

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Pós-Graduação em Engenharia de Materiais

“Efeitos de adições de Cr_2O_3 , NiO e ZnO sobre a formação do clínquer Portland e de adições de Al_2O_3 e Fe_2O_3 sobre a decomposição de seu composto majoritário”

Autor: Andréa Vidal Ferreira

Orientador: Jorge Alberto Soares Tenório

Co-orientadores: Denise Croce Romano Espinosa

Fernando Gabriel Silva Araújo

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Análise e Seleção de Materiais

F383c **Ferreira, Andréa Vidal.**
Efeitos de adições de Cr_2O_3 , NiO e ZnO sobre a formação do clínquer Portland e de adições de Fe_2O_3 e Al_2O_3 sobre a decomposição de seu composto majoritário [manuscrito]. / Andréa Vidal Ferreira. – 2005.
xi, 179f.: il. color., grafs., tabs., mapas.

Orientador: Prof. Dr. Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório.

Co-orientador: Denise Croce Romano Espinosa.

Co-orientador: Fernando Gabriel Silva Araújo.

Área de concentração: Análise e seleção de materiais.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais – UFOP/CETEC/UEMG.

Materiais – Análise - Teses. 2. Resíduos - Teses. 3. Resíduos – Subprodutos – Teses. 4. Cimento Portland – Teses. 5. Cromo – Teses. 6. Zinco – Teses. 7. Níquel – Teses. IV. Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais– UFOP/CETEC/UEMG. V. Título

CDU:666.94.052

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br



REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP - CETEC - UEMG

Pós-Graduação em Engenharia de Materiais



"Efeitos de Adições de Cr_2O_3 , NiO , ZnO Sobre a Formação do Clínquer Portland e Adições de Al_2O_3 e Fe_2O_3 Sobre a Decomposição de seu Composto Majoritário".

Autor(a): Andréa Vidal Ferreira

Tese defendida e aprovada, em 21 de dezembro de 2005, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório - Orientador
Universidade de São Paulo / REDEMAT

Prof. Dr. Jefferson Caponero
Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial-SENAI-BA

Prof. Dr. Cláudio Geraldo Schon
Universidade de São Paulo / PMT

Prof. Dr. Cristovam Paes de Oliveira
REDEMAT-Rede Temática em Engenharia de Materiais

Prof. Dr. Fernando Gabriel da Silva Araújo - Co-Orientador
Univ. Federal de Ouro Preto / REDEMAT

Aos meus pais
Cândido Vidal Ferreira e
Irene Inês Fernandes Ferreira.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos aqueles que direta ou indiretamente participaram deste trabalho e me acompanharam ao longo desta jornada.

Primeiramente, ao Professor Dr. Jorge Alberto Soares Tenório pela orientação desta Tese, pela acolhida em seus laboratórios durante a minha estadia na USP e pela amizade desenvolvida ao longo destes anos.

Aos meus co-orientadores, Dra. Denise Croce Romano Espinosa e Dr. Fernando Gabriel Silva Araújo, por toda a atenção e orientação dedicadas ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Àqueles que me precederam no Grupo de Reciclagem de Resíduos Industriais, sob orientação do Professor Tenório, em especial à turma do coprocessamento, Denise Croce Romano Espinosa, Paulo Ract, Jefferson Caponero, Alexandre Barros e Sérgio Sônego, pela sólida estrutura de pesquisa construída.

À gerência do CDTN, em especial ao Chefe de Serviço Zildete Rocha e Coordenador Geral Silvestre Paiano Sobrinho, pelo incentivo e também pela liberação da minha estadia na USP.

Aos meus colegas de trabalho no CDTN, pelo incentivo e camaradagem durante estes anos.

Às secretárias Ana, da REDEMAT, e Roseli, do CDTN, pela simpatia e presteza nos atendimentos.

Aos meus colegas na REDEMAT especialmente Adalberto Matias e Elenice Maria Rodrigues, pela amizade e camaradagem durante os cursos.

Aos técnicos do Departamento de Metalurgia e Materiais da USP, Danilo, Lívio e Rúbens por toda a gentileza na prestação de apoio durante os experimentos de clinquerização.

Ao mestre Reynaldo Pini, pela ajuda nas análises por titulação das amostras.

Ao meu grande amigo Genivaldo Júlio Perpétuo, por toda a sua simpatia, gentileza, companheirismo, e também pelos nossos dias em Ouro Preto.

Aos amigos que fiz em São Paulo, em especial à Josiane Costa Riani, Mariana da Silva Santos e Norberto Lima Bonini por tudo o que vivemos: foi uma época muito especial na minha vida.

Ao Professor Dr. Nivaldo Lúcio Speziali pelo tempo gentilmente cedido no difratômetro de raios X e pelas discussões sobre a aplicação do método de Rietveld.

A Alexandre Mello pela simpatia e presteza na realização das medidas de difração de raios X.

A João Batista Santos Barbosa pelo coleguismo e também pelas discussões sobre o método de Rietveld.

À Ângela Maria Amaral, pela minha formação na Ativação Neutrônica, pelo profissionalismo e principalmente pelo carinho dispensado.

Aos supervisores Fausto Mareti Júnior, Amir Zacarias Mesquita e operadores Paulo Fernando Silva e Luis Otávio Sete Câmara, do reator TRIGA IPR-R1, pelas irradiações de amostras e especialmente pelo companheirismo dedicado.

A Phellipe Rezende Rodrigues por toda a dedicação, competência e profissionalismo demonstrados durante o período em que estagiu comigo no CDTN.

A todos os meus amigos.

À minha família pelo apoio, carinho e torcida.

A minha grande amiga Ariete Righi, por tudo.

A todos aqueles outros que não estão citados aqui, mas sabem que estiveram presentes nesta jornada.

À Capes, Fapesp, Fapemig, CNPq pelo suporte.

Muito obrigada a todos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vii
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1 APRESENTAÇÃO	1
1.1 Co-Processamento de Resíduos Industriais	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Justificativas	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 O Cimento Portland	5
2.2 O Clínquer do Cimento Portland	9
2.3 Os Compostos do Clínquer	20
2.4 Diagramas de Fase para os Compostos do Clínquer	30
2.5 Decomposição Térmica do C ₃ S	42
2.6 Incorporação de Impurezas pelo Clínquer	47
2.7 Efeitos de Adições de Cr, Ni ou Zn sobre o Clínquer	53
2.8 Co-processamento de Resíduos Industriais em Fornos de Cimento Portland	60
2.9 A Indústria de Cimento e o Co-processamento de Resíduos Industriais no Brasil	63
2.10 Legislação Brasileira para o Co-processamento	69
3 MATERIAIS E MÉTODOS	72
3.1 Preparação de Amostras	72
3.1.1 Preparação de Amostras de Farinha Pura	72

3.1.2	Preparação de Farinha com Adições Metálicas	74
3.1.3	Preparação de Briquetes	78
3.1.4	Ensaio de Clinquerização dos Briquetes	78
3.1.5	Amostras de C ₃ S Puro	79
3.1.6	Preparação de Amostras de C ₃ S Dopado com Fe ₂ O ₃ ou Al ₂ O ₃	80
3.1.7	Ensaio de Resfriamento Contínuo para o C ₃ S Dopado com Fe ₂ O ₃ ou Al ₂ O ₃	80
3.2	Análises das Amostras	82
3.2.1	Análises Térmicas.....	83
3.2.2	Análise por Ativação Neutrônica.....	83
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	86
3.2.4	Microanálise por WDS	88
3.2.5	Difração de Raios X.....	88
3.2.6	Titulação por HCl 0,1N em Etileno Glicol.....	96
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	99
4.1	Amostras de Farinha Pura e com Adições Metálicas	99
4.1.1	Análise por Ativação Neutrônica.....	99
4.1.2	DTA/TG: Processo de Aquecimento	103
4.1.3	DTA/TG: Processo de Resfriamento	122
4.2	Amostras de Clínquer Puro e com Adições	133
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	133
4.2.2	Microanálise por WDS	141
4.2.3	Difração de Raios X.....	146
4.2.4	Análise por Ativação Neutrônica.....	157
4.3	Decomposição do C ₃ S dopado com Fe ₂ O ₃ E Al ₂ O.....	158
5	CONCLUSÕES	168
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	171

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1:	FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DO CIMENTO PORTLAND (CAPONERO, 1999, ADAPTADO DE QCL, 1998)	6
FIGURA 2.2:	EVOLUÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND (1:3, 28 ^o DIA) (ADAPTADO DE BLEZARD, 1998b).....	8
FIGURA 2.3:	TRANSFORMAÇÕES NA COMPOSIÇÃO DA CARGA AO LONGO DA QUEIMA NO FORNO ROTATIVO DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER (WOLTER, 1985 <i>apud</i> GOBBO, 2003)	12
FIGURA 2.4:	DTA (A) E CONCENTRAÇÕES DE FASES (B) AO LONGO DA CLINQUERIZAÇÃO (ADAPTADO DE CHROMY, 1974)	13
FIGURA 2.5:	A) CURVA DTA PARA MISTURAS DE CAO E AL ₂ O ₃ B) CURVA DTA PARA MISTURAS DE CAO E FE ₂ O ₃ C) CURVA DTA PARA MISTURAS DE CAO, AL ₂ O ₃ E FE ₂ O ₃ (BARTA, 1961, <i>APUD</i> RAMANCHANDRAN, 1969, 2001).....	14
FIGURA 2.6:	CLÍNQUER DE CIMENTO PORTLAND (KOMATSU, 2004).....	18
FIGURA 2.7:	MICROSCOPIA ÓTICA, 600X: SEÇÃO POLIDA E ATACADA DE CLÍNQUER, REVELANDO AS CORES: VERDE PARA O C ₃ S (a), CASTANHO ESCURO PARA O C ₂ S (b) E DOIS TONS DE CASTANHO MAIS CLAROS PARA A FASE INTERSTICIAL (c); NOTA-SE TAMBÉM A PRESENÇA DE UM CRISTAL DE C ₃ S COM A SUPERFÍCIE DECOMPOSTA EM C ₂ S (d).....	19
FIGURA 2.8:	ESQUEMA DE UM CRISTAL TABULAR DE C ₃ S (MAKI & CHROMY, 1978)	25
FIGURA 2.9:	DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA CaO-SiO ₂ (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998)	30
FIGURA 2.10:	DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA CaO-Al ₂ O ₃ (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998; LEVIN <i>et al.</i> , 1964)	33

FIGURA 2.11:	DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ (LEVIN <i>et al.</i> , 1964)	35
FIGURA 2.12:	DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (TAYLOR, 1997a)	36
FIGURA 2.13:	DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ONDE ESTÁ INDICADA A REGIÃO DE COMPOSIÇÃO DO CIMENTO PORTLAND (LEVIN <i>et al.</i> , 1964)	37
FIGURA 2.14:	DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ONDE ESTÃO INDICADAS AS LINHAS DE ALKEMADE, AS CALHAS DAS REAÇÕES UNIVARIANTES E TRÊS PONTOS DE COMPOSIÇÃO X, Y, Z (ADAPTADO DE LEVIN <i>et al.</i> , 1964).....	39
FIGURA 2.15:	DIAGRAMA TTT PARA A DECOMPOSIÇÃO DO C_3S (MOHAN & GLASSER, 1977a).....	42
FIGURA 2.16:	DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO n DA EQUAÇÃO DE AVRAMI (MOHAN & GLASSER, 1977a)	43
FIGURA 2.17:	DIAGRAMA CCT PARA A DECOMPOSIÇÃO DO C_3S PURO (BARROS <i>et al.</i> , 1999a).....	45
FIGURA 2.18:	DECONVOLUÇÃO DE PICOS UTILIZADA POR BARROS E CO-AUTORES NA CARACTERIZAÇÃO DAS REAÇÕES DE CLINQUERIZAÇÃO (BARROS, 1999b; BARROS <i>et al.</i> , 2004).....	58
FIGURA 2.19:	LOCALIZAÇÃO DAS FÁBRICAS DE CIMENTO NO BRASIL (SNIC, 2005)	65
FIGURA 2.20:	PRODUÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND NAS DÉCADAS DE 70, 80 E 90 (EM MILHÕES DE TONELADAS) (ANDRADE <i>et al.</i> 2002).....	66
FIGURA 4.1:	RESULTADO DO ENSAIO DTA/TG PARA A AMOSTRA <i>FARINHA</i> , NO AQUECIMENTO A $10^\circ\text{C}/\text{min}$	103
FIGURA 4.2:	CURVAS TG E DTG PARA A AMOSTRA <i>FARINHA</i> , NO AQUECIMENTO A $10^\circ\text{C}/\text{min}$	104
FIGURA 4.3:	CURVAS TG E DTG PARA AS AMOSTRAS DE FARINHA COM ADIÇÕES DE Cr_2O_3 NO AQUECIMENTO A $10^\circ\text{C}/\text{min}$	105
FIGURA 4.4:	CURVAS TG E DTG PARA AS AMOSTRAS DE FARINHA COM ADIÇÕES DE NiO NO AQUECIMENTO A $10^\circ\text{C}/\text{min}$	106

FIGURA 4.5:	CURVAS TG E DTG PARA AS AMOSTRAS DE FARINHA COM ADIÇÕES DE ZnO NO AQUECIMENTO A 10°C/min.....	107
FIGURA 4.6:	DTA DA REGIÃO DA CLINQUERIZAÇÃO PARA A AMOSTRA <i>FARINHA</i> , NO AQUECIMENTO A 10°C/min.....	108
FIGURA 4.7:	DTA DA REGIÃO DE CLINQUERIZAÇÃO PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE Cr ₂ O ₃ , NO AQUECIMENTO A 10°C/min.....	109
FIGURA 4.8:	DTA DA REGIÃO DA CLINQUERIZAÇÃO PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS COM ADIÇÕES de NiO, NO AQUECIMENTO A 10°C/min.....	110
FIGURA 4.9:	DTA DA REGIÃO DA CLINQUERIZAÇÃO PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE ZnO, NO AQUECIMENTO A 10°C/min.....	111
FIGURA 4.10:	CURVA DTA, APÓS A DECOMPOSIÇÃO DO CaCO ₃ , DAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE ZnO	113
FIGURA 4.11:	AJUSTE DA CURVA DTA DA AMOSTRA <i>FARINHA</i> NO AQUECIMENTO A 10°C/min.....	115
FIGURA 4.12:	TEMPERATURAS AJUSTADAS PARA A REGIÃO DAS REAÇÕES DE ESTADO SÓLIDO	117
FIGURA 4.13:	ÁREAS AJUSTADAS PARA REGIÃO DAS REAÇÕES DE ESTADO SÓLIDO.....	118
FIGURA 4.14:	TEMPERATURAS AJUSTADAS PARA A REGIÃO DA CLINQUERIZAÇÃO.....	120
FIGURA 4.15:	ÁREAS AJUSTADAS PARA A REGIÃO DA CLINQUERIZAÇÃO	121
FIGURA 4.16:	RESULTADO DO ENSAIO DTA/TG PARA A AMOSTRA <i>FARINHA</i> , NO RESFRIAMENTO A 10°C/min.....	122
FIGURA 4.17:	RESFRIAMENTO A 10°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE Cr ₂ O ₃	123
FIGURA 4.18:	RESFRIAMENTO A 5°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE Cr ₂ O ₃	123
FIGURA 4.19:	RESFRIAMENTO A 1°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE Cr ₂ O ₃	123

FIGURA 4.20:	RESFRIAMENTO A 10°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE NiO	124
FIGURA 4.21:	RESFRIAMENTO A 5°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE NiO	124
FIGURA 4.22:	RESFRIAMENTO A 1°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE NiO	124
FIGURA 4.23:	RESFRIAMENTO A 10°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE ZnO.....	125
FIGURA 4.24:	RESFRIAMENTO A 5°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE ZnO	125
FIGURA 4.25:	RESFRIAMENTO A 1°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE ZnO	125
FIGURA 4.26:	AJUSTE DAS CURVAS DTA DOS RESFRIAMENTOS DA AMOSTRA <i>Zn0,50</i>	126
FIGURA 4.27:	TEMPERATURAS DE SOLIDIFICAÇÃO DO LÍQUIDO PARA OS TRÊS CONJUNTOS DE AMOSTRAS, DETERMINADAS PELO AJUSTE DAS CURVAS DTA	130
FIGURA 4.28:	ÁREA TOTAL CORRESPONDENTE À SOLIDIFICAÇÃO DO LIQUÍDO NOS TRÊS CONJUNTOS DE AMOSTRAS, DETERMINADA PELO AJUSTE DAS CURVAS DTA	131
FIGURA 4.29:	MEV - <i>Farinha</i>	133
FIGURA 4.30:	MEV - <i>Cr0,05</i>	134
FIGURA 4.31:	MEV - <i>Cr0,10</i>	134
FIGURA 4.32:	MEV - <i>Cr0,50</i>	135
FIGURA 4.33:	MEV - <i>Cr1,00</i>	135
FIGURA 4.34:	MEV - <i>Ni0,05</i>	136
FIGURA 4.35:	MEV - <i>Ni0,10</i>	136
FIGURA 4.36:	MEV - <i>Ni0,50</i>	137
FIGURA 4.37:	MEV - <i>Ni1,00</i>	137
FIGURA 4.38:	MEV - <i>Zn0,50</i>	138
FIGURA 4.39:	MEV - <i>Zn1,00</i>	138

FIGURA 4.40:	WDS - C ₃ S.....	141
FIGURA 4.41:	WDS - C ₂ S.....	142
FIGURA 4.42:	WDS - C ₃ A.....	143
FIGURA 4.43:	WDS - C ₄ AF.....	144
FIGURA 4.44:	WDS - PRECIPITADOS.....	145
FIGURA 4.45:	DIFRATOGRAMAS MEDIDOS DAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE Cr ₂ O ₃	146
FIGURA 4.46:	DIFRATOGRAMAS MEDIDOS DAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE NiO.....	147
FIGURA 4.47:	DIFRATOGRAMAS MEDIDOS DAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE ZnO.....	147
FIGURA 4.48:	DIFRATOGRAMAS CALCULADOS PARA OS COMPOSTOS DO CLÍNQUER.....	148
FIGURA 4.49:	DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA Cr0,10 REFINADO PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	149
FIGURA 4.50:	DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA Cr1,00 REFINADO PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	150
FIGURA 4.51:	CONCENTRAÇÃO DE FASES NO CLÍNQUER (% EM MASSA), DETERMINADA PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	152
FIGURA 4.52:	PERCENTUAL DE CaO LIVRE NAS AMOSTRAS DE C ₃ S SUBMETIDAS A RESFRIAMENTO CONTÍNUO: A) C ₃ S DOPADO COM 0,5% DE Fe ₂ O ₃ ; B) C ₃ S DOPADO COM 0,8% DE Fe ₂ O ₃ (TENÓRIO <i>et al.</i> , 2003b).....	158
FIGURA 4.53:	PERCENTUAL DE C ₃ S DECOMPOSTO NAS AMOSTRAS SUBMETIDAS A RESFRIAMENTO CONTÍNUO: A) C ₃ S DOPADO COM 0,5% DE Fe ₂ O ₃ ; B) C ₃ S DOPADO COM 0,8%DE Fe ₂ O ₃ (TENÓRIO <i>et al.</i> , 2003b).....	159
FIGURA 4.54:	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE CaO LIVRE PARA AS AMOSTRAS DE C ₃ S PURO E DOPADO COM Fe ₂ O ₃ , SUBMETIDAS ÀS TAXAS DE RESFRIAMENTO DE 10°C/min E 1°C/min.....	160
FIGURA 4.55:	DIAGRAMA CCT PARA A DECOMPOSIÇÃO DO C ₃ S DOPADO COM 0,5% DE Fe ₂ O ₃ (TENÓRIO <i>et al.</i> , 2005).....	161

FIGURA 4.56:	DIAGRAMA CCT PARA A DECOMPOSIÇÃO DO C ₃ S DOPADO COM 0,8% DE Fe ₂ O ₃ (TENÓRIO <i>et al.</i> , 2005).....	162
FIGURA 4.57:	PERCENTUAL DE CaO LIVRE NAS AMOSTRAS DE C ₃ S, SUBMETIDAS A RESFRIAMENTO CONTÍNUO: A) C ₃ S DOPADO COM 0,8% DE Al ₂ O ₃ ; B) C ₃ S DOPADO COM 2,0% DE Al ₂ O ₃ %. (TENÓRIO <i>et al.</i> , 2003b).....	163
FIGURA 4.58:	PERCENTUAL DE C ₃ S DECOMPOSTO NAS AMOSTRAS SUBMETIDAS A RESFRIAMENTO CONTÍNUO: A) C ₃ S DOPADO COM 0,8% DE Al ₂ O ₃ (TENÓRIO <i>et al.</i> , 2003b); B) C ₃ S DOPADO COM 2,0% DE Al ₂ O ₃	164
FIGURA 4.59:	PERCENTUAL DE CaO LIVRE NAS AMOSTRAS DE C ₃ S PURO, DOPADO COM Fe ₂ O ₃ OU COM Al ₂ O ₃ : A) TAXA DE RESFRIAMENTO DE 10°C/min; B) TAXA DE RESFRIAMENTO DE 1°C/MIN.....	165
FIGURA 4.60:	DIAGRAMA CCT PARA A DECOMPOSIÇÃO DO C ₃ S DOPADO COM 0,8% DE Al ₂ O ₃ (TENÓRIO <i>et al.</i> , 2003b).....	166
FIGURA 4.61:	DIAGRAMA CCT PARA A DECOMPOSIÇÃO DO C ₃ S DOPADO COM 2,0% DE Al ₂ O ₃	167

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1:	COMPOSIÇÃO QUÍMICA TÍPICA DO CLÍNQUER (TAYLOR, 1998)	9
TABELA 2.2:	PRINCIPAIS REAÇÕES NA FARINHA DURANTE O PROCESSAMENTO INDUSTRIAL (TAYLOR, 1997a; SERCLERAT <i>et al.</i> , 1997; CENTURIONE, 1993; GOBBO, 2003)	11
TABELA 2.3:	SISTEMAS CRISTALINOS EXISTENTES NA NATUREZA.....	21
TABELA 2.4:	INFORMAÇÕES CRISTALOGRÁFICAS PARA O C ₃ S (PETERSON, 2003)	23
TABELA 2.5:	INFORMAÇÕES CRISTALOGRÁFICAS PARA O C ₂ S (PETERSON, 2003)	27
TABELA 2.6:	RAIO E POTENCIAL IÔNICO DE ALGUNS ELEMENTOS QUÍMICOS (SERCLERAT <i>et al.</i> , 1997).....	48
TABELA 2.7:	COMPOSIÇÃO DAS FASES DO CLÍNQUER (STEPHAN <i>et al.</i> , 1999c).....	57
TABELA 2.8:	PARÂMETROS NORMAIS DE OPERAÇÃO PARA FORNOS DE CIMENTO E INCINERADORES DE RESÍDUOS PERIGOSOS (MOORE, 1995 <i>apud</i> BARROS, 1999b).....	61
TABELA 2.9:	PRINCIPAIS PRODUTORES MUNDIAIS DE CIMENTO NO PERÍODO DE 1997 A 2000 (PRODUÇÃO EM MILHÕES DE TONELADAS) (ANDRADE <i>et al.</i> 2002).....	63
TABELA 2.10:	PRINCIPAIS GRUPOS CIMENTEIROS QUE ATUAM NO BRASIL (ANDRADE <i>et al.</i> 2002, MARINGOLO, 2004).....	64
TABELA 2.11:	LIMITES MÁXIMOS DE EMISSÕES PARA OS FORNOS DE CIMENTO NO CO-PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS, DEFINIDOS PELA RESOLUÇÃO CONAMA 264, DE 1999 (CONAMA, 1999A).....	71

TABELA 3.1:	REAGENTES ALDRICH UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE FARINHA PURA.....	73
TABELA 3.2:	CONCENTRAÇÃO DA FARINHA CALCULADA ATRAVÉS DAS RELAÇÕES DE BOOGUE.....	73
TABELA 3.3:	MASSAS DOS REAGENTES UTILIZADOS NA CONFECÇÃO DE 1,3 kg DE FARINHA PURA	74
TABELA 3.4:	REAGENTES ALDRICH UTILIZADOS NAS ADIÇÕES METÁLICAS À FARINHA PURA.....	74
TABELA 3.5:	MASSAS DE ÓXIDOS CALCULADAS PARA A CONFECÇÃO DE AMOSTRAS DE FARINHA COM ADIÇÕES.....	75
TABELA 3.6:	TEORES OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DOPADAS COM Cr ₂ O ₃	76
TABELA 3.7:	TEORES OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DOPADAS COM NiO	76
TABELA 3.8:	TEORES OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DOPADAS COM ZnO.....	76
TABELA 3.9:	NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS.....	77
TABELA 3.10:	INFORMAÇÕES ESTRUTURAIS DOS COMPOSTOS UTILIZADOS NO REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	93
TABELA 4.1:	RESULTADOS DAS ANÁLISES POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA DA AMOSTRA <i>FARINHA</i>	100
TABELA 4.2:	COMPARAÇÃO ENTRE OS TEORES ADICIONADOS E ANALISADOS PARA ELEMENTOS PRINCIPAIS NA <i>FARINHA</i>	101
TABELA 4.3:	TEMPERATURAS E ÁREAS OBTIDAS NO AJUSTE DAS CURVAS DTA DAS AMOSTRAS DE FARINHA PARA A REGIÃO DAS REAÇÕES DE ESTADO SÓLIDO.....	116
TABELA 4.4:	TEMPERATURAS E ÁREAS OBTIDAS NO AJUSTE DAS CURVAS DTA DAS AMOSTRAS DE FARINHA PARA A REGIÃO DA CLINQUERIZAÇÃO.....	119
TABELA 4.5:	RESULTADOS DOS AJUSTES DAS CURVAS DTA NO RESFRIAMENTO DAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE Cr ₂ O ₃	127
TABELA 4.6:	RESULTADOS DOS AJUSTES DAS CURVAS DTA NO RESFRIAMENTO DAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE NiO.....	128

TABELA 4.7:	RESULTADOS DOS AJUSTES DAS CURVAS DTA NO RESFRIAMENTO DAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE ZnO	129
TABELA 4.8:	CONCENTRAÇÃO DE FASES NO CLÍNQUER (% EM MASSA), DETERMINADA PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	151
TABELA 4.9:	PARÂMETROS DE REDE DOS COMPOSTOS DO CLÍNQUER NAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE Cr ₂ O ₃	154
TABELA 4.10:	PARÂMETROS DE REDE DOS COMPOSTOS DO CLÍNQUER NAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE NiO.....	155
TABELA 4.11:	PARÂMETROS DE REDE DOS COMPOSTOS DO CLÍNQUER NAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE ZNO	156
TABELA 4.12:	RESULTADOS DAS ANÁLISES POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA DAS AMOSTRAS DE CLÍNQUER.....	157

RESUMO

O co-processamento de resíduos em fornos de cimento é, nos dias atuais, umas das principais soluções adotadas para a disposição final de resíduos industriais. Parte deste trabalho tem por objetivo determinar os efeitos de adições de Cr_2O_3 , NiO e ZnO sobre a formação dos compostos principais do clínquer do cimento Portland, visando ao co-processamento de resíduos industriais que contenham os metais cromo, níquel ou zinco, considerados de difícil disposição. Neste sentido, foi preparada uma farinha sintética que, posteriormente, sofreu adições dos óxidos de interesse. As amostras de farinha, pura e com adições, foram submetidas a um tratamento térmico de maneira a reproduzir o processo industrial de clínquerização. Análise térmica diferencial, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de dispersão em comprimento de onda e difração de raios X associada ao método de refinamento de Rietveld foram utilizadas para caracterização das amostras de farinha e de clínquer obtidas. Os resultados obtidos permitem concluir que adições dos óxidos em teores de até 1% em massa não causam alterações significativas no clínquer. Tal fato sinaliza positivamente para o co-processamento de resíduos que contenham os metais cromo, níquel ou zinco. Uma segunda parte do trabalho tem por objetivo determinar os efeitos dos óxidos Al_2O_3 e Fe_2O_3 sobre a decomposição do silicato tricálcico C_3S , componente majoritário do clínquer Portland. Neste sentido, foram construídos diagramas CCT para a decomposição do C_3S , dopado com 0,8 e 2,0% de Al_2O_3 e também dopado com 0,5 e 0,8% de Fe_2O_3 , permitindo a quantificação dos efeitos dos óxidos.

ABSTRACT

The co-processing of residues in cement kilns is in current days one of the main solutions adopted for the final disposal of industrial residues. Part of this work has for objective to determine the effect of additions of Cr_2O_3 , NiO and ZnO on the formation of main composites of the Portland cement clinker, aiming at to the co-processing of industrial residues that contain metals chromium, nickel or zinc, considered of difficult disposal. In this direction, a synthetic raw meal was prepared that later suffered additions from interest oxides. The raw meal samples, pure and with additions, had been prepared in way to reproduce the industrial clinkering process. Differential thermal analysis, thermogravimetry, scanning electron microscopy, spectrometry of dispersion in wavelength and X rays diffraction, associate to the Rietveld method, had been used for characterization of the samples of flour and clinker. The results allow to conclude that additions of oxides up to 1% in mass do not cause significant alterations in clinker. Such fact signals positively for the co-processing of residues that contain metals chromium, nickel or zinc. One second part of the work has for objective to determine the effect of the oxides Al_2O_3 and Fe_2O_3 on the decomposition of tricalcium silicate, the major component of Portland clinker. In this direction, CCT diagrams for the decomposition of this compound were constructed, allowing the quantification the oxides effects.

1 APRESENTAÇÃO

Este primeiro capítulo faz uma breve apresentação do trabalho desenvolvido. Inicialmente, é feita uma pequena introdução ao tema co-processamento de resíduos industriais em fornos de cimento Portland. Em seguida, são apresentados os objetivos e as justificativas do trabalho.

Os três capítulos seguintes apresentam a revisão bibliográfica, a metodologia utilizada no desenvolvimento do trabalho, os resultados obtidos e suas discussões. O quinto capítulo apresenta as conclusões obtidas.

1.1 CO-PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

Uma das principais soluções adotadas nos dias atuais para o problema da destinação final de resíduos industriais é o co-processamento em fornos de cimento. Como exemplo, no estado de Minas Gerais, de um total de aproximadamente 15,2 milhões de toneladas de resíduos sólidos industriais inventariados entre agosto de 2002 e junho de 2003, 22,83% tiveram como destino final o co-processamento em fornos de cimento (FEAM, 2003).

Até certo ponto, o co-processamento pode ser entendido como um processo de incineração onde os resíduos são incinerados como matéria prima secundária ou como combustível secundário num processo industrial a alta temperatura. As cinzas que deveriam ser dispostas seguramente após uma incineração de resíduos convencional ficam incorporadas ao produto final, eliminando-se a necessidade de sua disposição (Espinosa, 1998).

No co-processamento de resíduos, os índices de emissões dos fornos industriais não devem exceder àqueles definidos especificamente para os incineradores de resíduos, a qualidade do produto final não deve ser diminuída e deve ser assegurada a incorporação do resíduo ao produto final, assim como sua inertização (Espinosa, 1998).

1.2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

- determinação dos efeitos dos óxidos Cr_2O_3 , NiO e ZnO sobre as reações químicas e físicas características da formação do clínquer do cimento Portland;
- determinação dos efeitos dos óxidos Cr_2O_3 , NiO e ZnO sobre a constituição mineralógica do clínquer do cimento Portland, em especial sobre o polimorfismo do silicato tricálcico, seu constituinte majoritário;
- determinação de diagrama CCT (*Continuous Cooling Transformation*) para a decomposição do silicato tricálcico dopado com Fe_2O_3 ;
- determinação de diagrama CCT para a decomposição do silicato tricálcico dopado com Al_2O_3 .

1.3 JUSTIFICATIVAS

Um dos fatores que está impulsionando o co-processamento de resíduos no Brasil é a Resolução CONAMA 258 (CONAMA, 1999a), que estabelece para as empresas fabricantes e importadoras de pneus a obrigatoriedade de coletar e dar destinação final, ambientalmente adequada, aos pneus inservíveis existentes no território nacional. Uma das principais rotas adotadas para essa destinação é o co-processamento como combustível secundário na indústria cimenteira. Estudos em laboratório indicaram um maior poder calorífico dos pneus comparados ao óleo combustível (FREITAS, 2001). Quando co-processados, os pneus elevam a concentração de zinco no clínquer (CAPONERO, 2002; PIPILIKAKI *et al.*, 2005).

Resíduos galvânicos, por sua vez, são considerados de difícil disposição devido à diversidade de metais presentes, sendo classificados como resíduo perigoso, Classe 1, segundo a norma brasileira NBR 10.004/03 (ABNT, 2003a). Dentre os diversos metais característicos da composição química dos resíduos galvânicos estão o cromo e o níquel. Resíduos de curtumes, Classe 1, também são considerados de difícil disposição final devido à alta concentração de cromo. A resolução CONAMA 264, que regulamenta o co-processamento de resíduos em fornos de cimento no país, admite o co-processamento de resíduos Classe 1, desde que sejam obedecidas as limitações definidas (CONAMA, 1999b).

Neste contexto, cromo, níquel e zinco foram selecionados como objetos de estudo, visando ao co-processamento de resíduos contendo esses metais de restrição, entendendo-se ser importante o conhecimento de seus efeitos sobre o processo de formação do clínquer do cimento Portland e sobre seus compostos principais.

Composto majoritário no cimento Portland, o silicato tricálcico é encontrado em concentrações da ordem de 60%, sendo o principal responsável por suas propriedades mecânicas nos primeiros 28 dias de cura (TAYLOR, 1997a). Esse composto apresenta uma série de transformações polimórficas, sendo que propriedades importantes do cimento Portland ou de seu clínquer dependem de seu polimorfismo, como reatividade hidráulica

(CENTURIONE, 1999) e resistência à compressão (STANEK & SULUVSKY, 2002). Este fato motivou o estudo da influência dos metais cromo, níquel e zinco sobre o polimorfismo do C_3S no clínquer.

Por outro lado, o silicato tricálcico é um composto metaestável em temperaturas inferiores a $1250^{\circ}C$, decompondo-se em silicato dicálcico e cal livre, sendo esta reação indesejada na indústria cimenteira. Sua alta concentração no clínquer é obtida através do rápido resfriamento da carga do forno. Estudos em laboratório (BARROS *et al.*, 1999), através de experimentos de resfriamento contínuo, mostraram que a decomposição do C_3S puro é muito mais intensa do que aquela tradicionalmente aceita na literatura, determinada a partir de experimentos isotérmicos (MOHAN & GLASSER, 1977). No cimento Portland, porém, esse composto sempre apresenta incorporação de impurezas, em especial Fe e Al, constituintes necessários para a formação do clínquer. Portanto, o conhecimento dos diagramas CCT para a decomposição do C_3S dopado com Fe e dopado com Al é de fundamental importância para o entendimento da cinética de decomposição do C_3S no clínquer.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland foi patenteado por Joseph Aspdin (1779-1855) em 1824 (BLEZARD, 1998a). A patente britânica 5022 obtida por Aspdin em 21 de outubro fornecia especificações para a manufatura de uma rocha artificial (BLEZARD, 1998b). O nome escolhido por Aspdin para o produto fez referência à ilha britânica de Portland. Dela, era extraída à época uma rocha calcária de grande resistência mecânica e durabilidade. Aspdin pretendeu assim chamar a atenção para a semelhança entre as propriedades mecânicas do seu material e as da rocha da ilha de Portland.

O processo de fabricação do cimento Portland, patenteado por Aspdin, iniciava-se com a calcinação de rocha calcária (BLEZARD, 1998b). A cal obtida era então misturada com argila. A mistura, após ser moída, era transformada em lama através da adição de água. Essa lama sofria queima em forno vertical e o produto da queima, após ser finamente moído, resultava no cimento Portland.

No processamento atual do cimento Portland, rocha calcária britada e argila são finamente misturadas e moídas (ABCP, 1984a). O pó obtido é levado ao forno rotativo onde é submetido a temperaturas em torno de 1450°C. Após a queima e o resfriamento, realizado de maneira rápida, a mistura se transforma no clínquer, um material cerâmico composto de nódulos acinzentados de até 25 mm. O clínquer é moído finamente, até a obtenção de partículas menores que 75 µm, sofre pequenas adições de gesso, em torno de 5% em massa, e resulta no cimento Portland.

A FIGURA 2.1 apresenta um fluxograma do processamento industrial atual do cimento Portland (CAPONERO, 1999 adaptado de QCL, 1998).

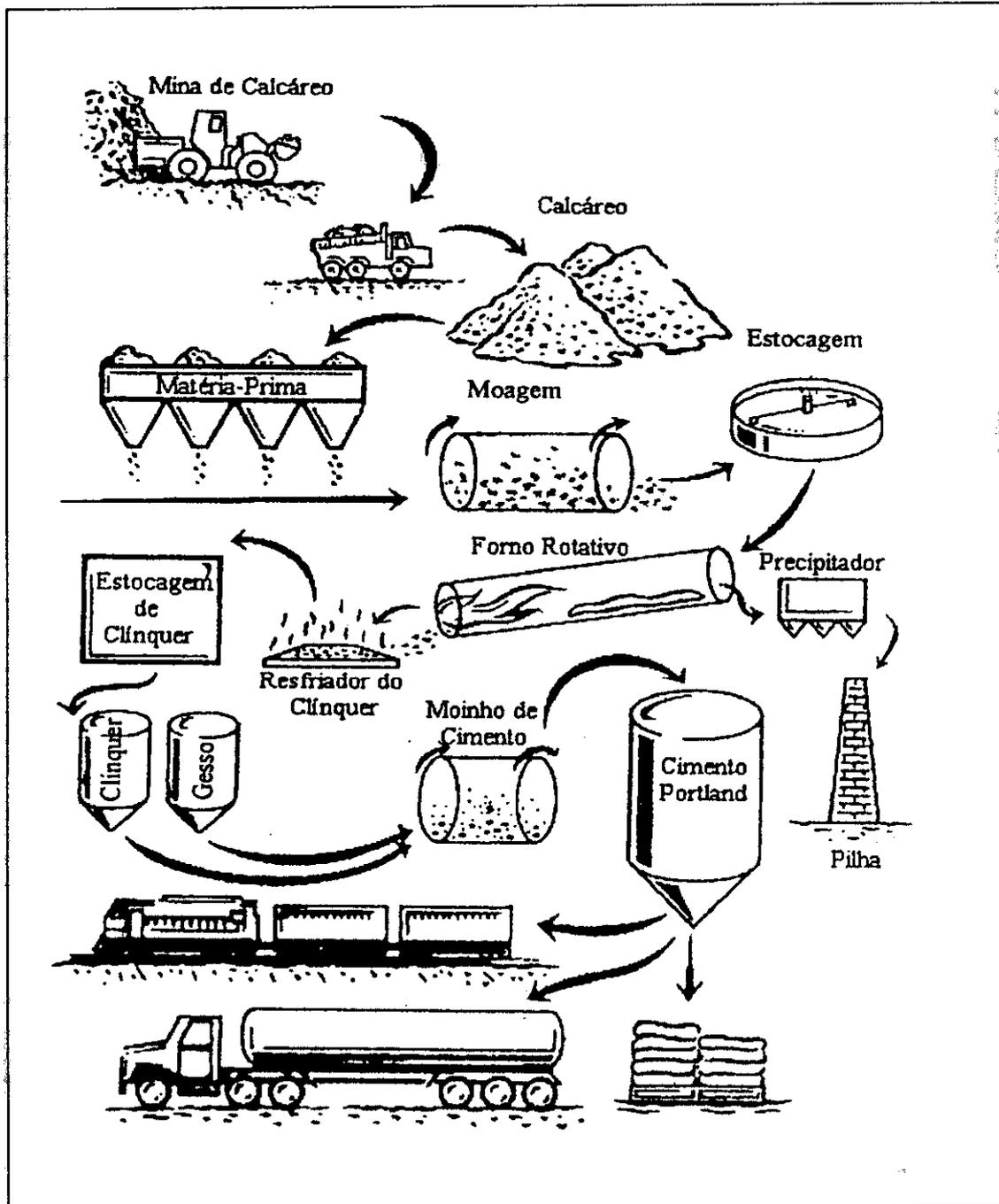


FIGURA 2.1: FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DO CIMENTO PORTLAND (CAPONERO, 1999, ADAPTADO DE QCL, 1998).

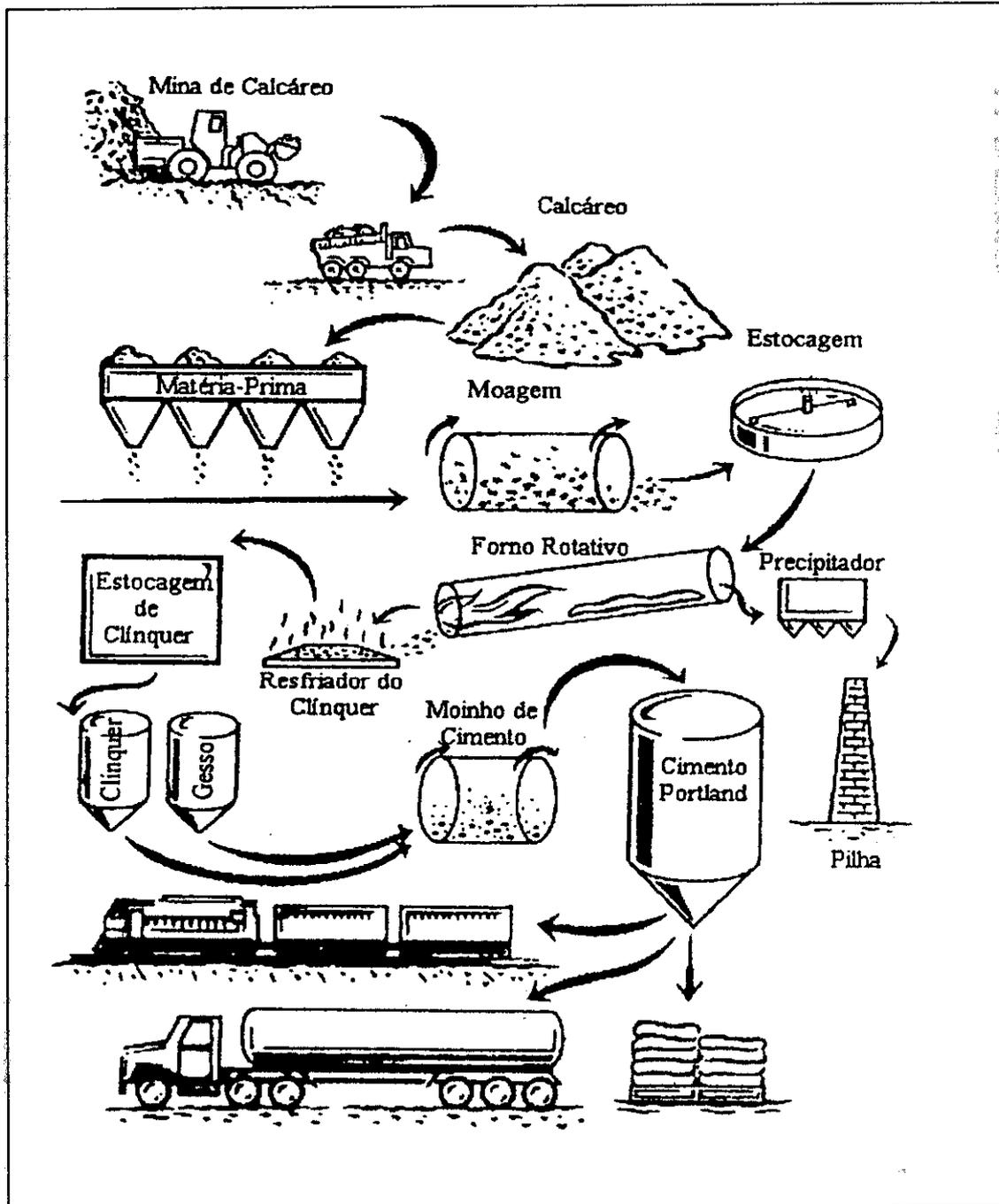


FIGURA 2.1: FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DO CIMENTO PORTLAND (CAPONERO, 1999, ADAPTADO DE QCL, 1998).

O cimento Portland patenteado por Aspdin, na verdade, é um material muito diferente do cimento Portland dos dias atuais. Tratava-se essencialmente de uma mistura calcinada de calcário e argila, não apresentando interações químicas CaO-SiO_2 (BLEZARD, 1998a). Nos dias atuais, o cimento Portland é constituído basicamente de uma mistura de silicatos de cálcio: o silicato tricálcico e o silicato dicálcico, respectivamente 3CaO.SiO_2 e 2CaO.SiO_2 (BLEZARD, 1998a; 1998b). Características do processamento atual como período de calcinação, temperatura de queima e tempo de residência na zona quente do forno rotativo são tais que permitem a minimização da cal livre no material e a maximização dos silicatos de cálcio. São os silicatos de cálcio os principais responsáveis por características importantes do cimento como a reatividade hidráulica e a resistência à compressão.

A FIGURA 2.2 apresenta, para argamassas de cimento Portland, a evolução da grandeza resistência à compressão desde o cimento de Aspdin até o cimento Portland dos dias atuais (adaptado de BLEZARD, 1998b). Nota-se um grande aumento no valor desse parâmetro, aumento esse associado a maior presença dos silicatos de cálcio no material. Nas próximas seções, serão detalhados aspectos relacionados ao processo de formação do clínquer e à sua composição mineralógica.

A produção mundial anual atual de cimento Portland gira em torno de 1,6 bilhões de toneladas (ANDRADE *et al.*, 2002). A indústria cimenteira está distribuída por quase todos os países do mundo, apresentando atuação de empresas locais assim como de grandes grupos de porte internacional.

Neste cenário, a China se destaca com uma produção anual em torno de 600 milhões de toneladas, o que corresponde a 36% da produção mundial, não exibindo a presença dos grandes grupos internacionais (ANDRADE *et al.*, 2002).

Os cinco maiores grupos internacionais juntos atingem uma produção em torno de 33% da produção mundial, distribuída pela Europa, América do Norte e mais recentemente Ásia e América Latina (ANDRADE *et al.*, 2002). Esses grupos são: Lafarge (França), Holcim (Suíça), Cemex (México), Heidelberg/CEB (Alemanha) e Italcementi/CF (Itália). O grupo brasileiro Votorantim após adquirir, em 2001, ativos do grupo Lafarge, no Canadá e nos Estados Unidos, passou a ter uma capacidade de produção de 25 milhões de toneladas anuais, ocupando a sexta posição na produção mundial (por grupo).

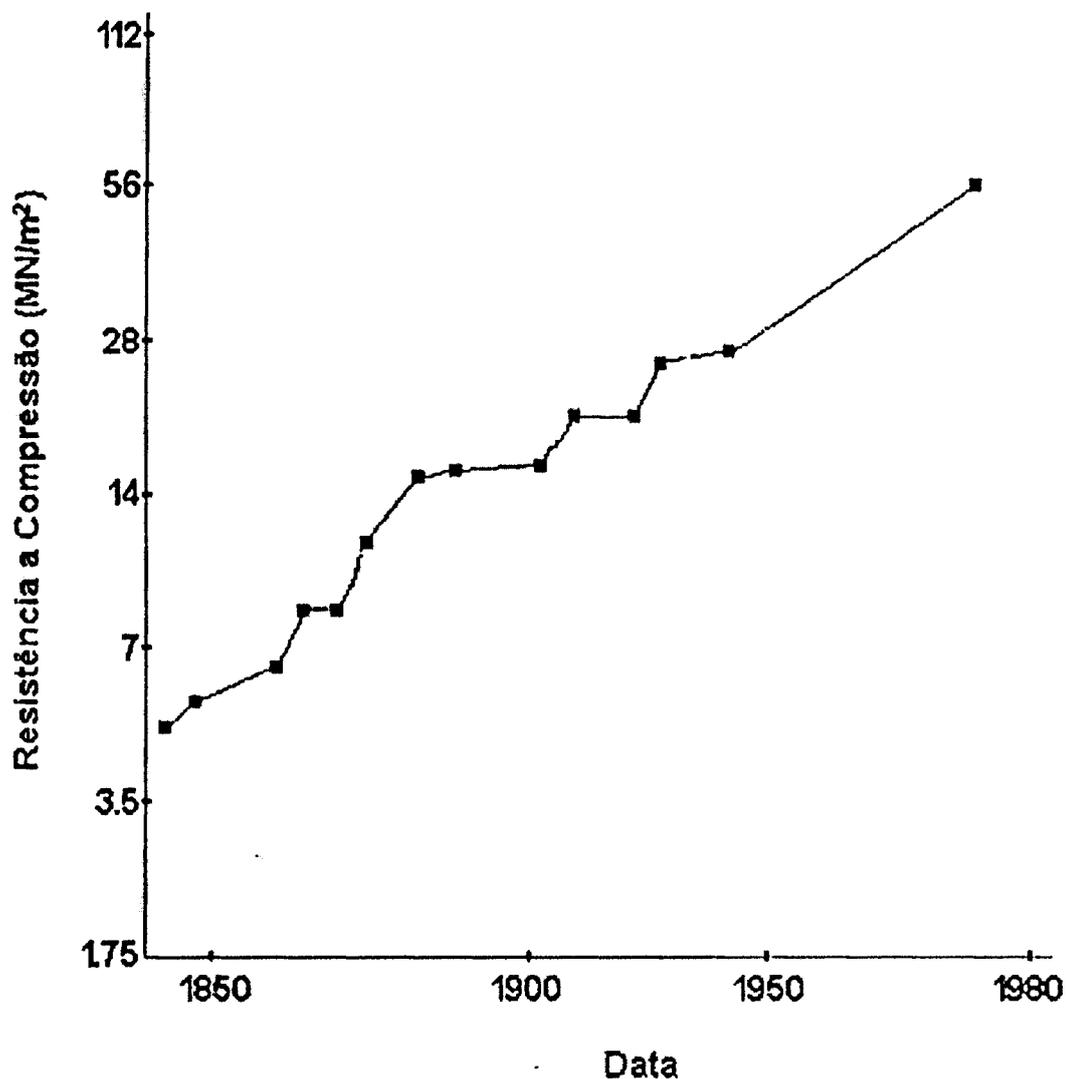


FIGURA 2.2: EVOLUÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND (1:3, 28º DIA) (ADAPTADO DE BLEZARD, 1998b).

NOTE A NÃO LINEARIDADE DAS ESCALAS

2.2 O CLÍNQUER DO CIMENTO PORTLAND

A farinha, como é chamada a mistura finamente moída de rocha calcária e argila utilizada na indústria cimenteira, é uma fonte natural dos compostos CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 necessários à produção do cimento Portland. Após a queima no forno rotativo e o resfriamento rápido, a farinha resulta no clínquer, material cerâmico obtido pelo cozimento até fusão parcial de cerca de 30% de sua massa. (ABCP, 1984a)

O clínquer é constituído por quatro compostos principais: silicato tricálcico $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$, silicato dicálcico $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$, aluminato tricálcico $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ e ferroaluminato tetracálcico $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$. Na nomenclatura usualmente adotada para designar os compostos do cimento Portland, esses são tratados por C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF respectivamente, sendo C = CaO, S = SiO_2 , A = Al_2O_3 e F = Fe_2O_3 (BLEZARD, 1998a).

A composição química típica do clínquer de cimento Portland está apresentada na TABELA 2.1 (TAYLOR, 1997a).

TABELA 2.1: COMPOSIÇÃO QUÍMICA TÍPICA DO CLÍNQUER (TAYLOR, 1997a).

Composto	% (massa) no clínquer
C_3S	50 a 70
C_2S	15 a 30
C_3A	5 a 10
C_4AF	5 a 15

Ao longo do tratamento térmico no forno rotativo, a farinha passa por várias transformações físicas e químicas, tanto no processo de aquecimento quanto no de resfriamento.

As principais transformações que ocorrem no processo de aquecimento são: a evaporação da água livre; a liberação da água combinada com a argila; a dissociação do carbonato de cálcio e de magnésio; a decomposição dos aluminossilicatos presentes na argila; a formação de aluminatos e ferritas e, finalmente, a clinquerização propriamente dita (ABCP, 1984a, SERCLERAT *et al.*, 1997; TAYLOR, 1997b). A clinquerização ocorre entre 1300°C e 1450°C e consiste na fusão dos aluminatos e ferritas, na formação de C_2S e sua posterior conversão em C_3S , na presença do material fundido.

As reações químicas do aquecimento são essencialmente reações de estado sólido, governadas pela difusão iônica entre os compostos. Essa difusão é acelerada pelo aparecimento da fase líquida, localizada na interface entre os grãos, que começa a se formar em temperaturas da ordem de 1300°C. Portanto, a velocidade de difusão e, como consequência, a clinquerização estão intimamente relacionadas à quantidade e à viscosidade da fase líquida (ABCP, 1984a).

No processo de resfriamento do clínquer, ocorre a solidificação da fase líquida, resultando em C_3A e C_4AF , e também a reação de decomposição do C_3S em C_2S e cal livre (ABCP, 1984a; TAYLOR, 1997b), uma vez que esse composto é estável apenas em temperaturas superiores a 1250°C (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998). Essa reação de decomposição é indesejada na indústria cimenteira, sendo evitada pelo resfriamento rápido da carga do forno (ABCP, 1984a; TAYLOR, 1997b).

A TABELA 2.2 apresenta um resumo das reações que ocorrem na farinha (TAYLOR, 1997b; SERCLERAT *et al.*, 1997; CENTURIONE, 1993; GOBBO, 2003) durante o processamento industrial.

A FIGURA 2.3 apresenta um esquema das transformações que ocorrem com a composição da farinha ao longo da queima no forno rotativo (WOLTER, 1985, *apud* GOBBO, 2003). São mostradas as cinco zonas principais do forno rotativo: pré-aquecedor, zona de calcinação, zona de transição, zona de queima e zona de resfriamento; assim como o tempo de residência da carga e sua temperatura em cada uma dessas zonas.

TABELA 2.2: PRINCIPAIS REAÇÕES NA FARINHA DURANTE O PROCESSAMENTO INDUSTRIAL (TAYLOR, 1997a; SERCLERAT *et al.*, 1997; CENTURIONE, 1993; GOBBO, 2003).

	T (°C)	Reação
Aquecimento	100	evaporação da água livre;
	500-700	desidroxilação dos minerais da argila; conversão do quartzo α em quartzo β ;
	700-900	decomposição dos carbonatos; decomposição dos aluminossilicatos em SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ; primeiras reações de estado sólido levando à formação de aluminatos cálcicos (CA e C_{12}A_7) e ferroaluminatos cálcicos (CF e C_2AF); início de formação do C_2S ($2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{S}$); conversão de quartzo β em cristobalita;
	900-1200	conversão dos aluminatos e ferroaluminatos cálcicos em C_3A e C_4AF ; formação principal do C_2S ;
	1200-1350	formação dos primeiros cristais de C_3S ($\text{C}_2\text{S} + \text{CaO} \rightarrow \text{C}_3\text{S}$); formação da fase líquida a partir dos aluminatos e ferroaluminatos cálcicos;
	Acima de 1350	crescimento dos cristais de C_3S ;
Resfriamento	1450-1000	transformações polimórficas das fases C_3S e C_2S ; solidificação da fase líquida; decomposição do C_3S em C_2S e CaO .

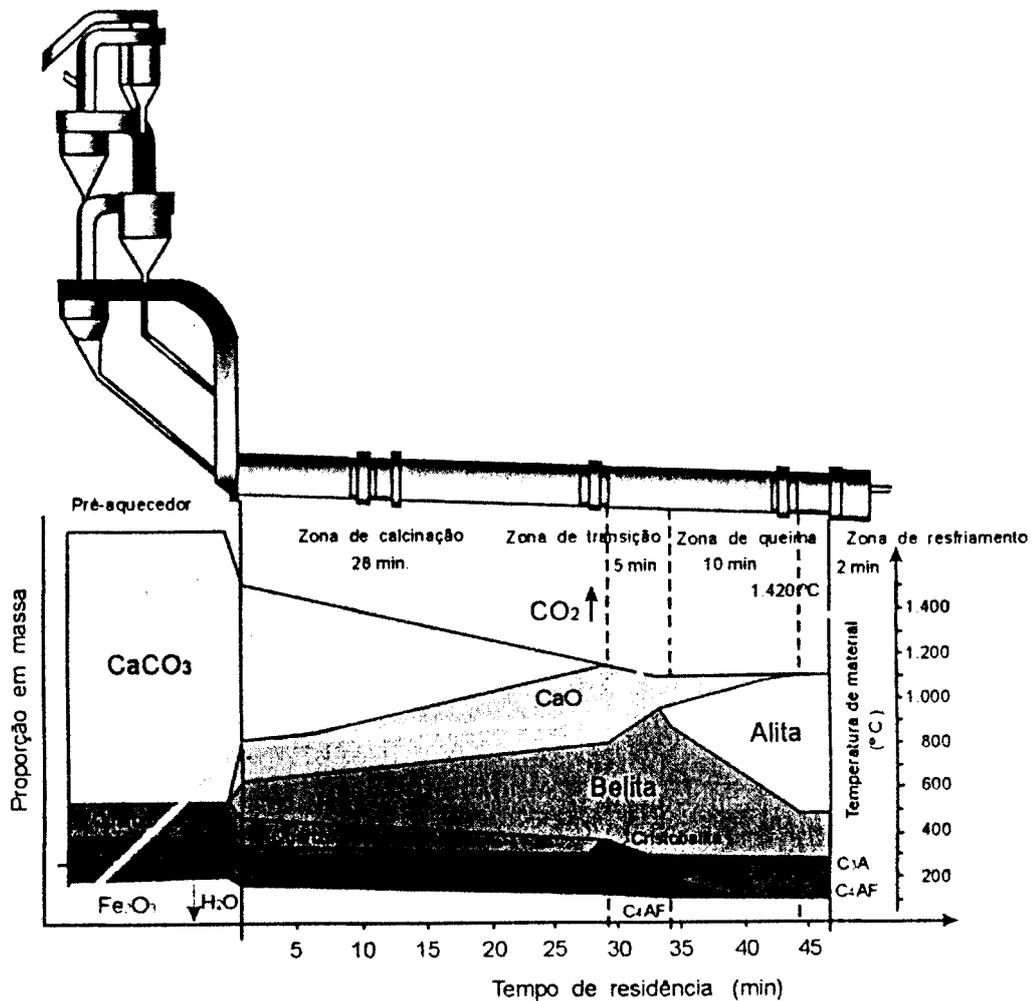


FIGURA 2.3: TRANSFORMAÇÕES NA COMPOSIÇÃO DA CARGA AO LONGO DA QUEIMA NO FORNO ROTATIVO DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER (WOLTER, 1985 *apud* GOBBO, 2003).

As transformações que ocorrem na farinha durante a clinquerização foram estudadas por análise térmica diferencial, DTA - *Differential Thermal Analysis*, e os compostos presentes nas diversas etapas do processo foram identificados por microscopia eletrônica de varredura (CHROMY, 1974). A FIGURA 2.4 apresenta os resultados obtidos pelo autor, onde estão apresentadas a curva DTA obtida e as curvas (construídas a partir da tabela de resultados apresentada pelo autor) com a evolução das concentrações dos compostos envolvidos no processo (adaptado de CHROMY, 1974).

