

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**UTILIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS
(ESCÓRIAS SIDERÚRGICAS) PARA PRODUÇÃO DE
CLÍNQUERES ECOLÓGICOS DE CIMENTO PORTLAND**

Tiago Bandeira Duarte

Orientador: Prof. Dr. Yushiro Kihara
Coorientador: Marcelo Pecchio

Monografia de Formatura
(TF-2005 N° 34)

SÃO PAULO
2005

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Utilização de Matérias-Primas Alternativas (Escórias
Siderúrgicas para Produção de Clínqueres
Ecológicos de Cimento Portland**

Tiago Bandeira Duarte

Monografia de Trabalho de Formatura



Banca Examinadora

Prof. Dr. Yushiro Kihara

Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade

Prof. Dr. Lilia Mascarenhas Sant'Agostino

São Paulo

2005

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC



30900018082

**UTILIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS
(ESCÓRIAS SIDERÚRGICAS) PARA PRODUÇÃO DE
CLÍNQUERES ECOLÓGICOS DE CIMENTO PORTLAND**



Aluno: Tiago Bandeira Duarte
Orientador: Prof. Dr. Yushiro Kihara
Coorientador: Marcelo Pecchio

Monografia de Formatura
(TF-2005 N° 34)

SÃO PAULO
2005

TF
D812
TB.u

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

UTILIZAÇÃO DE MATERIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS
(ESCÓRIAS SIDERÚRGICAS) PARA PRODUÇÃO DE
CLÍNGERES ECOLÓGICOS DE CIMENTO PORTLAND



Aluno: Thiago Bandeira Duarte
Orientador: Prof. Dr. Yuhmei Kienast
Coorientador: Marcelo Pacheco

Monografia de Formatura
(TF 2005 nº 34)

SÃO PAULO
2005

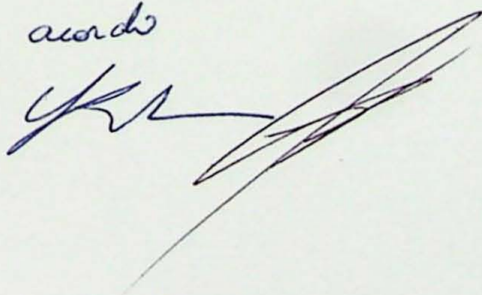
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**UTILIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS
(ESCÓRIAS SIDERÚRGICAS) PARA PRODUÇÃO DE
CLÍNQUERES ECOLÓGICOS DE CIMENTO PORTLAND**

Aluno: Tiago Bandeira Duarte
Orientador: Prof. Dr. Yushiro Kihara
Coorientador: Marcelo Pecchio

Monografia de Formatura
(TF-2005 N° 34)

de acordo



SÃO PAULO
2005

AGRADECIMENTOS	3
RESUMO	4
ABSTRACT	5
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE FOTOS	10
LISTA DE FOTOCOPIADAS	11
1. INTRODUÇÃO	12
2. MATERIAIS E MÉTODOS	15
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
3.1. Clima de Portugal	16
3.2. Sistema de Produção do Chapeiro Portugal	16
3.2.1. Generalidades	16
3.2.2. Materiais Primários	17
3.2.3. O Processo de Produção	17
3.3. O Chapeiro Portugal e sua Importância	17
3.4. Os Materiais Utilizados na Produção do Chapeiro de Portugal	17
3.5. Agradecimentos	17
3.6. Conclusões	17
3.7. Referências Bibliográficas	17
3.8. Anexos	17
3.9. Bibliografia	17
3.10. Anexos	17
3.11. Anexos	17
3.12. Anexos	17
3.13. Anexos	17
3.14. Anexos	17
3.15. Anexos	17
3.16. Anexos	17
3.17. Anexos	17
3.18. Anexos	17
3.19. Anexos	17
3.20. Anexos	17
3.21. Anexos	17
3.22. Anexos	17
3.23. Anexos	17
3.24. Anexos	17
3.25. Anexos	17
3.26. Anexos	17
3.27. Anexos	17
3.28. Anexos	17
3.29. Anexos	17
3.30. Anexos	17
3.31. Anexos	17
3.32. Anexos	17
3.33. Anexos	17
3.34. Anexos	17
3.35. Anexos	17
3.36. Anexos	17
3.37. Anexos	17
3.38. Anexos	17
3.39. Anexos	17
3.40. Anexos	17
3.41. Anexos	17
3.42. Anexos	17
3.43. Anexos	17
3.44. Anexos	17
3.45. Anexos	17
3.46. Anexos	17
3.47. Anexos	17
3.48. Anexos	17
3.49. Anexos	17
3.50. Anexos	17
3.51. Anexos	17
3.52. Anexos	17
3.53. Anexos	17
3.54. Anexos	17
3.55. Anexos	17
3.56. Anexos	17
3.57. Anexos	17
3.58. Anexos	17
3.59. Anexos	17
3.60. Anexos	17
3.61. Anexos	17
3.62. Anexos	17
3.63. Anexos	17
3.64. Anexos	17
3.65. Anexos	17
3.66. Anexos	17
3.67. Anexos	17
3.68. Anexos	17
3.69. Anexos	17
3.70. Anexos	17
3.71. Anexos	17
3.72. Anexos	17
3.73. Anexos	17
3.74. Anexos	17
3.75. Anexos	17
3.76. Anexos	17
3.77. Anexos	17
3.78. Anexos	17
3.79. Anexos	17
3.80. Anexos	17
3.81. Anexos	17
3.82. Anexos	17
3.83. Anexos	17
3.84. Anexos	17
3.85. Anexos	17
3.86. Anexos	17
3.87. Anexos	17
3.88. Anexos	17
3.89. Anexos	17
3.90. Anexos	17
3.91. Anexos	17
3.92. Anexos	17
3.93. Anexos	17
3.94. Anexos	17
3.95. Anexos	17
3.96. Anexos	17
3.97. Anexos	17
3.98. Anexos	17
3.99. Anexos	17
3.100. Anexos	17

“Deus nos concede, a cada dia, uma página de vida nova no livro do tempo. Aquilo que colocamos nela, corre por nossa conta.”

Xico Xavier

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	5
RESUMO	6
ABSTRACT.....	7
ÍNDICE de TABELAS.....	8
ÍNDICE de FIGURAS	9
INDICE de FOTOS	10
INDICE de FOTOMICOGRAFIAS	11
1. Introdução.....	13
2. Metas e Objetivos	13
3. Fundamentação Bibliográfica.....	14
3.1 Cimento Portland	14
3.2 Processo de Fabricação do Clínquer Portland	14
3.2.1 Generalidades	14
3.2.2 Matérias-Primas	15
3.2.3 O Processo de Fabricação	16
3.3 O Clínquer Portland e sua Mineralogia	17
3.3.1 Parâmetros Químicos da Farinha de Clínquer de Cimento Portland.....	19
3.4 Aptidão a Clinquerização	20
3.5 Escórias Siderúrgicas.....	21
3.5.1 Escórias de Alto-Forno	21
3.5.2 Escórias de Aciaria	22
3.6 Impacto Ambiental da Produção de Clínquer no Efeito Estufa.....	22
3.8 Trabalhos Prévios	24
4. Materiais e Métodos.....	25
5. Desenvolvimento do Trabalho.....	27
6. Resultados Obtidos.....	28
7. Discussão dos Resultados	35
7.1 - Cálculo da Redução da Emissão de CO ₂	36
8. Conclusões	37
9. Referências Bibliográficas.....	39
10. Anexos.....	41
10.1 Difratoimetrias de Raios-X	41
10.2 Ensaios de Determinação de Cal Livre.....	44
10.3 Fotografias	45
10.4 Fotomicrografias.....	49

AGRADECIMENTOS

Este é um momento muito esperado, a oportunidade de agradecer em documento público a tudo, aos Deuses pela oportunidade de estar vivo e com saúde e me levando a todos os acontecimentos, coincidências ou não, que me fizeram chegar até aqui.

Todo este caminho foi percorrido, e esta sendo, com o amor e apoio incondicional de meus pais Francisco Pinto Duarte Neto e Sandra Bandeira Duarte, de minha irmã Indira Bandeira Duarte e toda a família, que sempre pensou positivamente, com muita energia, me passando este sentimento bom.

Agradeço então, de todo meu coração, a minha família e antepassados.

Agradeço a pessoas amigas que estão do meu lado, ou que mesmo longe guardam recordações da nossa união, e aí vão seus nomes Flávia Osti, Lucas (Frango), Dimas (Xeila), Bruno (Xera), Marcio (Genérico), Alexandre (Monocelha), André (Bolacha), Leonardo (Lemão), Thiago (Ritinha), Manolo (Gressim), Marcelo (Kabosha), Fernanda (Ordinária), Amanda, Matheus (Tchos), Ernesto (Miagui), Leandro (Cabeção), Juliano, Silvinho, Lucas, Thiago, Renata, Rodrigo Tonin, Eduardo Tonin, Pipo, Mario, Guto, Pedro...e por aí vai.

De uma maneira ou de outra vocês me ensinaram muito o valor de estar aqui.

Muitos outros nomes de amigos deveriam ser citados, mas mesmo esquecendo de incluí-los não me esqueço de momentos que passamos, muitos bons e poucos ruins.

Um salve para vocês..... valeu mesmo !!! .

Agradeço e muito ao meu orientador Prof. Dr. Yushiro Kihara que acreditou em mim, possibilitou a execução deste projeto e sempre me tratou como amigo. Também agradeço muito ao meu coorientador Marcelo Pecchio, pelo apoio total e amizade, também ao pessoal do laboratório de mineralogia da ABCP, André, Patrícia e Douglas que sempre tiveram paciência comigo, me ensinando muito, pelo bom humor e horas de descontração e ao pessoal do laboratório de química da mesma instituição pela realização das análises químicas.

Não posso deixar de agradecer a Associação Brasileira de Cimento Portland ABCP, que através de meu orientador, disponibilizou suas instalações, financiou as análises físico-químicas e forneceu os materiais necessários para a execução do projeto.

Por fim agradeço muito a todo o corpo docente e funcionários do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo USP, pois aprendi muito neste lugar graças a vocês. Espero sempre ser iluminado e usar todo este conhecimento geral e geológico para o bem do planeta e das pessoas, isto acima de tudo.

Deste modo pretendo retribuir a tudo a que agradei.

RESUMO

Utilização de Matérias-Primas Alternativas (Escórias Siderúrgicas) para Produção de Clínqueres Ecológicos de Cimento Portland (TF-2005 N° 34)

Aluno: Tiago Bandeira Duarte

Orientador: Prof. Dr. Yushiro Kihara

Coorientador: Marcelo Pecchio

A fabricação do clínquer de cimento Portland é um processo industrial com alto custo para o meio ambiente.

Para cada tonelada produzida a mesma massa de dióxido de carbono CO_2 é emitida para a atmosfera, somados a emissão em relativa a queima de combustíveis fósseis com a descarbonatação da principal matéria-prima do clínquer, o calcário CaCO_3 .

O presente projeto, buscando alternativas para produção de clínquer com menor impacto ambiental, adaptado as novas exigências formalizadas pelo Protocolo de Kyoto e maior sustentabilidade, utiliza escórias ácidas e básicas geradas no processo de fabricação do ferro gusa em substituição as matérias-primas tradicionais o calcário e a argila.

O resultado foi uma redução na emissão de CO_2 em cerca de 2,5% quando utilizada escória ácida e 9,0% quando utilizada escória básica.

Outros ganhos ambientais relacionados são a redução no uso do calcário e argila em 2,3% e 19,4% respectivamente na farinha com adição de escória ácida e 9,0% e 26,1% respectivamente na farinha com adição de escória básica.

Tais resultados são muito relevantes quando projetados na produção anual de clínquer de cimento portland que foi de aproximadamente 9,9Mt na região sudeste em 2003, levando a uma redução de 3,5 Mt/ano na emissão de CO_2 quando adicionado escória siderúrgica em porcentagem de até 8,5.

Os resultados são também relevantes quando considera-se a preservação de recursos naturais não renováveis e utilização de resíduos industriais.

ABSTRACT

The portland clinker manufacturing is high environmental demanding process due to the large amount of CO₂ emission. It is known that for each clinker ton produced it emits almost the same quantity of CO₂. This amount of CO₂ is related to the fossil fuels used and CaCO₃ decarbonatation.

In the present project it is utilized iron steel slag (acid and basic) substituting the traditional raw materials, limestone and clay with the purpose of production of portland cement clinker with less environmental impact, adapted with the new environmental requirements, formalized by Kyoto Protocol.

The result of such experiment is a 2.5% and 9.0% reduction in the CO₂ emission when utilizing acid slag and basic slag respectively.

Others important environmental improvements are the reduction of 2.3% and 19.4% respectively in the limestone and clay used in the raw mix with acid slag addition such as 9.0% and 26.1% respectively in the raw mix with basic slag addition.

The results are very relevant when projected in the annual production in southeast Brazilian region (2003) of portland clinker, which was about 9.9 Mt, leading in a mass reduction of 3,5 Mt/year in the CO₂ emission when adding steel slag in a percentage of until 8.5.

The results are also relevant when considering the preservation of natural non renovation goods and the utilization of industrial rejects.

ÍNDICE de TABELAS

Tabela 1- Abreviaturas e Fórmulas Químicas dos Parâmetros Utilizados no Controle da Farinha.	19
Tabela 2 - Benefícios ambientais, geológicos e econômicos da produção de cimento portland composto em 1996, YAMAMOTO et all (1997)	24
Tabela 3 - Resultado das Análises Químicas das Matérias Primas	28
Tabela 4 - Dosagens Experimentais das Farinhas Produzidas e Módulos Químicos Obtidos.	29
Tabela 5 - Resultado das Análises Químicas das Três Diferentes Farinhas e Módulos Químicos Calculados.	29
Tabela 6- Comparação entre os módulos químicos obtidos pela dosagem experimental com a dosagem manual.	30
Tabela 7 - Resultados Obtidos no Ensaio de Determinação de Cal Livre e Avaliação da Queimabilidade das Farinhas.	30
Tabela 8 - Caracterização por Difractometria de Raios-X.	31
Tabela 9- Resultado das Análises Modais nas Secções Polidas dos Clínqueres.	34

ÍNDICE de FIGURAS

Figura 1- Etapas no processo de Fabricação do Cimento Portland.	15
Figura 2 - Esquema das curvas das reações dentro do forno rotativo em função da temperatura e do tempo.	18
Figura 3 - Gráfico de difração de raios X da Farinha Referência	32
Figura 4 - Gráfico de difração de raios X da Farinha com Adição de Escória Ácida	32
Figura 5 - Gráfico de difração de raios X da Farinha com Adição de Escória Básica	33

ÍNDICE de FOTOS

Foto 1 - Matérias-Primas Tradicionais Preparadas para Fabricação do Clínquer Portland.	45
Foto 2 - Adições Preparadas Utilizadas em Substituição as Matérias-Primas Tradicionais.	45
Foto 3 - Farinha de Referência e Farinhas com Adições Homogeneizadas.	46
Foto 4 - Pellets Prontos para serem Sinterizados	46
Foto 5 - Forno Laboratorial de Alta Temperatura Onde Foi Realizado a Sinterização dos Pellets.	47
Foto 6 - Banheira com Água a 65°C onde são aquecidos os frascos e realizado a dissolução parcial.	47
Foto 7 - Aparelhagem Utilizada para a Realização do Ensaio de Determinação de Cal Livre	48
Foto 8 - Bureta Automática Usada na Titulação	48

ÍNDICE de FOTOMICOGRAFIAS

Clínquer Referência

- Fotomicrografia 1 – Aspecto geral do clínquer experimental onde observa-se poros alongados (cinza) e zonas de cal livre (preto) dispersos ou agrupados em zonas com a forma original do grão de calcário. Aumento de 100X sem ataque químico. 49
- Fotomicrografia 2 – Fotomicrografia onde é observado zonas ricas em alita (marrom) e belita (branco). Tal zoneamento por vezes é decorrente de deficiência na homogeneização ou deficiência na moagem, sendo tal feição típica de clínqueres laboratoriais. Aumento de 100X ataque químico sulfato de magnésio 5% por 10s. 49
- Fotomicrografia 3 – Fotomicrografia de detalhe, exibindo as zonas de alita (marrom) e belita (branca fosca) com porosidade (cinza). Neste aumento já é possível notar a fase fundida intersticial aos cristais (branco). Aumento 400X ataque químico sulfato de magnésio 5% por 10s. 50
- Fotomicrografia 4 – Detalhe da zona de alita onde é observado a fase fundida intersticial (branca), bordeando cristais de alita (marrom), subidiomórficos por vezes prismáticos com granulometria variável (15 – 40 μ). Aumento 400X ataque químico sulfato de magnésio 5% por 10s. 50
- Fotomicrografia 5 – Fotomicrografia ressaltando a forma dos cristais de alita (prismáticos) e belita (arredondados), envoltos pela fase fundida vítrea. As dimensões dos cristais de alita variam entre 15-40 μ sendo que os de belita variam entre 15-20 μ . Aumento de 400x ataque químico ácido nítrico 1% por 10s. 51
- Fotomicrografia 6 – Aspecto geral dos cristais de alita gerados no experimento, nota-se cristais bem formados idiomórficos e alongados de dimensões ~ 35 μ indicando condições favoráveis de temperatura, na parte direita da fotomicrografia os cristais são subidiomórficos mostrando condições não tão favoráveis de temperatura. Aumento de 400x ataque químico ácido nítrico 1% por 10s. 51
- Fotomicrografia 7 – Zona de belita, germinadas indicando origem a partir de grão grosseiro de quartzo não possibilitando a completa reação entre a belita e o óxido e cálcio para formação de alita. Aumento de 400x ataque químico ácido nítrico 1% por 10s. 52

Clínquer com Adição de Escória Ácida

- Fotomicrografia 8 – Aspecto geral do clínquer experimental onde observa-se poros alongados (cinza) e zonas de cal livre (preto) dispersos ou agrupados em zonas com a forma original do grão de calcário. As massas brancas são de belita e marrons de alita. Aumento de 100X ataque químico sulfato de magnésio 5% por 10s. 52
- Fotomicrografia 9 – Detalhe do contato entre a zona de alita (marrom) e belita (branca). Os cristais de alita são alongados subidiomórficos, alguns pseudo hexagonais, os cristais de belita são arredondados com dimensões mais constantes. Aumento de 400X ataque químico sulfato de magnésio 5% por 10s. 53

- Fotomicrografia 10 – Fotomicrografia ressaltando a forma dos cristais e alita (prismáticos) e belita (arredondados). Envolvendo os cristais (branco) encontra-se a fase fundida vítrea. Aumento de 400x ataque químico ácido nítrico 1% por 10s. 53
- Fotomicrografia 11 – Fotomicrografia ressaltando a forma dos cristais de alita (prismáticos) e belita (arredondados), envoltos pela fase fundida vítrea. As dimensões dos cristais de alita variam entre 15-40 μ sendo que os de belita variam entre 15-20 μ . Aumento de 400x ataque químico ácido nítrico 1% por 10s. 54

Clínquer com Adição de Escória Básica

- Fotomicrografia 12 –Aspecto geral do clínquer experimental onde observa-se poros alongados (cinza) e zonas de cal livre (preto) dispersos ou agrupados em zonas com a forma original do grão de calcário. As massas brancas são de belita e marrons de alita. Aumento de 100X ataque químico sulfato de magnésio 5% por 10s. 54
- Fotomicrografia 13 – Detalhe de uma zona belítica (branca) envolta por cristais de alita, tal feição demonstra insuficiência no tempo e clínquerização ou devido a grão grosseiro de quartzo. Aumento de 100X ataque químico sulfato de magnésio 5% por 10s. 55
- Fotomicrografia 14 – Zona de belita, germinadas indicando origem a partir de grão grosseiro de quartzo não possibilitando a completa reação entre a belita e o óxido e cálcio para formação de alita. Aumento de 400x ataque químico ácido nítrico 1% por 10s. 55
- Fotomicrografia 15 - Zona de alita (marrom) em contato com zona de belita (branca) e zona de óxido de cálcio livre que não reagiu (massa amorfa). Tal feição é resultado de insuficiência no tempo de queima, no caso curto não possibilitando a completa reação entre a belita e o óxido de cálcio para a formação de alita. Aumento de 100X ataque químico sulfato de magnésio 5% por 10s. 56

1. Introdução

A fabricação do clínquer de cimento portland é um processo de queima ou sinterização da farinha em forno rotativo a temperatura de aproximadamente 1450 °C. A farinha é um material composto quimicamente por cal, sílica, alumina e óxido de ferro. Tais componentes normalmente não são encontrados em uma única rocha nas proporções adequadas, sendo necessário à mistura de dois ou mais tipos de matérias primas. O calcário, a argila somados a eventuais aditivos corretivos (hematita, bauxita, sílica) são as matérias primas comumente utilizadas.

