

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Ciência dos Materiais

Valorização de fosfógeno – Contributo para a mineralização do clínquer

Por:

Lara Filipa Carvalho Braz

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Orientador (Secil): Ângela Nunes

Co-orientador (Secil): Vitor Vermelhudo

Orientador: Maria Margarida Rolim Augusto Lima

Co-orientador: Regina da Conceição Corredeira Monteiro

Lisboa

2009

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à SECIL e em especial à Engenheira Ângela Nunes por me ter dado a oportunidade de realizar este projecto, por ter apostado nas minhas capacidades e pela amizade e atenção que sempre demonstrou durante e após o estágio.

Gostaria de agradecer aos meus colegas da fábrica Engenheiro Vitor Vermelhudo, Engenheiro Pedro Gago, Engenheiro Francisco Cortez, Engenheira Telma Cruz, Engenheira Cláudia Tavares, Doutora Marisa Mateus e Doutora Patrícia Durães pelo apoio mas mais importante ainda pela amizade e companheirismo fazendo com que se tornasse inesquecível a minha estadia na SECIL.

Queria também agradecer aos técnicos de laboratório da SECIL que sempre se demonstraram disponíveis para me auxiliarem na elaboração deste projecto.

Queria agradecer aos meus pais pelo esforço que fizeram para que eu pudesse tirar o curso e pelo orgulho que sempre demonstraram por mim. Agradeço também à minha família, irmão, primos avós, por todo o apoio.

Às minha orientadoras Professora Margarida Lima e Professora Regina Monteiro, pela disponibilidade e incentivo demonstrado ao longo de todo o estagio.

Gostaria ainda de agradecer ao Departamento de Ciência da Terra e em especial à Técnica Eduarda Ferreira pela utilização do moinho de discos e pela disponibilidade e amizade. Não posso deixar de agradecer ao Professor João Pedro Veiga pela realização das análises térmicas.

Agradeço também à VIROC em particular ao Engenheiro Mário Nunes pelos dias cedidos e pela compreensão demonstrada nesta última fase de elaboração da tese. Não posso deixar de transmitir um agradecimento muito especial à minha equipa de trabalho Noémia Santos, Sérgio Capinha, João Pereira e David Gaspar pela amizade e incentivo que demonstraram, principalmente nestes últimos meses tão difíceis.

Por fim, mas não por último, gostaria de agradecer aos meus queridos amigos Sónia, Ana Catarina Mafalda, Marta, Andreia, Igor, Mário, Jair e Gonçalo, porque sem eles não tinha chegado até ao fim com o mesmo ânimo.

A todos, muito obrigada.

Lista de abreviaturas

ALM - módulo aluminoso

C0 - clínquer com 0% de fosfogesso

C2 – clínquer com 2% de fosfogesso

C5 – clínquer com 5% de fosfogesso

C10 – clínquer com 10% de fosfogesso

C₃S – silicato tricálcico (3CaO.SiO₂)

C₂S – silicato bicálcico (2CaO.SiO₂)

C₃A – aluminato tricálcico (3CaO.Al₂O₃)

C₄AF – aluminoferrato tetracálcico (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃)

Ca(OH)₂ – portlandite

CEM – designação do cimento de acordo com a norma NP EN 197-1

CR0 – crú com 0% de fosfogesso

CR2 – crú com 2% de fosfogesso

CR5 – crú com 5% de fosfogesso

CR10 – crú com 10% de fosfogesso

CSH – silicato cálcico hidratado

DRX – difracção de raio-X

DTA – análise térmica diferencial

FG - fosfogesso

FRX – fluorescência de raios-X

LSF – factor de saturação em cal

MO – Microscopia óptica

PF – perda ao fogo

PM – perda de massa

PMT – perda de massa total

RI – resíduo insolúvel

S – superfície específica

SIM – módulo silicioso

TG – análise termogravimétrica

Resumo

O fosfogesso (FG) é um resíduo poluente, resultante da produção de ácido fosfórico na indústria de fertilizantes fosfatados. Em todo o mundo, geram-se cerca de 180 milhões de toneladas por ano o que origina problemas de armazenagem.

Tendo em conta as restrições ambientais e os elevados custos dos espaços de armazenagem, têm vindo a ser desenvolvidos estudos que visam encontrar aplicações para este resíduo. Uma dessas aplicações é a utilização do fosfogesso (FG) como “matéria-prima” na produção de clínquer de cimento Portland. Este resíduo, por possuir na sua constituição sulfatos, fosfatos e fluoretos, actua como mineralizador, acelerando as reacções, e promovendo a formação de silicato tricálcico (C_3S), e baixando a sua estabilidade a temperaturas inferiores a $1250^{\circ}C$. Tendo como base esta aplicação, o objectivo deste trabalho é avaliar a influência da quantidade de fosfogesso na diminuição da temperatura de clinquerização e nas propriedades físicas, químicas e mecânicas dos cimentos resultantes.

O resíduo (fosfogesso - FG) e as matérias-primas (calcário, marga, areia e granalha) foram caracterizados química, mineralógica e termicamente pelas técnicas de fluorescência de raios-X (FRX), difracção de raios-X (DRX), análise térmica diferencial e análise termogravimétrica (DTA\TG) respectivamente. Após moagem o fosfogesso foi misturado com as outras matérias, em dosagens de 0, 2, 5 e 10%, em peso. Para se ter estudar o efeito do resíduo na perda de massa (PM) e na temperatura das principais reacções de decomposição e sinterização, as misturas, também designadas por crús, foram caracterizadas termicamente pela metodologia anteriormente referida. Foram preparados dois grupos de crús com 0, 2, 5 e 10% de fosfogesso e cada um deles foi submetido a um tipo de cozedura. Um grupo foi submetido a uma cozedura a $1500^{\circ}C$ sem tempo de patamar e outro foi cozido a $1350^{\circ}C$ durante 20 minutos.

Depois de cozidos, os clínqueres foram analisados microscopicamente, moídos e caracterizados quimicamente por fluorescência de raio-X (FRX) e mineralogicamente por difracção de raio-X (DRX). Por fim, os clínqueres foram usados para fazer argamassas (sem adição de gesso) na proporção de 1:3:½ de clinquer, areia e água, segundo a norma NP EN 196-1. Os provetes resultantes foram ensaiados mecanicamente a 2 e 28 dias segundo a mesma norma.

Os resultados obtidos mostram uma diminuição máxima de cerca de $140^{\circ}C$ na temperatura de clinquerização quando se utiliza crú com 5% de fosfogesso (C5) e ainda uma diminuição de cerca de 2% de perda de massa (PM) no crú com 10% de fosfogesso (F10). O clínquer padrão, sem adição de fosfogesso cozido a $1500^{\circ}C$, que simula o clinquer produzido na fábrica, originou provetes com resistência à compressão a 28 dias de $48,1 MPa$. Os

provetes produzidos com clínquer com 5 % de fosfogesso apresentam o maior valor de resistência à compressão a 28 dias tendo-se obtido 55,1MPa para clínqueres produzidos a 1500°C e 49,4 MPa para clínqueres produzidos a 1350°C. A adição de 5% de fosfogesso reduz em 150°C a temperatura de cozedura e promove bons resultados em termos mecânicos.

Abstract

Phosphogypsum (FG) is a pollutant residue resulting from the production of phosphoric acid in the phosphated fertilizers industry. About 180 millions of tons of phosphogypsum are generated worldwide per year, which originates storage problems.

Considering the environmental restrictions and the high costs of storage spaces, several studies have been developed to find out applications for this residue. One of these applications is the use of phosphogypsum as raw material in the production of Portland cement clinker. As this residue possesses in its constitution sulfates, phosphates and fluorides, it acts as a mineralizer, accelerating the reactions, promoting the tricalcium silicate (C_3S) formation by lowering its stability to temperatures lower than $1250^{\circ}C$. Based on this application, the objective of this work is to evaluate the influence of phosphogypsum amount on the reduction of the clinkerization temperature and on the physical, chemical and mechanical properties of resultant cements.

The residue (phosphogypsum) and the raw-materials (limestone, marl, sand and iron oxide) were chemical, mineralogical and thermally characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction and differential thermal analysis and thermogravimetric analysis. (DTA/TG) After milled, the phosphogypsum was mixed with the raw-materials in amounts of 0, 2, 5 and 10% weight. In order to study the effect of the residue on the mass loss and temperature of the main reaction, the mixtures were also thermally characterized by the methodology mentioned previously. The raw mixtures were submitted to two types of firing schedules, heating up to $1500^{\circ}C$ without any holding time or heating up to $1350^{\circ}C$ and holding for 20 minutes.

After firing, the clinkers were analyzed by optical microscopy, milled and characterized in terms of chemical and mineralogical compositions. Finally, the clinkers were used to produce cement mortar (without gypsum addition) in mass ratio of 1:3: ½ of clinker, sand and water, according to NP EN 196-1 standard. The resultant test specimens were mechanically tested at 2 and 28 days according to the same standard.

The obtained results show a reduction of about $140^{\circ}C$ in the clinkerization temperature, when a raw mixture with 5% phosphogypsum was used and a reduction of about 2% of mass loss in the raw mixture with 10% phosphogypsum. Standard clinkers, without phosphogypsum addition, which were fired at $1500^{\circ}C$, originated test specimens with a compressive strength of 48.1MPa at 28 days. Test specimens produced with clinker containing 5% phosphogypsum present higher compressive strength values at 28 days, being 55.1MPa for clinkers produced at $1500^{\circ}C$, and 49.4 MPa for clinkers produced at $1350^{\circ}C$.

Enquadramentos e objectivos

O presente trabalho enquadra-se no Mestrado em Engenharia de Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa, centrando-se a investigação desenvolvida na valorização do fosfogesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como contributo para a mineralização do clínquer, tendo em vista a diminuição da temperatura de clínquerização, e a melhoria da qualidade do clínquer produzido, bem como a diminuição de emissões gasosas ao nível da produção do mesmo.

O impacto ambiental das indústrias, quer a nível de consumo de matérias-primas e combustíveis fósseis, quer a nível de emissão de gases de efeito de estufa e produção de resíduos poluentes, tem vindo a ser alvo de grande preocupação por parte da sociedade e da comunidade em geral.

Nos últimos anos, têm-se realizado diversos estudos que visam descobrir formas de diminuir esse impacto usando resíduos como substitutos de matérias-primas ou de combustíveis. As empresas vêm com bons olhos este tipo de iniciativas apoiando e financiando muitas vezes os estudos realizados.

Este projecto surge numa destas iniciativas, possibilitando a eliminação de toneladas de fosfogesso bem como a diminuição do impacto ambiental da indústria cimenteira.

O fosfogesso é um resíduo proveniente da produção de ácido fosfórico a partir das rochas fosfóricas na indústria de fertilizantes. Este resíduo possui na sua composição química elementos poluentes como arsénio, bário, chumbo, crómio, rádio e urânio e é gerado numa proporção de 5 toneladas por cada tonelada de ácido fosfórico produzida, originando grandes depósitos de resíduo. Se o fosfogesso não for armazenado em boas condições origina contaminações dos solos devido à lixiviação dos metais pesados e das substâncias ácidas provenientes da sua composição química. Assim, a utilização de fosfogesso permitirá não só, eliminar toneladas deste resíduo, mas também diminuir o consumo de matérias-primas naturais e de combustível, devido ao seu efeito mineralizador. Este efeito permite a diminuição da temperatura de clínquerização e conseqüente diminuição da temperatura do forno reduzindo a libertação de gases de efeito de estufa para a atmosfera.

O objectivo deste trabalho é avaliar o efeito da adição de 0, 2, 5 e 10% de fosfogesso, na temperatura de cozedura do cru bem como nas características químicas e mineralógicas do clínquer e nas propriedades mecânicas do cimento.

Este trabalho foi realizado na empresa SECIL-Outão e a parte experimental foi dividida entre os laboratórios da SECIL e o laboratório de Materiais Cerâmicos e Vidros do Departamento de Ciência dos Materiais da FCT-UNL.

Índice

Agradecimentos	i
Lista de abreviaturas	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Enquadramentos e objectivos	ix
Índice de Figuras	xv
Índice de Quadros	xix
1. SECIL	1
1.1 SECIL: a Empresa	1
1.2 SECIL – Outão, a Fábrica	1
1.2.1 Processo de produção	1
1.2.2 Controlo de qualidade do processo.....	3
2. Revisão bibliográfica.....	5
2.1 Matérias-primas	5
2.2 Composição e características do crú	6
2.2.1 Constituintes	7
2.2.2 Granulometria do crú.....	8
2.3 Clínquer	9
2.3.1 Principais constituintes	10
2.3.2 Análise qualitativa	16
2.3.3 Controle das propriedades	18
2.3.4 Formação de fases	19
2.4 Cimento.....	22
2.4.1 Tipos de cimento	23
2.4.2 Hidratação.....	23
2.4.3 Propriedades	24
2.5 Fosfogesso	28
2.5.1 Origem do fosfogesso	28
2.5.2 Propriedades	29
2.5.3 Aplicações	31

3. Procedimento experimental	33
3.1 Recolha das matérias-primas	34
3.2 Preparação das matérias-primas	35
3.3 Preparação do crú	35
3.4 Cozedura do crú	36
3.5 Preparação das amostras de clínquer para caracterização	36
3.5.1 Análise microestrutural	36
3.5.2 Moagem do clínquer	38
3.5.3 Preparação das argamassas	39
3.5.4 Caracterização química, mineralógica e térmica	40
3.5.5 Caracterização mecânica.....	45
4. Apresentação e discussão de resultados.....	47
4.1 Matérias-primas	47
4.1.1 Caracterização Química	47
4.1.2 Caracterização física	48
4.1.3 Caracterização Térmica.....	49
4.2 Crús.....	51
4.2.1 Preparação dos crús.....	51
4.2.2 Caracterização física	52
4.2.3 Caracterização térmica.....	53
4.3 Clínquer.....	56
4.3.1 Produção de clínquer.....	56
4.3.2 Caracterização Química	58
4.3.3 Caracterização física	61
4.3.4 Caracterização mecânica.....	62
4.3.5 Análise microestrutural	Erro! Marcador não definido.
5. Conclusões.....	79
6. Bibliografia	81
7. Anexos.....	I
Anexo A – Processo de produção.....	I
Anexo B – Efeitos dos constituintes em menor quantidade	II
Anexo C – Reacções que ocorrem durante a cozedura.....	IV
Anexo D – Cimentos correntes.....	VI

Anexo E – Hidratação do cimento.....	VII
Anexo F- Determinação do resíduo de acordo com a Norma NP EN 196-6 [].....	IX
Anexo G – Cozedura do crú.....	X
Anexo H - Preparação de amostras de clínquer para análise por microscopia óptica	XI
Anexo J - Caracterização química por métodos clássicos.....	XV
Anexo K - Determinação do Blaine de acordo com a Norma NP EN 196-6.....	XVIII
Anexo L – Análise térmica DTA/TG dos crús	XIX

Índice de Figuras

	Pág.
Figura 2.1 - Identificação da composição ideal para um cimento Portland no diagrama ternário	7
Figura 2.2 - Esquema das transformações sofridas pelo crú durante o processo de cozedura citada em [13].....	9
Figura 2.3 - Fotomicrografia de um clínquer com cristais de alite com formação idiomórfica e subdiomórfica, sem escala [16].....	11
Figura 2.4 - Transformações de fase da alite [13]	12
Figura 2.5 - Transformações de fase da belite [6]	12
Figura 2.6 - Fotomicrografia de um clínquer com cristais de belite arredondados, com fracturas que indicam um arrefecimento rápido, sem escala [16].....	13
Figura 2.7 - Fotomicrografia de um clínquer com cristais de belite em forma digitada, característica de um arrefecimento lento, sem escala [16].....	13
Figura 2.8 - Fotomicrografia de um clínquer (500x), 1 – belite secundária em forma de dedo de luva, sem escala [14]	13
Figura 2.9 - Fotomicrografia de um clínquer com fase intersticial, indicativa de um arrefecimento rápido (à esquerda) e de um clínquer com fase intersticial cristalizada, característica de um arrefecimento lento (à direita), sem escala [16]	14
Figura 2.10 - Fotomicrografia de clínqueres com agrupamento de cal livre, sem escala [16].	15
Figura 2.11 - Fotomicrografias de um clínquer com periclase com aspecto dendrítico (à esquerda) e um clínquer com periclase idiomórfica (à direita), sem escala [16]	16
Figura 2.12 - Fotomicrografias de um clínquer que sofreu um arrefecimento normal (à esquerda) e de um clínquer com cristais de alite atacados pela fase líquida, formando cristais de belite na superfície, caracterizando um arrefecimento lento (à direita), sem escala [16]	17
Figura 2.13 - Sequência de transformações que ocorrem durante o aquecimento do crú	20
Figura 2.14 - Reações que ocorrem durante o arrefecimento do clínquer [6]	21
Figura 2.15 - Desenvolvimento da resistência nos compostos puros de cimento Portland. [12]	26
Figura 2.16 - Processo de produção de P_2O_5 e geração do resíduo fosfogesso [26]	29
Figura 2.17 – Resultados de uma análise térmica do FG: (1) Curva TG; (2) Curva DTA [27]	30
Figura 3.1: Esquematização do procedimento experimental.....	33