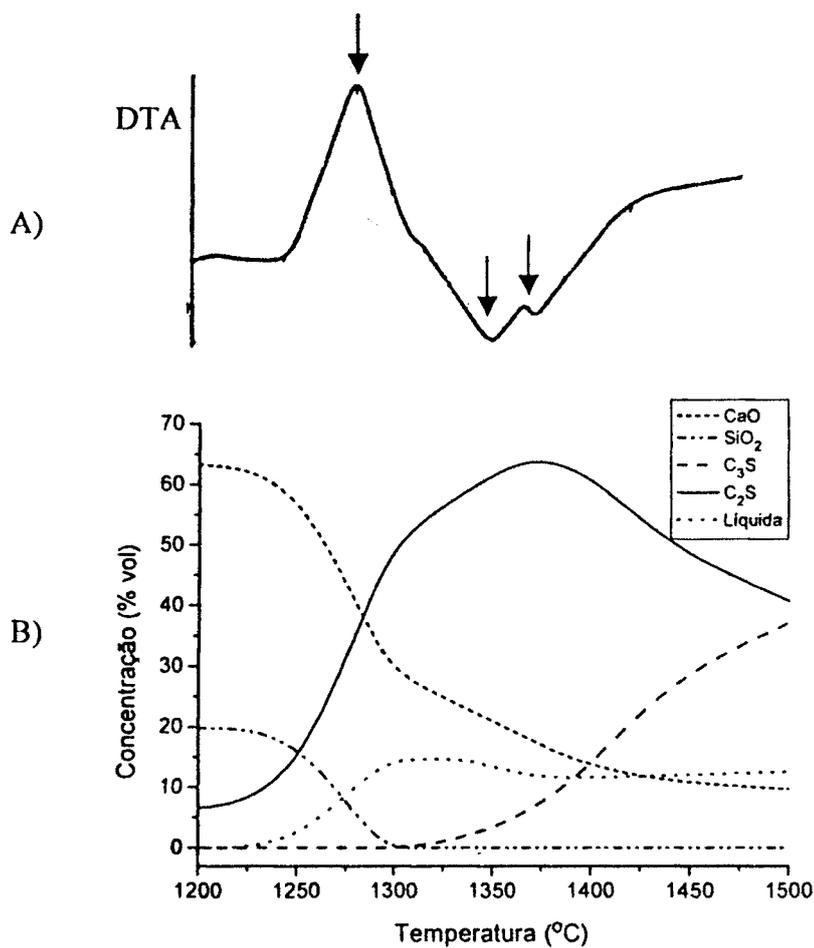


FIGURA 2.4: DTA (A) E CONCENTRAÇÕES DE FASES (B) AO LONGO DA CLINQUERIZAÇÃO (ADAPTADO DE CHROMY, 1974).

Na curva DTA, FIGURA 2.4-A, foram identificadas três transformações. A primeira delas, uma reação exotérmica, corresponde à cristalização do C_2S ; a segunda reação, endotérmica, corresponde à formação da fase líquida; a terceira, endotérmica, corresponde a uma transformação polimórfica da fase C_2S (CHROMY, 1974; TAYLOR 1997b).

Na FIGURA 2.4-B pode ser notado o consumo do CaO e SiO_2 a partir de $1200^\circ C$ para a formação do C_2S , que posteriormente é consumido na formação do C_3S , além do crescimento da fase líquida.

Outros trabalhos tratam da formação das fases C_3A e C_4AF . A cinética da reação de formação do C_3A foi estudada em misturas estequiométricas de CaO e Al_2O_3 , onde foi comprovada a formação das fases intermediárias $C_{12}A_7$, CA , CA_2 e CA_6 (MACKENZIE & BANERJEE, 1978 *apud* GLASSER, 1983). Em misturas estequiométricas de CaO , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , no estudo da formação do C_4AF , foram observados os compostos intermediários CF , CF_2 , C_3A , C_5A_3 e $C_{12}A_7$ (MACKENZIE & ALASTI, 1978 *apud* GLASSER, 1983).

Trabalhos envolvendo análises térmicas mostraram evidências em curvas DTA das reações de formação de diversos compostos nos sistemas $CaO-Al_2O_3$, $CaO-Fe_2O_3$, $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ (BARTA, 1961 *apud* RAMANCHANDRAM 1969, 2001), apresentados na FIGURA 2.5.

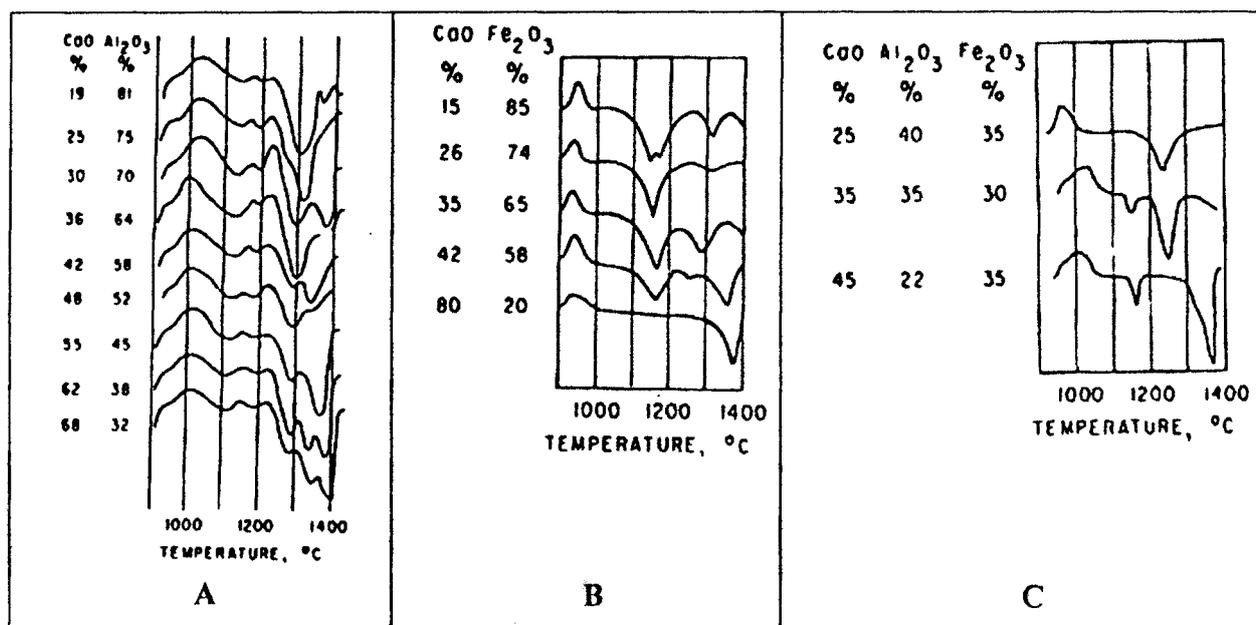


FIGURA 2.5: A) CURVA DTA PARA MISTURAS DE CaO E Al_2O_3
 B) CURVA DTA PARA MISTURAS DE CaO E Fe_2O_3
 C) CURVA DTA PARA MISTURAS DE CaO , Al_2O_3 E Fe_2O_3
 (BARTA, 1961, *apud* RAMANCHANDRAN, 1969, 2001).

Para o sistema CaO-Al₂O₃ foram identificadas as reações listadas a seguir (BARTA, 1961 *apud* RAMANCHANDRAN, 1969).

- 950°C a 1000°C: formação simultânea de CA e C₁₂A₇ (exotérmica);
- 1170°C: transformação polimórfica do Al₂O₃ (endotérmica);
- 1200°C: início da formação do C₃A (exotérmica);
- 1300°C: início da fusão.

Para o sistema CaO-Fe₂O₃ foram identificadas as reações listadas a seguir (BARTA, 1961 *apud* RAMANCHANDRAN, 1969).

- 950°C: formação do CF (exotérmica);
- 1150°C: fusão do CF (endotérmica) e subsequente formação de C₂F;
- 1300°C: fusão incongruente da mistura.

Para o sistema CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ foram identificadas as reações listadas a seguir (BARTA, 1961 *apud* RAMANCHANDRAN, 1969).

- Em torno de 980°C: formação do C₄AF (exotérmica);
- 1160°C: formação do C₂F (endotérmica) para as misturas com menores teores de Al₂O₃.

Outro trabalho mostrou que em misturas de CaO, Al₂O₃ e Fe₂O₃ (nas proporções 6:1:2; 4:1:1 e 6:2:1) o composto CF se forma em temperaturas em torno de 800°C e posteriormente reage com o CaO formando o C₂F, em temperaturas superiores. (DE KEYSER, 1955 *apud* RAMANCHANDRAN, 1969)

Todas essas informações sobre a formação de compostos no sistema CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ e seus subsistemas indicam a complexidade do processo de formação de fases ao longo da clinquerização.

Durante o processo de fabricação do clínquer, a composição, a granulometria e a homogeneização da farinha são rigorosa e periodicamente controladas. O processamento por via seca requer o controle químico contínuo e preciso da matéria prima, sendo empregados métodos analíticos para a caracterização da farinha, especialmente a difratometria de raios X para caracterização da sua composição mineralógica. (ABCP, 1984a)

Na industria, para o controle e dosagem da farinha, são utilizados os parâmetros: módulo de hidráulidade, fator de saturação de cal, módulo de sílica e módulo de alumina (ABCP, 1984a; TAYLOR, 1997b), especificados a seguir.

Módulo de hidráulidade MH: relaciona a proporção de cal com os componentes ácidos, sendo que os valores estabelecidos como normais estão entre 1,7 e 2,2 com o valor ótimo fixado em 2 (ABCP, 1984a).

$$MH = \text{CaO} / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

Fator de saturação de cal-FSC: também relaciona a proporção de cal com os componentes ácidos, sendo esse parâmetro mais utilizado do que anterior. Os valores estabelecidos como normais estão entre 0,90 e 0,99 com o valor ótimo fixado em 0,94 (ABCP, 1984a).

$$FSC = \text{CaO} / (2,8 * \text{SiO}_2 + 1,2 * \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65 * \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

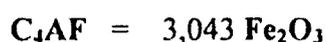
Módulo de sílica-MS –relaciona a proporção de sílica com os fundentes. Os valores estabelecidos como normais para esse parâmetro estão entre 1,2 e 4,0 e o valor ótimo entre 2,4 e 2,7 (ABCP, 1984a).

$$MS = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

Módulo de alumina-MA–relaciona a proporção de fundentes, sendo que os valores normais estabelecidos para o MA estão entre 1 e 4, com o valor ótimo fixado entre 1,4 e 1,6 (obs: no caso de cimentos brancos, o MA atinge os valores máximos) (ABCP, 1984a).

$$MA = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$$

A composição potencial do clínquer é calculada na indústria a partir da composição da farinha com base nas relações de Bogue (TAYLOR, 1997b; LAWRENCE, 1998), apresentadas a seguir. As variáveis, destacadas em negrito, expressam a concentração em massa de óxidos, silicatos, aluminatos e ferroaluminatos cálcicos presentes na farinha e no clínquer.



Algumas simplificações do processo de clínquerização são utilizadas no cálculo das relações de Bogue. Essas simplificações podem ser resumidas em (TAYLOR, 1997b):

- i. admitir que são geradas apenas as quatro fases principais do clínquer;
- ii. admitir que as composições dos produtos são estequiométricas;
- iii. admitir que todo o ferro aparecerá sob a forma C_4AF ;
- iv. admitir que o excesso de alumínio aparecerá na forma C_3A .

A FIGURA 2.6 apresenta uma imagem do clínquer do cimento Portland, onde pode ser observado o seu aspecto de nódulo cerâmico.

O clínquer quando observado ao microscópio ótico se apresenta como um sistema composto por uma matriz intersticial de C_3A e C_4AF onde estão dispersos os cristais de C_2S e C_3S apresentando morfologias características. Os cristais de C_3S apresentam uma seção transversal pseudo-hexagonal e os cristais de C_2S apresentam seção transversal arredondada (ABCP, 1984c). Na FIGURA 2.7 é apresentada uma imagem de uma seção polida de amostra de clínquer, obtida através de microscópio ótico com aumento de 600X. A amostra em questão sofreu ataque químico com o reativo de Strelkow, uma mistura de álcool etílico e ácido acético, revelando a cor verde para o C_3S , a cor castanho escuro para o C_2S e dois tons de castanho mais claros para os compostos da fase intersticial. Pode-se notar também a presença de um cristal de C_3S com a superfície decomposta em C_2S .

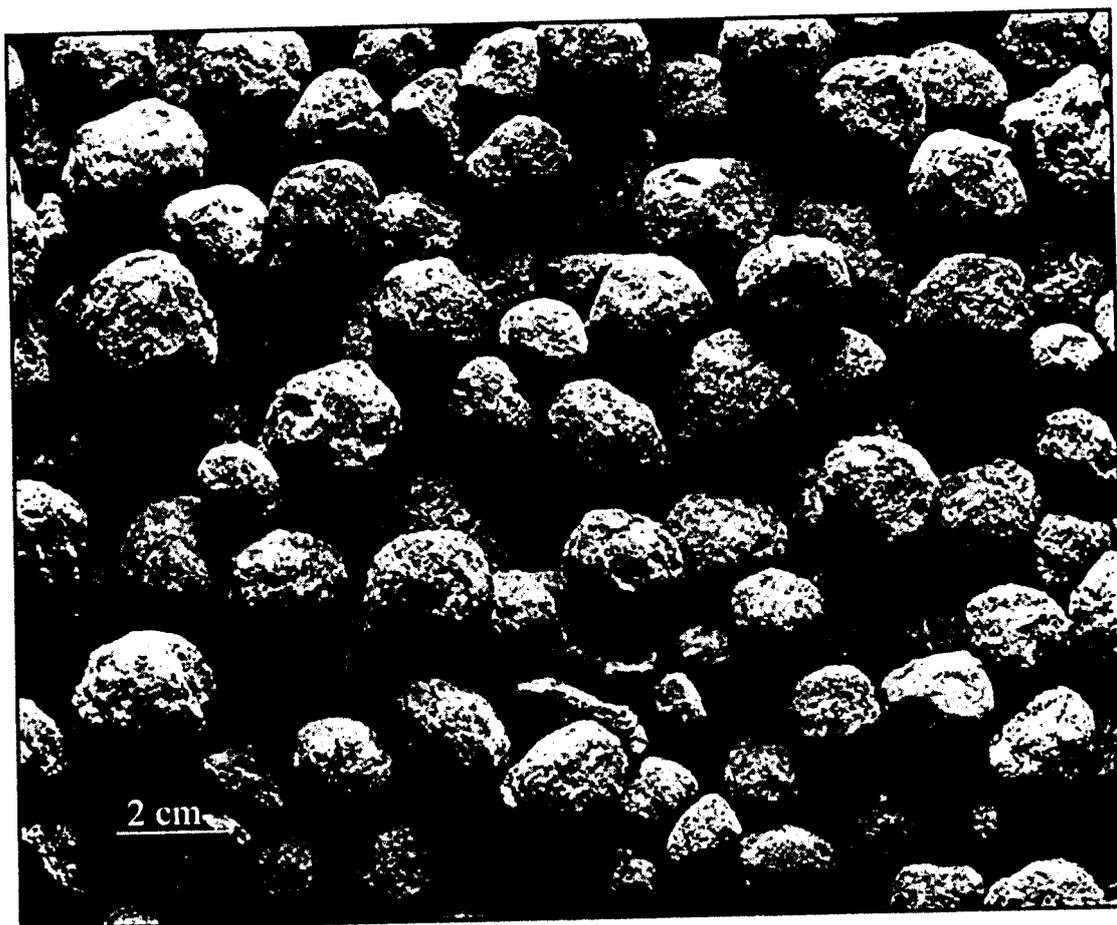


FIGURA 2.6: CLÍNQUER DE CIMENTO PORTLAND (KOMATSU, 2004).

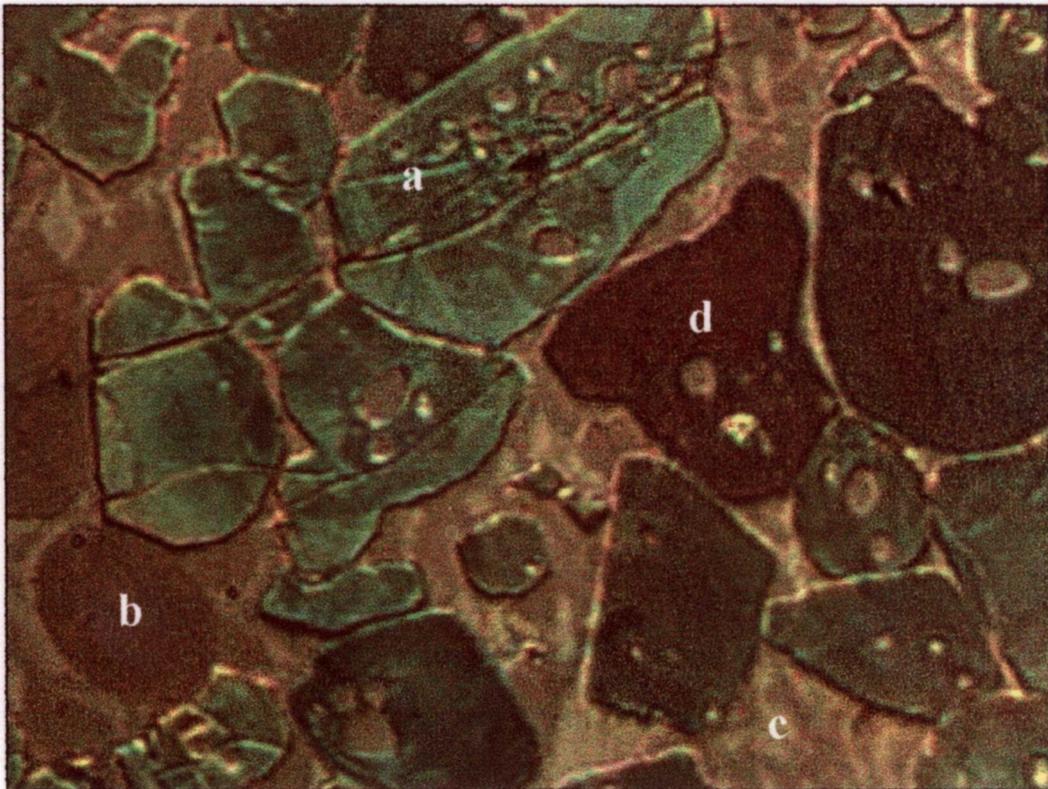


FIGURA 2.7 *: MICROSCOPIA ÓTICA, 600X: SEÇÃO POLIDA E ATACADA DE CLÍNQUER, REVELANDO AS CORES: VERDE PARA O C_3S (a), CASTANHO ESCURO PARA O C_2S (b) E DOIS TONS DE CASTANHO MAIS CLAROS PARA A FASE INTERSTICIAL (c); NOTA-SE TAMBÉM A PRESENÇA DE UM CRISTAL DE C_3S COM A SUPERFÍCIE DECOMPOSTA EM C_2S (d).

***GENTILMENTE CEDIDA POR SÉRGIO SÓNEGO RAYMUNDO PEREIRA**

2.3 OS COMPOSTOS DO CLÍNQUER

O clínquer do cimento Portland é constituído principalmente pelos quatro compostos citados anteriormente: C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF . A formação desses compostos é fortemente dependente da granulometria da farinha, do tratamento térmico sofrido por ela, e de reações de difusão em fase sólida e líquida (ABCP, 1984c).

Esses quatro compostos principais não se apresentam puros no clínquer, podendo conter impurezas como Al, Fe, Mg, Na, K, Cr, Ti, Mn, P, etc., na forma de soluções sólidas. Outras duas fases podem também estar presentes no clínquer: o periclásio (MgO cristalizado), em clínqueres com teor considerável de Mg, e o CaO livre, em clínquer com alta concentração de CaO ou com problemas no processo produtivo (ABCP, 1984c).

A seguir será discutido cada um dos quatro compostos principais do clínquer. Os diagramas de fase binários, ternários e quaternário, referentes à formação desses compostos, serão apresentados e discutidos na seção seguinte.

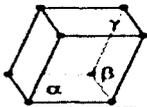
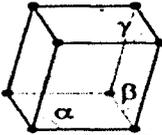
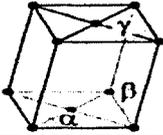
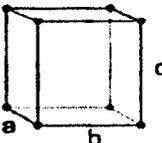
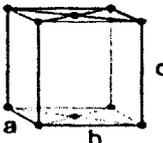
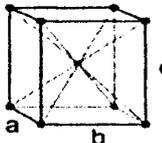
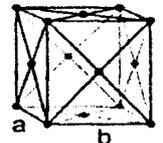
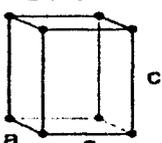
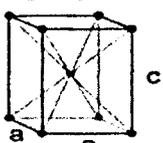
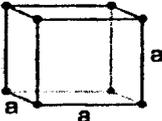
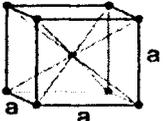
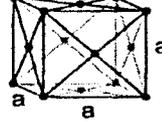
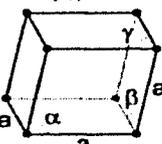
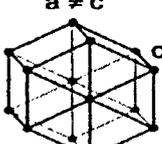
C_3S – SILICATO TRICÁLCICO

O C_3S é a fase mais abundante no clínquer, constituindo entre 50 e 70% de sua massa total. Ele reage relativamente rápido com a água, sendo o maior responsável pelo desenvolvimento da resistência à compressão do cimento Portland nos primeiros 28 dias (TAYLOR, 1997a). Em geral, contém entre 3 e 4% de impurezas incorporadas como soluções sólidas, sendo essas impurezas decorrentes da matéria prima, do combustível e do próprio processamento industrial (ABCP, 1984c).

Num sistema puro em equilíbrio, o C_3S apresenta um limite de estabilidade, sendo estável apenas em temperaturas superiores a 1250°C (ver diagrama de fases CaO-SiO₂, FIGURA 2.6). Abaixo desse limite, ocorre a decomposição em CaO e C_2S . Essa decomposição, entretanto, é restrita pela cinética do resfriamento, permitindo que o composto apresente um grande número de modificações cristalinas metaestáveis na faixa de temperatura que compreende a temperatura ambiente e 1100°C (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998).

A título de ilustração, a TABELA 2.3 apresenta de forma esquemática os sete sistemas cristalinos existentes na natureza.

TABELA 2.3: SISTEMAS CRISTALINOS EXISTENTES NA NATUREZA.

Sistema Cristalino	Redes Cristalinas de Bravais			
Triclínico	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
	primitiva	face centrada		
Monoclínico	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 		
	primitiva	face centrada	corpo centrado	todas as faces centradas
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 
	primitiva	corpo centrado		
Tetragonal	$a \neq c$ 	$a \neq c$ 		
	primitiva	corpo centrado	face centrada	
Cúbico				
Romboédrico	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
Hexagonal	$a \neq c$ 			

As modificações cristalinas do C_3S resultam em pelo menos sete polimorfos distintos (REGOURD, 1964, *apud* MACPHEE & LACHOWSKI, 1998, TAYLOR, 1997a, GLASSER, 1998), que, no clínquer, são genericamente designados por *alita*, formas impuras do C_3S (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998).

Em alta temperatura, o C_3S apresenta estrutura cristalina romboédrica, sendo designado de fase R. Essa fase funde de forma incongruente, resultando em líquido e CaO (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998) (ver diagrama de fases, FIGURA 2.9).

Uma a segunda variação romboédrica, que apresenta o eixo *a* duplicado em relação à primeira, é citada na literatura (ILINETS & BIKBAU, 1992, TAYLOR *et al.*, 2000), embora não sejam apresentados os detalhes da estrutura. As duas variações romboédricas foram designadas R_a e R_{2a} (ILINETS & BIKBAU, 1992; TAYLOR *et al.*, 2000).

No resfriamento, o C_3S sofre transformações polimórficas reversíveis, saindo da forma R e resultando em três modificações monoclinicas M_i abaixo de 1060°C e outras três modificações triclinicas T_j abaixo de 980°C , conforme mostrado na seqüência abaixo (TAYLOR, 1997a; GLASSER, 1997), que não inclui o segundo polimorfo romboédrico, R_{2a} (ILINETS & BIKBAU, 1992; TAYLOR *et al.*, 2000).



Apesar desses polimorfos do C_3S terem as células unitárias conhecidas, algumas das variações ainda têm as suas estruturas cristalinas desconhecidas, e a literatura apresenta algumas confusões com relação à nomenclatura (DUNSTETTER *et al.*, 2005).

A TABELA 2.4 apresenta um resumo das informações cristalográficas disponíveis na literatura sobre o C_3S (PETERSON, 2003).

TABELA 2.4: INFORMAÇÕES CRISTALOGRÁFICAS
PARA O C₃S (PETERSON, 2003).

Temperatura de transição (°C)	Polimorfo	Tipo	Estrutura Conhecida ?	Grupo de Espaço	Autor
1070	R(a,c)	Trigonal	Sim	R3m	JEFFERY, 1952
	R(a,c)	Trigonal	Sim	R3m	NISHI & TAKEUCHI, 1984
	R(a,c)	Trigonal	Sim	R3m	ILINETS <i>et al.</i> , 1985
	R(2a,c)	Trigonal	Sim*	R3m	ILINETS <i>et al.</i> , 1992
1060	M ₃ super-rede	Monoclínico	Sim	C1m1	NISHI <i>et al.</i> , 1985
	M ₃ sub-rede	Monoclínico	Sim	C1m1	MUMME, 1995
990	M ₂	Monoclínico	Não	--	--
980	M ₁	Monoclínico	Não	--	--
920	T ₃	Triclínico	Não	--	--
620	T ₂	Triclínico	Não	--	--
Ambiente	T ₁	Triclínico	Sim	p $\bar{1}$	GOLOVASTIKOV <i>et al.</i> , 1975

* detalhes não fornecidos.

Dentre as formas triclínicas, apenas a forma T_1 tem sua estrutura cristalina determinada, sendo esta bastante complexa, apresentando 29 átomos de Ca, 9 de Si e 45 de O em sua unidade assimétrica (TAYLOR *et al.*, 2000) e 18 unidades de Ca_3SiO_5 em sua célula unitária.

Dentre as formas monoclinicas, apenas a forma M_3 é conhecida. A estrutura primeiramente determinada por Nishi e co-autores, em 1985, corresponde a uma estrutura de super-rede, que pode ser baseada na estrutura de sub-rede determinada dez anos após, em 1995, por Mumme e co-autores (TAYLOR *et al.*, 2000). Essa estrutura de super-rede é bastante complexa, apresentando 36 unidades de Ca_3SiO_5 por célula unitária.

Para a forma R_a foi determinada a estrutura em alta temperatura, 1200°C, por Nishi e Takeuchi em 1984, e também à temperatura ambiente, através da estabilização da estrutura pela adição de SrO, por Ilinets e co-autores em 1985 (ILINETS & BIKBAU, 1992; TAYLOR *et al.*, 2000).

As transformações de fases do sistema CaO-SiO₂ em equilíbrio não representa, porém, a real situação do clínquer. O resfriamento da carga do forno é realizado de maneira rápida, para que se preserve o C_3S formado, evitando-se sua decomposição em C_2S e CaO. Além disso, o composto não se apresenta puro, contendo diversas impurezas características de todo o processo produtivo. Dessa maneira, formas de alta temperatura do C_3S podem ser preservadas no clínquer (REGOURD, 1983).

De um modo geral, à temperatura ambiente, estão presentes no clínquer as fases M_1 ou M_3 , dependendo das impurezas presentes e do tratamento térmico sofrido pelo material (GLASSER, 1998). É frequente a existência de domínios M_1 - M_3 nos cristais de C_3S , sendo que raramente é encontrada a forma T_2 .

Algumas propriedades do clínquer são dependentes do polimorfismo do C_3S . A reatividade hidráulica pode ser apontada como um exemplo (CENTURIONE, 1999), apesar desta ser ainda uma questão em aberto (COURTIAL *et al.*, 2003; EMANUELSON *et al.*, 2003). A forma romboédrica apresenta maior reatividade hidráulica comparada às formas monoclinicas e triclínicas: clínqueres industriais contendo C_3S romboédrico apresentaram, em testes de laboratório, desempenho mecânico superior ao dos clínqueres contendo C_3S monoclinico, com maior resistência mecânica à compressão nos primeiros 28 dias de cura (CENTURIONE, 1999). Um outro estudo mostrou que o aumento da proporção M_1/M_3 de

C_3S no clínquer aumentou em até 10% a resistência à compressão após 2, 7 e 28 dias de hidratação (STANEK & SULUVSKY, 2002)

Freqüentemente, no clínquer, o C_3S se apresenta sob a forma de cristais tabulares compactos, com seção reta hexagonal. Essa forma é chamada de idiomórfica. Muitas vezes, porém, os cortes transversais apresentam cristais cujos contornos possuem reentrâncias e saliências, sendo essa forma chamada de xenomórfica. Entre os dois extremos, está a forma chamada de subidiomórfica (ABCP, 1984c). A FIGURA 2.8 apresenta um esquema de um cristal tabular de C_3S (MAKI & CHROMY, 1978).

No clínquer, o C_3S pode ainda apresentar inclusões de C_2S ou de cal livre e também de periclásio (ABCP, 1984b).

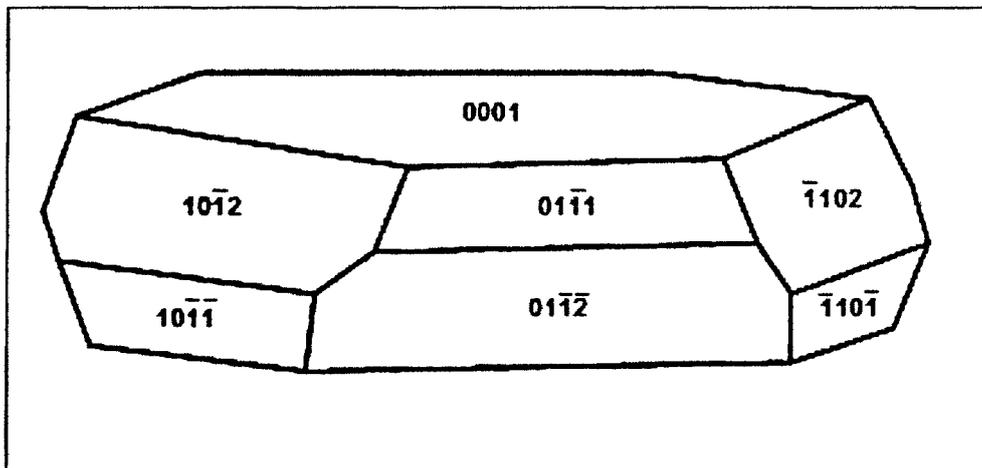


FIGURA 2.8: ESQUEMA DE UM CRISTAL TABULAR DE C_3S (MAKI & CHROMY, 1978).

C₂S – SILICATO DICÁLCICO

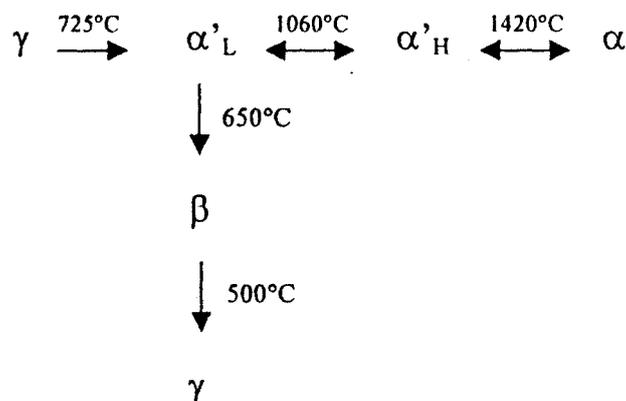
O C₂S constitui a segunda fase mais abundante no clínquer, respondendo por 20 a 40% de sua massa total (TAYLOR, 1997a). Comparado ao C₃S, reage mais lentamente com a água, contribuindo mais para a resistência à compressão do cimento Portland após 28 dias.

Assim como o C₃S, o C₂S apresenta diversas formas alotrópicas. No resfriamento a partir de temperaturas elevadas, a fase de alta temperatura, chamada α-C₂S, sofre algumas transformações para formas alotrópicas similares, α'_H-C₂S e α'_L-C₂S, até a transformação em 620°C para a forma β-C₂S (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998). A transformação da fase β-C₂S para a fase γ-C₂S, estável à temperatura ambiente, ocorre em 500°C. Essa transformação é acompanhada de uma expansão volumétrica de até 12%, o que pode vir a provocar a pulverização do clínquer (ABCP, 1984b).

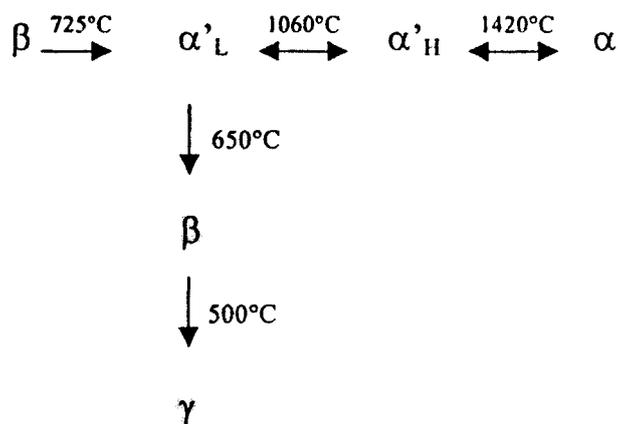
A fase β-C₂S pode ser estabilizada pelo resfriamento rápido do clínquer ou pela formação de solução sólida com um grande número de impurezas na forma de óxidos. O C₂S do clínquer é, na verdade, uma forma impura do β-C₂S, geralmente denominada *belita* (TAYLOR, 1997a). Foi demonstrado (MUMME *et al.*, 1996, *apud* PETERSON, 2003) que essa forma só é obtida no resfriamento não sendo produzida no aquecimento da forma γ.

As transformações sofridas pelo C₂S em função da temperatura são mostradas nas seqüências a seguir.

Partindo da fase γ (GLASSER, 1998):



Partindo da fase β (GLASSER, 1998):



Diferentemente do que ocorre com o C_3S , todos os cinco polimorfos do C_2S possuem suas estruturas cristalinas determinadas. A TABELA 2.5 apresenta informações cristalográficas para o C_2S (PETERSON, 2003).

TABELA 2.5: INFORMAÇÕES CRISTALOGRAFICAS PARA O C_2S (PETERSON, 2003).

Temperatura de transição ($^{\circ}\text{C}$)	Polimorfo	Tipo	Grupo de Espaço	Autor
1425	$\alpha\text{-C}_2\text{S}$	hexagonal	P63/mmc	MUMME <i>et al.</i> , 1996 MUMME <i>et al.</i> , 1995 UDAGAWA <i>et al.</i> , 1977
1160	$\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$	ortorrômbico	Pnma	CATTI <i>et al.</i> , 1984
780-860 (aquecimento do γ)	$\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$	ortorrômbico	Pna2 ₁	ILINETS & BIKBAU, 1990
690 (aquecimento do β)				UDAGAWA <i>et al.</i> , 1979
630-680 (resfriamento do α'_L)	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	monoclínico	P2 ₁ /n	MUMME <i>et al.</i> , 1995 JOST <i>et al.</i> 1977
<500 (resfriamento do β)	$\gamma\text{-C}_2\text{S}$	ortorrômbico	Pbnm	CZAYA <i>et al.</i> , 1971

A morfologia mais freqüente e desejável dos cristais de C_2S no clínquer é a de cristais arredondados que apresentam seções retas bastante regulares (ABCP, 1984b). Muitas vezes, porém, a forma arredondada é substituída por cristais que apresentam reentrâncias e saliências. Esses cristais são chamados de digitados. Existem também cristais que se apresentam com uma morfologia intermediária e são ditos em início de digitação.

C_3A – ALUMINATO TRICÁLCICO

Juntamente com o C_4AF , o C_3A constitui a fase intersticial entre os cristais de C_3S e C_2S do clínquer, sendo responsável por 5 a 10% de sua massa (TAYLOR, 1997a). É geralmente chamado de *aluminato*.

O C_3A reage muito rapidamente com a água, podendo produzir um tempo de pega prematuro se esta reação não for retardada pela adição de gesso (ABCP, 1984b). Juntamente com o C_3S , ele confere ao cimento a resistência inicial aos esforços mecânicos.

Num sistema puro, o C_3A não apresenta polimorfismo (Taylor, 1997a). Sua estrutura é cúbica, com $a=15,263\text{Å}$, e $Z=24$. Porém, a presença de impurezas no sistema pode gerar transformações ortorrômbricas ou monoclinicas.

Quando puro, este composto apresenta 62,3% de CaO e 37,7% de Al_2O_3 , mas frações significativas de Ca e Al podem ser substituídas na rede cristalina, sendo que o total da substituição do óxido correspondente pode atingir 13% para a forma cúbica e 20% para a forma ortorrômbrica (TAYLOR, 1997a).

De uma geral, no clínquer, o C_3A se apresenta sob a forma cúbica ou ortorrômbrica (TAYLOR, 1997a). A forma ortorrômbrica é obtida se suficiente quantidade de álcalis está disponível no sistema e é favorecida pelo rápido resfriamento da carga do forno ou por um alto teor da fase aluminato. A forma cúbica em geral apresenta grãos muito pequenos misturados aos cristais dendríticos da fase ferrítica C_4AF . Quando são formados cristais maiores, estes geralmente são equidimensionais.

O C_3A apresenta uma fusão incongruente em 1542°C (ver FIGURA 2.9), resultando em líquido e CaO (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998).

C₄AF – FERROALUMINATO TETRACÁLCICO

Juntamente com o C₃A, o C₄AF constitui a fase intersticial entre os cristais de alita e belita do clínquer, sendo responsável por 5 a 15% de sua massa (TAYLOR, 1997a). É geralmente chamado de *ferrita*.

Dentre os compostos do clínquer, o C₄AF é o que apresenta a menor reatividade hidráulica, tendo pequena participação na resistência do cimento Portland aos esforços mecânicos (ABCP, 1984b). Sua principal propriedade é a resistência à corrosão química. É ele também o responsável pela coloração acinzentada do clínquer, devido à presença do ferro.

Em sistema contendo apenas CaO, Al₂O₃ e Fe₂O₃ a fase ferrita pode ser preparada com uma composição qualquer dentro da série Ca₂(Al_x,Fe_{1-x})₂O₅, de simetria ortorrômbica, onde $0 < x < 0,7$. A composição C₄AF é apenas o ponto onde $x=0,5$ (TAYLOR, 1997a).

A composição da ferrita no clínquer difere significativamente da composição do C₄AF (46,1% de CaO, 21,0% de Al₂O₃ e 32,9% de Fe₂O₃) (TAYLOR, 1997a). Ela contém aproximadamente 10% de óxidos substituintes e é em geral mais pobre em Fe₂O₃. Uma composição aproximada é dada por Ca₂AlFe_{0,6}Mg_{0,2}Si_{0,15}Ti_{0,05}O₅, que é obtida pela substituição do Fe³⁺ por Mg²⁺ e uma quantidade igual por Si⁴⁺ e Ti⁴⁺.

No clínquer, a ferrita apresenta-se intimamente misturada ao aluminato, sendo que às vezes pode ocorrer o intercrescimento dessas fases (TAYLOR, 1997a).

2.4 DIAGRAMAS DE FASE PARA OS COMPOSTOS DO CLÍNQUER

Alguns diagramas de equilíbrio de fases são muito importantes no estudo do clínquer do cimento Portland. São diagramas de sistemas envolvendo os principais compostos químicos necessários à confecção do clínquer: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Esses diagramas são apresentados e discutidos a seguir.

DIAGRAMA BINÁRIO CaO-SiO_2

A FIGURA 2.9 apresenta o diagrama binário CaO-SiO_2 onde foram omitidos alguns polimorfos das fases presentes para fins de clareza (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998; LEVIN *et al.*, 1964).

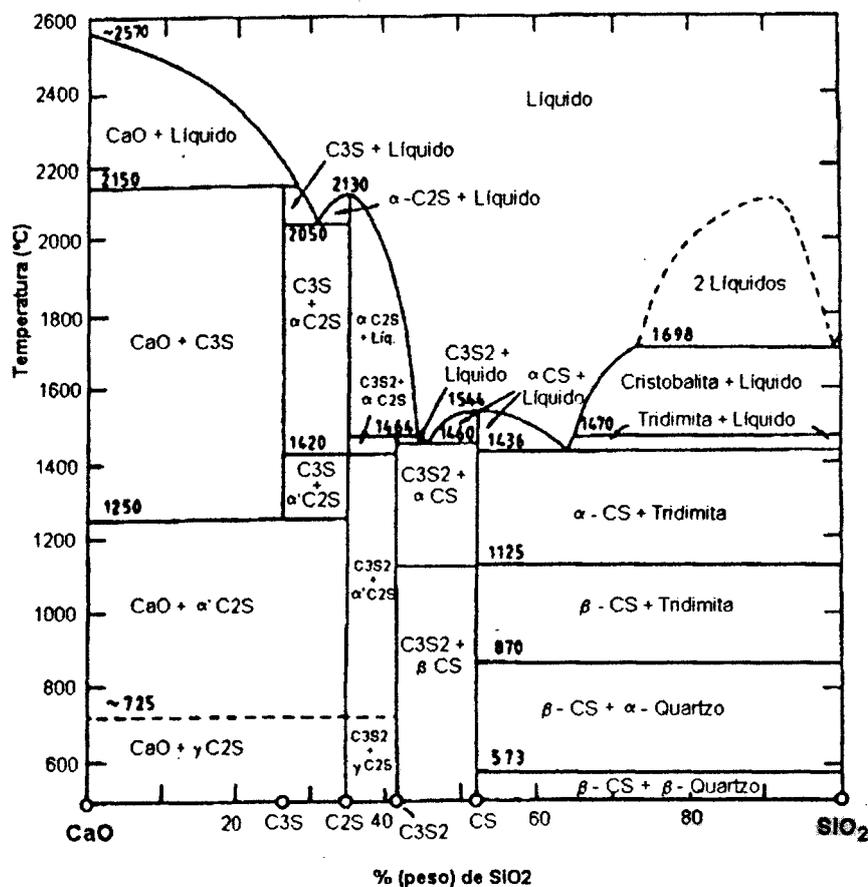


FIGURA 2.9: DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA CaO-SiO_2 (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998).

O CaO apresenta um único polimorfo, com estrutura cúbica e ponto de fusão 2570°C, ao passo que o SiO₂ exibe uma série de transformações: quartzo-β, quartzo-α, tridimita e cristobalita; apresentando ponto de fusão em 1698°C (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998).

A nomenclatura α e β para os polimorfos do quartzo não é um consenso na literatura, sendo mais recomendado utilizar os termos *de alta temperatura* ou *de baixa temperatura* quando couber (HLAVAC, 1983).

O sistema CaO-SiO₂ possui quatro compostos binários: CaO·SiO₂, 3CaO·2SiO₂, 2CaO·SiO₂ e 3CaO·SiO₂, que na nomenclatura dos compostos do cimento são tratados por CS, C₃S₂, C₂S e C₃S respectivamente (TAYLOR, 1997c).

O CS apresenta três polimorfos (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998). A forma de alta temperatura α-CS, chamada pseudowollastinita, ocorre raramente na natureza enquanto os β-polimorfos, parawollastinita e wollastinita, são relativamente comuns. O composto CS apresenta um campo de fase primária, com fusão congruente a 1544°C. A transição entre as formas β e α acontece em 1125°C.

O C₃S₂, chamado rankinita, apresenta fusão incongruente em 1464°C. Dentre os compostos binários do diagrama CaO-SiO₂, é o único composto que não apresenta polimorfismo (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998).

As fases CS e C₃S₂ não possuem propriedades hidráulicas apreciáveis e tampouco são encontradas no cimento Portland (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998).

As fases C₃S e C₂S, principais constituintes do cimento Portland, já foram discutidas na seção anterior. Vale acrescentar que a forma β-C₂S do clínquer não se encontra em equilíbrio sob condições atmosféricas normais num sistema puro (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998). Portanto, essa forma não é apresentada no diagrama CaO-SiO₂. Porém, a presença de impurezas permite sua estabilização, como dito anteriormente.

As reações invariantes que ocorrem no sistema binário CaO-SiO₂ estão listadas a seguir, assim como as transformações polimórficas do SiO₂ (RACT, 2001).

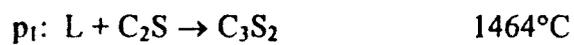
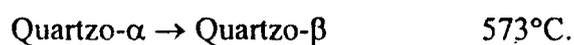
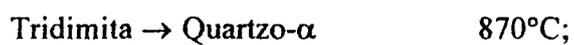
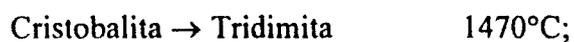
Reações Peritéticas:Reações Eutéticas:Reação Monotética:Transformações Alotrópicas do SiO₂:

DIAGRAMA BINÁRIO $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$

A FIGURA 2.10 apresenta o diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998; LEVIN *et al.*, 1964).

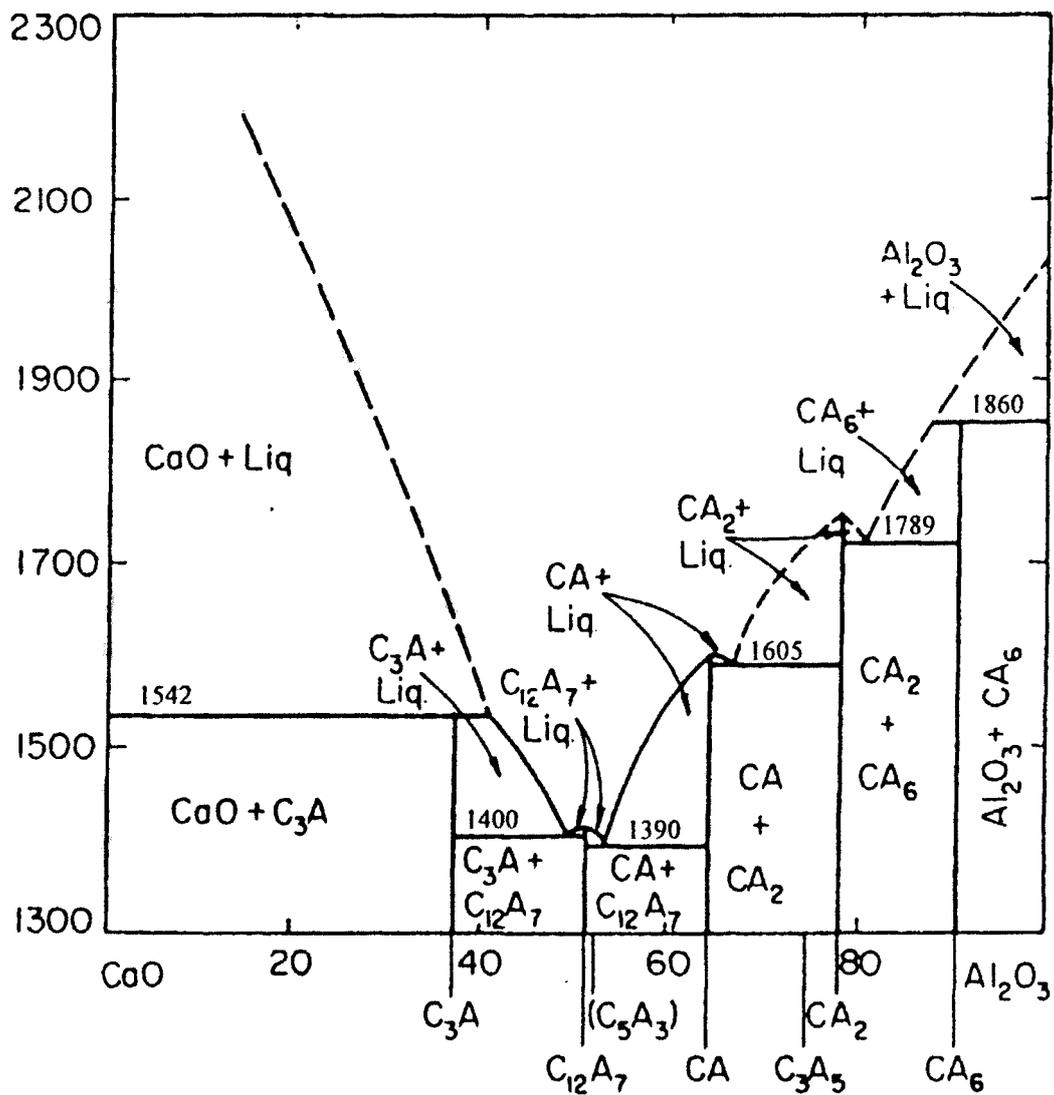


FIGURA 2.10: DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998; LEVIN *et al.*, 1964).

O CaO puro funde em 2570°C, como já mencionado anteriormente. Quando Al_2O_3 é acrescentado ao CaO, ocorre um evidente abaixamento do ponto de fusão do sistema, como pode ser visto na FIGURA 2.10. Esta propriedade é muito importante para a fabricação do cimento Portland sob o ponto de vista econômico, resultando em menores temperaturas de formação da fase líquida e conseqüentemente menores temperaturas de queima da matéria prima (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998).

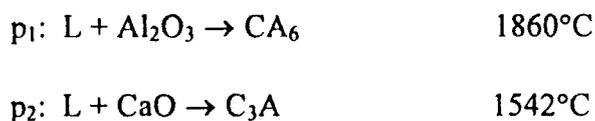
O sistema CaO- Al_2O_3 apresenta cinco compostos binários estáveis: $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}.2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}.6\text{Al}_2\text{O}_3$, tratados por C_3A , CA, C_{12}A_7 , CA_2 e CA_6 respectivamente (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998).

Todas as fases binárias desse sistema apresentam fusão incongruente, exceto o C_{12}A_7 . Por outro lado, todas as fases, exceto o CA_6 , apresentam propriedades hidráulicas. (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998)

No cimento Portland comum apenas o composto C_3A é importante, ao passo que para os cimentos com alto teor de alumina são importantes as fases CA e C_{12}A_7 , podendo ainda existir as fases CA_2 e CA_6 e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. (TAYLOR, 1997b)

As reações invariantes que ocorrem no sistema binário CaO- Al_2O_3 estão listadas a seguir (RACT, 2001):

Reações Peritéticas:



Reações Eutéticas:

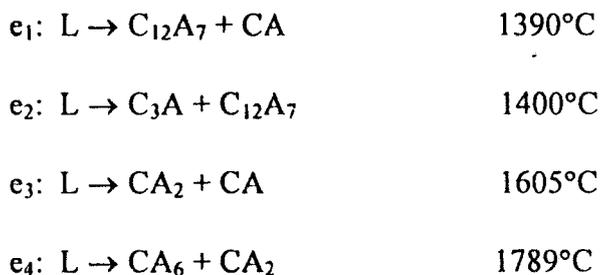


DIAGRAMA BINÁRIO $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$

A FIGURA 2.11 apresenta a porção rica em ferro do diagrama binário $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ (LEVIN *et al.*, 1964).

Este sistema apresenta 3 fases binárias: $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, tratadas por C_2F , CF e CF_2 respectivamente (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998).

O composto C_2F é o único composto binário nesse sistema que apresenta fusão congruente. O composto CF funde-se de maneira incongruente em 1216°C resultando em líquido e C_2F . O composto CF_2 apresenta fusão incongruente em 1226°C resultando em líquido e hematita (solução sólida) e quando resfriado, decompõe-se em CF e hematita em 1155°C .

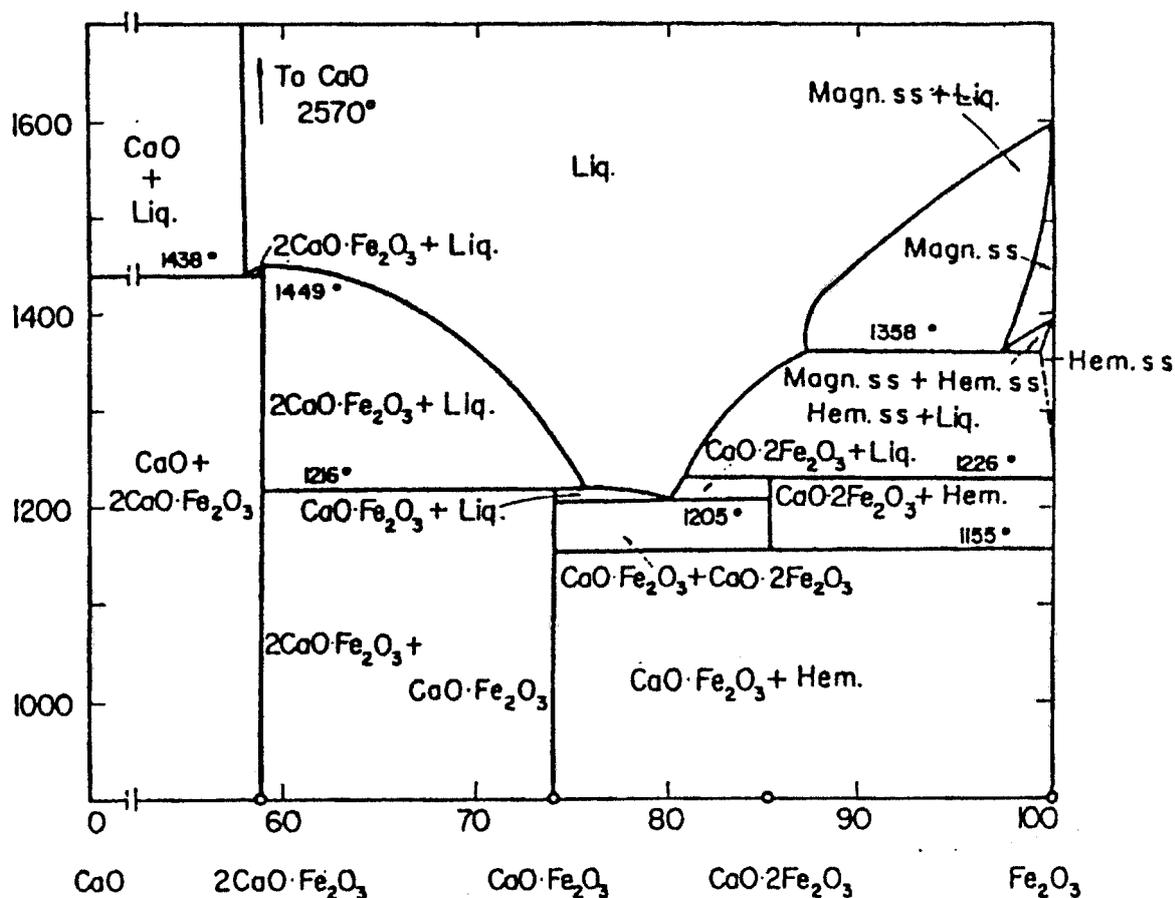


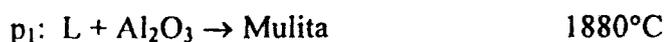
FIGURA 2.11: DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ (LEVIN *et al.*, 1964).

DIAGRAMA BINÁRIO $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

A FIGURA 2.12 apresenta o diagrama de fases para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998). Esse sistema apresenta apenas um único composto binário, $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ou mulita, como pode ser observado. Tal composto não é encontrado no cimento Portland, mas alumino-silicatos hidratados são constituintes essenciais das argilas, utilizadas como matéria prima na indústria cimenteira (ESPINOSA, 1998).

As reações invariantes que ocorrem nesse sistema são descritas a seguir (RACT, 2001). As transformações alotrópicas do SiO_2 já foram listadas anteriormente, quando foi apresentado o diagrama CaO-SiO_2 .

Reação Peritética:



Reação Eutética:

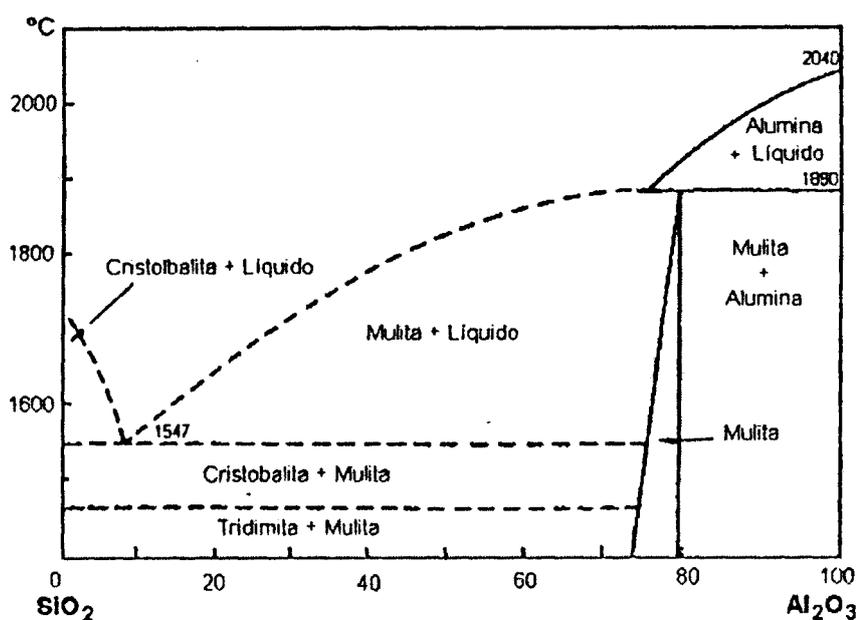


FIGURA 2.12: DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (TAYLOR, 1997a).

DIAGRAMA TERNÁRIO CaO-SiO₂-Al₂O₃

A FIGURA 2.13 apresenta o diagrama de equilíbrio de fases do sistema ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃ (LEVIN *et al.*, 1964) onde está indicada com um círculo a região de composição do cimento Portland.

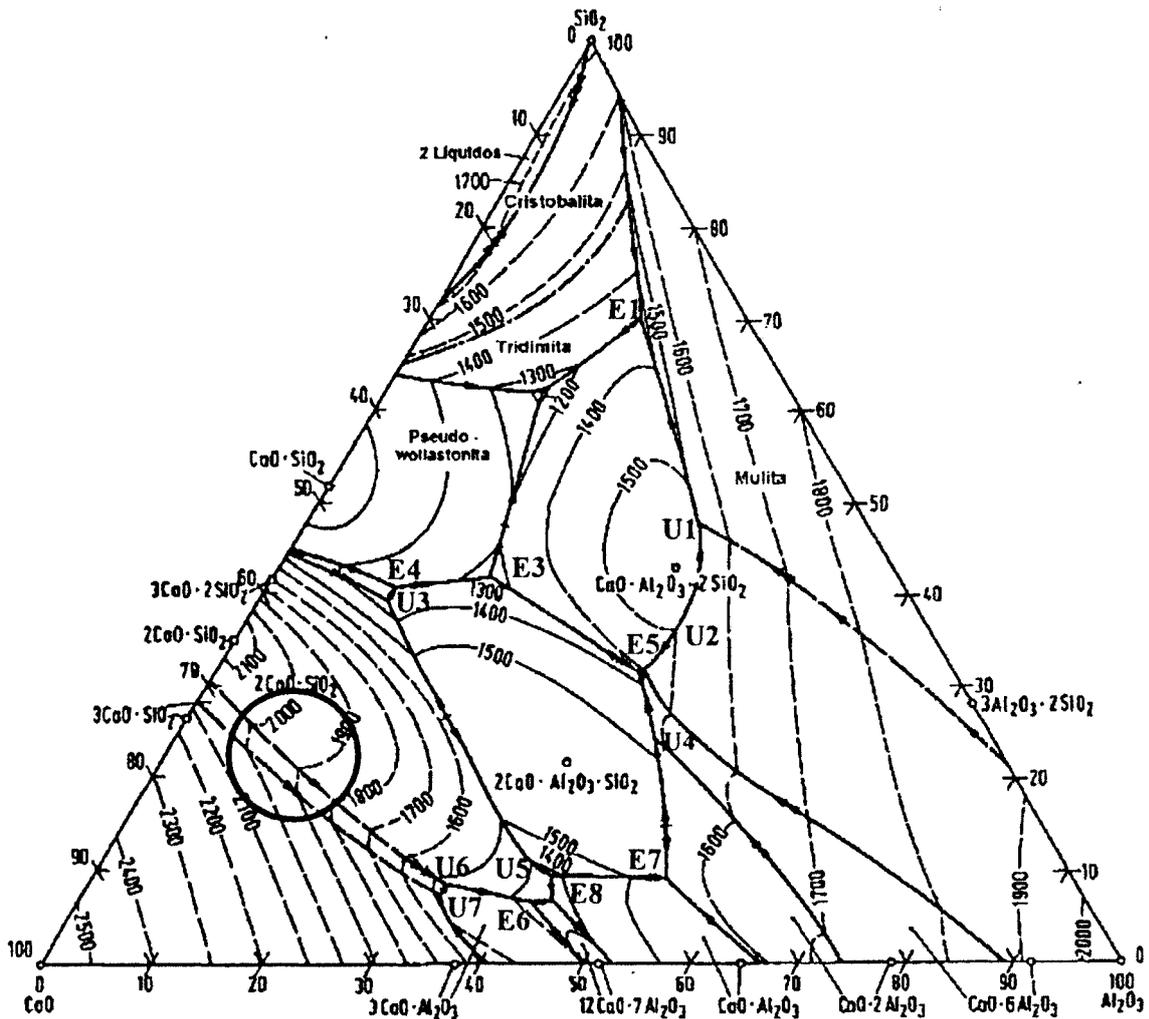


FIGURA 2.13: DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA CaO-SiO₂-Al₂O₃ ONDE ESTÁ INDICADA A REGIÃO DE COMPOSIÇÃO DO CIMENTO PORTLAND (LEVIN *et al.*, 1964).

O sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ foi o primeiro sistema de óxidos ternário a ser determinado e os métodos desenvolvidos pelos autores foram posteriormente adotados com sucesso para outros sistemas contendo óxidos (BLEZARD, 1998a). O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Geofísica do Instituto Carnegie de Washington e publicado por Rankin e Wright em 1915: "The Ternary System CaO-Al₂O₃-SiO₂", cuja referência é dada por *Am. J. Sci.* 39, 1, 1915 (BLEZARD, 1998a).

As reações univariantes e invariantes do sistema são listadas a seguir (RACT, 2001):

Reações Univariantes:

Calhas eutélicas

e ₁ E ₁ : L → Cristobalita + Mulita	(1670-1345)°C
e ₂ E ₂ : L → CS + Tridimita	(1436-1170)°C
e ₃ E ₄ : L → C ₃ S ₂ + CS	(1460-1310)°C
e ₄ U ₆ : L → C ₃ S + C ₂ S	(2050-1455)°C
e ₅ E ₈ : L → C ₁₂ A ₇ + CA	(1392-1335)°C
e ₆ E ₆ : L → C ₃ A + C ₁₂ A ₇	(1400-1335)°C
e ₇ U ₄ : L → CA ₆ + CA ₂	(1789-1475)°C
e ₈ E ₇ : L → CA + CA ₂	(1605-1500)°C

Calhas peritéticas

p ₁ U ₁ : L + Al ₂ O ₃ → Mulita	(1670-1345)°C
p ₂ U ₃ : L + C ₂ S → C ₃ S ₂	(1436-1170)°C
p ₃ U ₇ : L + CaO → C ₃ S	(1460-1310)°C
p ₃ U ₇ : L + CaO → C ₃ A	(2050-1455)°C
p ₄ U ₂ : L + Al ₂ O ₃ → CA ₆	(1392-1335)°C

Reações Invariantes:

Intermediárias

U ₁ : L + Al ₂ O ₃ → Mulita + CAS ₂	1512°C
U ₂ : L + Al ₂ O ₃ → CAS ₂ + CA ₆	1495°C
U ₃ : L + C ₂ S → C ₃ S ₂ + C ₂ AS	1315°C
U ₄ : L + CA ₂ → C ₂ AS + CA ₆	1475°C
U ₅ : L + C ₂ AS → CA + C ₂ S	1380°C
U ₆ : L + C ₃ S → C ₂ S + C ₃ A	1455°C
U ₇ : L + CaO → C ₃ S + C ₃ A	1470°C

Eutélicas

E ₁ : L → Mulita + Tridimita + CAS ₂	1345°C
E ₂ : L → CS + Tridimita + CAS ₂	1170°C
E ₃ : L → CS + C ₂ AS + CAS ₂	1265°C
E ₄ : L → C ₃ S ₂ + CS + C ₂ AS	1310°C
E ₅ : L → CAS ₂ + C ₂ AS + CA ₆	1380°C
E ₆ : L → C ₂ S + C ₃ A + C ₁₂ A ₇	1335°C
E ₇ : L → CA + CA ₂ + C ₂ AS	1500°C
E ₈ : L → C ₂ S + CA + C ₁₂ A ₇	1335°C

A FIGURA 2.14 apresenta as linhas de Alkemade do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, as calhas das reações univariantes, assim como três pontos distintos de composição X, Y e Z que serão discutidos à frente.

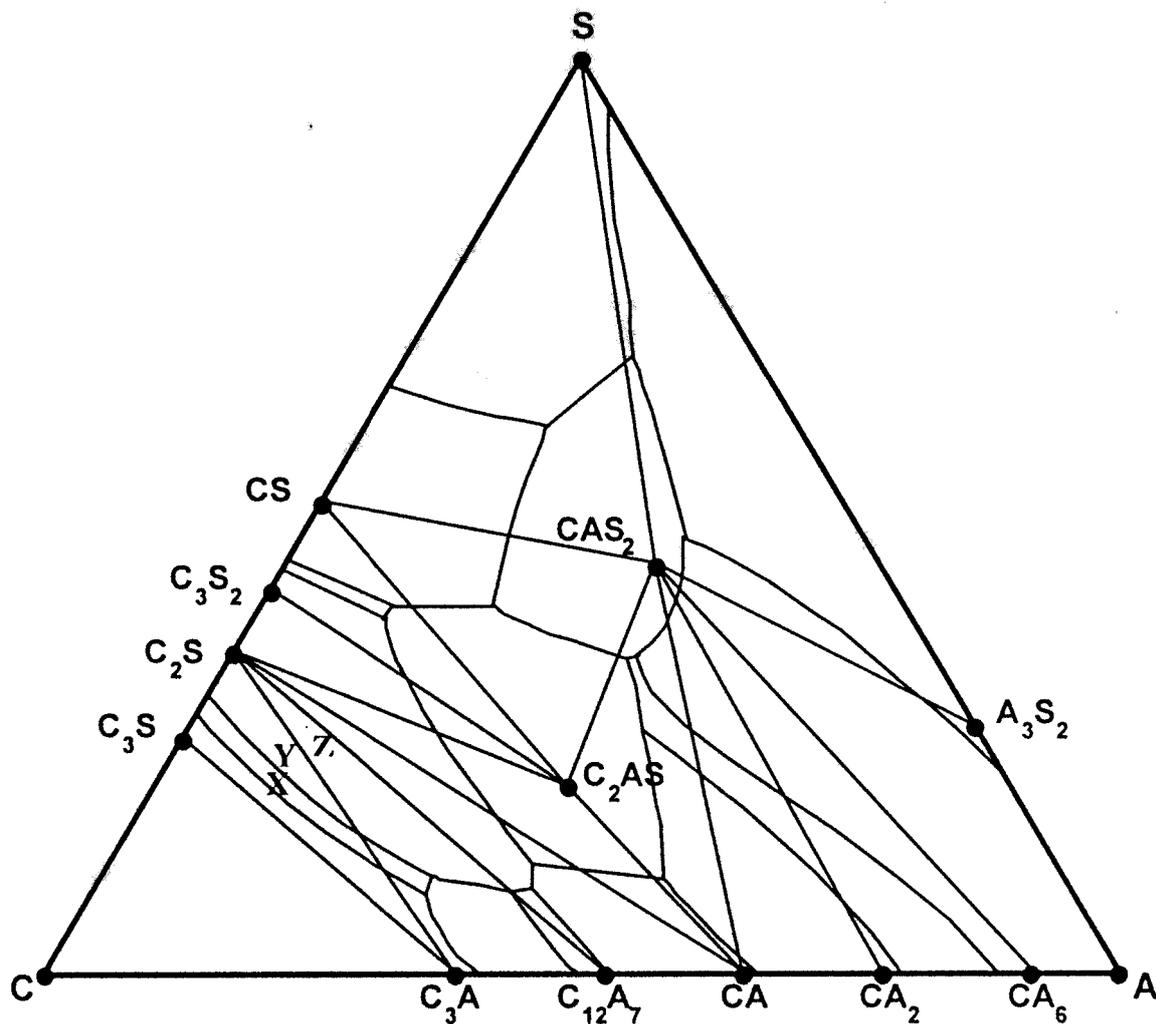


FIGURA 2.14: DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ONDE ESTÃO INDICADAS AS LINHAS DE ALKEMADE, AS CALHAS DAS REAÇÕES UNIVARIANTES E TRÊS PONTOS DE COMPOSIÇÃO X, Y, Z (ADAPTADO DE LEVIN *et al.*, 1964).

Ao se analisar o diagrama ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃, percebe-se que dentro da região de composição do cimento Portland, em temperaturas próximas à temperatura de clinquerização (aqui considerada 1500°C), as misturas dos três componentes apresentam uma fase líquida e uma ou duas fases sólidas, dependendo da composição da mistura. As seqüências de transformações, sofridas pelas misturas em condição de equilíbrio, podem ser determinadas a partir do digrama.

Como exemplo, serão abordadas as três misturas X, Y e Z, indicadas na FIGURA 2.14, cujas composições são as seguintes (RACT, 2001):

Mistura X:	69,8% de CaO	20,5% de SiO ₂	10% de Al ₂ O ₃ ;
Mistura Y:	68% de CaO	22% de SiO ₂	10% de Al ₂ O ₃ ;
Mistura Z:	63% de CaO	22% de SiO ₂	15% de Al ₂ O ₃ ;

Mistura X (RACT, 2001):

A mistura de composição X apresenta na temperatura de 1500°C uma fase líquida e uma fase sólida, o C₃S. A partir da *liquidus*, pode-se notar que a cristalização primária ocorre para a fase C₃S, uma vez que o ponto X se localiza entre as calhas e₄U₆-p₃U₇. Ao se traçar uma *tie-line*, para a temperatura de 1500°C (dada pela união do ponto de composição estequiométrica C₃S, passando pela composição X e chegando a isoterma de 1500°C), obtém-se a composição do líquido nessa temperatura. À medida que o resfriamento prossegue, a precipitação da fase C₃S continua e a composição do líquido evolui segundo a *tie-line*, sempre se observando seu cruzamento com a isoterma referente à temperatura em questão. A uma certa temperatura, a *tie-line* atinge a calha eutética U₇U₆ onde então se inicia a reação eutética L → C₃A + C₃S e portanto ocorre a precipitação da fase C₃A. O líquido tem sua composição dada pela calha e vai empobrecendo em SiO₂ até que se atinja a temperatura de 1455°C referente à reação invariante U₆: L + C₃S → C₂S + C₃A. Como pode ser observado na FIGURA 2.14, a composição X cai no triângulo de Alkemade C₃S-C₂S-C₃A, o que determina que X passa ao longo do resfriamento pela reação invariante U₆ e tem todo o líquido consumido ao final da reação antes que todo o C₃S seja consumido, resultando em uma estrutura sólida que contém as três fases C₃S, C₂S e C₃A. (RACT, 2001)

Mistura Y (RACT, 2001):

A mistura de composição Y, por sua vez, apresenta a 1500°C uma fase líquida e duas fases sólidas, o C₃S e o C₂S, já que cai aproximadamente sobre a linha *liquidus* que contém a reação eutética e₄U₆: $L \rightarrow C_3S + C_2S$. Assim, não há cristalização primária de nenhuma fase, iniciando-se diretamente a formação dos dois compostos a partir do líquido. A composição do líquido é dada pelo cruzamento da isoterma de 1500°C com a calha eutética e₄U₆ e vai se modificando ao longo da calha, segundo as isotermas correspondentes às temperaturas de resfriamento. Portanto, com o decréscimo da temperatura, o líquido remanescente vai enriquecendo seu teor de Al₂O₃ e empobrecendo seu teor de SiO₂. Como a composição Y também pertence ao triângulo de Alkemade C₃S-C₂S-C₃A, ao se atingir a temperatura de 1455°C, o sistema sofrerá a reação invariante U₆: $L + C_3S \rightarrow C_2S + C_3A$, sendo todo o líquido e uma parte do C₃S consumidos, restando ao final da reação novamente as fases C₃S, C₂S e C₃A.

Mistura Z (RACT, 2001):

A mistura de composição Z cai no campo de cristalização primária da fase sólida C₂S. Contudo à temperatura de clinquerização (1500°C), Z já apresenta duas fases sólidas, provenientes da reação eutética que ocorre na calha e₄U₆: $L \rightarrow C_3S + C_2S$. Similarmente à composição Y, as composições do líquido podem ser obtidas seguindo o resfriamento até que o sistema atinja a temperatura da reação invariante U₆: $L + C_3S \rightarrow C_2S + C_3A$, 1455°C. A reação ocorre com o consumo de todo o C₃S. A partir daí, a composição do líquido segue a calha eutética U₆E₆: $L \rightarrow C_2S + C_3A$, com o empobrecimento do líquido em CaO até que o sistema atinja a temperatura final da calha, de 1355°C, onde ocorre a reação invariante eutética ternária E₆: $L \rightarrow C_2S + C_3A + C_{12}A_7$. Ao final da reação, todo o líquido terá sido consumido e a estrutura final contém as fases C₂S, C₃A e C₁₂A₇. Isto pode ser observado na FIGURA 2.14, onde se nota que a composição da mistura Z cai no interior do triângulo de composições C₂S-C₃A-C₁₂A₇.

2.5 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO C_3S

Como já foi dito anteriormente, o C_3S apresenta um limite de estabilidade em 1250°C sendo que abaixo dessa temperatura se decompõe em C_2S e CaO .

Mohan e Glasser estudaram a decomposição do C_3S em uma série de três artigos publicados em 1977 (MOHAN & GLASSER, 1977a, 1977b, 1977c). Amostras de C_3S puro e também dopado foram submetidas a tratamentos isotérmicos, entre 1025°C e 1210°C , permitindo a construção do diagrama TTT (Tempo-Temperatura-Transformação) para sua decomposição. A decomposição foi medida de maneira indireta, através da determinação da concentração de cal livre nas amostras. A FIGURA 2.15 apresenta o diagrama TTT obtido pelos autores (MOHAN & GLASSER, 1977a).

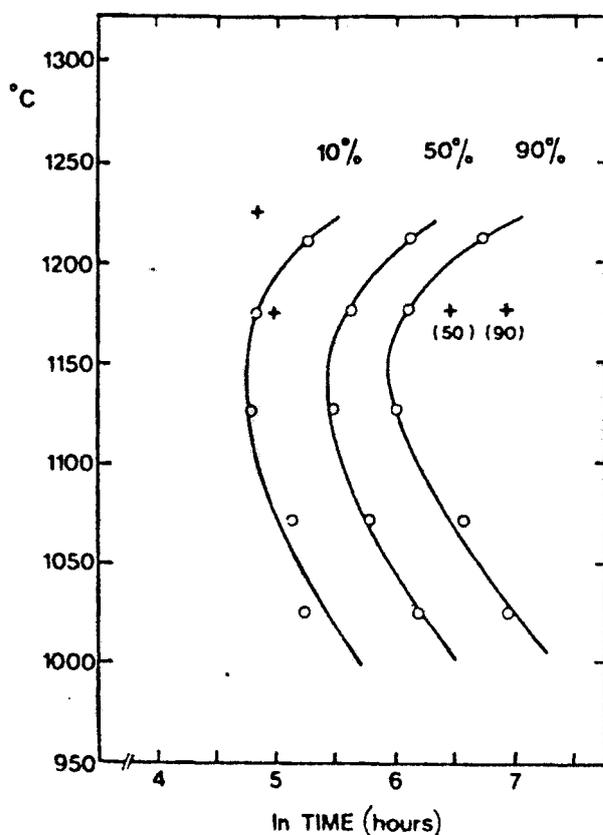


FIGURA 2.15: DIAGRAMA TTT PARA A DECOMPOSIÇÃO DO C_3S (MOHAN & GLASSER, 1977a).

Foi observado que a máxima velocidade de decomposição do C_3S num sistema puro ocorre em 1175°C (MOHAN & GLASSER, 1977a).

Também foi realizado um estudo da cinética da decomposição do C_3S , baseado na equação de Avrami (AVRAMI, 1939). Segundo o modelo de Avrami para transformações de fase, a fração volumétrica $\zeta(t)$ de uma fase em transformação evolui no tempo como:

$$\zeta(t) = 1 - \exp[-kt^n],$$

onde k é uma constante e n indica o mecanismo de nucleação. Para nucleação em três dimensões $3 \leq n \leq 4$ e em duas dimensões $2 \leq n \leq 3$ (MOHAN & GLASSER, 1977a).

Mohan e Glasser obtiveram o valor $n=2,59$ para a temperatura de 1175°C , com a interpretação subsequente de que a nucleação dos produtos de decomposição, C_2S e CaO livre, ocorre na superfície dos grãos de C_3S (MOHAN & GLASSER, 1977a). A FIGURA 2.16 apresenta a determinação gráfica do parâmetro n , realizada pelos autores, a partir dos dados apresentados na FIGURA 2.15.

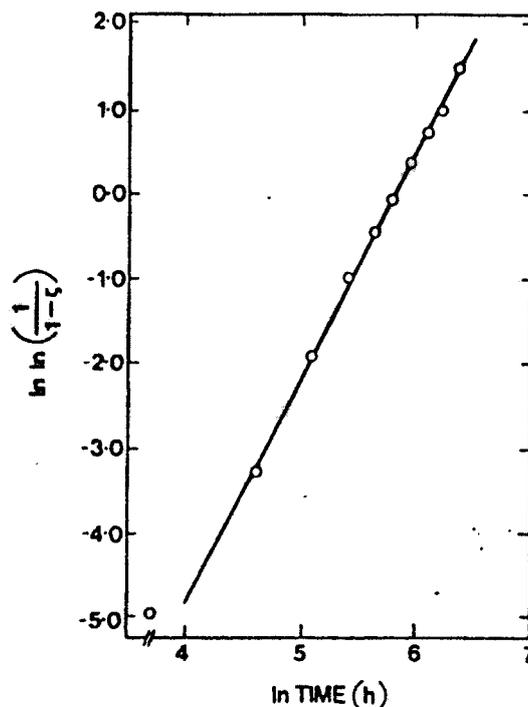


FIGURA 2.16: DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO n DA EQUAÇÃO DE AVRAMI (MOHAN & GLASSER, 1977a).

A presença de impurezas, Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 ou Na_2O , na forma de soluções sólidas, não altera a temperatura de velocidade máxima de decomposição, porém pode interferir na magnitude desta velocidade. Foi observado que o Al_2O_3 praticamente não atua sobre a velocidade de decomposição; o MgO tem um efeito estabilizador do C_3S , diminuindo a velocidade de decomposição; o Fe_2O_3 acelera a decomposição ao passo que o Na_2O a retarda ligeiramente (MOHAN & GLASSER, 1977b).

A construção de diagramas TTT pressupõe o tratamento isotérmico das amostras. Porém, no clínquer, a decomposição do C_3S em CaO livre e C_2S ocorre durante o processo de resfriamento. Desta forma, o diagrama TTT não descreve a real situação da transformação.

Barros e co-autores estudaram a decomposição do C_3S sob condições de resfriamento contínuo (BARROS *et al.*, 1999). Neste estudo, amostras de C_3S puro foram aquecidas a 1300°C , submetidas à taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Após permanecerem 18 minutos a 1300°C , as amostras foram submetidas à condição de resfriamento contínuo onde foram utilizadas diferentes taxas de resfriamento: $10^\circ\text{C}/\text{min}$, $8^\circ\text{C}/\text{min}$, $6^\circ\text{C}/\text{min}$, $4^\circ\text{C}/\text{min}$, $2^\circ\text{C}/\text{min}$, $1^\circ\text{C}/\text{min}$ e $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. Para cada taxa de resfriamento, amostras foram retiradas do forno em temperaturas pré-definidas (1200°C , 1150°C , 1010°C , 940°C e 870°C) sendo imediatamente temperadas em álcool etílico P.A e acondicionadas em dessecadores mantidos sob vácuo.

Posteriormente, as amostras foram analisadas para se determinar o teor de CaO livre, decorrente da decomposição do C_3S . A partir dos resultados obtidos, os autores construíram o diagrama CCT (*Continuous Cooling Transformation*) para a decomposição do C_3S puro.

A FIGURA 2.17 apresenta o diagrama CCT obtido por Barros e co-autores. Nele são mostradas as curvas para 20%, 30%, 50%, 70%, 80% e 90% de decomposição do C_3S , construídas a partir dos resultados obtidos pela metodologia descrita acima. Além dessas, é mostrada também a curva para 0% de decomposição, obtida a partir de resultados observados em ensaios de DTA, onde foi observado que para taxas de resfriamento superiores a $20^\circ\text{C}/\text{min}$ não ocorre a decomposição do C_3S (BARROS *et al.*, 1999).

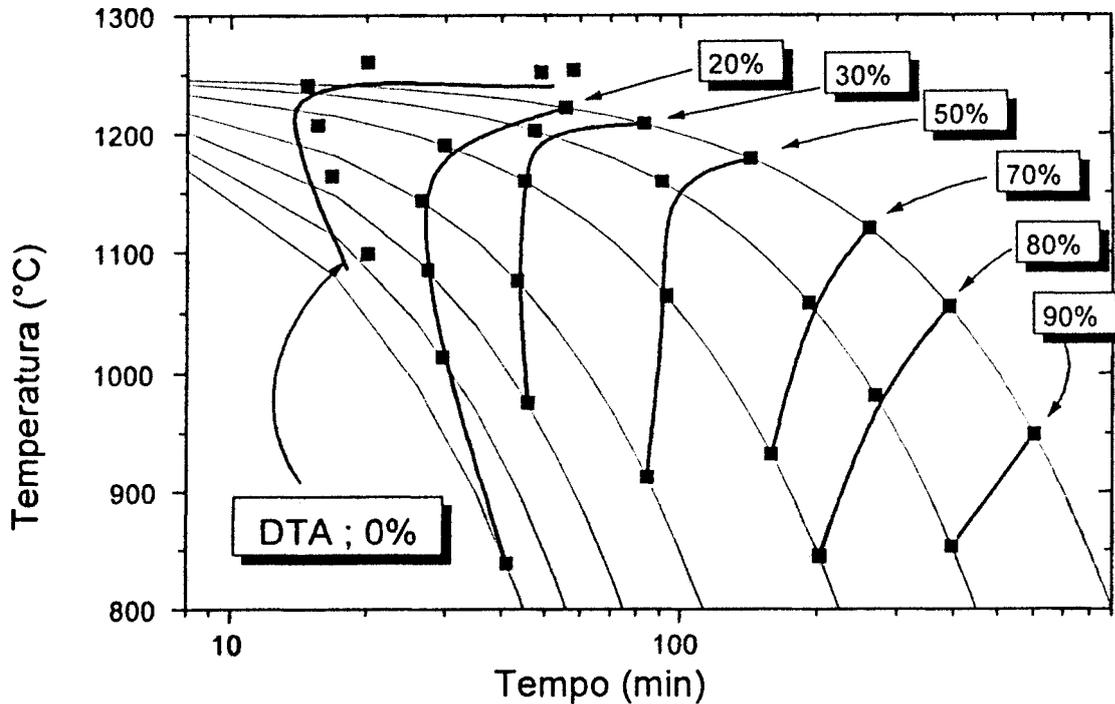


FIGURA 2.17: DIAGRAMA CCT PARA A DECOMPOSIÇÃO DO C_3S PURO (BARROS *et al.*, 1999).

A partir do diagrama CCT apresentado acima, pode-se notar que a taxa de decomposição do C_3S submetido à condição de resfriamento contínuo é bem maior do que a indicada no diagrama TTT de Mohan e Glasser. Por exemplo: a partir da FIGURA 2.15, percebe-se que, para as amostras tratadas isotermicamente a 1175°C , Mohan e Glasser observaram 50% de decomposição do C_3S após um tempo superior a 200 horas de tratamento térmico, enquanto que, para as amostras submetidas à condição de resfriamento contínuo com a taxa de $4^\circ\text{C}/\text{min}$, a FIGURA 2.17 indica que Barros e co-autores observaram os mesmos 50% de decomposição após o tempo de aproximadamente 90 minutos.

A hipótese dos autores para explicar a maior decomposição do C_3S nos experimentos de resfriamento contínuo, comparada à decomposição nos experimentos com tratamento isotérmico, é a apresentada a seguir.

Nos experimentos de Mohan e Glasser as amostras de C_3S foram mantidas em temperaturas entre $1025^{\circ}C$ e $1210^{\circ}C$ (menores que a temperatura de $1250^{\circ}C$, associada à decomposição do C_3S em condições de equilíbrio). Isto significa que a energia térmica disponível no sistema era pequena, dificultando a nucleação dos primeiros grãos de CaO e C_2S na superfície dos cristais de C_3S . Nos experimentos de Barros e co-autores, as amostras foram aquecidas até a temperatura de $1300^{\circ}C$ (superior à temperatura de $1250^{\circ}C$, associada à decomposição do C_3S em condições de equilíbrio), de maneira a fornecer ao sistema mais energia térmica para a ativação da reação de decomposição, favorecendo então a cinética de nucleação (BARROS *et al.*, 1999).

2.6 INCORPORAÇÃO DE IMPUREZAS PELO CLÍNQUER

Devido à própria natureza do processo de fabricação do clínquer, onde é utilizada matéria prima natural, além de combustíveis processados, o produto final apresenta diversos elementos químicos, além dos principais Ca, Si, Al, Fe e O. A tecnologia de co-processamento de resíduos, que será abordada mais à frente, é também uma importante responsável pela presença de outros elementos químicos no clínquer, além dos principais.

De acordo com as concentrações no clínquer, os elementos químicos podem ser classificados em elementos principais, secundários, menores e traços (BRATTY, 1995). Principais são aqueles presentes em concentrações maiores que 5%: Ca, Si, Al, Fe, O, e também C e N dada à grande abundância nas matérias primas e na atmosfera do planeta. Secundários são aqueles com concentrações entre 1 e 5%, como Na, o K, o Mg e o S. Menores são aqueles que apresentam concentração abaixo de 1% e traços são aqueles com concentração menor que 100 ppm.

Os diversos elementos químicos presentes na carga do forno distribuem-se por todas as fases do clínquer, mas integram preferencialmente (SERCLERAT *et al.*, 1997) as fases intersticiais C_3A e C_4AF , que se fundem durante o processamento. A integração de elementos estranhos às fases do clínquer se dá através da formação de soluções sólidas, sendo que existe um limite para esse processo chamado limite de solução.

O limite de solução corresponde ao percentual máximo de átomos estranhos que podem ser incorporados em uma determinada fase (SERCLERAT *et al.*, 1997). A solubilidade de uma certa espécie atômica em uma rede cristalina depende essencialmente de dois tipos de deformação que os átomos pertencentes a essa espécie podem causar na rede cristalina em questão. A primeira deformação está relacionada à dimensão do raio iônico da impureza. A inserção de um elemento estranho à rede original provoca uma deformação geométrica nessa rede, modificando a malha cristalina. A regra empírica de Fermi indica que somente ocorrerá a substituição de um elemento original da rede por um elemento estranho se a diferença entre seus raios iônicos não exceda a 15% do valor do raio iônico do átomo menor (SERCLERAT *et al.*, 1997).

A segunda deformação diz respeito a alterações em propriedades químicas locais na região da incorporação do átomo estranho como o comprimento das ligações. Essa deformação pode ser avaliada através do parâmetro potencial iônico, definido como Z^2/R , onde Z é a valência do elemento em questão e R é o seu raio iônico (SERCLERAT *et al.*, 1997).

A TABELA 2.6 apresenta raios e potenciais iônicos para alguns elementos químicos (SERCLERAT *et al.*, 1997).

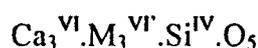
TABELA 2.6: RAIOS E POTENCIAL IÔNICO DE ALGUNS ELEMENTOS QUÍMICOS (SERCLERAT *et al.*, 1997).

Íons	Raio Iônico (Å)	Z^2/R
Al ³⁺	0,57	18
As ³⁺	0,59	15,3
As ⁵⁺	0,47	53
B ³⁺	0,20	45
Ba ²⁺	1,43	3
Ca ²⁺	1,06	4
Cr ²⁺	0,83	4,8
Cr ³⁺	0,54	16,7
Cr ⁶⁺	0,35	69
Fe ²⁺	0,82	5,3
Fe ³⁺	0,67	14
K ⁺	1,33	0,8
Mg ²⁺	0,78	6,1
Mn ²⁺	0,91	5
Mn ⁴⁺	0,52	26,7
Mn ⁶⁺	0,46	78,3
Na ⁺	0,98	1
Ni ²⁺	0,71	5,6
P ⁵⁺	0,35	73
Si ⁴⁺	0,39	39
Sr ²⁺	1,27	3,5
V ⁵⁺	0,40	42
Zn ²⁺	0,75	5,3

A seguir, será discutida a incorporação de impurezas em cada uma das quatro fases principais constituintes do clínquer do cimento Portland.

C₃S:

As distintas formas alotrópicas do C₃S apresentam estruturas cristalinas parecidas, baseadas em arranjos constituídos por tetraedros de SiO₄⁴⁺, pontes de O₂⁻ e cátions Ca²⁺ em sítios octaédricos. Existem nessas formas três sítios intersticiais octaédricos desocupados (SERCLERAT *et al.*, 1997). Uma formulação cristaloquímica foi proposta para o C₃S (WOERMANN *et al.*, 1979 *apud* SERCLERAT *et al.*, 1997) e é dada por:

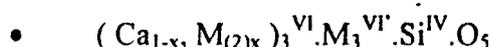


onde os índices indicam

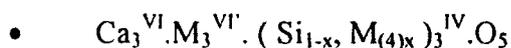
- IV = sítio tetraédrico,
- VI = sítio octaédrico,
- VI' = sítio intersticial vago,
- = sítio vago.

Segundo esse formalismo, as diferentes possibilidades de incorporação de impurezas pelo C₃S, representadas por M_(Z), onde Z é a valência, podem ser descritas conforme as relações apresentadas a seguir (SERCLERAT *et al.*, 1997).

Substituição de um elemento da rede por um elemento de valência idêntica:



Esse tipo de substituição é relatado na literatura para casos de impurezas Sr²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺ e Ba²⁺.



Este tipo de substituição é relatado na literatura para casos de impurezas Mn⁴⁺, Ti⁴⁺ e Cr⁴⁺.

Substituição de um elemento da rede por um elemento de valência inferior:

Nesse tipo de substituição, a eletroneutralidade da rede cristalina é restabelecida pelo surgimento de lacunas de oxigênio ou pela inserção de cátions nos sítios intersticiais.

- $(Ca_{1-x}, M_{(1)x})_3^{VI}.M_3^{VI}.Si^{IV}.(O_{1-x/10}, M_{(1)x/10})_5$
- $(Ca_{1-x/6}, M_{(1)x/6})_3^{VI}.M_{(1)x/6}^{VI}.Si^{IV}.O_5$
- $Ca_3^{VI}.(M_{(1)x/4})_3^{VI}.(Si_{1-x}, M_{(1)x/4})_3^{IV}.O_5$

Essas três formas distintas de substituição descrevem os diferentes mecanismos de incorporação dos íons Na^+ e K^+ .

- $Ca_3^{VI}.(M_{(3)x/12})_3^{VI}.(Si_{1-3x/4}, M_{(3)3x/4})^{IV}.O_5$

Essa forma de substituição é relatada para a incorporação dos íons La^{3+} e Cr^{3+} .

Substituição de um elemento da rede por um elemento de valência superior

Neste tipo de substituição, a eletroneutralidade da rede cristalina é restabelecida pelo surgimento de lacunas de cálcio na estrutura. Estas lacunas são representadas pelo símbolo \square .

- $(Ca_{1-3x/2}, M_{(3)x}, \square_{x/2})_3^{VI}.\square_3^{VI}.Si^{IV}.O_5$

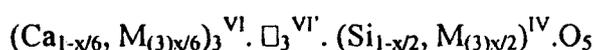
Esta forma de substituição é relatada para o Al^{3+} .

- $(Ca_{1-x/6}, \square_{x/6})_3^{VI}.\square_3^{VI}.(Si_{1-x}, M_{(4)x})^{IV}.O_5$

Esta forma de substituição é relatada para o Cr^{4+} .

Os tetraedros de silício constituem uma entidade muito difícil de ser dissociada, de tal maneira que a compensação de cargas pela criação de lacunas de silício na estrutura não é relatada na literatura.

De uma maneira geral, para uma impureza qualquer, diferentes esquemas de substituição podem se combinar. Este fenômeno pode levar à conservação da eletroneutralidade da rede cristalina. Como exemplo, os íons Al^{3+} e Fe^{3+} podem ser incorporados segundo o esquema:



Pode ainda, ocorrer a incorporação combinada de elementos químicos distintos de valências diferentes, de tal forma que se obtenha uma compensação média de cargas elétricas. É relatada na literatura a substituição de dois íons Fe^{3+} por um íon Mn^{2+} e outro Ti^{4+} sem a geração de lacunas de cálcio ou oxigênio na estrutura do C_4AF . Para o C_3A , é relatada a possibilidade de substituição simultânea de um Al^{3+} e um Ca^{2+} por um par $(\text{Na}^+, \text{Si}^{4+})$ ou $(\text{K}^+, \text{Ti}^{4+})$ (SERCLERAT *et al.*, 1997).

Alguns autores indicam ainda a possibilidade de compensação de cargas pela inserção, nos sítios intersticiais, de íons de Ca^{+2} e não de íons de impurezas, como nos esquemas já apresentados.

C_2S :

Apesar do C_2S de ser a segunda fase mais abundante no clínquer, correspondendo a aproximadamente 15% de sua massa, a literatura consultada não apresenta um estudo das substituições nesse composto tão detalhado como o que existe para o C_3S .

O C_2S do clínquer é constituído principalmente pela variação $\beta\text{-C}_2\text{S}$ contendo de 4 a 6% de impurezas, especialmente de átomos de Fe, Al e álcalis. A estrutura cristalina desse composto é formada por tetraedros de SiO_4^{4-} apresentando íons Ca^{2+} em sítios octaédricos. As variações polimórficas relativas às fases de alta temperatura são as principais aprisionadoras de álcalis, sendo que a incorporação é menor para a variação $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (SERCLERAT *et al.*, 1997). São relatadas as presenças de Cr, V, Ti, Mn, Co e Ba como átomos substitutos do Ca.

C₃A e C₄AF:

O aluminato C₃A apresenta uma estrutura cristalina cúbica, como mencionado anteriormente. O centro do cubo forma um grande vazio intersticial com dimensão de 1,47Å, o que permite a inclusão de um grande número de cátions. A inserção de elementos estranhos à fase C₃A leva a transições polimórficas da estrutura cúbica que se torna ortorrômbica e depois monoclinica com o aumento do teor de impurezas (SERCLERAT *et al.*, 1997).

Apesar do C₃A e de C₄AF serem, reconhecidamente, as fases que mais aprisionam impurezas no clínquer, não existem na literatura estudos que permitam formalizar os fenômenos de substituição nessas fases de maneira tão detalhada como existe para o C₃S. Apesar deste fato, alguns esquemas de substituição simplificados podem ser escritos, como mostrado a seguir (SERCLERAT *et al.*, 1997).

Substituição de um elemento da rede por um elemento de mesma valência:

- $3(\text{Ca}_{1-x}, \text{M}_{(2)x})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
Caso do Sr^{2+} e Mg^{2+}
- $3\text{CaO} \cdot (\text{Al}_1 \text{ }_x, \text{M}_{(3)x})_2\text{O}_3$
Caso do Mn^{3+} , Fe^{3+} e Ga^3
- $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Fe}_1 \text{ }_x, \text{M}_{(3)x})_2\text{O}_3$
Caso do Mn^{3+}

Substituição de um elemento da rede por um elemento de valência distinta:

Neste tipo de substituição, a eletroneutralidade da rede cristalina é restabelecida pelo surgimento de lacunas de cálcio ou oxigênio na estrutura.

- $3(\text{Ca}_{1-x}, \text{M}_{(1)2x})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
Caso do K^+ e Na^+
- $3\text{CaO} \cdot (\text{Al}_1 \text{ }_x, \text{M}_{(4)x})_2\text{O}_3$
Caso do Si^{4+} , Cr^{4+}
- $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Fe}_1 \text{ }_{2x}, \text{M}_{(4)x})_2\text{O}_3$
Caso do Mn^{2+} e Ti^{4+}

2.7 EFEITO DE ADIÇÕES DE Cr, Ni OU Zn SOBRE O CLÍNQUER

Os metais cromo, níquel e zinco, de interesse deste trabalho, estão naturalmente presentes no clínquer. Esta presença se dá via matérias primas, combustíveis ou o próprio processamento (BHATTY, 1995).

O cromo está presente nas matérias primas em quantidades em torno de 20 ppm no calcáreo e 100 ppm nas argilas, ao passo que nos combustíveis está presente em quantidades em torno de 80 ppm no carvão e 50 ppm nos óleos (BHATTY, 1995). A bauxita, que é usada como matéria prima auxiliar, na correção dos teores de alumina da farinha, apresenta entre 0,04 e 0,4% de Cr_2O_3 . Outra forma de incorporação de cromo pelo clínquer se dá durante o processo de cominuição das matérias primas.

O níquel está presente nas matérias primas em quantidades em torno de 5 ppm no calcáreo e 70 ppm nas argilas, ao passo que nos combustíveis está presente em quantidades que variam de 20 a 80 ppm no carvão, 3 a 30 ppm nos óleos combustíveis e ainda 200 ppm no coque de petróleo (BHATTY, 1995).

O zinco, por sua vez, está presente nas matérias primas em quantidades em torno de 20 ppm no calcáreo, sendo que nas argilas sua concentração pode variar entre 60 e 120 ppm (BHATTY, 1995). Nos combustíveis, está presente em quantidades que variam de 20 a 220 ppm no carvão. Em combustíveis secundários, esta concentração é bem mais alta: 3000 ppm em óleos usados e ainda 10000 ppm em pneus.

Os principais efeitos de adições de Cr, Ni e Zn sobre o clínquer do cimento Portland listados na revisão de Bhatti estão resumidos a seguir (BHATTY, 1995):

- **Adições de Cr**

- Diminuição da viscosidade da fase líquida durante a clinquerização;

- Incorporação preferencial pela fase C_2S ;

- Facilitação da moagem;

- **Adições de Ni**

- Incorporação preferencial pela fase C_4AF ;

- Substituição do Ca na fase C_3S e estabilização da forma monoclinica;

- **Adições de Zn**

Incorporação meio a meio entre os silicatos e a fase intersticial. Nos silicatos, é preferencialmente incorporado pelo C_3S ; na fase intersticial é preferencialmente incorporado pelo C_4AF ;

Redução da fração de cal livre;

Aceleração da clinquerização.

Stephan e co-autores em uma série de quatro trabalhos estudaram os efeitos dos óxidos de cromo, níquel e zinco sobre diferentes fases do clínquer do cimento Portland sintetizadas isoladamente (STEPHAN *et al.*, 1999a, 1999b) e também sobre o próprio clínquer (STEPHAN *et al.*, 1999c, 1999d).

Para estudar os efeitos dos metais sobre a fase C_3S , foram sintetizadas amostras de C_3S puro (STEPHAN *et al.*, 1999a). Essas amostras foram pulverizadas e receberam adições de Cr, Ni ou Zn nas concentrações de 0,02, 0,1, 0,5, 2,5 e 5,0% em peso. Os metais foram adicionados ao C_3S sob a forma de Cr_2O_3 , NiO e ZnO. As amostras foram então submetidas a dois tratamentos térmicos a 1520°C por 6 horas, sofrendo cominuição entre eles. Os resultados obtidos pelos autores estão apresentados nos próximos parágrafos.

Sob o ponto de vista da evaporação, foi observado que durante o tratamento térmico a alta temperatura os metais Cr e Ni não apresentaram evaporação sendo totalmente incorporados ao C_3S , enquanto o Zn apresentou uma evaporação de 25% (STEPHAN *et al.*, 1999a).

Quanto à fração de cal livre nas amostras (STEPHAN *et al.*, 1999a), foi observado que numa amostra pura de C_3S a fração de cal livre foi de 0,32% em massa. Pequenas adições de Cr, até 0,5%, diminuíram essa fração. Concentrações maiores de Cr aumentaram significativamente o percentual de CaO livre, chegando a 13,20% na amostra com 5,0% de Cr. Adições de Ni ou Zn aumentaram progressivamente a concentração de CaO livre no C_3S , chegando a 2,47% na amostra com 5,0% de Ni e 3,42% na amostra com 5,0% de Zn

O efeito dos metais sobre as transformações polimórficas do C_3S também foi investigado, através da difratometria de raios X e análise comparativa de picos nos difratogramas (STEPHAN *et al.*, 1999a).

A amostra pura apresentou a forma T_1 (ver seção 2.3). Adições de Cr em até 0,5% em massa não provocaram alterações polimórficas, ao passo que para adições de 2,5% parte do C_3S estava na forma T_2 e parte dele se decompôs em CaO e C_2S . Adições crescentes de Ni provocaram uma transformação gradual da forma T_1 para a forma T_2 sendo que, para concentrações maiores que 2,5%, não foram mais detectadas alterações no padrão do difratograma de raios X. As adições crescentes de Zn causaram transformações da forma T_1 (na amostra com 0,10% de Zn): para a forma T_2 (na amostra com 0,5% de Zn); para a forma M_2 (na amostra com 2,5% de Zn); para a forma R (na amostra com 5,0% de Zn).

Para estudar os efeitos dos metais sobre as fases intersticiais do clínquer, os autores sintetizaram amostras puras estequiométricas de C_3A e de C_4AF (STEPHAN *et al.*, 1999b). Posteriormente, essas amostras foram pulverizadas e também receberam adições de Cr, Ni ou Zn nas concentrações de 0,02, 0,1, 0,5, 2,5 e 5,0% em peso. Os metais foram adicionados às amostras sob a forma de Cr_2O_3 , NiO e ZnO respectivamente, seguindo o procedimento realizado para as amostras de C_3S puro. As amostras de C_4AF com adições metálicas foram então submetidas a dois tratamentos térmicos a 1320°C durante três horas, ao passo que as amostras de C_3A com adições metálicas foram submetidas a dois tratamentos térmicos a 1400°C também durante três horas. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

Foi observado que todo o metal acrescido às amostras de C_3A ou de C_4AF foi incorporado, não ocorrendo evaporação em nenhuma situação (STEPHAN *et al.*, 1999b).

A amostra de C_3A puro apresentou conteúdo nulo de CaO livre, sendo que apenas três amostras de C_3A com adições metálicas apresentaram alteração nesse conteúdo: a amostra com 5% de Cr apresentou 0,28% de CaO livre; a amostra com 2,5% de Zn apresentou 0,28% de CaO livre e a amostra com 5,0% de Zn apresentou 2,3% de CaO livre (STEPHAN *et al.*, 1999b). Foi observado que nenhuma das adições metálicas provocou o aparecimento de CaO livre no C_4AF (STEPHAN *et al.*, 1999b).

Também foi observado que as adições metálicas em qualquer uma das concentrações utilizadas não provocaram modificações nas estruturas cristalinas do C_3A e do C_4AF . Novos compostos porém foram observados nas amostras de C_3A com alto teor metálico, 5% em peso. Nas amostras de C_3A com adição de 5% de Cr foi possível a identificação dos compostos $Ca_4Al_6O_{12}CrO_4$ e $Ca_6AlCr_2O_{15}$ sendo que o composto $Ca_4Al_6O_{12}CrO_4$ também foi encontrado no C_4AF . Parte do ZnO e do NiO adicionados ao C_3A

e ao C_4AF permaneceu sob a mesma forma nas amostras com teor metálico elevado (STEPHAN *et al.*, 1999b).

Além do estudo dos efeitos das adições sobre os compostos do clínquer isoladamente, foram estudados os efeitos sobre o clínquer propriamente dito. Farinha de uma planta industrial de cimento Portland foi utilizada nesse estudo (STEPHAN *et al.*, 1999c). A farinha sofreu adições de Cr_2O_3 , NiO e ZnO de modo a se obter amostras com teores metálicos de 0,02, 0,10, 0,50 e 2,50% em peso. A clínquerização foi feita em forno de resistência elétrica, a $1400^\circ C$ durante 60 minutos. Quanto ao resfriamento, os autores relatam que foi realizado de maneira rápida, não especificando se foi utilizada a têmpera. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

Foi observado um decréscimo progressivo da fração de CaO livre nas amostras de clínquer com o aumento do teor metálico das adições. De uma maneira geral, essa fração caiu de 1% em peso no clínquer puro para 0,5% nas amostras mais concentradas, com exceção das amostras dopadas com Cr que apresentaram uma queda inicial na fração de CaO livre e depois um aumento considerável na amostra com 2,5% deste metal, que apresentou uma fração de CaO de 3%. O aumento do teor de CaO deveu-se à decomposição do C_3S nessa amostra.

As amostras com 1 e 2,5% de adições metálicas foram analisadas ao microscópio ótico para se observar a distribuição das fases principais do clínquer. Todas as amostras com 1% de adição metálica e a amostra com 2,5% de Ni apresentaram-se semelhantes à amostra de clínquer sem adições. A amostra com 2,5% de Cr apresentou um aumento da fração de C_2S e uma diminuição da fração de C_3S . A amostra com 2,5% de Zn apresentou um comportamento contrário, com o aumento na fração de C_3S e a diminuição na fração de C_2S .

As amostras com 2,5% de adição metálica foram submetidas a microanálises através da técnica de microscopia eletrônica de varredura acoplada a um analisador de espectro (foi utilizada a técnica EDS, *Energy Dispersive Spectrometry*). O objetivo desse estudo foi observar a partição dos metais entre os compostos principais do clínquer. Observou-se uma incorporação preferencial do Cr no C_2S , do Ni no C_4AF e do Zn no C_3A . Os resultados dessas análises estão reproduzidos na TABELA 2.7, a seguir.

TABELA 2.7: COMPOSIÇÃO DAS FASES DO CLÍNQUER
(STEPHAN *et al.*, 1999c).

Amostra	Fase	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	MO*
Controle	C ₃ S	69,8	26,5	1,2	0,5	1,5	0,5	-
	C ₂ S	61,2	33,5	1,7	1,3	0,6	1,7	-
	C ₃ A	35,2	6,1	30,8	11,4	9,2	3,6	-
	C ₄ AF	47,3	5,7	22,5	17,8	5,6	0,9	-
Zn-2,5%	C ₃ S	67,8	26,8	1,4	1,1	1,1	0,3	1,6
	C ₂ S	61,5	33,0	1,2	1,6	0,6	1,6	1,3
	C ₃ A	41,5	8,2	22,9	9,0	5,6	2,3	10,4
	C ₄ AF	45,7	4,6	22,3	16,4	4,5	1,5	4,7
Ni-2,5%	C ₃ S	69,7	26,5	1,2	0,7	0,5	-	1,1
	C ₂ S	60,8	32,9	2,1	1,4	0,5	1,6	0,8
	C ₃ A	50,4	9,5	24,6	9,0	1,3	-	1,9
	C ₄ AF	46,7	6,0	22,4	18,9	1,8	-	3,1
	MgNiO ₂	2,2	0,6	0,6	1,3	39,8	0,3	55,3
Cr-2,5%	C ₃ S	70,4	23,9	1,5	1,2	1,0	0,4	1,7
	C ₂ S	61,5	27,3	2,5	1,5	0,7	1,5	5,2
	C ₃ A	55,8	9,2	21,6	8,3	2,3	1,5	1,9
	C ₄ AF	49,1	5,2	20,1	20,1	3,6	0,1	1,8
	K ₂ Cr ₂ O ₇ /K ₂ Cr ₂ O ₄	5,5	3,7	0,0	0,7	0,1	37,5	52,4

* MO indica o óxido metálico utilizado: Cr₂O₃, NiO, ou ZnO

Outros trabalhos (BARROS, 1999; BARROS *et al.*, 2004) estudam os efeitos de adições de Cr_2O_3 , NiO , ZnO sobre as transformações na farinha durante a clinquerização, utilizando a técnica de análise térmica diferencial. Nesses trabalhos, foi realizada a quantificação das temperaturas de transformação e das áreas associadas aos picos correspondentes às transformações. A quantificação foi realizada através da deconvolução dos picos encontrados nas curvas DTA. A faixa de temperatura considerada correspondeu à região das reações de clinquerização, entre 1270°C e 1450°C .

A FIGURA 2.18 ilustra a técnica de deconvolução de picos utilizada (BARROS, 1999; BARROS *et al.*, 2004), onde é apresentada a curva DTA de uma amostra de farinha sintética, sem adições metálicas, submetida a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Além dessa, são apresentados três picos decorrentes da deconvolução da curva DTA. O autor determinou as seguintes temperaturas de reações (centróides dos picos): $T_1=1318^\circ\text{C}$, cristalização do C_2S ; $T_2=1359^\circ\text{C}$, fusão do C_3A e C_4AF ; $T_3=1383^\circ\text{C}$, transformação $\alpha'_1 \rightarrow \alpha$ do C_2S (BARROS *et al.*, 2004).

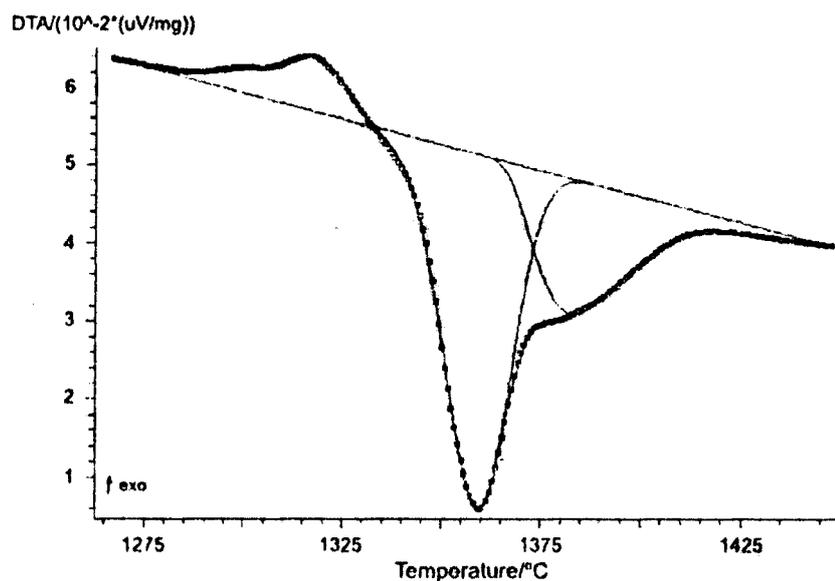


FIGURA 2.18: DECONVOLUÇÃO DE PICOS UTILIZADA POR BARROS E CO-AUTORES NA CARACTERIZAÇÃO DAS REAÇÕES DE CLINQUERIZAÇÃO (BARROS, 1999; BARROS *et al.*, 2004).

Foram utilizadas adições de Cr_2O_3 , NiO ou ZnO de maneira que após a clínquerização as amostras apresentassem as seguintes concentrações do metal de interesse: 0,05; 0,10; 0,30; 0,50; 0,80 e 1,00% em massa. Os resultados obtidos (BARROS, 1999) estão apresentados a seguir.

Adições de Cr:

- Inibem a formação do C_2S , pois adições com teores crescentes de Cr_2O_3 provocaram uma diminuição na área do pico de DTA associado à sua cristalização;
- Não interferem na temperatura de fusão do C_3A e C_4AF ;
- Inibem a transformação $\alpha'_H \rightarrow \alpha$ do C_2S , pois teores crescentes de Cr_2O_3 provocaram uma diminuição na área do pico de DTA associado à transformação.

Adições de Ni

- Provocam uma leve tendência de aumento da temperatura de cristalização do C_2S ;
- Provocam uma leve tendência de abaixamento da temperatura de fusão do C_3A e C_4AF ;
- Provocam uma leve tendência de abaixamento da temperatura de transformação $\alpha'_H \rightarrow \alpha$ do C_2S ;
- Provocaram um abaixamento da temperatura de solidificação da fase líquida, em experimentos de resfriamento a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. O teor máximo utilizado, 1,00% de Ni causou um abaixamento de aproximadamente 15°C na temperatura desta transformação.

Adições de Zn

- Provocaram um considerável abaixamento da temperatura de fusão do aluminato e da ferrita, sendo mais efetivo sobre a fusão do C_4AF . Adições de 1,00% de Zn provocaram um abaixamento de aproximadamente 60°C na temperatura de fusão do C_4AF e aproximadamente 40°C na temperatura de fusão do C_3A ;
- Provocaram um considerável abaixamento da temperatura de solidificação do aluminato e da ferrita, em experimentos de resfriamento a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. O teor máximo utilizado, 1,00% de Zn causou um abaixamento de aproximadamente 40°C na temperatura de solidificação do C_4AF e um abaixamento de aproximadamente 20°C na temperatura de solidificação do C_3A .

2.8 CO-PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS EM FORNOS DE CIMENTO PORTLAND

Como dito anteriormente, o co-processamento de resíduos industriais pode ser entendido como um processo de incineração onde esses são incinerados como matéria prima secundária, substituindo parte da matéria prima original, ou como combustível secundário, substituindo parte do combustível original, num processo industrial a alta temperatura. As cinzas decorrentes da incineração, que deveriam ser dispostas seguramente após uma incineração de resíduos convencional, ficam incorporadas ao produto final, eliminando-se a necessidade da disposição final (ESPINOSA, 1998).

Diversos fornos industriais se adaptaram ao co-processamento de resíduos. Podem ser citados os alto-fornos, os fornos de produção de vidro, de cal virgem, e os fornos de produção de cimento Portland (ROCCA, 1993, *apud* BARROS, 1999).

A indústria cimenteira provavelmente foi a que mais se adaptou à prática do co-processamento de resíduos (THEODORE & REYNOLDS, 1987, *apud* BARROS, 1999b), sendo que co-processamento de resíduos nos fornos de cimento apresenta algumas vantagens sobre a incineração convencional devido à própria natureza do processo produtivo do cimento, que apresenta maiores temperaturas de queima, maior tempo de permanência da carga sob altas temperaturas, maior mistura da carga devido à grande extensão do forno. Uma comparação entre parâmetros de operação dos fornos de cimento e de incineradores de resíduos é mostrada na TABELA 2.8 (MOORE, 1995, *apud* BARROS, 1999).

Alguns exemplos de resíduos industriais que podem ser co-processados em fornos de cimento como combustível secundário, por apresentarem alto poder calorífico, são: os pós de grafite, o carvão vegetal, o coque de petróleo, as embalagens de baterias, os resíduos de borracha, de plásticos e da indústria de papel, os caroços de azeitona, a casca de coco, a palha de arroz, o lodo de esgoto, o pó de madeira, pneus, piche, óleos usados, resíduos de tintas, de indústrias químicas e petroquímicas, de destilação, solventes, gás de pirólise e gás de aterros. Outros resíduos industriais, fontes de cálcio, silício, ferro ou alumínio, podem ser co-processados em fornos de cimento como matéria prima secundária, como por exemplo: lama de carbonato de cálcio da indústria de papel, escórias de alto forno, escórias de aciarias,

lama vermelha proveniente do processo Bayer, cinzas volantes provenientes de usinas termelétricas. (LIEBL & GERGER, 1993, *apud* CAPONERO, 1999)

TABELA 2.8: PARÂMETROS NORMAIS DE OPERAÇÃO PARA FORNOS DE CIMENTO E INCINERADORES DE RESÍDUOS PERIGOSOS (MOORE, 1995 *apud* BARROS, 1999b).

Parâmetro de operação	Forno de cimento	Incinerador
T_{\max} dos gases ($^{\circ}\text{C}$)	>2000	≤ 1500
T_{\max} dos sólidos ($^{\circ}\text{C}$)	1500	≤ 1300
Tempo de retenção dos gases a $T \geq 1100^{\circ}\text{C}$ (s)	6 a 10	3 a 5
Turbulência (n° de Reynolds)	>100.000	>10.000
Taxa média de alimentação do gás (Nm^3/h)	100.000 a 130.000	25.000 a 30.000
Processamento de matéria prima (ton/h)	100	NENHUM
Dimensões (comprimento x diâmetro) (m)	(50 a 230)x(3 a 8)	(5 a 18)x(3 a 6)
Rotação (rpm)	1 a 3	0,5 a 2
Carga de resíduos (%)	5	100
Produto final	Clínquer	nenhum

As primeiras experiências de co-processamento de resíduos em fornos de cimento remontam aos anos 70, mais exatamente entre 1974 e 1976, quando, no Canadá, a fábrica Saint Lawrence passou a destruir, em fornos de via úmida, resíduos clorados (FREITAS, 2001; KYHARA 2004). Em 1978, na França, a fábrica Ciment Français iniciou os seus trabalhos com o co-processamento de resíduos, seguida do grupo Lafarge, em 1979 no Canadá, e da Norcem Cement, em 1982 na Noruega (KYHARA 2004). No Brasil, o co-processamento de resíduos industriais em fornos de cimento iniciou-se na década de 90 (FREITAS, 2001; KYHARA 2004).

O co-processamento em fornos de cimento tem se firmado como uma das principais alternativas para a disposição final de resíduos industriais, especialmente daqueles classificados como perigosos. A União Européia, atualmente, co-processa em torno de 3 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos por ano (MARINGOLO, 2004). Alguns dos países membros já atingiram um nível de substituição de combustível por resíduos, nos fornos de cimento, superior a 50% do consumo. Esses países são: Austria, Bélgica, França e Alemanha (MARINGOLO, 2004). Os Estados Unidos, por sua vez, co-processam atualmente em torno de 1,2 milhões de toneladas de resíduos perigosos por ano (MARINGOLO, 2004). No Brasil, a expectativa para o ano de 2004 era de que fossem co-processados no país aproximadamente 400 mil toneladas desta classe de resíduos (KYHARA, 2004).

2.9 A INDÚSTRIA DE CIMENTO E O CO-PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS NO BRASIL

A produção brasileira de cimento gira em torno de 40 milhões de toneladas, situando-se entre as dez maiores do mundo (ANDRADE *et al.* 2002). A TABELA 2.9 apresenta a produção mundial de cimento, no período de 1997 a 2000, assim como os principais produtores (ANDRADE *et al.* 2002).

TABELA 2.9: PRINCIPAIS PRODUTORES MUNDIAIS DE CIMENTO NO PERÍODO DE 1997 A 2000 (PRODUÇÃO EM MILHÕES DE TONELADAS) (ANDRADE *et al.* 2002)

País	1997	1998	1999	2000
China	514,1	535,0	573,0	576,0
Índia	84,8	85,7	97,9	107,6
Estados Unidos	82,6	83,9	85,4	86,0
Japão	95,8	83,3	81,7	81,0
Coréia do Sul	60,4	47,7	49,5	52,3
Brasil	38,1	39,9	40,2	39,56
Itália	34,5	36,1	37,3	38,8
Espanha	29,6	33,1	35,8	37,8
Turquia	37,2	37,5	34,8	37,0
Alemanha	31,2	35,9	37,5	35,3
Sub-total	1.008,3	1.018,1	1.073,1	1.091,4
Outros países	534,2	531,4	546,3	581,9
Total mundial	1.542,5	1.549,5	1.619,4	1.673,3

No Brasil existem 10 grupos cimenteiros, nacionais e internacionais, em atuação (ANDRADE *et al.* 2002). O parque cimenteiro nacional é constituído por 57 unidades, das quais 47 são fábricas e 10 são unidades de moagem. Atualmente, estão em operação no país 118 fornos de produção de clínquer (MARINGOLO, 2004).

A TABELA 2.10 apresenta os grupos cimenteiros no país, seus respectivos números de fábricas e sua origem (ANDRADE *et al.* 2002, MARINGOLO, 2004).

TABELA 2.10: PRINCIPAIS GRUPOS CIMENTEIROS QUE ATUAM NO BRASIL (ANDRADE *et al.* 2002, MARINGOLO, 2004).

Grupo Cimenteiro	Nº de fábricas	Origem
Camargo Corrêa	5	França
Cimpor	8	Portugal
CP cimento	4	Brasil
Ciplan	1	Brasil
Holcim	5	Suíça
Itambé	1	Brasil
Lafarge	6	França
Nassau	9	Brasil
Soecom	1	Portugal
Votorantim	17	Brasil

A FIGURA 2.19 apresenta a localização das fábricas de cimento no Brasil (SNIC, 2005). A FIGURA 2.20 apresenta a evolução da produção da indústria brasileira de cimento ao longo das últimas três décadas (ANDRADE *et al.* 2002).