O processo de fabricação do clínquer de cimento portland é realizado em fornos rotativos que geralmente utilizam como combustíveis óleos ultraviscosos, carvão mineral ou coque de petróleo. A queima desses combustíveis emite para a atmosfera cerca de 500kg de CO₂ por tonelada de clínquer, enquanto a calcinação da farinha é responsável pela emissão de aproximadamente 500kg de CO₂ para cada tonelada de clínquer produzido. Deste modo, o processo de fabricação de clínquer possui uma alta taxa de emissão de CO₂, com um valor estimado de uma tonelada de CO₂ emitida por tonelada de clínquer portland fabricado.

O presente projeto utiliza escória básica de alto forno e escória ácida como matérias primas alternativas em substituição às matérias primas convencionais, calcário e argila, para a produção em laboratório de clínquer de cimento portland. Com isso procura-se uma adaptação às novas exigências de reduzir o impacto ambiental e maior proporcionar maior sustentabilidade.

Nos dias atuais percebe-se a importância da reciclagem e co-processamento de resíduos para reduzir o impacto ambiental nas áreas de destinação final de resíduos (aterros), utilizando-os para finalidades mais nobres como na habitação, comércio e agricultura.

Por outro lado, sabe-se que é urgente a diminuição na emissão de gases responsáveis pelo aquecimento global, pois, estes num futuro devem levar a mudanças climáticas no Planeta.

O Protocolo de Kyoto que entrou em vigor no dia 16 de fevereiro de 2005 determina que os países desenvolvidos precisam reduzir em pelo menos 5,2%, no período de 2008 a 2012, a emissão de gases causadores do efeito estufa, em relação aos níveis registrados no ano de 1990.

2. Metas e Objetivos

O objetivo do trabalho foi o de desenvolver um estudo de aplicação industrial do uso de escórias siderúrgicas de alto forno, ácidas e básicas, em substituição as matérias-primas convencionais para a fabricação de clínquer de cimento portland.

Além de definir as bases para uma alternativa de destinação final dos resíduos siderúrgicos, propõe uma alternativa de produção de clínqueres com menor impacto ambiental, menor emissão de CO₂ e dentro dos padrões de qualidade exigidos. Procura-se a adição máxima destes rejeitos.

3. Fundamentação Bibliográfica

3.1 Cimento Portland

De acordo com CENTURIONE (1993), o cimento portland comum é definido como um aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer portland em conjunto com uma ou mais formas de sulfatos de cálcio, em proporções que variam aproximadamente de 3 a 5% em massa e outras adições.

Variados tipos de cimento portland são fabricados e diferem quanto aos teores e ao tipo de adição (escórias, pozolanas, material carbonático) sendo que cada tipo de cimento produzido possui propriedades físicas e químicas diferenciadas que vão direcionar seu uso. A fabricação dos diferentes tipos de cimentos portland é controlada de acordo com especificações da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

3.2 Processo de Fabricação do Clínquer Portland

3.2.1 Generalidades

O processo de fabricação do clínquer portland em escala industrial é um conjunto de operações e começa com a extração e britagem das matérias primas. Quantidades específicas de cada material são misturadas e moídas, este material, denominado mistura crua ou farinha, é queimado por volta de 1450 °C em forno rotativo. O processo de queima é mais comumente denominado de clinquerização.

Processo de fabricação de cimento

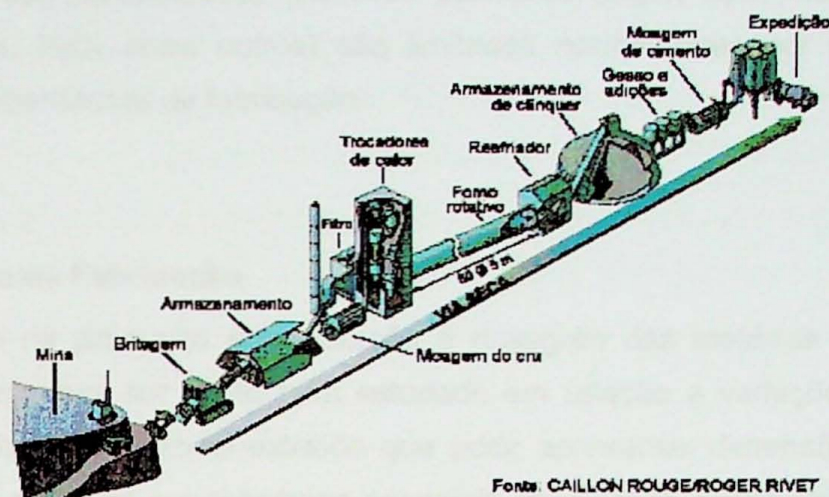


Figura 1 – Etapas no processo de Fabricação do Cimento Portland.

3.2.2 Matérias-Primas

As matérias-primas para a fabricação do clínquer portland devem conter em sua composição química cal, sílica, alumina e óxido de ferro, porém estes componentes não são encontrados em uma única rocha na devida proporção, sendo necessário fazer-se à mistura de dois ou mais tipos de rochas.

O calcário e a argila são as matérias-primas mais comuns na indústria cimenteira, sendo utilizados eventuais aditivos corretivos (minério de ferro, areia, etc) quando um componente químico não estiver presente na proporção adequada.

Segundo a classificação das rochas calcárias efetuada por BIGARELLA (1956), apenas os calcários calcíticos e magnesianos (teores limite de MgO de 1,15 e 4,3%) podem ser utilizados na fabricação do clínquer portland. Em caso de ocorrência de calcários mais magnesianos, deve-se fazer uma mistura adequada com calcários calcíticos. Para a fabricação do clínquer portland, o calcário não deve exceder, em média, a 4% de MgO (ABREU, 1973). Segundo CPRM (1972), os calcários para a fabricação de cimento devem conter no mínimo 42% de CaO, menos que 4% de MgO e menos que 10% de SiO₂.

Em relação ao componente argiloso, algumas limitações químico-mineralógicas são especificadas. Segundo IPT (1982), materiais argilosos contendo teores de Na₂O e K₂O superiores respectivamente a 3,0 e 6,0% ou volume de areia maior que 60% são inadequados para o uso como matéria prima do clínquer portland. Teores de Na₂O entre 1,5 e 3,0% de K₂O entre 4,0 e 6,0% ou volume de areia entre 55 e 60%, caracterizam materiais de baixa qualidade. Se o teor de Na₂O estiver no intervalo de 1,0 a 1,5%, o K₂O entre 3,0 e

4,0 e o de areia entre 40 e 55%, o material argiloso é classificado como de qualidade média. Abaixo desses valores a argila é tida como de boa qualidade.

As quantidades dos componentes químicos auxiliares (MgO , K_2O , Na_2O , SO_3 , íons de cloreto e fluoreto, P_2O_5 entre outros) são limitadas normalmente por especificações de normas ou por experiências de fabricação.

3.2.3 O Processo de Fabricação

A primeira etapa na produção é a extração e dosagem das matérias primas na qual o material explorado deve ser muito bem estudado em relação a variações na composição química do depósito. O material extraído que pode apresentar dimensões decimétricas a métricas é então reduzido em britadores especiais até frações centimétricas a milimétricas sendo então empilhados de maneira que seja submetida a uma pré-homogeneização, esta etapa nem sempre é realizada, apenas em minerações onde o depósito é heterogêneo. Por fim os materiais são conduzidos a silos de armazenamento.

Estes processos aplicam-se principalmente a calcários a não ser o armazenamento, porém, dependendo do tipo do depósito de argila estas mesmas etapas podem vir a ser necessária.

Após estas etapas de extração, britagem e pré-homogeneização as matérias primas passam para a etapa de dosagem, através de balanças dosadoras. Posteriormente sendo conduzidas para o moinho de farinhas cuja finalidade é cominuir o material a granulometrias micrométricas então o material pulverizado é transportado até uma câmara de homogeneização para que este entre no forno com a composição químico-mineralógica a mais constante possível.

No forno rotativo ocorre o processo de clinquerização ou queima das matérias primas tendo como produto final o clínquer de cimento portland. Os modernos sistemas de queima de farinha são caracterizados pelos estágios de pré-aquecimento, calcinação, sinterização(clinquerização) e resfriamento.

O forno rotativo é constituído por um cilindro de chapa que gira em torno do seu eixo e que tem inclinação de 3° , de modo que o material a ser queimado entre pela extremidade alta do cilindro, caminhando por efeito de rotação e gravidade até a região mais baixa de onde uma chama, dirigida longitudinalmente, produz o calor necessário a clinquerização (CENTURIONE, 1993).

A alimentação da chama pode ocorrer pela combustão de variados materiais como coque de petróleo, carvão mineral pulverizado, óleo mineral, gás natural ou qualquer outro combustível alternativo co-processado nos fornos de cimento (carvão vegetal, palha de arroz, bagaço de cana, resíduos industriais, coque de petróleo, etc).

3.3 O Clínquer Portland e sua Mineralogia

BRAGA (1973) define o clínquer portland como uma rocha artificial cuja formação se deve a um conjunto de reações em estado sólido com fusão parcial dos componentes. KIHARA & VALARELLI (1975) relacionam o processo de formação do clínquer portland a um metamorfismo térmico de alto grau de rochas calcárias e argilosas finamente divididas, cujas reações se processam por difusão iônica em um processo semelhante a anatexia.

Essa rocha artificial, o clínquer portland, deve sua resistência e tenacidade ao material intersticial constituído por aluminatos e ferroaluminatos cálcicos que ao se solidificarem, formam uma estrutura de cristais entrelaçados ou mesmo uma massa vítrea que envolve os silicatos (alita e belita) (LOCHER, 1975).

O clínquer portland é composto por três componentes principais distintos que são:

- Os silicatos cálcicos, que normalmente são cristais bem formados, gerados nas últimas etapas do processo de clinquerização, não sofrendo fusão durante sua formação. Inclui-se nesta qualidade a **alita** ou silicato tricálcico, identificada com abreviatura clássica C_3S (Ca_3SiO_5) que é o principal componente do clínquer (40 – 70%), com importante papel no endurecimento e na resistência mecânica do cimento e a **belita** ou silicato bicálcico C_2S (Ca_2SiO_4) ocorrendo em proporções via de regra menos expressivas que a alita (média de 20% em massa) contribuindo significativamente nas resistências mecânicas a idades mais longas do cimento.
- A fase intersticial correspondente à fase fundida a temperatura de clinquerização forma a matriz vítrea do clínquer. Inclui-se nesta fase o **aluminato tricálcico** C_3A ($Ca_3Al_2O_6$) sendo o conteúdo desta fase no clínquer é variável (normalmente entre 0 e 10%) dependendo do tipo de cimento produzido e a **brownmillerita** ou ferroaluminato tetracálcico também designado de ferrita C_4A ($Ca_4Al_2O_7$) ocorrendo no clínquer em proporções variáveis entre 10 e 12%.
- O terceiro componente corresponde a alguns óxidos e silicatos menos freqüentes como o periclásio (MgO), cal livre (CaO), langbeinita $K_2Ca_2(SO_4)_3$, aphitalita $K_3Na(SO_4)_2$, arcanita (K_2SO_4), wustita (FeO) e ferro metálico (Fe0) entre outros.

O processo de formação destes minerais é condicionado pela temperatura dentro do forno rotativo, estas reações ocorrem em zonas restritas e definidas como segue:

Zona da Calcinação: na primeira região do forno ocorre a descarbonatação da farinha com significativa formação de cristais de belita. Nesta zona, embora a geração de cristais de belita libere alguma quantidade de calor, o fato é que o processo de calcinação consome grande quantidade de energia, provocando uma elevação muito lenta da temperatura do material nessa região (MILLER, 1980).

Zona de Transição: nessa região do forno a elevação da temperatura é rápida, variando de cerca de 900°C até temperaturas próximas de 1300°C. Na zona de transição registra-se um significativo incremento na quantidade de fase líquida (MILLER, op. cit.).

Zona de Fase Líquida: esta zona corresponde à região do forno onde se processa a nodulização do clínquer. Observa-se uma variação muito pequena do teor de fase líquida com a elevação da temperatura. Começa, nesta região, a formação dos cristais de alita cujo desenvolvimento se acentua com a elevação da temperatura, até a quantidade desses cristais atinja um valor crítico, cessando o processo de nodulização (MILLER, op.cit. e JOHANSEN, op.cit.).

Zona de Temperatura Máxima: nesta zona, situada na chama, o processo predominante é a formação e posterior crescimento dos cristais de alita

Zona de resfriamento do forno: começa exatamente no ponto onde se observa o único da redução da temperatura de queima. Nesta etapa verifica-se o início da solidificação da fase líquida. Quanto maior esta zona, mais cristalizada será a fase intersticial. É preciso reduzir o mais rápido possível a temperatura do material que sai do forno, visando estabilizar as fases mineralógicas formadas durante a sinterização (CENTURIONE, 1993).

A Figura 2 abaixo ilustra o comportamento zonal das reações dentro do forno rotativo, no processo de fabricação a seco, assim como a mineralogia resultante nestas zonas.

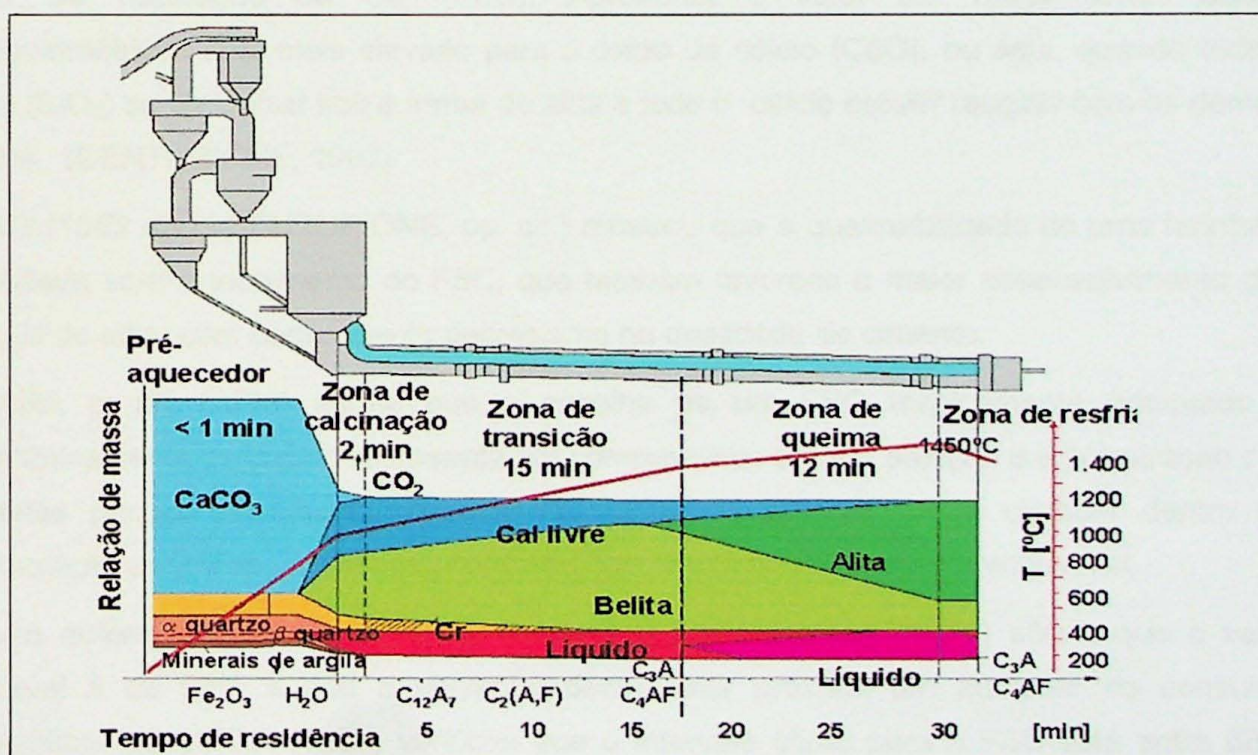


Figura 2 – Esquema das curvas das reações dentro do forno rotativo em função da temperatura e do tempo.

3.3.1 Parâmetros Químicos da Farinha de Clínquer de Cimento Portland

São utilizados módulos para o controle do quimismo de uma farinha, de modo que a proporção entre os óxidos presentes nas matérias primas sejam as mais adequadas para a confecção de uma farinha que atenda as especificações dos parâmetros de qualidade para a produção de clínquer de cimento portland.

Na tabela abaixo estão expostos os principais parâmetros químicos utilizados na indústria cimenteira brasileira:

FSC – Fator de Saturação de Cal	$\frac{100 \text{ CaO}}{2.8 \text{ SiO}_2 + 1,2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{ Fe}_2\text{O}_3}$	%
MS – Módulo de Sílica	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$	%
MA – Módulo de Alumina	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	%

Tabela 1 – Abreviaturas e Fórmulas Químicas dos Parâmetros Utilizados no Controle da Farinha

Fator de Saturação de Cal (FSC): Apresenta o valor de 100% como aquele estequiometricamente mais elevado para o óxido de cálcio (CaO), ou seja, quando toda a sílica (SiO₂) se encontrar sob a forma de alita e todo o cálcio estiver reagido com os demais óxidos (CENTURIONE, 1993).

LONG (1982 apud CENTURIONE, op. cit.) mostrou que a queimabilidade de uma farinha é dificultada com o incremento do FSC, que também favorece o maior desenvolvimento dos cristais de alita, com conseqüente decréscimo na qualidade do cimento.

KIHARA et alli (1983) afirma que a escolha de um FSC tecnicamente adequado e economicamente vantajoso representa um compromisso entre a seleção e a preparação das matérias primas disponíveis no local da unidade produtora e um clínquer dentro da composição projetada, com pouca cal livre e um consumo mínimo de combustível.

Alguns autores sugerem valores ideais para o FSC. GOUDA (1977) afirma que o valor razoável é de 94% e que a elevação deste valor provoca um aumento do consumo energético. SCHAFER (1987) verificou que o intervalo ótimo para o FSC está entre 88 e 98%.

Módulo de Sílica (MS): É definido por CALLEJA (1960, apud CENTURIONE, 1993) como sendo a relação empírica que governa as proporções dos silicatos cálcicos do clínquer em relação aos componentes da fase intersticial.

De acordo com CHATERJEE (1979) um alto MS reduz a fase líquida e aumenta a temperatura de queimabilidade e uma farinha com alto MS pode produzir cimento com muita cal livre, a não ser que a sílica esteja com uma granulometria muito fina para reagir.