Figura 3.2 - Calcário (esquerda) e marga (direita) das pedreiras da SECIL.....	34
Figura 3.3 - Areia (esquerda) e granalha (direita).....	34
Figura 3.4 - Fosfogesso moído.....	34
Figura 3.5 - Moinho de bolas do laboratório da SECIL-Outão	35
Figura 3.6 - Pesagem de fosfogesso.....	35
Figura 3.7 - Clínquer por moer (à esquerda) e clínquer já moído (à direita)	38
Figura 3.8 - Preparação do molde	40
Figura 3.9 - Picnómetro de hélio <i>Micrimeritics Accupyc 1330</i>	44
Figura 4.1 - Análise térmica DTA/TG do fosfogesso.....	49
Figura 4.2 – Variação da perda de massa (avaliadas por TG) com a temperatura de aquecimento para as diferentes adições de fosfogesso	54
Figura 4.3 – Evolução das curvas de DTA com a temperatura de aquecimento para as diferentes adições de fosfogesso.....	54
Figura 4.4 - Influência do fosfogesso na perda de massa durante a cozedura de clínquer a 1500 e 1350°C.....	57
Figura 4.5 - Influencia dos mineralizadores na perda de massa de cada clínquer	57
Figura 4.6 - Comparação das resistências à flexão a 2 dias (à esquerda) e a 28 dias (à direita) obtidas para 1500 e 1350°C em função da quantidade de fosfogesso	63
Figura 4.7 - Comparação das resistências à compressão a 2 dias (à esquerda) e 28 dias (à direita) obtidas para 1500 e 1350°C em função da quantidade de fosfogesso....	64
Figura 4.8 - Influência da quantidade de fases na resistência à compressão a 28 dias dos diferentes clínqueres cozidos a 1500°C	65
Figura 4.9 - Influência da percentagem de fases na resistência à compressão a 28 dias dos diferentes clínqueres cozidos a 1350°C	66
Figura 4.10 - Fotomicrografia de um C0 cozido a 1500°C com ampliação de 50x (esquerda) com ampliação de 200x (centro) com ampliação de 500x (direita).....	67
Figura 4.11 - Fotomicrografia de um C2 cozido a 1500°C com ampliação de 50x com (esquerda), ampliação de 100x (centro), com ampliação de 500x (direita).....	68
Figura 4.12 - Fotomicrografia de um C5 cozido a 1500°C com ampliação de 50x (esquerda) com ampliação de 200x (centro) com ampliação de 500x (direita).....	69
Figura 4.13 - Fotomicrografia de um C10 cozido a 1500°C com ampliação de 50x (esquerda) com ampliação de 200x (centro) com ampliação de 500x (direita).....	70
Figura 4.14 - Fotomicrografia de um C0 cozido a 1350°C com ampliação de 50x (esquerda) com ampliação de 200x (centro) com ampliação de 500x (direita).....	71

Figura 4.15 - Fotomicrografia de um C2 cozido a 1350°C com ampliação de 50x (esquerda) com ampliação de 200x (centro) com ampliação de 500x (direita)	72
Figura 4.16 - Fotomicrografia de um C5 cozido a 1350°C com ampliação de 50x (esquerda) com ampliação de 200x (centro) com ampliação de 500x (direita)	73
Figura 4.17 - Fotomicrografia de um C10 cozido a 1350°C com ampliação de 50x (esquerda) com ampliação de 200x (centro) com ampliação de 500x (direita)	74
Figura 4.43 - Influência do tamanho médio dos grãos de alite e belite na resistência à compressão a 28 dias dos clínqueres cozidos as 1500°C	77
Figura 4.44 - Influência do tamanho médio dos grãos de alite e belite na resistência à compressão a 28 dias dos clínqueres cozidos as 1350°C	78
Figura 7.1 Esquema das etapas do processo de produção de cimento [1].....	I
Figura 7.2 - Esquema das transformações que ocorrem durante o processo de cozedura do crú [6]	V
Figura 7.3 - Os 27 produtos das famílias de cimentos correntes [6]	VI
Figura 7.4: Pesagem da amostra	IX
Figura 7.5: Aparelho aspirador <i>Alpine</i>	IX
Figura 7.6: Resíduo final	IX
Figura 7.7: Serra <i>Struer Minitam</i>	XI
Figura 7.8: Prato de ferro com SiC 240.....	XII
Figura 7.9: Polideira <i>Struers Planopol-V</i> com braço mecânico <i>Struers PdM-Force</i>	XII
Figura 7.10: Prato de borracha com SiC 1000	XII
Figura 7.11: Prato magnético com <i>DP-Pan</i>	XIII
Figura 7.12 - Esquemática do processo de amassadura [6]	XIV
Figura 7.13 – Curvas de DTA e TG para CR0 com velocidade de aquecimento de 20°C/min até 1400°C	XIX
Figura 7.14 – Curvas de DTA e TG para CR2 com velocidade de aquecimento de 20°C/min até 1400°C	XIX
Figura 7.15 – Curva de DTA e TG para CR5 com velocidade de aquecimento de 20°C/min até 1400°C	XX
Figura 7.16 – Curva de DTA e TG para CR10 com velocidade de aquecimento de 20°C/min até 1400°C	XX

Índice de Quadros

	Pág.
Quadro 1.1 - Ensaio realizados no controle de qualidade e respectiva norma [8].....	4
Quadro 2.1 - Composição química tipo de alguns materiais correctores [6]	5
Quadro 2.2 - Constituintes menores [6,4].....	8
Quadro 2.3 - Valores médios da composição química do clínquer [4,12]	9
Quadro 2.4 - Principais fases presentes no clínquer [4]	10
Quadro 2.5 - Efeitos do módulo silicioso nas propriedades do clínquer [6]	18
Quadro 2.6 - Reacção de cozedura em termos energéticos [19]	21
Quadro 2.7 - Requisitos mecânicos [8]	27
Quadro 2.8 - Aplicações do fosfogesso	31
Quadro 3.1 - Resumo da etapa de desbaste	37
Quadro 3.2 - Resumo da etapa de polimento.....	38
Quadro 3.3 - Granulometria da areia normalizada utilizada em argamassas, de acordo com <i>NP EN 196-1</i> [22].....	39
Quadro 3.4 - Ensaio de caracterização química realizados aos diferentes materiais.....	41
Quadro 3.5 - Ensaio de caracterização física realizados aos materiais utilizados	43
Quadro 4.1 - Composição química do fosfogesso	47
Quadro 4.2 - Fases cristalinas presentes no fosfogesso.....	48
Quadro 4.3 - Resíduo e massa volúmica das matérias-primas	49
Quadro 4.4 - Perda de massa do fosfogesso durante o aquecimento.....	50
Quadro 4.5 - Reacções ocorridas durante o aquecimento	50
Quadro 4.6 - Constituição dos crús	51
Quadro 4.7 - Composição química dos crús em função dos mineralizadores.....	51
Quadro 4.8 - Resíduo e massa volúmica do crú	52
Quadro 4.9 – Comportamento térmico por TG dos crús durante o aquecimento.....	53
Quadro 4.10 – Temperaturas dos picos de DTA para as adições de fosfogesso estudadas	55
Quadro 4.11 - Perda de massa para os clínqueres com a temperatura de aquecimento e tempo de patamar.....	56
Quadro 4.12 - Caracterização química dos clínqueres	58
Quadro 4.13 - Comparação de resultados de análise química dos clínqueres produzidos em laboratório com os clínqueres produzidos na fábrica	59
Quadro 4.14 - Caracterização mineralógica dos clínqueres	60
Quadro 4.15 - Cal livre inicial	61
Quadro 4.16 - Caracterização física dos clínqueres	62

Quadro 4.17 - Resistência mecânica	63
Quadro 4.18 - Comparação dos parâmetros da análise microscopia para os diferentes clínqueres	75
Quadro 4.19 - Quadro comparativo das dimensões médias das fases dos diferentes clínqueres e respectivas resistências à compressão a 28 dias	77
Quadro 7.1 - Constituintes em menor quantidade [6]	II

1. SECIL

1.1 SECIL: a Empresa

A “SECIL – Companhia Geral de Cal e Cimentos, S.A.” foi constituída em 1930, resultante da fusão da SECIL (Sociedade de Empreendimentos Comerciais e Industriais Limitada) com a Companhia Geral de Cal e Cimentos e, ainda da participação do capital de duas empresas dinamarquesas F.L.Smith & Co e Hödjgaard & Schultz A/S [1].

Este grupo cimenteiro assegura a produção anual de cerca de 4 milhões de toneladas de cimento por ano, o que satisfaz mais de 35% das necessidades em Portugal, através das suas fábricas SECIL – Outão, Maceira-LIZ e CIBRA–Pataias [1].

Apesar da sua actividade estar centrada na produção de cimento, a SECIL integra um conjunto de cerca de 30 empresas, que operam em áreas complementares como a produção de betão, cal hidráulica, rebocos, ou ainda a exploração de pedreiras [1].

A nível internacional a SECIL - Cimentos está presente na Tunísia, onde dispõe de uma fábrica de cimento, a Sociétés des Ciments de Gabés, em Angola, com uma participação de 51% na TecnoSECIL, empresa que explora a fábrica de cimento de Lobito e no Líbano, onde adquiriu uma importante participação financeira na empresa Ciment de Sibline, no sul de Beirute [1].

1.2 SECIL – Outão, a Fábrica

O complexo fabril da SECIL – Outão encontra-se instalado no Vale da Rasca, junto à foz do rio Sado, que separa as formações calcárias da Serra da Arrábida das formações argilo-calcárias que se estendem até Setúbal. A sua localização permite assim que a SECIL possua três cais acostáveis, beneficiando de meios autónomos de carga e descarga simultâneas [1-3].

1.2.1 Processo de produção

O esquema do processo de produção da SECIL encontra-se no Anexo A e é brevemente descrito de seguida.

Extracção e preparação das matérias-primas

As principais matérias-primas - o calcário e a marga - são extraídas das pedreiras, localizadas no perímetro fabril. A exploração faz-se a céu aberto, sendo o desmonte efectuado com explosivos. Os materiais provenientes dos desmontes apresentam dimensões até 1m³ e são transportados até ao britador de martelos, para serem reduzidos a alguns centímetros [1,3,4]. Do britador, a marga é transportada para um hangar e o calcário para dois silos.

As matérias-primas principais (calcário e marga) e os materiais de correcção (areia e óxido de ferro) são posteriormente doseados, tendo em consideração a qualidade do produto pretendida. São então encaminhados para moinhos verticais de mós onde se produz uma mistura finamente moída e em proporções bem definidas á qual se dá o nome de “crú” ou “farinha” [5]. O crú homogeneizado e armazenado em silos é então encaminhado para a torre de ciclones onde se inicia o processo de cozedura.

Cozedura

A SECIL – Outão, trabalha com fornos rotativos tubulares apoiados sobre roletes segundo uma inclinação de 3,5% e com uma velocidade de rotação entre 1,5 e 2,5 rpm [6]. O movimento de rotação e a inclinação provocam o avanço do crú, que é introduzido no extremo superior do forno (parte mais fria), para a zona inferior (mais quente) [4].

No extremo superior do forno encontra-se a torre de alimentação ou torre de ciclones que é constituída por quatro andares de ciclones, através dos quais passam os gases de combustão que aquecem o crú. É aqui que ocorrem as primeiras reacções [6,7]. O crú entra no forno a cerca de 800 a 900°C [4]. No extremo inferior do forno, introduz-se o combustível. Na SECIL podem ser utilizados como combustíveis o carvão, o coque de petróleo, o fuelóleo e combustíveis alternativos [7].

O crú depois de cozido apresenta um aspecto nodular e é denominado por clínquer Portland.

Arrefecimento e moagem do clínquer

O clínquer entra no arrefecedor a cerca de 1200 – 1300°C e é arrefecido pelo ar (e/ou água) que, em contra-corrente o atravessa, chegando quente, à zona de combustão [4,7].

Após a saída do arrefecedor, a cerca de 125-180°C, o clínquer é armazenado em silos, onde termina o seu arrefecimento. Entra depois nos moinhos de bolas, onde é moído com gesso para lhe regular o tempo de presa, e outros aditivos para lhe modificar as propriedades, tais como escória de alto-forno e cinzas volantes ou aditivos inertes, como o calcário. Esta moagem com diferentes materiais confere ao cimento diferentes propriedades e, por conseguinte, são classificados com designações diferentes [4,7].

Cada tipo de cimento produzido é então armazenado no respectivo silo, devidamente identificado, onde é homogeneizado e daí distribuído, a granel ou em saco.

Na SECIL são produzidos cimentos tipo CEM I 52,5R, CEM I 42,5R, CEM II/A-L 42,5R, CEM II/B-L 32,5N e CEM IV/A (V) 32,5R.

Embalagem e expedição

A comercialização de cimento é feita quer a granel, por rodovia ou em navios, quer em sacos, sobre paletes de madeira (plastificados ou não) ou em pacotões plastificados. O consumo de materiais de embalagem depende do mercado (cerca de 50% do cimento consumido no mercado nacional é ensacado), dos meios de transporte disponíveis (rodovia, e embarcação) [5].

1.2.2 Controlo de qualidade do processo

A SECIL tem como preocupação dominante as especificações dos produtos que fabrica e comercializa. Para garantir esta qualidade, todas as fases do processo requerem equipamentos sofisticados e tecnologicamente avançados. Estes permitem, a partir de uma sala de comando, coordenar e controlar todas as fases assegurando que os limites de segurança e as especificações dos produtos intermédios e finais são mantidos [6].

A norma, pela qual se rege a produção de cimento é a *NP EN 197-1*, “*Cimento. Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes*” [8].

O quadro 1.1 indica os ensaios realizados para garantir a conformidade bem como a norma pela qual se regem os ensaios.

Quadro 1.1 - Ensaio realizados no controle de qualidade e respectiva norma [8]

Ensaio	Norma
Resistências mecânicas	EN 196-1
Perda ao fogo	EN 196-2
Resíduo insolúvel	
Teor em sulfatos	
Teor em cloretos	
Início de presa	EN 196-3
Expansibilidade	
Pozolanicidade	EN 196-5
Resíduo	EN 196-6
Blaine	

2. Revisão bibliográfica

2.1 Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas na produção de cimento são essencialmente constituídas por óxido de cálcio (CaO), sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e óxido de ferro (Fe₂O₃). Estes componentes raramente se encontram nas proporções desejadas, numa só substância. Por isso, na maioria das vezes, é necessário obter uma mistura de um material rico em óxido de cálcio com outro rico em alumina e óxido de ferro. Estes materiais são, regra geral, o calcário e a argila ou o calcário e a marga [9].

Matérias-primas principais

O calcário é essencialmente constituído por carbonato de cálcio (CaCO₃), apresentando-se branco quando puro. A sua cor é alterada na presença de componentes argilosos [6]. As margas são rochas sedimentares, formadas por deposição simultânea de carbonato de cálcio e materiais argilosos [6, 10].

Materiais correctores

Por vezes é necessário utilizar outros materiais para corrigir a ausência de algum componente. Considera-se que um material que contenha 70% de sílica, 40% de óxido de ferro ou 30 % de alumina pode ser um corrector dos componentes respectivos. No quadro 2.1 são dados alguns exemplos de materiais correctores [6].

Quadro 2.1 - Composição química tipo de alguns materiais correctores [6]

Composição (%) [*]	Cinzas de pirite	Mineral de ferro	Cinzas volantes	Areia
SiO ₂	6 – 25	20 – 25	26 – 36	99
Al ₂ O ₃	2 – 16	3 – 9	6,5 – 9,5	-
Fe ₂ O ₃	62 – 87	45 – 60	5 – 8	0,5
CaO	0,7 – 0,9	0,5 – 2,5	42 – 50	-
MgO	0,2 – 2	1,5 – 7	3 – 4	-
K ₂ O	-	-	-	-
Na ₂ O	-	-	0,8 – 3,5	-
SO ₃	0,8 – 8	0,3 – 0,6	2,5 – 3	
P.F	-	5 – 12	0,2 – 4,0	0,2

P.F – Perda ao fogo; * - Percentagem ponderal

Mineralizadores e fundentes

A indústria cimenteira é um consumidor massivo de energia, principalmente térmica. A utilização de fundentes ou mineralizadores permite reduzir esse consumo [6].

Os fundentes podem ser definidos como materiais que reduzem a temperatura de formação da fase líquida e/ou aumentam a quantidade de líquido a uma determinada temperatura. O Al_2O_3 e o Fe_2O_3 são exemplos de fundentes [6].

Os mineralizadores são compostos inorgânicos que aceleram as reacções de fase sólida, de fase líquida e as interacções sólido-líquido. Promovem assim, a formação de alite, e alcançam a sua estabilidade a temperaturas inferiores a 1250°C [6,11]. Os efeitos, de diferentes mineralizadores, na diminuição da temperatura de clinquerização, têm sido alvo de diversas pesquisas científicas. Os fluorossilicatos melhoram a actividade química dos minerais do clínquer e aceleram as reacções de clinquerização a baixas temperatura ($1300 - 1350^\circ\text{C}$). Os fluoretos, cloretos, carbonatos, sulfatos e os fosfatos, têm igualmente uma acção favorável sobre a formação dos minerais do clínquer, diminuindo o consumo de energia térmica. O efeito mineralizador destes compostos puros, levaram ao estudo do efeito de alguns resíduos industriais, tais como escórias de alto-forno, cinzas volantes, borogesso, fluorogesso e fosfogesso na temperatura de clinquerização e nas propriedades do cimento produzido [11].