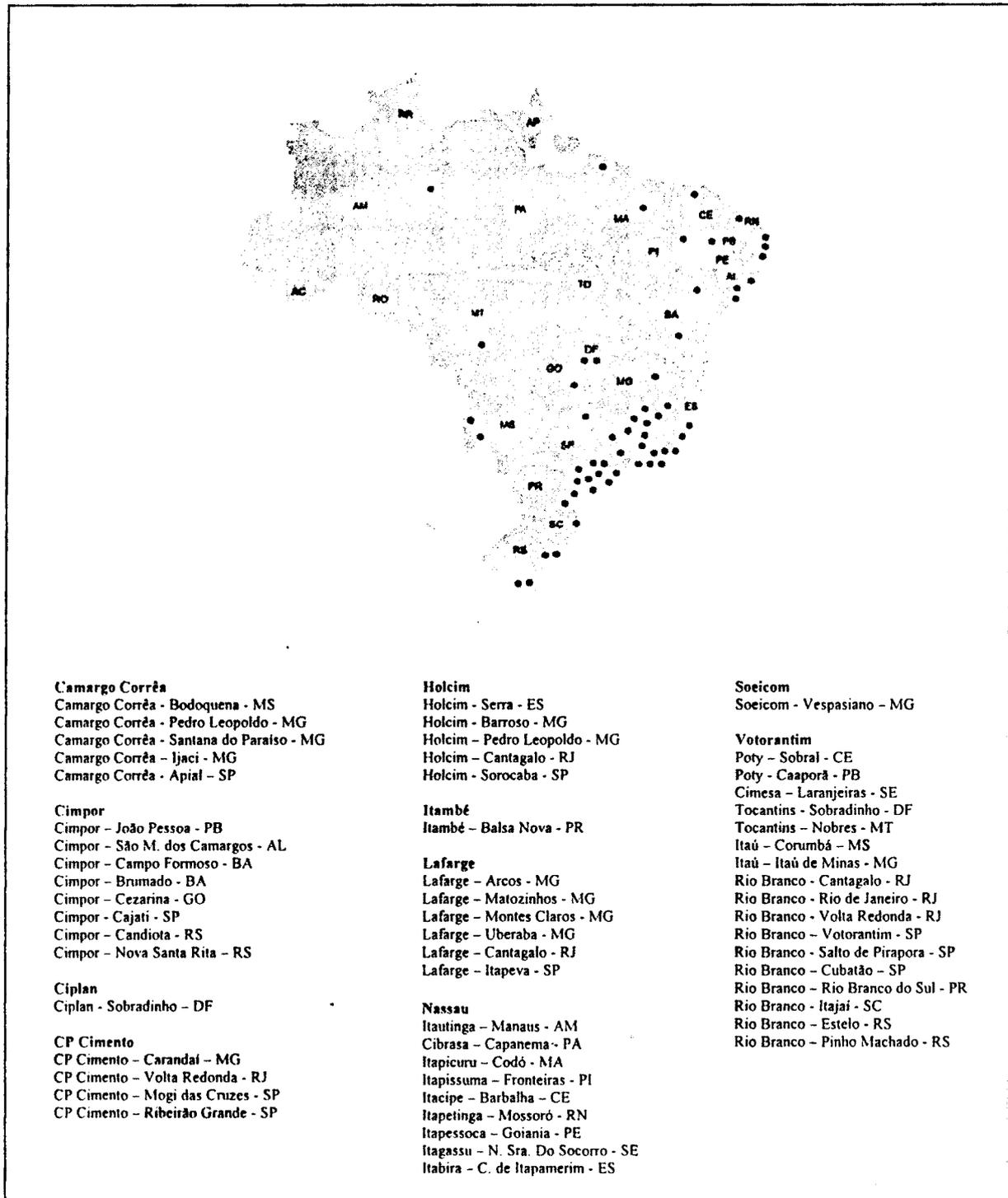


FIGURA 2.19: LOCALIZAÇÃO DAS FÁBRICAS DE CIMENTO NO BRASIL (SNIC, 2005).

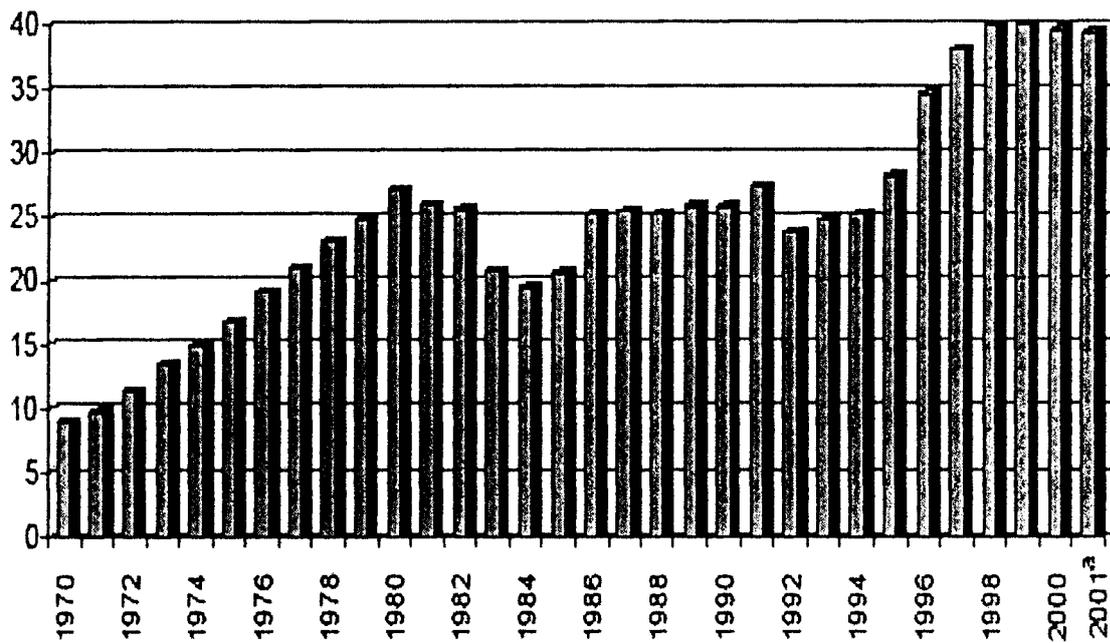


FIGURA 2.20: PRODUÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND NAS DÉCADAS DE 70, 80 E 90 (EM MILHÕES DE TONELADAS) (ANDRADE *et al.* 2002).

As primeiras iniciativas da indústria cimenteira brasileira com o co-processamento ocorreram na década de 80, com o uso da casca da palha de arroz em Goiás e Rio Grande do Sul; moinha de carvão vegetal da indústria siderúrgica em Minas Gerais, São Paulo e Rio de Janeiro; carvão com elevado teor de cinzas no Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná e São Paulo (FREITAS, 2001). O co-processamento de resíduos industriais propriamente dito iniciou-se em São Paulo, seguido do Rio de Janeiro, Paraná, Rio Grande do Sul e Minas Gerais, nos anos 90.

A produção de resíduos industriais no Brasil gira em torno de 115 milhões de toneladas por ano. Desse total, 2,7 milhões de toneladas correspondem a resíduos perigosos, 108 milhões de toneladas correspondem a resíduos não inertes e 4,5 milhões correspondem a resíduos inertes. (MARINGOLO, 2004)

Segundo a Abetre, Associação Brasileira de Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais, no ano de 2002 o Brasil produziu 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos (FREITAS, 2001). Deste total, 600 mil toneladas, ou apenas 22%, foram tratadas por empresas afiliadas à entidade. O restante teve destino incerto.

Entre 1991 e 1999, no Brasil, foram co-processadas 500 mil toneladas de resíduos industriais perigosos em fornos de cimento. No ano de 2000, esse número chegou a 200 mil toneladas (FREITAS, 2002). Até o final do ano de 2003 já haviam sido co-processados no país um milhão e quinhentas mil toneladas de resíduos industriais perigosos (KYHARA, 2004). A expectativa para 2004 era de que fossem co-processadas no país 400 mil toneladas de resíduos industriais perigosos (KYHARA, 2004). Estes números indicam a forte expansão da atividade no país.

Atualmente, existem no país 22 fábricas licenciadas para realizarem o co-processamento de resíduos (KYHARA, 2004). Essas fábricas estão distribuídas da seguinte maneira: oito unidades em Minas Gerais, três no Rio de Janeiro, duas em São Paulo, duas no Paraná e uma em cada um dos estados do Espírito Santo, Bahia, Paraíba, Pernambuco, Ceará, Goiás e Mato Grosso do Sul. Como já foi dito, o país co-processou algo em torno de 400 mil toneladas de resíduos perigosos em 2004, mas o potencial da indústria brasileira é de co-processar em torno de 1,5 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos por ano (KYHARA, 2004).

A atividade do co-processamento faturou cerca de R\$53 milhões no ano de 2000 e existia uma previsão de que ela atingiria algo em torno de R\$260 milhões até 2012 (FREITAS, 2001). Em 2000, cada tonelada de resíduo industrial co-processada custava em média R\$300,00 e em âmbito mundial esse custo estava entre U\$200,00 e U\$250,00 (FREITAS, 2002). Em 2003, no Brasil, este número foi de R\$450,00 em média, variando entre R\$150,00 e R\$800,00 (KOMATSU, 2004).

Um dos fatores que está impulsionando o co-processamento de resíduos no país é a Resolução CONAMA 258 de 1999, que estabelece para as empresas fabricantes e importadoras de pneus a obrigatoriedade de coletar e dar destinação final, ambientalmente adequada, aos pneus inservíveis existentes no território nacional (CONAMA, 1999a). São estabelecidas metas progressivas de destinação: no ano de 2002, para cada quatro pneus fabricados, os fabricantes seriam responsáveis pela destinação final de um pneu inservível; no ano de 2003, para cada dois pneus fabricados, os fabricantes seriam responsáveis pela destinação final de um pneu; em 2004, para cada pneu fabricado, os fabricantes seriam responsáveis pela destinação final de um pneu; a partir de 2005, para cada quanto pneus produzidos, os fabricantes são responsáveis pela destinação final de cinco pneus inservíveis.

Estudos em laboratório mostraram um maior poder calorífico dos pneus comparados ao óleo combustível além de um menor índice de emissão de gases associados ao efeito estufa: CO₂, SO₂ e NO_x (KYHARA, 2004). Neste contexto, os pneus inservíveis estão sendo co-processados como combustível secundário na indústria cimenteira.

Nos quatro primeiros anos de vigência da resolução CONAMA 258, os fabricantes no Brasil seriam responsáveis pela destinação de 26,2 milhões de pneus, o que corresponde a 340 mil toneladas (MARINGOLO, 2004). O passivo ambiental, a ser destinado a partir de 2005, é de aproximadamente 100 milhões de pneus em todo o país. Desde 2001 até o final de 2004, já foram co-processadas em fornos de cimento 18 milhões de unidades de pneus (MARINGOLO, 2004), sendo que apenas no ano de 2004 este número chegou a 5,4 milhões de unidades (KYHARA, 2004). Estes números mostram claramente que a principal rota escolhida pela indústria para a disposição final dos pneus é o co-processamento, onde o pneu, dado ao seu alto poder calorífico, é aproveitado na substituição dos combustíveis derivados do petróleo.

2.10 LEGISLAÇÃO BRASILEIRA PARA O CO-PROCESSAMENTO

No Brasil, existem quatro normas específicas sobre resíduos, editadas pela ABNT: NBR-10.004, NBR-10.005, NBR-10.006 e NBR-10.007 (ABNT, 2004a, 2004b, 2004c, 2004d).

A norma NBR-10.004/03 classifica os resíduos quanto à periculosidade em três categorias: Classe I: resíduo perigoso; Classe II-A: resíduo não inerte; Classe II-B: resíduo inerte. As normas NBR-10.005 e NBR-10.006 indicam respectivamente os testes de lixiviação e solubilização a que devem ser submetidos os resíduos para posterior classificação e a NBR-10007 trata da amostragem de resíduos.

O co-processamento no Brasil é regulamentado pelo CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, através da Resolução CONAMA 264, de 26 de agosto de 1999, que define “procedimentos, critérios e aspectos técnicos específicos de licenciamento ambiental para o co-processamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer, para a fabricação de cimento” (CONAMA, 1999a). A resolução está dividida em dois capítulos e um anexo. A seguir serão apresentados alguns detalhes dessa resolução.

O primeiro capítulo da Resolução CONAMA 264 trata das disposições gerais e, dentre outras:

- impede o co-processamento de resíduos domiciliares brutos, de serviços de saúde, resíduos radioativos, explosivos, organoclorados, agrotóxicos e afins;
- estabelece que a quantidade de resíduos gerados ou estocados seja suficiente para justificar sua utilização como combustível ou matéria prima secundária;
- estabelece que deve ser mantida a qualidade ambiental no processo de fabricação do cimento Portland;
- estabelece que o produto final não deve agregar substâncias ou elementos em quantidades que possam afetar a saúde humana e o meio ambiente.

O segundo capítulo trata dos procedimentos e, dentre outros, estabelece:

- que os resíduos industriais podem ser utilizados como substitutos de matéria prima se apresentarem características semelhantes às da matéria prima convencional ou como substitutos do combustível se apresentarem ganho de energia comprovado;
- que o licenciamento para co-processar resíduos consiste de três etapas: Licença Prévia, Licença de Instalação e Licença de Operação;
- que o licenciamento será fundamentado com base em:
 - Estudo da Viabilidade de Queima – EVQ,
 - Plano de Teste Branco,
 - Relatório de Teste Branco,
 - Plano de Teste de Queima – PTQ,
 - Relatório de Teste de Queima,
 - Análise de Risco;
- que a eficiência de destruição e remoção (EDR) dos principais compostos orgânicos perigosos (PCOPs) deve ser de no mínimo 99,99%.
- limites máximos de emissões (LME), apresentados na TABELA 2.11;
- que os LME de SO_x e NO_x devem ser fixados pelos Órgãos Ambientais competentes, considerando as peculiaridades regionais;
- que as unidades de mistura e pré-condicionamento de resíduos são passíveis de licenciamento;
- que o pessoal envolvido nas unidades de mistura, pré-condicionamento e co-processamento de resíduos deverá receber treinamento específico;

O anexo da Resolução CONAMA 264 trata de definições: clínquer, combustível primário, co-processamento, farinha, pré-calcinador, resíduos e outras.

TABELA 2.11: LIMITES MÁXIMOS DE EMISSÕES PARA OS FORNOS DE CIMENTO NO CO-PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS, DEFINIDOS PELA RESOLUÇÃO CONAMA 264 DE 1999 (CONAMA, 1999a).

POLUENTE	L.M.E
HCL	1,8 kg/h ou 99% de redução
HF	5 mg/Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
CO*	100 ppm, corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
MP	70 mg/ Nm ³ farinha seca corrigido a 11% de O ₂ (b.s)
THC (expresso como propano)	20 ppm, corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Hg	0,05 mg/Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Pb	0,35 mg/Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Cd	0,10 mg/Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Tl	0,10 mg/Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
As+Be+Co+Ni+Se+Te	1,4 mg/Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
As+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+ Sb+Se+Sn+Te+Zn	7,0 mg/Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)

* As concentrações de CO na chaminé não poderão exceder a 100 ppm em termos de média horária.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo está dividido em duas seções. A primeira delas e suas subseções descrevem a preparação de amostras: farinha pura, farinha com adições de óxidos de cromo, níquel ou zinco, clínquer e C_3S dopado com Fe_2O_3 ou Al_2O_3 . A segunda seção e suas subseções descrevem a metodologia adotada na caracterização dessas amostras.

3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Os diversos passos seguidos na preparação de amostras estão detalhados a seguir.

3.1.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE FARINHA PURA

A preparação das amostras de farinha e os subseqüentes ensaios de clinquerização foram realizados no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, PMT/USP.

Foi preparada uma farinha sintética, cuja composição se assemelha à composição de uma farinha industrial, com a particularidade de não apresentar os diversos contaminantes próprios da farinha industrial. Desta maneira, esperou-se garantir que os efeitos observados ao longo do desenvolvimento do trabalho fossem realmente decorrentes das adições de um dos três óxidos de interesse.

Inicialmente, um único lote de farinha foi confeccionado no Laboratório de Hidrometalurgia do PMT/USP. Na confecção desse lote, foram utilizados reagentes químicos da ALDRICH CHEMICAL COMPANY, todos de pureza analítica, P.A.. Foram preparados 1300g de farinha a partir dos reagentes listados na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 REAGENTES ALDRICH UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE FARINHA PURA.

Reagente	Número de catálogo	Granulometria
CaCO ₃	23921-6	--
SiO ₂	34289-0	99,8% < 325mesh
Al ₂ O ₃	26549-7	99,8% < 10mesh
Fe ₂ O ₃	31005-0	99% < 5mesh

A proporção de reagentes utilizada na confecção da farinha foi calculada com base nas relações de Boogue (seção 2.2). Na TABELA 3.2, é mostrado o valor que se esperava obter para a composição do clínquer e a correspondente composição calculada para a farinha através dessas relações.

TABELA 3.2 CONCENTRAÇÃO DA FARINHA CALCULADA ATRAVÉS DAS RELAÇÕES DE BOOGUE.

Concentração de fases desejada no clínquer (% mássica)	Concentração de reagentes para confecção da farinha (% mássica)
C ₃ S : 65	CaCO ₃ : 79,52
C ₂ S : 15	SiO ₂ : 14,52
C ₃ A : 10	Al ₂ O ₃ : 3,82
C ₄ AF : 10	Fe ₂ O ₃ : 2,14

Na produção de 1300g de farinha pura (sem a adição dos metais de interesse deste trabalho) foram utilizadas as quantidades de reagentes listadas na TABELA 3.3.

TABELA 3.3 MASSAS DOS REAGENTES UTILIZADOS NA CONFECCÃO DE 1,3 kg DE FARINHA PURA.

Reagente	Massa (g)
CaCO ₃	1033,76(5)
SiO ₂	188,76(5)
Al ₂ O ₃	49,66(5)
Fe ₂ O ₃	27,82(5)

A mistura de reagentes foi colocada num moinho de porcelana com bolas de alumina e submetida à homogeneização por quatro horas consecutivas.

Após a homogeneização, a farinha foi dividida em 13 lotes de aproximadamente 100g, a partir dos quais foram preparadas as amostras de farinha com adições metálicas.

3.1.2 PREPARAÇÃO DE FARINHA COM ADIÇÕES METÁLICAS

Dos 13 lotes de farinha obtidos conforme o procedimento descrito acima, um foi reservado e constituiu a amostra chamada *Farinha*. Os outros 12 foram utilizados na confecção de amostras com adições de Cr₂O₃, NiO ou ZnO. Os reagentes utilizados nas adições metálicas também foram de pureza analítica, do fabricante ALDRICH CHEMICAL COMPANY, e estão listados na TABELA 3.4.

TABELA 3.4 REAGENTES ALDRICH UTILIZADOS NAS ADIÇÕES METÁLICAS À FARINHA PURA.

Reagente	Número de catálogo	Granulometria
Cr ₂ O ₃	20.216-9	98% < 1µm
NiO	24.403-1	76,77% < 10µm
ZnO	20.553-2	99,9% < 1µm

Os óxidos metálicos foram adicionados separadamente aos lotes de farinha, em quatro diferentes concentrações. As concentrações das adições foram calculadas de modo a resultarem em amostras de clínquer com 0,05%, 0,10%, 0,50% e 1,00% de óxido metálico em massa. Essa consideração se deve ao fato de, durante o processamento em alta temperatura, a farinha perder em torno de 35% de sua massa devido à decomposição do carbonato de cálcio.

No cálculo da massa de óxido metálico a ser adicionada à farinha pura, para confecção de uma amostra com um dos teores de adição previamente determinado, foi utilizada a seguinte relação:

$$\% M_{OM} = M_{OM} / \{ M_C (1 - PF) + M_{OM} \}$$

onde as variáveis são : M_{OM} massa do óxido metálico a ser acrescentada;

M_C massa da carga que será contaminada;

PF perda ao fogo que, no caso, vale 0,35.

Foi calculada a massa de óxido metálico a ser adicionada à 50g de farinha pura para a confecção de 2 amostras de clínquer. Este cálculo foi feito para cada uma das quatro concentrações escolhidas. A Tabela 3.5 apresenta os valores encontrados nos cálculos, enquanto as Tabela 3.6, 3.7 e 3.8 apresenta as massas efetivamente utilizadas, assim como a concentração obtida para os óxidos metálicos no clínquer.

TABELA 3.5 MASSAS DE ÓXIDOS CALCULADAS PARA A CONFECCÃO DE AMOSTRAS DE FARINHA COM ADIÇÕES.

Concentração desejada (% mássica)	Concentração desejada (ppm)	Massa de óxido a acrescentar a 50g de farinha (g)
0,05	500	0,0163
0,10	1000	0,0326
0,50	5000	0,1630
1,00	10000	0,3260

TABELA 3.6 TEORES OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE Cr₂O₃.

Concentração desejada (%)	Massa de farinha utilizada (g)	Massa de óxido utilizada (g)	Concentração obtida (%)	Concentração obtida (ppm)
0,05	50,0501(5)	0,0210(5)	0,065(2)	650(20)
0,10	50,0722(5)	0,0370(5)	0,114(2)	1140(20)
0,50	50,0300(5)	0,1710(5)	0,523(2)	5230(20)
1,00	50,0537(5)	0,3311(5)	1,008(2)	10080(20)

TABELA 3.7 TEORES OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE NiO.

Concentração desejada (%)	Massa de farinha utilizada (g)	Massa de óxido utilizada (g)	Concentração obtida (%)	Concentração obtida (ppm)
0,05	50,0245(5)	0,0210(5)	0,065(2)	650(20)
0,10	50,0060(5)	0,0391(5)	0,120(2)	1200(20)
0,50	50,0107(5)	0,1712(5)	0,524(2)	5240(20)
1,00	50,0035(5)	0,3236(5)	0,986(2)	9860(20)

TABELA 3.8 TEORES OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE ZnO.

Concentração desejada (%)	Massa de farinha utilizada (g)	Massa de óxido utilizada (g)	Concentração obtida (%)	Concentração obtida (ppm)
0,05	50,0102(5)	0,0167(5)	0,051(2)	510(20)
0,10	50,0041(5)	0,0352(5)	0,108(2)	1080(20)
0,50	50,0283(5)	0,1710(5)	0,523(2)	5230(20)
1,00	50,0130(5)	0,3273(5)	0,997(2)	9970(20)

Como pode ser observado, o erro na pesagem decresceu com o aumento do teor das adições, passando, o maior erro, de 30% nas amostras com o teor esperado do óxido de 0,05% em massa para um erro inferior a 2% nas amostras com teor esperado do óxido de 1% em massa.

Os 12 diferentes lotes de farinha com adições metálicas foram novamente colocados em moinhos de porcelana, com bolas de alumina, e submetidos à homogeneização por um período de duas horas. Desta forma, foram obtidos 13 lotes distintos de farinha pura e com adições metálicas.

A nomenclatura atribuída às amostras de farinha está apresentada na TABELA 3.9, onde o nome das amostras dopadas está relacionado ao teor esperado das adições metálicas.

TABELA 3.9 NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS.

Amostra	Concentração de óxido na amostra, após clinquerização (em massa)
<i>Farinha</i>	0,00
<i>Cr0,05</i>	0,05% de Cr ₂ O ₃
<i>Cr0,10</i>	0,10% de Cr ₂ O ₃
<i>Cr0,50</i>	0,50% de Cr ₂ O ₃
<i>Cr1,00</i>	1,00% de Cr ₂ O ₃
<i>Ni0,05</i>	0,05% de NiO
<i>Ni0,10</i>	0,10% de NiO
<i>Ni0,50</i>	0,50% de NiO
<i>Ni1,00</i>	1,00% de NiO
<i>Zn0,05</i>	0,05% de ZnO
<i>Zn0,10</i>	0,10% de ZnO
<i>Zn0,50</i>	0,50% de ZnO
<i>Zn1,00</i>	1,00% de ZnO

A partir das amostras de farinha listadas acima, foram confeccionados 26 briquetes para posterior clinquerização. A preparação dos briquetes está descrita a seguir.

3.1.3 PREPARAÇÃO DE BRIQUETES

Para cada lote de farinha obtido, foram confeccionados dois briquetes de aproximadamente 20g cada, para posterior clinquerização. O restante de cada lote foi reservado para posteriores análises.

As amostras de farinha foram conformadas em prensa manual, num molde cilíndrico, submetidas à carga de 25ton. Os briquetes cilíndricos resultantes dessa conformação possuíam as dimensões aproximadas: 2,50 cm de diâmetro de base e 4,0 cm de altura. Em cada conformação, o molde de aço inox utilizado foi previamente untado com ácido esteárico, utilizado como desmoldante, antes de ser carregado com a farinha para a confecção de um briquete.

Posteriormente, os 26 briquetes de farinha obtidos foram submetidos a ensaios de clinquerização.

3.1.4 ENSAIOS DE CLINQUERIZAÇÃO DOS BRIQUETES

Os ensaios de clinquerização das amostras foram realizados no Laboratório de Resíduos Perigosos do PMT/USP.

Os briquetes foram clinquerizados em forno tubular, com resistências de siliceto de molibdênio, marca Lindberg/Blue M, modelo STF54434C. Este equipamento atinge temperatura máxima de 1700°C e dispõe de um módulo eletrônico controlador de temperatura, Eurotherm 818P4. O controlador de temperatura pode ser programado para velocidades de aquecimento e resfriamento no intervalo que vai de 1°C/min até 50°C/min, com capacidade de programação de até 8 ciclos térmicos distintos. O corpo do forno consiste de um tubo de alumina de alta pureza com as dimensões de 58 mm de diâmetro interno, 78 mm de diâmetro externo e 800 mm de comprimento. O tubo é acondicionado no interior do forno, sendo que a região efetivamente aquecida apresenta um comprimento de 130 mm e está situada exatamente no meio do tubo.

Todos os 26 briquetes de farinha pura e com adições metálicas foram submetidos a tratamento térmico para a clinquerização. As condições do tratamento estão descritas a seguir:

taxa de aquecimento: 20°C/min (de T ambiente até 1350°C);

isoterma a 1350°C: duração de 20 min;

resfriamento: têmpera em álcool etílico P.A.

Antes de serem submetidos ao tratamento térmico, os briquetes foram acondicionados em navículas de alumina sobre as quais foi depositada um pouco da farinha reservada correspondente a cada um dos briquetes. Este procedimento visou impedir a reação do briquete com a alumina da navícula.

O álcool etílico P.A. foi utilizado na têmpera das amostras devido à alta reatividade dessas com a água. Ao contato da amostra com o álcool, esse entrava em combustão e o fogo era apagado com o auxílio de um extintor de incêndio.

Após os ensaios de clinquerização, os 26 briquetes foram acondicionados em dessecadores e mantidos sob vácuo para se evitar a hidratação. Esses briquetes constituíram o conjunto de amostras de clínquer puro e dopado com os metais de interesse deste trabalho.

3.1.5 AMOSTRAS DE C₃S PURO

As amostras de C₃S puro, a partir das quais foram preparadas as amostras de C₃S dopado com Al₂O₃ e Fe₂O₃ para o estudo de sua decomposição, foram obtidas junto ao Grupo de Tratamento de Resíduos Sólidos e Reciclagem do PMT/USP.

A metodologia de preparação dessas amostras foi descrita por Barros (BARROS *et al.*, 1999). O método utilizado pelo Grupo segue o método descrito na literatura (ODLER & DORR, 1977) onde é mostrada a necessidade de realização de ciclos térmicos consecutivos para a obtenção do C₃S puro a partir de uma mistura estequiométrica de CaCO₃ e SiO₂ (gel).

A real síntese do C₃S puro foi comprovada através da difratometria de raios X, que revelou apenas os picos característicos deste composto (BARROS *et al.*, 1999).

3.1.6 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE C₃S DOPADO COM Fe₂O₃ OU Al₂O₃

As amostras de C₃S puro foram dopadas com Fe₂O₃, nas proporções de 0,2% e 0,8% em massa, e também com Al₂O₃ nas proporções de 0,8% e 2,0%. As amostras de C₃S puro foram trituradas em almofariz de ágata. Em seguida, o pó obtido sofreu as adições de Fe₂O₃ ou Al₂O₃ nas proporções descritas acima, sendo submetido à homogeneização por uma hora, em moinho de porcelana com bolas de alumina.

Após a homogeneização, os quatro conjuntos de amostras pulverizadas foram conformados em briquetes cilíndricos com as dimensões de 3mm de diâmetro e 15mm de altura. Os briquetes obtidos foram mantidos em uma estufa, submetida à temperatura de 150°C, para evitar sua hidratação.

Posteriormente, os briquetes de C₃S dopado foram submetidos a tratamentos térmicos descritos a seguir.

3.1.7 ENSAIOS DE RESFRIAMENTO CONTÍNUO PARA O C₃S DOPADO COM Fe₂O₃ OU Al₂O₃

As amostras de C₃S dopado com Fe₂O₃ ou Al₂O₃ foram submetidas a ensaios de resfriamento contínuo para o estudo de sua decomposição térmica. Nesses ensaios, foram utilizadas cinco taxas de resfriamento distintas. O equipamento utilizado é aquele descrito na seção 3.1.4.

As condições de realização dos ensaios de resfriamento foram as seguintes:

taxa de aquecimento:	20°C/min (da temperatura ambiente até 1450°C);
isoterma a 1450°C:	duração de 20 min;
taxa de resfriamento:	10°C/min ou 8°C/min ou 5°C/min ou 3°C/min ou 1°C/min

Para cada um dos ensaios, foram colocados no forno 6 briquetes de C_3S , pertencentes a um dos quatro conjuntos a ser tratado (C_3S com 0,5% de Fe_2O_3 , C_3S com 0,8% de Fe_2O_3 , C_3S com 0,8% de Al_2O_3 , C_3S com 2,0% de Al_2O_3). Os briquetes foram acomodados em cadinhos de alumina, devidamente recobertos com um pouco do pó utilizado na confecção dos briquetes, para evitar reações entre esses e o cadinho.

Em cada ensaio, referente a uma das cinco taxas de resfriamento utilizadas, um briquete foi retirado do forno por vez, ao longo do resfriamento, em temperaturas previamente determinadas: 1200°C, 1120°C, 1040°C, 960°C, 880°C e 800°C. Após serem retirados do forno, os briquetes sofreram têmpera em álcool etílico P.A. e foram posteriormente acondicionados em dessecadores mantido sob vácuo.

Deste modo, para cada teor de adição utilizado, foram preparadas 30 amostras distintas, correspondentes às cinco taxas de resfriamento e às seis temperaturas de retirada do forno.

3.2 ANÁLISES DAS AMOSTRAS

As amostras reservadas de farinha pura ou com adições dos óxidos Cr_2O_3 , NiO ou ZnO foram submetidas a duas análises térmicas simultâneas: análise térmica diferencial e termogravimetria, DTA/TG (*Differential Thermal Analysis/Thermogravimetry*). Estas técnicas conjugadas permitem observar reações químicas e físicas de caráter endotérmico ou exotérmico e variações de massa ao longo de um tratamento térmico, tendo sido utilizadas para a caracterização de reações e perdas de massa na farinha ao longo do processo de clínquerização.

Além disto, a amostra *Farinha* foi submetida à análise por ativação neutrônica, NAA (*Neutron Activation Analysis*), para verificação da concentração de elementos traços provenientes dos reagentes utilizados e do processamento adotado.

Os briquetes de clínquer foram fragmentados e seus fragmentos submetidos a quatro técnicas analíticas distintas. A microscopia eletrônica de varredura, SEM (*Scanning Eletron Microscopy*), foi utilizada na caracterização de aspectos da microestrutura do clínquer, como tamanho de grãos e distribuição de poros. A microanálise (associada à microscopia eletrônica de varredura) por espectrometria de dispersão em comprimento de onda, WDS (*Wavelength Dispersive Spectrometry*), foi utilizada para a caracterização da composição elementar das fases constituintes principais do clínquer. A análise por ativação neutrônica, foi utilizada para a quantificação das adições dos óxidos metálicos após a clínquerização. A difração de raios X, XRD (*X Ray Diffractrometry*), foi utilizada na quantificação dos compostos do clínquer e na caracterização de seus polimorfos.

As amostras de C_3S dopado com Fe_2O_3 ou Al_2O_3 , submetidas aos ensaios de resfriamento contínuo, foram analisadas pelo método de titulação para se quantificar o teor de CaO livre, característico da decomposição do C_3S em C_2S e CaO .

Nas seções seguintes, serão detalhados os procedimentos adotados em cada uma das análises listadas acima.

3.2.1 ANÁLISES TÉRMICAS

As análises térmicas das amostras de farinha pura e com adições dos óxidos Cr_2O_3 , NiO ou ZnO foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas do PMT/USP. Foram utilizados o equipamento NETZSCH STA 409C e o programa computacional NETZSCH *Proteus-Thermal Analysis*, versão 4.2, para aquisição e tratamento de dados.

As 13 amostras distintas de farinha foram submetidas a ensaios de DTA/TG nas mesmas condições. Os ensaios tiveram como objetivos caracterizar os efeitos das adições dos óxidos metálicos sobre as reações e temperaturas das reações de formação das fases do clínquer, assim como as perdas de massa ao longo do processo.

Para cada uma das amostras, foram realizados três ensaios distintos, onde foi variada a taxa de resfriamento. As condições dos ensaios estão descritas a seguir:

Atmosfera no forno:..... ar sintético, 75% N_2 e 25% O_2 ;

Fluxo de ar no forno: 30ml/min

Atmosfera na balança: N_2

Fluxo de ar no balança: 65ml/min

Massa da amostra:..... aproximadamente 150mg;

Taxa de aquecimento: $10^\circ\text{C}/\text{min}$, de T ambiente até 1450°C ;

Isoterma a 1450°C : 20 min;

Taxa de resfriamento: $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ou $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ou $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Os resultados obtidos nos ensaios de DTA/TG estão apresentados e discutidos no próximo capítulo.

3.2.2 ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

A técnica de análise por ativação neutrônica foi utilizada para a caracterização de elementos menores e traços na amostra *Farinha*, assim como para a determinação do teor efetivo das adições de óxidos metálicos nas amostras de clínquer.

A técnica consiste na indução de radioatividade em uma amostra, via a irradiação com nêutrons, e posterior determinação da radioatividade induzida (KASTNER & FERREIRA, 2005). Durante a irradiação, geralmente realizada em reatores nucleares, ocorrem reações nucleares de captura neutrônica em uma fração dos átomos presentes na amostra, que se tornam radioativos. Ao decaírem, os radionuclídeos emitem raios gama com energias características de cada radioisótopo formado. A identificação e quantificação dos raios gamas, via espectrometria gama, permite a quantificação dos elementos ativados presentes na amostra.

A análise elementar quantitativa da amostra é feita através de duas abordagens: comparativa ou paramétrica. A abordagem comparativa envolve a utilização de padrões, com teores conhecidos do elemento que se quer analisar, e a construção de uma curva de calibração. A abordagem paramétrica consiste no cálculo do teor de um determinado elemento a partir de diversos parâmetros do reator utilizado, das condições do experimento de ativação, das características do sistema de detecção, do radionuclídeo analisado, das condições da espectrometria gama. Neste trabalho, foi utilizada a abordagem paramétrica, onde foi aplicado o Método k_0 (DE CORTE, 1986).

Para as irradiações das amostras, foi utilizado o reator nuclear TRIGA IPR-R1 do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CDTN/CNEN.

Na espectrometria gama, foram utilizados dois sistemas de contagem do Laboratório de Radioquímica do CDTN/CNEN. O primeiro deles (sistema de contagem 1) conta com um detector HPGe (*Hiper Pure Germanium*) modelo CANBERRA GC 1518 (eficiência de contagem: 15%; resolução: FWHM 1,85 keV para a energia 1332 keV do Co^{60}). O programa computacional para aquisição e tratamento de espectros neste sistema é o Maestro, EG & G ORTEC. O segundo deles (sistema de contagem 2) conta com um detector HPGe modelo CANBERRA 5019, (eficiência de contagem: 50%; resolução: FWHM 1,85 keV para a energia 1332 keV do Co^{60}) e o programa computacional Gennie 2000 v2.0, CANBERRA.

Frações da amostra *Farinha* foram encapsuladas em três porta-amostras de polietileno. Foram utilizadas $(0,2765 \pm 0,0005)$ g de amostra para a análise de elementos de meia-vida curta, $(0,3006 \pm 0,0005)$ g de amostra para a análise de elementos de meia-vida média e $(0,2805 \pm 0,0005)$ g de amostra para a análise de elementos meia-vida longa. Outros

três porta-amostras foram irradiados vazios para se verificar a composição elementar desses, uma vez que as amostras são analisadas no espectrômetro gama dentro do próprio porta-amostras utilizados na irradiação.

As condições de irradiação e da espectrometria gama estão indicadas a seguir.

Irradiações no Reator TRIGA IPR-R1:

Potência térmica do reator: 100kW;
 Fluxo neutrônico:..... $6,6 \times 10^{11}$ n/(cm².s)
 Tempos de irradiação: 8h para meia-vida longa;
 4h para meia-vida média;
 5min para meia-vida curta.

Espectrometria nos Sistemas de Contagem 1 e 2:

Tempos de decaimento: ~ 1 semana para meia-vida longa;
 ~ 3 dias para meia-vida média;
 ~ 10 min para meia-vida curta.
 Tempo de contagem:..... 600s para meia-vida curta;
 ~ 1h para meia-vida média;
 ~ 4h para meia-vida longa.
 Geometria de contagem: 20 cm para meia-vida curta;
 5 cm para meia-vida média;
 5 cm para meia-vida longa.

Os resultados obtidos nas análises por ativação neutrônica da amostra *Farinha*, assim como aqueles obtidos nas análises de clínquer puro e dopado com Cr₂O₃ ou ZnO estão apresentados e discutidos no próximo capítulo. As amostras de clínquer dopado com NiO não puderam ser analisadas por essa técnica uma vez que o radioisótopo do níquel ativado é um emissor beta puro, não exibindo emissão gama.

3.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para uma análise qualitativa da microestrutura dos clínqueres obtidos: tamanho dos grãos de C_3S e C_2S , aspecto da fase intersticial e fração de poros presente.

As análises das amostras de clínquer ao microscópio eletrônico de varredura foram realizadas no Laboratório de Microanálises, LMA, no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, onde foi utilizado o equipamento Jeol JSM 840A. Uma inspeção prévia das amostras, após os ensaios de clínquerização, foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica, LME, do PMT/USP.

Para as análises ao microscópio, foram utilizados fragmentos das amostras de clínquer. Os fragmentos foram preparados segundo o procedimento convencional de embutimento em resina acrílica e posterior lixamento e polimento de uma superfície para o recobrimento metálico.

EMBUTIMENTO DE FRAGMENTOS DE CLÍNQUER EM RESINA ACRÍLICA

O embutimento dos fragmentos de clínquer em resina acrílica foi realizado em moldes de PVC, previamente untados com vaselina. Fragmentos de uma mesma amostra foram colocados no centro de um molde e esse foi preenchido até a metade com a resina, adicionada de catalizador para acelerar o endurecimento. Os moldes parcialmente preenchidos foram acomodados em dessecadores, contendo sílica gel, e aguardou-se o endurecimento parcial da resina. Em seguida, os moldes foram retirados dos dessecadores e foram colocadas as etiquetas de identificação das amostras, sendo então realizado o preenchimento total dos moldes com a resina. Novamente os moldes foram acondicionados em dessecadores, e aguardou-se o completo endurecimento da resina. Posteriormente, as amostras embutidas foram desmoldadas e a superfície exposta foi preparada para a análise ao microscópio eletrônico de varredura.

PREPARO DA SUPERFÍCIE: LIXAMENTO, POLIMENTO, ATAQUE QUÍMICO E RECOBRIMENTO

O preparo da superfície para as análises ao microscópio passou por diversas etapas: lixamento, polimento, ataque químico e recobrimento metálico.

No lixamento, foi utilizada a seguinte seqüência de lixas: 180, 220, 320, 400 e 600. Após esta etapa, as amostras foram colocadas em um *becker*, submersas em álcool etílico P.A. e submetidas ao ultra-som por 12 minutos, sendo posteriormente encaminhadas para o polimento.

O polimento foi realizado inicialmente com pasta adiamantada de granulometria 6 μ m. Utilizou-se uma politriz automática, rotação 300 rpm, durante 30 minutos. Em seguida, as amostras foram novamente submetidas ao ultra-som por 12 minutos, submersas em álcool etílico P.A.. Repetiu-se esse procedimento mais duas vezes: uma para a pasta de granulometria 3 μ m e outra para a pasta de granulometria 1 μ m.

Como o clínquer apresenta alta reatividade hidráulica, tanto no lixamento como no polimento das superfícies foi utilizado álcool etílico P.A. como dispersante, em vez de água como é usual no preparo de diversos tipos de amostras.

Uma vez finalizado o polimento das superfícies das amostras, essas sofreram ataque químico para a revelação dos contornos de grãos com o regente Nital 1%, uma mistura de ácido nítrico em álcool etílico na proporção 1:99. O efetivo ataque químico foi assegurado através da inspeção da superfície com o auxílio de um microscópio ótico. Em seguida, as amostras foram levadas à metalizadora para a deposição de grafite, no LMA, ou ouro, no LME.

O microscópio eletrônico de varredura do PMT foi utilizado para a verificação da efetiva clinquerização das amostras. Sendo assim, após os ensaios de clinquerização, fragmentos de diversas amostras foram embutidos num único molde, passaram por um preparo menos refinado, e uma breve inspeção ao microscópio eletrônico foi realizada. Nesta inspeção observava-se a real síntese do clínquer através da identificação dos cristais de C₃S e C₂S, reconhecidos por suas morfologias características.

Os resultados obtidos na caracterização da microestrutura das amostras de clínquer serão apresentados e discutidos no próximo capítulo.

3.2.4 MICROANÁLISE POR WDS

Um segundo microscópio eletrônico de varredura do LMA foi utilizado para análise da composição química elementar de cada uma das fases principais constituintes das amostras de clínquer. Uma atenção especial foi dada à observação da partição dos metais de interesse cromo, níquel ou zinco entre essas fases.

O equipamento utilizado dispõe de acessórios analisadores de raios X, que permitem a identificação de elementos químicos presentes na amostra a partir do conhecimento de seus respectivos espectros de fluorescência de raios X. Foi utilizada a técnica de espectrometria de dispersão em comprimento de onda, WDS.

As amostras utilizadas na microanálise eletrônica foram as mesmas utilizadas na microscopia eletrônica de varredura, cujo preparo foi descrito anteriormente.

As características do equipamento e condições das medidas estão listadas a seguir:

Modelo: Jeol JXA 8900 RL

Diâmetro do feixe eletrônico: 1 μ m

Tensão aplicada: 15kV

Corrente incidente: 20nA

Tempo de integração: 200 a 400s

Os resultados obtidos nas microanálises estão apresentados e discutidos no próximo capítulo.

3.2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de raios X (método do pó), associada ao método de Rietveld (RIETVELD, 1967, 1969, *apud* YOUNG, 1996), foi utilizada para caracterizar a distribuição dos compostos cristalinos do clínquer assim como o polimorfismo do C₃S nele.

Nos últimos anos, graças ao aumento dos recursos computacionais, o método de Rietveld tem se mostrado uma poderosa ferramenta para a caracterização dos compostos do clínquer (NEUBAUER *et al.*, 1997; TAYLOR *et al.*, 2000; PAJARES *et al.*, 2002;

PRITULA *et al.*, 2003; PETERSON, 2003; COURTIAL *et al.*, 2003; DE LA TORRE *et al.*, 2001, 2002, 2003, 2005; DUNSTETTER *et al.*, 2005, NOIRFONTAINE *et al.* 2003, 2005).

A seguir, serão detalhados os procedimentos utilizados para a coleta e refinamento dos difratogramas das amostras de clínquer.

PREPARO DE AMOSTRAS E COLETA DE DIFRATOGRAMAS:

As medidas dos difratogramas de raios X das amostras de clínquer foram realizadas no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG.

Fragments das amostras de clínquer foram pulverizados em cadinho de ágata, e posteriormente dispersos em álcool etílico P.A. para o preenchimento do porta-amostras. A preparação das amostras por via úmida teve como objetivo minimizar a ocorrência de alinhamento preferencial de grãos na amostra, submetida à conformação mecânica no momento do preenchimento do porta-amostras.

O equipamento utilizado foi o Rigaku Geigerflex 2037.

As condições utilizadas para a coleta dos difratogramas estão descritas a seguir:

Radiação:..... CuK_α ($\lambda_1 = 1,54060\text{\AA}$; $\lambda_2 = 1,54439\text{\AA}$);
Tensão no tubo: 40kV;
Corrente no tubo:..... 30 mA;
Fendas* DS, SS, RS e RS_m : 1° , 1° , 0,3 mm, 0,45 mm;
Cristal monocromador:..... Grafite [002], $2d = 6,708\text{\AA}$;
Ângulo inicial (2θ):..... $10,00^\circ$;
Ângulo final (2θ):..... $82,00^\circ$;
Passo angular (2θ):..... $0,05^\circ$;
Tempo de amostragem por passo:.. 20 s.

*Fendas: DS=divergência; SS=espalhamento; RS=recepção; RS_m = recepção monocromador

Posteriormente, os resultados dos difratogramas coletados foram tratados pelo método de refinamento de Rietveld, descrito a seguir.

REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD

O método de Rietveld (RIETVELD, 1967, 1969, *apud* YOUNG, 1996, MCCUSKER *et al.*, 1999) se baseia na simulação do difratograma de uma amostra policristalina e posterior comparação entre o difratograma simulado e o difratograma medido.

O difratograma proposto para uma dada amostra é construído a partir da composição de informações cristalográficas de cada uma das fases presentes nessa amostra e de informações referentes ao processo de medida. Deste modo, é necessário o conhecimento prévio dos compostos existentes no material assim como o conhecimento das estruturas cristalinas destes compostos.

Ao longo do refinamento, é realizada a minimização da função residual S_y (YOUNG, 1996) dada por:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (3.1)$$

onde: y_i é a intensidade do feixe difratado, observada no i -ésimo passo;
 y_{ci} é a intensidade do feixe difratado, calculada no i -ésimo passo;
 $w_i = 1/y_i$

O cálculo do difratograma proposto é realizado com base na seguinte equação (YOUNG, 1996):

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (3.2)$$

onde: y_{ci} é a intensidade do feixe difratado, calculada no ponto i ;
 s é o fator de escala;
 K representa os índices de Miller (h, k, l) para uma dada reflexão de Bragg;
 L_k contém a correção de polarização, Lorentz, e fatores de multiplicidade;
 ϕ é a função do perfil do pico associado à reflexão;
 P_k é a função de orientação preferencial;
 A é o fator de absorção;
 F_k é o fator de estrutura para a k -ésima reflexão de Bragg;
 y_{bi} é a intensidade do ruído de fundo (*background*) no i -ésimo ponto.

O método de mínimos quadrados é utilizado então para minimizar diferenças entre o difratograma coletado da amostra e o difratograma proposto. A aplicação do método leva a um conjunto de equações normais que envolvem derivadas da intensidade calculada y_{ci} em relação a cada um dos parâmetros ajustáveis no refinamento. A solução das equações é obtida pela inversão da matriz M (de dimensão $m \times m$, onde m é o número de parâmetros a serem ajustados) cujos elementos M_{jk} são dados por (YOUNG, 1996):

$$M_{jk} = -\sum_i 2w_i \left[(y_i - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right) \right] \quad (3.3)$$

A solução do problema será obtida através de um processo iterativo, onde serão aplicadas correções Δx_k aos parâmetros ajustáveis dadas por:

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k} \quad (3.4)$$

O melhor ajuste é conseguido pela minimização da função residual S_y .

Ao longo do refinamento, sua qualidade pode ser avaliada através de fatores numéricos estatísticos, que medem o ajuste entre o difratograma calculado e o difratograma medido, listados a seguir (YOUNG, 1996):

$$R_F = \frac{\sum |I_k('obs')^{1/2} - I_k(calc)^{1/2}|}{\sum I_k('obs')^{1/2}} \quad (R\text{-structure factor}) \quad (3.5)$$

$$R_B = \frac{\sum |I_k('obs') - I_k(calc)|}{\sum I_k('obs')} \quad (R\text{-Bragg factor}) \quad (3.6)$$

$$R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)} \quad (R\text{-pattern}) \quad (3.7)$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right\}^{1/2} \quad (R\text{-weighted pattern}) \quad (3.8)$$

onde I_k é a intensidade associada à $k_{ésima}$ reflexão de Bragg.

Diversos programas computacionais aplicando o método de Rietveld estão disponíveis na literatura e são utilizados para o refinamento de difratogramas de amostras cristalinas. Dentre eles, está o programa computacional *FullProf 2000* (RODRIGUEZ-CARVAJAL, 1994) utilizado neste trabalho.

SELEÇÃO DE INFORMAÇÕES ESTRUTURAIS DOS COMPOSTOS DO CLÍNQUER PARA UTILIZAÇÃO NO REFINAMENTO POR RIETVELD:

A seleção dos compostos utilizados como padrões no refinamento dos difratogramas medidos foi feita a partir de consulta ao *ICSD, Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD, 2002). Foram selecionadas informações estruturais para os compostos principais do clínquer, C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , e também para outras duas fases que eventualmente poderiam estar presentes: $C_{12}A_7$, e CaO .

A partir das informações estruturais dos compostos selecionados, foram calculados os difratogramas correspondentes a cada um deles (para a radiação $Cu-K_{\alpha}$), utilizando-se o programa *FullProf 2000*, com o objetivo de se fazer uma comparação visual entre esses e os difratogramas medidos para as amostras de clínquer.

Com base nesta comparação preliminar, algumas estruturas foram descartadas, pelo fato de não serem observados nos difratogramas medidos nenhum dos principais picos presentes nos difratogramas calculados. Sendo assim, foi selecionado um conjunto final com seis estruturas para serem utilizadas no refinamento pelo método de Rietveld.

Para o C_3S , foram selecionadas três estruturas diferentes, correspondendo aos três polimorfos possíveis para esse composto: romboédrico, triclinico e monoclinico. A opção de se utilizar simultaneamente três polimorfos de simetrias distintas no método de refinamento de Rietveld para o clínquer é defendida por Taylor, que demonstrou que a utilização de apenas uma forma leva a refinamentos de menor qualidade (TAYLOR *et al.*, 2000).

Para o C_2S foi utilizada apenas a estrutura correspondente à fase β , reconhecidamente a fase presente nos clínqueres. Para o C_3A , foi utilizada a estrutura correspondente ao polimorfo cúbico. Para o C_4AF , foi utilizada uma estrutura ortorrômbica.

A TABELA 3.10 apresenta informações pertinentes aos polimorfos utilizados efetivamente no refinamento.

TABELA 3.10: INFORMAÇÕES ESTRUTURAIS DOS COMPOSTOS UTILIZADOS NO REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD.

Composto	Sistema* Cristalino	N**	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	Código ICSD	Autor
	R	81	7,0567	7,0567	24,974	90	90	120	22501	ILINETS <i>et al.</i> , 1985
C_3S	M	324	33,083	7,027	18,499	90	94,12	90	64759	NISHI <i>et al.</i> , 1985
	T	162	11,67	14,24	13,72	105,5	94,33	90	4331	GOLOVASTIKOV <i>et al.</i> , 1975
C_2S	M	28	5,5121	6,7575	9,3138	90	94,581	90	81096	MUMME <i>et al.</i> , 1995
C_3A	C	88	15,263	15,263	15,263	90	90	90	1841	MONDAL & JEFFERY, 1975
C_4AF	O	36	5,583	14,58	5,374	90	90	90	2842	COLVILLE & GELLER, 1972

* M = monoclinico, R = romboédrico, T = triclínico, O = ortorrômbico, C = cúbico;

** N = número de átomos na célula unitária.

ESTRATÉGIA ADOTADA NO REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD

A seguir estão listados os parâmetros que foram ajustados neste trabalho ao longo do refinamento pelo método de Rietveld dos difratogramas medidos para o clínquer puro e com adições metálicas. Em seguida é relatada a estratégia adotada nestes refinamentos.

Parâmetros Refinados:

Parâmetros Globais do Difratoograma

- Linha de base (*background*): corrige o ruído de fundo na medida do difratograma;
- Zero: parâmetro que corrige possíveis deslocamentos do difratograma medido devido à fuga do ponto focal no alinhamento óptico do difratômetro.

Parâmetros Individuais das Fases Presentes no Clínquer:

- Fator de Escala: corresponde à proporcionalidade entre o difratograma medido e o calculado. Este parâmetro permite a análise quantitativa de fase, sendo que a fração mássica de uma determinada fase W_f é dada por:

$$W_f = (SZMV)_f / \Sigma(SZMV) \quad (\text{PETERSON, 2003}) \quad (3.9),$$

onde S é o fator de escala de cada fase, Z é o número de moléculas na célula unitária, M é a massa molecular do composto e V o volume da célula unitária;

- Parâmetros de Rede: os parâmetros a , b , c , α , β , γ descrevem os vetores das células unitárias dos compostos cristalinos presentes na amostra;
- Parâmetros de Perfil de Linha: modelam os perfis dos picos de intensidade dos raios X difratados. Neste trabalho, foi utilizado o perfil pseudo-Voigt pV para o composto principal C_3S e perfis Lorentzianos L para os outros compostos. O perfil pseudo-Voigt é uma combinação linear entre uma Gaussiana G e uma Lorentziana L :

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (\text{YOUNG, 1996}) \quad (3.10)$$

onde o parâmetro η é uma função da posição angular 2θ , dada por:

$$\eta = NA + NB * 2\theta. \quad (\text{YOUNG, 1996}) \quad (3.11)$$

A largura a meia altura, FWHM (*full-width-at-half-maximum*), dos picos é modelada como (CAGLIOTI *et al.*, 1952, *apud* YOUNG, 1996):

$$FWHM^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (3.12)$$

Deste modo, os parâmetros de perfil de linha refinados foram: U, V, W, NA e NB.

- **Orientação Preferencial:** descreve possíveis orientações preferenciais dos grãos cristalinos no pó. Este parâmetro foi refinado para o composto C_3S devido ao hábito tabular de seus cristais;
- **Assimetria de Linha:** descreve possíveis assimetrias dos picos presentes no difratograma medido.

Estratégia Adotada:

O refinamento dos difratogramas coletados foi realizado em etapas.

Após alguns testes preliminares, optou-se por iniciar os refinamentos com a utilização de seis estruturas simultaneamente: os três polimorfos do C_3S , o C_2S , o C_3A e o C_4AF . Posteriormente, ao longo do refinamento, duas estruturas do C_3S , a romboédrica e a triclinica, foram excluídas pois o ajuste indicou a sua inexistência.

A primeira etapa do ajuste consistiu do refinamento dos parâmetros Zero e Fatores de Escala das 6 fases. Para todas as amostras, observou-se que as escalas ajustadas associadas aos polimorfos romboédrico ou triclinico do C_3S tendiam a zero, indicando a inexistência deles nas amostras. Apesar desta observação inicial, todos os três polimorfos do C_3S foram mantidos no refinamento até que fosse atingida a etapa dos Perfis de Linha de cada polimorfo.

Em seguida, foram acrescentados ao refinamento os parâmetros do *background*, que foi ajustado com um polinômio de ordem 8.

A etapa seguinte consistiu do refinamento dos parâmetros de rede dos compostos, tendo sido refinados simultaneamente tais parâmetros para todos os compostos utilizados no refinamento.

A próxima etapa consistiu do refinamento dos parâmetros de Perfil de Linha de cada fase. Esses parâmetros foram refinados para cada composto na seguinte ordem: C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF . Após o refinamento dos parâmetros de Perfil de Linha de cada fase, separadamente, foi realizada uma etapa onde foram refinados todos os parâmetros simultaneamente e em seguida foram acrescentados ao refinamento todos os parâmetros já refinados (zero, escalas, *background*, parâmetros de rede). Como as escalas associadas aos polimorfos romboédrico e triclinico do C_3S mantiveram o comportamento de tendência a zero, foram eliminados do refinamento que passou a ser realizado com quatro fases: C_3S

monoclínico, C_2S monoclínico, C_3A cúbico e C_4AF ortorrômbico. Um novo ajuste foi realizado com todos os parâmetros já refinados até então sendo refinados simultaneamente.

Finalizando o ajuste, foram acrescentados ao refinamento os parâmetros de Assimetria de Linha para ângulos menores que 30 graus de todos os compostos e o parâmetro de Orientação Preferencial para o C_3S .

O procedimento descrito acima, detalhado nas suas etapas, foi adotado no refinamento de todos os difratogramas das amostras de clínquer puro e com adições de óxidos metálicos. Os resultados obtidos estão apresentados e discutidos no próximo capítulo.

3.2.6 TITULAÇÃO POR HCl 0,1N EM ETILENO GLICOL

As amostras de C_3S dopado com Fe_2O_3 e Al_2O_3 foram submetidas à análise química para dosagem do teor de CaO livre, decorrente da decomposição do C_3S . O método de análise utilizado foi a titulação por HCl em etileno glicol (ABNT, 1989).

Para a titulação, foi necessário o preparo prévio de quatro soluções distintas a saber: solução mista de indicadores, solução alcoólica de KOH, solução de etileno glicol neutralizado, solução de HCl 0,1 N. A metodologia utilizada no preparo dessas soluções e os passos seguidos na titulação estão descritos a seguir.

PREPARO DA SOLUÇÃO MISTA DE INDICADORES

No preparo da solução mista de indicadores, 0,05g de vermelho de metila foram dissolvidos em 40ml de etanol absoluto. Da mesma forma, 0,05g de verde de bromocresol foram dissolvidos em 40ml de etanol absoluto. As duas soluções foram então transferidas para um balão volumétrico de 100ml, que teve seu volume aferido com etanol absoluto.

PREPARO DA SOLUÇÃO DE HCl 0,1N

Foram transferidos 8,5 ml de HCl para um balão volumétrico de 1000 ml, contendo 500 ml de água deionizada. Em seguida, o volume do balão foi aferido com água deionizada.

PREPARO DA SOLUÇÃO ALCOÓLICA DE KOH

Foram dissolvidas duas pastilhas de KOH (aproximadamente 0,2g) em 10ml de álcool etílico P.A. A solução foi preparada momentos antes de sua utilização, conforme recomendado pela norma NBR 7227/89 (ABNT, 1989).

PREPARO DO ETILENO GLICOL NEUTRALIZADO

O pH do etileno glicol foi ajustado ao ponto de equivalência da reação. Para cada litro de etileno glicol, foram adicionados 5ml da solução mista de indicadores. Em seguida foi gotejada a solução alcoólica do hidróxido de potássio, previamente preparada, até que se obtivesse a coloração verde. Em alguns casos, a solução de etileno glicol acrescido da solução mista de indicadores já apresentava a cor verde, o que levava à desconsideração desta etapa do procedimento.

PADRONIZAÇÃO DA REAÇÃO

Uma vez preparadas as quatro soluções descritas anteriormente, foi realizada a padronização da reação, descrita a seguir, para a obtenção do *fator de HCl*.

Foram calcinados, em cadinho de platina, 0,5 g de CaCO_3 a 1000°C durante trinta minutos. O CaO obtido foi triturado em almofariz de ágata e novamente calcinado sob as mesmas condições. Em seguida, $(0,1500 \pm 0,0010)\text{g}$ do CaO obtido foi transferido para um *erlemeyer* seco, de volume 250 ml. Esse procedimento foi realizado rapidamente, para se evitar a hidratação da CaO. Em seguida, foram adicionados 40 ml do etileno glicol neutralizado ao *erlemeyer*. A mistura foi então agitada manualmente até a dissolução completa do CaO. A solução foi filtrada em funil de Buchner, de placa perfurada, provido de um papel de filtro (filragem média), utilizando-se uma bomba mecânica de vácuo (pressão entre 7 e 12 mm Hg). O filtrado foi recolhido em um *kitassato* de 250 ml e sofreu a adição de três gotas da solução mista de indicadores. A solução obtida foi então submetida à titulação com o HCl 0,1N, até a mudança da cor verde para rosa.

A partir dessa padronização, foi calculado então o fator de HCl:

$$F=100m/V, \quad (3.13)$$

onde: F é o fator de HCl desejado;

m é a massa de CaO utilizada;

V o volume de HCl consumido na titulação.

Foi obtido o valor $F=1,07$, que posteriormente foi utilizado nos cálculos do percentual de CaO nas amostras de C_3S submetidas à titulação.

TITULAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para cada amostra de C_3S , decorrente dos experimentos de resfriamento contínuo, foram pesados 1,20g. Essa alíquota foi triturada em almofariz de ágata até a obtenção de um pó muito fino. Da amostra triturada, $(1,0000 \pm 0,0010)$ g foi transferida para um *erlenmeyer* de 125ml, contendo algumas pérolas de vidro. Foram adicionados então 30ml de etileno glicol neutralizado. Posteriormente, o *erlenmeyer* foi tampado com uma rolha, agitado manualmente e colocado para aquecer em um banho Maria, cuja temperatura foi mantida entre 65 e 70°C. O *erlenmeyer* permaneceu no banho por 30 minutos, sendo agitado manualmente a cada cinco minutos.