MILLER (1981 apud CENTURIONE, op. cit.) verificou que a elevação da quantidade de fase líquida dada pela redução do MS geralmente permite melhorar a aptidão à clinquerização de uma farinha.

Segundo DUDA (1977) os valores do MS normalmente estão entre 1,9 e 3,2 sendo os mais comuns entre 2,2 e 2,6.

Módulo de Alumina (MA): Também denominado de módulo fundente, o MA controla a composição e a viscosidade da fase líquida, com grande influencia na temperatura de clinquerização e no processo de granulação do clínquer (KIHARA et alli, op.cit).

CENTURIONE op. cit. afirma que uma farinha com $MA = 1,63$ todo o conteúdo de Al_2O_3 e Fe_2O_3 entra em fusão quando o material atinge a temperatura em torno de $13000C$.

De acordo com LOCHER (1975 apud CENTURIONE, op. cit.) a ação do Fe_2O_3 como fundente se dá mais especificamente para MA superiores a 1,63; para valores inferiores, o fundente principal é o Al_2O_3 .

3.4 Aptidão a Clinquerização

Aptidão a clinquerização designa a capacidade, maior ou menor, que uma farinha tem para formar clínquer de boa qualidade em condições econômicas mais vantajosas, ou seja, apresentar boa queimabilidade. Tal aptidão a clinquerização de uma farinha é controlada pela composição mineralógica e conseqüentemente química, sua granulometria e grau de homogeneização.

O termo queimabilidade é definido por THEISEN (1992) como sendo o conteúdo de cal livre remanescente em um clínquer, após um tratamento térmico específico, comparando-se com o conteúdo de cal livre em um clínquer resultante de uma matéria prima padrão tratada exatamente sob as mesmas condições de queima e resfriamento.

Fundamentando-se no grau de combinação do CaO durante a sinterização de uma farinha, pode-se determinar a aptidão a clinquerização desta farinha. Para isso basta obter o conteúdo de CaO não combinado no clínquer por métodos químicos ou ópticos (CENTURIONE, 1993).

3.5 Escórias Siderúrgicas

A presente fundamentação trata apenas das escórias siderúrgicas geradas na produção do ferro gusa (escórias de alto-forno granulada, expandida ou cristalizada) e da fabricação do aço (escórias de forno elétrico redutoras e oxidantes e escórias de forno a oxigênio).

3.5.1 Escórias de Alto-Forno

A fabricação do ferro gusa se processa através do alto-forno e as matérias primas utilizadas são: minério de ferro, o coque ou carvão vegetal e os fundentes, geralmente cal e calcário.

A escória corresponde ao líquido sobrenadante na base do alto-forno que se separa por densidade do ferro-gusa, também no estado líquido, e se solidifica a ser resfriada.

Outro critério de classificação das escórias de alto forno, além do tipo de resfriamento, é em relação à composição química. As escórias são classificadas em básicas e ácidas, conforme apresentam na sua composição química relação CaO/SiO_2 maior ou menor que 1, respectivamente. As escórias de composição mais ácida são oriundas dos alto-fornos que utilizam carvão vegetal como combustível ao passo que as de composição mais básica ligam-se aos alto-fornos que utilizam coque (FURTADO, 2003).

Na saída do alto-forno a escória é submetida a resfriamento, que pode ser efetuado de diversas maneiras, quais sejam: resfriamento brusco em água, resfriamento lento ao ar, resfriamento em água ou vapor d'água sob pressão, resfriamento a ar comprimido e resfriamento rápido por água e por ar.

O resfriamento em água se dá em tanques com água, conhecidos como tanques de granulação e geralmente necessita de 5 m^3 a 10 m^3 de água por tonelada de escória para que ocorra o fenômeno da granulação, obtendo-se uma areia vítrea de aproximadamente 0,2mm de diâmetro. (GOUMANS et al. 1991) No Brasil a indústria cimenteira consome cerca de 70% da escória granulada de alto-forno gerada, outros usos são como matéria-prima para a indústria cerâmica, produção de elementos filtrantes, etc. (MUNHOZ, 2003)

O resfriamento lento ocorre quando a escória é simplesmente despejada em fossos ao ar livre, originando-se um produto maciço e cristalizado que, depois de devidamente britado e processado pode ser utilizado como agregado graúdo para concreto.

Se a escória for resfriada por jatos de água sob pressão origina-se a escória expandida, pois esse processo faz com que a escória incorpore ar e apresente uma estrutura alveolar, com massa específica variando de $0,6 \text{ g/cm}^3$ a $0,9 \text{ g/cm}^3$, razão pela qual pode ser utilizada como agregado leve (GOUMANS, op. cit.)

Por fim, se a escória for resfriada por ar sob pressão, origina-se a lã de vidro, material com propriedades isolantes, térmicas e acústicas.

3.5.2 Escórias de Aciaria

As escórias de aciaria geradas durante a fabricação do aço podem sendo oriundas de dois processos principais, as escórias geradas nos conversores a oxigênio (LD) e em fornos elétricos a arco,

as matérias-primas utilizadas são o gusa e sucatas metálicas em proporções variáveis, conforme o tipo de forno, e os fundentes: cal, calcário e dolomita.

Escórias de conversores LD são formadas predominantemente por óxidos de cálcio, silício e ferro, mas sua composição varia em função do tipo de forno, das matérias-primas utilizadas e tipos de aço fabricados.

As escórias de aciarias elétricas são geradas na fusão da sucata, em fornos elétricos a arco e nas operações de refino do aço. Essas escórias geralmente são mais homogêneas possuindo menores quantidades de cal livre, em relação às escórias de conversores (GOUMANS op. cit.)

3.6 Impacto Ambiental da Produção de Clínquer no Efeito Estufa

O impacto ambiental gerado com a produção de clínquer de cimento portland está relacionado principalmente às emissões gasosas e particuladas. Estas últimas são muito atenuadas pela utilização de filtros industriais para particulados finos (filtros de manga e filtros eletrostáticos).

Por outro lado, a emissão de dióxido de carbono (CO_2), é inerente ao processo de fabricação do clínquer e ainda não se desenvolveram alternativas ou para seu uso, restando porém algumas tentativas de minimização dessas emissões.

O dióxido de carbono é produzido no forno pela calcinação dos carbonatos presentes na farinha crua (calcário e argila), segundo a reação $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Tendo em vista que essa reação só ocorre em temperaturas elevadas (superiores a 600°C) a queima de combustíveis fósseis de alto poder calorífico é necessário e tornando-se a outra fonte importante de emissão de CO_2 .

Sabendo-se que a quantidade de calcário a ser utilizada para a produção de 1 tonelada de clínquer de cimento portland que é de aproximadamente 1,25 tonelada, calcula-se a quantidade de dióxido de carbono liberada para a atmosfera pelo método de fabricação via seca, segundo a equação:

- Utilizando óleo como combustível - CaCO_3 (1,25 tons) $\rightarrow$ CaO (0,70 tons) + CO_2 (0,55 tons) + (0,27 tons óleo)

- Utilizando carvão como combustível - CaCO_3 (1,25 tons) $\rightarrow$ CaO (0,70 tons) + CO_2 (0,55 tons) + (0,32 tons carvão)

Desse modo para cada tonelada de clínquer produzido teremos 0,84 tons de CO_2 e 0,87 tons de CO_2 utilizando-se como combustível respectivamente óleo e carvão.

Caso o processo de fabricação seja realizado pelo método via úmida o consumo de combustível será bem mais elevado e os valores de emissão de dióxido de carbono serão da ordem de 1 ton/ton de clínquer.

Segundo YAMAMOTO & KIHARA (1997) 98% do cimento portland produzido no Brasil é fabricado pelo método via seca.

Torna-se evidente a grande quantidade de dióxido de carbono envolvida na fabricação do clínquer portland, lembrando que este é o principal gás responsável pelo efeito estufa. De fato, Keller (apud. YAMAMOTO & KIHARA op. cit.) afirma que 60% do efeito estufa atribuído às atividades humanas é causado pela emissão de CO_2 .

A diminuição do impacto ambiental causado pela fabricação de clínquer de cimento portland pode seguir duas alternativas distintas:

1. Substituição parcial da matéria prima carbonática para a produção de clínquer por outras fontes de CaO ,
2. Utilização de escórias granuladas de alto forno ou materiais pozolânicos sem cal na composição do cimento de tal modo que se consuma menos clínquer por tonelada de cimento produzido.

Neste trabalho, demonstra-se como a utilização de escória pode ser viável substituindo parte da matéria prima em especial a porção carbonática. Essas matérias podem ser fontes importantes de CaO , SiO_2 e Al_2O_3 .

A segunda alternativa já é um fato consagrado desde 1991 com a normalização do cimento portland composto, que teve sua produção iniciada em 1992 em algumas fábricas. Em 1993, a maioria das fábricas brasileiras trocaram sua produção de cimento portland comum para cimento portland composto.

Esta mudança foi motivada a princípio por questões de economia de combustível e conseqüente redução de custos na fabricação, porém esta redução na utilização de combustível resultou na redução do impacto ambiental. O cimento portland composto admite substituição de parte do clínquer por proporções variáveis de escória, sílica gel, cinzas volantes, argila reativa entre outros materiais pozolânicos.

Quantificando os benefícios econômicos, geológicos e ambientais resultantes da produção de cimento portland composto em 1996 (tabela 2), o perfil da produção brasileira possibilitou

a preservação de importantes recursos não renováveis como de combustíveis fósseis e calcário.

Em 2003, segundo MUNHOZ, et al (2004) as emissões de CO₂ provenientes da decarbonatação do calcário e da queima dos combustíveis fósseis foram de 842 Kg CO₂ por tonelada de clínquer e de 587 Kg CO₂ por tonelada de cimento.

Neste mesmo ano, a indústria cimenteira deixou de emitir 8,6 10⁶ t de CO₂ com as substituições de clínquer por adições já mencionadas, representando uma redução de 255 Kg de CO₂ por tonelada de cimento produzido.

As reservas minerais de calcário também foram preservadas em 7.873.148 t (2.862.963 m³), que corresponde a 29% de todo o calcário utilizado em 2003 na fabricação do clínquer portland.

Com relação aos combustíveis, 1.051.208 t de coque de petróleo e carvão deixaram de ser queimadas.

As substituições de clínquer portland por escória de alto forno, cinza volante e gesso industrial também contribuíram com o meio ambiente. A Indústria do cimento utilizou 4.725.474 t de escória de alto forno; 1.036.392 t de cinza volante e 799.365 t de gesso industrial, totalizando 6.561.231 t, o que representa 63,7% do total das adições presentes no cimento portland que foi de 10304490 t.

Tipo de Cimento	1996 10 ⁶ tons	Economia de Calcário		Economia de Combustível		Redução de CO ₂	
		10 ⁶ tons	%	ton	%	10 ⁶ tons	%
CP-II	26,68	8,34	20,45	567760,4	20,45	5,5	20,45
CP-III	3,48	2,61	6,4	177688,8	6,4	1,72	6,4
CP-VI	2,46	1,08	2,65	23837,4	0,86	0,55	2,05
Total	32,62	12,03	29,5	769276,6	27,71	7,77	28,9

Tabela 2 – Benefícios ambientais, geológicos e econômicos da produção de cimento portland composto em 1996, YAMAMOTO et al (1997)

3.8 Trabalhos Prévios

A substituição as matérias primas convencionais na fabricação de clínquer de cimento portland já foi alvo da pesquisa de alguns autores. SERSALE et al (1986) apresenta em sua publicação um estudo direcionado ao emprego de escórias em substituição parcial do calcário na mistura crua para fabricação do clínquer Portland demonstrando que esta

substituição, na proporção de 10% de escória de aço parece ser efetiva, sem prejuízo do comportamento do cimento resultante e com economia de energia.

Outra experiência que pode ser citada é a de LEVERT et al (1980), na qual os autores mostram que experiências industriais efetuadas na Fábrica de Ciments Obourg, na Bélgica resultaram na adição de até o limite de 12% de escória de aciaria, que fora introduzida na zona de queima, e diminuiu o consumo calorífico do forno. Cerca de 25,000 toneladas de clínquer foram produzidos resultando em um produto de boa qualidade.

Também existe no Brasil registro de fabricação de clínquer de cimento portland com utilização de escória de aciaria. O relatório da Companhia de Cimento Aratu, de 1990, mostra que foi utilizada na farinha cerca de 14% de escória de aciaria provenientes da Sobremetal, com economia de consumo térmico de 50 a 60 Kcal/Kg de clínquer produzido.

Os trabalhos aqui citados utilizaram em suas pesquisas escórias de aciaria, devido ao maior teor de óxido de cálcio em sua composição quando comparada as escórias de alto forno ácidas e básicas.

Também tiveram preocupação tão somente com a redução do consumo calorífico do forno rotativo, não se preocupando em apresentar cálculos relativos à redução na emissão de dióxido de carbono diretamente relacionado com a redução de consumo calorífico, além da redução na emissão relacionada com a menor utilização de calcário.

4. Materiais e Métodos

A metodologia utilizada na realização do trabalho iniciou-se pela etapa de escolha dos materiais, que são o calcário, a argila e o minério de ferro e das escórias de alto forno ácidas e básicas (Foto 1 e 2 Anexo 10.3)

Estes materiais foram cedidos em quantidade adequada pela Associação Brasileira de Cimento Portland aonde o projeto vem sendo realizado.

Em seguida cada matéria prima foi preparada para o experimento, passando pelas etapas de britagem, moagem, peneiramento e quarteamento. A granulometria ideal para os materiais é de 10% de retenção na peneira #170.

O próximo passo foi a determinação da composição química por gravimetria/complexometria e caracterização mineralógica por difratometria de raios-x (Anexo 10.1). Para tanto, cada material foi moído em almofariz de ágata até ser passante na peneira #200.

De posse das análises químicas de cada matéria prima foi realizada a dosagem das farinhas, preparando-se uma farinha de referência e duas farinhas experimentais com adição de escória ácida e escória básica, (Foto 3 Anexo 10.3).

A dosagem das farinhas foi auxiliada por uma planilha em programa Excel, na qual se introduz a composição química de cada matéria-prima em um campo e variando-se o teor em porcentagem de cada matéria-prima na mistura em outro campo de tal modo que a soma seja 100%. Procurou-se adicionar o máximo conteúdo de escórias com também manter os módulos químicos das farinhas constantes entre os valores: Fator de Saturação em Cal ($FSC = 98 \pm 1$); Módulo de Sílica ($MS = 2,4 \pm 0,1$); e o Módulo de Alumínio ($MA = 1,8 \pm 0,1$)

As matérias primas foram então misturadas e homogeneizadas manualmente durante 20 min. Dos 200g produzidos de cada farinha, aproximadamente 5g foram moídos em almofariz de ágata até passante na peneira de #200 para análise química por gravimetria/complexometria com a finalidade de comprovar que a composição química projetada na dosagem foi obtida experimentalmente.

Passou-se então para a etapa de determinação do índice de queimabilidade das farinhas. Para tanto foram produzidos "pellets", que são esferas com cerca de 1,5cm de diâmetro. Esses são moldados manualmente a partir da mistura de cada farinha com 20ml de água destilada para cada 100g de farinha resultando em cerca de 25-30 pellets com as dimensões requeridas, (Foto 4 Anexo 10.3).

Os pellets foram então colocados em uma estufa a 100°C , por 24 horas para que toda a água livre fosse evaporada. Na seqüência os "pellets" foram pré calcinados à 600°C durante 20min.

Na próxima etapa do processo os "pellets" foram sinterizados em forno laboratorial de alta temperatura (Foto 5 Anexo 10.3) a 1350°C , 1400°C , 1450°C e 1550°C . Para cada temperatura os pellets são queimados por 15 minutos e posteriormente resfriados rapidamente utilizando uma ventoinha.

Após a sinterização foram realizados os ensaios de determinação da cal livre residual e avaliação da queimabilidade da farinha. Esses ensaios devem ser realizados no mesmo dia em que é feita a calcinação para evitar que a cal livre possa reagir com a umidade do ar e prejudicar o ensaio.

Para a determinação da cal livre 4-5 pellets de cada temperatura são moídos em moinho de disco durante 1 minuto, sendo pesados 1g do material que é colocado em um erlenmeyer com 20ml de etilenoglicol, os frascos são mantidos em um banho-maria a 65°C durante meia hora, (Foto 6 Anexo 10.3).

Após filtrada a solução de etilenoglicol é titulada com ácido clorídrico a 0,1 N e calculados os teores de cal livre a partir dos valores obtidos, (Foto 7 e 8 Anexo 10.3).

De posse dos teores de cal livre calcula-se o Índice de Queimabilidade (IQ) da farinha, que é definido pelas formulas apresentadas a seguir:

$IQ = A/B \times 3.73$ onde;

$A = \% \text{ cal livre } 1350^{\circ}\text{C} + \% \text{ cal livre } 1400^{\circ}\text{C} + 2X \% \text{ cal livre } 1450^{\circ}\text{C} + 3X \% \text{ cal livre } 1500^{\circ}\text{C}$

$B = \text{quarta raiz de } (\% \text{ cal livre } 1350^{\circ}\text{C} - \% \text{ cal livre } 1550^{\circ}\text{C})$

Uma vez calculado o IQ é possível classificar a queimabilidade da farinha do seguinte modo:

- IQ até 60 – muito fácil
- IQ 60-80 – fácil
- IQ 80-100 – normal
- IQ 100-120 – pouco difícil
- IQ 120-140 – difícil
- IQ 140-160 – muito difícil
- IQ acima de 160 – extremamente difícil

Na etapa final do experimento foi feita a caracterização mineralógica dos clínques experimentais produzidos, através da difratometria de raios-x (Figuras 3, 4 e 5 e Anexo 10.1) e microscopia de luz refletida, ver fotomicrografias Anexo 10.4.

Para a análise mineralógica por microscopia de luz refletida é necessária a confecção de seções polidas dos pellets da temperatura de 1450°C . Foram escolhidos os pellets sinterizados nesta temperatura pois é a mesma utilizada na fabricação de clínquer portland industrial

A preparação das seções polidas é um processo que consiste basicamente de três etapas:

- Preparação da resina Epoxi transparente.
- Embutimento dos "pellets".
- Lixamento e polimento das seções.

A análise ao microscópio foi desenvolvida em duas etapas. Um estudo qualitativo no qual procura-se descrever a microtextura dos "pellets" e um estudo quantitativo com intuito de determinar a composição modal.

5. Desenvolvimento do Trabalho

O desenvolvimento do projeto teve início no final do ano de 2004, quando o assunto, utilização de resíduos em substituição as matérias-primas tradicionais na fabricação de clínquer de cimento Portland, foi discutido em reuniões envolvendo o orientador e co-orientador, definindo-se como objetivo pesquisar os resíduos siderúrgicos, no caso escórias de alto forno.

No início do ano de 2005, o desenvolvimento dos ensaios laboratoriais teve início, primeiramente com a escolha dos materiais, sua preparação e análise química, finalizado-se esta etapa em meados do mês de abril.

Posteriormente, iniciou-se a dosagem e elaboração das farinhas experimentais buscando a máxima substituição de calcário e argila e conseqüentemente a máxima adição de resíduos. Foram preparadas três farinhas, uma referência, uma com adição de escória ácida e uma com adição de escória básica, estes materiais foram analisados por gravimetria/complexometria.

Com as farinhas dosadas foram realizados os ensaios de avaliação da aptidão a clinquerização quando então foram preparados os pellets para serem sinterizados em forno laboratorial. Esta etapa do projeto foi finalizada no final do mês de junho.

Por fim, os pellets obtidos foram moídos enviados para análise por difratometria de raio-x e confecção de seções polidas para realização dos ensaios de microscopia de luz refletida.

