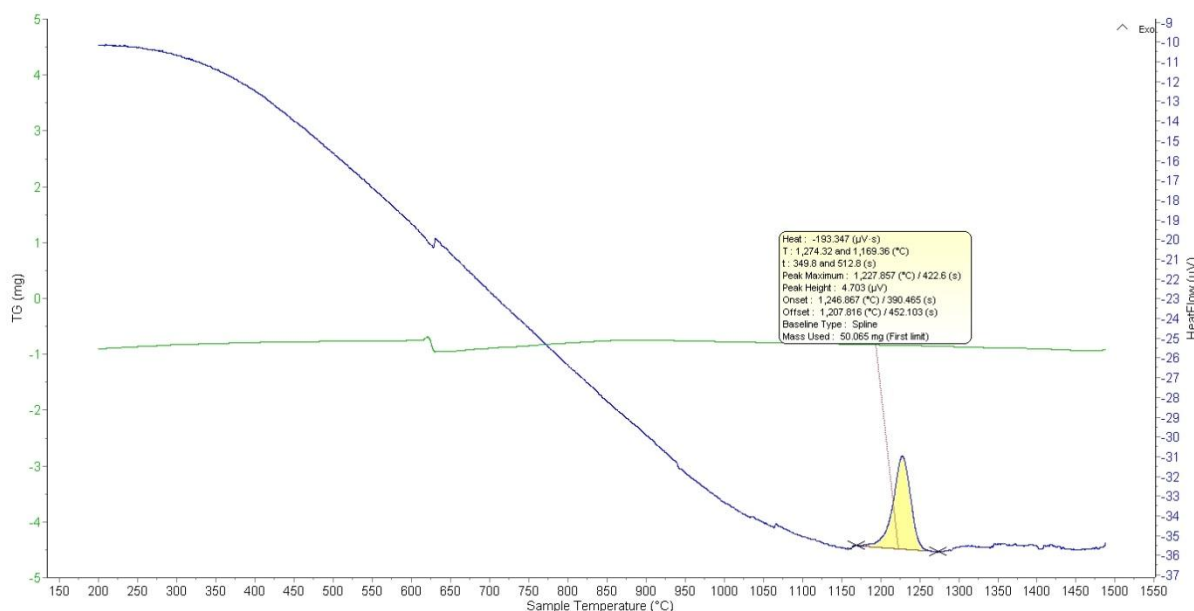
A Figura 22 exemplifica o resultado da análise DTA-TG da farinha A com os eventos térmicos identificados e determinados pelo início e final do pico, permitindo então o cálculo da área sob ou sobre os picos, correspondente ao calor envolvido no evento, além de intervalos de temperatura, de tempo, determinação de picos máximo e mínimo de temperatura, onset e offset, tipo de linha-base e massa da amostra envolvida no início da reação.



**Figura 22. Análises DTA-TG na farinha A pré-calcinada e aquecida razão de 20 °C/min até a temperatura de 900 °C e razão de 5 °C/min entre 900 e 1500 °C.**

Além das reações observadas durante o aquecimento das amostras até 1500°C, é possível analisar também as reações ocorridas durante o resfriamento. A Figura 23 exemplifica a reação de resfriamento da farinha A entre 1500 e 150 °C na razão de 40 °C/min. O evento

exotérmico ocorrido entre 1246 e 1207 °C se relaciona à cristalização da fase intersticial do clínquer (aluminato cálcico (C<sub>3</sub>A) e ferrita (C<sub>4</sub>AF)), como registrado por Ramachandran & Phill (1969)



**Figura 23. Evento exotérmico definido na curva de resfriamento da amostra A.**

Considerando a terceira condição analítica (amostra pré-calcinada, taxa de aquecimento 20 °C/min até 900 °C e 5 °C/min até 1500 °C) como a que melhor representa as reações de clínquerização, optou-se por apresentar somente os resultados obtidos nesses experimentos.

A somatória da energia (calor) envolvida nos eventos térmicos de cada ensaio DTA-TG, tanto no aquecimento quanto no resfriamento, foi quantificada para futura comparação com a queimabilidade obtida pelo método Polysius.

Apresenta-se na Tabela 16 o levantamento das energias totais (calor total) em módulo de eventos térmicos das respectivas amostras, uma vez que o resultado da integração de cada área em microvolts tem valor negativo, referente ao calor emitido pela amostra durante a reação exotérmica de cristalização. Os calores 1 e 2 representam os eventos exotérmicos principais, já o calor 3 representa um evento exotérmico intermediário que não foi observado nas farinhas C e D. O calor denominado calor de resfriamento foi somado na composição do calor total supondo-se que ele compense pelo menos em parte o calor absorvido na fusão desses mesmos compostos, que devem ocorrer em torno 1200°C a 1350°C.