Resíduos como matérias-primas

Actualmente, e cada vez mais, se utilizam resíduos industriais em substituição de algumas matérias-primas, não só para diminuir o consumo de recursos naturais, como também para diminuir o impacto ambiental que esses mesmos resíduos possam provocar. Na avaliação da potencial aplicação de um resíduo como matéria-prima, devem ter-se em conta algumas das suas características químicas e físicas e a composição do resíduo deve ser compatível com o material a substituir [7].

2.2 Composição e características do crú

A avaliação e caracterização das matérias-primas são essenciais para a preparação do crú e para uma correcta condução dos fornos. Existem inúmeros factores a ter em conta [6]:

- Composição química do crú;
- Granulometria de moagem;
- Homogeneidade das matérias-primas e grau de clinquerização;
- Presença de constituintes menores;
- Proporção e composição das fases líquidas que surgem durante a cozedura.

A mistura das diferentes matérias-primas deve conduzir a uma composição compreendida na área, indicada na figura 2.1. Apenas as composições nesta área, terão as características hidráulicas necessárias [6]. As composições das principais fases que normalmente se encontram no clínquer serão referidas mais a frente neste capítulo.

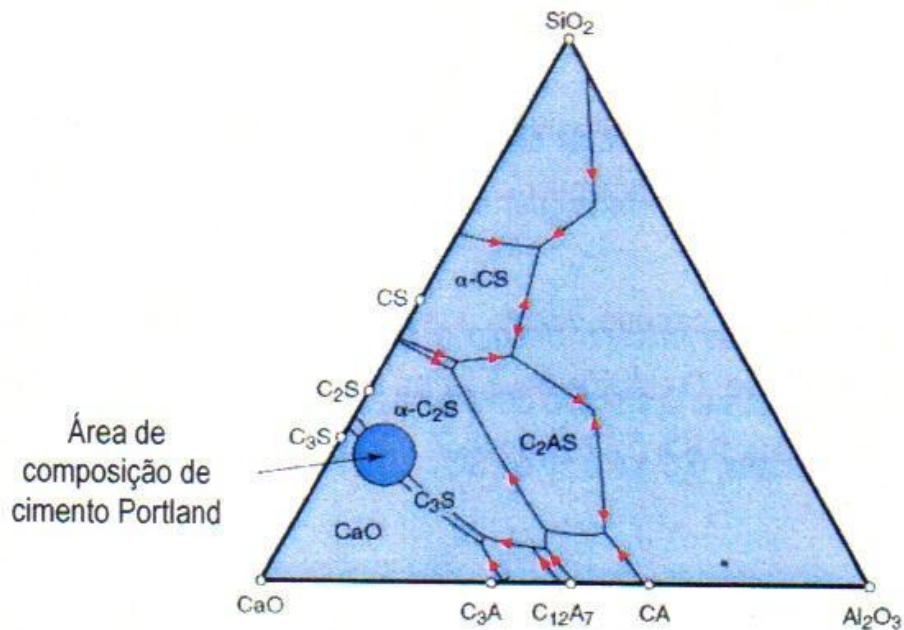


Figura 2.1 - Identificação da composição ideal para um cimento Portland no diagrama ternário $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ [6]

A aptidão à cozedura depende não só da correcta proporção dos constituintes, mas também da reactividade das matérias-primas. Esta reactividade é função da granulometria, da natureza mineralógica, do estado e actividade das matérias-primas no momento de entrar em reacção [6].

2.2.1 Constituintes

Os quatro elementos principais na constituição do cru são o cálcio, o silício, o alumínio e o ferro. Durante as reacções de clínquerização, os elementos combinam-se entre si, na forma de óxidos, dando origem aos principais constituintes do clínquer. Os constituintes menores, que têm maior influência nas propriedades do cimento encontram-se descritos no Anexo B, bem como os seus valores de referência e os respectivos efeitos [6]. No quadro 2.2 estão referidos os mais relevantes para este trabalho.

Quadro 2.2 - Constituintes menores [6,4]

<i>Constituinte</i>	<i>Valores de referência</i>	<i>Efeitos</i>
Óxido de potássio e óxido de sódio (K ₂ O, Na ₂ O)	0 – 1% (K + Na)	<ul style="list-style-type: none"> – Baixa a temperatura de fusão; – Baixa a solubilidade do CaO na fase líquida; – Provoca separação de fases;
Óxido de enxofre (SO ₃)	0 – 4%	<ul style="list-style-type: none"> – Age como mineralizador efectivo; – Baixa a temperatura de aparecimento da fase líquida;
Óxido de fósforo (P ₂ O ₅)	0 – 1%	<ul style="list-style-type: none"> – Acelera as reacções de clinquerização; – Decompõe C₃S em C₂S e cal livre; – Baixa as resistências iniciais e atrasa a presa
Flúor (F ⁻)	0 – 0,6%	<ul style="list-style-type: none"> – Baixa a temperatura de fusão; – Promove a formação de C₃S e fluoretos de sódio e potássio; – Acima de 0,5% pode provocar problemas operacionais; – Teores superiores a 0,6% baixam as resistências mecânicas do cimento;

2.2.2 Granulometria do crú

O controlo granulométrico é muito importante, uma vez que, a velocidade de clinquerização é inversamente proporcional à dimensão das partículas [6,7].

A temperatura à qual as matérias-primas se combinam satisfatoriamente depende, do tamanho máximo das partículas constituintes, quanto maiores forem as partículas maior será a temperatura que é necessário utilizar. A natureza das partículas maiores também é importante, por exemplo, grãos de grande dimensão de cal e sílica produzem, respectivamente, zonas pobres em sílica ou cal. Se por um lado a deficiência de cal provoca uma diminuição na resistência mecânica ao cimento, por outro, o seu excesso implica o risco de falta de estabilidade volúmica, podendo ocorrer expansão devido à hidratação da cal após o endurecimento do cimento [7].

2.3 Clínquer

O clínquer é um produto artificial resultante de uma série de reacções químicas promovidas pelas altas temperaturas no forno, seguidas de um arrefecimento que permite obter uma composição mineralógica adequada [12,13]. Os componentes das matérias-primas sujeitos a essas temperaturas reagem entre si e transformam-se em diversos outros compostos, tal como esquematizado no diagrama da figura 2.2. Em virtude desses fenómenos químicos, os produtos das reacções ao arrefecerem aglomeram-se e formam nódulos, cujas dimensões podem variar entre 2 e 20 mm [13].

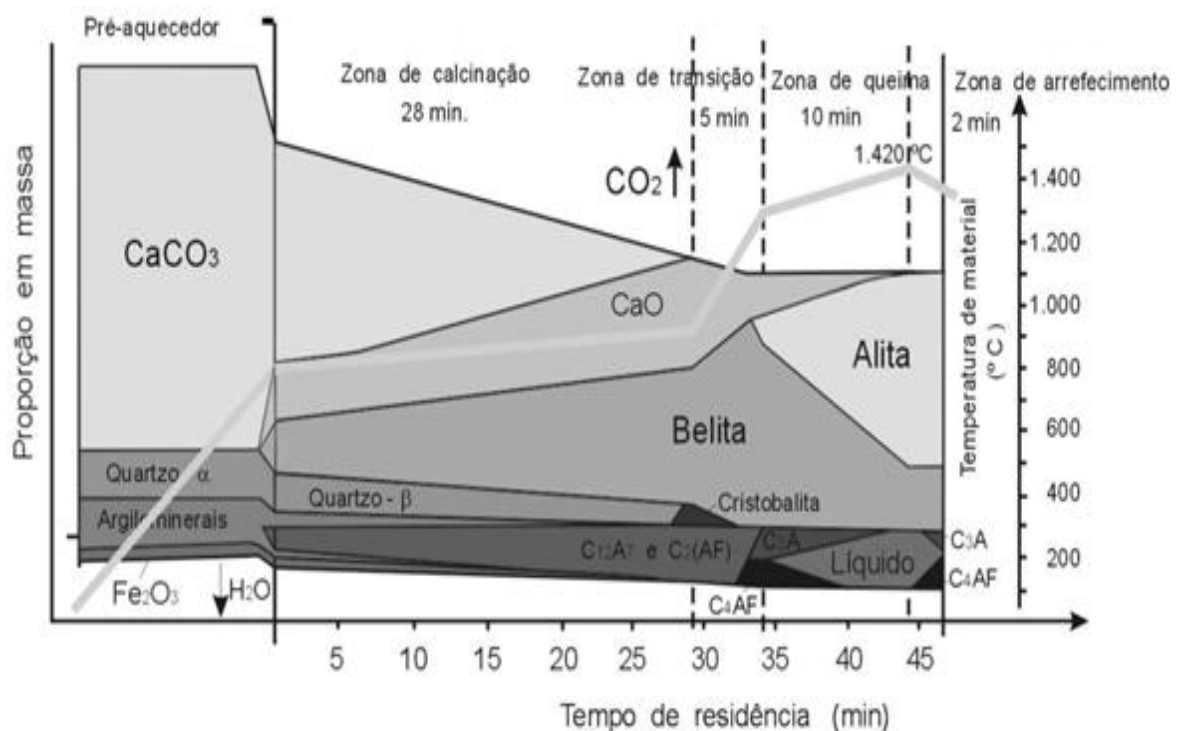


Figura 2.2 - Esquema das transformações sofridas pelo cru durante o processo de cozedura citada em [13]

Os clínqueres devem apresentar uma composição química dentro dos limites indicados no quadro 2.3. Podem ainda conter manganês, titânio e fósforo provenientes quer das matérias-primas quer dos combustíveis [12].

Quadro 2.3 - Valores médios da composição química do clínquer [4,12]

Principais constituintes	Outros constituintes
CaO – 60 a 67%	MgO – 0 a 0,2%
SiO ₂ – 17 a 25%	K ₂ O e Na ₂ O – 0,5 a 1,5%
Al ₂ O ₃ – 2 a 8%	SO ₃ – 2 a 3,5%
Fe ₂ O ₃ – 0,5 a 6%	

2.3.1 Principais constituintes

As reacções químicas ocorridas por acção das altas temperaturas do forno levam à formação dos constituintes principais do clínquer, os quais cristalizam em fases cristalinas mais ou menos individualizadas [4], e que estão referidas no quadro 2.4.

Na realidade, as fases constituintes do clínquer não têm uma fórmula química tão simples como a indicada no quadro 2.4, pois normalmente não se encontram no estado puro. A sua rede cristalina contém outros metais, como os alcalinos, o ferro, o magnésio, entre outros [4].

Quadro 2.4 - Principais fases presentes no clínquer [4]

<i>Nome da Fase</i>	<i>Formula Química</i>	<i>Abreviatura</i>	<i>Percentagem (%)</i>
Silicato Tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	De 20% a 65%
Silicato Bicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	De 10% a 55%
Aluminato Tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	De 0% a 5%
Aluminoferrato Tetracálcio	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	De 5% a 15%

Le Châtelier, em 1882, ao observar ao microscópio óptico, com luz transmitida, lâminas delgadas de clínquer, descreveu os principais cristais que o compõem, bem como a fase vítrea isótropa que os rodeava. Cerca de 15 anos mais tarde, Törnebohm, sem conhecer o trabalho de Le Châtelier, descreveu as mesmas fases dando-lhe os nomes de alite, belite, celite e felite. Actualmente, a estrutura do clínquer pode ser resumida nos seguintes constituintes [4,6,13,14]:

- **Silicatos cálcicos** - fase mais abundante, apresentando cristais bem formados, que não chegaram a fundir durante o período de clinquerização. Geralmente encontram-se sob a forma de alite (essencialmente constituída por C_3S com diferentes átomos como Al, Mg e Fe) e belite (essencialmente constituída por C_2S - β com átomos de Ba e P);
- **Fase intersticial** - fase fundida durante a temperatura de clinquerização, constituída essencialmente por aluminatos, que aglutinam os silicatos;
- **Fases menores** - grupos que, em pequenas quantidades, formam inclusões nos componentes dos grupos anteriores;

2.3.1.1 Silicatos cálcicos

Este tipo de constituintes apresenta uma estrutura cristalina bem constituída formada pelos compostos mineralógicos designados por alite e belite [6].

Alite

A alite, um dos constituintes essenciais do clínquer (presente numa proporção entre 20 e 65%), não possui uma fórmula química geral. Cada alite tem uma composição particular que depende dos elementos secundários do clínquer, sendo essencialmente constituída por C_3S [4]. Os cristais desta fase são poligonais, de estrutura romboédrica, rectangulares ou hexagonais, com dimensões de 25 a 65 μm , biaxiais, incolores e de fraca birrefringência [4,13]. Em geral os cristais de alite são tabulares compactos que, em secção transversal, são hexagonais. Tal forma é denominada idiomórfica. Quando os contornos dos cristais apresentam reentrâncias e saliências (forma irregular), estas formas são chamadas de xenomórficas. Pode ocorrer ainda uma forma intermediária, chamada de subdiomórfica. Um cristal de alite perfeito tem idealmente a forma prismática hexagonal. A dimensão pode variar segundo o grau de clinquerização e a quantidade de fase líquida presente durante a clinquerização [13, 13, 16].



Figura 2.3 - Fotomicrografia de um clínquer com cristais de alite com formação idiomórfica e subdiomórfica, sem escala [16]

Se os cristais de alite se apresentarem sob a forma de agulhas pode-se afirmar que sofreram uma cozedura a temperatura muito elevadas [13]. Os clínqueres adequadamente preparados e sinterizados apresentam cristais de alite bem formados, de forma hexagonal. Em condições de baixa temperatura, a cristalização é incompleta ocorrendo formação de cristais xenomórficos [15, 16].

Jeffery, em 1952, assinalou que o C_3S puro era triclinico mas, por conter quantidades pequenas de outras substâncias em solução sólida, pode tornar-se monoclinico ou

romboédrico. A forma triclínica é estável a baixas temperatura, a forma monoclínica a temperaturas moderadas e a forma romboédrica a altas temperaturas [7].



Figura 2.4 - Transformações de fase da alite [13]

Estudos recentes mostraram que o C_3S do cimento Portland é normalmente monoclínico [7]. O C_3S decompõe-se dando origem a C_2S e CaO abaixo dos $1275^\circ C$. No entanto, esta reacção é normalmente lenta e o C_3S pode, portanto, apresentar-se metaestavelmente à temperatura ambiente se sofrer um arrefecimento rápido [7]. Se a alite for arrefecida lentamente, abaixo dos $1250^\circ C$, verifica-se a sua dissociação originando a belite secundária. Se a cozedura do crú for realizada numa atmosfera redutora, a decomposição da alite é também fortemente acelerada [13]. Esta fase apresenta um papel importante no endurecimento e na resistência mecânica do cimento [14].

Belite

Belite é a denominação dada à solução sólida que envolve o silicato bicálcico nas suas diferentes fases que estabilizam dependendo das condições de arrefecimento e da presença de óxidos menores na sua estrutura cristalina [7].

O silicato bicálcico pode apresentar-se em quatro modificações polifórmicas, α , α' , β e γ [2].

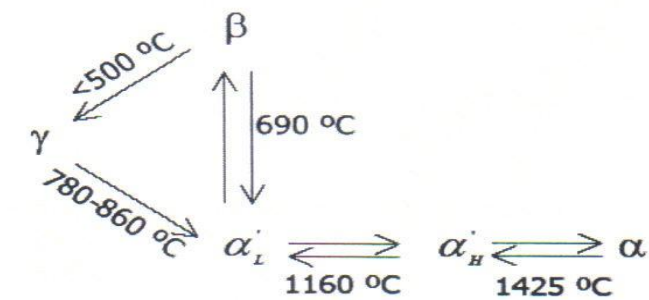


Figura 2.5 - Transformações de fase da belite [6]

A belite é essencialmente constituída por $\beta-C_2S$ com átomos de potássio, de fósforo e de bário [4]. Os cristais apresentam maclas lisas ou estriadas e a sua dimensão varia entre 20 e $40\mu m$ [4, 14]. Os grãos não têm forma cristalina definida, são arredondados, amarelados, mais ou menos escuros e com birrefringência mais elevada que a da alite [4]. O aspecto dos cristais de belite é muito variável e depende da composição e das condições de cozedura, mas de uma forma geral são arredondados e idiomórficos, apresentam lamelas multidirecionais, e quando submetidas a um arrefecimento rápido, podem apresentar fracturas, figura 2.6 [13,14].

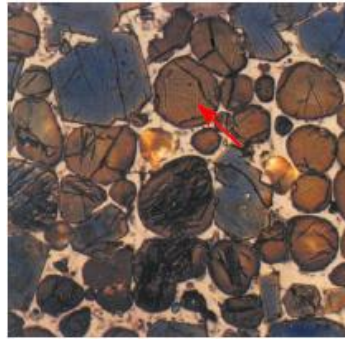


Figura 2.6 - Fotomicrografia de um clínquer com cristais de belite arredondados, com fracturas que indicam um arrefecimento rápido, sem escala [16]

Porém, algumas vezes, um arrefecimento lento pode dar origem a formas dendríticas, podendo apresentar até aspectos individualizados de segregação, conforme ilustra a figura 2.7 [16].