Iniciou-se então na metade do mês de setembro a análise microscópica das seções polidas e realização das fotomicrografias, finalizando esta última etapa experimental do projeto na primeira semana de outubro.

Durante todo o período, pesquisa bibliográfica foi indispensável, tanto na elaboração do projeto inicial, relatório de andamento e nas variadas etapas laboratoriais.

Finalmente, iniciou-se a elaboração do relatório final, com apresentação dos resultados, interpretações e conclusões.

6. Resultados Obtidos

Os primeiros resultados estão relacionados às análises químicas por gravimetria/complexometria das matérias-primas. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos por estas análises:

Matéria Prima	% em massa				
	SiO ₂ %	CaO %	MgO %	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %
Calcário	6,87	52,22	0,25	0,55	2,21
Argila	62,15	0,84	1,05	8,42	17,78
Minério de Ferro	10,25	0,61	0,16	84,23	2,02
Escória Ácida	41,65	33,71	4,37	2,65	14,62
Escória Básica	33,97	47,87	3,28	1,23	12,31

Tabela 3 – Resultado das Análises Químicas das Matérias Primas

Com base nestes resultados foram realizadas as dosagem das farinhas experimentais. A Tabela 4 apresenta o teor de cada matéria-prima em porcentagem e os módulos químicos alcançados em cada dosagem.

Matéria Prima		Farinha Referência	Farinha c/ Escória Ácida	Farinha c/ Escória Básica
Calcário %		86,3	84,3	81,1
Argila %		13,4	10,8	9,9
Minério de Ferro %		0,3	0,4	0,5
Escória Ácida %		-	2,3	-
Escória Básica %		-	-	8,5
Módulos	FSC	97,6	97,5	97,6
	MS	2,32	2,30	2,28
	MA	2,31	2,43	2,55

Tabela 4 – Dosagens Experimentais das Farinhas Produzidas e Módulos Químicos Obtidos.

Procurou-se manter fixos os módulos químicos que apresentaram apenas uma pequena variação. Com os resultados das dosagens teóricas, as diversas matérias –primas foram misturadas seguindo as proporções calculadas. Após mistura e homogeneização as três farinhas foram encaminhadas para análise química por gravimetria/complexometria para confirmação de sua composição química. O resultados são apresentados na Tabela 5.

% Óxidos		Farinha Referência	Farinha c/ Escória Ácida	Farinha c/ Escória Básica
SiO ₂		15,73	15,02	15,42
CaO		42,81	43,03	45,39
MgO		0,80	1,50	0,75
Al ₂ O ₃		4,22	4,32	4,44
Fe ₂ O ₃		1,98	2,09	2,03
Módulos	FSC	85,0	88,5	91,0
	MS	2,50	2,34	2,40
	MA	2,10	2,00	2,20

Tabela 5 – Resultado das Análises Químicas das Três Diferentes Farinhas e Módulos Químicos Calculados.

A Tabela 6 apresenta uma comparação entre os Módulos Químicos projetados e os obtidos experimentalmente.

	Farinhas Experimentais			Farinhas Dosadas		
	FSC	MS	MA	FSC	MS	MA
Referência	97,6	2,32	2,31	85,0	2,50	2,10
C/ Ácida	97,5	2,30	2,43	88,5	2,34	2,00
C/ Básica	97,6	2,28	2,55	91,0	2,40	2,20

Tabela 6 – Comparação entre os módulos químicos obtidos pela dosagem experimental com a dosagem manual.

Depreende-se da Tabela 6 que os resultados experimentais diferem significativamente dos projetados. Acredita-se que a diferença observada seja resultante do acúmulo de erros das análises químicas e problemas de homogeneização das matérias-primas.

Após a dosagem e homogeneização das farinhas foram preparados os pellets que foram sinterizados em quatro temperaturas distintas 1350°C, 1440°C, 1450°C e 1500°C. A determinação dos teores de cal livre residual possibilitou o cálculo do Índice de Queimabilidade.

A Tabela 7 apresenta os resultados da determinação do teor médio de cal livre em cada temperatura de sinterização assim como a classificação da farinha com relação ao IQ calculado.

Os resultados originais obtidos nos ensaios de determinação de cal livre são apresentados no Anexo 10.2.

	Temperatura de Queima em °C	Teor de Cal Livre (% média)	Índice de Queimabilidade (IQ)	Classificação
Farinha Referência	1350	6.685	82	Normal
	1400	5.6434		
	1450	4.1566		
	1500	3.1976		
Com Escória Ácida	1350	6.4862	82	Normal
	1400	5.467		
	1450	3.871		
	1500	3.2914		
Com Escória Básica	1350	5.8435	71	Fácil
	1400	4.9712		
	1450	3.6088		
	1500	2.5428		

Tabela 7 – Resultados Obtidos no Ensaio de Determinação de Cal Livre e Avaliação da Queimabilidade das Farinhas.

A caracterização mineralógica dos “pellets” demonstra que o processo de sinterização das farinhas deu origem aos minerais que compõe o clínquer de cimento portland.

A análise por difratometria de raios X dos clínques sinterizados na temperatura de 1450 °C revelam que esses são compostos por alita, belita, aluminato calcico e ferroaluminato calcico conforme pode ser observado no quadro 1 e nos difratogramas das Figuras 3, 4 e 5 e Anexo 10.1.

Minerais	Quimismo Aproximado	Distância interplanar principal(Å)	Frequência Relativa		
			Referencia	com escória ácida	com escória básica
Portlandita	Ca(OH) ₂	4,90	**	**	**
Periclásio	MgO	-	*	*	*
Alita	Ca ₃ SiO ₅	2,77	****	****	****
Belita	Ca ₂ SiO ₄	2,75	***	***	***
C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₆	2,70	***	***	***
C ₄ AF	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	2,65	***	***	***

Simbologia: tr = traços ** = pouco freqüente
 * = presente *** = freqüente
 **** = muito freqüente

NOTA: A avaliação semiquantitativa (expressa em número de asteriscos) das fases está fundamentada na altura dos picos de difração, cuja intensidade é função do teor, da simetria e do grau de cristalinidade do constituinte

Tabela 8 – Caracterização por Difratometria de Raios-X.

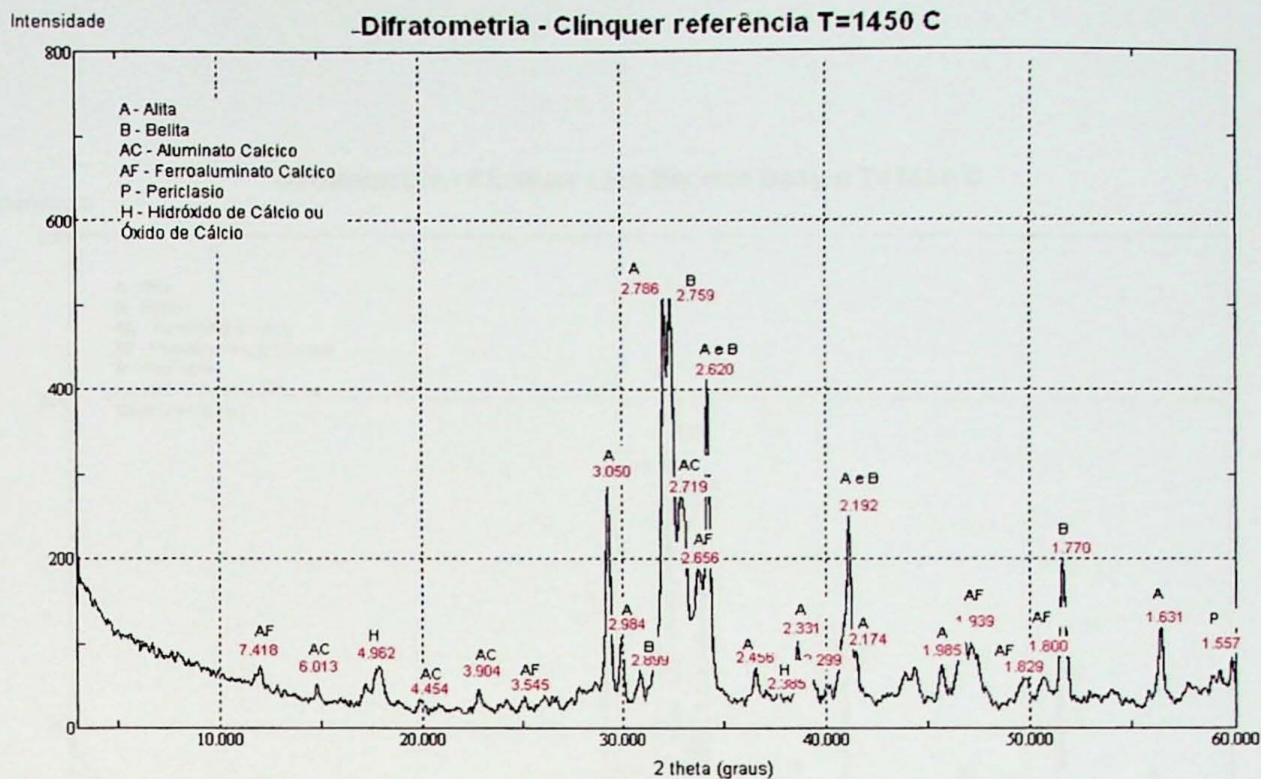


Figura 3 – Gráfico de difração de raios X da Farinha Referência

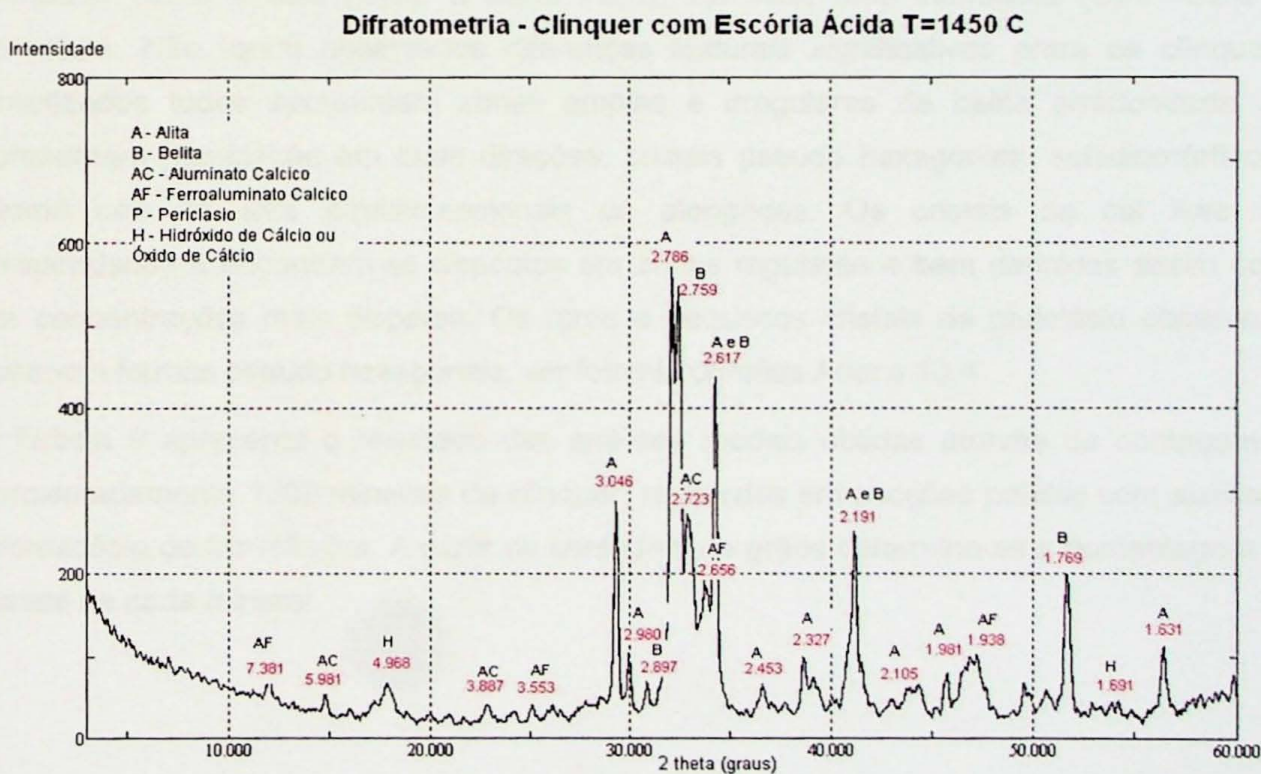


Figura 4 – Gráfico de difração de raios X da Farinha com Adição de Escória Ácida

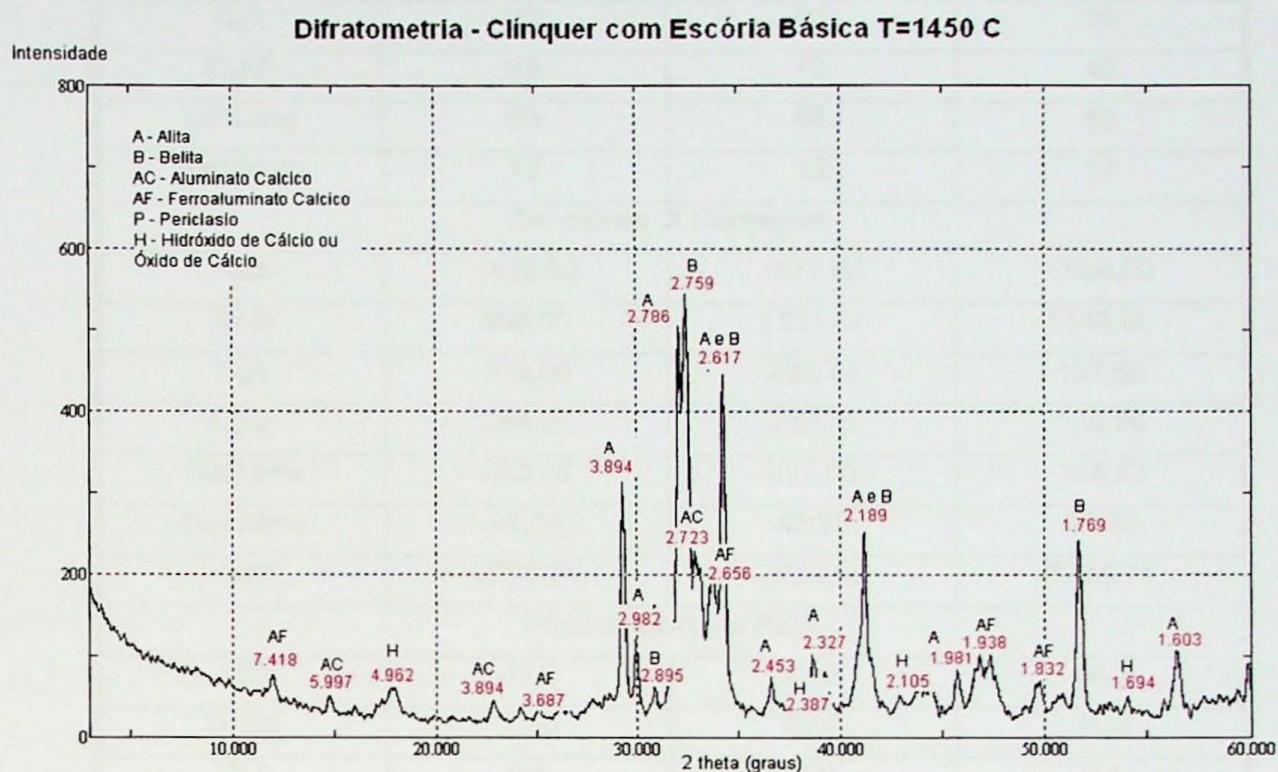


Figura 5 – Gráfico de difração de raios X da Farinha com Adição de Escória Básica

Quando observados ao microscópio de luz refletida foi possível identificar os minerais formados como a alita (C_3S), a belita (C_2S), cal livre, fase intersticial ($C_3A + C_4AF$) e periclásio. Não foram observadas diferenças texturais significativas entre os clínqueres sinterizados todos apresentam zonas amplas e irregulares de belita arredondada que apresentam geminação em duas direções, cristais pseudo hexagonais, subidiomórficos a idiomórficos de alita equidimensionais ou alongados. Os cristais de cal livre são arredondados e encontram-se dispostos em zonas regulares e bem definidas assim como em concentrações mais dispersa. Os raros e pequenos cristais de periclásio observados possuem formas pseudo hexagonais, ver fotomicrografias Anexo 10.4.

A Tabela 9 apresenta o resultado das análises modais obtidas através da contagem de aproximadamente 1000 minerais de clínquer, realizados em secções polidas com auxílio de microscópio de luz refletiva. A partir da contagem de grãos determina-se a porcentagem em massa de cada mineral.

	Farinha Referência	Com Ácida	Com Básica
Alita	444	493	470
Belita	277	354	350
C ₃ A	102	93	65
C ₄ AF	78	75	48
Cal Livre	86	66	56
Periclásio	13	12	11
Densidade X Contagem			
Alita	1420,80	1577,60	1504,00
Belita	908,56	1161,12	1148,00
C ₃ A	310,08	282,72	197,60
C ₄ AF	294,06	282,75	180,96
Cal Livre	283,80	217,80	184,80
Periclásio	46,54	42,96	39,38
Total	3263,84	3564,95	3254,74
Porcentagem em Peso			
Alita	43,5	44,3	46,2
Belita	27,8	32,6	35,3
C ₃ A	9,5	7,9	6,1
C ₄ AF	9,0	7,9	5,6
Cal Livre	8,7	6,1	5,7
Periclásio	1,4	1,2	1,2
Total	100,0	100,0	100,0

Tabela 9– Resultado das Análises Modais nas Secções Polidas dos Clínqueres.

O gráfico da Figura 3 apresenta uma comparação da análise modal dos clínqueres experimentais.

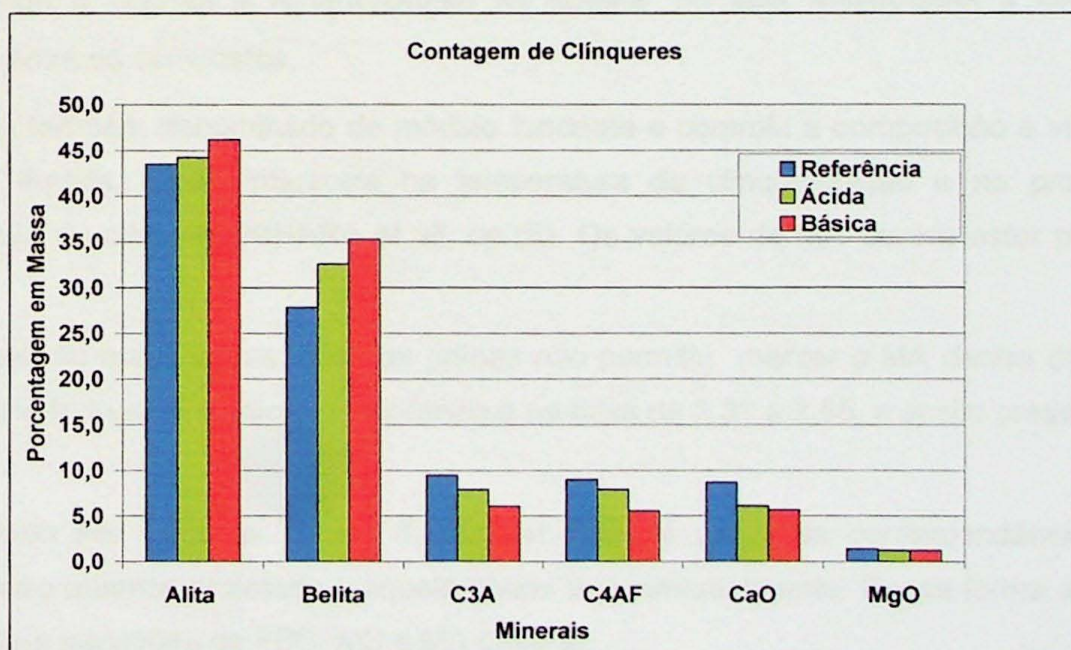


Figura 3 – Gráfico representado a variação na formação de minerais nos clínqueres.