Em seguida, a solução foi filtrada a vácuo, utilizando-se um funil de *Buchner*, provido de um papel de filtro (filtragem média). O filtrado foi recolhido em um *kitassato* de 250 ml. O filtro de papel foi então lavado três vezes com o etileno glicol neutralizado, aquecido também entre 65 e 70°C. Em cada lavagem, foram utilizados 10 ml do etileno glicol. Adicionou-se ao filtrado 4 gotas da solução mista de indicadores.

Finalmente, a solução contida no *kitassato* foi então submetida à titulação, sob agitação manual constante, com a solução previamente preparada de HCl 0,1N. O ponto de viragem da titulação correspondeu à mudança da cor da solução de verde para rosa.

A partir dos resultados da titulação, pôde-se calcular o teor de CaO presente nas amostras a partir da relação:

$$m = F * V / 100, \quad (3.14)$$

onde: m é a massa de CaO na amostra;

F é o fator de HCl previamente determinado;

V é o volume de HCl consumido na titulação.

Os resultados obtidos na titulação das amostras de C_3S dopado com Fe_2O_3 e Al_2O_3 estão apresentados e discutidos no próximo capítulo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos neste trabalho. Primeiramente, são abordados os resultados referentes às análises das amostras de farinha pura e com adições metálicas. Em seguida são apresentados e discutidos os resultados obtidos para o clínquer. Finalizando o capítulo, os resultados das análises da decomposição do C_3S dopado com Fe_2O_3 ou Al_2O_3 são abordadas.

4.1 AMOSTRAS DE FARINHA PURA E COM ADIÇÕES METÁLICAS

Como descrito no capítulo anterior, a amostra *Farinha* foi submetida à análise por ativação neutrônica para a caracterização de sua composição química elementar, em especial a caracterização de elementos menores e traços. Em uma outra etapa, todas as amostras de farinha (pura e com adições metálicas) foram submetidas a ensaios de análise térmica diferencial e termogravimetria simultâneos. Os resultados obtidos nestes ensaios estão apresentados e discutidos a seguir.

4.1.1 ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Os resultados obtidos para os teores dos elementos químicos presentes tanto nos porta-amostras quanto na *Farinha* estão listados na TABELA 4.1. Como pode ser observado, de uma maneira geral, os teores de elementos traços na amostra *Farinha* são baixos. A maioria deles não se compara aos teores das adições metálicas estudadas neste trabalho. A menor adição utilizada, 0,05% em massa de óxido metálico, corresponde a 500ppm desse óxido. Para o caso do Cr_2O_3 , 500ppm de óxido correspondem a 342ppm de Cr, para o NiO este número é 393ppm e para o ZnO é de 402ppm.

TABELA 4.1: RESULTADOS DAS ANÁLISES POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA DA AMOSTRA *FARINHA*.

Elemento	Meia-Vida*	Teor no conjunto <i>Farinha</i> +porta-amostra (ppm)	Teor no porta-amostras (ppm)	Teor na <i>Farinha</i> (ppm)
Al	C	20.300 ± 100	ND**	20.300 ± 100
Fe	L	14.600 ± 200	ND	14.600 ± 200
Mn	C	47 ± 4	ND	47 ± 4
Na	M	180 ± 10	6±1	170 ± 10
La	M	1,0 ± 0,1	ND	1,0 ± 0,1
Ga	M	4,0 ± 0,4	ND	4,0 ± 0,4
Br	M	1,0 ± 0,5	ND	1,0 ± 0,5
K	M	130 ± 30	ND	130 ± 30
Cr	L	3 ± 1	ND	3±1
Co	L	1,0 ± 0,1	ND	1,0 ± 0,1

*C = Curta; M = Média; L = Longa

**ND = Não Detectado.

Os elementos Na e K, que apresentaram os maiores teores nas análises por ativação neutrônica (180 ± 10 e 130 ± 30 ppm, respectivamente), são, no máximo, comparáveis à metade do teor das adições metálicas de interesse deste trabalho (caso do Cr).

Outros elementos, que não parecem na TABELA 4.1, são passíveis de análise por ativação neutrônica nas condições aplicadas neste trabalho, em irradiações no reator TRIGA IPR-R1. Esses elementos estão listados a seguir.

- Meia-vida curta: Al, Ba, Cl, Cu, Dy, Mg, Mn, Ti, V;
- Meia-vida média: As, Au, Br, Ga, K, La, Cd, Na, Th, W;
- Meia-vida longa: Ag, Co, Cr, Cs, Fe, Hg, Rb, Sb, Sc, Ta, Tb, Zn.

A não observação dos elementos listados acima nos espectros gama obtidos significa que seus teores na amostra *Farinha* estão abaixo do limite de detecção da técnica nas condições aplicadas. Para a maioria dos elementos listados, esse limite está localizado na faixa compreendida entre 1 e 5 ppm.

Os resultados das análises por ativação neutrônica da amostra *Farinha* indicam que essa pode realmente ser considerada uma amostra “pura” a partir da qual foram preparadas as amostras de farinha com adições metálicas.

Outro ponto que as análises da *Farinha* permitem é a comparação entre o teor analisado para os elementos principais Al e Fe e os teores utilizados no momento da preparação da amostra. A partir da TABELA 3.3 pode-se calcular o teor desses elementos na mistura para a confecção da amostra *Farinha*. A TABELA 4.2 apresenta a comparação entre o teor adicionado na preparação das amostras e o teor analisado para esses dois elementos.

TABELA 4.2: COMPARAÇÃO ENTRE OS TEORES ADICIONADOS E ANALISADOS PARA ELEMENTOS PRINCIPAIS NA FARINHA.

Elemento	Teor Adicionado (ppm)	Teor Medido (ppm)
Al	20.220 ± 20	20.300 ± 100
Fe	14.970 ± 20	14.600 ± 200

O elemento Si não pôde ser analisado por essa técnica nas condições adotadas devido ao fato da seção de choque de captura neutrônica desse elemento ser muito pequena, não permitindo a sua ativação. Caso o fluxo neutrônico fosse mais alto, a análise desse elemento seria possível. O elemento Ca não foi analisado pelo fato de não serem disponíveis na literatura informações necessárias para a aplicação do método k_0 .

Os resultados acima indicam uma boa concordância entre os teores adicionados à mistura para o preparo da amostra *Farinha* e os valores medidos para esses teores pela técnica de análise por ativação neutrônica. Isto significa que a mistura preparada para a amostra *Farinha* correspondeu às expectativas quanto a sua composição química.

4.1.2 DTA/TG: PROCESSO DE AQUECIMENTO

Como descrito no capítulo anterior, as amostras de farinha pura e com adições metálicas foram submetidas a ensaios simultâneos de DTA/TG para a caracterização dos efeitos das adições de Cr_2O_3 , NiO e ZnO sobre as reações de formação do clínquer. Os resultados das análises estão apresentados nesta seção e na próxima. Aqui são apresentados os resultados obtidos durante o aquecimento das amostras (realizado da temperatura ambiente até 1450°C , a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$). Os resultados obtidos para o processo de resfriamento, realizado em três taxas distintas, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e $1^\circ\text{C}/\text{min}$ estão apresentados na seção 4.1.3.

A FIGURA 4.1 apresenta os resultados do ensaio de DTA/TG para a amostra *Farinha*, ao longo do processo de aquecimento.

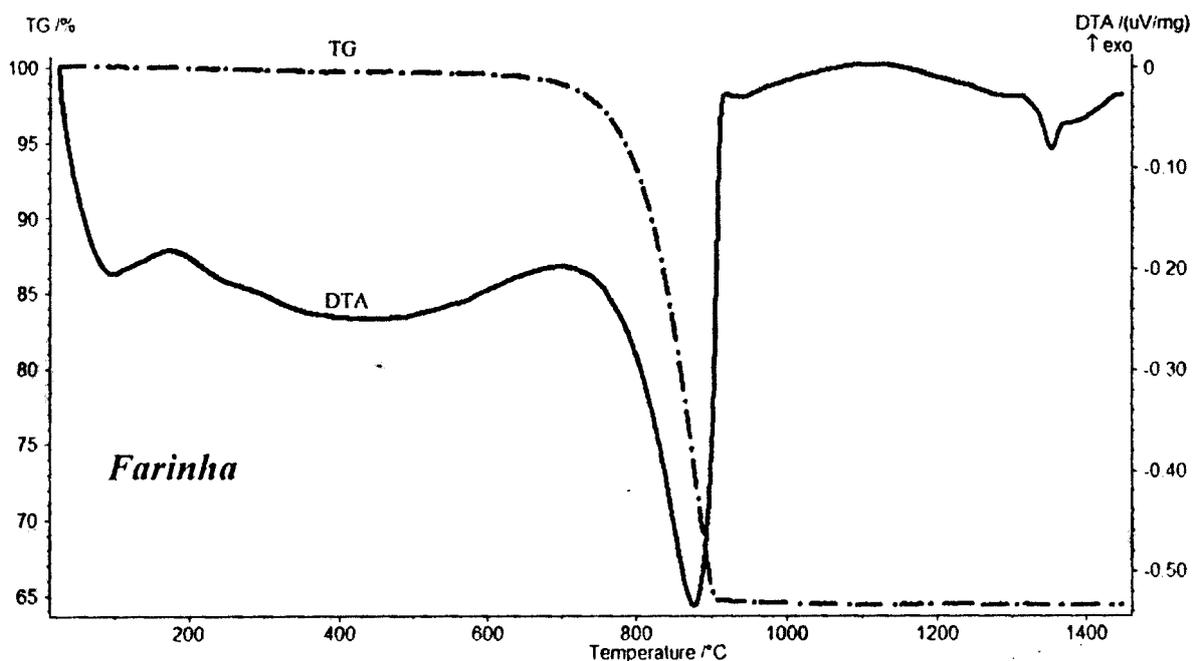


FIGURA 4.1: RESULTADO DO ENSAIO DTA/TG PARA A AMOSTRA *FARINHA*, NO AQUECIMENTO A $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Como pode ser observado, a curva TG indica uma perda de massa da amostra equivalente a 35%, como esperado, devido à decomposição térmica do CaCO_3 . Esta perda inicia-se em torno de 650°C e prossegue até 940°C , com o máximo ocorrendo em 877°C . Este resultado está explicitado na FIGURA 4.2, onde estão apresentadas a curva TG e sua derivada, a curva DTG. Após a decomposição do CaCO_3 , a massa da amostra permaneceu constante, como pode ser observado na curva DTG (que apresenta uma derivada nula para a TG nesta região).

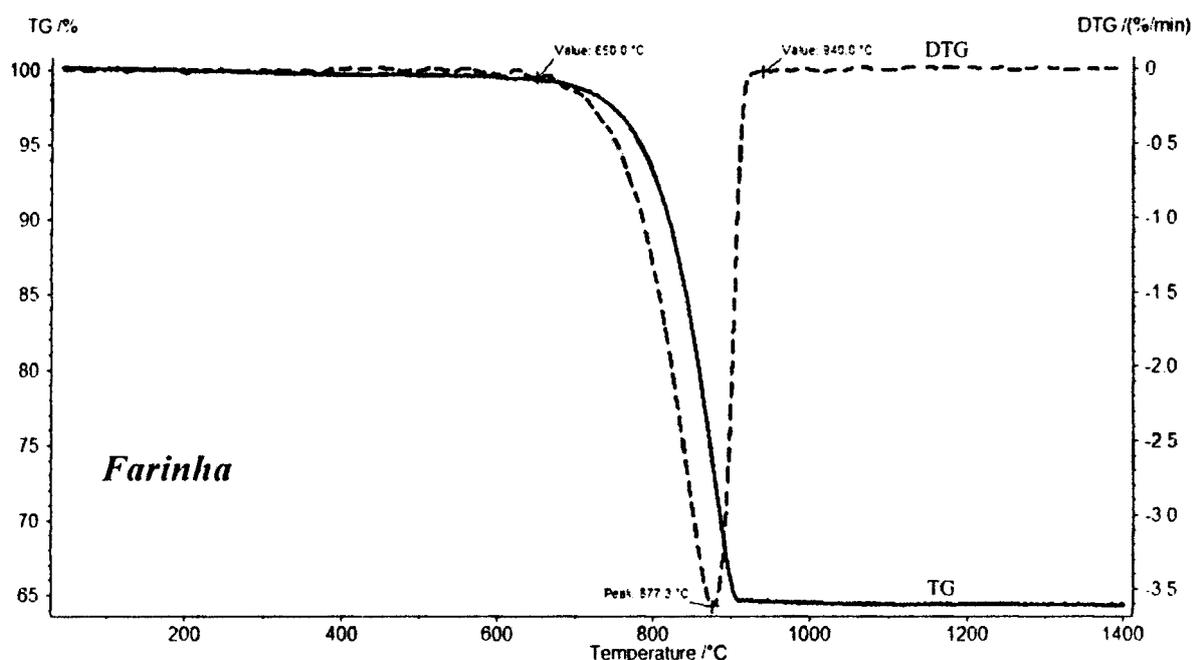


FIGURA 4.2: CURVAS TG E DTG PARA A AMOSTRA FARINHA, NO AQUECIMENTO A $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Este padrão de resultado na curva TG foi obtido em todas as amostras de farinha analisadas. As FIGURAS 4.3, 4.4 e 4.5 apresentam os resultados obtidos na termogravimetria para as amostras de farinha com adições de Cr_2O_3 , NiO ou ZnO .

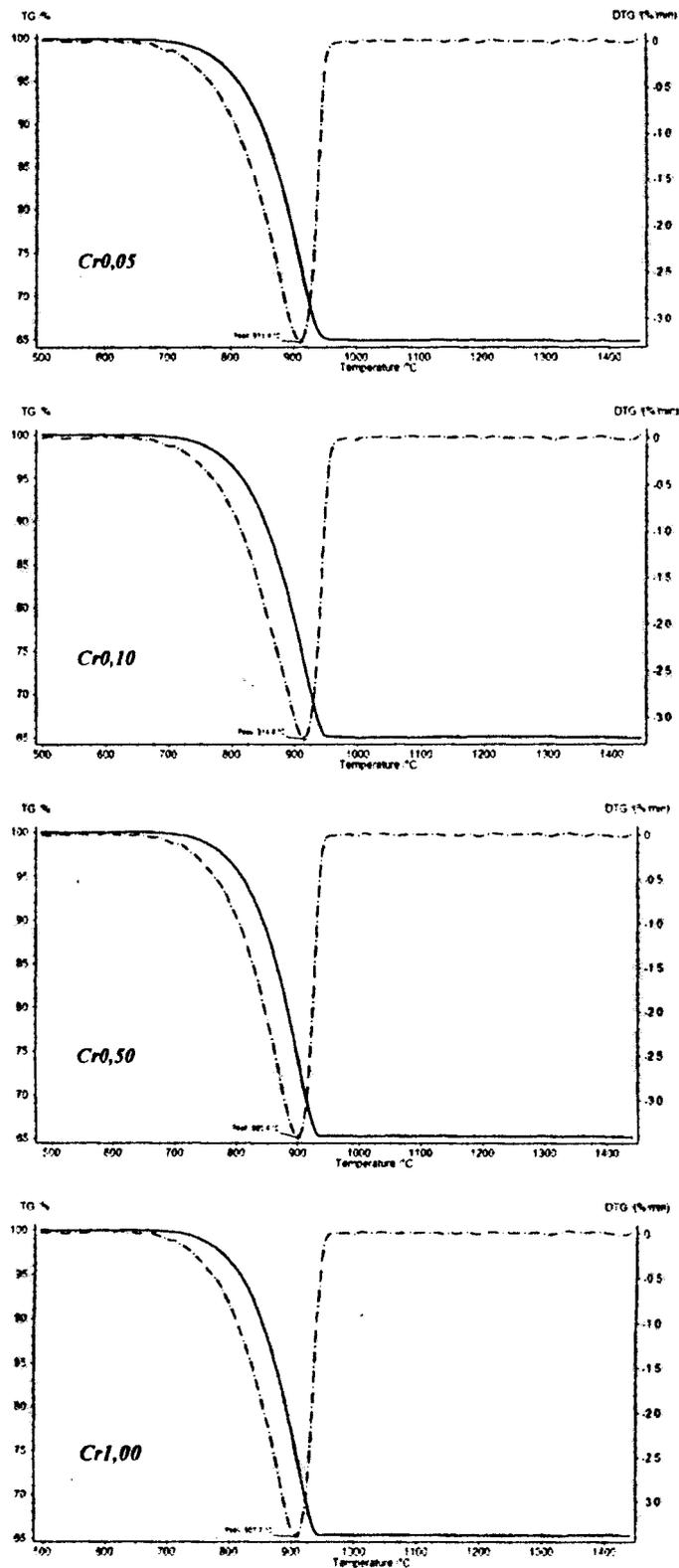


FIGURA 4.3: CURVAS TG E DTG PARA AS AMOSTRAS DE FARINHA COM ADIÇÕES DE Cr₂O₃ NO AQUECIMENTO A 10°C/min.

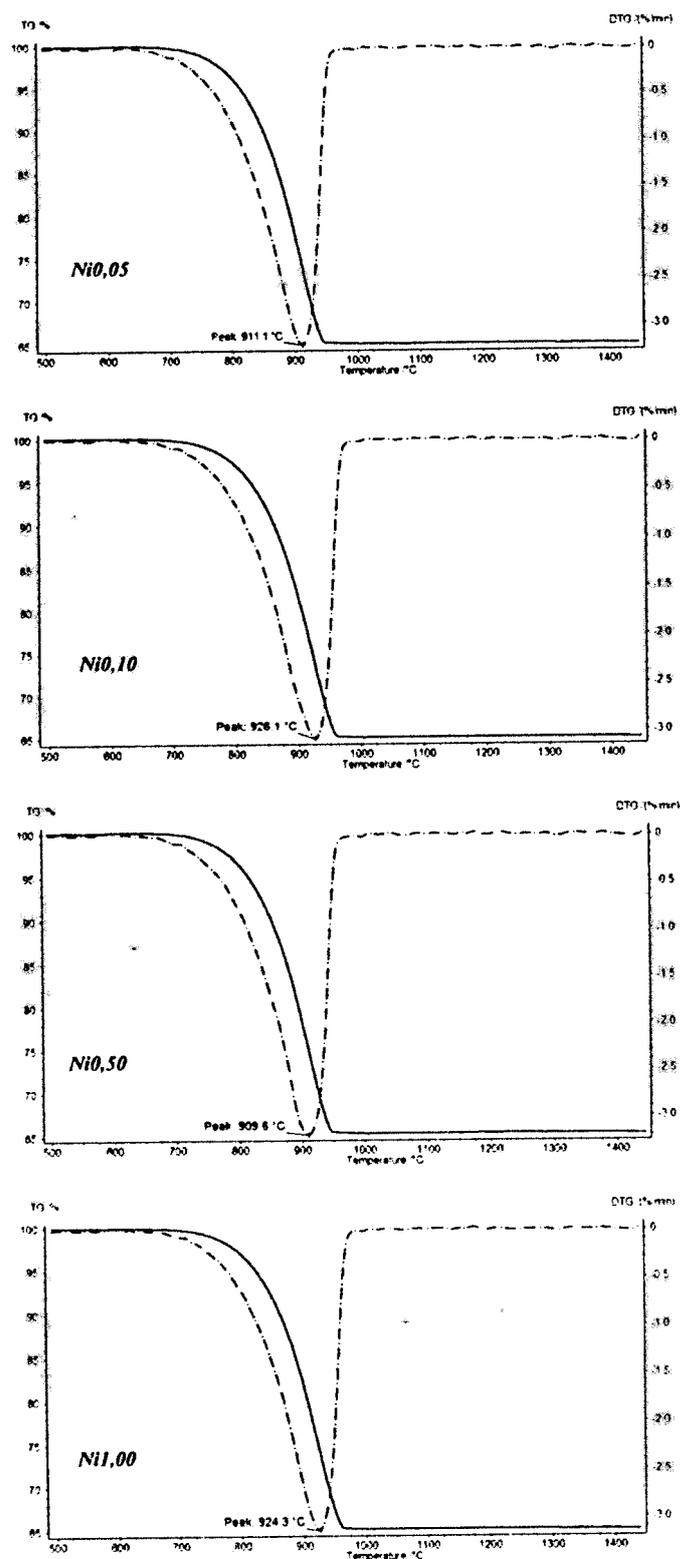


FIGURA 4.4: CURVAS TG E DTG PARA AS AMOSTRAS DE FARINHA COM ADIÇÕES DE NiO NO AQUECIMENTO A 10°C/min.

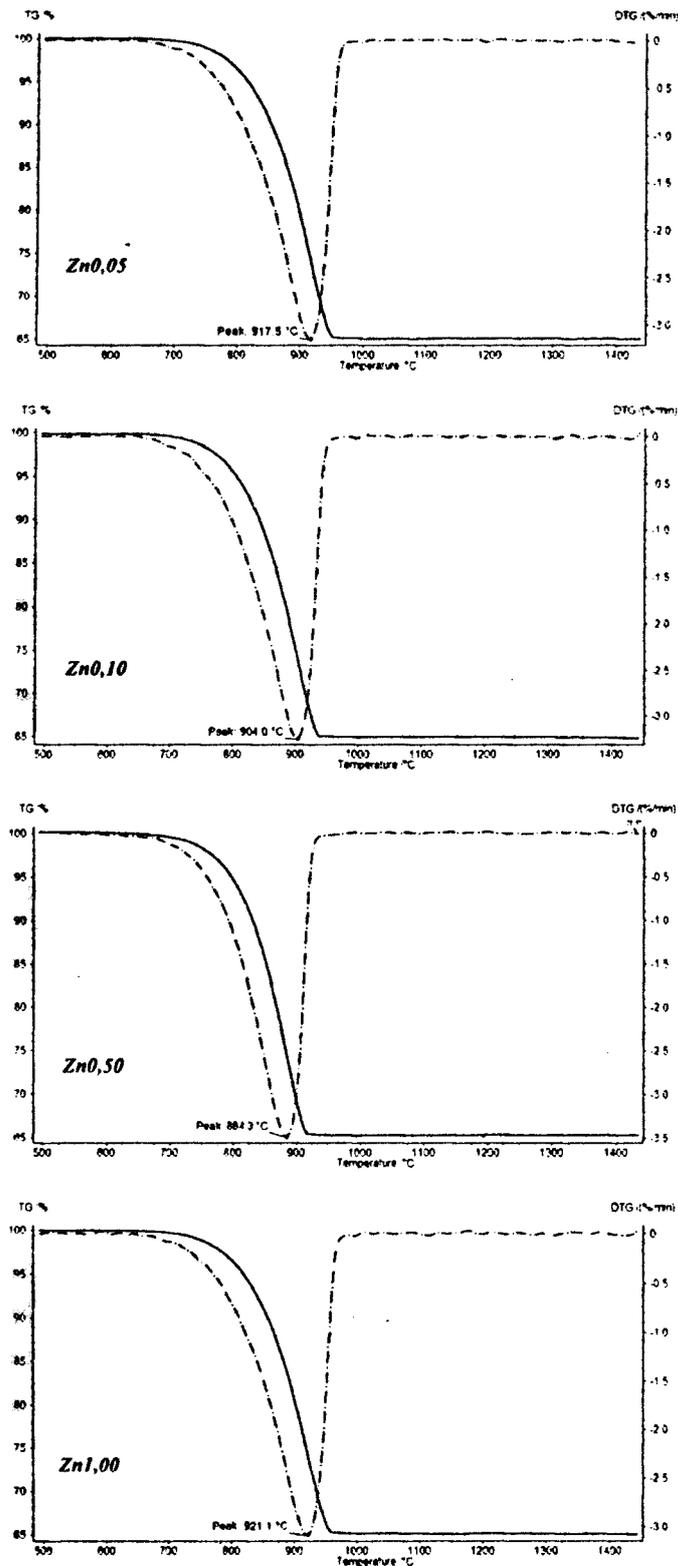


FIGURA 4.5: CURVAS TG E DTG PARA AS AMOSTRAS DE FARINHA COM ADIÇÕES DE ZnO NO AQUECIMENTO A 10°C/min.

A curva DTA da amostra *Farinha* apresentada na FIGURA 4.1 exibe um grande pico endotérmico, centrado em 877°C, correspondente à decomposição térmica do CaCO_3 e, na faixa de temperatura compreendida entre 1200°C e 1450°C, apresenta o sinal referente às reações de clinquerização.

Uma ampliação da região das reações de clinquerização na curva DTA da amostra *Farinha* está apresentada na FIGURA 4.6, onde estão indicadas as três reações detectáveis. A reação 1, de caráter exotérmico, corresponde à cristalização do C_2S ; a reação 2, de caráter endotérmico, corresponde à fusão dos compostos C_3A e C_4AF ; a reação 3, também de caráter endotérmico, corresponde à transformação alotrópica do C_2S : $\alpha'_\text{H}\text{C}_2\text{S} \rightarrow \alpha\text{C}_2\text{S}$ (CHROMY, 1974; TAYLOR, 1997b).

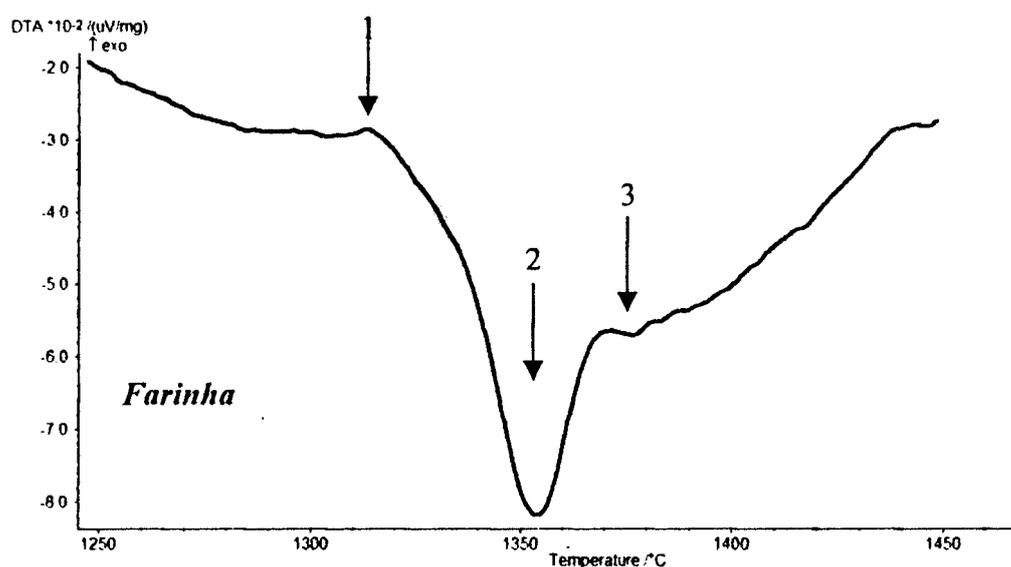


FIGURA 4.6: DTA DA REGIÃO DA CLINQUERIZAÇÃO PARA A AMOSTRA *FARINHA*, NO AQUECIMENTO A 10°C/min.

As FIGURAS 4.7, 4.8 e 4.9 seguintes apresentam os resultados dos ensaios de DTA, na região de clinquerização, para os três conjuntos de amostra de farinha com adições metálicas.

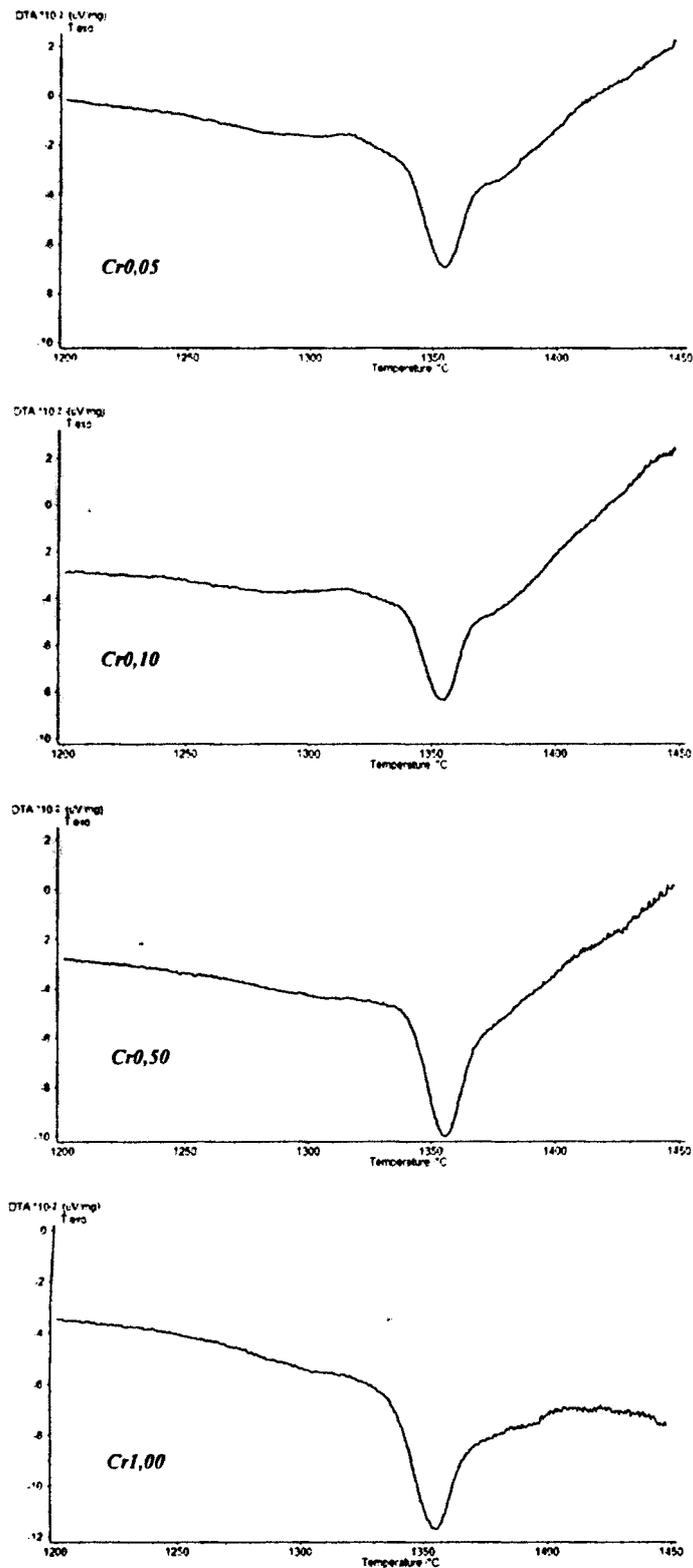


FIGURA 4.7: DTA DA REGIÃO DE CLINQUERIZAÇÃO PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE Cr₂O₃, NO AQUECIMENTO A 10°C/min.

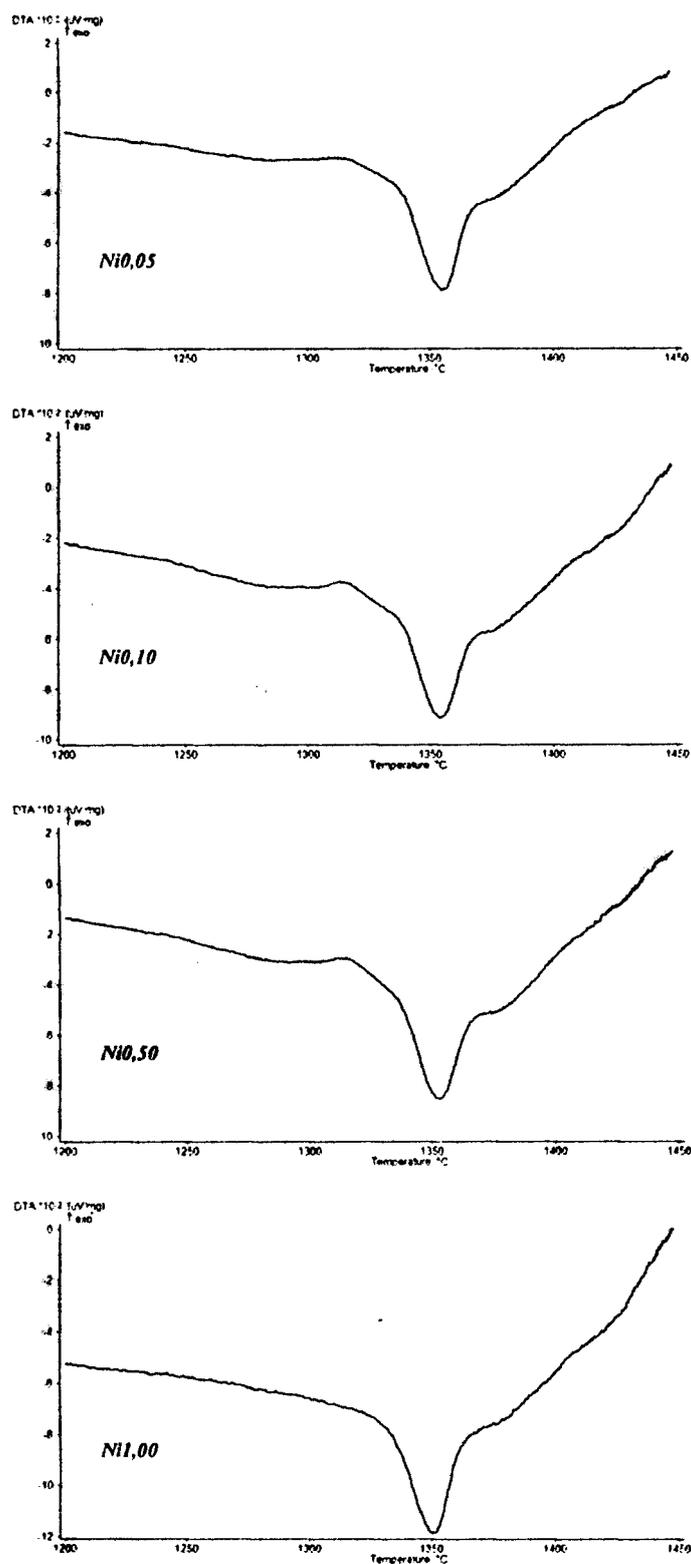


FIGURA 4.8: DTA DA REGIÃO DA CLINQUERIZAÇÃO PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE NiO, NO AQUECIMENTO A 10°C/min.

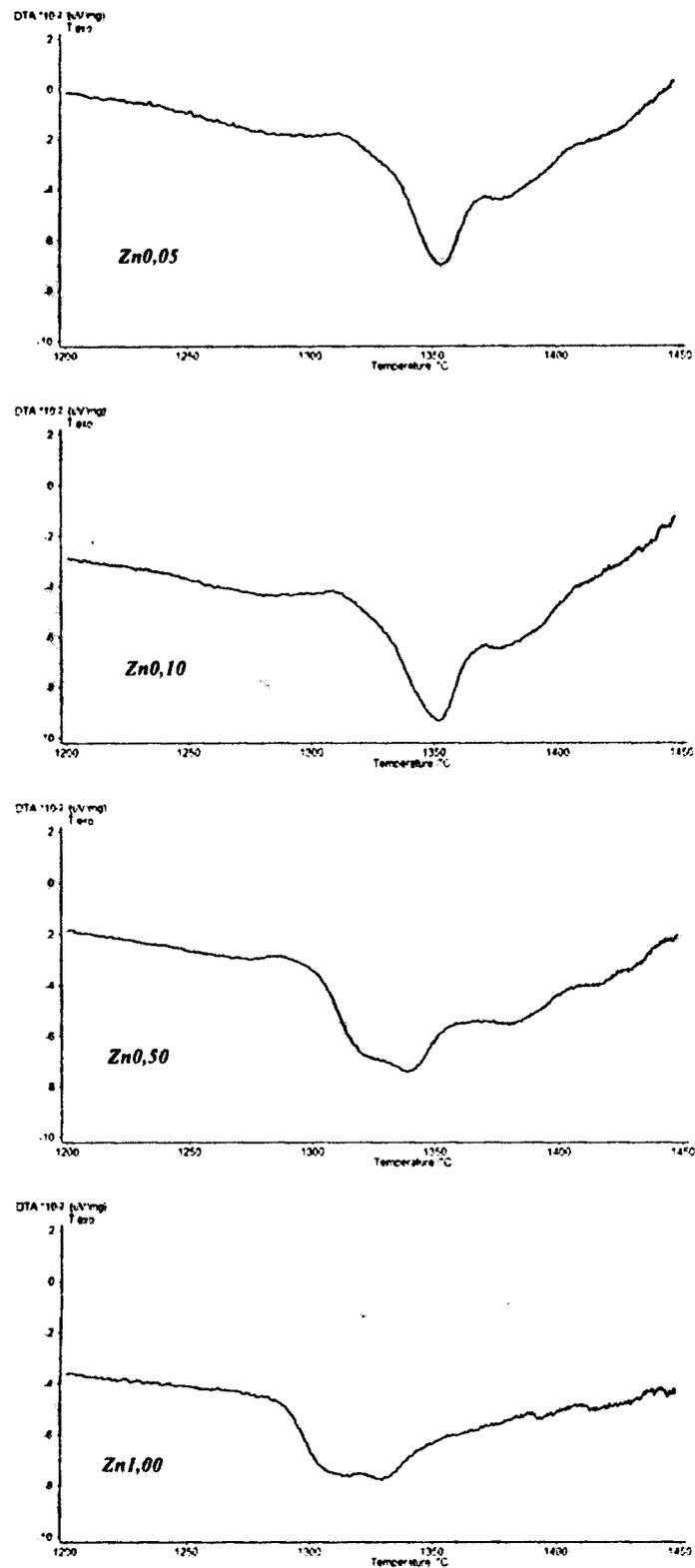


FIGURA 4.9: DTA DA REGIÃO DA CLINQUERIZAÇÃO PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE ZnO, NO AQUECIMENTO A 10°C/min.

As curvas experimentais obtidas nos ensaios de DTA/TG para os três conjuntos de amostras com adições metálicas apresentadas acima estão em acordo com resultados experimentais obtidos por Barros (BARROS, 1999; BARROS *et al.* 2004).

Como pode ser observado na FIGURA 4.7, o principal efeito das adições de Cr_2O_3 , percebido no ensaio de DTA, na região de clinquerização, se manifesta sobre a cristalização do C_2S . Observa-se uma inibição desta reação, que pode ser deduzida pela diminuição progressiva, até o quase desaparecimento, do pico correspondente à cristalização à medida que cresce o teor das adições. Ocorre também uma mudança no padrão da curva DTA na região após a fusão do C_3A e C_4AF para a amostra dopada com 1,00% de Cr_2O_3 (região associada à transformação alotrópica do C_2S).

A partir da FIGURA 4.8, pode-se observar que as adições de NiO à farinha provocaram um leve abaixamento da temperatura de fusão das fases C_3A e C_4AF , praticamente não influenciando na temperatura de transformação alotrópica da fase C_2S . Pode-se observar também o desaparecimento do pico correspondente à cristalização do C_2S na curva referente à amostra $\text{Ni}1,00$.

Para as adições de ZnO , observa-se claramente na FIGURA 4.9 o abaixamento da temperatura de fusão das fases C_3A e C_4AF , à medida que cresce o teor das adições, chegando esse abaixamento a algo em torno de 30°C para amostra $\text{Cr}1,00$. Além disso, o pico da fusão apresenta um desdobramento, indicando que as fases aluminato e ferrita passam a fundir separadamente. Observa-se ainda que pico correspondente à cristalização do C_2S desaparece na curva correspondente à amostra $\text{Zn}1,00$.

No caso específico das adições de ZnO , o desaparecimento do sinal referente à cristalização do C_2S na amostra com 1% de adição é, a princípio, mais simples de interpretar do que nos casos anteriores de adições de Cr_2O_3 ou NiO . A interpretação é a de que quando não existe a adição do óxido, a cristalização do C_2S ocorre em temperatura inferior à temperatura de fusão, ao passo que, quando o sistema sofre adições de ZnO , a cristalização do C_2S e a fusão das fases aluminato e ferrita ocorrem superpostas, uma vez que as fusões passam a ocorrer em temperatura menor. Como o calor envolvido nas fusões é maior do que o calor envolvido na cristalização do C_2S , essa fica mascarada, não apresentando um sinal evidente na curva DTA.

As discussões acima são decorrentes apenas da observação das curvas experimentais obtidas. No desenvolvimento deste trabalho, foi realizado o tratamento analítico das curvas DTA, discutido a seguir.

Uma inspeção cuidadosa das curvas de DTA ao longo do processo de aquecimento das amostras de farinha, após a decomposição do CaCO_3 , indica que as adições de óxidos metálicos interferem não somente na região de clinquerização, mas também na região compreendida entre o final da decomposição do CaCO_3 e o início da clinquerização. Nessa região, ocorrem diversas reações como transformação polimórfica do quartzo, síntese do C_3A , síntese do C_4AF (ver seção 2.2), todas elas reações de estado sólido.

A FIGURA 4.10 ilustra o comportamento mencionado acima, apresentando as curvas DTA do conjunto de amostras com adições de ZnO , após a decomposição do CaCO_3 .

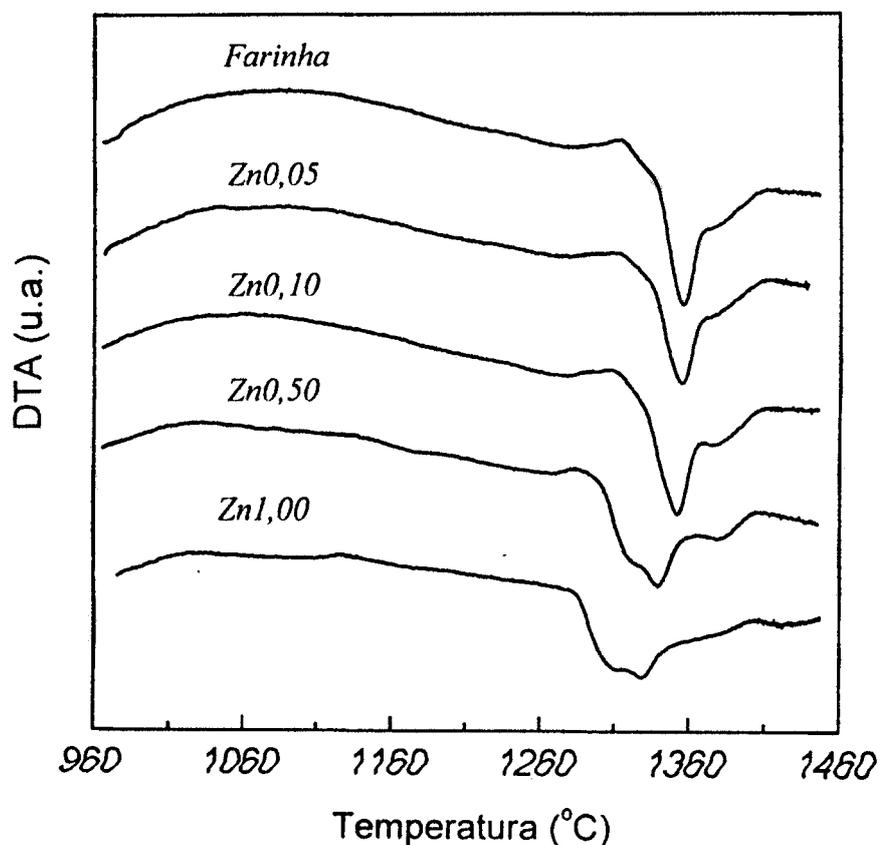


FIGURA 4.10: CURVA DTA, APÓS A DECOMPOSIÇÃO DO CaCO_3 , DAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE ZnO .

No tratamento analítico realizado neste trabalho, fez-se uma ampliação do tratamento de deconvolução de picos utilizado por Barros e co-autores para as reações de clinquerização (BARROS, 1999; BARROS *et al.*, 2004). A proposta do presente trabalho é a de se fazer a deconvolução de picos ajustando-se simultaneamente a região compreendida entre 1000°C e 1280°C (região das reações de estado sólido) e a região das reações de clinquerização. A primeira região, a partir de agora, será referida como região 1. A região de clinquerização, a partir de agora, será referida como região 2.

Como mencionado acima, a *região 1* corresponde a vários processos distintos, entre eles a transformação alotrópica do quartzo, a síntese do C_3A e a síntese do C_4AF . Na verdade, as sínteses dos compostos C_3A e C_4AF não constituem processos isolados, pois ocorre também a síntese de vários compostos intermediários de C e A; C e F; C, A e F (GLASSER, 1983; RAMACHANDRAN, 1969, 2001) (ver seção 2.2).

No tratamento analítico realizado, a *região 1* foi ajustada pela superposição de três picos distintos de perfil gaussiano. A escolha do perfil gaussiano se deveu ao fato de nessa região as reações serem de natureza difusiva: difusão em estado sólido. O número três foi escolhido pelo fato deste ser o menor número que permitiu um ajuste de boa qualidade, em testes preliminares.

Como primeira aproximação, admitiu-se então que o primeiro pico poderia descrever as reações de interação $CaO-Fe_2O_3$ (levando à formação do CF), o segundo descreveria as reações de interação $CaO-Al_2O_3$ (levando à formação do CA, $C_{12}A_7$ e C_3A) e o terceiro descreveria as reações de interação $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ (levando à formação do C_4AF). Estes três picos serão tratados por P1, P2 e P3 respectivamente.

A reação de transformação alotrópica do quartzo foi ignorada pelo fato de apresentar uma cinética muito lenta, apresentando menos de 10% de transformação após duas horas de tratamento isotérmico a 1500°C (HLAVAC, 1983).

A *região 2* foi ajustada através da composição de quatro gaussianas: uma para a cristalização do C_2S , duas delas para a formação da fase líquida, sendo uma para o aluminato e outra para a ferrita, e a quarta para a transformação alotrópica $\alpha'_H \rightarrow \alpha$ do C_2S . A utilização de duas gaussianas no ajuste do processo de formação da fase líquida deveu-se ao fato desse ter se mostrado claramente desdobrado nas curvas de DTA das amostras com adições de ZnO (FIGURA 4.10).

A FIGURA 4.11 ilustra o processo de ajuste utilizado. Nela estão apresentados os pontos experimentais da curva DTA obtida, as duas linhas de base utilizadas no ajuste (uma para a *região 1* e outra para a *região 2*) a curva DTA ajustada e as seis gaussianas utilizadas no ajuste. Essa figura corresponde ao ajuste da curva DTA da amostra *Farinha*.

No caso específico da amostra *Farinha*, o ajuste da fusão do C_3A e C_4AF foi realizado através de uma única gaussiana, uma vez que, quando se realizou o ajuste com duas, o resultado obtido indicou apenas $1^\circ C$ de diferença entre a posição do centróide de cada uma delas. Entendeu-se que o método não tem precisão o bastante para esta separação, admitindo-se então que as duas gaussianas são coincidentes. Este resultado foi interpretado como uma indicação de que a fusão das fases C_3A e C_4AF ocorrem no mesmo ponto.

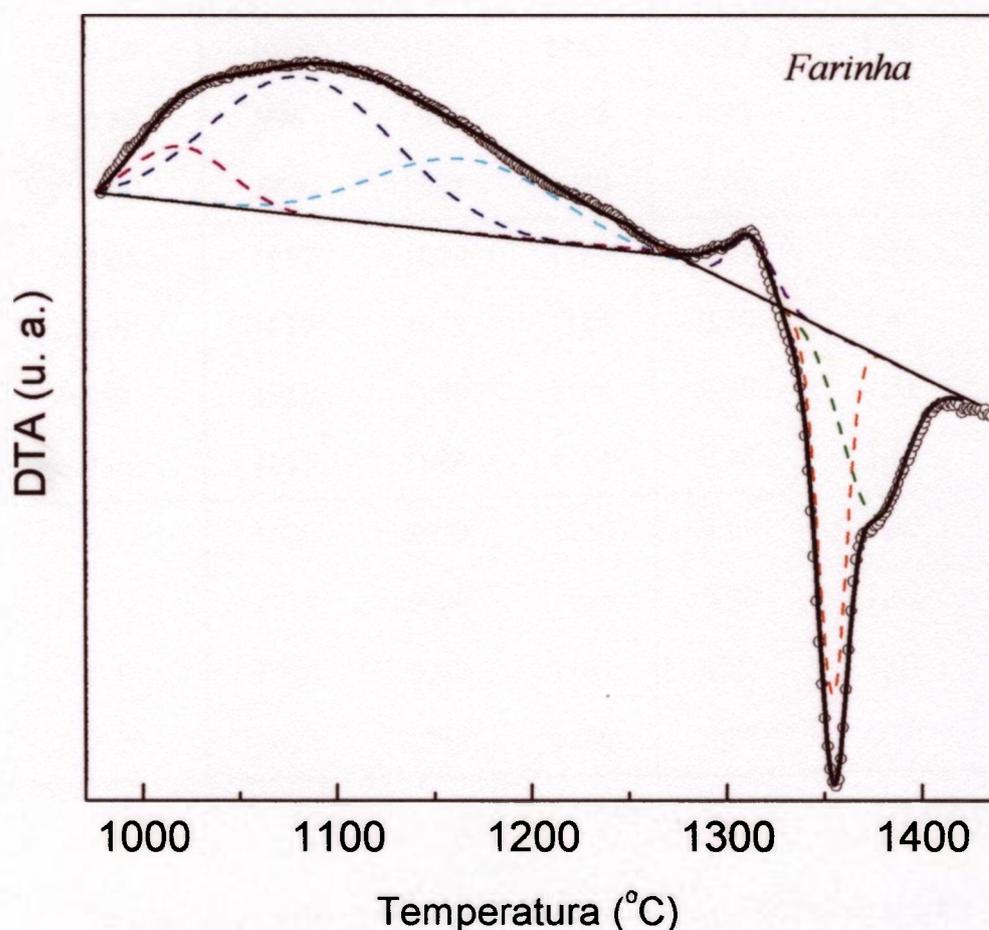


FIGURA 4.11: AJUSTE DA CURVA DTA DA AMOSTRA FARINHA NO AQUECIMENTO A $10^\circ C/min$.

Os resultados obtidos após o ajuste de todas as curvas DTA medidas estão apresentados a seguir. A TABELA 4.3 lista as temperaturas associadas ao centróide das gaussianas ajustadas e as áreas correspondentes a cada uma delas, no ajuste realizado para a região 1 (região das reações de estado sólido). Para estes resultados, os erros associados são de 2°C para as temperaturas e 10% para as áreas correspondentes.

TABELA 4.3: TEMPERATURAS E ÁREAS OBTIDAS NO AJUSTE DAS CURVAS DTA DAS AMOSTRAS DE FARINHA PARA A REGIÃO DAS REAÇÕES DE ESTADO SÓLIDO.

Amostra	Temperatura (°C)			Área ($\mu\text{V}/(\text{mg } ^\circ\text{C})$)		
	P1	P2	P3	P1	P2	P3
<i>Farinha</i>	1018	1080	1164	0,54	1,93	1,42
<i>Cr0,05</i>	1018	1079	1163	0,72	1,89	1,05
<i>Cr0,10</i>	1018	1079	1163	1,12	1,58	1,09
<i>Cr0,50</i>	996	1079	1218	0,93	1,17	0,41
<i>Cr1,00</i>	983	1098	1240	0,62	1,40	0,10
<i>Ni0,05</i>	1017	1079	1164	0,59	1,86	1,23
<i>Ni0,10</i>	1017	1079	1164	0,30	1,67	1,10
<i>Ni0,50</i>	1018	1080	1164	0,38	1,61	1,13
<i>Ni1,00</i>	1017	1080	1164	0,28	1,60	0,26
<i>Zn0,05</i>	1020	1079	1160	0,69	1,50	1,59
<i>Zn0,10</i>	1018	1080	1166	0,70	1,12	1,38
<i>Zn0,50</i>	1016	1082	1161	0,73	1,01	0,80
<i>Zn1,00</i>	1023	1118	1200	0,97	0,97	0,05

Os resultados para as temperaturas ajustadas, apresentados na tabela acima, estão condensados na FIGURA 4.12 a seguir.

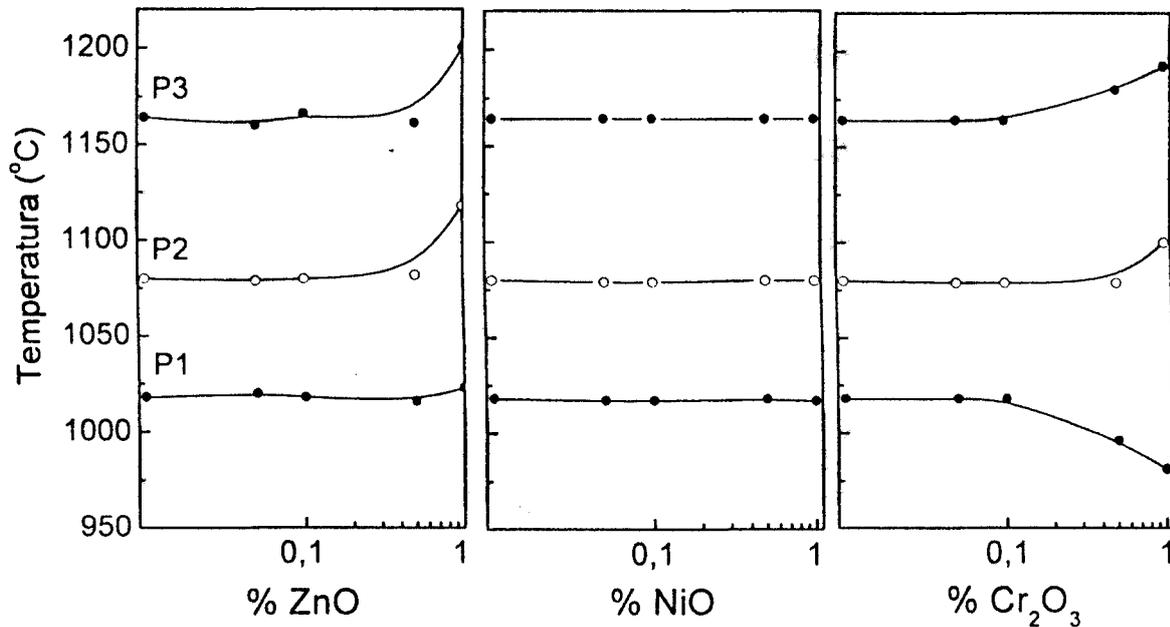


FIGURA 4.12: TEMPERATURAS AJUSTADAS PARA A REGIÃO DAS REAÇÕES DE ESTADO SÓLIDO.

A partir da FIGURA 4.12, nota-se que as adições de NiO não provocam nenhuma alteração nas temperaturas das reações da *região 1*, descritas pelas três curvas utilizadas no ajuste.

As adições de ZnO tampouco apresentam alterações nestas temperaturas, exceto para na amostras *Zn1,00* onde ocorreu um aumento nas temperaturas das reações descritas por P2 e P3.

As adições de Cr₂O₃ apresentam um efeito mais pronunciado sobre as reações da região das reações de estado sólido, provocando um abaixamento na temperatura P1 e um aumento nas temperaturas P2 e P3. Este fato indica um favorecimento das reações do sistema CaO-Fe₂O₃ por um lado e por outro lado uma ação contrária às reações envolvendo o Al₂O₃.

Os resultados obtidos para as áreas das reações P1, P2 e P3 estão condensados na FIGURA 4.13 a seguir.

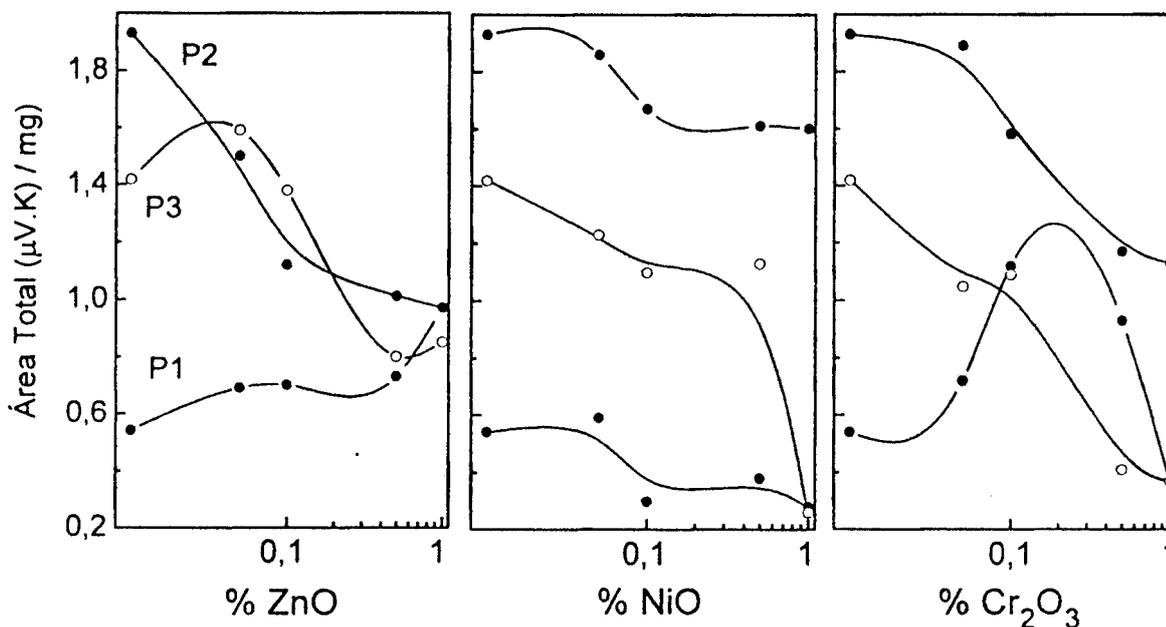


FIGURA 4.13: ÁREAS AJUSTADAS PARA A REGIÃO DAS REAÇÕES DE ESTADO SÓLIDO.

A FIGURA 4.13 sinaliza que as adições de ZnO favorecem as reações do tipo P1 (associadas ao sistema $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$) proporcionando um aumento na frequência de sua ocorrência (aumento da massa reagida), associado ao aumento do calor liberado pelo sistema. Por outro lado, as adições de ZnO inibem a ocorrência das reações envolvendo o Al_2O_3 (tipo P2 e P3) o que provoca a diminuição dos calores liberados pelo sistema tanto no ajuste P2 quanto no ajuste P3.

As adições de NiO por sua vez, inibem a ocorrência das reações P1, P2 e P3 (diminuição da massa reagida), conforme indicado pelo caráter descendente das três curvas na FIGURA 4.13.

As adições de Cr_2O_3 apresentam um comportamento similar ao das adições de ZnO ou NiO para as áreas das reações P2 e P3. Para a reação P1 o comportamento observado é mais complexo.

De uma maneira geral, todas as adições metálicas aparentemente interferem de maneira a inibir as reações do tipo P2 e P3, associadas a reações envolvendo o Al_2O_3 .

A TABELA 4.4 lista as temperaturas associadas ao centróide das gaussianas ajustadas e as suas respectivas áreas, obtidas no ajuste realizado para a *região 2* (região da clinquerização). Para estes resultados, os erros associados são de 2°C para as temperaturas e 10% para as áreas correspondentes.

TABELA 4.4: TEMPERATURAS E ÁREAS OBTIDAS NO AJUSTE DAS CURVAS DTA DAS AMOSTRAS DE FARINHA PARA A REGIÃO DA CLINQUERIZAÇÃO.

Amostra	Temperatura (°C)			Área ($\mu V/(mg \text{ } ^\circ C)$)		
	C ₂ S	Fusão	$\alpha'_{II} \rightarrow \alpha$	C ₂ S	Fusão	$\alpha'_{II} \rightarrow \alpha$
<i>Farinha</i>	1310	1354	1378	0,15	0,90	0,60
<i>Cr0,05</i>	1310	1338 1354	1378	0,10	0,19 0,78	0,68
<i>Cr0,10</i>	1310	1345 1355	1376	0,08	0,18 0,78	0,61
<i>Cr0,50</i>	1314	1350 1355	1375	0,01	0,20 0,90	0,46
<i>Cr1,00</i>	1315	1350 1354	1375	0,03	0,33 0,77	0,55
<i>Ni0,05</i>	1310	1345 1355	1374	0,14	0,20 0,66	0,84
<i>Ni0,10</i>	1309	1343 1354	1374	0,09	0,21 0,69	0,74
<i>Ni0,50</i>	1311	1344 1353	1374	0,04	0,26 0,72	0,68
<i>Ni1,00</i>	--	1345 1350	1374	--	0,50 0,56	0,45
<i>Zn0,05</i>	1308	1346 1354	1378	0,10	0,44 0,56	0,55
<i>Zn0,10</i>	1304	1346 1353	1378	0,10	0,45 0,47	0,68
<i>Zn0,50</i>	1286	1316 1338	1374	0,06	0,42 0,88	0,47
<i>Zn1,00</i>	--	1304 1327	1358	--	0,52 0,63	0,57

Os resultados apresentados na tabela anterior, para as temperaturas ajustadas, estão condensados na FIGURA 4.14 a seguir.