**Tabela 16. Somatória energética dos eventos térmicos em microvolts (integral da energia consumida no evento exotérmico) e identificação das respectivas farinhas.**

FARINHAS	Calor1 ( $\mu\text{V}\cdot\text{J}$ )	Calor 2 ( $\mu\text{V}\cdot\text{J}$ )	Calor 3 ( $\mu\text{V}\cdot\text{J}$ )	Calor resfriamento ( $\mu\text{V}\cdot\text{J}$ )	Calor total ( $\mu\text{V}\cdot\text{J}$ )
A	3062	797	614	193	4668
B	4332	614	344	202	5493
C	5715	785		252	6752
D	9492	432		274	10199
E	4332	680	173	198	5385

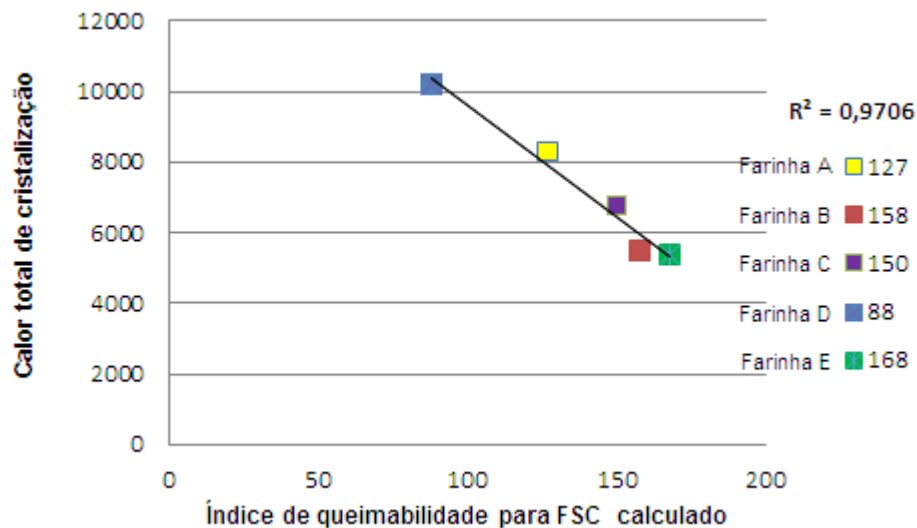
## 8. INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Foram considerados para comparação os resultados das análises DTA-TG com farinhas pré-calcinadas, obtidos segundo a condição 3 (razão de aquecimento de 20 °C/min até a temperatura de 900 °C e razão de aquecimento de 5 °C/min entre 900-1500 °C, com tempo de estabilização de 15 min e razão de resfriamento de 40 °C/min até a temperatura ambiente) com os dados de queimabilidade obtidos pelo método Polysius.

A Tabela 17 apresenta as amostras e as respectivas integrais do montante energético em microvolts dos eventos térmicos determinados denominados calor, apresentando também as somas dos eventos de cada amostra denominadas calor total. São apresentados também os índices de queimabilidade calculados pelo método Polysius (IQ) e normalizados para o fator de saturação em sílica em 95% (IQ- FSC 95%). Seguem as Figuras 24 e 25 com a apresentação dos resultados em gráficos.

**Tabela 17. Montante energético dos eventos térmicos em microvolts e índice de queimabilidade calculado e normalizado para FSC de 95%.**

FARINHAS	Calor1 ( $\mu\text{V}\cdot\text{s}\cdot\text{J}$ )	Calor 2 ( $\mu\text{V}\cdot\text{s}\cdot\text{J}$ )	Calor 3 ( $\mu\text{V}\cdot\text{s}\cdot\text{J}$ )	Calor resfriamento ( $\mu\text{V}\cdot\text{s}\cdot\text{J}$ )	Calor total ( $\mu\text{V}\cdot\text{s}\cdot\text{J}$ )	IQ Calculado	IQ normalizado para 95%
A	3062,237	797,958	614,601	193,347	4668,143	127	98
B	4332,363	614,212	344,623	202,427	5493,625	158	120
C	5715,307	785,214		252,445	6752,966	150	110
D	9492,024	432,812		274,673	10199,51	88	54
E	4332,633	680,798	173,894	198,37	5385,695	168	90



**Figura 24. Gráfico do montante total de calor consumido de cada amostra ao longo da DTA-TG pelo respectivo índice de queimabilidade calculado.**

Observa-se no gráfico da Figura 24 uma correlação negativa na apresentação dos dados totais de calor envolvido nas reações e o índice de queimabilidade (IQ) das amostras, sugerindo a proporção inversa entre energia liberada ( $\mu\text{V.S}$ ) durante a reação e menos cal livre (CaO) em clínqueres. Essa proporção inversa é evidenciada pelo ótimo fator de correlação linear de 0,97.

O gráfico da Figura 25 apresenta uma correlação negativa, com fator de correlação igual a 0,6 entre a energia liberada ( $\mu\text{V.S}$ ) pelos eventos exotérmicos determinados nas DTA-TG e o índice de queimabilidade (IQ) normalizada com Fator de saturação em Cal de 95% (Tabela 17) das respectivas amostras. Esse baixo valor do índice de correlação da linha de tendência é principalmente relacionado ao deslocamento do IQ da farinha E provocado pela normalização (ábaco da figura 18). Excluindo-se a amostra E, o índice de correlação linear sobe para 0,92, sugerindo novamente uma boa correlação. Acredita-se que essas distorções estejam relacionadas tanto à dificuldade de se determinar os reais valores de calor liberado como também a distorções do índice de queimabilidade provocada pelo uso do ábaco. De qualquer maneira, a pequena quantidade de amostras não permite uma conclusão definitiva.