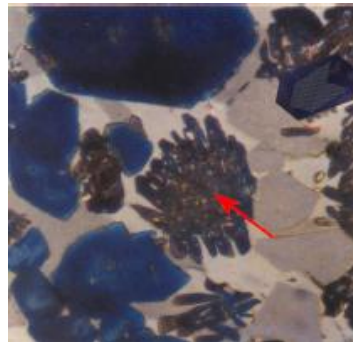


Figura 2.7 - Fotomicrografia de um clínquer com cristais de belite em forma digitada, característica de um arrefecimento lento, sem escala [16]

A belite proveniente da decomposição da alite denomina-se secundária e apresenta-se orlando os cristais de C_3S , mas se a transformação for bastante intensa, toma a forma de dedo de luva [13].

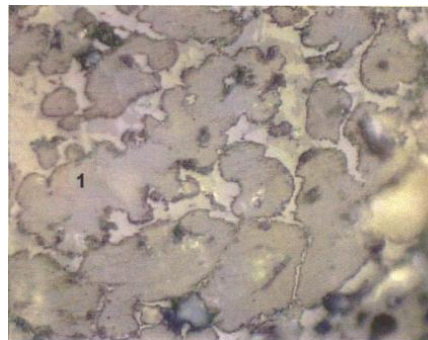


Figura 2.8 - Fotomicrografia de um clínquer (500x), 1 – belite secundária em forma de dedo de luva, sem escala [14]

A belite contribui significativamente para a resistência mecânica do cimento com idades longas [14].

2.3.1.2 Fase intersticial

A fase intersticial é, de um modo geral, formada por dois constituintes principais, o aluminato tricálcico (C_3A) e o ferroaluminato tetracálcico (C_4AF). O conjunto formado por estes dois constituintes é frequentemente designado por celite [13].

Quando o arrefecimento é rápido a fase intersticial apresenta-se vítrea, sem distinção entre C_3A e C_4AF . Os aluminatos cálcicos, ao microscópio, aparecem como uma fase intersticial e variam de aspecto consideravelmente conforme as características de arrefecimento. Em certos casos, o C_3A apresenta-se sob a forma de agulhas cuja formação é atribuível a um arrefecimento lento na presença de alcalis [13, 16].

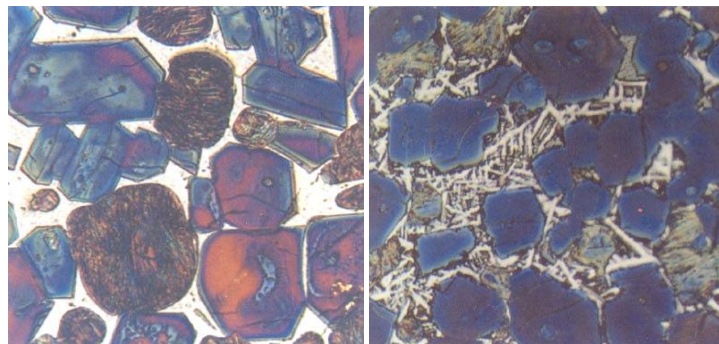


Figura 2.9 - Fotomicrografia de um clínquer com fase intersticial, indicativa de um arrefecimento rápido (à esquerda) e de um clínquer com fase intersticial cristalizada, característica de um arrefecimento lento (à direita), sem escala [16]

Aluminato tricálcico

O aluminato tricálcico (C_3A) é proveniente da cristalização da fase líquida durante o processo de clinquerização. Pode apresentar-se sob a forma cúbica ou ortorrômbico mas normalmente tem estrutura cristalina cúbica [6,7,13,14]. As suas propriedades no cimento são na maior parte das vezes indesejáveis visto que reage muito rapidamente com a água podendo originar o fenómeno de falsa presa. Não possui qualquer propriedade hidráulica significativa, elevando a resistência inicial do cimento, em combinação com os silicatos [6].

Ferroaluminato tetracálcico

O aluminoferrato tetracálcico (C_4AF) é também designado por brownmillerite, ou por fase ferrítica, e representa a dissolução sólida de uma série de cristais entre os extremos C_2F e C_2A [6, 7, 13].

O C_4AF é o componente mais claro da massa intersticial do clínquer e é ele que confere a cor cinza ao cimento devido à presença de ferro na sua constituição. Por isso nos clínqueres comuns ocorre em proporções variáveis com teores médios entre 5 e 15%, enquanto os clínqueres de cimento branco praticamente não apresentam C_4AF [6, 7,13, 14].

Este composto é considerado de baixa reactividade hidráulica e tem como propriedade principal conferir resistência à corrosão química do cimento [6, 7, 13].

2.3.1.3 Fases menores

Como as matérias-primas são normalmente constituídas por rochas sedimentares contêm muitos outros componentes para além dos carbonatos de cálcio e dos silicatos de alumínio e ferro. As fases menores mais comuns no clínquer são a cal livre, óxido de cálcio (CaO), presente em pequenas quantidades, e o óxido de magnésio (MgO), que deriva normalmente do calcário original [4, 7].

Cal livre

A cal livre é produzida através da calcinação dos carbonatos de cálcio, ou da dissociação da belite em alite. Permanece no clínquer devido a condições indesejáveis do processo como uma deficiente clinquerização ou um arrefecimento lento, sendo considerada indesejável no clínquer a partir de 2-3%. As principais causas de ocorrência de cal livre primária podem ser uma má proporção das matérias-primas, um conteúdo excessivo de carbonato de cálcio no crú, uma moagem insuficiente do cru, a queima insuficiente, por tempo curto ou baixa temperatura de clinquerização, um elevado factor de saturação de cal, moagem inadequada do calcário ou homogeneização insatisfatória das matérias-primas [5, 7, 14 - 17].

Quando se mistura o cimento com a água, a cal livre reage rapidamente formando portlandite, Ca(OH)_2 , antes de iniciar o endurecimento, não tendo qualquer tipo de consequência na expansibilidade [4, 6]. A cal livre primária encontra-se em associações irregulares de pequenos grânulos arredondados, figura 2.10. A cal livre secundária resultante da dissociação do C_3S é dificilmente observada ao microscópio [13, 16].

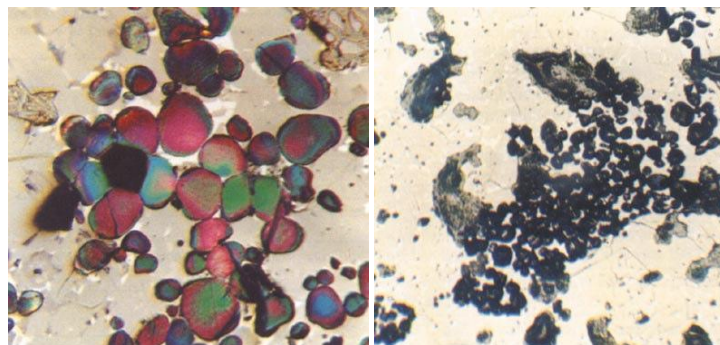


Figura 2.10 - Fotomicrografia de clínques com agrupamento de cal livre, sem escala [16]

Periclase

Se a percentagem MgO no clínquer for superior a 2% e se o arrefecimento for lento, o MgO pode apresentar-se sob a forma de periclase. Esta fase hidrata lentamente formando brucite, $Mg(OH)_2$, principal causadora de expansibilidade [6, 13].

A magnésia apresenta-se geralmente sob a forma de dissolução na fase intersticial e portanto não é observada ao microscópio. A periclase em secções transversais, quando idiomórfica, apresenta formas hexagonais ou quadrangulares, quando xenomórfica, apresenta aspecto dendrítico, de cor rosa violácea [13, 16].

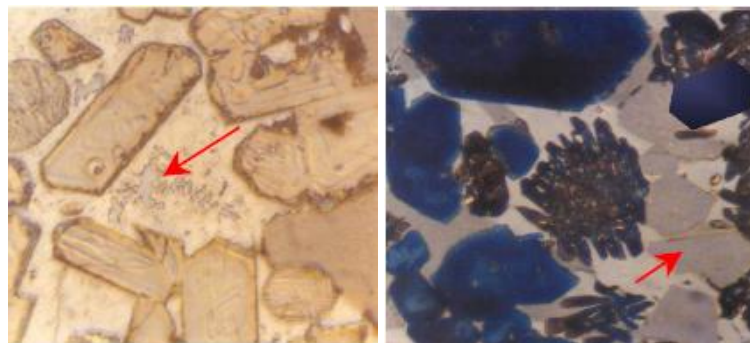


Figura 2.11 - Fotomicrografias de um clínquer com periclase com aspecto dendrítico (à esquerda) e um clínquer com periclase idiomórfica (à direita), sem escala [16]

2.3.2 Análise qualitativa

Com base nos estudos de microscopia óptica, pode-se observar as condições do processo de produção e fazer previsões quanto ao grau de moagem do clínquer bem como quanto à sua qualidade final [15].

Porosidade do clínquer

A alta porosidade de um clínquer normalmente indica queima insuficiente, zonas com indícios de reacção incompleta, deficiência de elementos que facilitam a formação da fase líquida e deficiência na moagem da matéria-prima, caracterizada pela presença de CaO livre [18].

A baixa porosidade indica tempo longo ou alta temperatura de clinquerização, fase líquida abundante, e moagem elevada (alta finura). Por outro lado, um clínquer pouco poroso apresentará dificuldades na moagem, aumentando custos [18].

Características relativas à preparação de matérias-primas

A ocorrência e frequência de agrupamentos de cristais de belite, cal livre e periclase, são indicativos respectivamente de grãos grosseiros de óxido de silício, de calcário calcítico e de calcário magnésiano, os quais não foram perfeitamente assimilados durante as reações de clínquerização. Condições inadequadas de homogeneização são normalmente caracterizadas por amplas zonas irregulares de belite (normalmente superiores a 500 μm), não raramente bordejadas por regiões ricas em cal livre [15].

Características relativas às condições de queima

Cristais de alite com diâmetros elevados ($> 60\mu\text{m}$) são formados em condições de queima enérgica, enquanto cristais pouco desenvolvidos ($<20\mu\text{m}$) poderá ser característico de clínqueres submetidos a condições de queima insuficiente [15].

Características relativas ao arrefecimento

Belite com bordas arredondadas e alite com bordas rectilíneas indicam arrefecimento normal. Fases intersticiais vítrea, semicristalizada e cristalizada, caracterizam, respectivamente, um arrefecimento rápido, normal e lento. Quando o arrefecimento é lento e, portanto, a fase é cristalizada, é possível identificar a presença de elementos alcalinos no aluminato cálcico através do alongamento desses cristais [15].

A alite decompõe-se em C_2S e CaO livre secundária abaixo dos 1250°C . Num arrefecimento lento, a alite formada inicialmente, entra em desequilíbrio com a fase líquida, que sendo mais ácida ataca os grãos de alite, formando cristais de belite na superfície. A figura 2.12 ilustra o comportamento num arrefecimento normal e lento [16].

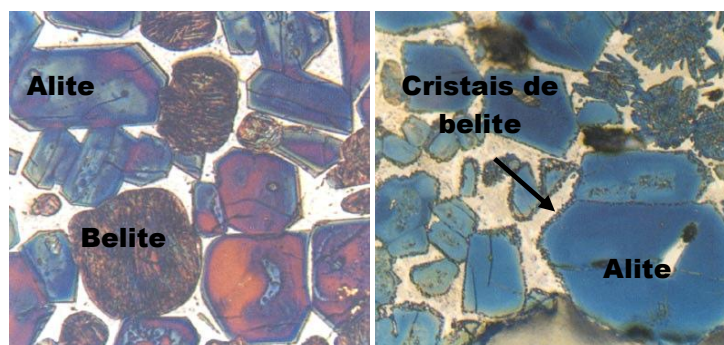


Figura 2.12 - Fotomicrografias de um clínquer que sofreu um arrefecimento normal (à esquerda) e de um clínquer com cristais de alite atacados pela fase líquida, formando cristais de belite na superfície, caracterizando um arrefecimento lento (à direita), sem escala [16]

2.3.3 Controle das propriedades

Para garantir a qualidade do clínquer é necessário que a sua composição seja regular. Para tal, é fundamental prever as relações existentes entre os diferentes óxidos que constituem o clínquer. Essa previsão pode ser levada a cabo através dos módulos silicioso, aluminoso, quantidade de cada fase e factor de facturação em cal. É com base nesta previsão, que se determinam as quantidades de cada matéria-prima que constituem o crú [4, 6, 7, 12, 14].

Modulo silicioso

Módulo silicioso (SIM) exprime a relação entre os silicatos de cálcio e a fase líquida e está definido na equação 2.1 em que % SiO₂, %Al₂O₃ e %Fe₂O₃ são respectivamente as percentagens em massa de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ [6]. O valor deste pode variar entre 1,9 e 3,2. O efeito da variação de valores de SIM encontra-se no quadro 2.5.

(2.1)

$$SIM = \frac{\%SiO_2}{\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3}$$

Quadro 2.5 - Efeitos do módulo silicioso nas propriedades do clínquer [6]

Valor alto	Valor baixo
<ul style="list-style-type: none"> • Cozedura mais difícil e maior consumo de combustível; • Deterioração do refractário do forno; • Produção de um cimento com presa lenta e endurecimento lento, 	<ul style="list-style-type: none"> • Cozedura fácil e baixo consumo de energia; • Excesso de fase líquida; • Menor resistência no cimento; • Formação de crostas laváveis;

Modulo Alumino-férrico ou de fundente

O módulo de fundente (ALM) controla a viscosidade da fase líquida e a cinética de formação do C₃A. Pode ser calculado a partir da equação 2.2 [6] e varia entre 1,5 e 2,5.

(2.2)

$$ALM = \frac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3}$$

O ALM indica-nos qual dos óxidos tem a função de fundente. Quando ALM < 1,23, é a alumina que age como fundente, se ALM > 1,23, é então, o óxido de ferro que actua como fundente [6]. Um valor alto de ALM promove uma cozedura difícil e conseqüentemente um

elevado consumo de combustível, aumento da quantidade de C_3A e redução de C_4AF , aumento da quantidade de C_3S e C_2S , redução da fase líquida, tendência para produzir cimento de presa rápida e de alta resistência inicial e aumento da viscosidade da fase líquida [6].

Factor de saturação em cal

O factor de saturação em cal, ou o LSF (*lime saturation factor*) como é mais conhecido, representa a relação entre o óxido de cálcio total e o que é susceptível de se combinar com a sílica, a alumina e o óxido de ferro. A fórmula para se determinar o LSF depende de diversos factores, mas a utilizada neste trabalho tem em conta que as reacções, que dão origem às diferentes fases, não são completas [6].

(2.3)

$$LSF = \frac{100 \%CaO}{2,8 \%SiO_2 + 1,18 \%Al_2O_3 + 0,65 \%Fe_2O_3}$$

O LSF pode variar entre 92 e 100. Quando é elevado pode ocorrer um crú difícil de cozer, tendência para a produção de cimento expansivo, aumentar a quantidade de C_3S , baixando a de C_2S e levar à produção de cimento com presa lenta e resistência inicial elevada [6].

2.3.4 Formação de fases

A composição química e mineralógica do crú, o tempo de residência e o perfil de temperatura no forno são determinantes para as características mineralógicas do clínquer produzido e consequentemente para as propriedades do cimento [6].

As reacções promovidas pelas altas temperaturas são essencialmente no estado sólido, predominantemente de difusão. Como a difusão entre sólidos é relativamente lenta, o aparecimento da fase líquida nos interstícios dos grãos acelera essas reacções. A velocidade de difusão e consequentemente a capacidade de clinquerização estão relacionadas com a quantidade e a viscosidade dessa fase líquida que, por sua vez, depende da granulometria das matérias-primas, da sua natureza química e do tempo do arrefecimento [6,13].

Esquemáticamente podem resumir-se as transformações sofridas pelas matérias-primas por acção da temperatura, tal como ilustra a figura 2.13. Uma descrição mais aprofundada das reacções pode ser vista no Anexo C.

Uma vez formado o clínquer, este é então arrefecido, pelos arrefecedores, de uma forma rápida, até por volta dos 100°C.