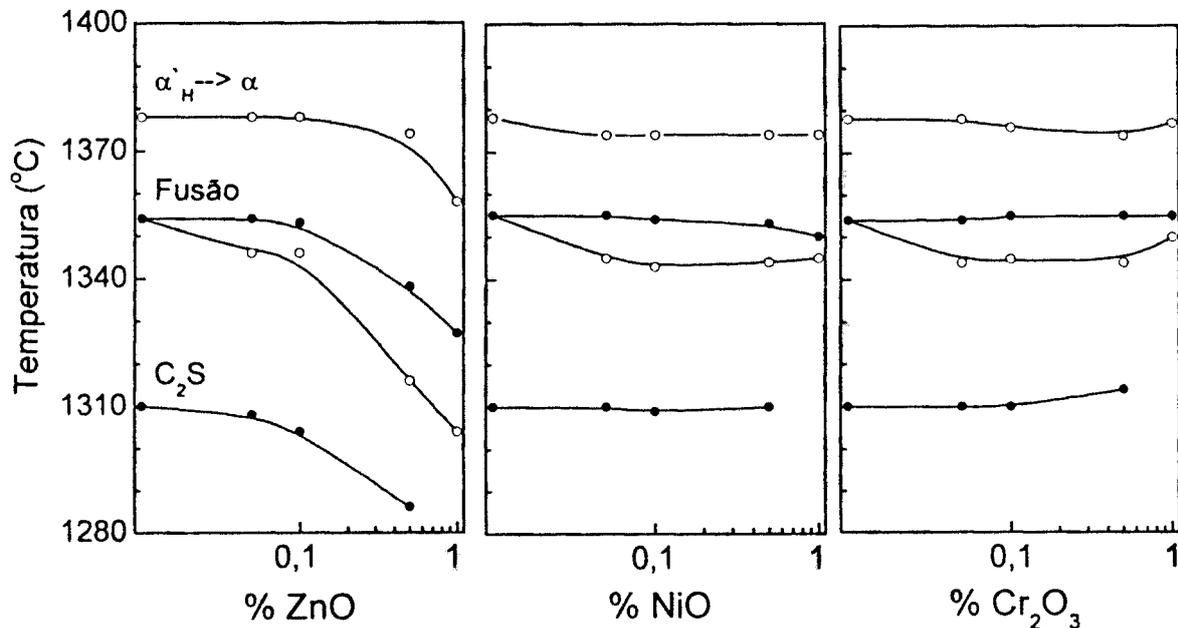


FIGURA 4.14: TEMPERATURAS AJUSTADAS PARA A REGIÃO DA CLINQUERIZAÇÃO.

A partir da FIGURA 4.14 percebe-se que as adições de ZnO provocam um abaixamento considerável da temperatura de fusão durante a clinquerização. No caso da adição $Zn1,00$, a redução de temperatura para a fusão do C_4AF fica em torno de $50^{\circ}C$ enquanto que para o C_3A este valor é de aproximadamente $30^{\circ}C$. Além disto, as outras duas reações detectáveis no DTA nesta região (a cristalização do C_2S e sua posterior transformação polimórfica) também têm suas temperaturas abaixadas com o aumento do teor das adições.

As adições de NiO também provocam uma separação das temperaturas de fusão do C_3A e C_4AF , não notada claramente na simples inspeção da curva DTA, como ocorre para o caso das adições de ZnO. As adições de NiO também provocam abaixamento na temperatura de fusão do C_4AF e C_3A , porém menos pronunciado do que o que ocorre para as adições de ZnO. Quanto às reações referentes ao C_2S , as adições de NiO praticamente não apresentam influência em suas temperaturas.

Os resultados obtidos para as adições de Cr_2O_3 são muito próximos àqueles obtidos para as adições de NiO .

Os resultados obtidos para as áreas associadas às reações da *região 2* estão condensados na FIGURA 4.15 a seguir.

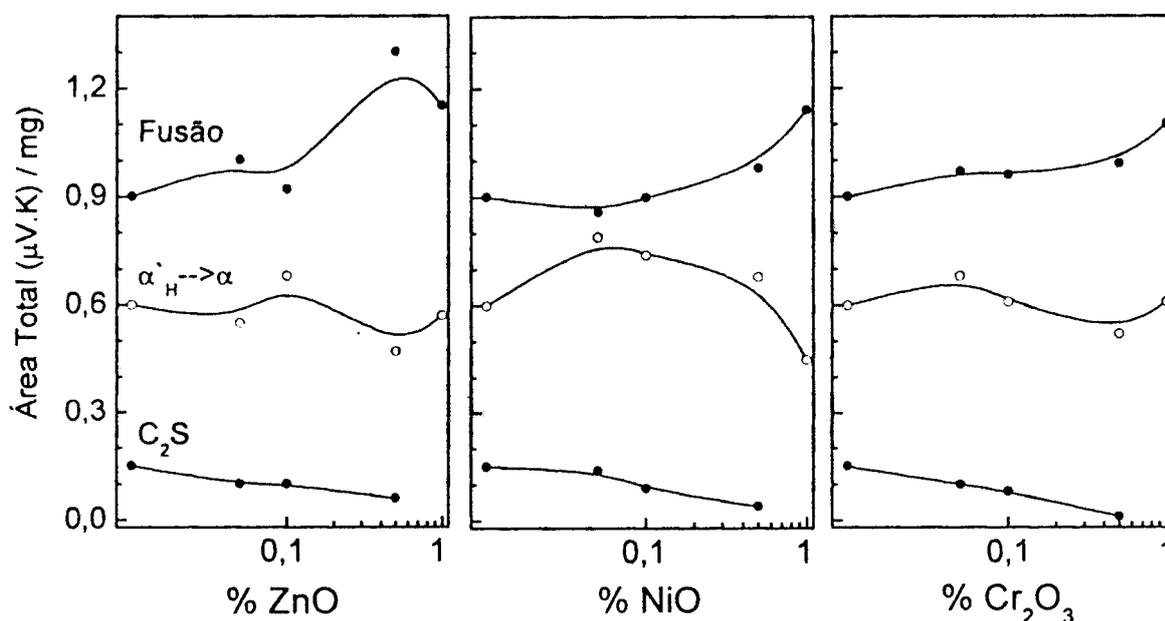


FIGURA 4.15: ÁREAS AJUSTADAS PARA A REGIÃO DA CLINQUERIZAÇÃO.

A partir da FIGURA 4.15, observa-se que todas as séries de adição apresentam um efeito inibidor da cristalização primária do C_2S , percebido pelo caráter descendente das curvas associadas a essa cristalização.

Por outro lado, todas as séries de adições metálicas provocam um aumento na área associada à fusão, indicando que uma fração maior do sistema se funde na presença dos metais.

Quanta à transformação polimórfica do C_2S , as adições de ZnO e Cr_2O_3 não apresentam um efeito bem definido sobre as áreas associadas a essa transformação, podendo-se admitir que os resultados estão dispersos em torno do valor obtido para a amostra *Farinha*. As adições de NiO , exceto a adição *Ni1,00*, favorecem esta transformação.

4.1.3 DTA/TG: PROCESSO DE RESFRIAMENTO

Como descrito anteriormente, todas as amostra de farinha foram submetidas a ensaios de DTA/TG onde se trabalhou com uma única taxa de aquecimento, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e três taxas de resfriamento distintas: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Curvas características na DTA/TG do processo de resfriamento são apresentadas na FIGURA 4.16, onde é mostrado o resultado do ensaio para a amostra *Farinha* submetida à taxa de resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Nota-se, na curva DTA, um pico bastante pronunciado correspondente à solidificação da fase líquida enquanto curva TG indica que não houve perdas de massa neste processo.

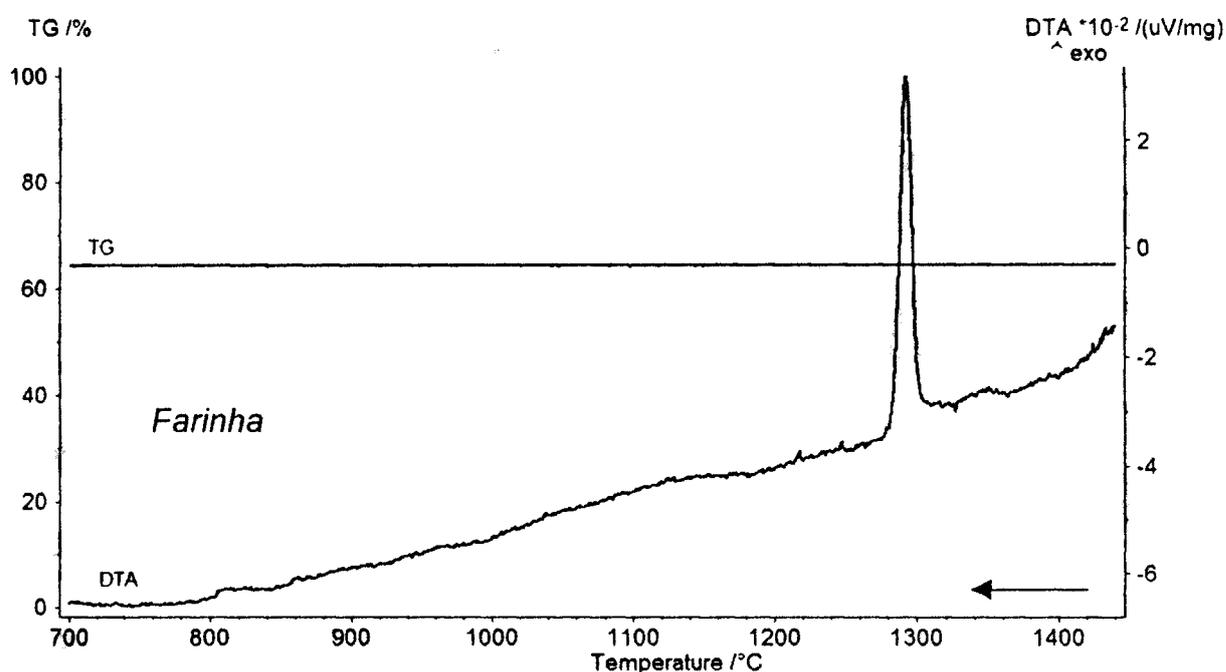


FIGURA 4.16: RESULTADO DO ENSAIO DTA/TG PARA A AMOSTRA FARINHA, NO RESFRIAMENTO A $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

As FIGURAS 4.17 a 4.25 apresentam os resultados obtidos nos ensaios DTA/TG para o processo de resfriamento dos conjuntos de amostras de farinha com adições metálicas, nas três taxas de resfriamento utilizadas.

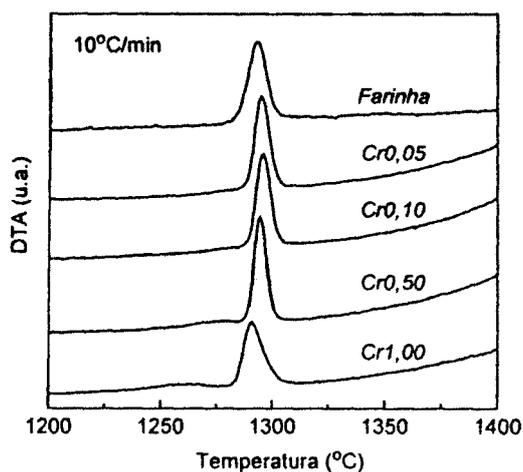


FIGURA 4.17: RESFRIAMENTO A 10°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE Cr₂O₃.

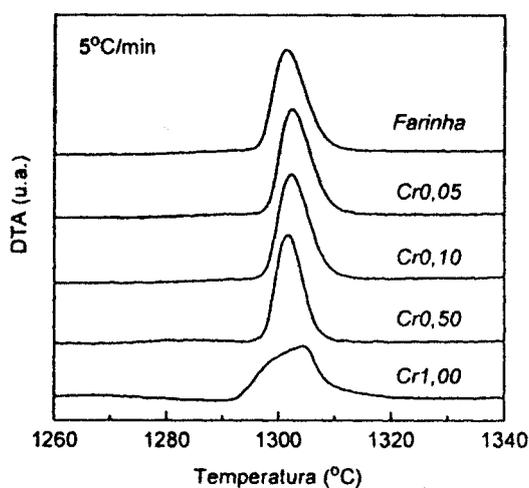


FIGURA 4.18: RESFRIAMENTO A 5°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE Cr₂O₃.

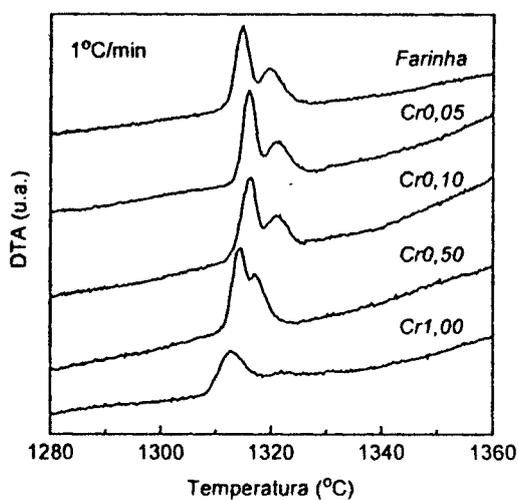


FIGURA 4.19: RESFRIAMENTO A 1°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE Cr₂O₃.

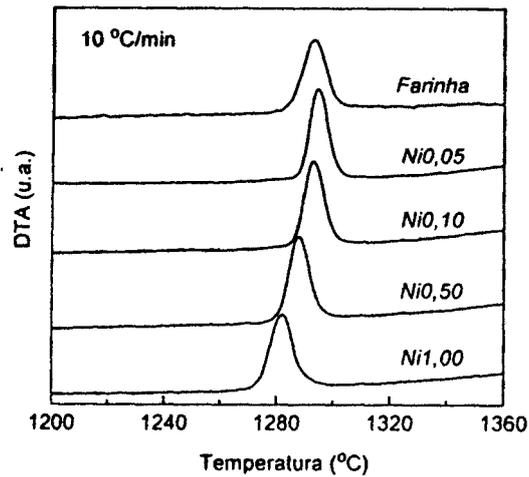


FIGURA 4.20: RESFRIAMENTO A 10°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE NiO.

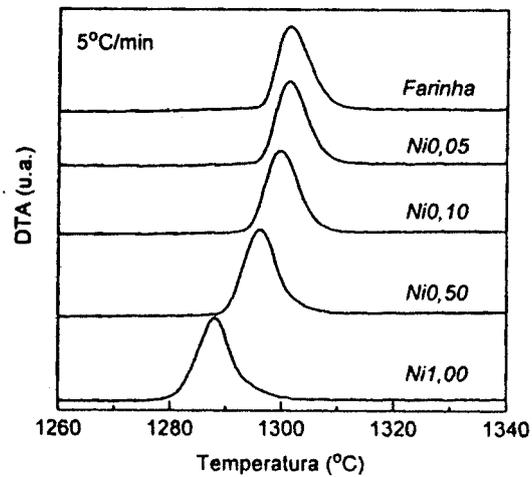


FIGURA 4.21: RESFRIAMENTO A 5°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE NiO.

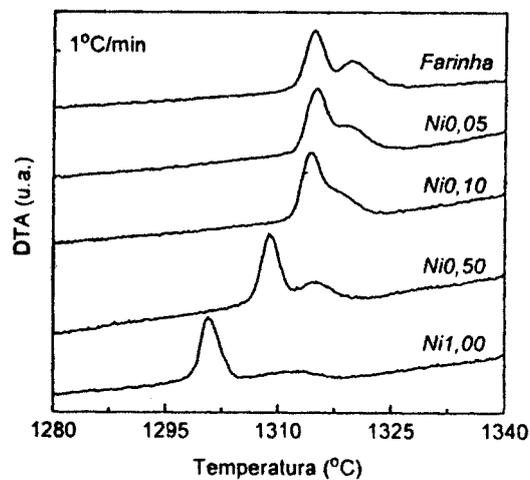


FIGURA 4.22: RESFRIAMENTO A 1°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE NiO.

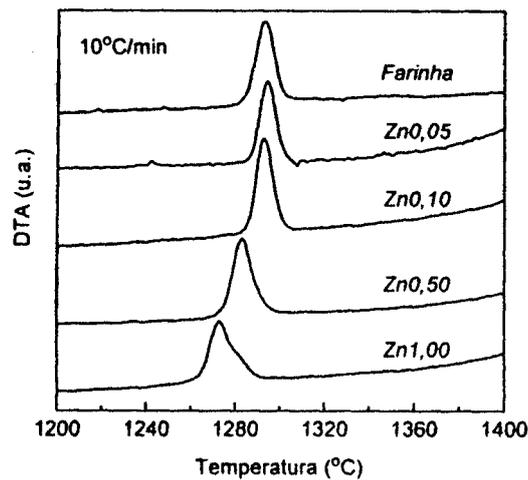


FIGURA 4.23: RESFRIAMENTO A 10°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE ZnO.

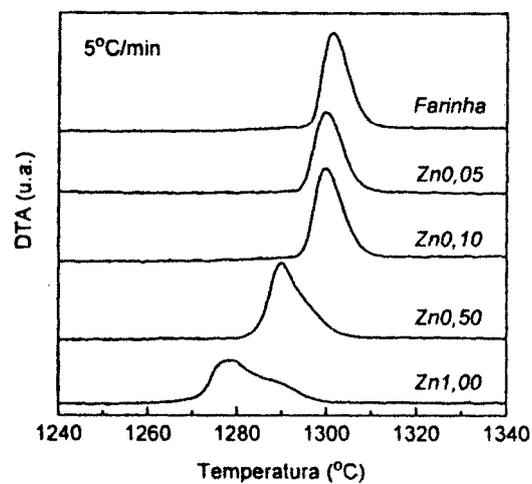


FIGURA 4.24: RESFRIAMENTO A 5°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE ZnO.

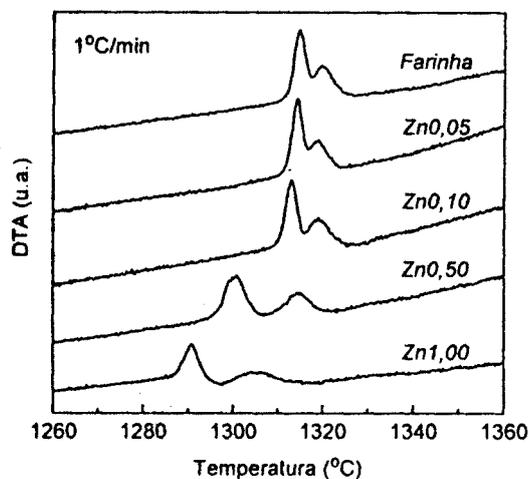


FIGURA 4.25: RESFRIAMENTO A 1°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE ZnO.

Pode-se notar, a partir dos resultados dos três conjuntos de amostras, que a solidificação das fases aluminato tricálcico e tetraluminato cálcico única no resfriamento a 10°C/min desdobra-se em dois picos distintos no resfriamento a 1°C/min. Além disso, observa-se que o aumento do teor das adições de NiO ou de ZnO provoca um evidente abaixamento da temperatura de solidificação das fases C₃A e C₄AF.

Para se quantificar os efeitos das adições metálicas sobre a solidificação da fase líquida ao longo do processo de resfriamento do clínquer, foi realizado o ajuste das curvas experimentais, através da deconvolução dos picos, onde a solidificação da fase líquida foi ajustada através da superposição de duas curvas de perfil gaussiano. A FIGURA 4.26 apresenta, como exemplo, as curvas ajustadas para a amostra Zn0,50, nas três taxas de resfriamento utilizadas neste trabalho. A janela inserida na figura ilustra a metodologia utilizada de subtração da linha de base, antes de iniciar-se o ajuste.

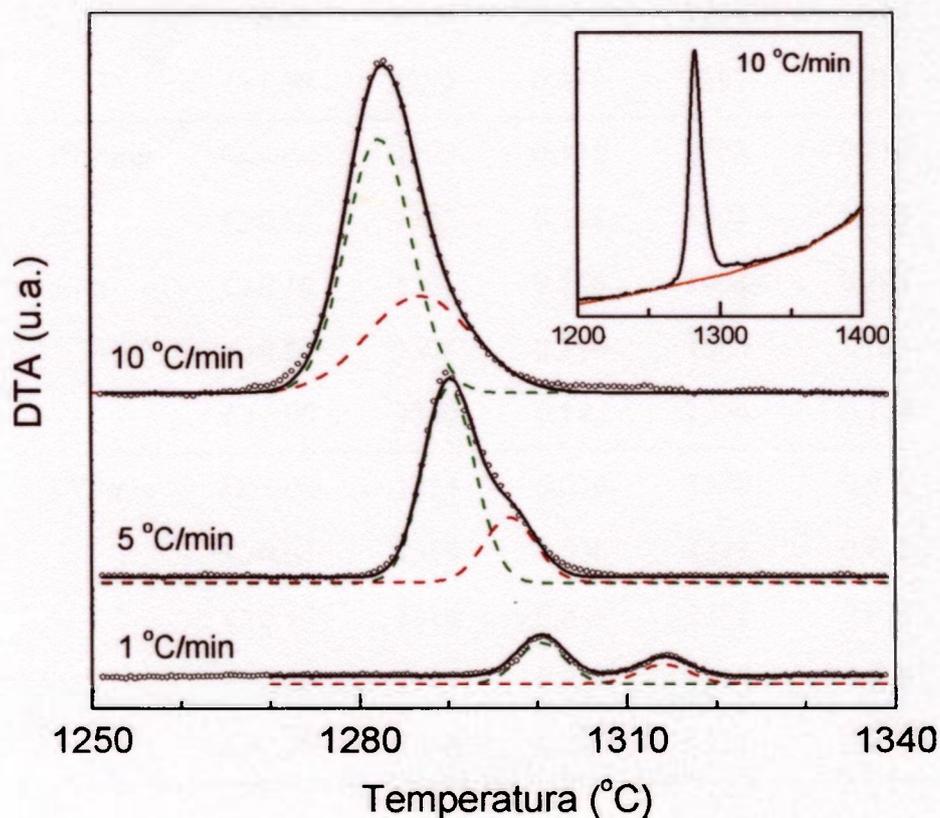


FIGURA 4.26: AJUSTE DAS CURVAS DTA DOS RESFRIAMENTOS DA AMOSTRA Zn0,50.

Os resultados obtidos após o ajuste das curvas experimentais estão apresentados nas TABELAs 4.5 a 4.7. Para tais resultados, os erros associados são de 2°C para temperaturas e 20% para áreas.

TABELA 4.5: RESULTADOS DOS AJUSTES DAS CURVAS DTA NO RESFRIAMENTO DAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE Cr₂O₃.

Taxa	Amostra	T ₁ (°C)	Área ₁	T ₂ (°C)	Área ₂
10°C/min	<i>Farinha</i>	1293	0,685	--	--
	<i>Cr0,05</i>	1295	0,608	--	--
	<i>Cr0,10</i>	1296	0,583	--	--
	<i>Cr0,50</i>	1294	0,294	1296	0,290
	<i>Cr1,00</i>	1290	0,278	1295	0,286
5°C/min	<i>Farinha</i>	1300	0,131	1303	0,219
	<i>Cr0,05</i>	1302	0,128	1304	0,208
	<i>Cr0,10</i>	1301	0,136	1304	0,205
	<i>Cr0,50</i>	1301	0,110	1303	0,184
	<i>Cr1,00</i>	1299	0,122	1304	0,109
1°C/min	<i>Farinha</i>	1314	0,036	1320	0,029
	<i>Cr0,05</i>	1316	0,036	1321	0,025
	<i>Cr0,10</i>	1316	0,038	1321	0,023
	<i>Cr0,50</i>	1314	0,027	1317	0,034
	<i>Cr1,00</i>	1313	0,029	1321	0,018

TABELA 4.6: RESULTADOS DOS AJUSTES DAS CURVAS DTA NO RESFRIAMENTO DAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE NiO.

Taxa	Amostra	T ₁ (°C)	Área ₁	T ₂ (°C)	Área ₂
10°C/min	<i>Farinha</i>	1293	0,685	--	--
	<i>Ni0,05</i>	1295	0,658	--	--
	<i>Ni0,10</i>	1292	0,653	--	--
	<i>Ni0,50</i>	1288	0,574	1292	0,110
	<i>Ni1,00</i>	1282	0,531	1285	0,161
5°C/min	<i>Farinha</i>	1300	0,131	1303	0,219
	<i>Ni0,05</i>	1301	0,183	1303	0,157
	<i>Ni0,10</i>	1299	0,186	1302	0,154
	<i>Ni0,50</i>	1295	0,320	1301	0,048
	<i>Ni1,00</i>	1288	0,230	1290	0,155
1°C/min	<i>Farinha</i>	1314	0,036	1320	0,029
	<i>Ni0,05</i>	1314	0,035	1319	0,030
	<i>Ni0,10</i>	1314	0,024	1317	0,041
	<i>Ni0,50</i>	1309	0,044	1315	0,024
	<i>Ni1,00</i>	1301	0,040	1310	0,019

TABELA 4.7: RESULTADOS DOS AJUSTES DAS CURVAS DTA NO RESFRIAMENTO DAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE ZnO.

Taxa	Amostra	T ₁ (°C)	Área ₁	T ₂ (°C)	Área ₂
10 °C /min	<i>Farinha</i>	1293	0,685	-	-
	<i>Zn0,05</i>	1294	0,562	-	-
	<i>Zn0,10</i>	1292	0,273	1294	0,423
	<i>Zn0,50</i>	1282	0,292	1285	0,407
	<i>Zn1,00</i>	1272	0,174	1276	0,526
5 °C /min	<i>Farinha</i>	1300	0,131	1303	0,219
	<i>Zn0,05</i>	1299	0,126	1302	0,182
	<i>Zn0,10</i>	1299	0,128	1302	0,223
	<i>Zn0,50</i>	1290	0,230	1297	0,125
	<i>Zn1,00</i>	1278	0,213	1288	0,111
1 °C /min	<i>Farinha</i>	1314	0,0358	1320	0,0293
	<i>Zn0,05</i>	1314	0,0347	1319	0,0243
	<i>Zn0,10</i>	1313	0,0407	1319	0,0275
	<i>Zn0,50</i>	1300	0,0508	1314	0,0253
	<i>Zn1,00</i>	1290	0,0252	1305	0,0189

Os resultados observados dos efeitos das adições dos óxidos de interesse deste trabalho nas temperaturas de solidificação dos compostos C_3A e C_4AF estão condensados na FIGURA 4.27.

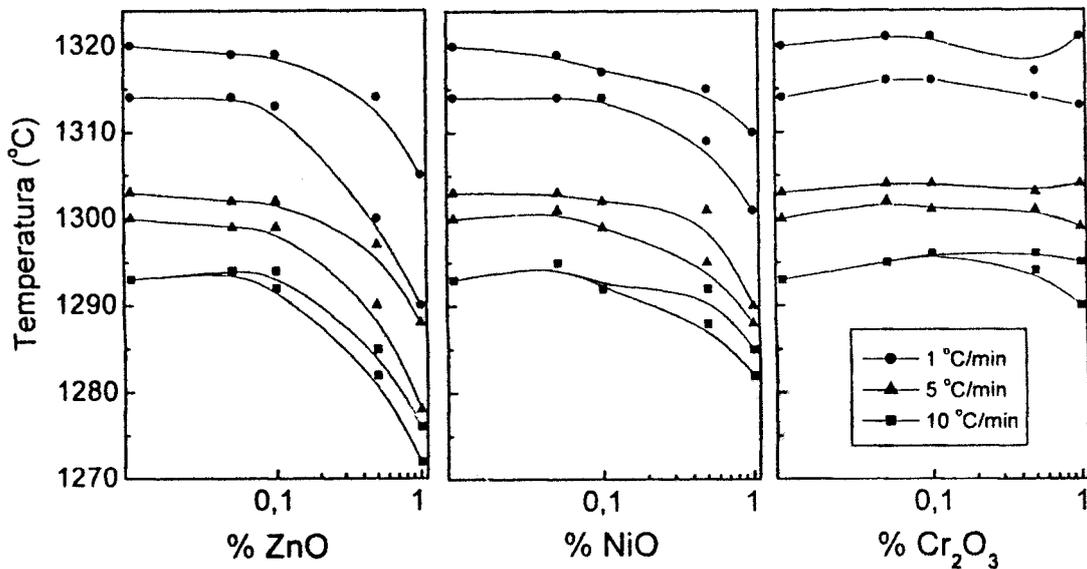


FIGURA 4.27: TEMPERATURAS DE SOLIDIFICAÇÃO DO LÍQUIDO PARA OS TRÊS CONJUNTOS DE AMOSTRAS, DETERMINADAS PELO AJUSTE DAS CURVAS DTA.

Pode ser notado, a partir da FIGURA 4.27, que à medida que se diminui a taxa de resfriamento da amostra *Farinha*, os pontos de solidificação dos compostos C_3A e C_4AF se separam, passando da coincidência na taxa $10^{\circ}C/min$, para uma diferença de $3^{\circ}C$ na taxa $5^{\circ}C/min$ e finalmente uma diferença de $6^{\circ}C$ na taxa $1^{\circ}C/min$.

Similarmente ao observado nos ensaios de aquecimento, as adições de ZnO provocam um evidente abaixamento do ponto de solidificação da fase líquida, além da separação das temperaturas de solidificação dos compostos C_3S e C_4AF , em todas as taxas de resfriamento estudadas.

Porém, o abaixamento da temperatura de solidificação se mostrou menor do que aquele observado para a fusão. Enquanto a adição $Zn1,00$ abaixou a temperatura de fusão em $50^{\circ}C$ para o C_4AF (de $1354^{\circ}C$ para $1304^{\circ}C$) e em aproximadamente $30^{\circ}C$ para o C_3A (de $1354^{\circ}C$ para $1327^{\circ}C$), as temperaturas de solidificação (para a taxa de resfriamento de

10°C/min) sofreram um abaixamento de 11°C para o C₃A (de 1293°C para 1276°C) e de 17°C para o C₄AF (de 1293°C para 1272°C), indicando uma maior histerese no comportamento do C₃A.

As adições de NiO provocam um discreto abaixamento nas temperaturas de solidificação das compostos C₃A e C₄AF, em todas as taxas de resfriamento, enquanto as adições de Cr₂O₃ praticamente não provocam alterações nestas temperaturas.

Os resultados observados para a influência das adições dos óxidos de interesse deste trabalho nas áreas dos picos associados à solidificação dos compostos C₃A e C₄AF (TABELA 4.27) estão condensados na FIGURA 4.28.

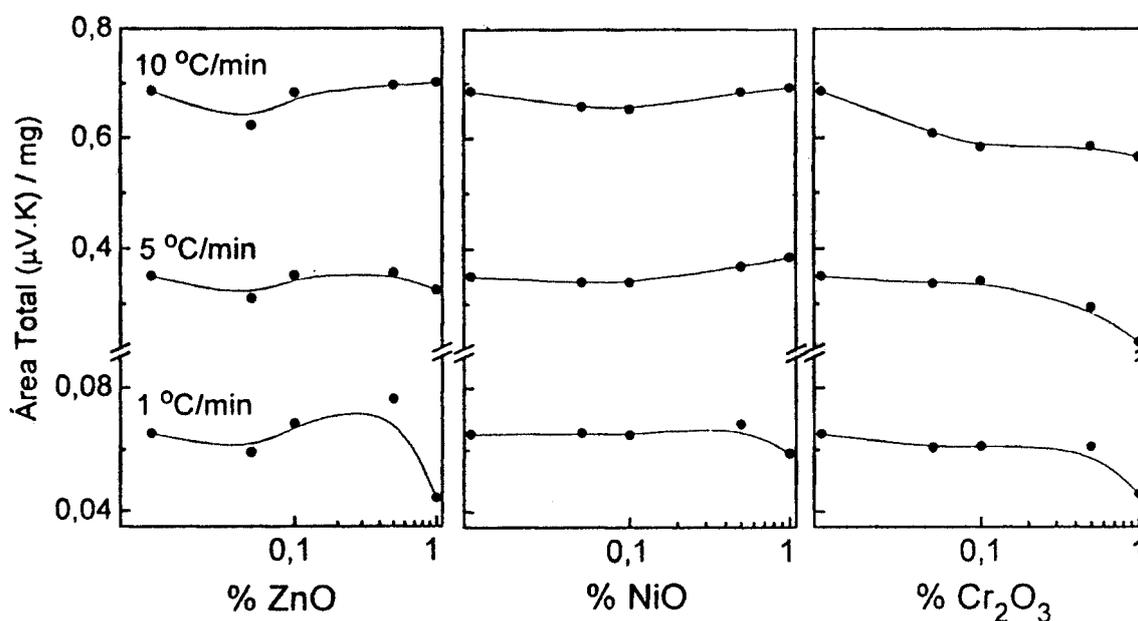


FIGURA 4.28: ÁREA TOTAL CORRESPONDENTE À SOLIDIFICAÇÃO DO LIQUÍDO NOS TRÊS CONJUNTOS DE AMOSTRAS, DETERMINADA PELO AJUSTE DAS CURVAS DTA.

Observa-se, na FIGURA 4.28 que a área total, associada à solidificação dos compostos C_3S e C_4AF permanece estável para as adições de NiO , indicando que não há uma interferência significativa desse óxido nessa transformação.

As adições de Cr_2O_3 por sua vez apresentam uma tendência de diminuição da área total, sugerindo uma inibição desta reação.

As adições de ZnO apresentam uma dispersão em torno dos valores obtidos para a amostra *Farinha*.

Uma outra observação interessante, nos ensaios de DTA/TG com taxas de resfriamento diferentes, é que praticamente todas as amostras, ao final dos ensaios, apresentaram-se pelotizadas. As únicas duas exceções a este comportamento foram as amostras *Cr0,50* e *Cr1,00* que se apresentaram pulverizadas, indicando a ocorrência da transformação $\beta \rightarrow \gamma$ do composto C_2S .

4.2 AMOSTRAS DE CLÍNQUER PURO E COM ADIÇÕES

Como descrito anteriormente, as amostras de clínquer foram submetidas a quatro técnicas analíticas distintas. A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na microscopia eletrônica de varredura, na microanálise por EDS, na ativação neutrônica e na difração de raios X associada ao método de Rietveld.

As amostras de clínquer foram confeccionadas no PMT/USP, na cidade de São Paulo, e posteriormente analisadas em diferentes laboratórios na cidade de Belo Horizonte, segundo a descrição do capítulo anterior.

4.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As FIGURAS 4.29 a 4.39 apresentam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de clínquer.

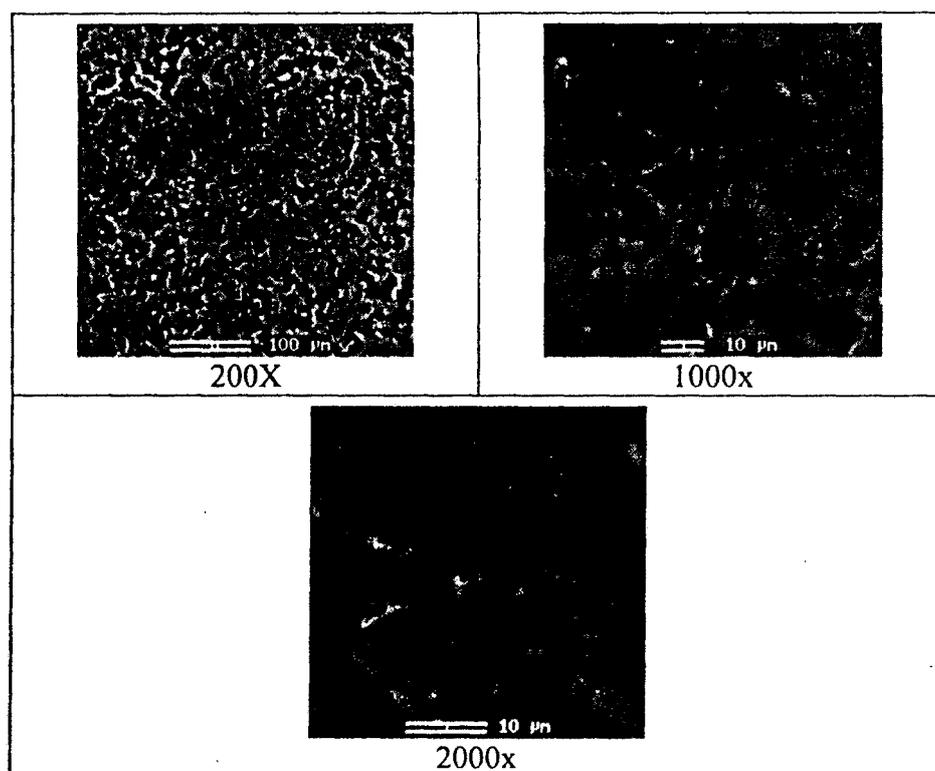


FIGURA 4.29: MEV – *Farinha*.

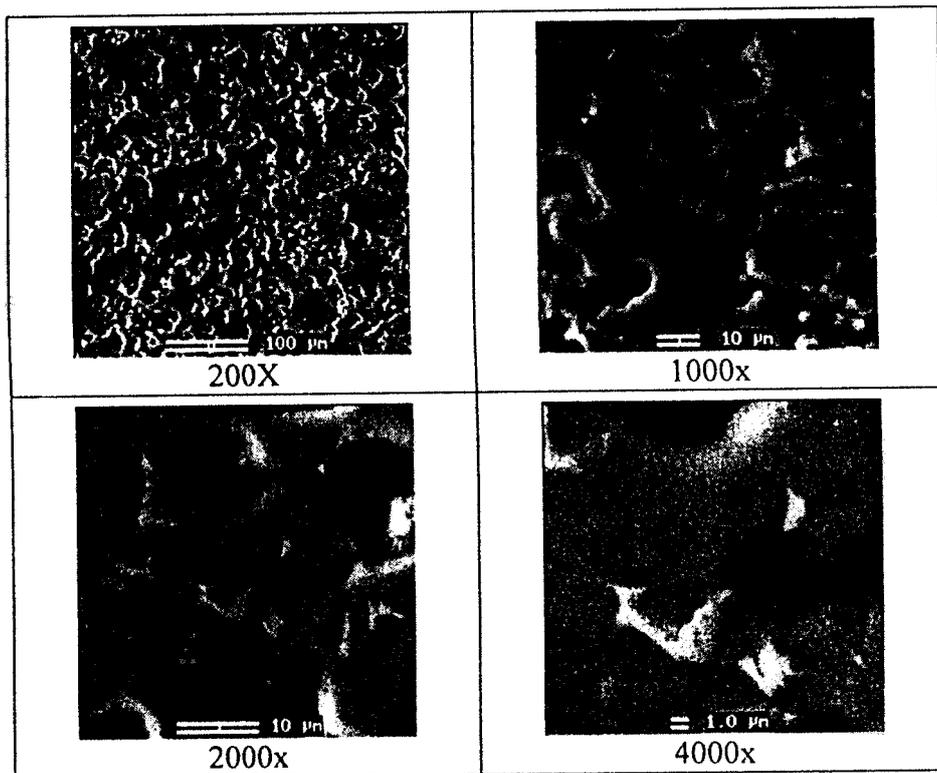


FIGURA 4.30: MEV - $Cr_{0,05}$.

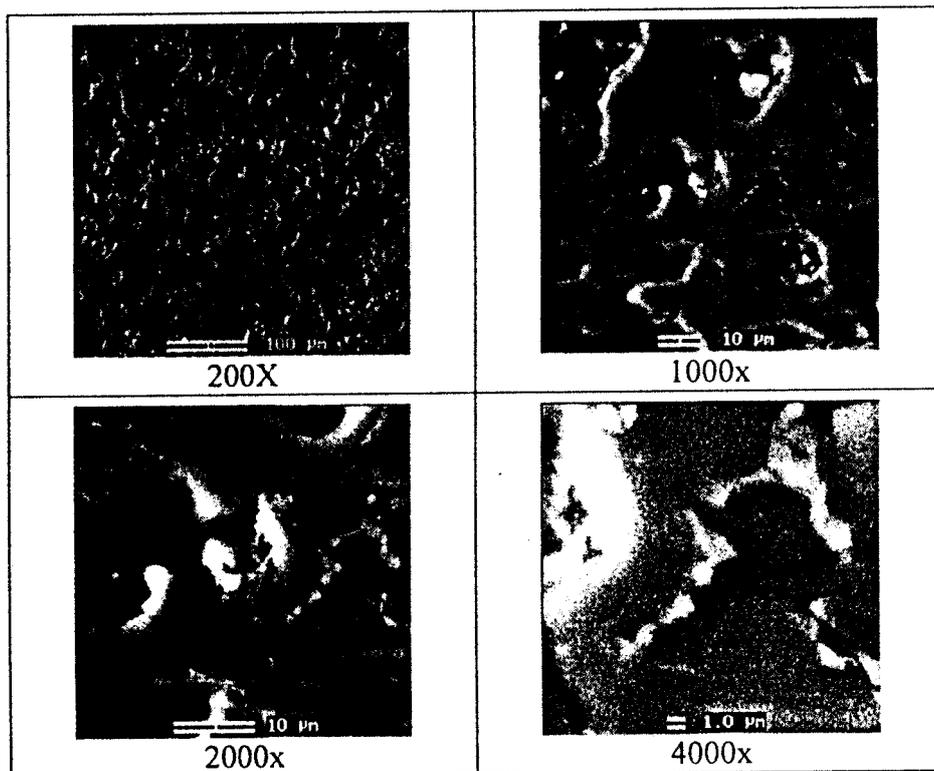


FIGURA 4.31: MEV - $Cr_{0,10}$.

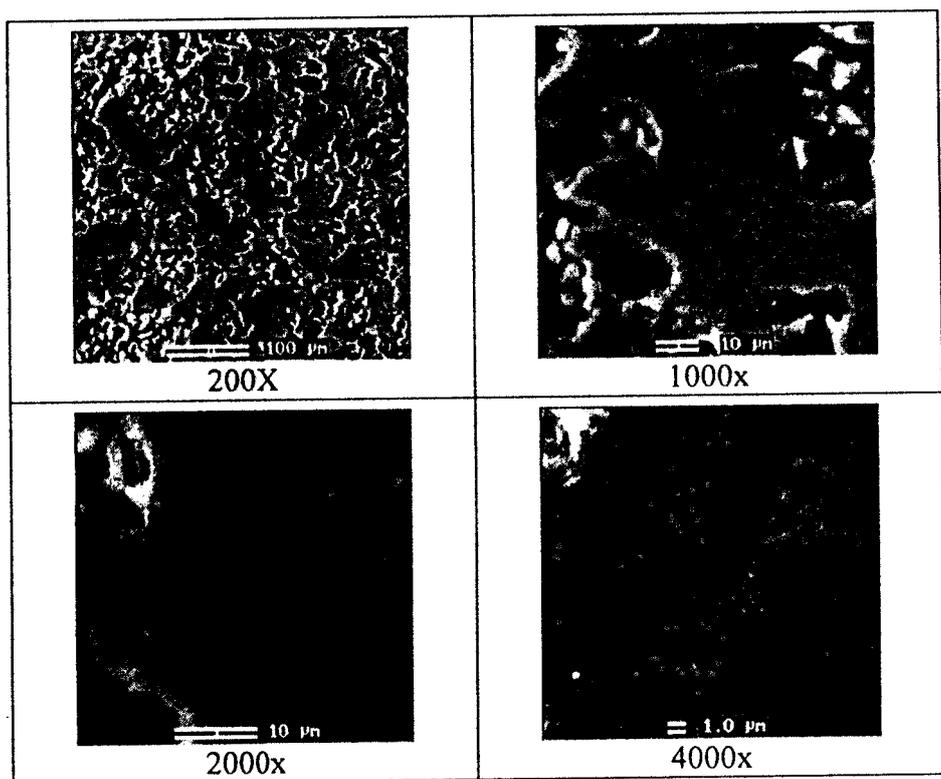


FIGURA 4.32: MEV - Cr0,50.

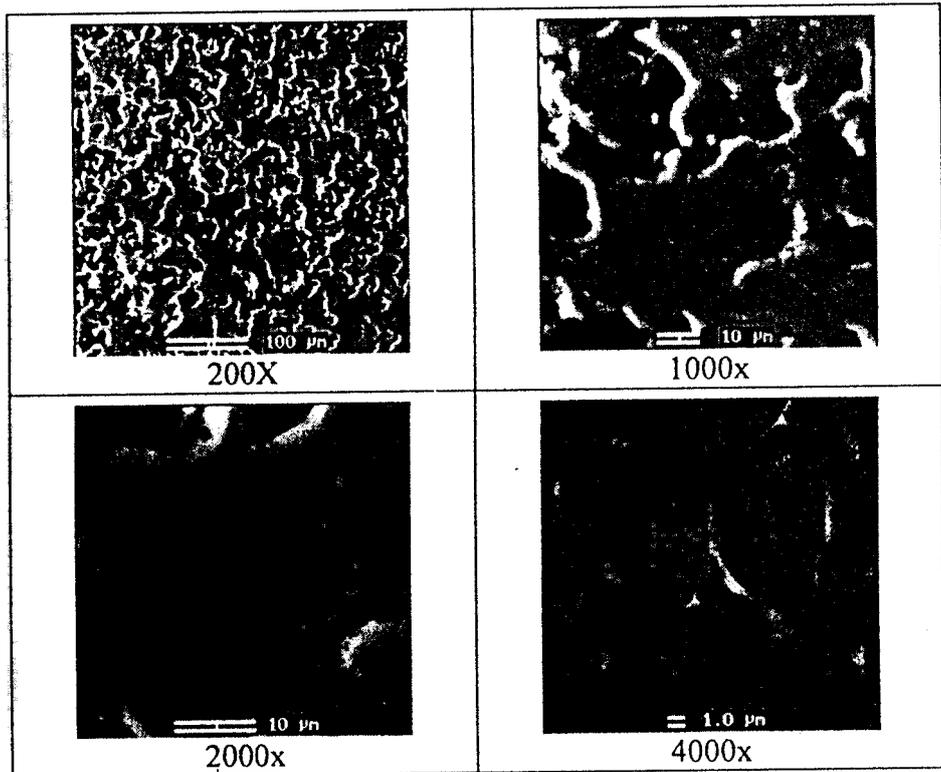


FIGURA 4.33: MEV - Cr1,00.

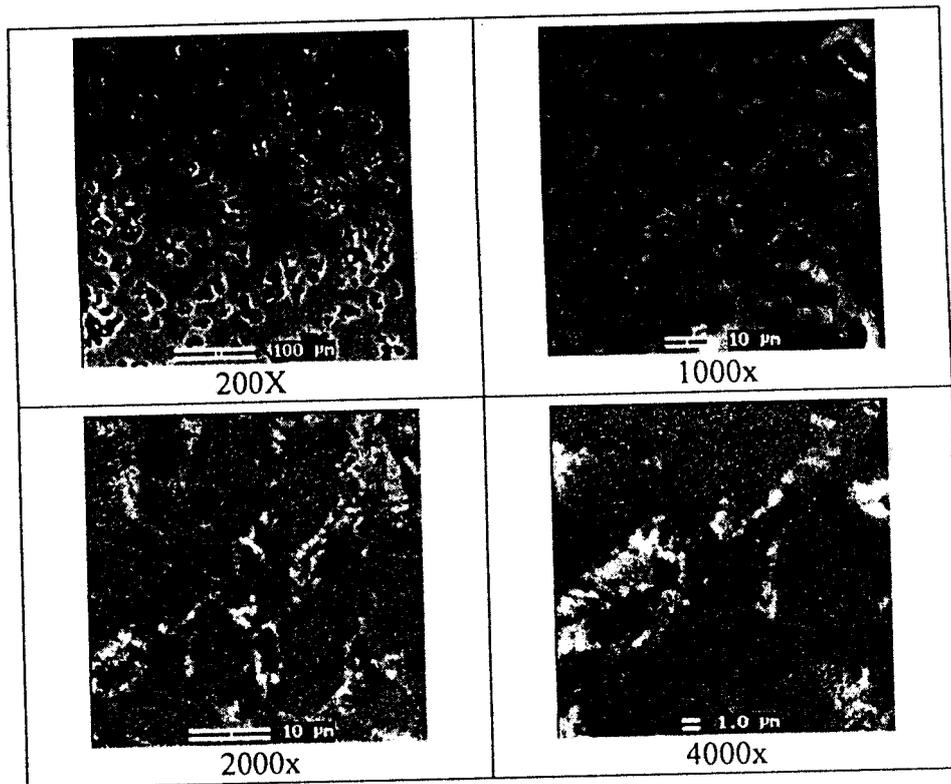


FIGURA 4.34: MEV - Ni_{0,05}.

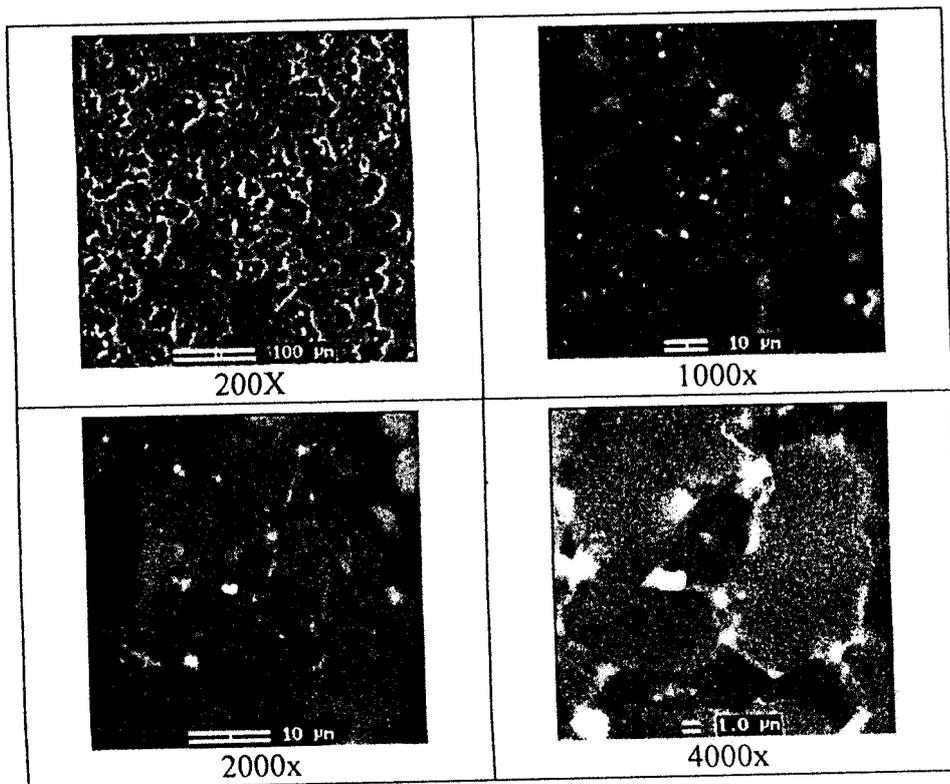


FIGURA 4.35: MEV - Ni_{0,10}.

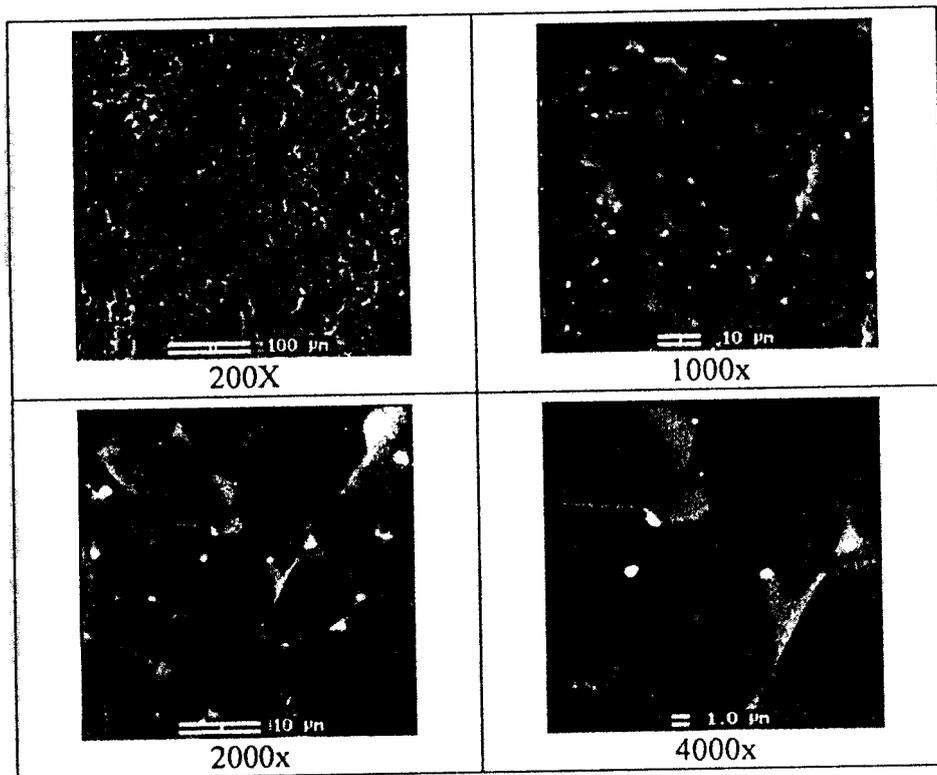


FIGURA 4.36: MEV - *Ni0,50*.

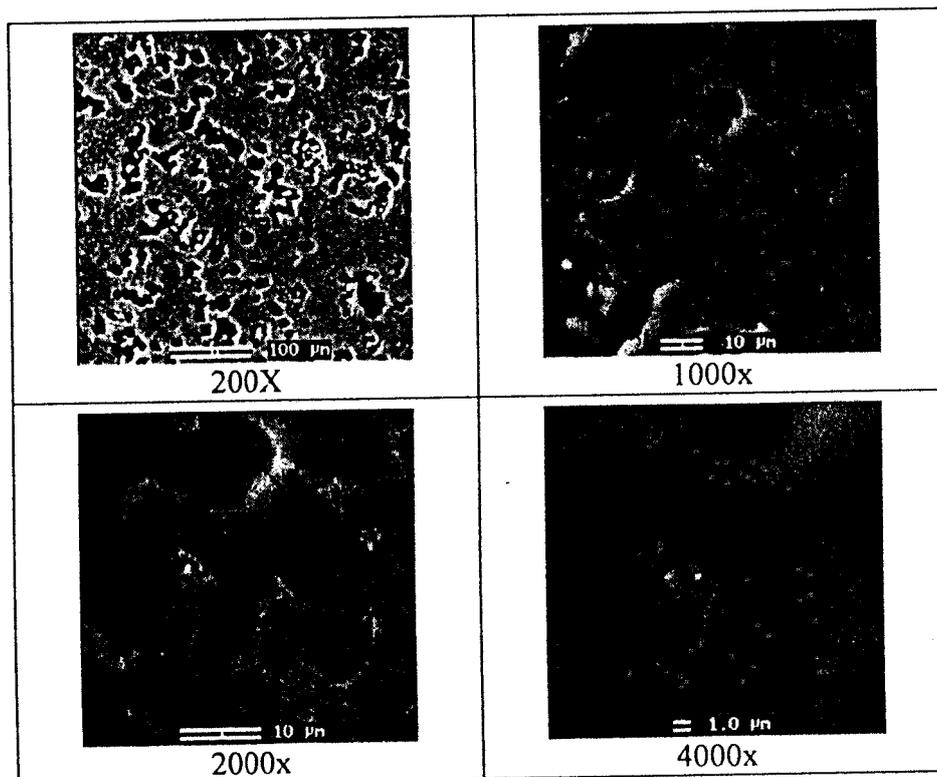


FIGURA 4.37: MEV - *Ni1,00*.

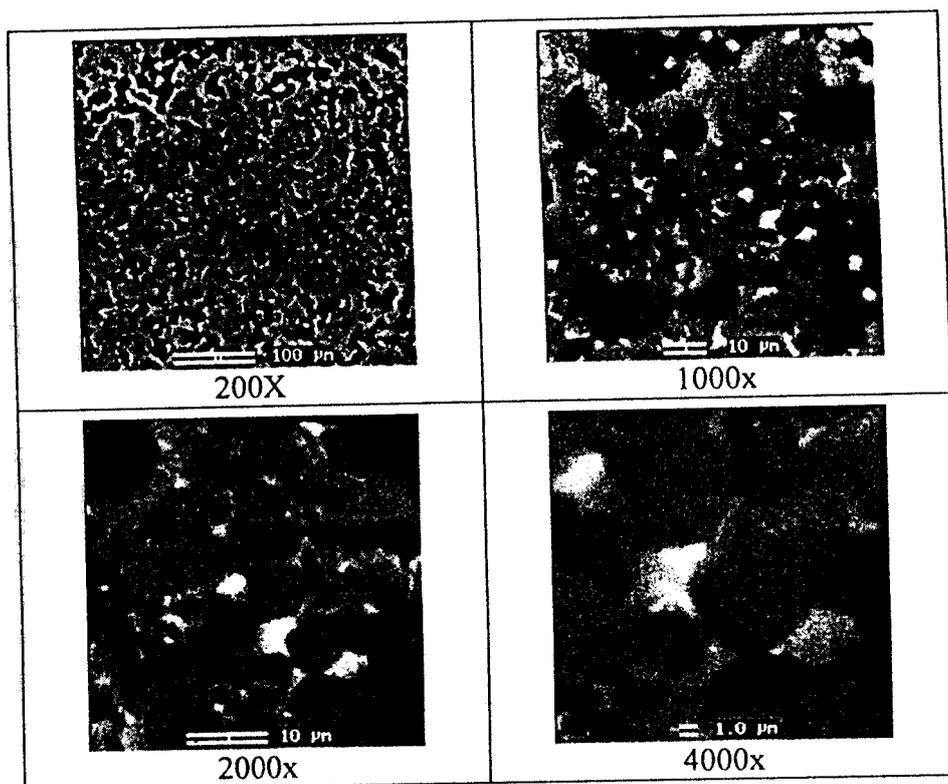


FIGURA 4.38: MEV - Zn0,50.

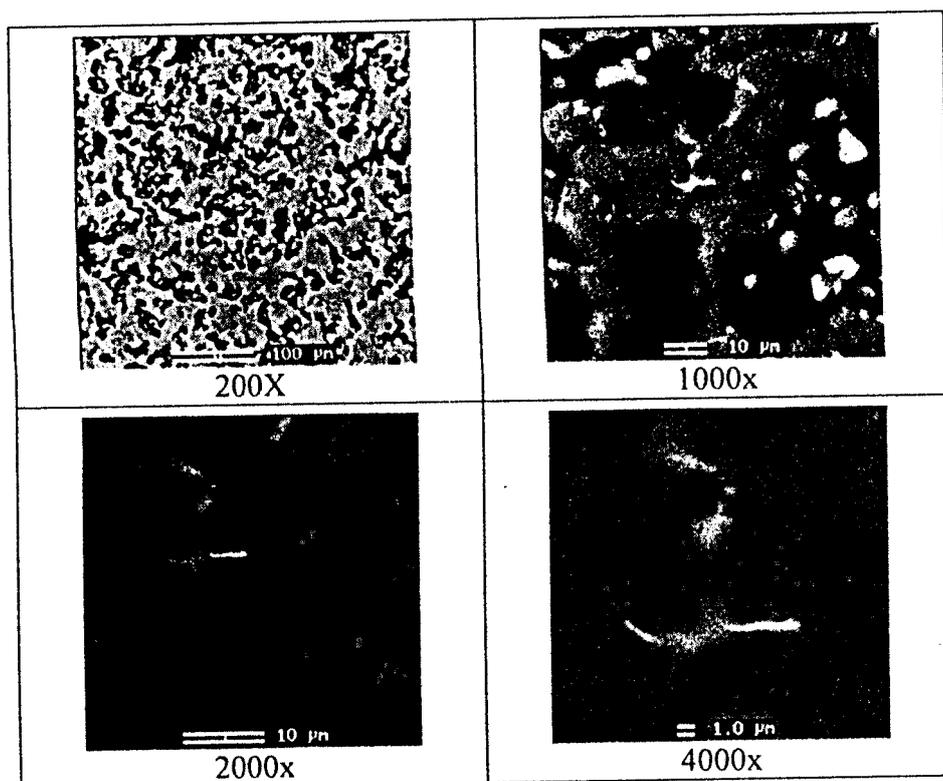


FIGURA 4.39: MEV - Zn1,00.