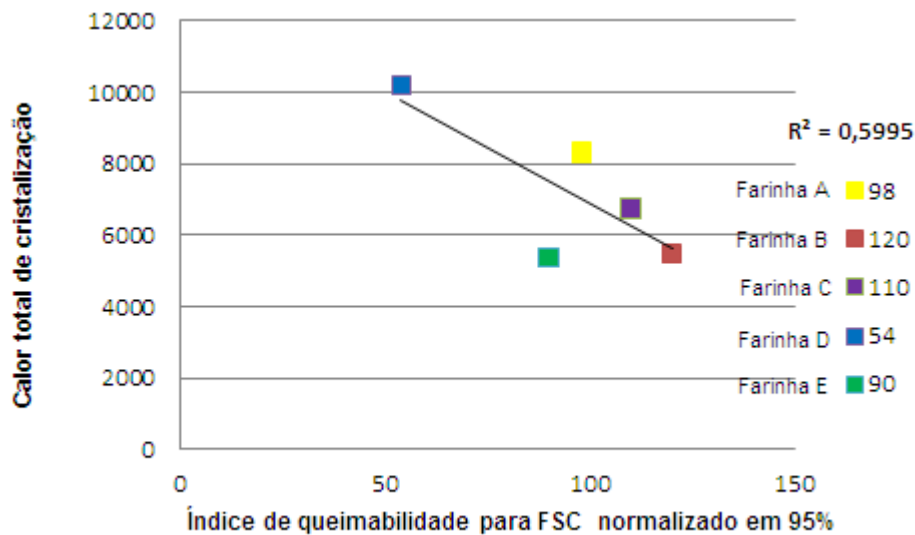


Figura 25. Gráfico do montante total de calor consumido de cada amostra ao longo da DTA-TG pelo respectivo índice de queimabilidade com Fator de saturação em cal normalizado em 95%.

A normalização do FSC em 95% é uma forma de evitar que farinhas com teores muito altos em CaO (elevado FSC) sejam mal avaliadas nos ensaios de queimabilidade, uma vez que neles o teor de cal livre não reagido nos clínqueres resultados é utilizado para o cálculo do IQ, nesses casos, mesmo que tenha ocorrido uma boa formação de cristais de alita e belita, consumindo grande parte do CaO, ainda haverá CaO em excesso que sobrar.

As matérias-primas das farinhas são predominantemente constituídas por calcita, seguidas por quartzo, sendo que na amostra D as quantidades de dolomita e quartzo são similares, além da ocorrência de feldspato como fonte de sílica e álcalis e caulinita como fonte de sílica e alumina.

Foi verificada na farinha E uma grande discrepância entre o índice de queimabilidade, classificado como extremamente difícil, e o índice de queimabilidade normalizado para o módulo de FSC de 95%, classificado como normal. Essa discrepância é explicada pelo aumento do módulo de FSC dessa amostra devido ao baixo teor dos elementos  $Al_2O_3$ , com 2,59 % em peso do total, enquanto o teor médio de  $Al_2O_3$  das cinco amostras é de 3,27%, assim como o baixo teor de  $Fe_2O_3$  de 1,81 % em peso do total, abaixo da média das cinco amostras de 2,01 %, segundo valores apresentados na análise química por (FRX). As farinhas C e E apresentam ainda carência de  $Fe_2O_3$  com respectivos teores de 1,88% e 1,81% em peso, o que eleva os valores do (MS) e piora os (IQs) das farinhas.

Os teores de grãos grossos de calcita e quartzo determinados na análise granulométrica não influíram diretamente na aptidão à queimabilidade das amostras, pois a Farinha D com (IQ) classificado como normal apresentou granulometria média, enquanto a farinha A considerada fina com (IQ) classificado como difícil, mesmo que na prática industrial sabe-se

que quanto mais fina é a granulometria de uma farinha mais fácil é sua queima, menor sua temperatura de clinquerização e seu consumo energético (Kihara *et al.* 1979).

## 9. CONCLUSÕES

As cinco farinhas industriais analisadas nesse estudo apresentaram distintas características químicas, granulométricas e mineralógicas que justificam seu desempenho diferenciado nos ensaios tradicionais de determinação do seu Índice de Queimabilidade (Método Polisyus). Esse método, tradicionalmente utilizado pela indústria de cimento e que muito se assemelha a outros descritos na literatura, se baseia na correlação da queimabilidade com o teor de cal livre residual de queimas laboratoriais executadas sob condições padronizadas de ensaio.

Esses métodos normalmente são fortemente influenciados pelos valores do Fator de Saturação em Cal, uma vez que esse regula o excesso de cal das farinhas cruas, de tal maneira que farinhas com elevados valores de FSC apresentam desempenho ruim.

A metodologia proposta por DTA-TG procura avaliar a queimabilidade das farinhas por meio da determinação do calor de cristalização de suas fases cristalinas (principalmente alita e belita) durante o aquecimento do material da temperatura ambiente até temperaturas de 1500 °C.