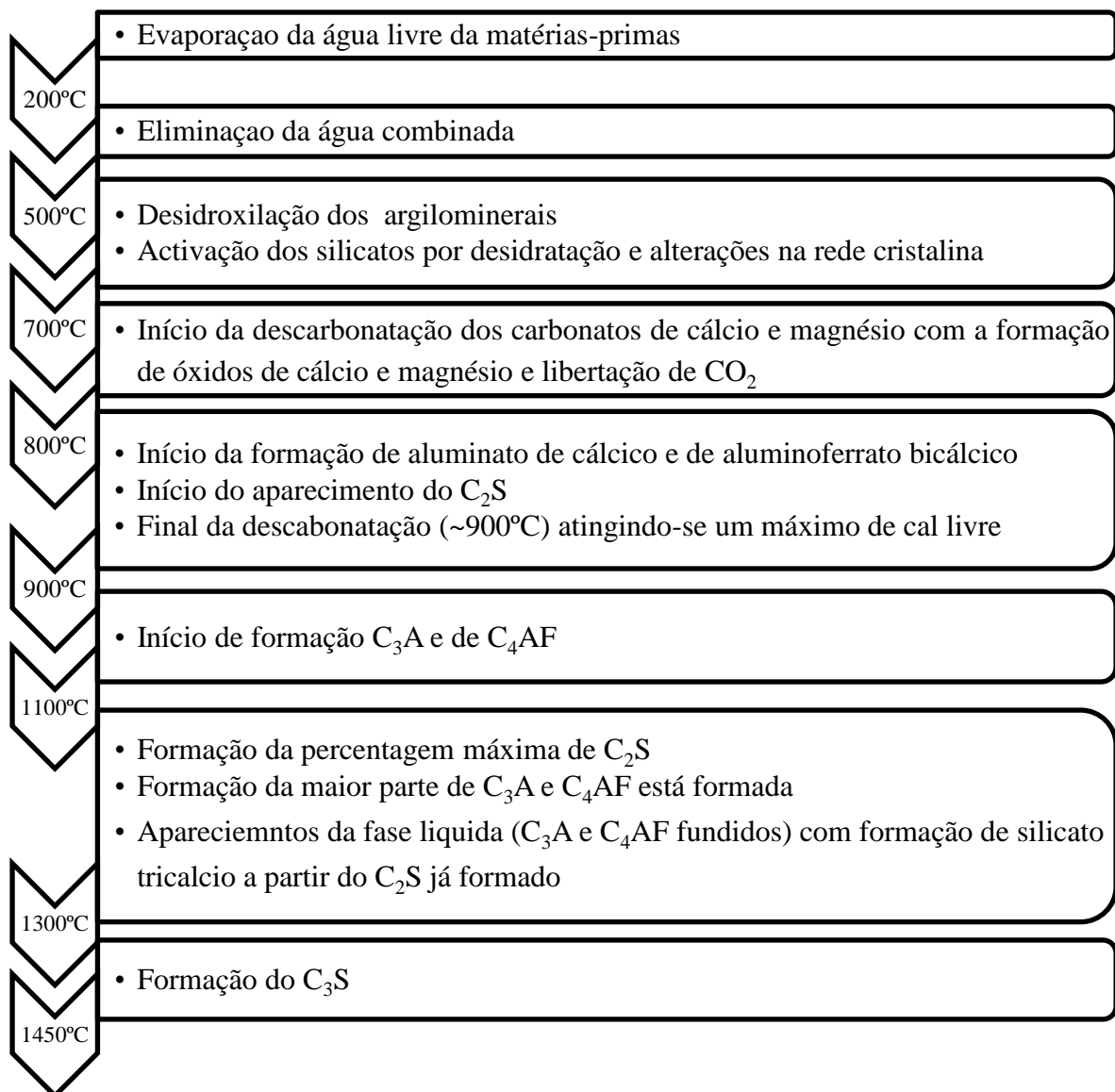
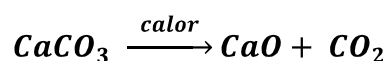


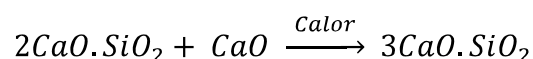
Figura 2.13 - Sequência de transformações que ocorrem durante o aquecimento do crú

A cozedura do clínquer pode dividir-se em quatro fases [6]:

- **Preparação:** operação que ocorre na torre de ciclones, onde se dão a eliminação total da humidade e a desidratação do crú.
 - **Calcinação:** processo durante o qual se dá a reacção de descarbonatação
- (2.4)



- **Clinquerização:** etapa que ocorre na zona mais quente do forno, onde se dá a formação de C₃S a partir do C₂S e da cal ainda livre
- (2.5)



A reacção é facilitada pela presença de uma fase líquida formada pelos aluminatos e ferro-aluminatos.

- **Arrefecimento:** processo que começa no interior do forno, quando o material passa a zona quente da chama, com um abaixamento de 100 a 200°C que impede o retrocesso das reacções, e que se desenrola segundo o esquema ilustrado na figura 2.14.

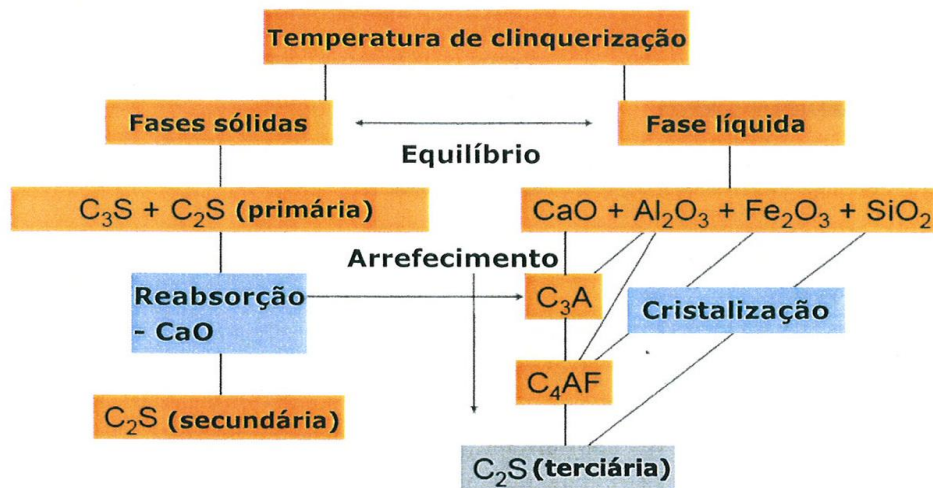


Figura 2.14 - Reacções que ocorrem durante o arrefecimento do clínquer [6]

Em termos energéticos, as reacções que ocorrem durante a cozedura do clínquer estão enunciadas no quadro 2.6.

Quadro 2.6 - Reacção de cozedura em termos energéticos [19]

Temperatura °C	Tipo de reacção	Calor
20 – 100	Evaporação da água livre	Endotérmica
100 – 300	Perda da água absorvida fisicamente	Endotérmica
400 – 900	Remoção da água estrutural	Endotérmica
> 500	Mudanças estruturais dos silicatos	Exotérmica
600 – 900	Dissociação do CO ₂ do CaCO ₃	Endotérmica
> 800	Formação de produtos intermédios belite, aluminatos e ferrite	Exotérmica
> 1250	Formação da fase líquida (aluminatos e ferrite fundidos) Formação da alite	Endotérmica Exotérmica
1300-1240	Cristalização da fase líquida principalmente em aluminatos e ferrite	Exotérmica

2.3.4.1 Efeito da velocidade de arrefecimento nas características do clínquer

Os estudos de Lerch, Taylor e Park [7], mostraram que os cimentos preparados a partir de certos clínqueres lentamente arrefecidos, apresentavam presa instantânea, ou seja, uma presa rápida, originando uma mistura difícil de trabalhar e que adquiriam propriedades mecânicas insatisfatórias; enquanto cimentos preparados com clínqueres similares, embora rapidamente arrefecidos, apresentavam presa normal.

Se o clínquer tiver um valor de MgO alto (2,5-5,0%), o arrefecimento lento pode produzir falta de estabilidade de volume, isto é, expansão gradual depois do endurecimento devido à formação de periclase [7].

Os cimentos preparados com clínquer arrefecido rapidamente podem ser mais resistentes ao ataque químico por soluções de sulfato. O arrefecimento lento pode também provocar pulverização espontânea, isto é, a inversão do C_2S para a forma γ [7].

Por todos estes motivos, parece provável que um arrefecimento rápido dê lugar a um produto com melhores qualidades. Por outro lado, se o arrefecimento for lento o clínquer resultante é mais facilmente moído [7].

Nos clínqueres rapidamente arrefecidos estão presentes maioritariamente cristais de C_3S e β - C_2S , embebidos numa matriz formada pela fase ferrítica junto com o material vítreo. Com clínqueres lentamente arrefecidos, o material vítreo está parcial ou totalmente substituído por fases cristalinas detectáveis, que incluem, em geral, C_3A e MgO [7].

2.4 Cimento

O cimento é um pó constituído por clínquer, gesso, e outros compostos, que em contacto com a água, produz uma reacção exotérmica de cristalização de produtos hidratados, ganhando assim resistência mecânica [17].

Segundo a normalização europeia *EN 197-1* [8] o cimento é um ligante hidráulico, ou seja, é um material inorgânico finamente moído que, ao ser misturado com água forma uma pasta que ganha presa e endurece e que depois de endurecida, conserva a sua resistência e estabilidade mesmo debaixo de água. Um cimento que esteja de acordo com esta norma europeia é designado por cimento CEM. A qualidade do cimento depende essencialmente da constituição mineralógica do clínquer e da granulometria resultante da moagem [12].

2.4.1 Tipos de cimento

A norma EN 197-1 [8] divide os cimentos correntes em cinco tipos principais:

- CEM I – Cimento Portland
- CEM II – Cimento Portland composto
- CEM III – Cimento de alto-forno
- CEM IV – Cimento pozolânico
- CEM V – Cimento composto

Dentro destes grupos, os cimentos são ainda divididos tendo em conta a percentagem dos constituintes presentes na sua composição. Os cimentos podem ainda ser divididos em classes tendo em conta a resistência que os cimentos alcançam aos 28 dias. Assim, tem-se classe de resistência 32,5; 42,5 e 52,5. O cimento pode ainda ser classificado como N ou R, se a sua resistência inicial (a 2 dias) seja normal ou elevada, respectivamente. Assim, por exemplo, para um CEM I 42,5R tem-se um cimento Portland constituído só por clínquer (e gesso, mas o gesso está sempre implícito) com resistência a compressão a 28 dias de 42,5 MPa e resistência inicial (a 2 dias) elevada. No total a norma identifica 27 cimentos correntes como se pode verificar no quadro apresentado no Anexo D.

2.4.2 Hidratação

O cimento em contacto com a água reage e dá origem a novos compostos hidratados estáveis, que cristalizam ligando-se uns aos outros, conferindo ao conjunto uma resistência elevada [4,12].

Após a amassadura do cimento, a fluidez da pasta vai diminuindo muito lentamente. Passado 2 a 4 horas, à temperatura ambiente, a pasta começa a ganhar rigidez muito mais rapidamente e considera-se que se atingiu o início de presa. No entanto, o endurecimento só começa após o final da presa (que ocorre algumas horas depois), sendo muito rápido depois do primeiro ou segundo dia. Posteriormente, a resistência aumenta mas a uma taxa cada vez menor, durante semanas, meses e anos [4,12].

Note-se que o processo de hidratação do cimento é extremamente complexo e ainda hoje não é totalmente compreendido, existindo várias teorias sobre alguns dos fenómenos envolvidos. Por este motivo, o processo de hidratação não vai ser descrito neste trabalho encontrando-se apresentadas no Anexo E apenas a reacções mais importantes [4,12].

De salientar apenas que, a água reage muito rapidamente com o C_3A , originando presa rápida e instantânea, sendo esta a razão da adição de gesso ao clínquer para produzir o cimento. O gesso vai moderar ou retardar a acção da água no C_3A , pois este reage mais rapidamente com sulfato do que com água, formando um sulfoaluminato de cálcio hidratado também designado por etringite ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$). O gesso reage também com o C_4AF , formando sulfoferrato de cálcio que, juntamente com o sulfoaluminato de cálcio, acelera a hidratação dos silicatos. Pode-se ainda referir que o C_3S e o C_2S ao reagirem com a água dão origem a $C_3S_2H_3$ (ou CSH, como é conhecido), o qual é responsável pela resistência atingida no cimento endurecido, sendo que o C_3S reage em maior quantidade, já que a reacção do C_2S é muito mais lenta [4,12].

2.4.3 Propriedades

Para poderem ser aplicados com segurança, os cimentos têm de possuir determinadas características, algumas impostas por normas, entre as quais a massa volúmica, granulometria, resistência mecânica, perda ao fogo (também conhecida por perda ao rubro), resíduo insolúvel, teores de sulfatos e cloretos, expansibilidade, tempo de presa [12, 4].

2.4.3.1 Propriedades físicas

Massa volúmica dos cimentos

O conhecimento da massa volúmica possibilita a determinação da superfície específica de um cimento, a detecção de material inerte e por vezes, verificar se o cimento está já parcialmente hidratado [4,12].

Um cimento apresenta normalmente uma massa volúmica de $3,12 \text{ g/cm}^3$. Se um cimento apresentar um valor de massa volúmica inferior a 3,05 indica que se encontra adulterado, mal cozido, ou ainda parcialmente hidratado [4,12].

Nas normas não são especificados valores mínimos para a massa volúmica do cimento, pois muitos incluem adições cuja massa volúmica é mais baixa do que a do cimento Portland. Actualmente a massa volúmica, quando necessária, deve ser determinada segundo a *NP EN 196-6: Métodos de ensaio de cimentos. Determinação da finura* [4,12, 20].

Granulometria

A granulometria é uma característica muito importante uma vez que, as reacções de hidratação começam à superfície dos grãos de cimento. O material disponível para reagir corresponde à área total da superfície dos grãos de cimento [12,13].

Na hidratação do cimento dá-se a formação de um gel rígido constituído essencialmente por partículas de CSH muito pequenas, e portanto, com superfície específica muito elevada. As forças de coesão dependem das propriedades da superfície das partículas e portanto, aumentam com o aumento de superfície específica. Assim, quanto mais fino for o grão, mais superfície está disponível obtendo-se, desta maneira, uma velocidade de hidratação mais rápida [12].

Existem diversos métodos para determinação da granulometria do cimento, encontrando se descritos na norma *NP EN 196-6 Métodos de ensaio de cimentos. Determinação da finura* [20].

De seguida, destaca-se dois métodos. [12]:

- **Resíduo de peneiração** – Um modo cómodo e rápido de determinar a granulometria é a peneiração, onde se utilizam peneiros calibrados determinando-se a percentagem de grãos de cimento com dimensão superior à da malha especificada. A normalização em vigor não estabelece limite para o resíduo de peneiração.
- **Método de permeabilidade ao ar ou Método de Blaine** – este método determina o Blaine, ou seja, a superfície específica do cimento (área superficial das partículas por unidade de massa do cimento expressa em cm^2/g) observando o tempo que leva uma determinada quantidade de ar a atravessar uma camada compacta de cimento.

2.4.3.2 Propriedades mecânicas

A resistência mecânica do cimento é a propriedade mais importante em termos de utilização estrutural pelo que todas as normas fixam valores mínimos desta característica [12].

Influência da composição química

A contribuição das principais fases do clínquer para o desenvolvimento da resistência mecânica do cimento está representada na figura 2.15.

A figura 2.15 mostra que o C_3S é o composto que reage mais rapidamente com a água contribuindo desta forma para que seja alcançada uma resistência mais elevadas nas primeiras idades. Por sua vez, o C_2S reage mais lentamente, alcançando no entanto valores de

resistência semelhantes aos conferidos pelo C_3S em idades mais avançadas. O C_3A e o C_4AF não desempenham um papel crucial no desenvolvimento da resistência mecânica do cimento [6,7,12,21].

Em termos dimensionais, Czymek acreditava que os cristais pequenos e alargados de alite podiam ser hidratados mais rapidamente que os cristais grandes e mais regulares, embora estes, quando moídos, tenham a mesma superfície específica [7].

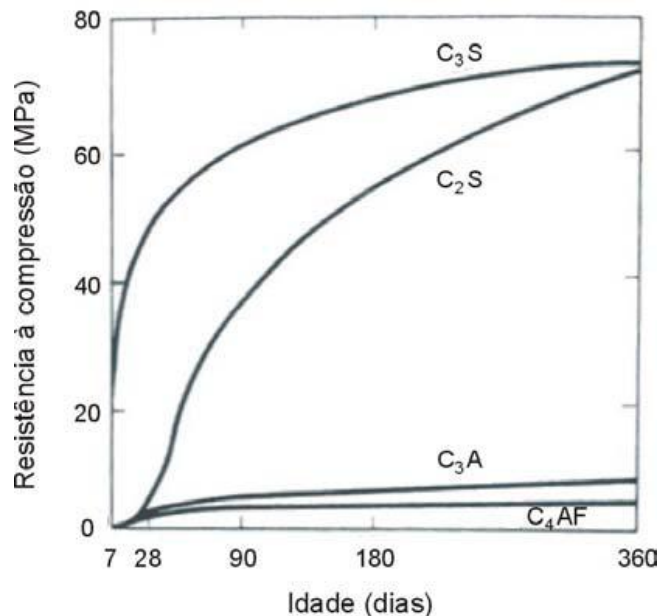


Figura 2.15 - Desenvolvimento da resistência nos compostos puros de cimento Portland. [12]

Influência da granulometria

As resistências iniciais são fortemente influenciadas pela granulometria do cimento, e aumentam proporcionalmente com a percentagem de partículas finas e conseqüentemente com a área superficial total. As resistências mecânicas a longo prazo são influenciadas pela composição química e não pela granulometria [13].

Influência da amassadura

Para além de depender do tamanho de grão do cimento e dos seus constituintes, a resistência mecânica também depende das condições da amassadura, da preparação dos provetes e da natureza do ensaio escolhido [12].

Para se obter resultados comparáveis, é necessário estabelecer uma maneira exacta de ensaiar o cimento. A resistência mecânica de um cimento é avaliada segundo a norma *NP EN 196-1 Métodos de ensaio de cimentos. Determinação da resistência mecânica* [22]. Os ensaios instituídos são de flexão e compressão, embora seja a resistência à compressão a que é considerada de maior importância [11].

O quadro 2.6 mostra os valores mínimos característicos conforme a norma EN 197-1.