As imagens apresentadas permitem uma avaliação, grosso modo, de algumas propriedades microestruturais das amostras de clínquer: distribuição de poros, tamanho de grãos, morfologia da fase intersticial.

Quanto à distribuição de poros, observa-se que as amostras apresentam, de uma maneira geral, a mesma distribuição, com exceção das amostras com adições de NiO, que se mostram menos porosas. Uma baixa porosidade do clínquer pode resultar numa maior resistência à moagem do produto (ABCP, 1984d). Na indústria, uma porosidade entre 30 e 40% é considerada normal, entre 20 e 30% é considerada baixa e acima de 40% é considerada alta (ABCP, 1984d). As imagens obtidas permitem assumir que as amostras de clínquer com adições de ZnO e Cr₂O₃ apresentam uma porosidade normal, ao passo que as amostras com adições de NiO apresentam uma baixa porosidade. Esta observação está em acordo com outro trabalho da literatura (OPOCZKY & GAVEL, 2004) onde se mostrou que adições de Cr, Zn, Ba, Ti e P melhoram a moabilidade do clínquer, enquanto adições de Ni pioram levemente essa propriedade, quando parada à do clínquer sem adições.

Os grãos cristalinos de C₃S e C₂S apresentam-se com dimensão em torno de 10µm, o que caracteriza o pouco crescimento destes. Cristais “normais” apresentam dimensão entre 40 e 60µm (ABCP, 1984d). A pequena dimensão dos cristais de C₃S não representou uma surpresa, devido ao fato das amostras terem sido preparadas em temperatura relativamente baixa para a clinquerização: 1350°C. A opção de se trabalhar em temperaturas inferiores a 1450°C se deveu ao fato de se querer acentuar as observações dos efeitos das adições sobre a formação dos compostos. Uma isoterma a 1350°C (como realizado nos experimentos de clinquerização dos briquetes) garantiria que a fase líquida seria formada, que os mecanismos difusão iônica no líquido estariam presentes, porém num sistema com menor energia térmica, e que seriam observados os cristais de C₃S ainda em fase de crescimento.

A fase intersticial nas amostras de clínquer, apresenta-se bastante diversificada. Nas amostras *Ni0,10* e *Ni0,50* nota-se a presença de pequenos precipitados metálicos, cujo diâmetro médio gira em torno de 1µm, espalhados por toda a superfície analisada. As amostras *Zn0,50* e *Zn1,00* também apresentam a presença de precipitados, porém em uma proporção menor.

Na amostra *Farinha*, as fases C_3A e C_4AF apresentam-se separadas uma da outra, podendo-se distinguir o C_4AF devido a sua cor mais clara comparada à do C_3A (devido à presença do elemento Fe : átomo mais pesado, que resulta numa maior reflexão dos elétrons).

Na série de adições de Cr_2O_3 , as fases intersticiais apresentam-se separadas, como na amostra *Farinha*, exceto para a amostra *Cr0,50* que apresenta um intercrescimento das fases C_3A e C_4AF .

Na série de adições de NiO , o intercrescimento das fases C_3A e C_4AF é observado nas amostras *Ni0,05* e *Ni1,00* (aquelas que não apresentam a presença de precipitados!).

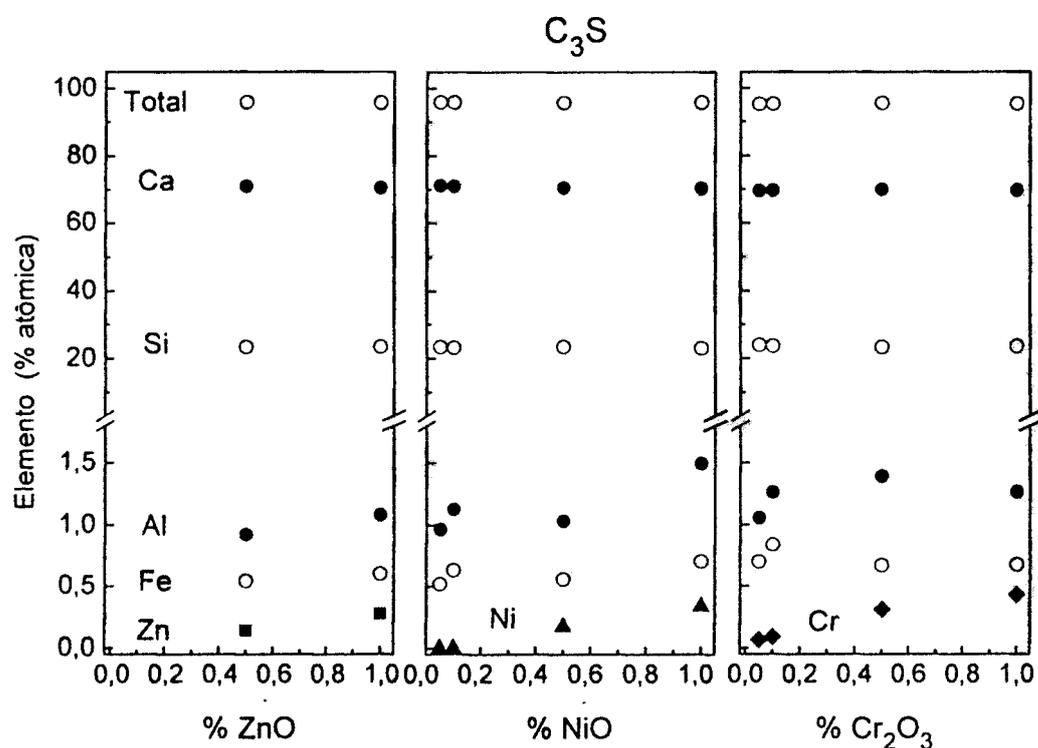
As amostras com adições de ZnO não apresentam o intercrescimento das fases intersticiais.

Deve ser notado que essas observações ao microscópio eletrônico de varredura não podem ser consideradas como uma média sobre as amostras, uma vez que foi investigado apenas um corte de um fragmento de cada briquete, sendo analisada apenas uma pequena área da superfície preparada. Tal fato deve-se à indisponibilidade de tempo no equipamento para uma análise com maior representatividade estatística, que permitisse a comparação de vários cortes distintos, assim como comparações entre regiões internas e regiões superficiais dos briquetes.

4.2.2 MICROANÁLISE POR WDS

As amostras de clínquer submetidas à microscopia eletrônica de varredura foram submetidas à microanálise por WDS, para a caracterização da composição elementar das fases presentes. Os resultados apresentados a seguir não devem ser considerados porém como um retrato da real distribuição de elementos nas amostras (pois foi realizada, no máximo, uma medida sobre cada fase constituinte das amostras) e sim como um indicador dessa distribuição.

As FIGURAS 4.40 a 4.43 apresentam os resultados obtidos, agrupados pelos composto de interesse: C_3S , C_2S , C_3A C_4AF .

FIGURA 4.40: WDS - C_3S .

Pode-se notar na FIGURA 4.40 que, para todos os conjuntos de adições (Cr_2O_3 , NiO ou ZnO), o composto C_3S apresenta de um modo geral de 2% a 3% de impurezas incorporadas. A principal impureza incorporada é o Al, que apresenta um teor praticamente duplicado em relação ao do Fe.

À medida que aumenta o teor das adições dos óxidos de interesse deste trabalho, a incorporação do metal correspondente no C_3S também aumenta, chegando a aproximadamente 0,5% para o Ni ou Cr e 0,3% para o Zn.

A seguir são apresentados os resultados para o C_2S .

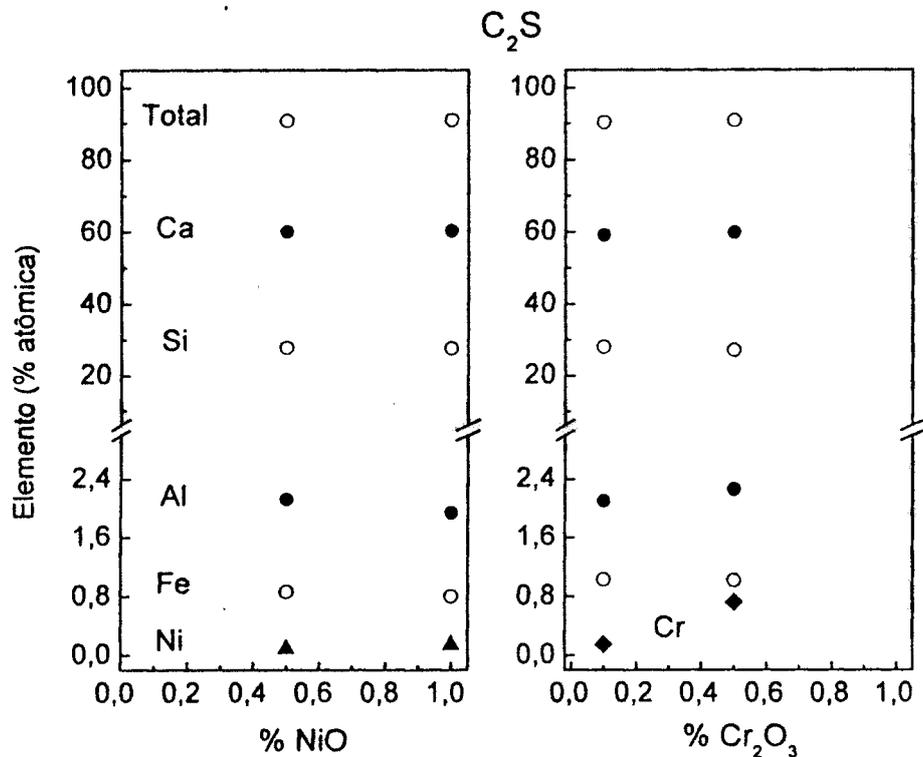
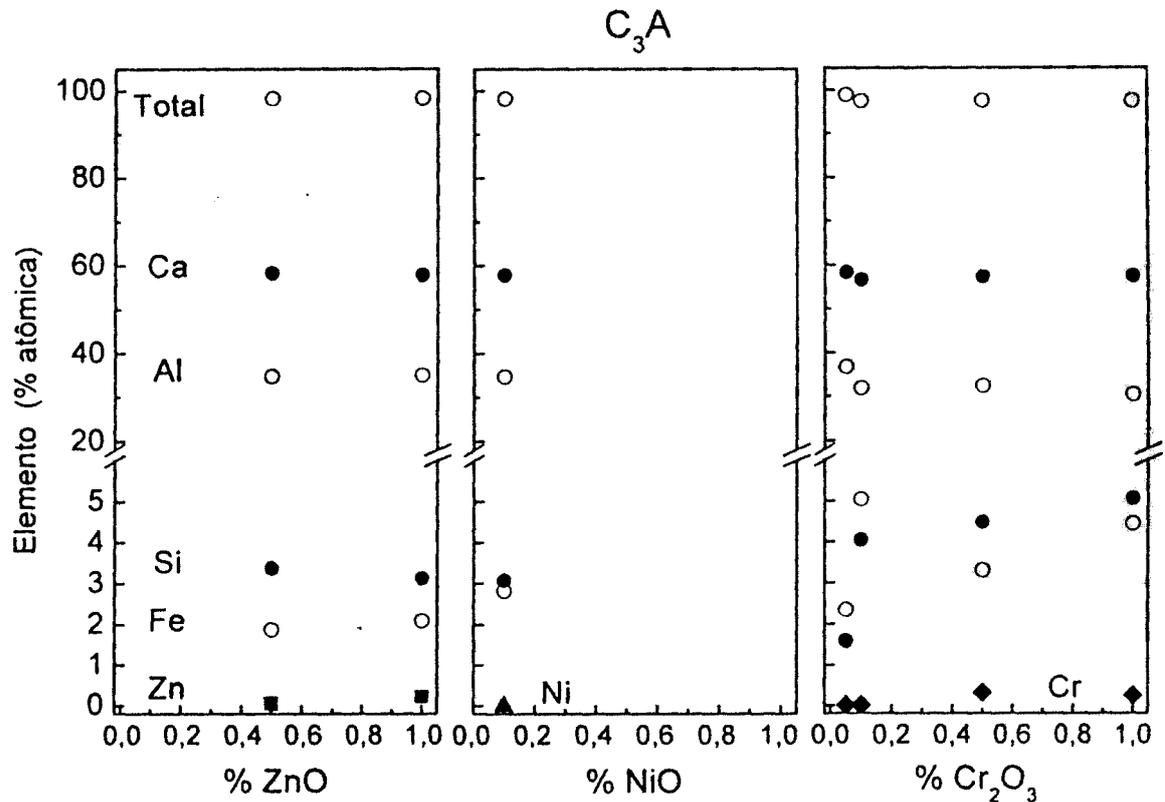


FIGURA 4.41: WDS - C_2S .

Os resultados apresentados na FIGURA 4.41 indicam uma maior incorporação de impurezas pelo C_2S , comparado ao C_3S . Novamente, o Al se manifesta como a principal impureza incorporada, apresentando-se em teores superiores a 2% nas amostras com adições de NiO ou Cr_2O_3 investigadas. Por outro lado, a incorporação do Ni pelo C_2S é (aparentemente) menor do que a do Cr.

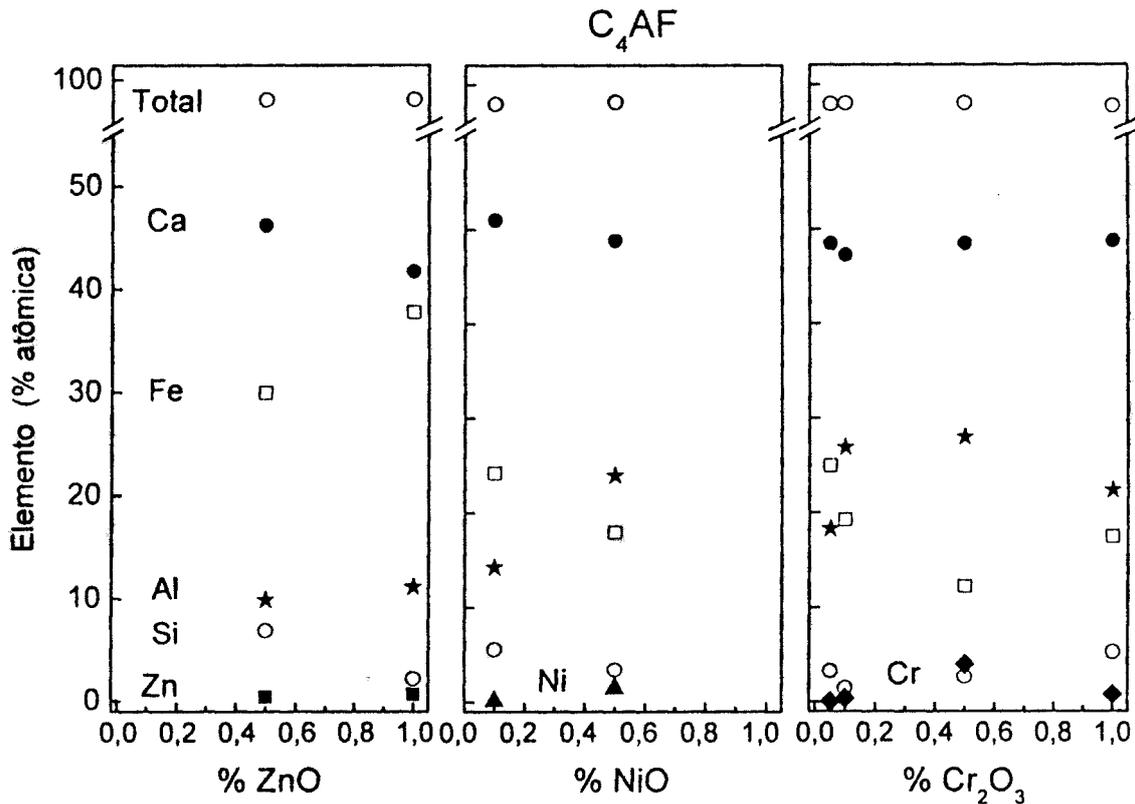
Os resultados obtidos para o C_3A estão apresentados na FIGURA 4.42

FIGURA 4.42: WDS - C_3A .

Como descrito na literatura, o composto C_3A é, no clínquer, o que apresenta o maior índice de incorporação de impurezas, apresentando em todas as amostras analisadas um alto teor de Si, que se mostrou superior a 3% (chegando a 5% na amostra $Cr1,00$), e de Fe, que mostrou superior a 2% (chegando a 5% na amostra $Cr0,10$).

Outra observação é que, nas séries de amostras dopadas com ZnO ou Cr_2O_3 , indica-se o aumento da incorporação do elemento Zn ou Cr no C_3A com o aumento do teor das adições dos óxidos.

Os resultados obtidos para o C_4AF estão apresentados na FIGURA 4.43.

FIGURA 4.43: WDS - C_4AF .

A partir da FIGURA 4.43 nota-se uma grande flutuação nos teores de Fe e de Al nas amostras analisadas (característica da natureza de solução sólida do composto).

Nestas análises, observa-se também um aumento do teor dos metais Cr, Ni e Zn com o aumento do teor das adições dos óxidos de interesse deste trabalho (exceto na amostra $Cr1,00$).

Além das análises sobre os constituintes principais do clínquer, C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF , foi realizada uma investigação da composição dos precipitados observados na microscopia eletrônica de varredura das amostras $Ni0,10$ e $Ni0,50$. Os resultados obtidos estão apresentados na FIGURA 4.44.

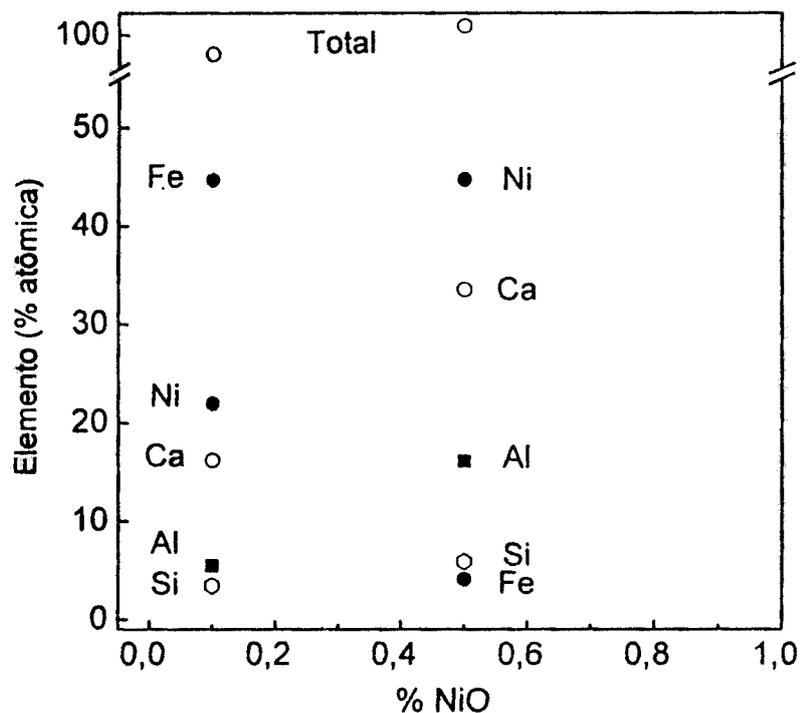


FIGURA 4.44: WDS – PRECIPITADOS.

A FIGURA 4.40 indica que os precipitados observados possuem uma alta concentração de Ni. Desta maneira, pode-se deduzir uma menor incorporação do Ni pelos componentes principais do clínquer nas amostras *Ni0,10* e *Ni0,50*.

Os precipitados analisados, porém, apresentam-se com composições elementares muito diferentes, indicando se tratar de compostos distintos. A natureza puramente exploratória das medidas impossibilitou uma análise mais profunda de sua composição.

4.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As FIGURAS 4.45 a 4.47 apresentam os difratogramas medidos para as amostras de clínquer. As setas em cada figura indicam picos onde podem ser notadas alterações no padrão dos difratogramas.

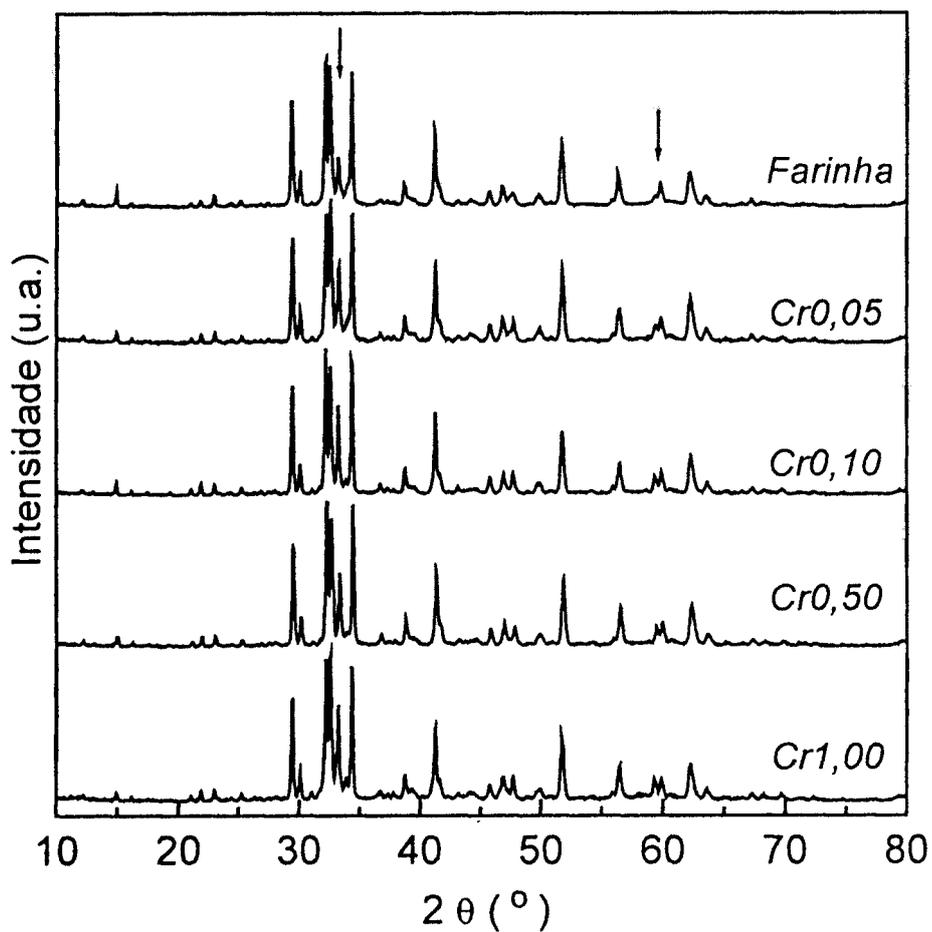


FIGURA 4.45: DIFRATOGRAMAS MEDIDOS DAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE Cr_2O_3 .

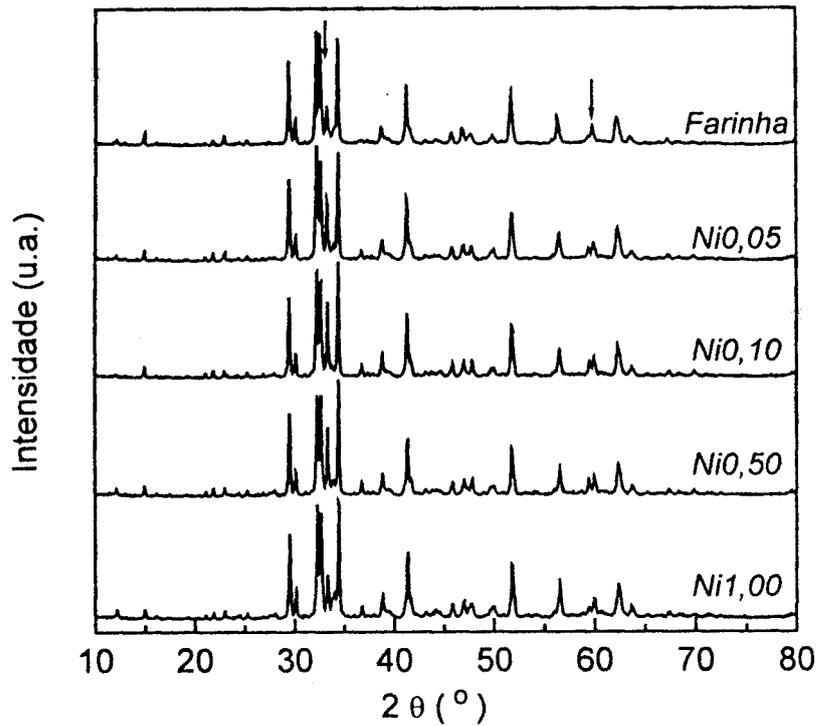


FIGURA 4.46: DIFRATOGRAMAS MEDIDOS DAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE NiO.

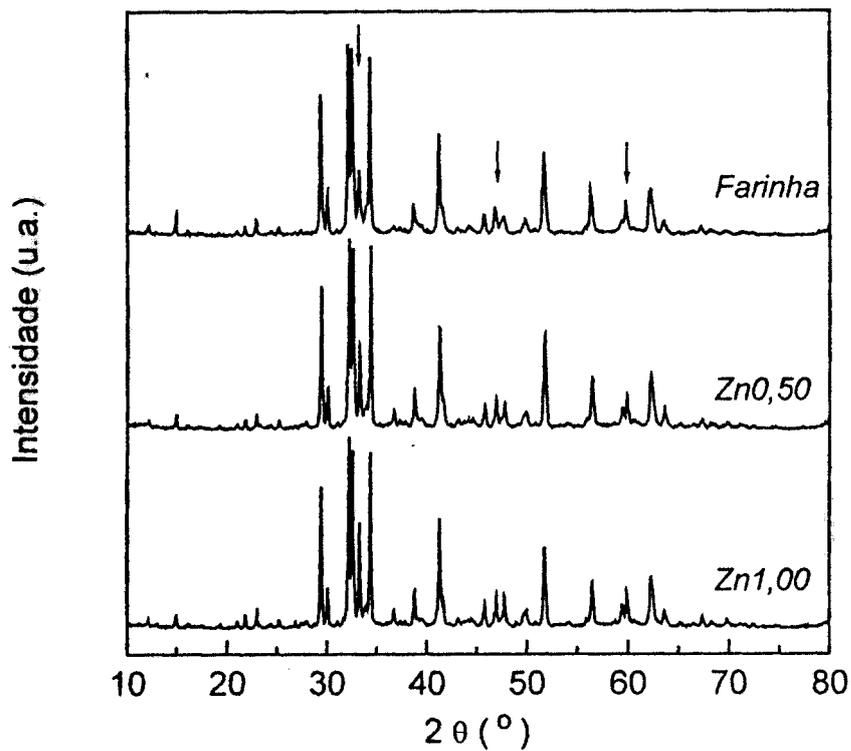


FIGURA 4.47: DIFRATOGRAMAS MEDIDOS DAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE ZnO.

Como descrito no capítulo anterior, os difratogramas experimentais foram refinados pelo método de Rietveld. A FIGURA 4.48 apresenta os seis difratogramas dos compostos utilizados como padrões no refinamento. Esses difratogramas foram calculados a partir das informações estruturais dos compostos, obtidas na base *ICSD*. São apresentados apenas os difratogramas referentes às estruturas efetivamente utilizadas.

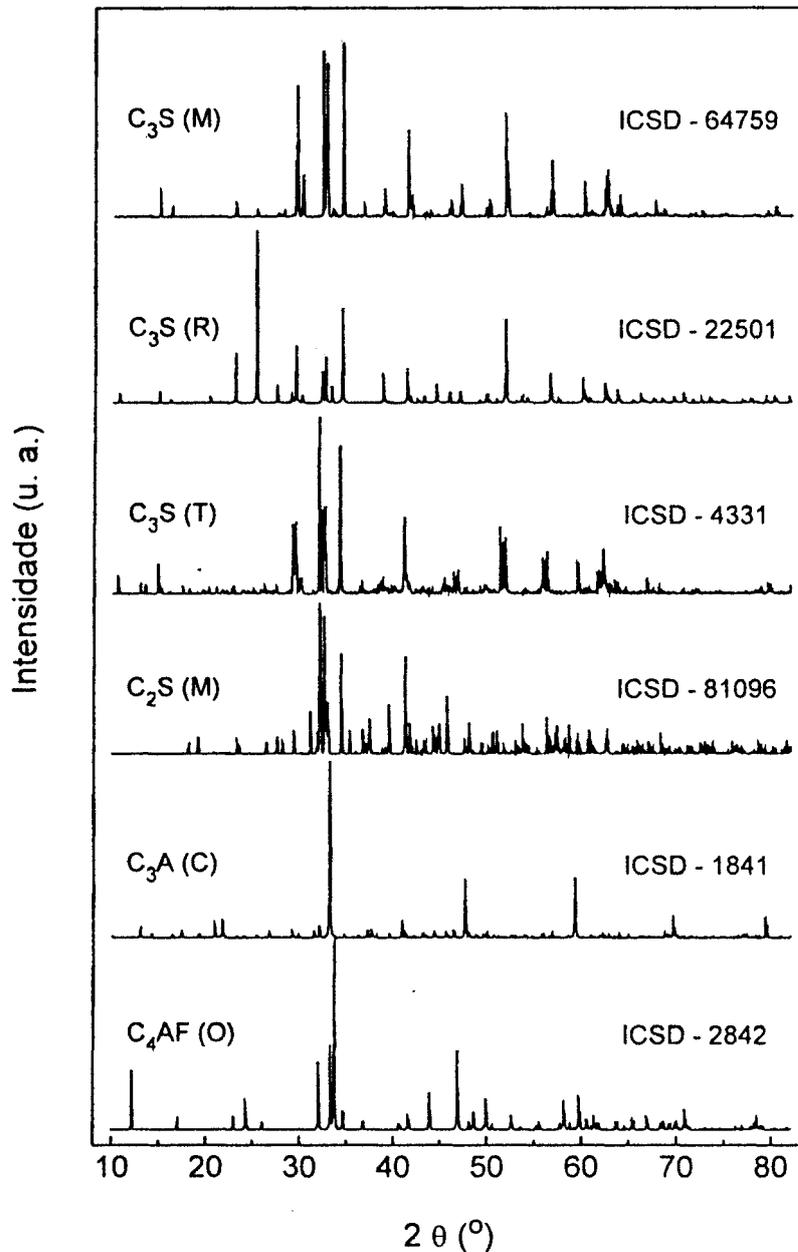


FIGURA 4.48: DIFRATOGRAMAS CALCULADOS PARA OS COMPOSTOS DO CLÍNQUER.

Deve ser notado que os difratogramas dos compostos do clínquer apresentam uma enorme superposição de linhas, o que dificulta seu refinamento.

As FIGURAS 4.49 e 4.50 apresentam o resultado gráfico obtido após os refinamentos dos difratogramas das amostras *Cr0,10* e *Cr1,00*. Esses resultados foram escolhidos para serem exibidos por ilustrarem o melhor ajuste obtido ($R_{WP}=12,4$), referente à amostra *Cr0,10*, e o pior ajuste obtido ($R_{WP}=14,8$), o da amostra *Cr1,00*. Nessas figuras, são mostradas as curvas correspondentes aos difratogramas medidos, aos difratogramas ajustados, à diferença entre eles e às indicações das posições das reflexões *hkl* correspondentes a cada composto utilizado, na seguinte ordem: C_3S -M, β - C_2S , C_3A e C_4AF .

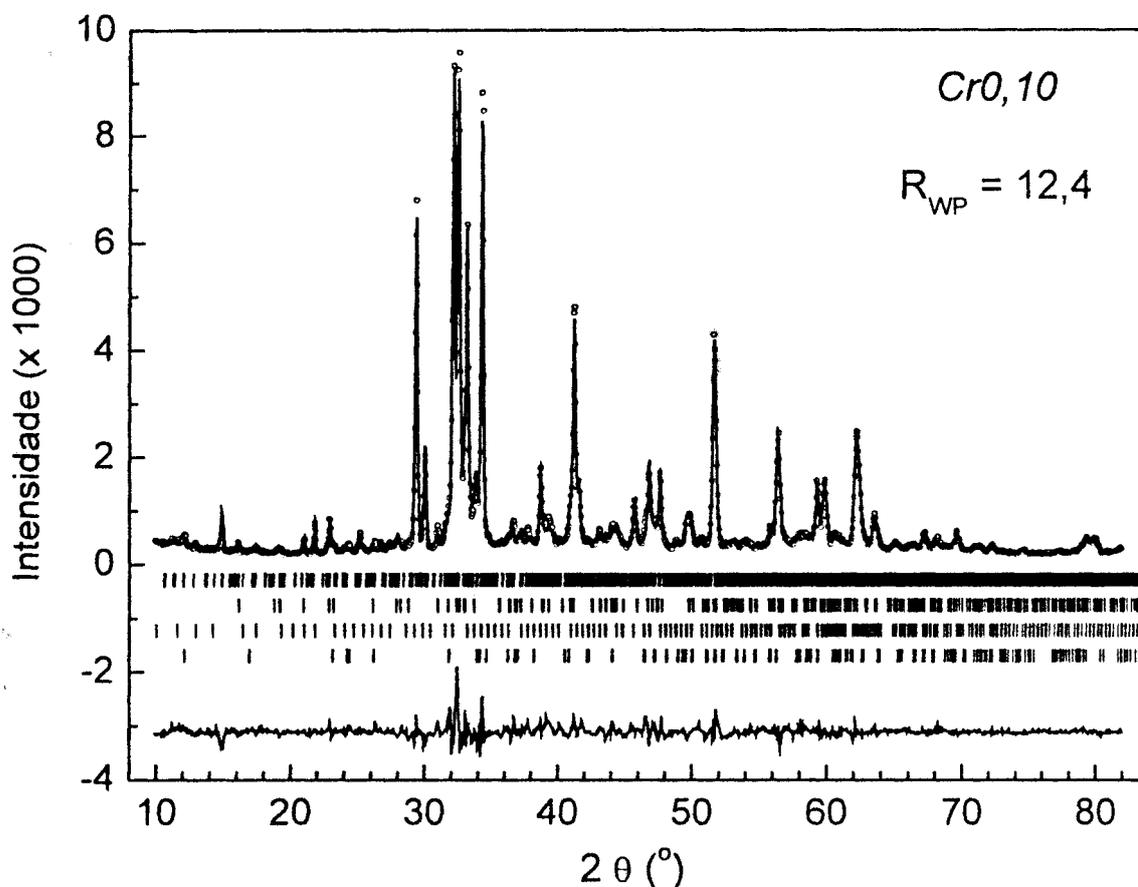


FIGURA 4.49: DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA *Cr0,10* REFINADO PELO MÉTODO DE RIETVELD.

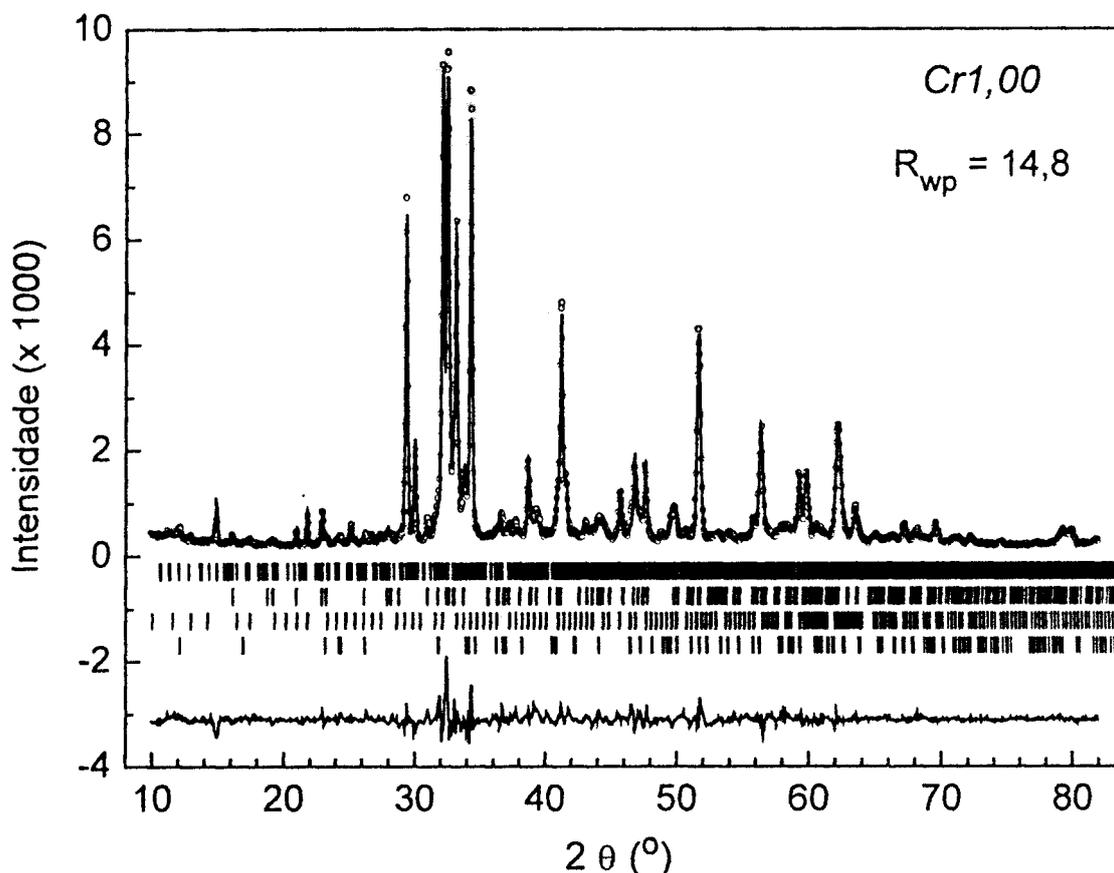


FIGURA 4.50: DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA *Cr1,00* REFINADO PELO MÉTODO DE RIETVELD.

Nos difratogramas apresentados, (assim como em todos os difratogramas ajustados) observa-se que os picos principais são subestimados no refinamento de Rietveld. Este resultado é compatível com resultados apresentados por outros autores (TAYLOR *et al.* 2000; NOIRFONTAINE *et al.*, 2005; DE LA TORRE *et al.* 2001, 2003, 2005).

Tal efeito se deve a vários fatores. Um deles é a utilização, no refinamento, de informações estruturais obtidas para cristais puros (algumas obtidas para monocristais, outras para pó) ou ainda para cristais estabilizados à temperatura ambiente por adição de uma impureza específica (no clínquer, os silicatos apresentam a incorporação de diversas impurezas, como observado nas análises por WDS). Outro fator que deve ser levado em conta é a inexistência de informações estruturais para todas as variações do C_3S , limitando assim a aplicação do método.

Os resultados obtidos (após os refinamentos dos difratogramas medidos) para a concentração de fases nas amostras de clínquer estão apresentados na TABELA 4.8 e na FIGURA 4.51. A TABELA 4.8 apresenta também o parâmetro R_{wp} , indicador da qualidade do ajuste.

TABELA 4.8: CONCENTRAÇÃO DE FASES NO CLÍNQUER (% EM MASSA), DETERMINADA PELO MÉTODO DE RIETVELD.

Amostra	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	R_{wp} *
	(monoclinico)	(monoclinico)	(cúbico)	(ortorrômbico)	
<i>Farinha</i>	62,3 (8)	13,0 (8)	15,4 (5)	9,4 (4)	13,0
<i>Cr0,05</i>	55,1 (7)	17,5 (8)	23,2 (4)	4,1 (3)	12,5
<i>Cr0,10</i>	57,9 (7)	16,0 (7)	21,7 (3)	4,4 (2)	12,4
<i>Cr0,50</i>	53,0 (8)	18 (1)	21,0 (5)	8,3 (5)	14,3
<i>Cr1,00</i>	51,0 (9)	24 (1)	20,5 (6)	4,6 (3)	14,8
<i>Ni0,05</i>	56,0 (8)	18,4 (9)	18,8 (5)	6,8 (4)	13,0
<i>Ni0,10</i>	53,6 (8)	19,6 (9)	21,8 (5)	5,0 (4)	14,4
<i>Ni0,50</i>	55,8 (8)	13,7 (8)	22,1 (5)	8,4 (4)	14,5
<i>Ni1,00</i>	59,6 (8)	11,2 (8)	15,2 (4)	14,0 (4)	14,1
<i>Zn0,50</i>	60,1 (8)	15,2 (9)	18,4 (4)	6,4 (4)	13,6
<i>Zn1,00</i>	58,2 (7)	13,7 (7)	21,6 (4)	6,4 (3)	13,1

* O valor apresentado é o múltiplo de 100 daquele definido na equação 3.8 (RODRIGUEZ-CARVAJAL, 1994).

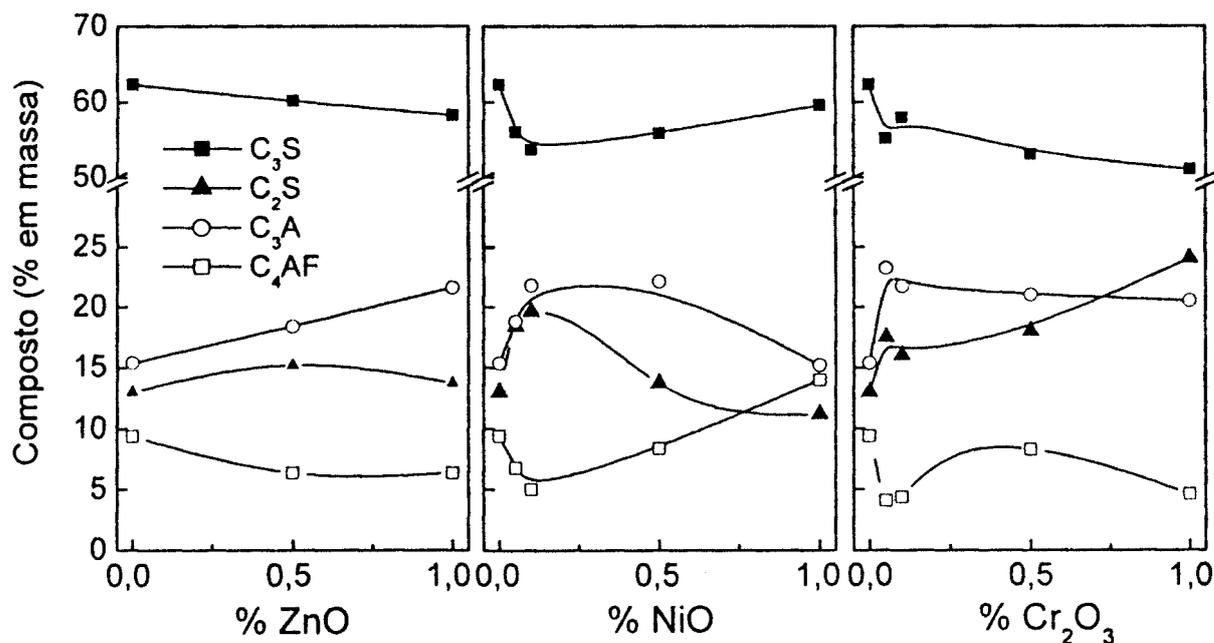


FIGURA 4.51: CONCENTRAÇÃO DE FASES NO CLÍNQUER (% EM MASSA), DETERMINADA PELO MÉTODO DE RIETVELD.

Observa-se, de um modo geral, um aumento do teor de C_2S e uma diminuição do teor de C_3S nas amostras com adições metálicas quando comparado à amostra sem adições.

Este resultado pode ser compreendido com a ajuda dos resultados obtidos no DTA/TG, onde observou-se a inibição do sinal referente à cristalização do C_2S , com o aumento do teor das adições. Uma vez inibida a formação do C_2S , como consequência sua conversão em C_3S será retardada, resultando numa maior concentração de C_2S nas amostras.

Todas as amostras de clínquer apresentaram o composto C_3S sob a forma monoclinica, a forma mais encontrada nos clínqueres industriais, indicando que as adições não provocam alterações polimórficas.

Todas as amostras apresentaram um teor de C_3A mais alto do que o previsto pelas relações de Bogue. Este resultado está coerente com o resultado obtido na microanálise por WDS que indicou um alto teor de incorporações no C_3A , fato este que pode ter aumentado a sua proporção no clínquer, caso estas impurezas tenham sido incorporadas através de algum mecanismo de substituição de elementos da rede (ver seção 2.3) e não simplesmente um aprisionamento no interior da estrutura cúbica.

Com exceção da amostra *Ni1,00*, todas as amostras apresentam um teor de C_4AF menor do que aquele previsto pelas equações de Bogue. Este fato também pode ser relacionado à observação no WDS que mostrou a presença do elemento Fe em todas as fases do material, indicando o seu consumo não exclusivamente na formação do C_4AF . Outra razão para a diminuição do teor deste composto nas amostras de clínquer é a formação de precipitados, observados nas amostras *Ni0,10* e *Ni0,50* que apresentaram Fe em sua composição, indicando o consumo deste elemento.

Além da composição mineralógica das amostras, o refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld permitiu determinar os parâmetros de rede dos compostos do clínquer nas amostras estudadas. Os resultados obtidos estão sintetizados nas TABELAS 4.9 a 4.11.

TABELA 4.9: PARÂMETROS DE REDE DOS COMPOSTOS DO CLÍNQUER NAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE Cr₂O₃.

Amostra	Fase (*)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Vol. da célula unitária (Å ³)
<i>Farinha</i>	C ₃ S (M)	33,176(4)	7,060(1)	18,600(2)	94,253(9)	4345(1)
	C ₂ S (M)	5,528(2)	6,765(2)	9,307(4)	94,19(3)	347,1(2)
	C ₃ A (C)	15,254(2)	15,254(2)	15,254(2)	90	3549,6(7)
	C ₄ AF (O)	5,508(3)	14,562(5)	5,354(4)	90	429,4(4)
<i>Cr0,05</i>	C ₃ S (M)	33,161(4)	7,059(1)	18,580(2)	94,248(8)	4337(1)
	C ₂ S (M)	5,523(2)	6,758(2)	9,347(2)	94,19(2)	348,0(2)
	C ₃ A (C)	15,260(1)	15,260(1)	15,260(1)	90	3553,7(4)
	C ₄ AF (O)	5,575(5)	14,603(8)	5,320(3)	90	433,1(5)
<i>Cr0,10</i>	C ₃ S (M)	33,160(4)	7,059(1)	18,578(2)	94,253(8)	4336,7(8)
	C ₂ S (M)	5,520(1)	6,763(3)	9,344(4)	94,19(3)	348,0(3)
	C ₃ A (C)	15,247(1)	15,247(1)	15,247(1)	90	3544,8(5)
	C ₄ AF (O)	5,560(5)	14,580(8)	5,314(3)	90	430,9(5)
<i>Cr0,50</i>	C ₃ S (M)	33,174(5)	7,061(1)	18,597(2)	94,24(1)	4344(1)
	C ₂ S (M)	5,530(3)	6,763(3)	9,350(4)	94,02(4)	348,8(3)
	C ₃ A (C)	15,260(2)	15,260(2)	15,260(2)	90	3553,6(6)
	C ₄ AF (O)	5,513(4)	14,574(6)	5,373(3)	90	431,7(4)
<i>Cr1,00</i>	C ₃ S (M)	33,154(6)	7,065(1)	18,585(3)	94,23(1)	4342(1)
	C ₂ S (M)	5,423(4)	6,818(3)	9,286(6)	91,47(5)	343,2(4)
	C ₃ A (C)	15,265(1)	15,265(1)	15,265(1)	90	3557,1(2)
	C ₄ AF (O)	5,627(6)	14,590(7)	5,273(4)	90	433,0(4)

* M = Monoclínico; R = Romboédrico; C = Cúbico; O = Ortorrômbico

TABELA 4.10: PARÂMETROS DE REDE DOS COMPOSTOS DO CLÍNQUER NAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE NiO.

Amostra	Fase (*)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Vol. da célula unitária (Å ³)
<i>Farinha</i>	C ₃ S (M)	33,176(4)	7,060(1)	18,600(2)	94,253(9)	4345(1)
	C ₂ S (M)	5,528(2)	6,765(2)	9,307(4)	94,19(3)	347,1(2)
	C ₃ A (C)	15,254(2)	15,254(2)	15,254(2)	90	3549,6(7)
	C ₄ AF (O)	5,508(3)	14,562(5)	5,354(4)	90	429,4(4)
<i>Ni0,05</i>	C ₃ S (M)	33,174(4)	7,0543(8)	18,579(2)	94,251(9)	4336,0(8)
	C ₂ S (M)	5,524(3)	6,766(3)	9,338(4)	94,16(4)	348,1(3)
	C ₃ A (C)	15,250(2)	15,250(2)	15,250(2)	90	3546,7(6)
	C ₄ AF (O)	5,541(4)	14,597(7)	5,326(3)	90	430,7(4)
<i>Ni0,10</i>	C ₃ S (M)	33,152(4)	7,0556(7)	18,566(2)	94,238(2)	4331,0(8)
	C ₂ S (M)	5,517(2)	6,768(2)	9,336(3)	94,25(1)	347,6(2)
	C ₃ A (C)	15,235(1)	15,235(1)	15,235(1)	90	3536,0(5)
	C ₄ AF (O)	5,544(5)	14,660(8)	5,365(4)	90	436,0(6)
<i>Ni0,50</i>	C ₃ S (M)	33,154(3)	7,052(7)	18,563(2)	94,209(7)	4328,4(7)
	C ₂ S (M)	5,516(2)	6,776(2)	9,348(3)	94,25(3)	348,4(2)
	C ₃ A (C)	15,248(1)	15,248(1)	15,248(1)	90	3545,0(7)
	C ₄ AF (O)	5,561(4)	14,610(8)	5,315(3)	90	431,8(5)
<i>Ni1,00</i>	C ₃ S (M)	33,167(4)	7,056(7)	18,570(2)	94,216(8)	4333,9(8)
	C ₂ S (M)	5,513(3)	6,786(3)	9,359(4)	94,21(4)	349,2 (3)
	C ₃ A (C)	15,251(2)	15,251(2)	15,251(2)	90	3547,5(6)
	C ₄ AF (O)	5,525(2)	14,608(4)	5,314(2)	90	428,9(2)

* M = Monoclínico; R = Romboédrico; C = Cúbico; O = Ortorrômbico

TABELA 4.11: PARÂMETROS DE REDE DOS COMPOSTOS DO CLÍNQUER NAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE ZnO.

Amostra	Fase (*)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β	Vol. da célula unitária (Å ³)
<i>Farinha</i>	C ₃ S (M)	33,176(4)	7,060(1)	18,600(2)	94,253(9)	4345(1)
	C ₂ S (M)	5,528(2)	6,765(2)	9,307(4)	94,19(3)	347,1(2)
	C ₃ A (C)	15,254(2)	15,254(2)	15,254(2)	90	3549,6(7)
	C ₄ AF (O)	5,508(3)	14,562(5)	5,354(4)	90	429,4(4)
<i>Zn0,50</i>	C ₃ S (M)	33,145(4)	7,059(8)	18,575(2)	94,239(9)	4333,8(9)
	C ₂ S (M)	5,518(3)	6,765(3)	9,355(3)	94,20(3)	348,2(3)
	C ₃ A (C)	15,239(1)	15,239(1)	15,239(1)	90	3538,7(5)
	C ₄ AF (O)	5,534(4)	14,609(7)	5,314(3)	90	429,(4)
<i>Zn1,00</i>	C ₃ S (M)	33,138(3)	7,058(6)	18,570(2)	94,206(7)	4331,6(7)
	C ₂ S (M)	5,517(3)	6,767(3)	9,349(3)	94,27(3)	348,0(2)
	C ₃ A (C)	15,237(1)	15,237(1)	15,237(1)	90	3537,8(4)
	C ₄ AF (O)	5,540(4)	14,596(6)	5,314(2)	90	429,6(4)

As TABELAS 4.9 a 4.11 indicam que não existe um efeito significativo das adições metálicas sobre os parâmetros de rede dos compostos do clínquer. Os resultados obtidos para os parâmetros de rede das amostras com adições metálicas apresentam, de um modo geral, uma pequena dispersão em torno dos valores encontrados para a amostra *Farinha*. Este resultado indica que as adições nos teores utilizados não provocam distorções significativas nas redes cristalinas, mantendo a morfologia das redes originais.

4.2.4 ANÁLISES POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Os resultados obtidos nas análises por ativação neutrônica de fragmentos pulverizados das amostras de farinha estão apresentados na TABELA 4.12.

TABELA 4.12: RESULTADOS DAS ANÁLISES POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA DAS AMOSTRAS DE CLÍNQUER.

Amostra	Massa (mg)	Teor do Óxido na Preparação* (ppm)	Teor do Metal na Preparação (ppm)	Teor do metal Analisado (ppm)	Diferença (%)
<i>Cr0,05</i>	0,2771(1)	650(20)	450(30)	490(40)	9
<i>Cr0,10</i>	0,1767(1)	1140(20)	780(30)	680(30)	-13
<i>Cr0,50</i>	0,1772(1)	5230(20)	3270(30)	3450(30)	6
<i>Cr1,00</i>	0,1579(1)	10080(20)	6900(30)	6220(60)	-10
<i>Zn0,5</i>	0,2579(1)	5230(20)	4200(20)	3600(90)	-14
<i>Zn1,00</i>	0,2226(1)	9970(20)	8010(20)	7300(100)	-9

* ver seção 3.2.1

Os resultados obtidos indicam uma concordância razoável entre os teores dos óxidos metálicos esperados nas amostras de clínquer (calculados a partir das massas utilizadas na preparação das farinhas com adições –ver seção 3.1) e os valores obtidos pela análise por ativação neutrônica. A diferença encontrada entre os valores analisados e os teores da preparação fica em torno de 10%.

O fato da maioria das amostras apresentarem a diferença entre o teor analisado e o teor da preparação negativa é um indicador de que existe evaporação do metal (Cr ou Zn) durante a clinquerização.

4.3 DECOMPOSIÇÃO DO C_3S DOPADO COM Fe_2O_3 E Al_2O_3

A FIGURA 4.52 apresenta os resultados obtidos nas análises de CaO livre após os experimentos de resfriamento contínuo das amostras de C_3S dopado com 0,5% e 0,8% de Fe_2O_3 .

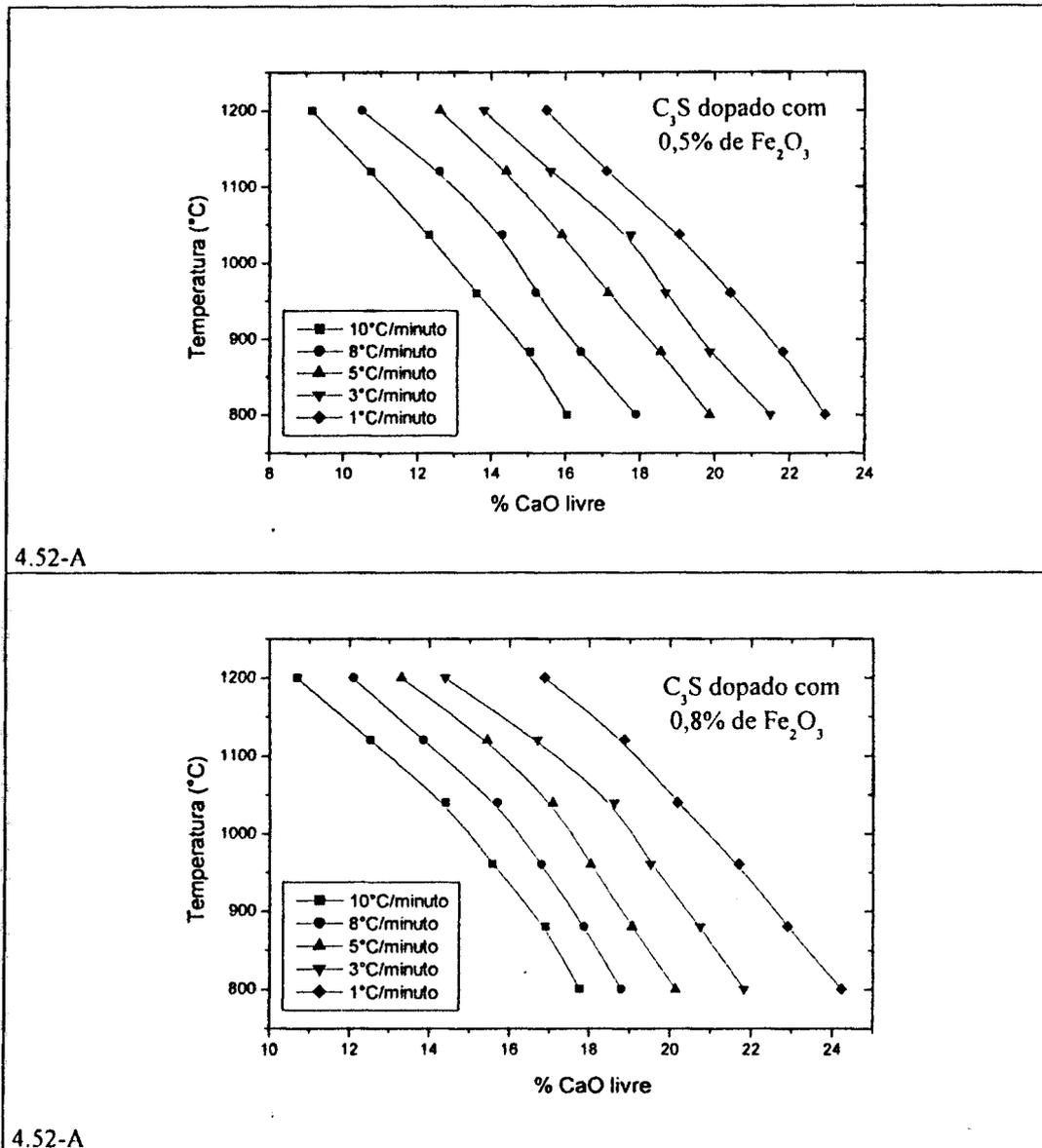


FIGURA 4.52: PERCENTUAL DE CaO LIVRE NAS AMOSTRAS DE C_3S SUBMETIDAS A RESFRIAMENTO CONTÍNUO
A) C_3S DOPADO COM 0,5% DE Fe_2O_3 ;
B) C_3S DOPADO COM 0,8% DE Fe_2O_3 .
(TENÓRIO *et al.*, 2003b).

A FIGURA 4.53 apresenta a conversão dos resultados da FIGURA 4.52, de percentual de CaO livre para percentual de C_3S decomposto.