A relação entre os Índices de Queimabilidade determinados pelo método tradicional e os calores totais das reações estimados por DTA-TG, apresentaram uma boa correlação (índice de correlação linear  $R^2=0,97$ ). Apesar do pequeno número de amostras esse fato sugere que o método de DTA-TG é bastante promissor na avaliação da queimabilidade das farinhas.

Sua principal vantagem está em ser um método direto de medida do calor envolvido e pelo fato de eliminar as trabalhosas queimas laboratoriais, além de poderem ser aplicáveis a todos os tipos de farinhas mesmo aquelas com elevados FSC.

No caso de pesquisas futuras sobre o tema sugere-se a análise de maior número de farinhas de modo a comprovar as correlações observadas, além do uso de detectores de DSC-TG que poderiam determinar o calor de modo mais direto.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *Cimento Portland e outros Materiais em Pó - Determinação do índice de finura por peneirador aerodinâmico. Especificação – ABNT NBR 12826*. Rio de Janeiro, 1993. 3p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *Cimento Portland - Análise química - Determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol - NM 13*. Rio de Janeiro, 2012.

Battagin A.F., Rodrigues Filho H.C. 2012. *Guia básico de utilização de cimento Portland*. São Paulo, ABCP, 8ª Edição, 40p.

Bogue R.H. (ed.2) 1955. *The Chemistry of Portland Cement*. New York, Reinhold, 793p.

Centurione S.L. 1993. *Influência das características das matérias primas no processo de sinterização do clínquer Portland*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 155p.

Centurione S.L. 1999. *A mineralização do Clínquer Portland e seus benefícios tecnológicos*. Dissertação de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 146p.

Dominguez O. Torres-Castillo A., Flores-Velez L.M., Torres R. 2010. Characterization using thermomechanical and differential thermal analysis of the sinterization of Portland clinquer doped with CaF<sub>2</sub>. *Materials Characterization*, 61: 459-466.

Gomes S. D. 2007. *Incorporação de enxofre no silicato dicálcico do clínquer de cimento Portland: influência na estabilidade de polimorfos e na reatividade hidráulica*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 63 p.

Hewlett P. C. (ed.4) 1998. *Lea's Cemistry of cement and concret*. New York, Elsevier Butterworth-Heinemann, 1057p.

Jenkins R. & Snyder R. L. (v. 138) 1996. *Introduction to X-ray powder diffractometry*. New York, John Wiley & Sons, 403p.

Kihara V., Marciano Jr.E., Battagin A.F., Shukuzawa J.K.1979. *Aptidão à clinquerização de farinhas de cimento: fator de controle e qualidade do cimento*. São Paulo, ABCP, Série 5A, 35p.

Loughnan F.C. 1969. *Chemical weathering of the silicate minerals*. London, Elsevier Publishing Company, 146p.

Machado L.D.B. & Matos, J.R.2004 a; Análise térmica- Termogravimetria. *In: Canevarolo Jr.S.V. (ed.) Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo, Artliber, p.209-228.

Machado L.D.B. & Matos J.R.2004 b; Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. *In: Canevarolo Jr.S.V. (ed.) Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber, p.229-261.

Mackenzie R. C . (Vol.1) 1970. *Differential thermal analysis*. London, Academic Press, 751p.

Pecchio M. 2013. *A influência de fósforo, enxofre e estrôncio na mineralogia do clínquer Portland*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 99p.

POLYSIUS CORP. 2010. *Apresentação da Empresa Polysius Corp*. Disponível em: <http://www.polysiususa.com/company.htm>. Acessado em: 11/08/2013.

Ramachandran V. S. & Phil. M, Sc., D.(ed.) 1969. *Applications of differential thermal analysis in cement chemistry*. New York, Chemical Publishing Company, 303p.

Sato P.E.S. 2004, *Distribuição de elementos menores no processo de fabricação de clínquer Portland*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 107p.

Trezza M.A., Scian A.N. 2000. Burning wastes as an industrial resource Their effect on Portland cement clinker. *Cement and Concret Research*, 30: 137-144.

Trezza M.A., Scian A.N. 2007. Waste with chrome in the Portland cement clinker production. *Journal of Hazardous Materials*, 147: 188-196.

Taylor, H. F. W. 1997. *Cement chemistry*. London: Academic Press, 475 p.

Wolter, A. 1985 (v. 37). *Influence of the kiln system on the clinker properties*. Zement Kalks-Gips, 587 p.

Xuerun Li, Hong Huan, Jie Xu, Suhua Ma, Xiaodong Shen. 2012. Statistical research on phase formation and modification of alite polymorphs in cement clinker with SO<sub>3</sub> and MgO. *Contraction and Building Materials*, 37: 548-555.