[8]

Quadro 2.7 - Requisitos mecânicos [8]

<i>Classe de referência</i>	<i>Resistência à Compressão (MPa)</i>			
	2 dias	7 dias	28 dias	
32,5 N	-	$\geq 16,0$	$\geq 32,5$	$\leq 52,5$
32,5 R	$\geq 10,0$	-		
42,5 N	$\geq 10,0$	-	$\geq 42,5$	$\leq 62,5$
42,5 R	$\geq 20,0$	-		
52,5 N	$\geq 20,0$	-	$\geq 52,5$	-
52,5 R	$\geq 30,0$	-		

2.4.3.3 Propriedades químicas

No que se refere ao controlo das propriedades químicas dos cimentos, os ensaios são realizados segundo a norma *NP EN 196-2:2006 Métodos de ensaios de cimentos – Análise química de cimentos* [23].

Teor em sulfatos

Como referido anteriormente, é necessário adicionar ao clínquer uma certa quantidade de gesso para evitar a presa instantânea provocada pela hidratação do C_3A . Assim, quanto mais rico é o cimento em C_3A tanto maior a quantidade de gesso que tem de se juntar [12,13]. No entanto, a quantidade de gesso adicionada deve ser moderada, pois uma quantidade exagerada de sulfato pode dar origem à formação de sulfoaluminato de cálcio expansivo. Por isso, segundo a NP EN 197-1, o teor máximo do sulfato, expresso em SO_3 , é fixado em 3,5 e 4%, dependendo do tipo de cimento [8].

Cloretos

Os cloretos alteram o tempo de presa do cimento, a velocidade do endurecimento e no betão armado promove a oxidação das armaduras sob a forma de ferrugem. Em termos de limites do teor em cloretos no cimento, segundo a NP EN 197-1 deverá ser inferior a 0,1% da massa de cimento [8].

Resíduo insolúvel

O resíduo insolúvel é a parte do cimento que não é solúvel a quente e em ácido clorídrico. Dos componentes das matérias-primas, apenas o calcário é dissolvido no ácido clorídrico. Todavia, depois da obtenção do cimento, os restantes compostos combinados são solúveis no ácido. Se a combinação das matérias-primas fosse perfeita, todo o clínquer seria solúvel no ácido e, de facto, em cimentos bem cozidos, a percentagem de resíduo insolúvel não excede 1% [12].

Nas normas em vigor em Portugal, o resíduo insolúvel é limitado a 5% para os cimentos CEMI e CEMIII, segundo a norma NP EN 197-1. Para cimentos dos outros tipos, a regulamentação não impõe valores limites [8].

2.5 Fosfogesso

O termo fosfogesso é frequentemente referenciado na literatura técnica como subprodutos de gesso, gesso químico, resíduo de gesso, gesso agrícola e gesso sintético. A maior parte do fosfogesso não tem aplicação, tornando-se cada vez maiores os custos de implantação e de manutenção dos seus depósitos e os problemas de espaço físico para a sua armazenagem [24].

Em todo o mundo são produzidas mais de 180 milhões de toneladas de fosfogesso por ano, numa proporção de 4 a 6 vezes maior que a do ácido fosfórico, sendo por isso considerado um grande passivo ambiental para as empresas produtoras de fertilizantes. Para minimizar estes problemas, têm sido realizados vários estudos científicos com o objectivo de desenvolver técnicas que consideram o uso potencial dos fosfogesso em diversos sectores químico, agrícola, da construção civil e cimenteiro [24 - 26].

2.5.1 Origem do fosfogesso

O fosfogesso é um resíduo sólido resultante do processo de fabricação de ácido fosfórico, principal componente na fabricação de adubos agrícolas fosfatados e de detergentes químicos. O ácido fosfórico tem origem na rocha fosfatada [24 - 26]. O processo de produção do ácido fosfórico por via húmida é realizado através do ataque da rocha fosfatada com ácido sulfúrico concentrado, a uma temperatura de aproximadamente 70°C, conforme apresenta o diagrama da figura 2.16 [26].

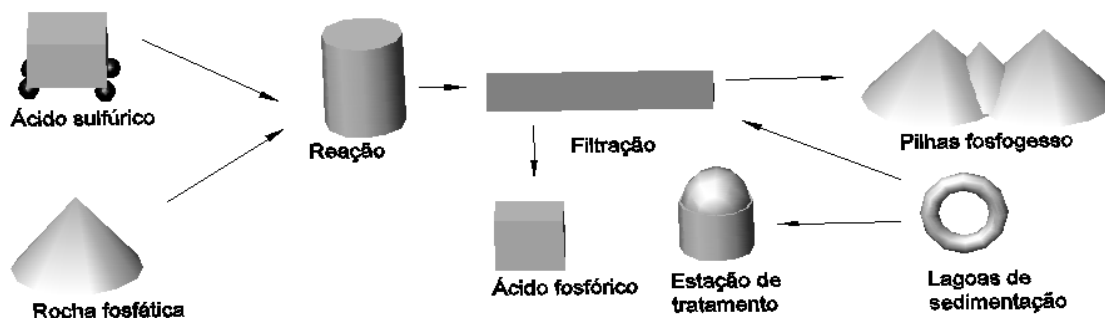
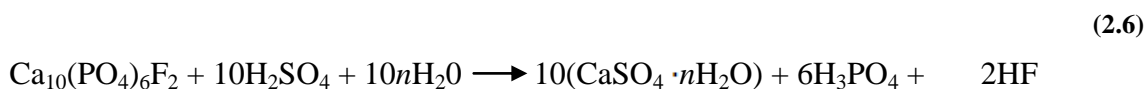


Figura 2.16 - Processo de produção de P_2O_5 e geração do resíduo fosfogesso [26]

O processo de formação do fosfogesso é descrito pela seguinte equação [25]:



(Apatite + Ácido sulfúrico + Água \longrightarrow Fosfogesso + Ácido fosfórico + Ácido fluorídrico)

Quimicamente, a fórmula do fosfogesso é idêntica à do gesso natural ($CaSO_4 \cdot nH_2O$). O coeficiente n indica as modificações do processo húmido de produção do fosfogesso e pode assumir três valores distintos $n = 2$ para fosfogesso di-hidratado, $n = 1/2$ para fosfogesso hemi-hidratado e $n = 0$ para anidrido [25].

2.5.2 Propriedades

2.5.2.1 Características químicas

A composição química do fosfogesso depende da natureza da rocha fosfatada e das operações de fabrico do ácido fosfórico e conseqüentemente, a concentração de cada elemento ou composto químico deste resíduo varia de uma indústria para a outra [24].

A concentração de sulfato de cálcio no fosfogesso varia de 80% a 90% e a percentagem restante diz respeito às impurezas. A associação de compostos CaO e SO_3 , predominantes na composição química do fosfogesso, forma o sulfato de cálcio ($CaSO_4$). As impurezas mais comuns encontradas no fosfogesso são a sílica, geralmente na forma de quartzo, alguns fragmentos não-reactivos de rocha fosfatada e alguns elementos poluentes como arsénio, bário, cádmio, crómio, chumbo, mercúrio, selénio e prata, também conhecido por metais pesados, que a partir de determinadas concentrações se tornam poluentes, oferecendo riscos de contaminação do solo ou de nascentes de água que estejam próximos dos depósitos de fosfogesso. Este resíduo pode ainda apresentar na sua constituição elementos radioactivos como o rádio e o urânio [24 - 26].

2.5.2.2 Características físicas

Alguns autores defendem que a granulometria do fosfogesso depende do processo de fabrico do ácido fosfórico, da natureza mineralógica da rocha fosfatada e do tempo de lixiviação do fosfogesso em depósito. Este resíduo, no seu estado natural, possui uma granulometria variada com grande percentagem de partículas finas, cuja maior parte dos seus diâmetros se encontram entre 0,02 e 0,05mm [25, 26].

O fosfogesso apresenta ainda uma humidade natural que varia de 8-18% dependendo da profundidade a que é retirado e uma massa volúmica que pode variar dos 2,35 aos 2,53g/cm³ [25, 26].

2.5.2.3 Comportamento térmico

Quando aquecido, o fosfogesso apresenta várias reacções, tal como se demonstra pelos resultados de análise diferencial térmica (DTA) e termogravimétrica (TG) apresentados na figura 2.17

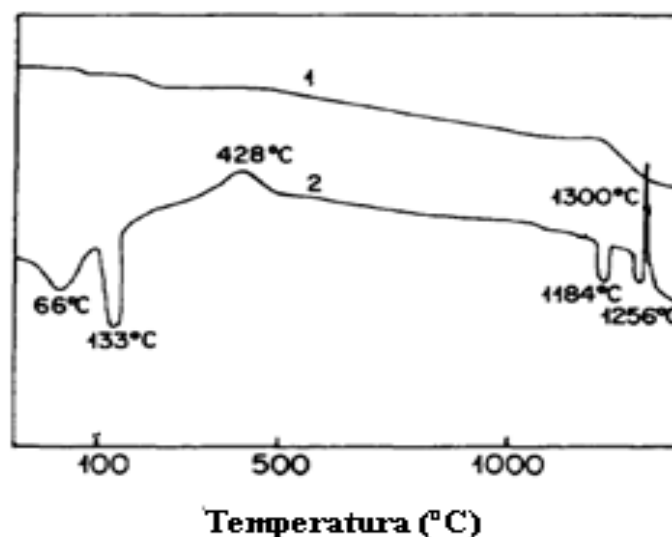
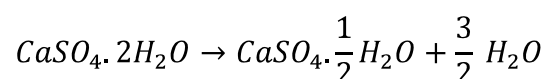


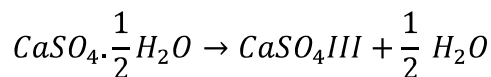
Figura 2.17 – Resultados de uma análise térmica do FG: (1) Curva TG; (2) Curva DTA [27]

A curva (2) mostra vários picos: os dois primeiros picos são endotérmicos, ocorrendo o primeiro até os 100°C com um máximo a 66°C, e o segundo ocorre até 250°C com um máximo a 133°C. Os valores a que aparecem estes picos, dependem da origem do resíduo, e são atribuídos às temperaturas a que ocorre a desidratação dos fosfogesso a anidrite III, segundo as reacções [27]:

(2.7)

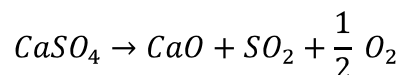


(2.8)



O terceiro pico é exotérmico e ocorre por volta dos 428°C resultando da transição de anidrite III, solúvel, para anidrite II insolúvel. Outro pico endotérmico surge aos cerca de 1184°C e corresponde à decomposição de anidrite II em anidrite I. O último pico observado é endotérmico, ocorrendo por volta dos 1250°C, sendo indicativo da decomposição das primeiras moléculas de CaSO₄ em CaO e SO₂ segundo a reacção [27]:

(2.9)



Na curva TG (1) observa-se uma perda de massa de cerca de 25,4% com as seguintes de massa perdas parciais [27]:

- A primeira, a 66°C, é devido à eliminação da humidade.
- A segunda, a 133°C, corresponde à eliminação da água de cristalização.
- A terceira, começando por volta de 500°C, é indicativa da perda de CO₂.
- E a quarta, começando lentamente a 1184°C, é devido à decomposição de CaSO₄ em CaO, SO₂ e O₂.

2.5.3 Aplicações

A valorização do fosfogesso tem como objectivo reduzir o impacto e os custos associados aos seus depósitos para a indústria que o gera e ainda baixar a temperatura de mineralização do clínquer [24].

Quadro 2.8 - Aplicações do fosfogesso

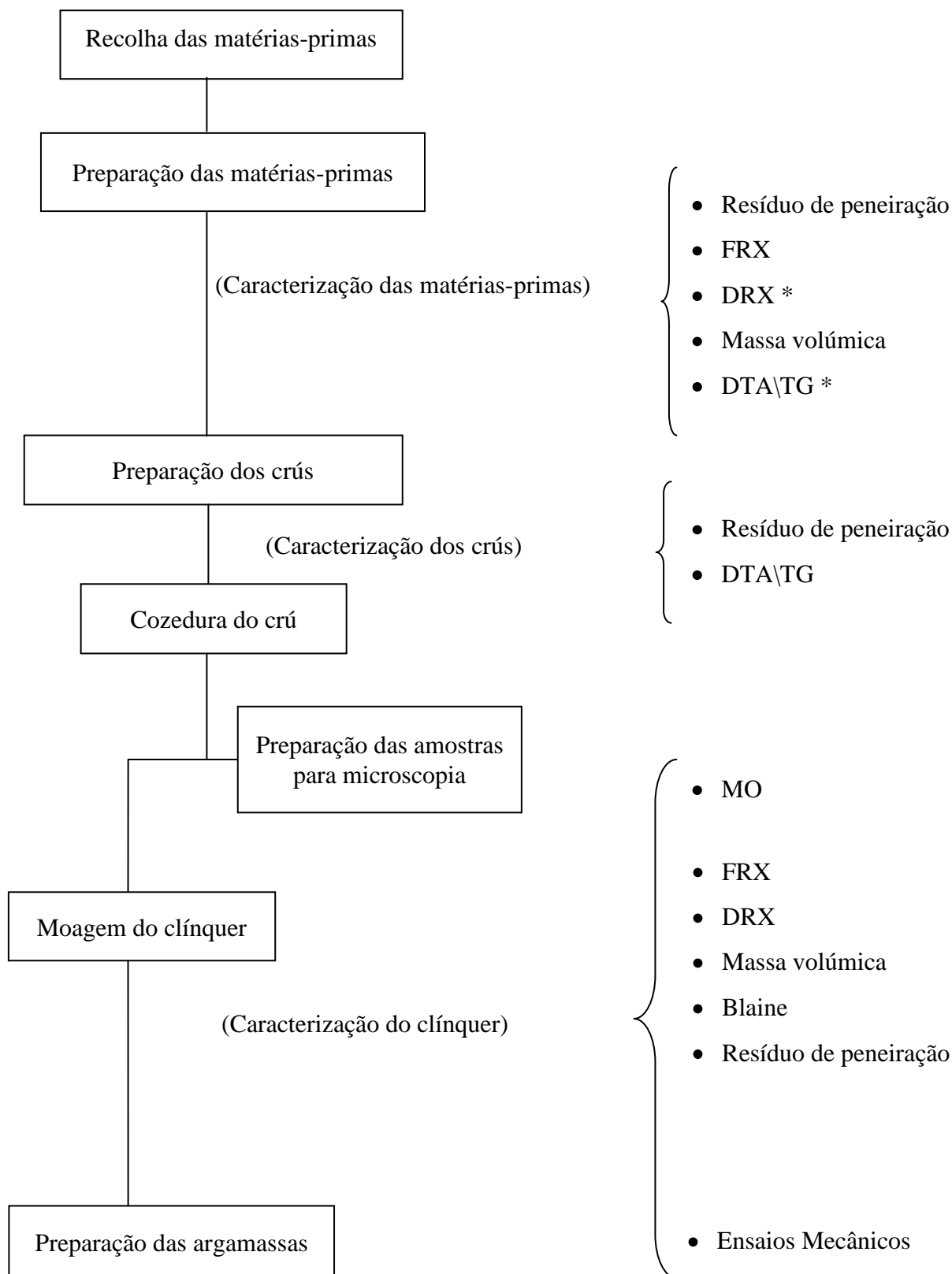
Industria	Aplicação
Química	Produção de ácido sulfúrico Produção de sulfato de amónio
Agrícola	Fonte de nutrientes para plantas Condicionador e melhorador de solos sódicos e solos argilosos Aumentar a porosidade e, por consequência o grau de percolação da água em solos argilosos consolidados, facilitando a irrigação
Construção civil	Fabricação de agregados para betão Substituto do gesso na fabricação de revestimentos Base e sub-base de pavimentos urbanos e rodoviários
Cimenteira	Substituto do gesso usado na mistura do clínquer para dar o cimento

Em 2005, em termos de aplicação de fosfogesso como matéria-prima na produção de clínquer de cimento Portland, foram realizados estudos que mostraram que o fosfogesso permite uma clínquerização completa, a baixa temperatura (1220°C), distinguindo-se dos mineralizadores normais, pelo seu efeito catalisador na descarbonatação e no processo de cozedura do cru [11]. A adição de 10% deste resíduo diminui o teor de cal livre no clínquer em 0,4% para uma temperatura de queima de 1200°C. Os resultados devem-se à composição mineralógica deste subproduto constituído por gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e fluorsilicato de sódio (Na_2SiF_6) [11].

As análises morfológicas e estruturais dos clínquer, produzidos nas condições acima referidas, revelaram que o fosfogesso preserva, a cristalinidade dos silicatos a baixa temperatura (1200°C), que normalmente é adquirida a altas temperaturas ($> 1450^\circ\text{C}$) [11]. Estes clínqueres são caracterizados pelo elevado calor de hidratação e uma boa resistência mecânica aos 28 dias, apesar de apresentarem valores baixos em idades menores.

3. Procedimento experimental

O desenvolvimento experimental neste trabalho é extenso, e para ser mais fácil a sua visualização encontra-se esquematizado na figura 3.1.



(* - técnica de caracterização aplicada apenas para o fosfogesso)

Figura 3.1: Esquematização do procedimento experimental

3.1 Recolha das matérias-primas

As matérias-primas necessárias para a realização deste trabalho são o calcário, a marga, a areia, a granalha e o fosfogesso.