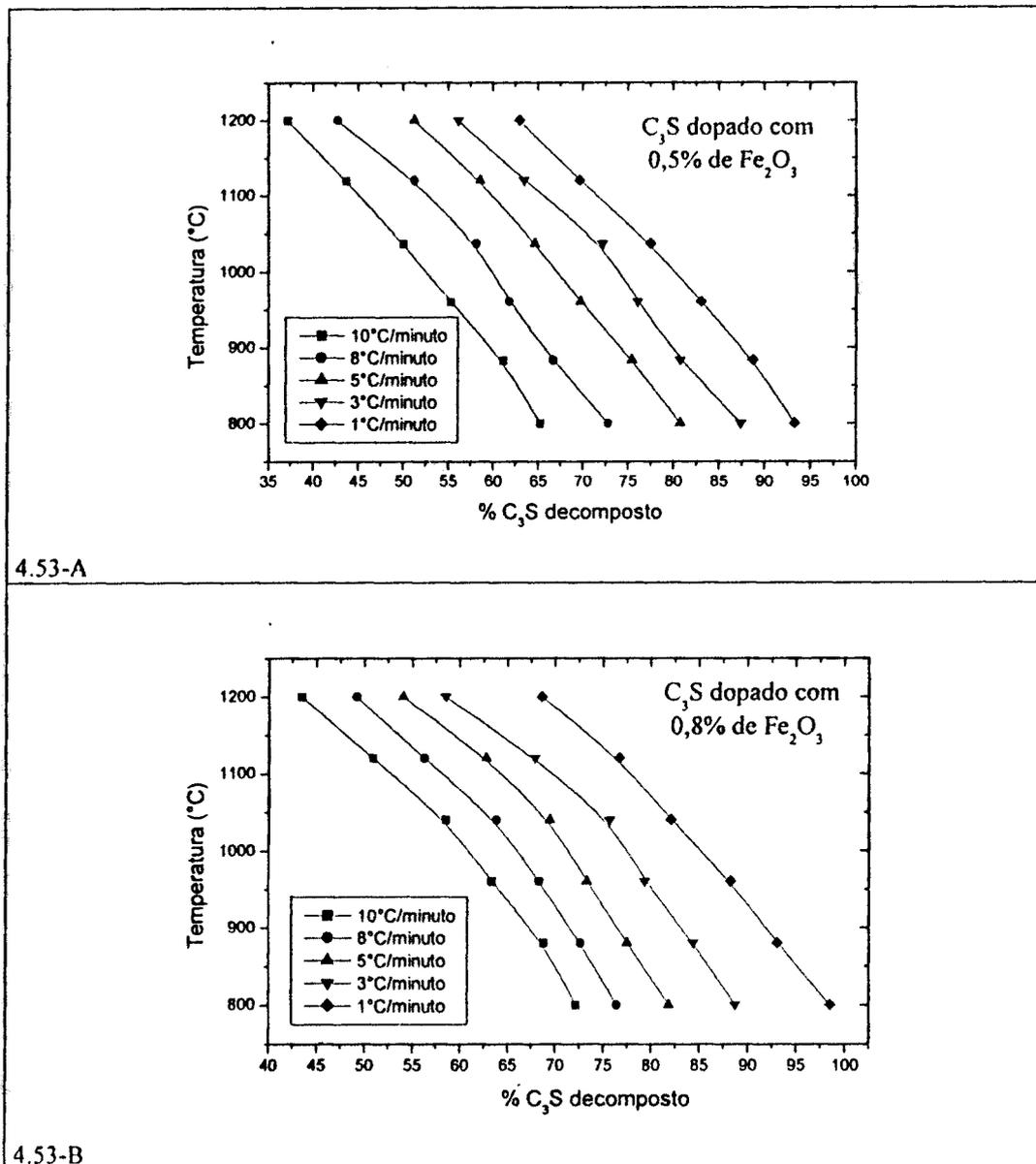


FIGURA 4.53: PERCENTUAL DE C_3S DECOMPOSTO NAS AMOSTRAS SUBMETIDAS A RESFRIAMENTO CONTÍNUO
A) C_3S DOPADO COM 0,5% DE Fe_2O_3 ;
B) C_3S DOPADO COM 0,8% DE Fe_2O_3 .
 (TENÓRIO *et al.*, 2003b).

Observa-se que as amostras dopadas com Fe_2O_3 , nas duas concentrações em questão, apresentam um maior percentual de C_3S decomposto quando comparadas às amostras de C_3S puro do experimento de Barros (BARROS *et al.*, 1999) (ver seção 2.5).

Este resultado foi observado para todas as taxas de resfriamento utilizadas, indicando que as adições de Fe_2O_3 favorecem a decomposição.

A FIGURA 4.54, apresenta uma comparação entre os resultados das análises de CaO livre das amostras de C_3S puro (de Barros e co-autores) e das amostras de C_3S dopado com Fe_2O_3 deste trabalho, onde fica explicitado o efeito do favorecimento da decomposição do C_3S pelas adições de Fe_2O_3 .

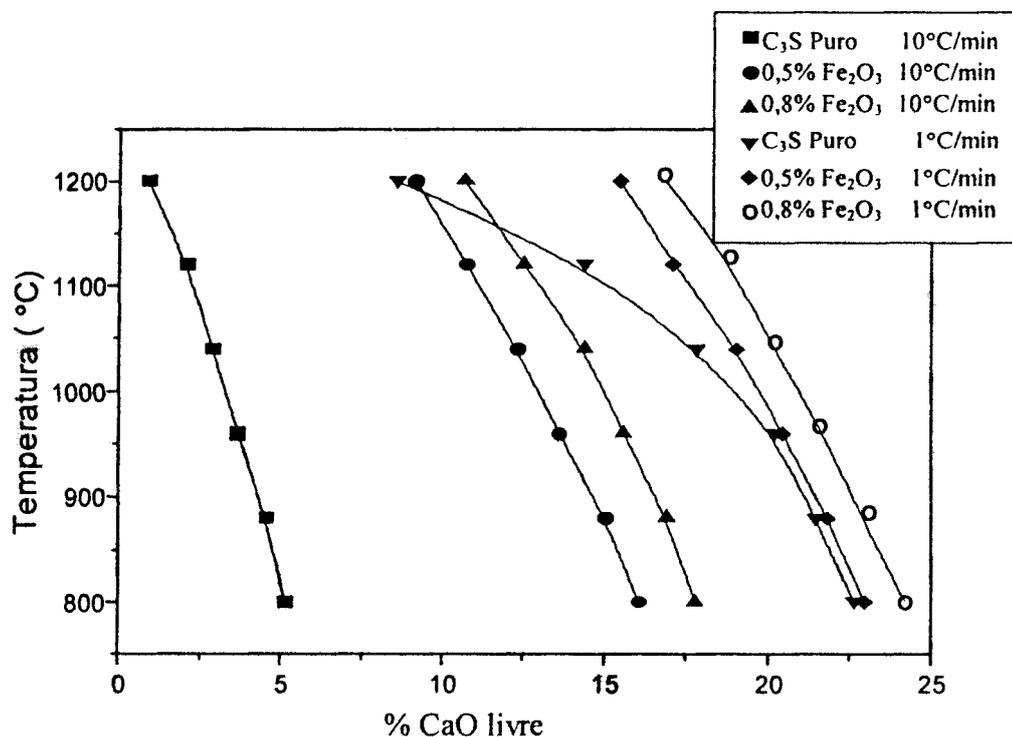


FIGURA 4.54: RESULTADOS DAS ANÁLISES DE CaO LIVRE PARA AS AMOSTRAS DE C_3S PURO E DOPADO COM Fe_2O_3 , SUBMETIDAS ÀS TAXAS DE RESFRIAMENTO DE $10^\circ\text{C}/\text{MIN}$ E $1^\circ\text{C}/\text{MIN}$

É interessante observar que todas as curvas apresentadas na FIGURA 4.54 apresentam praticamente a mesma inclinação. Isto significa que, para temperaturas abaixo de 1250°C, a taxa de decomposição do C₃S dopado com Fe₂O₃, nos teores estudados, independe da taxa de resfriamento, o que não ocorre para o C₃S puro, pois as curvas apresentadas na FIGURA 2.17 apresentam curvaturas diferentes.

Este resultado indica que o valor da taxa de resfriamento para as amostras dopadas com Fe₂O₃ é importante apenas em altas temperaturas (superiores a 1200°C), quando o sistema apresenta uma maior quantidade de energia térmica e estão ocorrendo as primeiras nucleações dos grãos de C₂S. Abaixo de 1200°C, a decomposição segue um estado estacionário, independente da taxa de resfriamento.

A partir da extrapolação dos resultados apresentados na FIGURA 4.53, foram construídos os diagramas CCT para a decomposição do C₃S dopado com 0,5% e 0,8% de Fe₂O₃, apresentados nas FIGURAS 4.55 e 4.56.

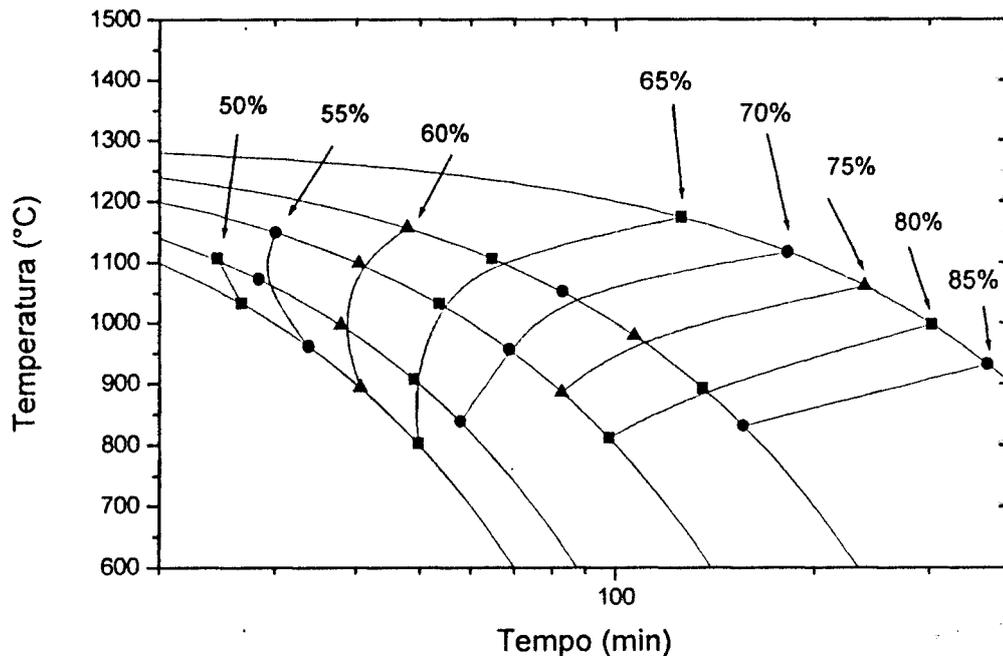


FIGURA 4.55: DIAGRAMA CCT PARA A DECOMPOSIÇÃO DO C₃S DOPADO COM 0,5% DE Fe₂O₃ (TENÓRIO *et al.*, 2005)

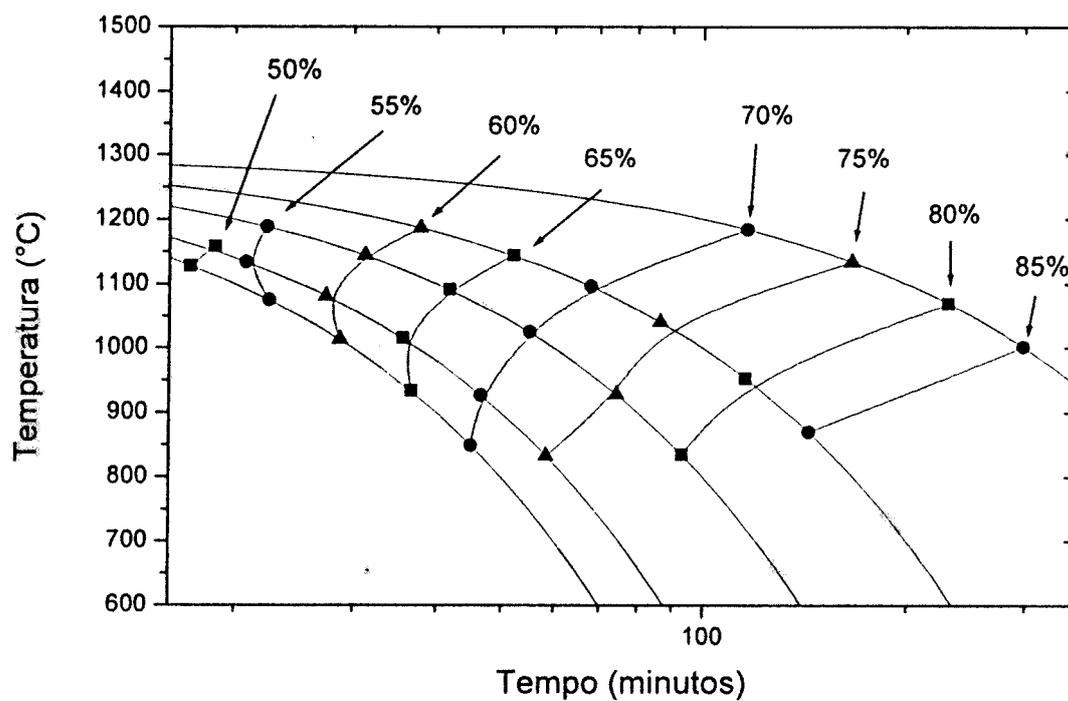


FIGURA 4.56: DIAGRAMA CCT PARA A DECOMPOSIÇÃO DO C_3S DOPADO COM 0,8% DE Fe_2O_3 (TENÓRIO *et al.*, 2005).

As FIGURAS 4.57 e 4.58 apresentam os resultados obtidos nas análises de amostras de, C_3S dopado com Al_2O_3 , nos teores de 0,8% e 2,0% em massa.

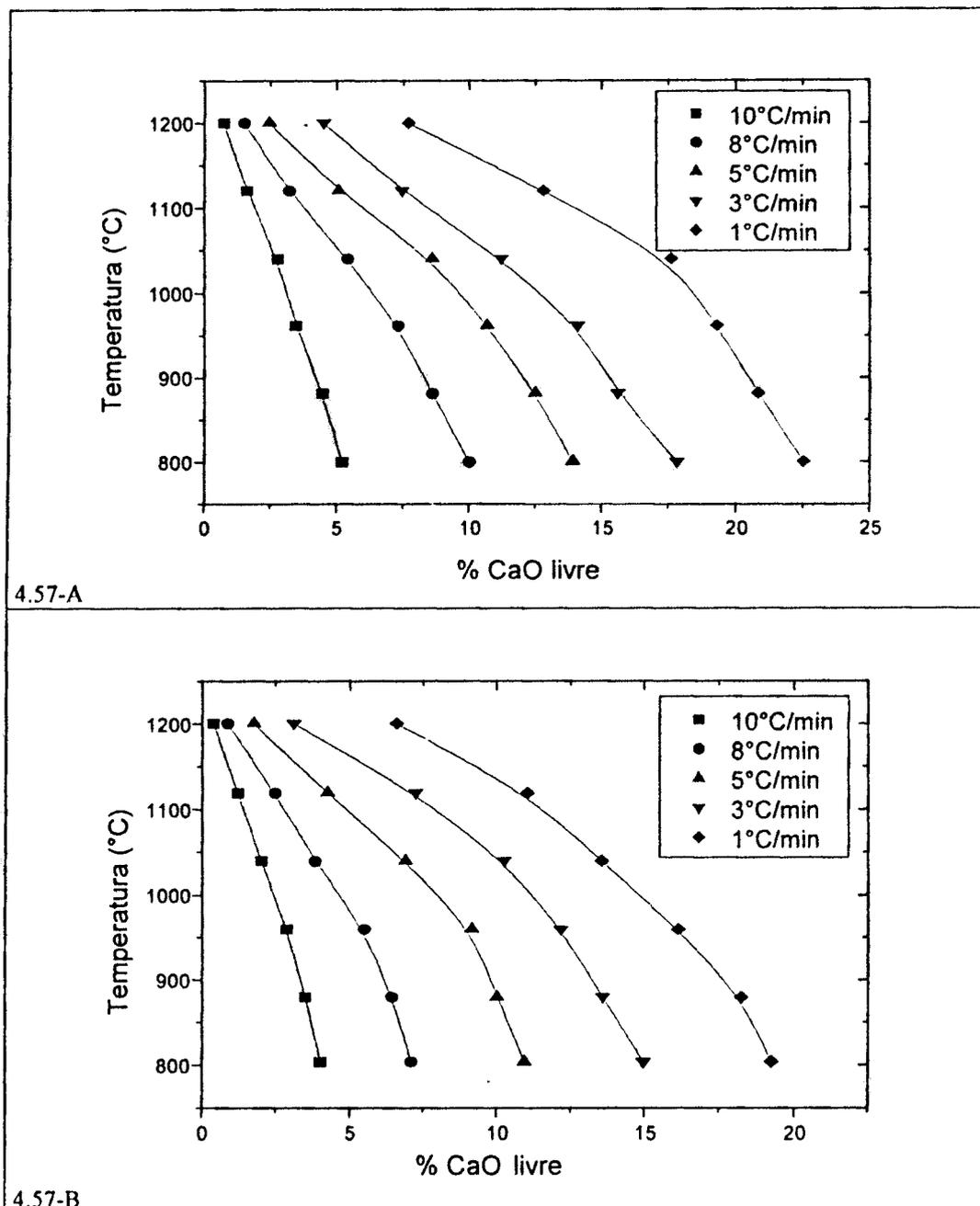


FIGURA 4.57: PERCENTUAL DE CaO LIVRE NAS AMOSTRAS DE C_3S , SUBMETIDAS A RESFRIAMENTO CONTÍNUO
A) C_3S DOPADO COM 0,8% DE Al_2O_3 ;
B) C_3S DOPADO COM 2,0% DE Al_2O_3 %.
 (TENÓRIO *et al.*, 2003b).

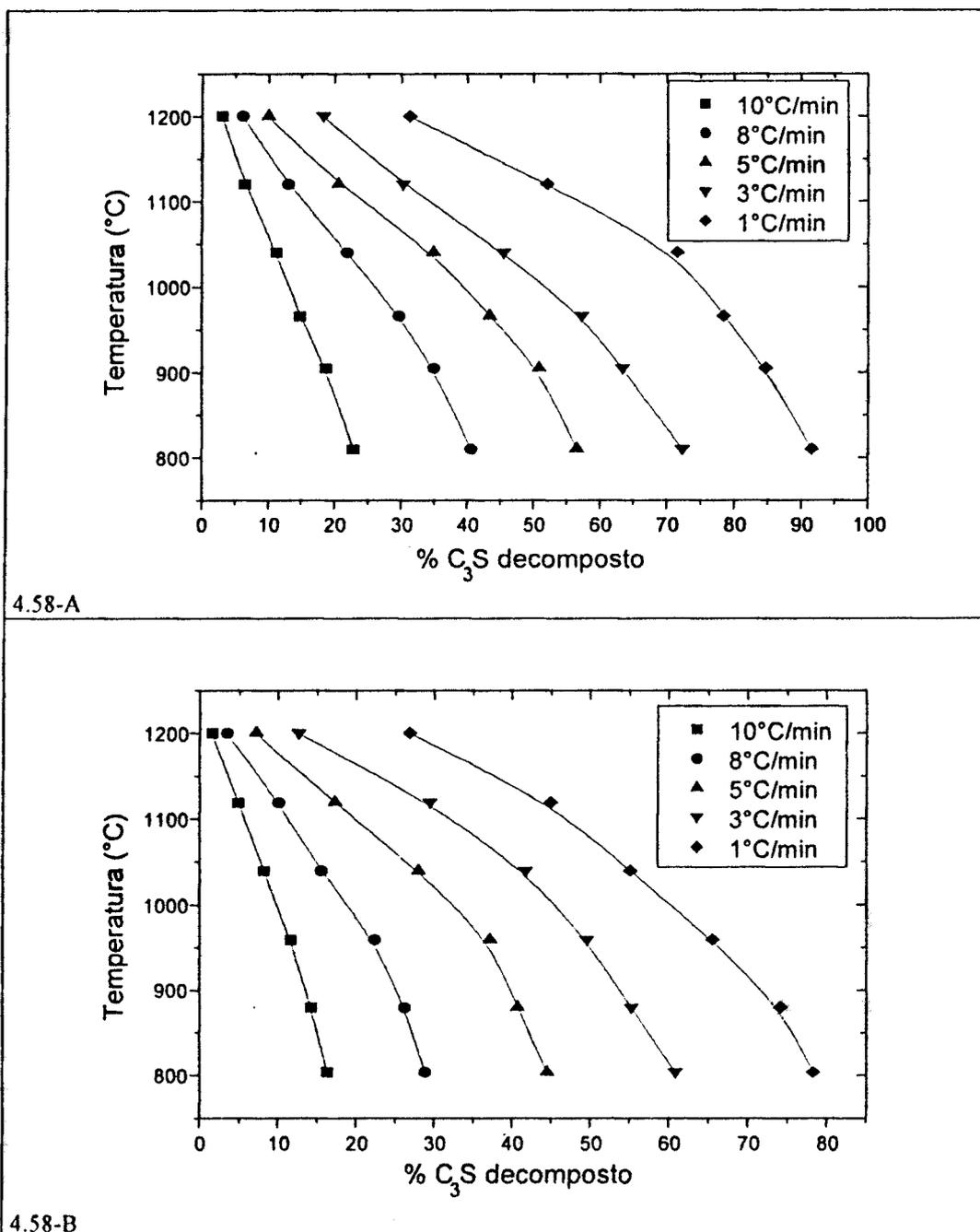


FIGURA 4.58: PERCENTUAL DE C₃S DECOMPOSTO NAS AMOSTRAS SUBMETIDAS A RESFRIAMENTO CONTÍNUO:
A) C₃S DOPADO COM 0,8% DE AL₂O₃ (TENÓRIO *et al.*, 2003b);
B) C₃S DOPADO COM 2,0% DE AL₂O₃.

Ao contrário do observado para as adições de Fe_2O_3 , as adições de Al_2O_3 apresentam um efeito estabilizador sobre o C_3S , diminuindo o percentual de decomposição quando comparado às amostras de C_3S puro. Esse efeito está explicitado na FIGURA 4.59 onde são apresentados resultados para o C_3S puro e dopado com Al_2O_3 ou Fe_2O_3 , submetido às taxas de resfriamento $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

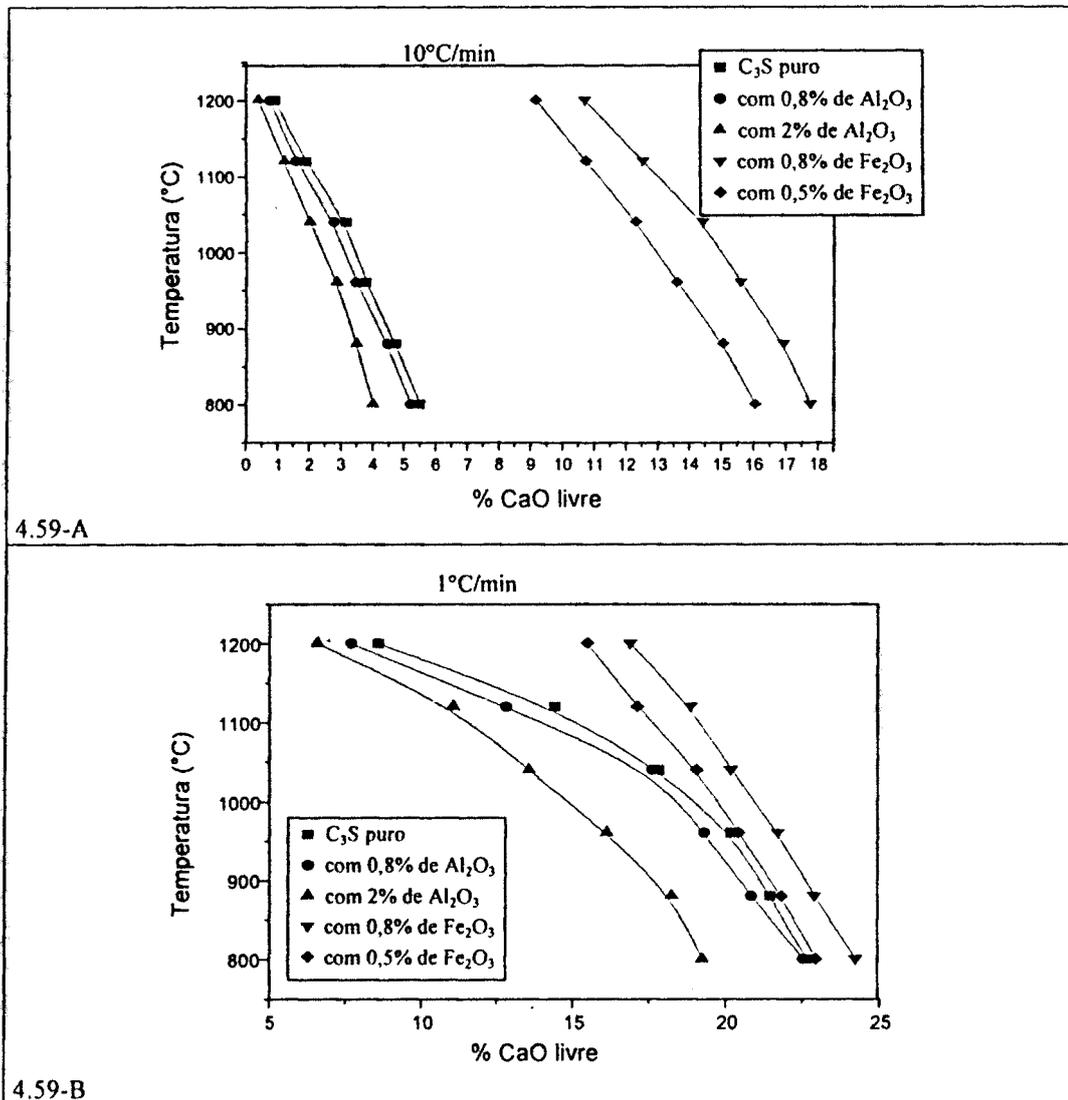


FIGURA 4.59: PERCENTUAL DE CaO LIVRE NAS AMOSTRAS DE C₃S PURO, DOPADO COM Fe₂O₃ OU COM Al₂O₃
A) TAXA DE RESFRIAMENTO DE 10°C/min;
B) TAXA DE RESFRIAMENTO DE 1°C/min.

É interessante observar que para as adições de Al_2O_3 , à medida que cresce o teor de CaO livre nas amostras, a taxa de decomposição do C_3S diminui. Este efeito é notado pela diminuição da inclinação das curvas de decomposição na figura anterior (na duas taxas de resfriamento). Tal comportamento é bastante diferente do comportamento das amostras com adições de Fe_2O_3 que apresentam uma taxa de decomposição constante, como observado anteriormente.

A partir da extrapolação dos resultados apresentados na FIGURA 4.58, foram obtidos os diagramas CCT para a decomposição do C_3S dopado com Al_2O_3 . Esses diagramas estão apresentados nas FIGURAS 4.60 e 4.61.

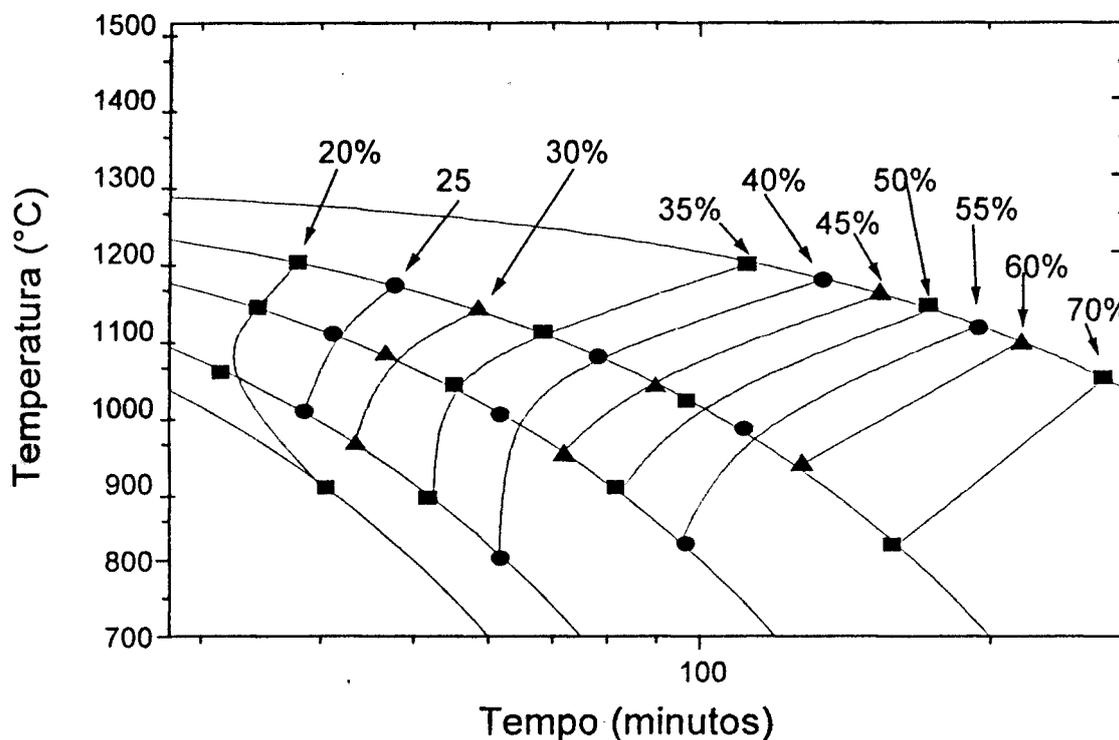


FIGURA 4.60: DIAGRAMA CCT PARA A DECOMPOSIÇÃO DO C_3S DOPADO COM 0,8% DE Al_2O_3 (TENÓRIO *et al.*, 2003b).

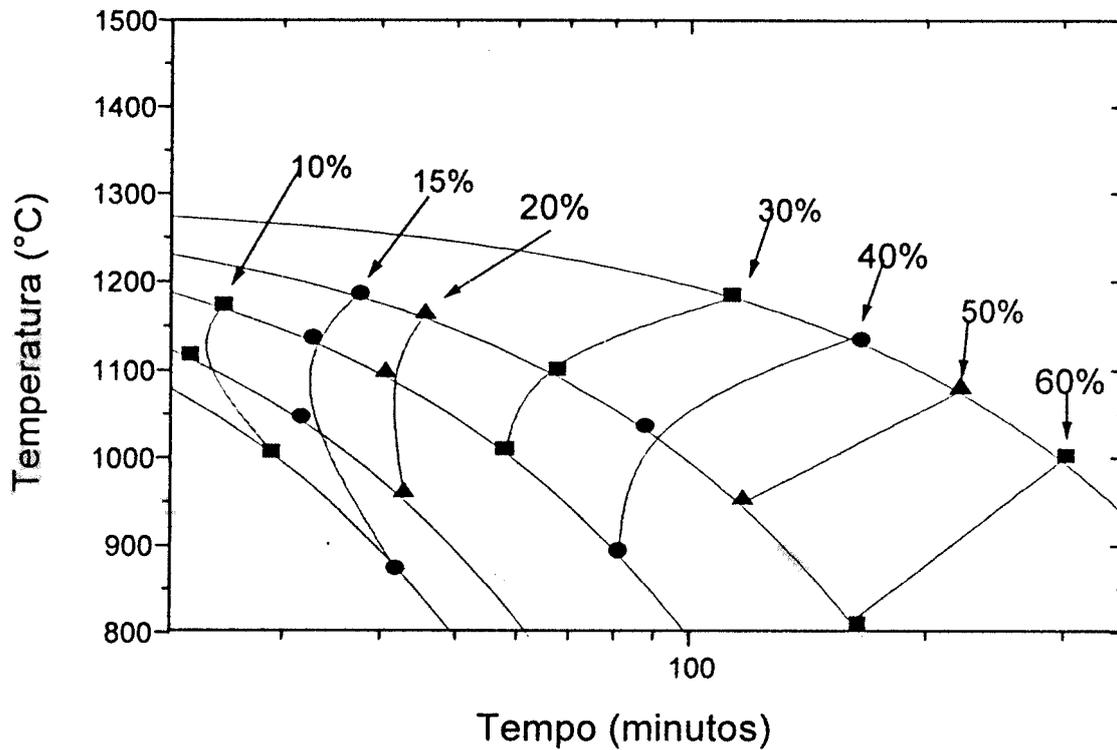


FIGURA 4.61: DIAGRAMA CCT PARA A DECOMPOSIÇÃO DO C₃S DOPADO COM 2,0% DE Al₂O₃.

5 CONCLUSÕES

As conclusões obtidas neste trabalho estão relacionadas a seguir.

EFEITOS DOS ÓXIDOS Cr_2O_3 , NiO E ZnO SOBRE AS REAÇÕES DE FORMAÇÃO DO CLÍNQUER PORTLAND

Reações de Estado Sólido, Precursoras da Clinquerização:

- As adições dos óxidos de cromo, níquel ou zinco inibem as reações de estado sólido C-F, C-A, C-A-F, anteriores à clinquerização (no aquecimento). Duas exceções foram observadas: as adições de ZnO e Cr_2O_3 favoreceram as reações C-F.

Cristalização do C_2S :

- As adições dos óxidos de cromo, níquel ou zinco inibem a cristalização do C_2S .

Formação da Fase Líquida:

- As adições dos óxidos de cromo, níquel ou zinco provocam uma separação do ponto de fusão dos compostos C_3A e C_4AF (coincidentes na farinha sem adições). Tal separação se dá pelo abaixamento do ponto de fusão do C_4AF .
- As adições de ZnO abaixam significativamente a temperatura de fusão do C_3A e C_4AF , sendo este efeito mais pronunciado sobre o C_4AF .
- As adições de Cr_2O_3 , NiO e ZnO provocam um aumento da fração da fase líquida durante a clinquerização.

Transformação $\alpha'_H \rightarrow \alpha$ do C_2S :

- As adições de Cr_2O_3 e NiO não provocam alterações na temperatura de transição $\alpha'_H \rightarrow \alpha$ do C_2S , ao passo que as adições de ZnO causam um abaixamento de sua temperatura.

Cristalização da Fase Líquida:

- A diminuição da taxa de resfriamento provoca uma separação das temperaturas de cristalização do C_3A e C_4AF (coincidentes no resfriamento a $10^\circ C/min$).
- As adições de ZnO e NiO provocam um abaixamento das temperaturas de cristalização do C_3A e C_4AF , enquanto o Cr_2O_3 não tem efeito sobre elas.

Transformação $\beta \rightarrow \gamma$ do C_2S :

- Adições de Cr_2O_3 ($Cr0,50$ e $Cr1,00$) favorecem a transformação $\beta \rightarrow \gamma$ do C_2S , no resfriamento a $1^\circ C/min$.

EFEITOS DOS ÓXIDOS Cr_2O_3 , NiO E ZnO SOBRE A CONSTITUIÇÃO MINERALÓGICA DO CLÍNQUER PORTLAND

- As adições de Cr_2O_3 , NiO e ZnO provocaram a diminuição da concentração de C_3S e o conseqüente aumento no teor de C_2S nas amostras de clínquer. Esta variação porém não é significativa a ponto de comprometer o clínquer.
- As adições provocaram o aumento na concentração de C_3A e a conseqüente diminuição do teor de C_4AF no clínquer comparado à amostra sem adições (exceção para a amostra $Ni1,00$).
- As adições dos óxidos não provocaram alterações no polimorfismo do C_3S , que se apresentou, em todas as amostras, com simetria monoclínica.

Os resultados obtidos, associados às conclusões apresentadas acima, permitem ainda concluir que, nos teores estudados neste trabalho, as adições de cromo, níquel ou zinco não apresentam efeitos negativos significativos sobre o clínquer de cimento Portland. Tal fato sinaliza positivamente ao co-processamento de resíduos industriais que contenham esses metais de restrição.

DECOMPOSIÇÃO DO C₃S NA PRESENÇA DE Al₂O₃ OU Fe₂O₃

- Nos quatro diagramas CCT obtidos para a decomposição do C₃S (dois para o C₃S dopado com Al₂O₃ e outros dois para o C₃S dopado com Fe₂O₃) ficaram evidenciados os efeitos: estabilizador do Al e desestabilizador do Fe sobre o silicato tricálcico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABCP-Associação Brasileira de Cimento Portland (1984a) *Fabricação de Cimento Portland*, In: ABCP, **Curso Técnico de Microscopia de Cimento Portland**, São Paulo, p.4-9.
- ABCP-Associação Brasileira de Cimento Portland (1984b) *Termoquímica do processo de Fabricação de Clínquer*, In: ABCP, **Curso Técnico de Microscopia de Cimento Portland**, São Paulo, p.9-11.
- ABCP-Associação Brasileira de Cimento Portland (1984c) *Mineralogia de Clínquer*, In: ABCP, **Curso Técnico de Microscopia de Cimento Portland**, São Paulo, p.11-21.
- ABCP-Associação Brasileira de Cimento Portland (1984d) *Estudos Microscópicos*, In: ABCP, **Curso Técnico de Microscopia de Cimento Portland**, São Paulo, p.21-28.
- ABCP-Associação Brasileira de Cimento Portland (1991) **Manual de Procedimentos – Análises Químicas de Cimentos e Matérias Primas**, São Paulo.
- ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas **NBR 7227 Cimento Portland. Determinação de Óxido de Cálcio Livre Pelo Etileno Glicol**. Rio de Janeiro, 1989.
- ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10004 Resíduos Sólidos: Classificação**. Rio de Janeiro, 2004a. 71p.
- ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10005 Procedimento para Obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos**. Rio de Janeiro, 2004b. 16p.
- ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10006 Procedimento para Obtenção de Extrato Solubilizado de Resíduos Sólidos**. Rio de Janeiro, 2004c. 3p.
- ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10007 Amostragem de Resíduos Sólidos**. Rio de Janeiro, 2004d. 21p.
- ANDRADE, M.L.A., CUNHA, L.M.S., SILVA, M.C., *Desenvolvimento e Perspectivas da Indústria de Cimento*, Rio de Janeiro: BNDES Setorial, v.15, p.35-62, 2002.
- AVRAMI, M. *Kinetics of Phase Change*, *Journal of Chemical Physics*, v.7, p1103-1113.
- BARROS, A.M., PEREIRA, S.S.R., TENÓRIO, J.A.S. *Estudo da Cinética de Decomposição do Silicato Tricálcico Puro*, 43^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 4^o Congresso de Cerâmica do Mercosul, Florianópolis, SC, junho de 1999, Anais em CD ROM, Associação Brasileira de Cerâmica
- BARROS, A.M. *Influência de CdO, Cr₂O₃, NiO, NbO, ZnO sobre o Processo de Produção de Clínquer de Cimento Portland*, Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

- BARROS, A.M., ESPINOSA, D.C.R., TENÓRIO, J.A.S. Effect of Cr_2O_3 and NiO additions on the phase transformations at high temperature in Portland Cement, *Cement and Concret Research*, v.34, p.1795-1801, 2004.
- BARTA, R. *Chemistry and Technology of Cement*, Nakladatelství Československé Akademie Věd., Praha, 1961.
- BLEZARD, R.G. *Refleitions on the History of the Chemistry of Cements*, London: Society of Chemical Industry, SCI Lecture Papers Series, 1998a, 27 p. Disponível em <www.sci.mond.org/lps>. Acesso em 22/06/2004.
- BLEZARD, R.G. *The History of Calcareous Cements*, In: P.C. Hewlet, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4^a ed., London: Arnold Hodder Headline Group, 1998b, p.1-23.
- BHATTY, J.I. Role of Minor Elements in Cement Manufacture and Use, *Reserch and Development Bulletin*, RD109T, Illinois, U.S.A: Portland Cement Association, 1995.
- CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F.P. Choice of Collimator for a Crystal Spectrometer for Neutron Diffraction. *Nuclear Instrumentation Methods*, v.3, 223-228, 1958.
- CAPONERO, J. *Comportamento da Lama de Fosfatização no Processo de Produção do Clínquer de Cimento Portland*, Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Depto de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- CAPONERO, J. *Reciclagem de Pneus*. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Depto de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002. 164p.
- CATTI, M; GAZZONI, G.; IVALDI, G. Order-Disorder in the $\alpha\text{-Sr}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{SiO}_4$ Solid Solution: a Structural and Statistical-Thermodynamic Analysis. *Acta Crystallographica B*, v.40, p.537-544, 1984.
- CENTURIONE, S.L. *Influência das Características das Matérias Primas no Processo de Sinterização do Clínquer de Cimento Portland*, 155p. Dissertação (Mestrado em Mineralogia e Petrologia), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.
- CENTURIONE, S.L. *A Mineralização do Clínquer Portland e seus Benefícios Tecnológicos*, 156p. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- CHROMY, S. Mechanismus of White Clinker Formation, The VI International Congress on the Chemistry of Cement, Moskow, september, 1974, Proceedings, v.3, p.409-418.
- CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente/Ministério do Meio Ambiente, *Resolução nº 258/1999 Determina que as empresas fabricantes e as importadoras de pneumáticos ficam obrigadas a coletar e dar destinação final ambientalmente adequadas aos pneus inservíveis*, 1999a Disponível em <www.resol.com.br/textos/conama258-00.htm>, acesso em 03/12/2001.

- CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente/Ministério do Meio Ambiente, Resolução nº 264/1999 Licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividades de co-processamento de resíduos, 1999b Disponível em <www.resol.com.br/textos/conama264-00.htm>, acesso em 03/12/2001.
- COURTIAL, M.; NOIRFONTAINE, M. N.; DUNSTETTER, F.; GASECKI, G.; SIGNES-FREHEL, M. Polymorphism of Tricalcium Silicate in Portland Cement: A Fast Visual Identification of Structure and Superstructure. *Powder Diffraction*, v.18, n.1, p.7-15, 2003.
- CZAYA, R. Refinement of the Structure of Gamma-Ca₂SiO₄. *Acta Crystallographica B*, v. 27, p.848-849, 1971.
- DE KEYSER, W. L. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, v.64, p.395, 1955.
- DE CORTE, F. *The k₀ Standardization Method. A Move to the Optimization of Neutron Activation Analysis*. Ryksuniversiteit Gent, Faculteit Van de Wetenschappen, 1986, 464p.
- DE LA TORRE, A. G.; CABEZA, A.; CALVENTE, A.; BRUQUE, S.; ARANDA, M. A. G.; Full Phase Analysis of Portland Clinker by Penetrating Synchrotron Powder Diffraction. *Analytical Chemistry*, v.73, p.151-156, 2001.
- DE LA TORRE, A. G.; BRUQUE, S.; CAMPO, J.; ARANDA, M. A. G. The Superstructure of C₃S from Synchrotron and Neutron Powder Diffraction and Its Role in Quantitative Phase Analysis. *Cement and Concret Research*, v.32, p.1347-1356, 2002.
- DE LA TORRE, A. G., ARANDA, M. A. G. Accuracy in Rietveld Quantitative Phase Analysis in Portland Cements. *Journal of Applied Crystallography*, v.36, p.1169-1176, 2003.
- DE LA TORRE, A. G., LOSILLA, E. R., CABEZA, A., ARANDA, M. A. G. High-resolution Synchrotron Powder Diffraction of Ordinary Portland Cements: Phase Coexistence of Alite, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, *in Press*, 2005.
- DUNSTETTER, F.; NOIRFONTAINE, M.N.; COURTIAL M. Polymorphism of Tricalcium Silicate, the Major Compound of Portland Cement Clinker. 1.Structural Data: Review and Unified Analysis. *Cement and Concret Research*, *in press*, 2005.
- EMANUELSON, A.; LANDA-CÁNOVAS, A.R.; HANSEN, S. A Comparative Study of Ordinary and Mineralised Portland Cement Clinker from Two Different Production Units. Part II: Characteristics of Calcium Silicates. *Cement and Concret Research*, v.33, p.1623-1630, 2003.
- ESPINOSA, D.C.R. *Influência do Lodo Galvânico no Co-processamento de Cimento Portland*, Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

- FEAM Fundação Estadual do Meio Ambiente. **Inventário Estadual de Resíduos Sólidos Industriais no Estado de Minas Gérias. Relatório Final.** Belo Horizonte: FEAM, 2003, 89p.
- ICSD - Inorganic Crystal Structure Database, Copyright © 2002 by FIZ Karlsruhe, Germany Fachinformationszentrum Kalsruhe, Germany, 2002.
- FREITAS, E. Co-processamento Avança Como Solução Alternativa, **Saneamento Ambiental**, v.78, p.22-24, 2001.
- FREITAS, E. Co-processamento: Passivos e Lei de Resíduos Devem Impulsionar a Atividade, **Saneamento Ambiental**, v.88, p.30-35, 2002.
- GLASSER, F.P, Reactions Occurring During Cement Making, In: P.BARNES, **Structure and Performance of Cement**, London: Applied Science Publishers, 1983. p.69-108.
- GLASSER, F.P. The Burning of Portland Cement, In: P.C. Hewlet, **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, 4^a ed., London: Arnold Hodder Headline Group, 1998, p.195-240.
- GOBBO, L.A. **Os Compostos do Clínquer do Cimento Portland: sua Caracterização por Difração de Raios X e Quantificação por Refinamento de Rietveld**, 2003, 157p. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- GOLOVASTIKOV, N.I.; MATVEEVA, R.G.; BELOV, N.V. Crystal Structure of the Tricalcium Silicate (CaOSiO_2)₃ = C₃S. **Kristallografiya**, v.20, p.721-729, 1975.
- HLAVAC, J. Basic Substances and Systems, In: **The Technology of Glass and Ceramics – An Introduction**, Oxford, Elsevier Scientific Press, 1983. p.11-32
- ILINETS, A.M.; MALINOVSKII, Yu.A.; NEVSKII, N.N. The Crystal Structure of the Rhomboedral Modification of Tricalcium Silicate. **Doklady Akademii Nauk SSSR**, v.281, p.332-336, 1985.
- ILINETS, A. M.; BIKBAU, M. Y. Structural Mechanism of Polymorphic Transitions of Dicalcium Silicate, Ca_2SiO_4 . Part II: Refinement of Crystal Structure of High Temperature α' L Modification of Dicalcium Silicate Ca_2SiO_4 . **Soviet Physics Crystallographic**, v. 35, p.54-56, 1990.
- ILINETS, A. M.; BIKBAU, M. Ja. Phase Transitions in Dicalcium and Tricalcium Silicates, In: HASEK, J. **Diffraction Methods in Materials Science**. New York: Nova Science, 1992. p. 161-175.
- JACKSON, P.J., Portland Cement: Classification and Manufacture, In: P.C. HEWLET **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, 4^a ed., London: Arnold Hodder Headline Group, 1998. p.25-94.
- JEFFERY, J.W. The Crystal Structure of Tricalcium Silicate. **Acta Crystallographica**, v.5, p.26-35, 1952.

- JOST, K.H.; ZIEMER, B.; SEYDEL, R. Redetermination of the Structure of Beta-Dicalcium Silicate. *Acta Crystallographica B*, v. 33, p.1696-1700, 1977.
- KASTNER, G.F., FERREIRA, A.V. **Avaliação da Aplicabilidade de Técnica de Análise por Ativação Neutrônica Semi-Paramétrica**. 2005 International Nuclear Atlantic Conference, Santos, Agosto de 2005, Anais em CD-ROM, Associação Brasileira de Energia Nuclear.
- KIHARA, Y. (2004) Co-processamento: Sustentabilidade e Competitividade na Indústria de Cimento. In: **VI SIMAI – Seminário Internacional de Meio Ambiente Industrial**, 03-05 de novembro, São Paulo, (palestra disponível em www.abcp.org.br/sala_de_imprensa/noticias/fimai.shtml; acesso em 20/12/2004).
- KOMATSU, C.E. Co-processamento de Resíduos Industriais em Fornos de Clínquer. In: **VI SIMAI – Seminário Internacional de Meio Ambiente Industrial**, 03-05 de novembro, São Paulo, 2004 (palestra disponível em www.abcp.org.br/sala_de_imprensa/noticias/fimai.shtml; acesso em 20/12/2004).
- LAWRENCE, C.D., *The Constitution and Specification of Portland Cements*. In: P.C. HEWLET Lea's **Chemistry of Cement and Concrete**, 4^a ed., London: Arnold Hodder Headline Group, 1998. p.131-193.
- LEA, F.M. *Cement Components and Their Phase Relations*, In: **The Chemistry of Cement and Concrete**, 3^a ed., New York: Chemical Publishing Company, INC, 1971. p.28-81.
- LEVIN, E.M., ROBBINS, C.R., McMURDIE, H.F. **Phase Diagrams for Ceramists**, ed. por M.K.Reser, Columbus, Ohio: The American Ceramic Society, 1964. 601p.
- LIEBL, V.P. & GERGER, W. Nutzen und Grenzen beim Einsatz von Sekundarstoffen. **VDZ-Fongraß**, Fachbereich 3, 1993. p.29
- MAKI, I.; CHROMY, S. Microscopic Study on the Polymorphism of Ca_3SiO_5 , **Cement and Concrete Research**, v.9, p.407-414, 1978.
- MACPHEE, D.E.; LACHOWSKI, E.E. *Cement Components and their Phase Relations*, In: P.C. HEWLET Lea's **Chemistry of Cement and Concrete**, 4^a ed., London: Arnold Hodder Headline Group, 1998. p.95-129.
- McCUSKER, L.B.; Von DREELE, R.B.; COX, D.E., LOUER, D.; SCARDI, P. Rietveld Refinement Guidelines, **Journal of Applied Crystallography**, v.32, p.36-50, 1999.
- MACKENZIE, K.J.D.; BANERJEE, R.K., *Formation Kinetics of Portland Cement Clinker Phases: I, Tricalcium Aluminate*. **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, v.77, n.3, p. 88-92, 1978.
- MACKENZIE, K.J.D.; ALASTI, H. *Formation Kinetics of Portland Cement Clinker Phases, II. Tetracalcium Aluminoferite*. **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, v.77, p.162-167, 1978.
- MARINGOLO, V. O Co-processamento no Brasil, In: **VI SIMAI – Seminário Internacional de Meio Ambiente Industrial**, 03-05 de novembro, São Paulo, 2004. (palestra disponível em www.abcp.org.br/sala_de_imprensa/noticias/fimai.shtml; acesso em 20/12/2004).

- MOHAN, K.; GLASSER, F.P. The Thermal Decomposition of Ca_3SiO_5 at Temperatures below 1250°C . I: Pure C_3S and the Influence of Excess CaO or Ca_2SiO_4 . **Cement and Concrete Research**, v.7, p.1-8, 1977a.
- MOHAN, K.; GLASSER, F.P. The Thermal Decomposition of Ca_3SiO_5 at Temperatures below 1250°C . II: The Influence of Mg, Fe, Al, Na Oxides on the Decomposition. **Cement and Concrete Research**, v.7, p. 269-276, 1977b.
- MOHAN, K.; GLASSER, F.P. The Thermal Decomposition of Ca_3SiO_5 at Temperatures below 1250°C . III: The Influence of Water and Sulphates on the Decomposition. **Cement and Concrete Research**, v.7, p. 379-384, 1977c.
- MOORE, T.E. Co-processamento de Insumos Alternativos, **Ciclo de Conferências da Indústria de Cimento**, Anais, Rio de Janeiro, 1995.
- MUMME, W.G., Crystal Structure of Tricalcium Silicate from a Portland Cement Clinker and its Application to Quantitative XRD Analysis. **Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Monatshefte**, v.1995, p.145-160, 1995.
- MUMME W.G.; HILL, R.J.; BUSHNELL, G.W.; SEGNET, E.R. Rietveld Crystal Structure Refinements, Crystal Chemistry and Calculated Powder Diffraction Data for the Polymorphs of Dicalcium Silicate and Related Phases. **Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Abhandlungen**, v.169, p.35-68, 1995.
- MUMME, W.; CRANSWICK, L.; CHAKOUMAKOS, B., Rietveld Crystal Structure Refinement from High Temperature Neutron Powder Diffraction Data for the Polymorphs of Dicalcium Silicate. **Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Abhandlungen**, v.170, p.171-188, 1996.
- NEUBAUER, J., POLLMANN, H., MEYER, H.W. Quantitative X-Ray Analysis of OPC Clinker by Rietveld Refinement, **10th International Congress on the Chemistry of Cement.**, v.35, 3v007 12p., 1997.
- NISHI, F.; TAKEUCHI, Y. The Rhombohedral Structure of Tricalcium Silicate at 1200°C . **Zeitschrift fur Kristallographie**, v.168, p.197-212, 1984.
- NISHI, F.; TAKEUCHI, Y.; MAKI, I. Tricalcium Silicate Ca_3SiO_5 : The Monoclinic Superstructure. **Zeitschrift fur Kristallographie**, v.172, p.297-314, 1985.
- NOIRFONTAINE, M. N.; DUNSTETTER, F.; COURTIAL, M.; GASECKI, G.; SIGNES-FREHEL, M. Tricalcium Silicate Ca_3SiO_5 , the Major Component of Anhydrous Portland Cement: on the Conservation of Distances and Directions and Their Relationship to the Structural Elements. **Zeitschrift fur Kristallographie**, v. 218, p. 8-11, 2003.
- NOIRFONTAINE, M. N., DUNSTETTER, F., COURTIAL, M., GASECKI, G., SIGNES-FREHEL Polymorphism of Tricalcium Silicate, the Major Compound of Portland Cement Clinker. I. Modelling Alite for Rietveld Analysis, an Industrial Challenge, **Cement and Concrete Research**, *in press*, 2005.
- ODLER, I.; DORR, H. Tricalcium Silicate Formation by Solid State Reactions. **Ceramic Bulletin**, v.56, n.12, p.1086-1089, 1977.

- OPOCZKY, L.; GABEL, V. Effect of Certain Trace Elements on the Grindability of Cement Clinkers in the Connection with the Use of Wastes. *International Journal of Mineral Processing*, v. 74S, p.S129-S136, 2004.
- PAJARES, I.; DE LA TORRE, A. G.; RAMÍREZ, S. M.; PUERTAS, F.; VARELA, M. T. B.; ARANDA, M. A. G. Quantitative Analysis of Mineralized White Portland Clinkers: The Structure of Fluorellestadite. *Powder Diffraction*, v.17, n.4, p.281-286, 2002.
- PETERSON, V.K. *Diffraction Investigations of Cement Clinker and Tricalcium Silicate using Rietveld Analysis*, Ph.D. Thesis, Department of Chemistry, Materials and Forensic Sciences, University of Technology, Sydney, Australia, 2003. 232p.
- PIPILIKAKI, P.; KATSIOT, M.; PAPAGEORGIOU, D.; FRAGOULIS, D.; CHANIOTAKIS, E., Use of Tire Derived Fuel in Clinker Burning, *Cement and Concrete Research*, v.27, p.843-847, 2005.
- PRITULA, O.; SMRCOK, L.; BAUMGARTNER, B. On Reproducibility of Rietveld Analysis of Reference Portland Cement Clinkers. *Powder Diffraction*, v.18, n.1, p.16-22, 2003.
- QCL. Disponível em <www.qcl.com.au/cemenwrl/makeceme.htm>. Acesso em 01/09/1998.
- RACT, P.G. (2001) *Influência de Metais Pesados Presentes em Lodos Galvânicos na Produção do Clíntquer de Cimento Portland*, 2001, 173p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Depto de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- RAMACHANDRAN, V.S. Formation of Portland Clinker and Polymorphism of C_3S and C_2S In: *Applications of Differential Thermal Analysis in Cement Chemistry*, New York: Chemical Publishing Company, INC, 1969. p.54-80.
- RAMACHANDRAN, V.S. Thermal Analysis In: V.S. Ramachandram e J.J. Beaudoin *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*, Ottawa: Chem. Tec. Publishing, 2001. p.127-274.
- REGOURD, M. Determination of Microcrystalline Lattices. Application to Different Forms of Tricalcium Silicate. *Bulletin du Societé Française pour Mineralogie et Crystallographie* v.87, p.241-272, 1964.
- REGOURD, M. Crystal Chemistry of Portland Cement Phases, In: P.BARNES, *Structure and Performance of Cement*, London: Applied Science Publishers, 1983. p.109-138.
- RIETVELD, H.. Line Profile of Neutron Powder Diffraction Peaks for Estructure Refinement. *Acta Crystallographica*, v.22, p.151-152, 1967.
- RIETVELD, H.. A Profile Refinement Method For Nuclear And Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography*, v.2, p.65-71, 1969.
- ROCCA, A.C.C. *Resíduos Sólidos Industriais*, 2ª ed. CETESB, São Paulo, 1993.
- RODRIGUES-CARVAJAL, J. *Fullprof: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis*, Laboratoire Léon Brillouin, CEA -CNRS, SACLAY, França, 1994.

- SERCLERAT, I.; MASSADIER, V.; MOSKOWICZ, P.; MURAT, M. Les Métaux Trace dans le Clinker de Ciment Portland. I: Mode d'Insertion dans les Phases du Clinker. *Silicates Industriels*, v.62, n.9-10, p.169-178, 1997.
- SNIC – Sindicato Nacional das Industrias de Cimento, 2005; disponível em <www.snic.com.br>, acesso em 10/02/2005.
- STANEK, T.; SULUVSKY, P. The influence of the Alite Polimorphism on the Strength of the Portland Cement. *Cement and Concret Research*, v.32, p.1169-1175, 2002.
- STEPHAN, D.; MALEKI, H.; KNOFEL, D.; EBER, B.; HARDTL, R. Influence of Cr, Ni and Zn on the Properties of Pure Clinker Phases. Part I: C₃S. *Cement and Concrete Research*, v.29, p.545-552, 1999a.
- STEPHAN, D.; MALEKI, H.; KNOFEL, D.; EBER, B., HARDTL, R. Influence of Cr, Ni and Zn on the Properties of Pure Clinker Phases. Part II: C₃A e C₄AF. *Cement and Concrete Research*, v.29, p.651-657, 1999b.
- STEPHAN, D.; MALLMANN, R.; KNOFEL, D.; HARDTL, R. High Intakes of Cr, Ni and Zn in Clinker Phases. Part I: Influence on Burning Process and Formation of Phases. *Cement and Concrete Research*, v.29, p.1949-1957, 1999c.
- STEPHAN, D.; MALLMANN, R.; KNOFEL, D.; HARDTL, R. High Intakes of Cr, Ni and Zn in Clinker Phases. Part II: Influence on Hydration Properties. *Cement and Concrete Research*, v.29, p.1959-1967, 1999d.
- TAYLOR, H.F.W. Portland Cement and its Major Constituent Phases, In: *Cement Chemistry*, 2^a ed., London: Thomas Telford Publishing, 1997a. p.1-28.
- TAYLOR, H.F.W. The Chemistry of Portland Cement Manufacture, In: *Cement Chemistry*, 2^a ed., London: Thomas Telford Publishing, 1997b. p.55-87.
- TAYLOR, H.F.W. High Temperature Chemistry, In: *Cement Chemistry*, 2^a ed., London: Thomas Telford Publishing, 1997c. p.29-53.
- TAYLOR, J.C.; HINCZAK, I.; MATULIS, C.E. Rietveld Full-Profile Quantification of Portland Cement Clinker: the Importance of Including a Full Crystallography of the Major Phase Polymorphs. *Powder Diffraction*, v.15, n.1, p.7-18, 2000.
- TENÓRIO, J.A.S.; ARAÚJO, F.G.S.; PEREIRA, S.S.R.; FERREIRA, A.V.; ESPINOSA, D.C.R.; BARROS, A. Decomposição da Fase Majoritária do Cimento Portland-Parte I: Alita Pura. *REM-Revista da Escola de Minas*, v.56, n.2, p.87-90, 2003a.
- TENÓRIO, J.A.S.; ARAÚJO, F.G.S.; PEREIRA, S.S.R.; FERREIRA, A.V.; ESPINOSA, D.C.R.; BARROS, A. Decomposição da Fase Majoritária do Cimento Portland-Parte II: Alita com Adições de Fe e Al. *REM-Revista da Escola de Minas*, v.56, n.2, p.113-117, 2003b.
- TENÓRIO, J.A.S.; PEREIRA, S.S.R.; FERREIRA, A.V.; ESPINOSA, D.C.R.; ARAÚJO, F.G.S. CCT Diagrams of Tricalcium Silicate. Part 1: Influence of the Fe₂O₃. *Materials Research Bulletin*, v.40, p.433-438, 2005.

- THEODORE, L.; REYNOLDS, J., **Introduction to Hazardous Waste in Cement Kilns**, 1ª ed., Washington: Enviromental Toxicology International Inc. 1987.
- UDAGAWA, S.; URABE K.; TAKADA K.; NATSUME M. Studies on the dusting of Ca_2SiO_4 – The crystal structure of $\alpha_L\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. **Cement Associaton. Japan General Meeting Sess**, v.33, p.35-38, 1979.
- UDAGAWA, S.; URABE, K.; NATSUME, M.; YANO, T. Refinement of the Crystal Structure of Gamma – Ca_2SiO_4 . **Cement and Concrete Research**, v.10, p.139-144, 1980.
- WOERMANN, E.; HAHN, T.; EYSEL, W. The Substitution of Alkalies in Tricalcium Silicate. **Cement and Concrete Research**, v.9, n.6, p.701-711, 1979.
- WOLTER, A. Influence or the kiln system on the clinker properties. **Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden**, v.38, n.12, p.327-329, 1985.
- YOUNG, R.A. Introduction to the Rietveld Method In: Young, R.A. **The Rietveld Method** Oxford: Oxford University Press, 1996, p.1-39.