## 11. ANEXO A- RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DTA-TG

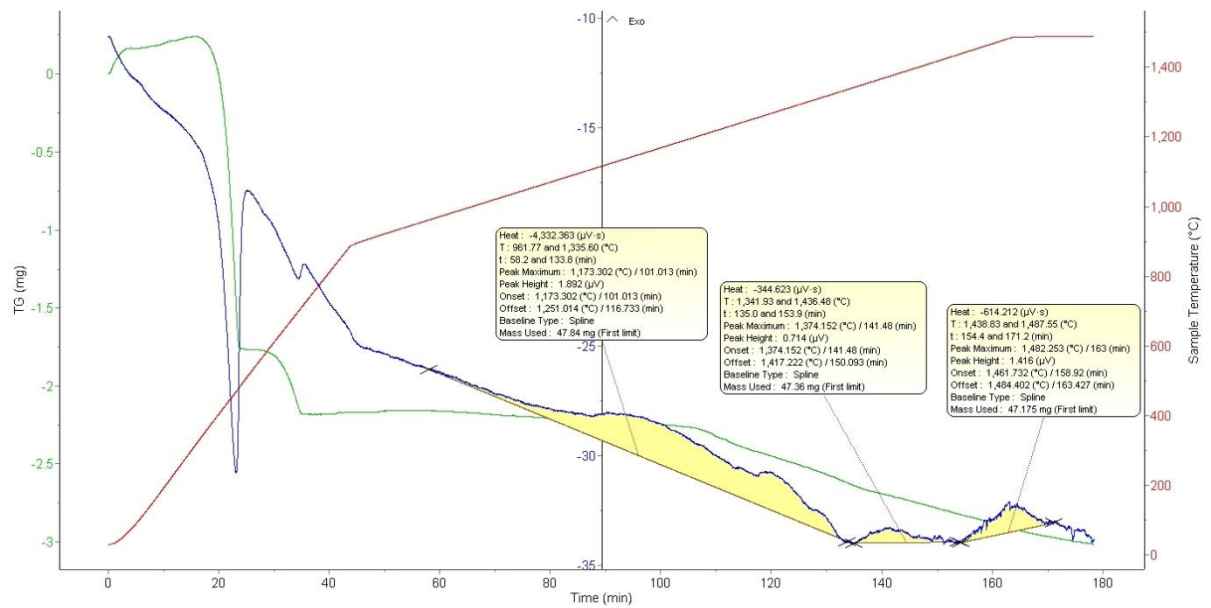


Gráfico com dados das análises DTA-TG na farinha B pré-calcinada e aquecida razão de 20 °C/min. até a temperatura de 900 °C e razão de 5 °C/min. entre 900 e 1500 °C.

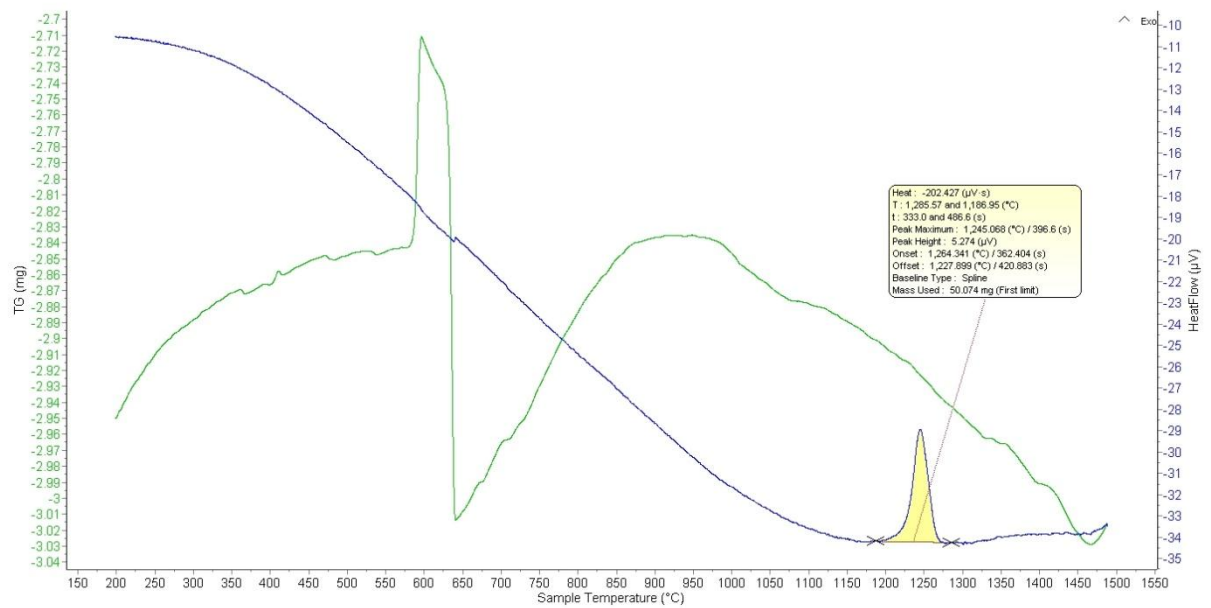


Gráfico com evento exotérmico definido na curva de resfriamento da amostra B e resfriamento na razão de 40°C/min entre 1500 °C e temperatura ambiente.