Como pode ser visto, houve uma significativa redução na quantidade de cal livre (CaO) nos clínques com adições quando comparado ao clínquer referência, tal redução aliada a maior reatividade das escórias, significou um aumento na cristalização dos constituintes principais do clínquer, a alita e a belita, e conseqüente redução da fase vítrea representada pelo aluminato (C_3A) e ferroaluminato (C_4AF).

7. Discussão dos Resultados

As análises químicas obtidas por gravimetria/complexometria das matérias primas selecionadas, calcário, argila e minério de ferro e das adições, escória ácida e básica (Tabela 3) permitiram a elaboração de três farinhas experimentais (farinha referência, com adição de escória ácida e com adição de escória básica). As dosagens foram realizadas com o auxílio de uma planilha eletrônica (*Excel*) procurando-se manter a máxima adição das escórias e constantes os módulos químicos Fator de Saturação em Cal (FSC), Módulo de Sílica (MS) e Módulo de Alumínio (MA). Os módulos químicos foram fixados de acordo com a experiência da indústria cimenteira:

- O FSC deve estar em um intervalo entre 88 à 98, caso o FSC seja mais elevado que o valor máximo estabelecido, a queimabilidade da farinha é dificultada, acarretando um consumo de energia elevado ou sobra de CaO. Caso o valor seja inferior que o mínimo, a cristalização dos minerais do clínquer não será efetiva, devido a falta de CaO.
- Em relação ao MS, o mesmo deve estar entre 1,9 à 3,2. Valores elevados acarretam em diminuição da fase líquida, aumentando a temperatura de queimabilidade, devido a dificuldade de processo das reações com a cal e conseqüente aumento consumo energético. Valores de MS inferiores ao citado tendem a elevar a formação de fase líquida melhorando a aptidão a clinquerização da farinha, ou seja melhorando a cinética das reações entre os compostos.
- O MA é também denominado de módulo fundente e controla a composição e viscosidade da fase líquida, tendo influência na temperatura de clinquerização e no processo de granulação do clínquer (KIHARA et al, op.cit). Os valores de MA devem estar próximos a 1,6.

A composição química das matérias primas não permitiu manter o MA dentro do intervalo ideal, preferindo-se prejudicá-lo mantendo-o na faixa de 2,31 a 2,55, e assim preservar o MS e o FSC.

Como pode ser visto na Tabela 6, não se observa uma boa correspondência entre a composição química projetada e aquela obtida experimentalmente. Dessa forma as farinhas apresentam variações de FSC, MS e MA entre si.

Porém os módulos não foram totalmente prejudicados, permanecendo dentro da faixa recomendada, a não ser pelo FSC da farinha referência que apresenta valor pouco abaixo e pelo MA que já se encontrava acima do recomendado. Este fato dificulta a comparação entre o desempenho das farinhas, pois a intenção era de fixar o parâmetro químico e comparar apenas a influência do tipo de adição.

Como pode ser visto na Tabela 7, os resultados de Queimabilidade das farinhas experimentais foram todos satisfatórios, com Índices de Queimabilidade **normais** para o clínquer referência e com adição de escória ácida (82) e **fácil** para o clínquer com adição de escória básica (71).

Os Índices de Queimabilidade das farinhas experimentais contendo adição de escória foram iguais ou inferiores ao da farinha referência mesmo apresentando um FSC superior (Tabela 5).

A melhoria na aptidão a clínquerização das farinhas com adição de escória esta relacionada ao uso desses materiais que já foram calcinados e possuem natureza vítrea. Este fato parece facilitar a cinética das reações, diminuindo a quantidade de material a ser descarbonatado, facilitando o incremento de temperatura e reduzindo o consumo energético e as emissões de CO₂.

As análises mineralógicas quantitativas (Tabela 9 e Figura 3) corroboram essas observações, mostrando que os clínqueres obtidos a partir da calcinação das farinhas com adição de escória ácida e básica são mais ricos em silicatos cálcicos com um aumento de 8% e 14% respectivamente em detrimento do teor de fase intersticial que diminuiu em 15% e 37%.

Deve-se comentar que a assembléia mineralógica observada por microscopia e detectada por difratometria de raios X dos clínqueres experimentais contendo adição de escória é similar a aquela observada em clínqueres industriais.

7.1 - Cálculo da Redução da Emissão de CO₂

Calculou-se a redução a redução na emissão de dióxido de carbono diretamente relacionada a substituição do calcário pela adição de escória, como é mostrado a seguir:

Massa atômica Ca = 40g/mol ; C = 12g/mol ; O = 16g/mol

Segue-se a reação de descarbonatação $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ portanto:

100g/mol $\leftrightarrow$ 56g/mol + 44g/mol então em um calcário puro, calculando por uma regra de três simples, pode-se estabelecer que 44% é o máximo na emissão de CO₂ e 56% é o máximo de formação de óxido de cálcio (cal).

O carbonato utilizado possui 52,22% de CaO, sendo utilizado em cerca de 86% na composição farinha de referência, portanto a pureza do carbonato pode ser estimada em 93,25%. Deste modo o teor de CO₂ correspondente será de 41,03%. Isto significa que para um quilograma de farinha sinterizada serão emitidos para a atmosfera 354,1 gramas de dióxido de carbono.

Considerando a adição de 4,5% escória ácida na farinha e utilizando 84,3% de carbonato o valor na emissão de dióxido de carbono fica reduzido para 345,1 g/kg de clínquer, significando uma redução de 2,5% na emissão.

Para a farinha com 8,5% de adição de escória básica com 81,1% de carbonato o valor na emissão de dióxido de carbono reduz para 322,7 g/kg de clínquer, significando uma redução de 8,9% na emissão deste gás.

Vale a pena comentar adicionalmente, que a farinha contendo adição de escória básica apresenta uma redução de pelo menos 20% do Índice de Queimabilidade que fatalmente implica na redução do consumo energético. Apesar de não ser objeto de discussão deste trabalho pode-se prever uma diminuição na emissão de CO₂ associada a economia de combustível.

8. Conclusões

A adição de escórias siderúrgicas de naturezas ácida e básica na farinha crua em substituição ao calcário e argila para a produção de clínquer de cimento portland ecológico é um processo viável. Tendo em vista que as farinhas experimentais possuem Índices de Queimabilidade adequados e quando sinterizadas deram origem a uma assembléia químico-mineralógica similar a aquelas encontradas em clínqueres industriais.

Foram atingidos os seguintes objetivos:

- reduzir a utilização do calcário
- reduzir a emissão de dióxido de carbono
- reduzir a utilização de bens minerais não renováveis
- utilizar rejeito siderúrgico
- redução do consumo energético na produção do clínquer.

A redução na emissão de dióxido de carbono da farinha com escória ácida e básica, em relação a referência, foi de respectivamente 2,5 e 8,9%.

Com base nos dados do Relatório Anual do Sindicato Nacional da Indústria de Cimento a produção de cimento no ano de 2003 foi de aproximadamente 34,5 Mt. Na Região Sudeste, tradicional produtora de escória, a produção de cimento foi de 16,9 Mt das quais 9,9 Mt são

de clínquer portland. Frente a essa produção e com base nos dados obtidos no projeto, que prevê uma substituição de até 8,5% de escória na farinha. Estima-se que a redução da emissão de dióxido de carbono poderia atingir valores próximos a 3,5 Mt/ano.

É importante lembrar que as escórias são rejeitos industriais e seu uso como matérias-primas alternativa evitaria sua disposição em aterros, disponibilizando essas áreas para utilizações mais nobres.

Deve-se sempre considerar a possibilidade desses aterros constituírem uma possível fonte de contaminação do ar e da água subterrânea. Considerando que disposição de escórias em aterros tornam o solo muito rígido com aspecto de cimentado inibindo o crescimento vegetal.

Benefícios geológicos também devem ser considerados. A substituição de recursos naturais não renováveis por rejeitos industriais vai preservar os depósitos de rochas carbonáticas, que mesmo sendo abundantes não possuem distribuição uniforme na crosta ainda mais levando-se em conta que o carbonato utilizado deve estar dentro de uma faixa composicional restrita.

9. Referências Bibliográficas

- ABREU, S. F. – 1973 – **Recursos minerais no Brasil**. Vol 1. São Paulo, EDUSP; 2^o edição.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - 1991 – **Cimento portland comum**; NBR 5732. Rio de Janeiro.
- BIGARELLA, J. J. – 1956 – **Contribuição ao estudo dos calcários do Estado de São Paulo**. IBPT, Bol. N^o 37, Curitiba.
- BRAGA – M. O. – 1973 – **Microscopia quantitativa de clínqueres e cimentos portland**. Lisboa: LNEC. (Memória n^o420).
- CENTURIONE, S. L. – 1993 – **Influência das características das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer portland**. São Paulo, Dissertação de Mestrado – IG – USP.
- CHATTERJEE, A. K. – 1979 – **A review of diagnostic interrelations: the physicochemical characteristics of raw materials and the reactivity of raw mixes**. Pit & Quarry, p. 103-105, September.
- DUDA, W. H. – 1977 – **Cement data book**. Berlin: Bauverlag GmbH.
- FURTADO, M. R. – 2003 - **Resíduos Industriais**. In – Química e Derivados. vol. 10, n^o10, p. 10-16, maio.
- GOUDA, G. R. – 1977 – **Cement raw materials, their effect on fuel consumption**. Rock Products, Chicago, v.80, n^o 10, p.60-64, oct.
- GOUMANS, J.J.J. M. – 1991 – **Waste materials in construction**. In – Environmental Science. vol. 48, November.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (IPT) – 1982 – **Manual de tecnologia para fabricação de cimento**. Volume I: Tecnologia para Fabricação de Cimento.
- KIHARA, Y. & VALARELLI, J. V. – 1975 – **Estudo de clínqueres de cimento portland brasileiros por microscopia óptica**. Ver.Brás. de Tecnologia, 6: 207-216.
- KIHARA, Y. ; BATTAGIN, A. F. ; ZAMPIERI, V.A. ; CENTURIONE, S. L. & PECCHIO, M. – 1990 – **A microscopia do clínquer portland e seus benefícios tecnológicos**. In: Congresso Brasileiro de Cimento, 20, São Paulo.
- LOCHER, F.M. – 1975 - **Effect of clinquer manufacture on the properties of cement**. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v.28, n^o7, p.265-271, jul.
- MILLER, F. M. – 1980 – **Dust clinquer and grindability problems**. Rock Products, Chicago, v.83, n^o4, p. 152-157, apr.
- MUNHOZ, F. A. C. – 2003 – **Redução das emissões de CO₂ no Brasil em 2003**. São Paulo, Dissertação de Mestrado – PCC – USP.

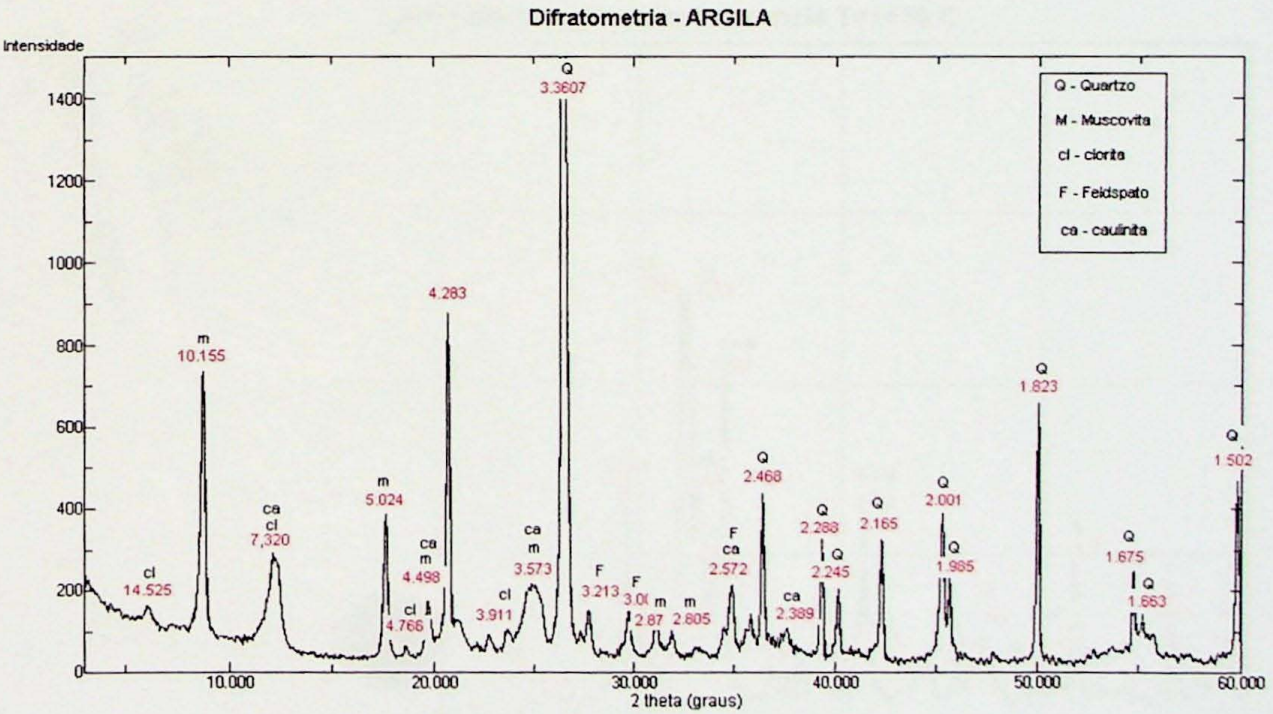
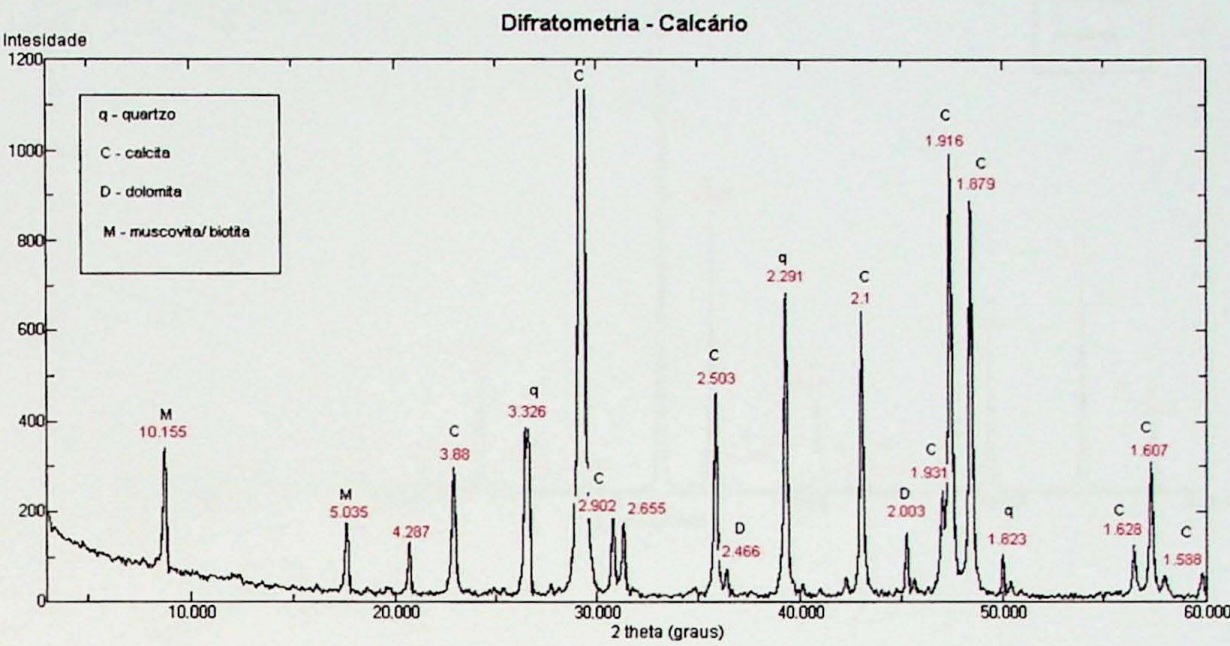
SCHAFER, H. V. – 1987 – **Assesment of raw materials for the cement industry**. Word Cement, London, v.18, n^o7, p. 273-283, sept.

THEISEN, K. – 1992 – **The influence of raw mix burnability on cement clinker**. World Cement, London, v.23, n^o8, p. 17-23, aug.

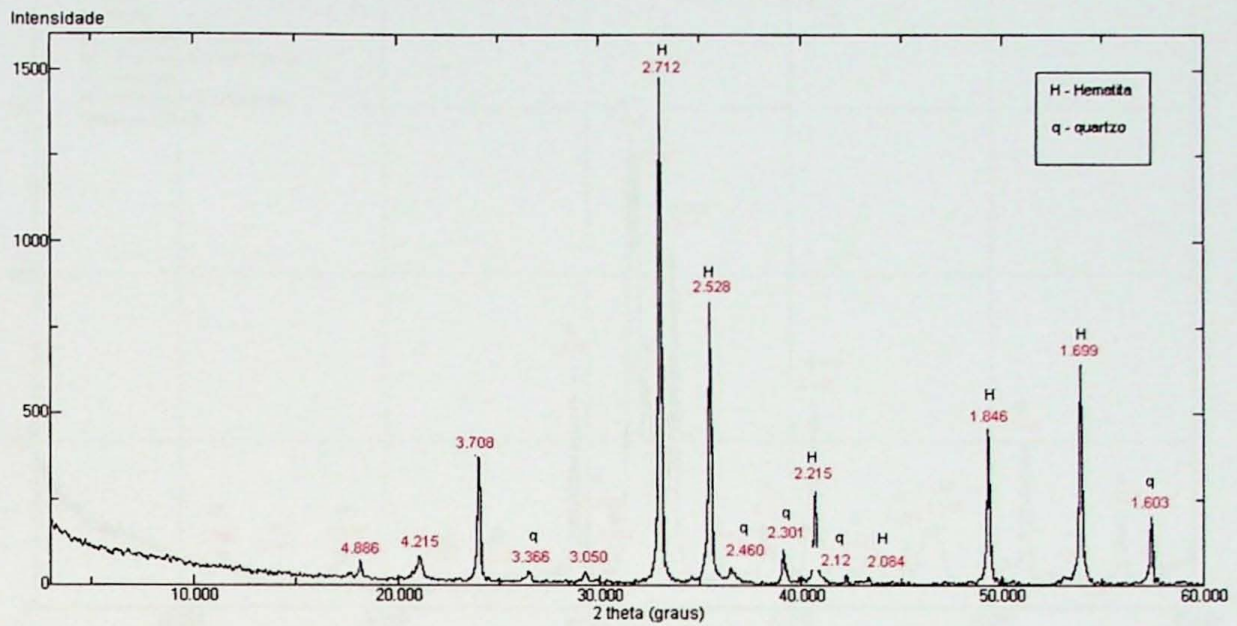
YAMAMOTO, J. K. & KIHARA, Y. ; COIMBRA, A. M. ; MONTANHEIRO, T. J. – 1997 – **Environmental impact reduction on the production of blended portland cement in Brasil**. In – Environmental Geosciences. vol. 4, n^o4, p. 192-206.