O calcário e a marga são as principais matérias-primas do cimento e provêm das pedreiras da SECIL.



Figura 3.2 - Calcário (esquerda) e marga (direita) das pedreiras da SECIL

A areia e granalha são as matérias-primas correctoras utilizadas na preparação do crú. A areia provem de areeiros e a granalha provem da decapagem de navios na SETNAVE.



Figura 3.3 - Areia (esquerda) e granalha (direita)

O fosfogesso é um resíduo proveniente produção de adubos.



Figura 3.4 - Fosfogesso moído

Foram recolhidos, cerca de 30kg de cada uma das matérias-primas, para baldes de plásticos devidamente identificados. A recolha foi feita com o auxílio de uma pá, de diversos locais da pilha de armazenagem, para que se pudesse ter uma amostra representativa de cada matéria-prima.

3.2 Preparação das matérias-primas

As amostras recolhidas foram moídas num moinho de bolas metálico, com uma capacidade de 8 kg, contendo bolas metálicas de 80, 40 e 15 mm. A moagem das matérias-primas foi realizada até se atingir um resíduo de 13% a 90 μm , segundo o procedimento descrito no Anexo F.



Figura 3.5 - Moinho de bolas do laboratório da SECIL-Outão

Depois de moídas, as matérias-primas, foram armazenadas em baldes plásticos devidamente identificados com o nome do material, a percentagem de resíduo e o tempo de moagem. Todas as matérias-primas foram submetidas a análises químicas, e foi determinada a sua massa volúmica. Apenas o fosfogesso foi submetido a análise mineralógica e térmica, por se tratar de um resíduo e por serem desconhecidas tanto a sua constituição, como o seu comportamento quando sujeito a aquecimento.

3.3 Preparação do crú

Para preparar os diferentes crús, com 0, 2, 5 e 10% em massa de fosfogesso, recorreu-se a uma folha de cálculo. Nesta foram introduzidas as percentagens dos principais óxidos de cada matéria-prima, com o objectivo de encontrar as percentagens ideais de marga, areia, granalha e fosfogesso, para que se alcancem valores de factor de saturação em cal (LSF), módulo fundente (ALM) e módulo silicioso (SIM), próximos dos valores estabelecidos pela empresa.



Figura 3.6 - Pesagem de fosfogesso

As matérias-primas foram então pesadas, de acordo com as percentagens encontradas, numa balança OHAUS com 0,01g de precisão, misturadas e homogeneizadas, num homogeneizador horizontal de rolos, CAT RM.

Os diferentes crús obtidos foram submetidos a análises térmicas, determinada a sua massa volúmica e o resíduo a 90 μ m.

3.4 Cozedura do crú

Um dos principais objectivos deste trabalho é saber se a presença de fosfogesso no crú diminui a temperatura de clinquerização. Para tal, preparou-se clínquer com diferentes temperaturas máximas. Separaram-se os crús em dois conjuntos:

- Conjunto A – constituído por quatro crús diferentes, com 0, 2, 5 e 10% de fosfogesso. Estes foram submetidos a um tratamento térmico, com velocidade de aquecimento de 30°C/min até uma temperatura máxima de 1500°C, sem tempo de permanência à temperatura máxima.
- Conjunto B – constituído por quatro crús com as mesmas composições que o conjuntos anterior, submetidos a um tratamento térmico, com velocidade de aquecimento de 30°C/min mas, aquecidos até uma temperatura máxima de 1350°C, onde permaneceram durante 20 minutos.

Ambos os conjuntos foram cozidos em cadinhos de alumina, com 99% de pureza, e capacidade de 100ml. Foi utilizado um cadinho para cada uma das percentagens de fosfogesso, e a cozedura foi feita num forno eléctrico tubular segundo o procedimento descrito no Anexo G.

3.5 Preparação das amostras de clínquer para caracterização

3.5.1 Análise microestrutural

A microscopia óptica constitui uma técnica fundamental para o estudo das microestruturas do clínquer, evidenciando características intrínsecas ao processo de clinquerização. Este método é de longe o método mais importante e simplista para a previsão das propriedades do clínquer e para a monitorização das condições operatórias no processo de cozedura no forno [13,14].

A observação microestrutural do clínquer por luz reflectida pode ser dividida em dois campos [13]:

- Qualitativo - referente à formação, natureza e distribuição dos constituintes
- Quantitativo - relativo às medições por análise modal dos compostos

As observações microestruturais possibilitam considerações sobre a deficiência na moagem da mistura crúa, o tempo e temperatura de clínquerização e as condições arrefecimento [13].

Para cada uma das composições de clínquer retirou-se uma amostra para observação ao microscópio óptico. Cada uma das amostra foi colocada num molde de plástico, identificado com a composição do clínquer (em termos de fosfogesso) e a temperatura a que foi cozido, tendo sido impregnada numa mistura de 15ml de *Epofix Resin* e 2ml de *Epofix Hardner*, ambos da *Struers*, que foi deixada a endurecer durante 24 horas. A preparação foi realizada segundo o procedimento descrito no Anexo H. Depois de o conjunto ser retirado do molde, cortaram-se as bases, usando uma serra eléctrica *Struers Minitom*, a 250 rpm, obtendo-se uma base de resina plana e outra base com resina e clínquer, também plana.

As amostras foram polidas numa polideira (*Struers Planopol-V*), a 150 rpm, equipada com 3 pratos de 30 cm de diâmetro (um de ferro, um de borracha e outro magnético onde se colocam os panos), segundo o procedimento descrito no Anexo H. A polideira era ainda composta por uma mangueira de água, e um braço mecânico (*Struers PdM-Force*) cujo movimento de rotação se fazia no sentido oposto ao dos pratos, o qual de uma forma automática rodava as amostras de 90°, tendo a capacidade de polir quatro amostras de uma só vez.

O polimento das amostras dividiu-se em duas etapas o desbaste e o polimento. As operações da fase de desbaste estão esquematizadas no quadro 3.1 e as operações de polimento estão esquematizadas no quadro 3.2.

Quadro 3.1 - Resumo da etapa de desbaste

Prato	Agente abrasivo	Lubrificante	Rotação do prato	Duração da operação
Ferro	2 colheres de SiC 240 (Logitech)	Água	150 rpm	Até estar limpa
Borracha	1 colher de SiC 1000 (Logitech)			4/5 Minutos

Quadro 3.2 - Resumo da etapa de polimento

Pano	Agente Abrasivo	Lubrificante	Rotação do prato	Duração da operação
DP-Pan	DP-Spray 9 μ m	Lubrificante Azul	150 rpm	3/4 Minutos cada pano
DP-Pan	DP-Spray 6 μ m			
DP-Dur	DP-Spray 3 μ m			

Depois de polidas, as amostras foram atacadas, durante 3 segundos, com uma solução de ácido nítrico (1%) em etanol (nital).

As análises, por microscopia óptica de luz reflectida, foram realizadas num microscópio *Olympus BX60* e as fotomicrografias foram obtidas através de uma impressora (*Sony Color Video Printer Mavigraph*)

Todas as amostras foram observadas com ampliações de 50, 100, 200 e 500X. Desta observação por microscopia optica retiraram-se informações sobre a porosidade, a percentagem de alite e belite, a existência de fase intersticial, a existência de C₃A cristalizado, a existência de cal livre e a dimensão da alite e da belite.

3.5.2 Moagem do clínquer

A moagem do clínquer realizou-se num moinho de tambor (*Fritsch Pulverisette*) cujo recipiente de aço continha um disco e um anel do mesmo material, e que dispunha de controlo de velocidade de rotação e tempo de moagem. Todas as amostras foram moídas na velocidade 2.

Moeram-se 100g de clínquer de cada vez para garantir um blaine, ou seja, uma superfície específica, de cerca de 3800cm²/g.



Figura 3.7 - Clínquer por moer (à esquerda) e clínquer já moído (à direita)

Repetiram-se as moagens, até se perfazer a quantidade total de cada clínquer. Ao mudar para um clínquer de diferente composição, limpou-se o recipiente do moinho com álcool para evitar contaminações. O tempo de moagem variou consoante o conjunto a moer.

3.5.3 Preparação das argamassas

A preparação das argamassas foi realizada segundo a norma 196-1 [22], segundo o procedimento descrito no anexo I. Utilizou-se uma areia normalizada segundo CEN (Comité Europeu de Normalização), que é uma areia natural, siliciosa de grão arredondado com uma determinada curva granulométrica correspondente aos valores apresentados no quadro 3.3.

A argamassa foi obtida por mistura de 1 parte de clínquer, 3 partes de areia e meia de água (em massa). Neste trabalho utilizou-se o clínquer produzido, sem qualquer adição de gesso, visto que os valores de SO_3 eram suficiente para não ocorrer presa instantânea. A amassadura foi realizada mecanicamente numa amassadora (*Testing n°151, tipo 1,020*).

Quadro 3.3 - Granulometria da areia normalizada utilizada em argamassas, de acordo com *NP EN 196-1* [22]

Abertura do peneiro (mm)	Retidos acumulados (%)
2.00	0
1.60	7±5
1.00	33±5
0,50	67±5
0,16	87±5
0,08	99±5

Após a amassadura, dividiu-se a argamassa em 6 e colocou-se em moldes com três prismas (de 4 × 4 × 16 cm) para ser compactada em duas camadas, num compactadora (*Testing modelo E130*) na qual, por cada camada, o molde de três prismas cai de uma altura de 10 mm com a frequência de uma queda por segundo durante 1 minuto.

Depois de alisada a superfície, com uma régua metálica, identificou-se e tapou-se o molde com uma placa de vidro, figura 3.8.

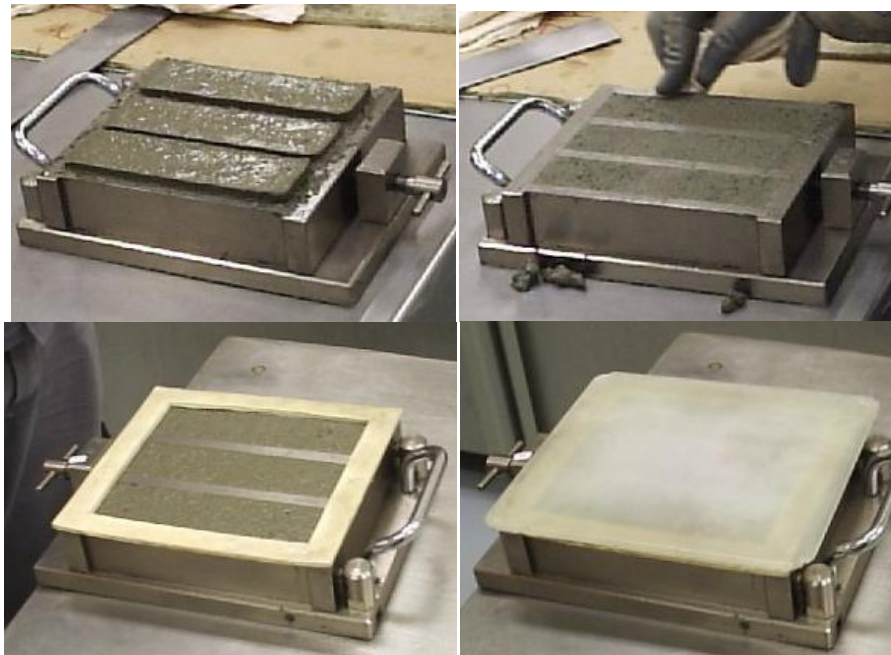


Figura 3.8 - Preparação do molde

Conservou-se o molde numa estufa (*Fitoclíma D 1200*), a uma temperatura de 20°C, e humidade relativa de 95%. Desmoldaram-se os prismas, 24 h após a moldagem. Identificaram-se os provetes com o número da amassadura e a idade a que vão ser testados. Conservaram-se os provetes em água a 20°C, de tal modo que a espessura de água sobre os provetes não fosse inferior a 5 mm. Retiraram-se então os provetes da água no máximo 15 minutos antes de serem ensaiados e cobertos com um pano húmido até ao momento do ensaio. No final, para cada clínquer obteve-se um provete para ensaiar a 2 dias e dois provetes para ensaiar a 28 dias.

3.5.4 Caracterização química, mineralógica e térmica

3.5.4.1 Caracterização química

Para a caracterização química as amostras de clínquer e as matérias-primas foram moídas, durante 10 segundos e juntamente com três pastilhas de resina, num moinho de tambor (*HERZOG*). Depois de moídas as amostras foram prensadas e introduzidas nos equipamentos correspondentes a cada uma das técnicas de caracterização.

O quadro 3.4 indica os ensaios de caracterização química realizados aos diferentes materiais.

Quadro 3.4 - Ensaio de caracterização química realizados aos diferentes materiais

Material	Ensaio realizado		
	FRX	DRX	Métodos clássicos
Matérias-primas	X	(apenas ao fosfogesso)	-
Clínquer	X	X	X

Análise química por fluorescência de raios-X

A fluorescência de raios-X permite identificar e quantificar elementos químicos, e tem como base o facto de os elementos químicos emitirem radiação característica quando sujeitos à excitação apropriada. Essa excitação é provocada pela incidência de radiação proveniente de uma ampola de raios-X. Um feixe primário emitido pelo tubo de raios-X irradia a amostra excitando cada elemento químico. Esta excitação provoca a emissão de linhas espectrais secundárias com comprimentos de onda característicos de cada elemento sendo a intensidade da linha proporcional à sua concentração [17, 24].

As análises químicas por fluorescência de raios-X, foram realizadas utilizando um espectrómetro de raios-X (*Panalytical Axios*).

Em termos de varrimento foram realizados 10 varrimentos em ângulos muito variáveis, dependendo dos elementos em análise. Quanto à intensidade de corrente e a diferença de potencial utilizadas, estas variam ao longo dos varrimentos, sendo aplicadas automaticamente pelos equipamentos. Realizaram-se análises químicas por FRX a todas as matérias-primas e a todas as composições de clínquer.

Métodos clássicos de caracterização química

Alguns parâmetros químicos, tais como a perda ao fogo (PF), o resíduo insolúvel (RI) e a cal livre, foram determinados por métodos clássicos segundo o procedimento indicado no Anexo J.

Análise mineralógica por DRX

A quantificação de fases a partir da difracção de raio-X apoia-se nas intensidades dos picos do difractograma, as quais, além de revelarem uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase componente, reflectem a proporção das fases na amostra. O inconveniente da técnica, para materiais cristalinos multifasicos, deve-se à sobreposição de reflexões dos componentes, misturando as informações contidas na intensidade e dificultando interpretação dos resultados da análise. Sendo o clínquer Portland constituído por vários componentes com composição química similar, o seu difractograma apresenta sobreposição de picos difractados [14].

Método de Rietveld

Ao contrário dos outros métodos baseados na integração da intensidade de picos característicos de fases, o método desenvolvido por Hugo Rietveld baseia-se na simulação de todo o difractograma. Para poder aplicar este método é necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação e possuir dados difractométricos de boa qualidade [14].

Todas as análises mineralógicas foram realizadas num difractómetro de raios-X (*Brucker D4*) com radiação $\text{CuK}\alpha$, um varrimento 2θ entre 5° e 65° e um tempo varrimento de 5 minutos.

Os difractogramas foram analisados com um software adequado (*Plus XRD Commander*), que identifica as fases presentes por comparação do espectro obtido com espectros existentes na biblioteca do software e quantifica os resultados utilizando um outro software (TOPAS).

3.5.4.2 Caracterização térmica

As análises térmicas têm por base o comportamento característico de cada sólido ao ser submetido a uma elevação de temperatura. [28].

Para o estudo de cimentos, os tipos de análises térmicas mais adequados são essencialmente duas técnicas, a análise termogravimétrica (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) [26, 28].

A TG baseia-se no estudo da variação da massa da amostra em função do tempo ou da temperatura de aquecimento. A perda de massa da amostra pode-se dar devido à remoção de substâncias adsorvidas, à libertação de grupos hidroxilos ou de substâncias voláteis devido a reacções de decomposição por efeito da temperatura. O ganho de massa, que eventualmente

se pode observar, é atribuído a um processo de oxidação. Com base nos resultados obtidos nesta análise, pode ser detectada a presença de algumas fases do clínquer bem como o teor de CO₂ [26, 28].

Por DTA, são efectuadas medições da diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte, tomada como referência, quando ambas são submetidas a um mesmo ciclo de aquecimento. As mudanças de temperatura da amostra são geradas por reacções endotérmicas ou exotérmicas em função das mudanças de fase, das reacções de desidratação, de decomposição, de oxidação e de outras reacções químicas, que ocorram na amostra [26].

As amostras para a análise térmica foram colocadas em cadinhos de alumina, com 100% de pureza, tendo sido os ensaios de TG e DTA realizados num equipamento *Setaram TG-DTA 92-16*, com sensibilidade de 0,025μV para DTA e 0,25% para TG, numa atmosfera com argón. A referência utilizada foi a alumina calcinada.

De todas as matérias-primas, apenas o fosfogesso foi caracterizado termicamente com um aquecimento até 1400°C a uma velocidade de 20°C/min. Os crús produzidos também foram sujeitos a este tipo de análise, em condições de aquecimentos idênticas.