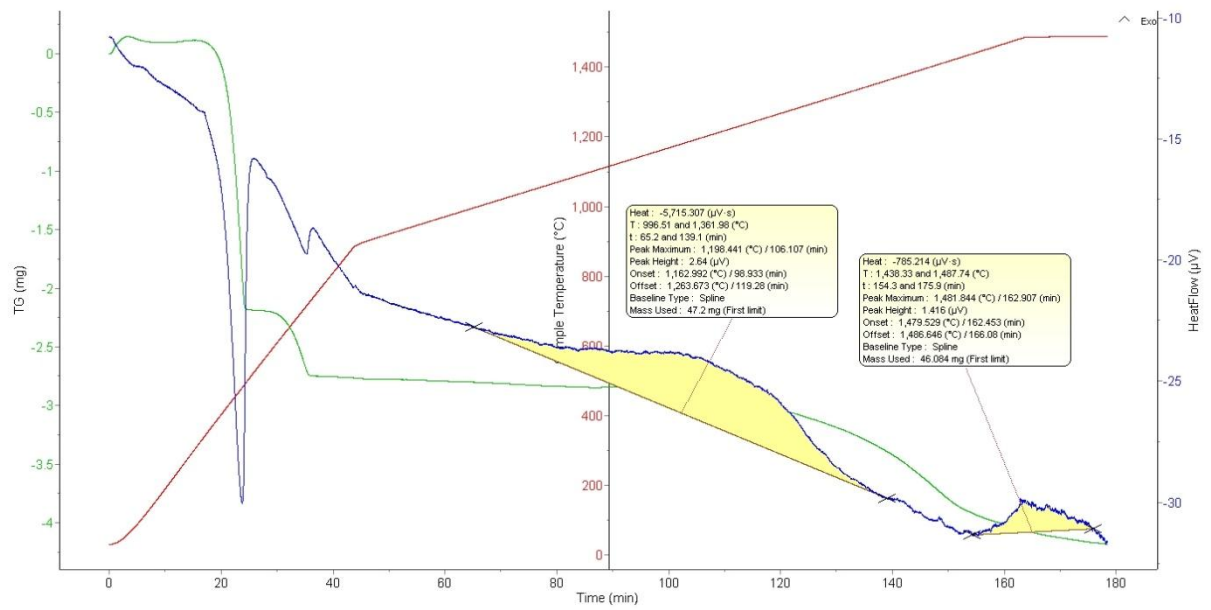


Gráfico com dados das análises DTA-TG na farinha C pré-calcinada e aquecida razão de 20 °C/min. até a temperatura de 900 °C e razão de 5 °C/min. entre 900 e 1500 °C.

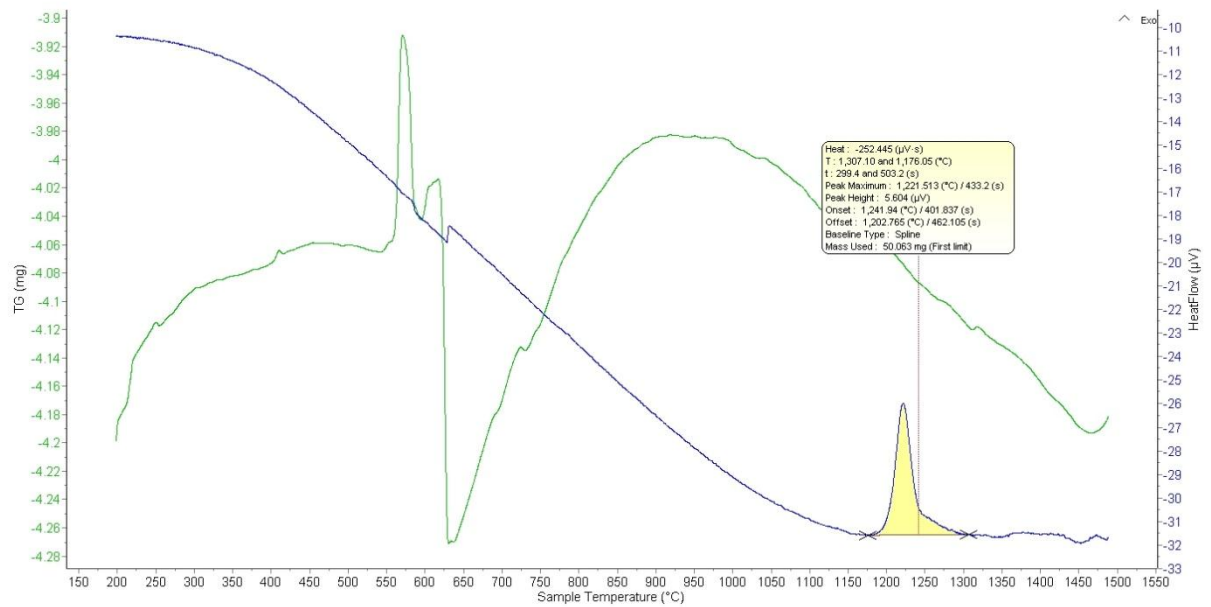


Gráfico com evento exotérmico definido na curva de resfriamento da amostra C e resfriamento na razão de 40 °C/min entre 1500 °C e temperatura ambiente.