10. Anexos

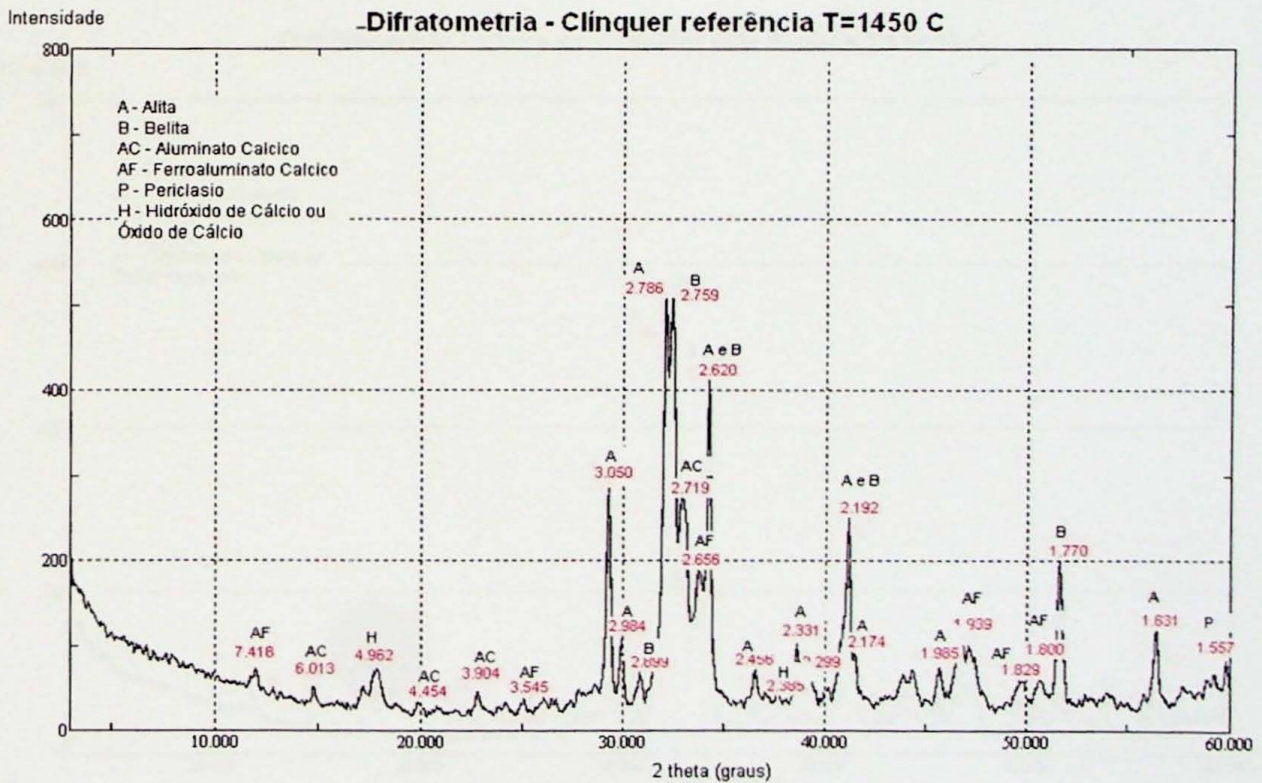
10.1 Difratometrias de Raios-X



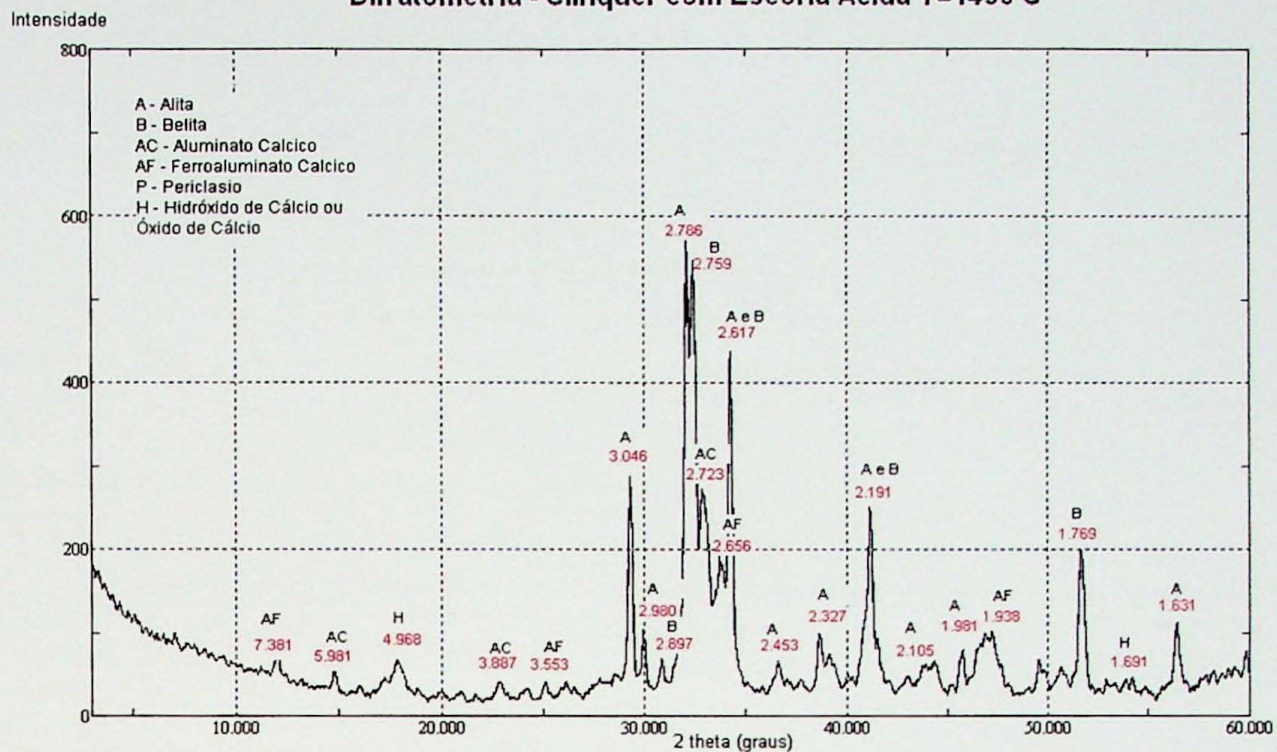
Difratometria - Minério de Ferro



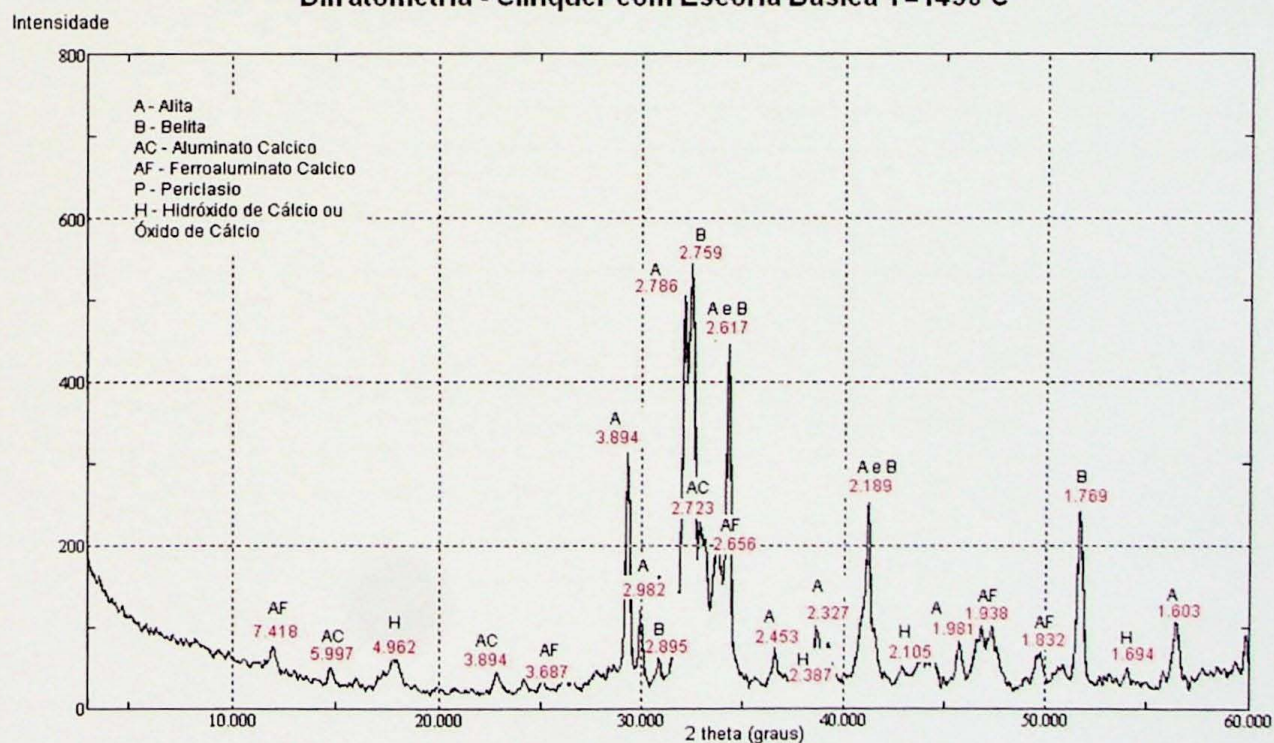
Difratometria - Clínquer referência T=1450 C



Difratometria - Clínquer com Escória Ácida T=1450 C



Difratometria - Clínquer com Escória Básica T=1450 C



10.2 Ensaio de Determinação de Cal Livre

Tabela 10.2.1 - Registro de dados para o ensaio de determinação de cal livre						
Identificação da amostra	Tempo de reação (min)	Temperatura da amostra (°C)	Temperatura do banho (°C)	Temperatura do ar (°C)	Temperatura do ambiente (°C)	Observações
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						
11						
12						
13						
14						
15						
16						
17						
18						
19						
20						
21						
22						
23						
24						
25						
26						
27						
28						
29						
30						
31						
32						
33						
34						
35						
36						
37						
38						
39						
40						
41						
42						
43						
44						
45						
46						
47						
48						
49						
50						
51						
52						
53						
54						
55						
56						
57						
58						
59						
60						
61						
62						
63						
64						
65						
66						
67						
68						
69						
70						
71						
72						
73						
74						
75						
76						
77						
78						
79						
80						
81						
82						
83						
84						
85						
86						
87						
88						
89						
90						
91						
92						
93						
94						
95						
96						
97						
98						
99						
100						

Tabela 10.2.2 - Registro de dados para o ensaio de determinação de cal livre						
Identificação da amostra	Tempo de reação (min)	Temperatura da amostra (°C)	Temperatura do banho (°C)	Temperatura do ar (°C)	Temperatura do ambiente (°C)	Observações
1	15	20	20	20	20	
2	15	20	20	20	20	
3	15	20	20	20	20	
4	15	20	20	20	20	
5	15	20	20	20	20	
6	15	20	20	20	20	
7	15	20	20	20	20	
8	15	20	20	20	20	
9	15	20	20	20	20	
10	15	20	20	20	20	
11	15	20	20	20	20	
12	15	20	20	20	20	
13	15	20	20	20	20	
14	15	20	20	20	20	
15	15	20	20	20	20	
16	15	20	20	20	20	
17	15	20	20	20	20	
18	15	20	20	20	20	
19	15	20	20	20	20	
20	15	20	20	20	20	
21	15	20	20	20	20	
22	15	20	20	20	20	
23	15	20	20	20	20	
24	15	20	20	20	20	
25	15	20	20	20	20	
26	15	20	20	20	20	
27	15	20	20	20	20	
28	15	20	20	20	20	
29	15	20	20	20	20	
30	15	20	20	20	20	
31	15	20	20	20	20	
32	15	20	20	20	20	
33	15	20	20	20	20	
34	15	20	20	20	20	
35	15	20	20	20	20	
36	15	20	20	20	20	
37	15	20	20	20	20	
38	15	20	20	20	20	
39	15	20	20	20	20	
40	15	20	20	20	20	
41	15	20	20	20	20	
42	15	20	20	20	20	
43	15	20	20	20	20	
44	15	20	20	20	20	
45	15	20	20	20	20	
46	15	20	20	20	20	
47	15	20	20	20	20	
48	15	20	20	20	20	
49	15	20	20	20	20	
50	15	20	20	20	20	
51	15	20	20	20	20	
52	15	20	20	20	20	
53	15	20	20	20	20	
54	15	20	20	20	20	
55	15	20	20	20	20	
56	15	20	20	20	20	
57	15	20	20	20	20	
58	15	20	20	20	20	
59	15	20	20	20	20	
60	15	20	20	20	20	
61	15	20	20	20	20	
62	15	20	20	20	20	
63	15	20	20	20	20	
64	15	20	20	20	20	
65	15	20	20	20	20	
66	15	20	20	20	20	
67	15	20	20	20	20	
68	15	20	20	20	20	
69	15	20	20	20	20	
70	15	20	20	20	20	
71	15	20	20	20	20	
72	15	20	20	20	20	
73	15	20	20	20	20	
74	15	20	20	20	20	
75	15	20	20	20	20	
76	15	20	20	20	20	
77	15	20	20	20	20	
78	15	20	20	20	20	
79	15	20	20	20	20	
80	15	20	20	20	20	
81	15	20	20	20	20	
82	15	20	20	20	20	
83	15	20	20	20	20	
84	15	20	20	20	20	
85	15	20	20	20	20	
86	15	20	20	20	20	
87	15	20	20	20	20	
88	15	20	20	20	20	
89	15	20	20	20	20	
90	15	20	20	20	20	
91	15	20	20	20	20	
92	15	20	20	20	20	
93	15	20	20	20	20	
94	15	20	20	20	20	
95	15	20	20	20	20	
96	15	20	20	20	20	
97	15	20	20	20	20	
98	15	20	20	20	20	
99	15	20	20	20	20	
100	15	20	20	20	20	

QUEIMABILIDADE DE FARINHAS
QUANTIFICAÇÃO DE CALCÁRIO E QUARTZO GROSSOS EM FARINHAS

Amostra nº: C. Padrão Responsável: Tiago B. Duarte DATA: 27/06/2005 FICHA Nº 2

QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE CALCÁRIO GROSSO (> 125µm) PO-GT 5032

Peneiramento 120 (125µm)	Técnico	Massa da amostra(g)	Massa retida(g)	% retida	Média das % retidas	Média x F.C.	
						F.C.=	
						A	
Dissolução seletiva	Técnico	Massa da amostra(g)	Massa do pesa filtro(g)	Massa do P.F + amostra(g)	% do R.I.	Média das % do R.I.	B = 100-R.I.
							B
Peneiramento 170 (88µm) 200 (75µm) (PO-GT 5049)	Técnico	Massa da amostra(g)	Massa retida(g)	% retida	Fator de correção da peneira (F.C.)	% retida X F.C.	
Teor de calcário grosso (CG)	% CG = A x B = _____ x _____ = _____ %					Visto:	

QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE QUARTZO GROSSO (>45µm) PO-GT 5032

Peneiramento Inicial 325 (45µm)	Técnico	Massa da amostra(g)	Massa retida(g)	% retida	Média das % retidas	Média x F.C.	
						F.C.=	
						C	
Estudo microscópico	Nº de grãos			% de quartzo	Média das % De quartzo	D	
	Quartzo	Outros	Total				
Teor de quartzo grosso (QG)	% QG = C x D = _____ x _____ = _____ %					Visto:	

CAL LIVRE (PO-GT 3014)

Fator de Correção do HCl: 0,28

Temperatura de queima (°C)	Ensaio/técnico	Massa da amostra(g)	Titulação: volume gasto de HCl - (ml)	Volume gasto X F.C. Massa da amostra	Teor de cal livre (% média)
1350	1º TBD	15	24,06	6,7368	6,685
	2º TBD	"	23,69	6,6332	
1400	1º TBD	"	20,50	5,7400	5,6434
	2º TBD	"	19,81	5,5468	
1450	1º TBD	"	15,24	4,2672	4,1566
	2º TBD	"	14,45	4,0460	
1500	1º TBD	"	11,69	3,2732	3,1976
	2º TBD	"	11,15	3,1220	
					Visto:

QUEIMABILIDADE DE FARINHAS
QUANTIFICAÇÃO DE CALCÁRIO E QUARTZO GROSSOS EM FARINHAS

Amostra nº: Ácida Responsável: Tiago B. Duarte DATA: 30/06/2005 FICHA Nº 2

QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE CALCÁRIO GROSSO (> 125µm) PO-GT 5032

Peneiramento	Técnico	Massa da amostra(g)	Massa retida(g)	% retida	Média das % retidas	Média x F.C.	
120 (125µm)						F.C. =	
						A	
Dissolução seletiva	Técnico	Massa da amostra(g)	Massa do pesa filtro(g)	Massa do P.F + amostra(g)	% do R.I.	Média das % do R.I.	B = 100-R.I.
							B
Peneiramento	Técnico	Massa da amostra(g)	Massa retida(g)	% retida	Fator de correção da peneira (F.C.)	% retida X F.C.	
170 (88µm)							
200 (75µm)							
(PO-GT 5049)							
Teor de calcário grosso (CG)	% CG = A x B = _____ x _____ = _____ %					Visto:	

QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE QUARTZO GROSSO (>45µm) PO-GT 5032

Peneiramento	Técnico	Massa da amostra(g)	Massa retida(g)	% retida	Média das % retidas	Média x F.C.	
Inicial 325 (45µm)						F.C. =	
						C	
Estudo microscópico	Nº de grãos			% de quartzo	Média das % De quartzo	D	
	Quartzo	Outros	Total				
Teor de quartzo grosso (QG)	% QG = C x D = _____ x _____ = _____ %					Visto:	

CAL LIVRE (PO-GT 3014)

Fator de Correção do HCl: 0,28

Temperatura de queima (°C)	Ensaio/técnico	Massa da amostra(g)	Titulação: volume gasto de HCl - (ml)	Volume gasto X F.C. Massa da amostra	Teor de cal livre (% média)
1350	1º TBD	1g	23,24	6,5072	6,4862
	2º TBD	1g	23,09	6,4652	
1400	1º TBD	1g	19,62	5,4936	5,467
	2º TBD	1g	19,43	5,4404	
1450	1º TBD	1g	15,01	4,2028	3,871
	2º TBD	1g	12,64	3,5392	
1500	1º TBD	1g	11,48	3,2144	3,2914
	2º TBD	1g	12,03	3,3684	
					Visto:

QUEIMABILIDADE DE FARINHAS
QUANTIFICAÇÃO DE CALCÁRIO E QUARTZO GROSSOS EM FARINHAS

Amostra nº: BÁSICA Responsável: T.B.D. DATA: 25/07/2005 FICHA Nº 2

QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE CALCÁRIO GROSSO (> 125µm) PO-GT 5032

Peneiramento	Técnico	Massa da amostra(g)	Massa retida(g)	% retida		Média das % retidas	Média x F.C.
120 (125µm)							F.C. =
							A
Dissolução seletiva	Técnico	Massa da amostra(g)	Massa do pesa filtro(g)	Massa do P.F + amostra(g)	% do R.I.	Média das % do R.I.	B = 100-R.I.
							B
Peneiramento 170 (88µm) 200 (75µm) (PO-GT 5049)	Técnico	Massa da amostra(g)	Massa retida(g)	% retida		Fator de correção da peneira (F.C.)	% retida X F.C.
Teor de calcário grosso (CG)	% CG = A x B = _____ x _____ = _____ %					Visto:	

QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE QUARTZO GROSSO (>45µm) PO-GT 5032

Penelramento	Técnico	Massa da amostra(g)	Massa retida(g)	% retida		Média das % retidas	Média x F.C.
Inicial 325 (45µm)							F.C. =
							C
Estudo microscópico	Nº de grãos			% de quartzo	Média das % De quartzo		
	Quartzo	Outros	Total				
							D
Teor de quartzo grosso (QG)	% QG = C x D = _____ x _____ = _____ %					Visto:	

CAL LIVRE (PO-GT 3014)

Fator de Correção do HCl: 0,26

Temperatura de queima (°C)	Ensaio/técnico	Massa da amostra(g)	Titulação: volume gasto de HCl - (ml)	Volume gasto X F.C. Massa da amostra	Teor de cal livre (% média)
1350	1º	1g	22,42	5,8292	5,8435
	2º	1g	22,53	5,8578	
1400	1º	1g	19,34	5,0284	4,9712
	2º	1g	18,90	4,914	
1450	1º	1g	14,00	3,64	3,6088
	2º	1g	13,76	3,5776	
1500	1º	1g	9,72	2,5272	2,5428
	2º	1g	9,84	2,5584	
					Visto:

10.3 Fotografias



Foto 1 – Matérias-Primas Tradicionais Preparadas para Fabricação do Clínquer Portland.