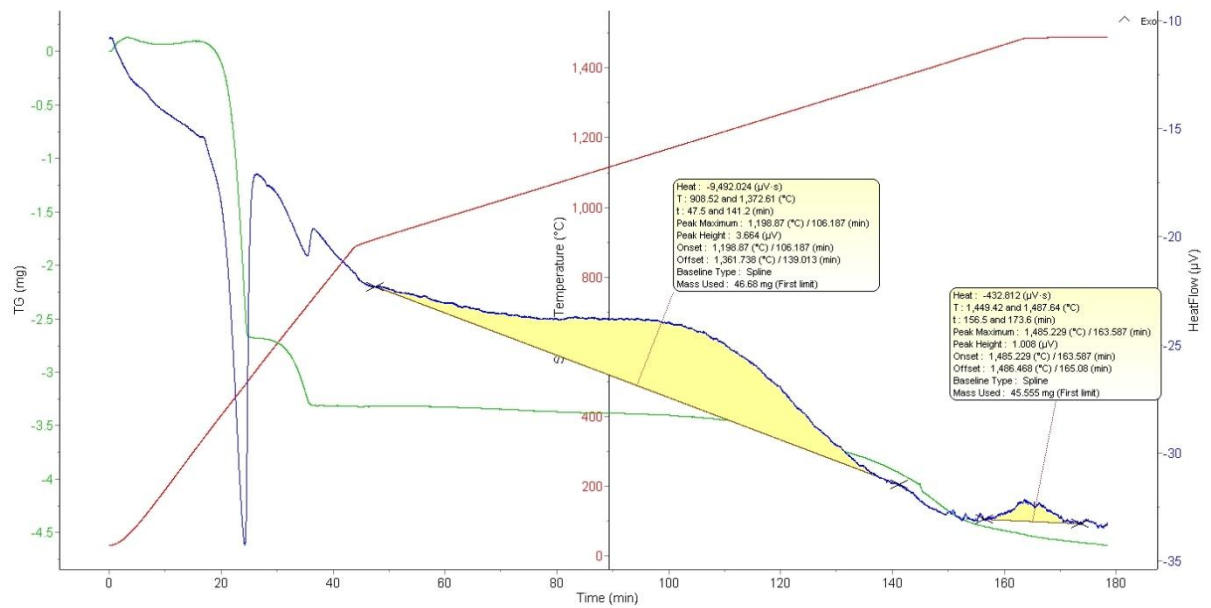


Gráfico com dados das análises DTA-TG na farinha D pré-calcinada e aquecida razão de 20 °C/min. até a temperatura de 900 °C e razão de 5 °C/min. entre 900 e 1500 °C.

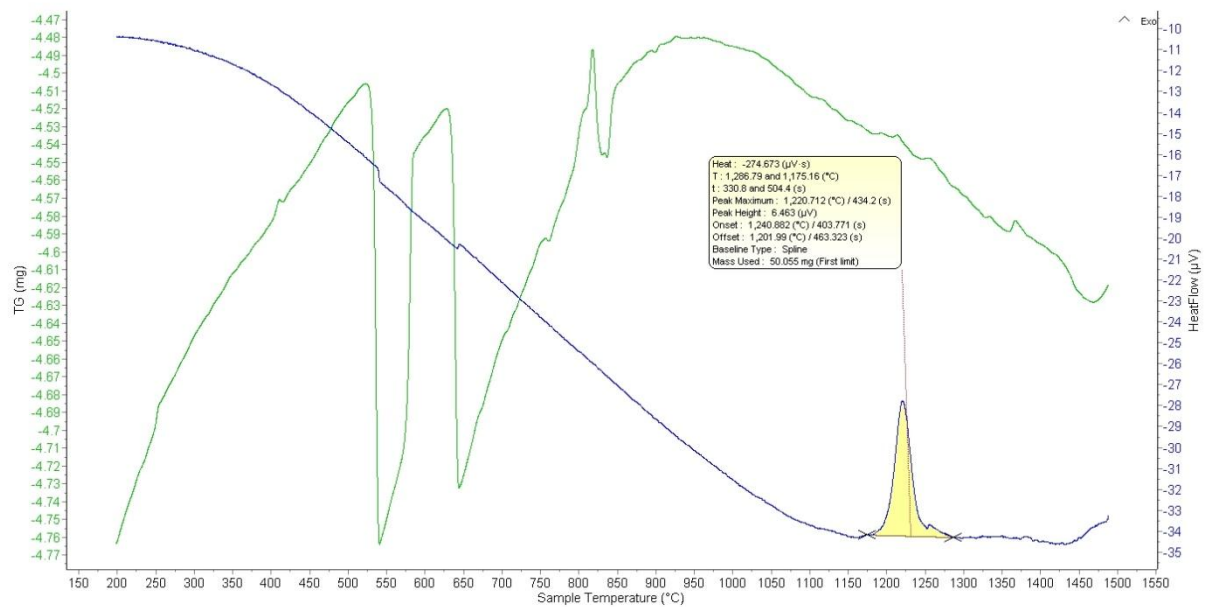


Gráfico com evento exotérmico definido na curva de resfriamento da amostra D e resfriamento na razão de 40°C/min entre 1500 °C e temperatura ambiente.