Foto 2 – Adições Preparadas Utilizadas em Substituição as Matérias-Primas Tradicionais.



Foto 3 – Farinha de Referência e Farinhas com Adições Homogeneizadas.



Foto 4 – Pellets Prontos para serem Sinterizados

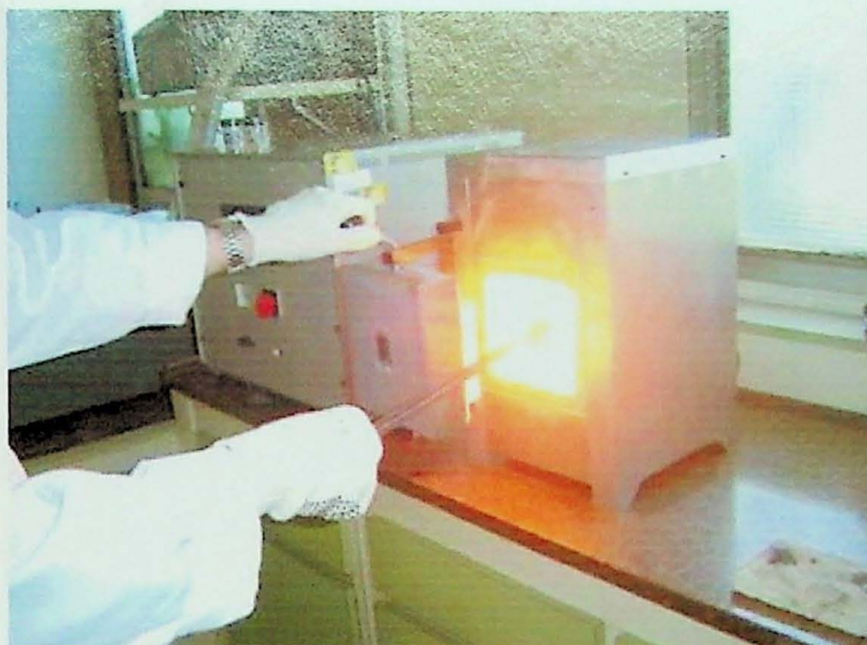


Foto 5 – Forno Laboratorial de Alta Temperatura Onde Foi Realizado a Sinterização dos Pellets.



Foto 6 – Banheira com Água a 65°C onde são aquecidos os frascos e realizado a dissolução parcial.



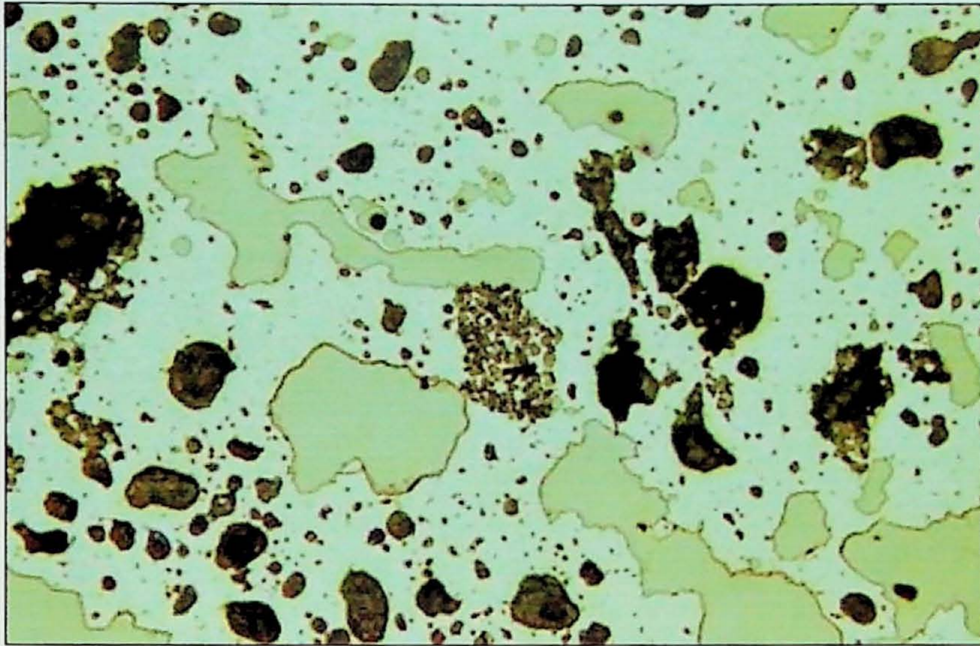
Foto 7 – Aparelhagem Utilizada para a Realização do Ensaio de Determinação de Cal Livre.



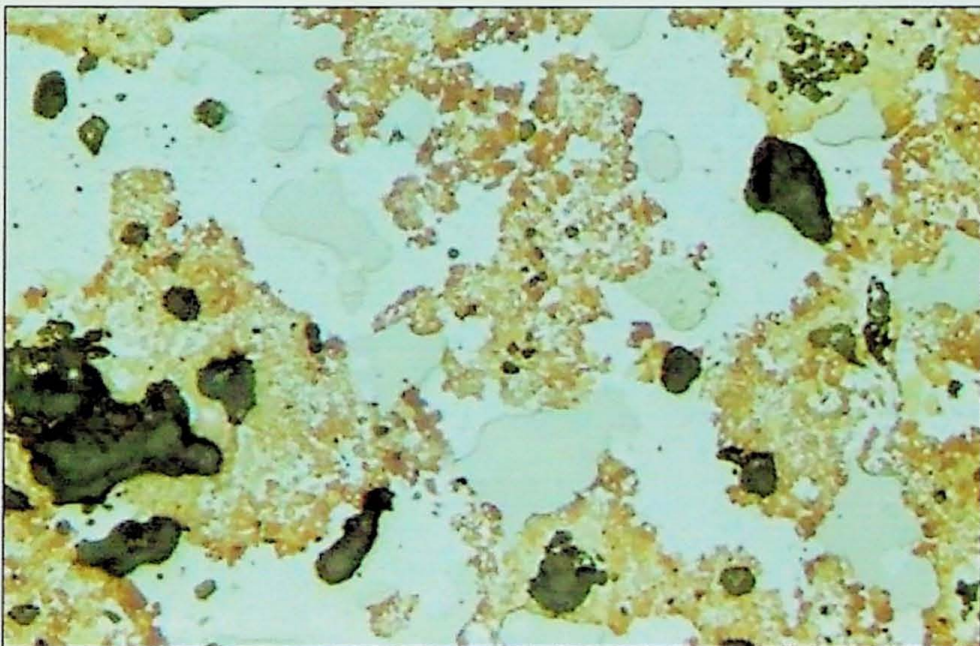
Foto 8 – Bureta Automática Usada na Titulação

10.4 Fotomicrografias

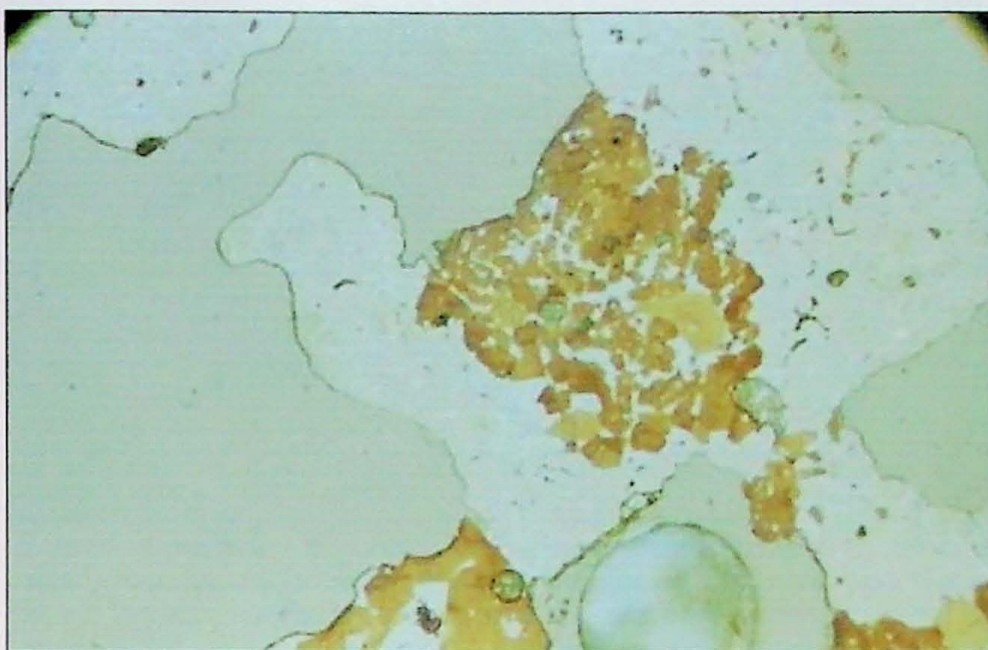
Clínquer Referência



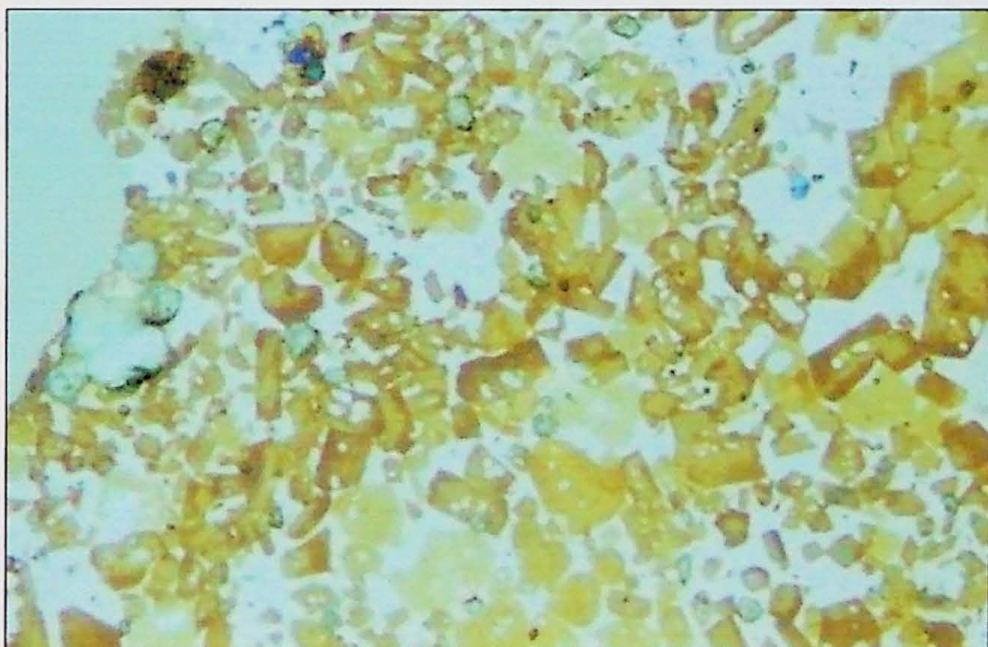
Fotomicrografia 1 – Aspecto geral do clínquer experimental onde observa-se poros alongados (cinza) e zonas de cal livre (preto) dispersos ou agrupados em zonas com a forma original do grão de calcário. Aumento de 100X sem ataque químico.



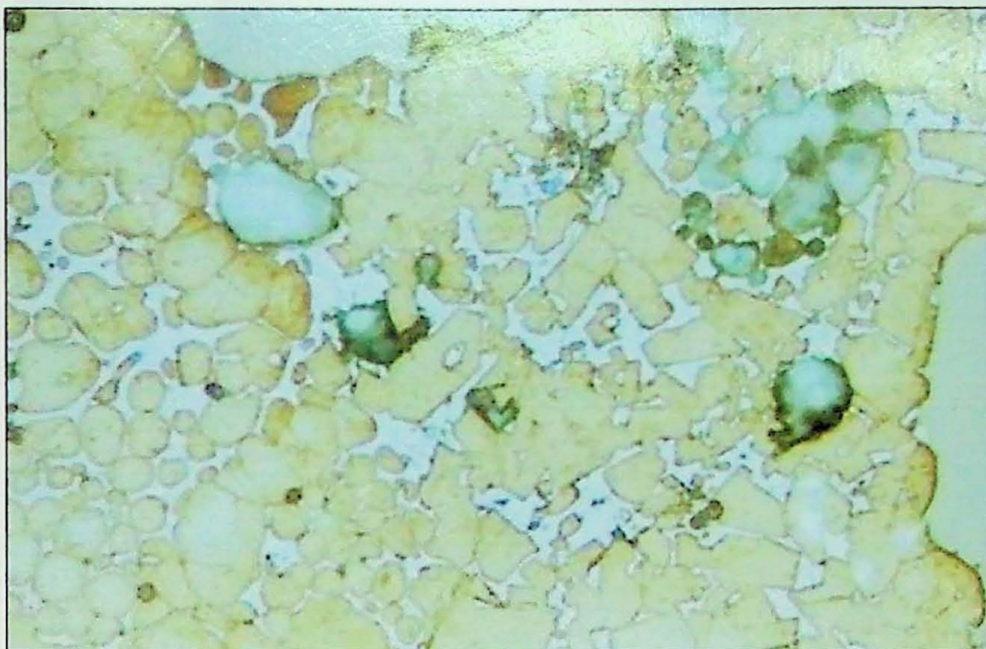
Fotomicrografia 2 – Fotomicrografia onde é observado zonas ricas em alita (marrom) e belita (branco). Tal zoneamento por vezes é decorrente de deficiência na homogeneização ou deficiência na moagem, sendo tal feição típica de clínqueres laboratoriais. Aumento de 100X ataque químico sulfato de magnésio 5% por 10s.



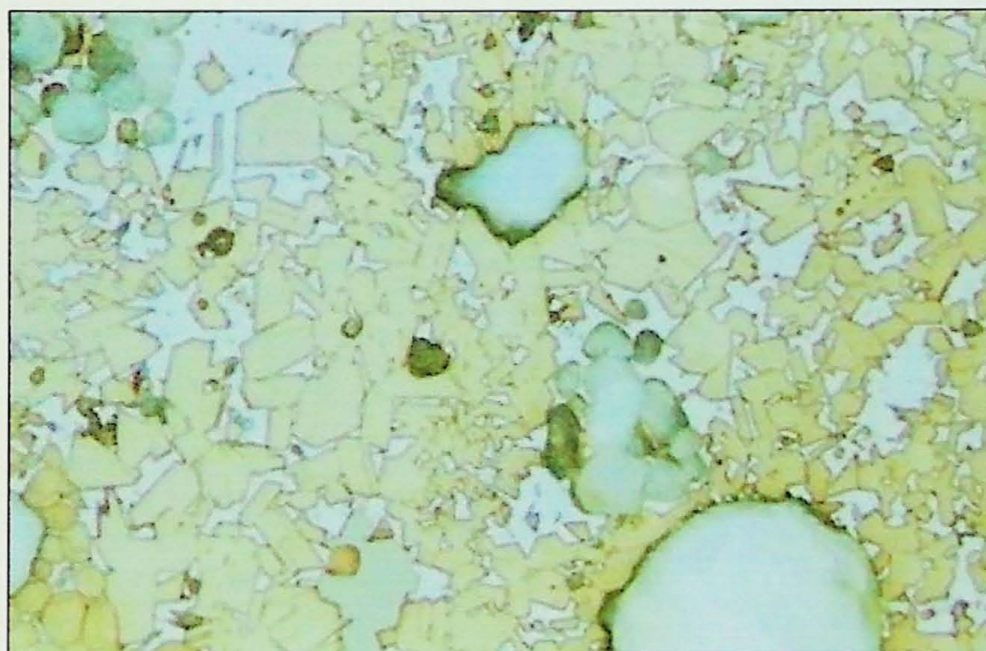
Fotomicrografia 3 – Fotomicrografia de detalhe, exibindo as zonas de alita (marrom) e belita (branca fosca) com porosidade (cinza). Neste aumento já é possível notar a fase fundida intersticial aos cristais (branco). Aumento 400X ataque químico sulfato de magnésio 5% por 10s.



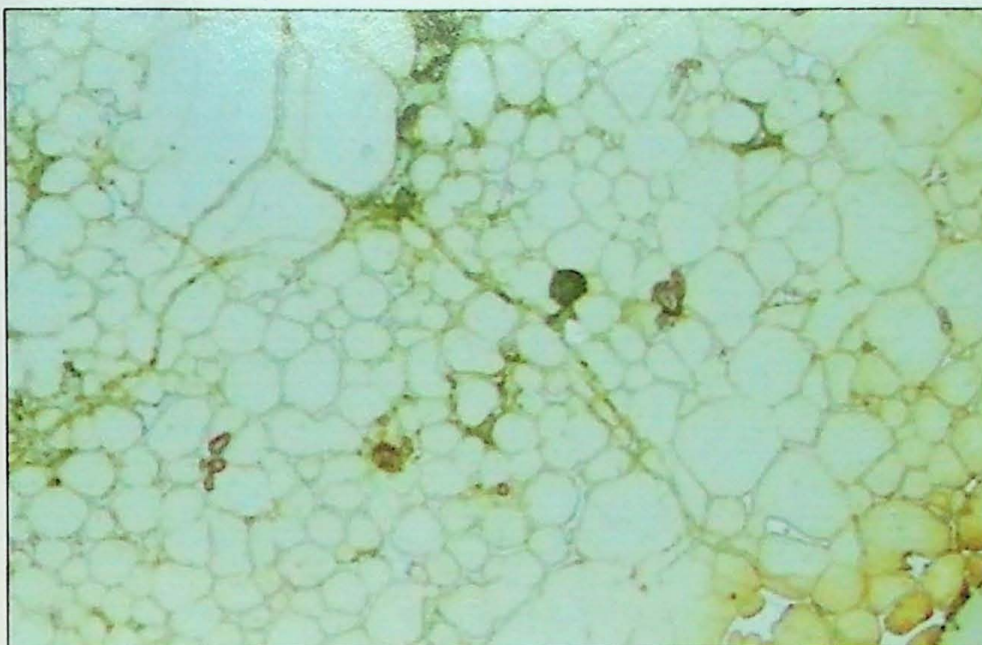
Fotomicrografia 4 – Detalhe da zona de alita onde é observado a fase fundida intersticial (branca), bordeando cristais de alita (marrom), subidiomórficos por vezes prismáticos com granulometria variável (15 – 40 μ). Aumento 400X ataque químico sulfato de magnésio 5% por 10s.



Fotomicrografia 5 – Fotomicrografia ressaltando a forma dos cristais de alita (prismáticos) e belita (arredondados), envoltos pela fase fundida vítrea. As dimensões dos cristais de alita variam entre 15-40 μ sendo que os de belita variam entre 15-20 μ . Aumento de 400x ataque químico ácido nítrico 1% por 10s.

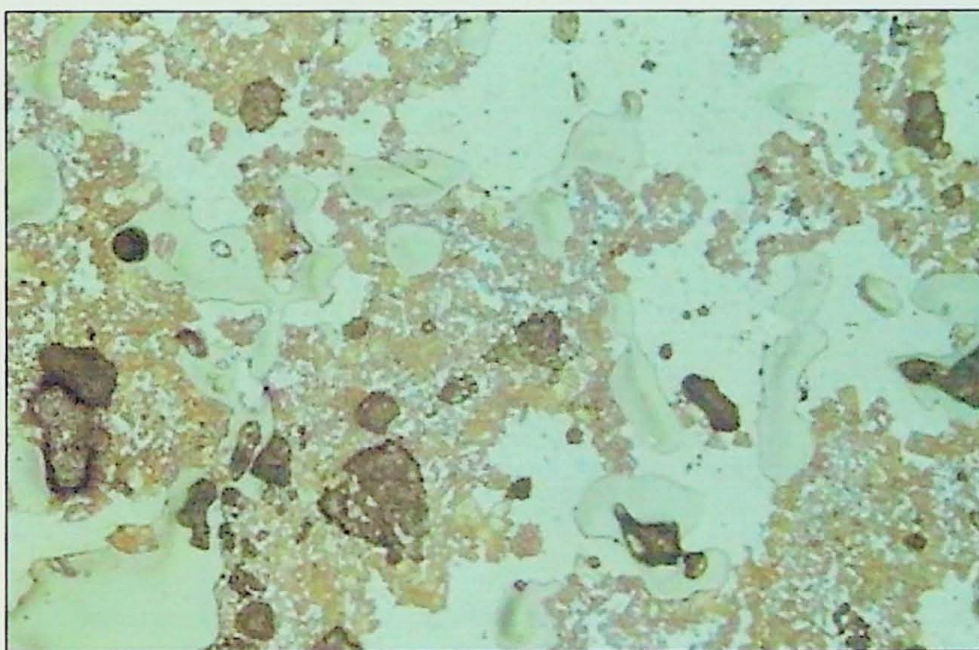


Fotomicrografia 6 – Aspecto geral dos cristais de alita gerados no experimento, nota-se cristais bem formados idiomórficos e alongados de dimensões $\sim 35 \mu$ indicando condições favoráveis de temperatura, na parte direita da fotomicrografia os cristais são subidiomórficos mostrando condições não tão favoráveis de temperatura. Aumento de 400x ataque químico ácido nítrico 1% por 10s.

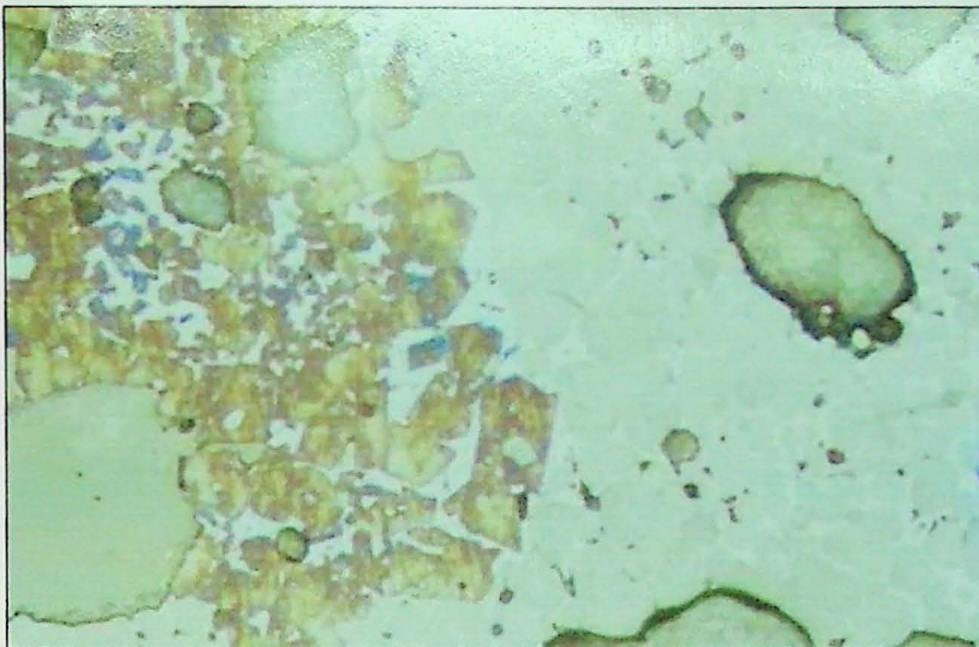


Fotomicrografia 7 – Zona de belita, germinadas indicando origem a partir de grão grosseiro de quartzo não possibilitando a completa reação entre a belita e o óxido e cálcio para formação de alita. Aumento de 400x ataque químico ácido nítrico 1% por 10s.

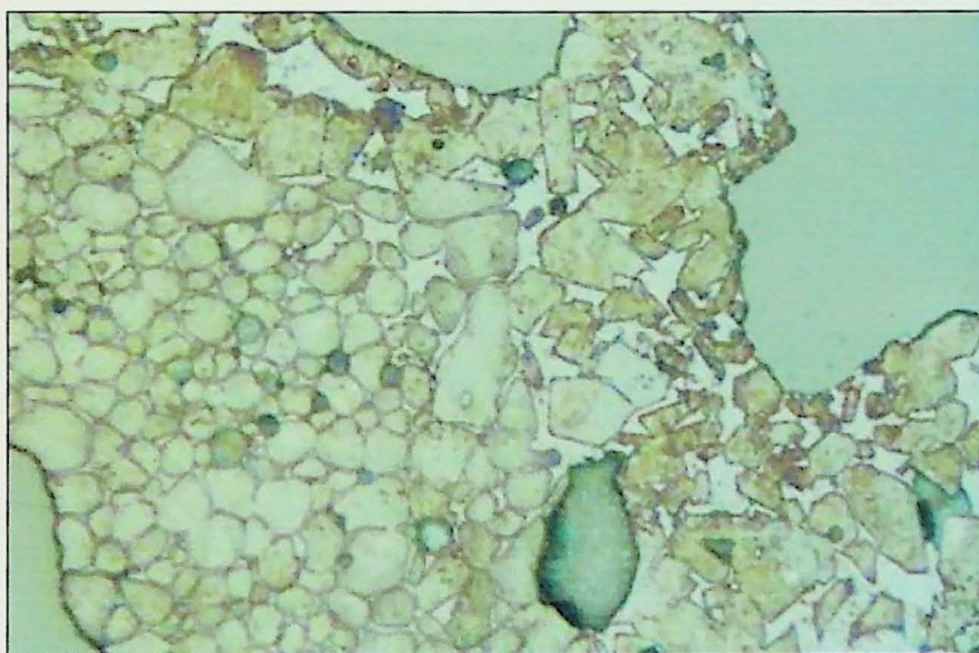
Clínquer com Adição de Escória Ácida



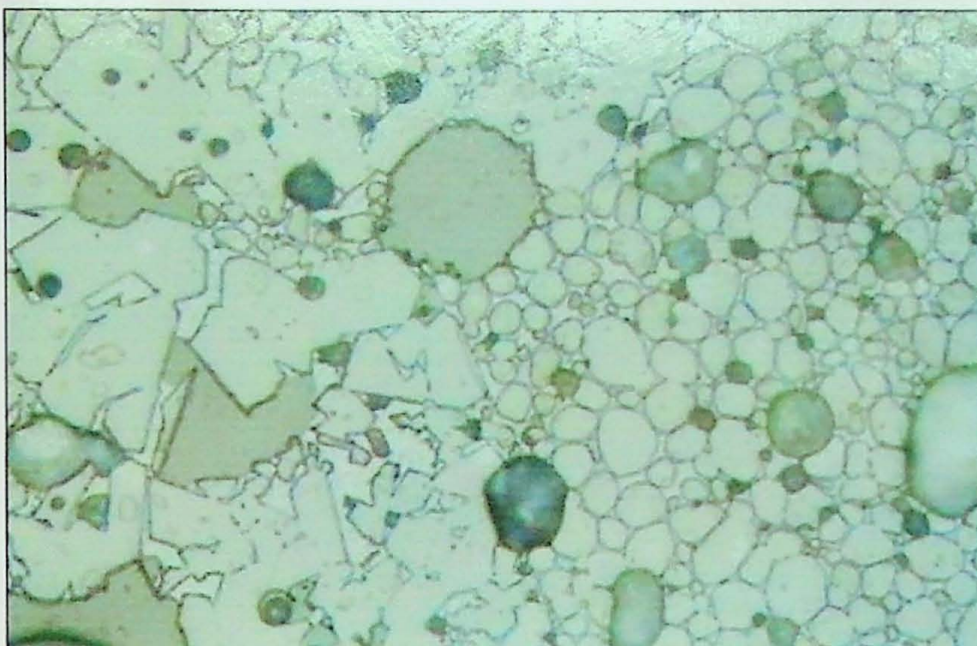
Fotomicrografia 8 – Aspecto geral do clínquer experimental onde observa-se poros alongados (cinza) e zonas de cal livre (preto) dispersos ou agrupados em zonas com a forma original do grão de calcário. As massas brancas são de belita e marrons de alita. Aumento de 100X ataque químico sulfato de magnésio 5% por 10s.



Fotomicrografia 9 – Detalhe do contato entre a zona de alita (marrom) e belita (branca). Os cristais de alita são alongados subidiomórficos, alguns pseudo hexagonais, os cristais de belita são arredondados com dimensões mais constantes. Aumento de 400X ataque químico sulfato de magnésio 5% por 10s.

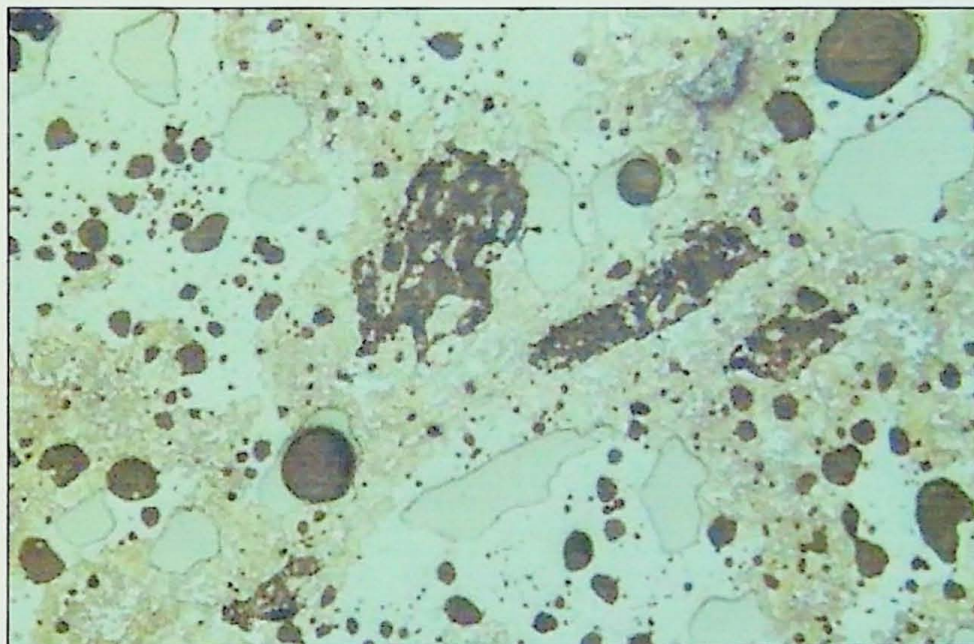


Fotomicrografia 10 – Fotomicrografia ressaltando a forma dos cristais e alita (prismáticos) e belita (arredondados). Envolvendo os cristais (branco) encontra-se a fase fundida vítrea. Aumento de 400x ataque químico ácido nítrico 1% por 10s.

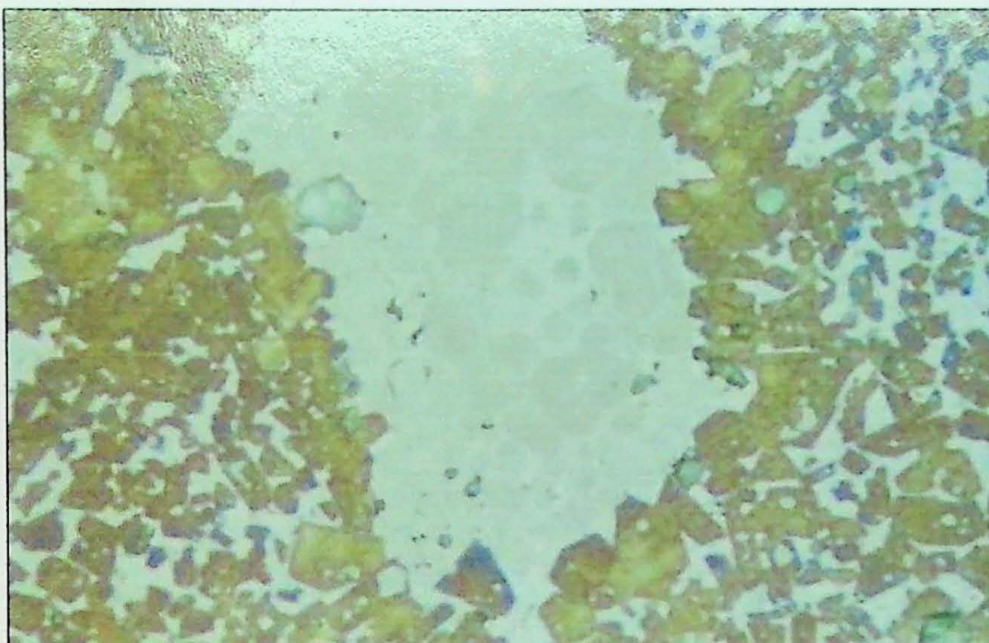


Fotomicrografia 11 – Fotomicrografia ressaltando a forma dos cristais de alita (prismáticos) e belita (arredondados), envoltos pela fase fundida vítrea. As dimensões dos cristais de alita variam entre 15-40 μ sendo que os de belita variam entre 15-20 μ . Aumento de 400x ataque químico ácido nítrico 1% por 10s.

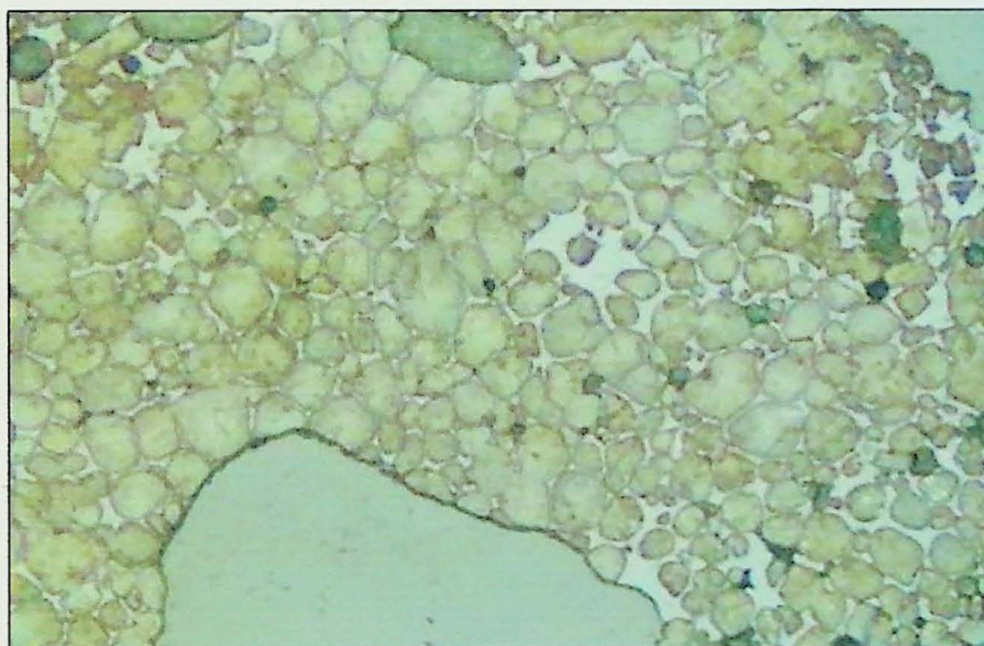
Clínquer com Adição de Escória Básica



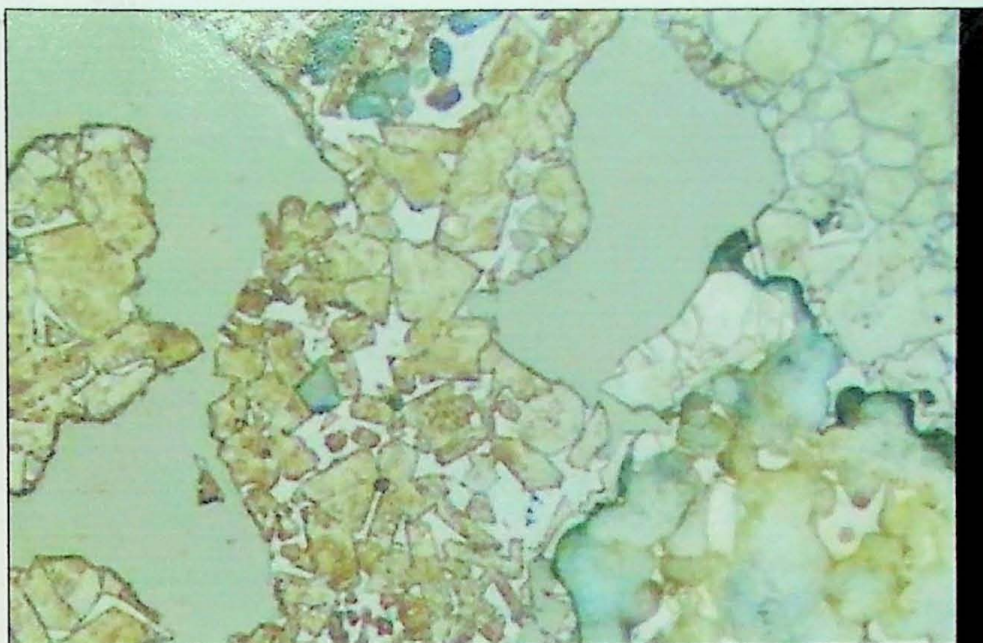
Fotomicrografia 12 –Aspecto geral do clínquer experimental onde observa-se poros alongados (cinza) e zonas de cal livre (preto) dispersos ou agrupados em zonas com a forma original do grão de calcário. As massas brancas são de belita e marrons de alita. Aumento de 100X ataque químico sulfato de magnésio 5% por 10s.



Fotomicrografia 13 – Detalhe de uma zona belítica (branca) envolta por cristais de alita, tal feição demonstra insuficiência no tempo e clínquerização ou devido a grão grosseiro de quartzo. Aumento de 100X ataque químico sulfato de magnésio 5% por 10s.



Fotomicrografia 14 – Zona de belita, germinadas indicando origem a partir de grão grosseiro de quartzo não possibilitando a completa reação entre a belita e o óxido e cálcio para formação de alita. Aumento de 400x ataque químico ácido nítrico 1% por 10s.



Fotomicrografia 15 - Zona de alita (marrom) em contato com zona de belita (branca) e zona de óxido de cálcio livre que não reagiu (massa amorfa). Tal feição é resultado de insuficiência no tempo de queima, no caso curto não possibilitando a completa reação entre a belita e o óxido de cálcio para a formação de alita. Aumento de 100X ataque químico sulfato de magnésio 5% por 10s.

IGC-USP
24 03 06