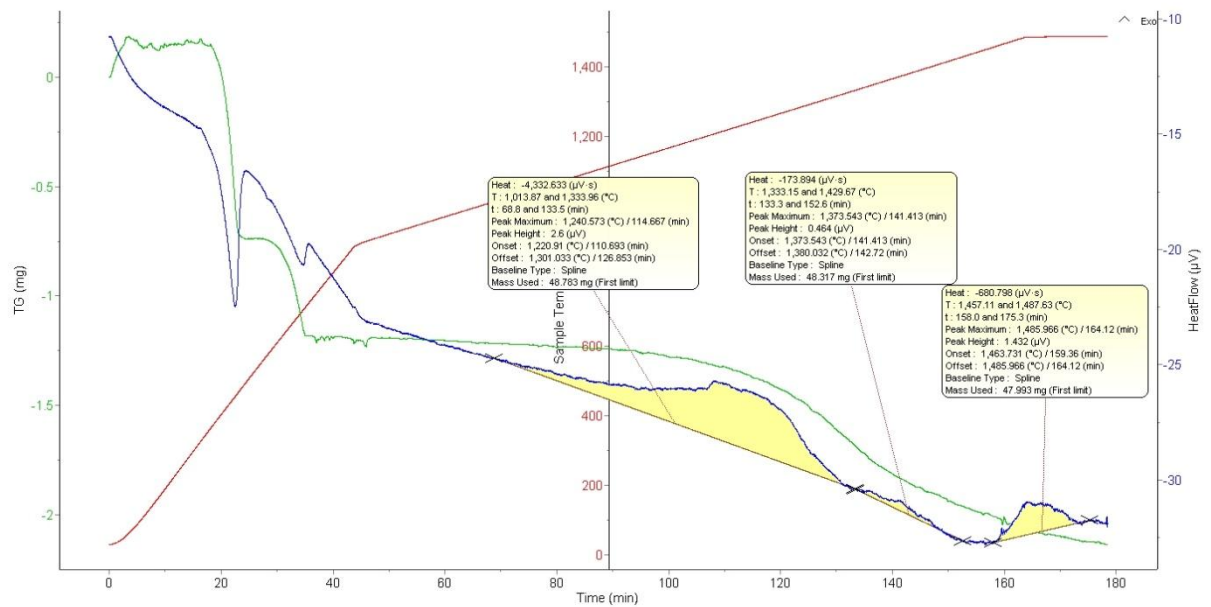


Gráfico com dados das análises DTA-TG na farinha E pré-calcinada e aquecida razão de 20 °C/min. até a temperatura de 900 °C e razão de 5 °C/min. entre 900 e 1500 °C.

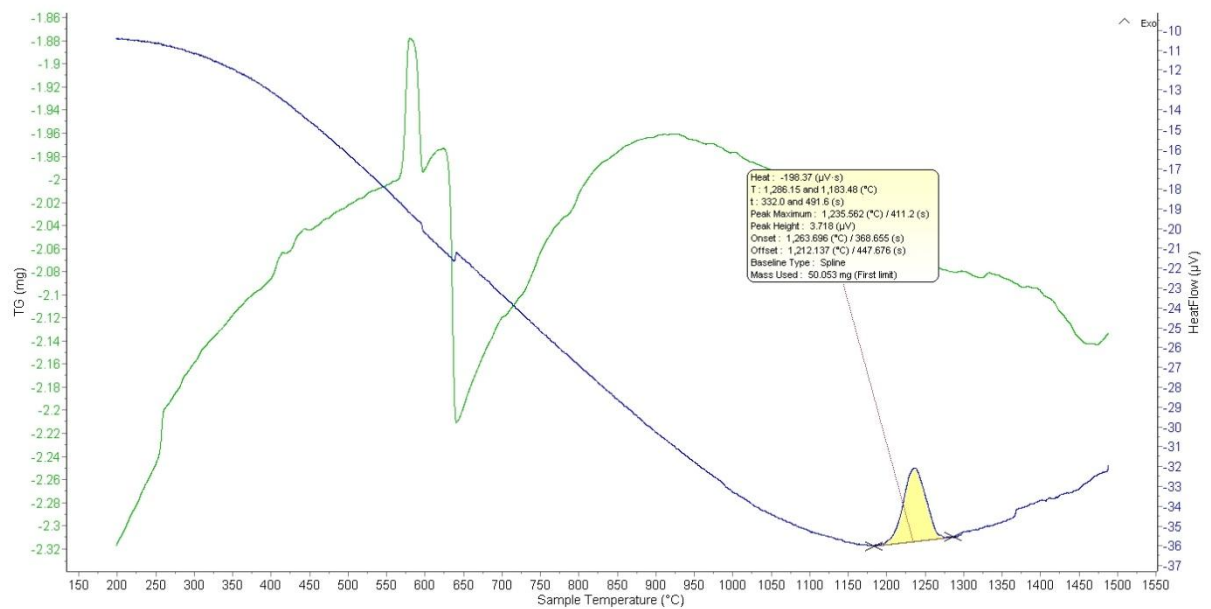


Gráfico com evento exotérmico definido na curva de resfriamento da amostra E e resfriamento na razão de 40°C/min entre 1500 °C e temperatura ambiente.