3.5.4.3 Caracterização física

No quadro 3.5 encontra-se um resumo dos ensaios de caracterização física realizados às matérias-primas, crús e clínquer.

Quadro 3.5 - Ensaio de caracterização física realizados aos materiais utilizados

Material	Ensaio realizado		
	Massa Volúmica	Resíduo	Blaine
Matérias-primas	X	X	
Crús	X	X	
Clínquer	X	X	X

Massa volúmica

Para a determinação da massa volúmica dos materiais, utilizou-se o método da picnometria de hélio, que consiste na determinação da densidade real do material, com a amostra em estado de pó, considerando assim os poros abertos existentes nas partículas do material. O aparelho utilizado neste caso foi o *Micromeritics Accupyc 1330*.



Figura 3.9 - Picnómetro de hélio *Micromeritics AccuPyc 1330*

O ensaio consistiu em preencher o copo do picnómetro até cerca de 2/3 do seu volume total, pesar a quantidade introduzida, colocar o copo no picnómetro, fechar a tampa, efectuar a gravação da massa medida e por fim accionar o picnómetro, que procede automaticamente com o ensaio.

Resíduo de peneiração

O controlo deste parâmetro foi efectuado segundo a norma NP EN 196-6 [20], cujo procedimento se encontra no anexo F

Método de Blaine

O blaine, tal como o parâmetro anterior, também foram realizados segundo a norma NP EN 196-6 [20], cujo procedimento se encontra descrito no anexo K. Este parâmetro quantitativamente indica a granulometria do cimento em termos de superfície mássica observando o tempo que demora uma dada quantidade de ar a atravessar uma camada compactada de cimento com dimensões e porosidade especificadas. O tempo, t , que o ar demora a atravessar a referida camada no permeabilímetro de Blaine é medido, e a superfície específica S , do cimento é dada por [6]:

(3.1)

$$S = K\sqrt{t}$$

K – constante que depende do permeabilímetro

3.5.5 Caracterização mecânica

Os ensaios mecânicos foram realizados segundo a norma NP EN 196-1[22]. Para os ensaios mecânicos foi utilizada uma prensa (*Ibertest M63B4*) acoplada a um computador.

1. Resistência à flexão

Para determinar a resistência à flexão, aplicou-se o método de carga concentrada a meio vão. Colocou-se o provete na máquina de flexão, numa posição horizontal, tendo-se aplicado a carga vertical por meio de um cilindro de carga, aumentando-se uniformemente a carga, à velocidade de 50 N/s, até a rotura. Conservaram-se os meios-prismas num pano húmido até ao momento do ensaio à compressão.

Realizou-se um ensaio de resistência à flexão a 2 dias, para cada composição, e dois para 28 dias.

2. Resistência à compressão

Para determinar a resistência à compressão aplicou-se a carga sobre as faces laterais de moldagem. Cada meio-prisma resultante da flexão foi centrado lateralmente em relação aos pratos da máquina. Aplicou-se a carga uniformemente, à velocidade de 2400 N/s, até à rotura,

No total, realizaram-se dois ensaios de compressão para provetes de 2 dias e quatro ensaios para provetes de 28 dias.

4. Apresentação e discussão de resultados

4.1 Matérias-primas

4.1.1 Caracterização Química

Como já foi referido anteriormente, todas as matérias-primas usadas na produção do clínquer foram caracterizadas quimicamente, no entanto, esses resultados não serão apresentados neste relatório por necessidade de sigilo empresarial. Somente a caracterização do fosfogesso será apresentada seguidamente.

A composição química do fosfogesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) encontra-se apresentada no quadro 4.1.

Quadro 4.1 - Composição química do fosfogesso

Composição		Fosfogesso
Análise química por FRX	Na_2O	0,048
	MgO	0,021
	Al_2O_3	0,600
	SiO_2	4,880
	P_2O_5	1,116
	SO_3	40,179
	Cl	0,092
	K_2O	0,389
	CaO	31,028
	TiO_2	0,044
	F	1,237
	Fe_2O_3	0,25
	As	0,002
	Sr	0,072
	Y	0,015
	Zr	0,011
	Ba	0,032
Pb	0,005	
CO_2	1,240	
Métodos Clássicos	H_2O	18,740
	RI	10,65

RI – Resíduo insolúvel

A análise química do fosfogesso revelou que este é essencialmente constituído 89% por SO_3 , CaO e H_2O , contendo aproximadamente 5% de SiO_2 , e cerca de 1% de F e P_2O_5 , que têm um papel importante na mineralização do clínquer [11].

De forma a caracterizar mineralogicamente o fosfogesso, foi feito um estudo quantitativo por análise de DRX pelo método de Rietveld. O quadro 4.2 indica as fases e as respectivas quantidades.

Quadro 4.2 - Fases cristalinas presentes no fosfogesso

<i>Fase presente</i>	<i>Quantidade (%)</i>
Quartzo (SiO_2)	11,3
Gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	46,0
Bassanite Bezou ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)	36,4
Anidrite (CaSO_4)	0,2
Arcanite (K_2SO_4)	3,2
Orthoclase (KAlSi_3O_8)	1,8
Fluorite (CaF_2)	1,0

O fosfogesso, como é evidenciado no quadro 4.2, é essencialmente constituído por bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) e por gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que juntos perfazem cerca de 82% da sua constituição total. Dai o seu alto teor em CaO , SO_3 e água, verificado anteriormente pela análise química. O fosfogesso apresenta ainda na sua constituição cerca de 11% de sílica na forma de quartzo (SiO_2) e 3% de sulfato de potássio (K_2SO_4). Em menor quantidade estão presentes a orthoclase (KAlSi_3O_8), a fluorite (CaF_2) e a anidrite (CaSO_4).

4.1.2 Caracterização física

A caracterização física das matérias-primas incidiu na determinação do resíduo, a $90\mu\text{m}$, e na medição da massa volúmica. Procedeu-se de forma a obter um resíduo de 13% num peneiro de $90\mu\text{m}$, valor este estipulado pela empresa, de forma a assegurar a interacção das matérias-primas durante a cozedura. No quadro 4.3 encontram-se os valores de resíduo e o tempo de moagem das matérias-primas.

Como se pode verificar, o resíduo é um parâmetro difícil de controlar, dependendo essencialmente do tempo de moagem, da dureza e do tamanho inicial do material. Os materiais com menor percentagem de resíduo são a areia e a granalha, devido provavelmente a uma moagem demasiado prolongada, ou a um tamanho menor de partículas no material antes da moagem. Para compensar o baixo resíduo destas matérias-primas, a marga foi moída para um resíduo maior.

As matérias-primas foram ainda submetidas ao método de picnometria de hélio para proceder à determinação da massa volúmica. Como se pode verificar, pela análise do quadro 4.3, a granalha é a matéria-prima com maior massa volúmica, apresentando um valor de $3,43\text{g/cm}^3$, devido à sua constituição rica em ferro. O calcário e a marga apresentam a mesma massa volúmica, pois têm uma composição semelhante. No caso da areia, esta possui uma massa volúmica intermédia sendo o fosfogesso a matéria-prima com menor massa volúmica cujo valor é cerca de $2,51\text{g/cm}^3$.

Quadro 4.3 - Resíduo e massa volúmica das matérias-primas

Matéria-prima	Resíduo de 90 μm (%)	Massa volúmica (g/cm^3)
Calcário	11,15	2,59
Marga	30,0	2,60
Areia	1,25	2,57
Granalha	1,9	3,43
Fosfogesso	13,75	2,51

4.1.3 Caracterização Térmica

O fosfogesso foi submetido a uma análise térmica de forma a se conhecer o seu comportamento durante a cozedura. A figura 4.1 mostra os resultados obtidos por DTA/TG.

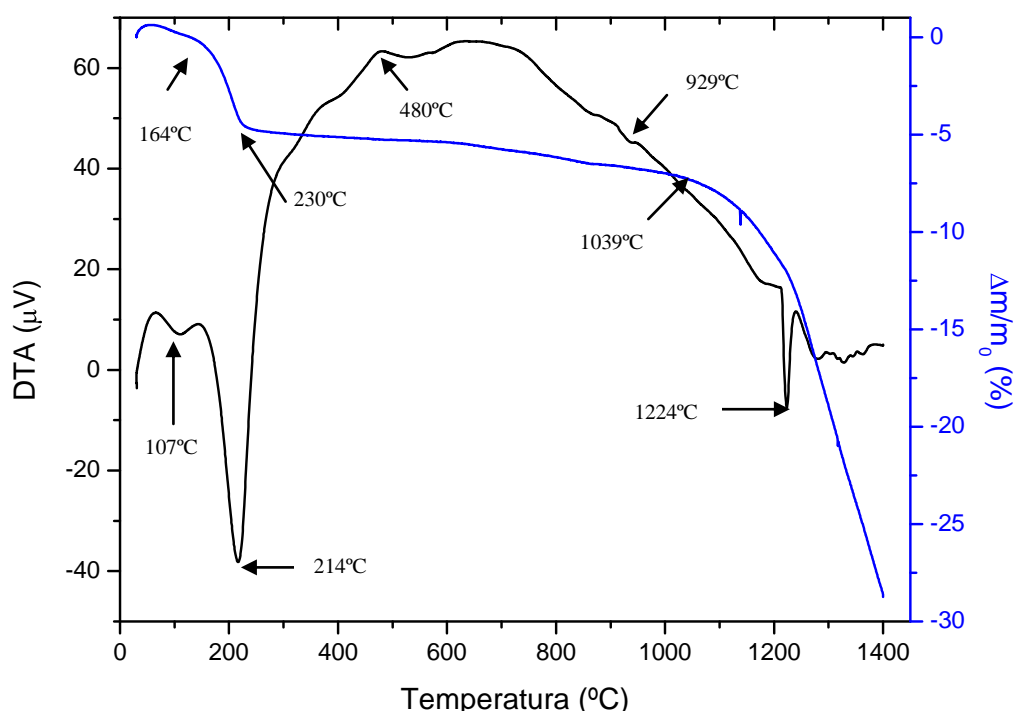


Figura 4.1 - Análise térmica DTA/TG do fosfogesso

Pela análise do perfil de TG (figura 4.1) elaborou-se o quadro 4.4, onde estão apresentadas os intervalos de temperatura e valores correspondentes às perdas de massas do fosfogesso durante o seu aquecimento

No total, o fosfogesso perdeu cerca de 28% de massa; no entanto ao analisar a figura 4.1 verifica-se que a perda de massa não está completa. Se o fosfogesso fosse sujeito a uma cozedura a uma temperatura superior a 1400°C, era provável que a perda de massa fosse mais elevada.

Quadro 4.4 - Perda de massa do fosfogesso durante o aquecimento

Temperatura (°C)	$\Delta m/m_0$ (%)	Fenómeno Térmico
0 - 164	1%	Eliminação da humidade do material
164 - 230	4%	Eliminação da água de cristalização
1039 - 1400	20%	Decomposição dos sulfatos

Pela análise do perfil da curva DTA da figura 4.1, construiu-se o quadro 4.5, onde se indicam as várias reacções que o fosfogesso sofre durante o aquecimento.

Quadro 4.5 - Reacções ocorridas durante o aquecimento

Temperatura (°C)	Reacção	Fenómeno Térmico
107	Reacção endotérmica	Perda de água por desidratação
214	Reacção endotérmica	Aparecimento da anidrite III
480	Reacção exotérmica	Transição de anidrite III solúvel para anidrite II insolúvel
929	Reacção endotérmica	Transição de anidrite II para Anidrite I
1224	Reacção endotérmica	Decomposição de CaSO_4 em CaO e SO_2

4.2 Crús

4.2.1 Preparação dos crús

No quadro 4.6 são apresentadas as quantidades de cada matéria-prima utilizada para a obtenção das diferentes composições dos crús sendo, CR0 o crú padrão, sem adição de fosfogesso e CR2, CR5 e CR10 crús com 2, 5 e 10 % de fosfogesso, respectivamente.

Quadro 4.6 - Constituição dos crús

	Crús	CR0	CR2	CR5	CR10
Matéria-prima (%)	Calcário	58,1	56,2	53,4	48,8
	Marga	31,9	32	32,1	32,3
	Areia	8,5	8,3	8	7,6
	Granalha	1,5	1,5	1,5	1,3
	Fosfogesso	0	2	5	10

Pela análise do quadro 4.6 verifica-se que à medida que aumenta a quantidade de fosfogesso, ocorre uma diminuição da quantidade das restantes matérias-primas, excepto no caso da marga, que aumenta ligeiramente. Este fenómeno deve-se ao facto do fosfogesso ser essencialmente constituído por CaO e poder substituir o CaO presente no calcário. Assim quando se adiciona 10% de fosfogesso observa-se uma diminuição de cerca de 10% de calcário, um ligeiro aumento de cerca de 0,4% de marga e uma diminuição de 0,9 e 0,2% de areia e granalha respectivamente.

Tendo em conta a composição e a quantidade de matéria-prima, os crús apresentam as seguintes percentagens de constituintes químicos considerados como mineralizadores:

Quadro 4.7 - Composição química dos crús em função dos mineralizadores

Composição	Crús			
	CR0	CR2	CR5	CR10
K₂O	0,29	0,29	0,30	0,31
P₂O₅	0,02	0,05	0,08	0,13
F	0	0,02	0,06	0,12
SO₃	0,2	1,00	2,20	4,20

Pela análise do quadro 4.7, observa-se um acréscimo de K_2O , P_2O_5 , F e SO_3 , à medida que aumenta a percentagem de fosfogesso. Os constituintes químicos atrás referidos, tal como é citado na literatura [11], têm funções determinantes nas reacções de clinquerização: K_2O e F baixam a temperatura de fusão, P_2O_5 acelera as reacções de clinquerização e SO_3 actua como mineralizador efectivo [11]. Este último deve ser controlado, pois pode provocar incrustações na torre de ciclones. O aumento destes componentes no crú pode possibilitar uma melhoria nas condições de cozedura do clínquer.

4.2.2 Caracterização física

Para o crú determinou-se o resíduo e mediu-se a massa volúmica. Os resultados apresentam-se resumidos no quadro 4.8.

Quadro 4.8 - Resíduo e massa volúmica do crú

Fosfogesso no crú (%)	Resíduo de 90 μ m (%)	Massa volúmica (g/cm ³)
0	14	2,60
2	18	2,60
5	20	2,60
10	15	2,57

A ideia inicial era obter um crú com resíduo de 13% num peneiro de 90 μ m, mas como se pode observar no quadro, tal não foi possível.

Em relação à massa volúmica, verifica-se que à medida que se adiciona fosfogesso a massa volúmica do crú decresce havendo uma variação de 1,2%. Este decréscimo é demonstrado aplicando a lei das misturas:

(4.1)

$$\rho_{crú} = V_C\rho_C + V_M\rho_M + V_A\rho_A + V_G\rho_G + V_{FG}\rho_{FG}$$

Onde $\rho_{crú}$, ρ_C , ρ_M , ρ_A , ρ_G e ρ_{FG} são respectivamente as massas volúmicas do crú, do calcário, da marga, da areia, da granalha e do fosfogesso, e V_C , V_M , V_A , V_G e V_{FG} são respectivamente as fracções volumétricas dos mesmos compostos.

Assim, como o fosfogesso tem uma massa volúmica menor, à medida que se adicionou mais fosfogesso, a massa volúmica do crú diminuiu.

4.2.3 Caracterização térmica

Foram realizadas análises térmicas a todos os crús para estudar a influência do fosfogesso nas reacções ocorridas, durante a cozedura. Uma vez que todos os crús apresentam as mesmas reacções, definiu-se uma nomenclatura para identificar cada uma dessas reacções. Assim, para as reacções que envolvem perda de massa, usa-se PM1 como indicativo de uma reacção de eliminação da humidade, PM2 para uma reacção de remoção da água estrutural e PM3 para uma reacção de a descarbonatação. No gráfico de DTA é possível identificar cinco picos indicativos de cinco reacções importantes: os picos P1, P2 e P3 correspondem respectivamente a reacções endotérmicas provocadas pela evaporação de água livre (humidade), pela remoção da água estrutural ou água de combinação química e pelo processo de descarbonatação respectivamente; e os picos P4 e P5 que correspondem respectivamente a reacções exotérmicas indicativas do início de formação de C_2S e C_3S .

Os quadros 4.9 e 4.10 indicam os valores das temperaturas correspondentes a essas reacções. Os resultados de DTA/TG de onde foram retirados esses valores não apresentados nas figuras incluídas Anexo L.

Quadro 4.9 – Comportamento térmico por TG dos crus durante o aquecimento

Crú	Parâmetros	Reacções			PMT
		PM1	PM2	PM3	
CR0	Temperatura (°C)	177	748	961	34
	$\Delta m/m_0$ (%)	1	4	29	
CR2	Temperatura (°C)	165	755	965	33
	$\Delta m/m_0$ (%)	0,5	4,5	28	
CR5	Temperatura (°C)	172	739	960	32
	$\Delta m/m_0$ (%)	0,5	4	27	
CR10	Temperatura (°C)	170	759	956	31
	$\Delta m/m_0$ (%)	0,5	4	26	

Pela análise do quadro 4.9, verifica-se que, em termos de temperaturas a que as reacções ocorrem, não existem grandes variações a registar. No entanto verifica-se que a

adição de fosfogesso promove uma ligeira diminuição de perda de massa, que entre CR0 e CR10, é de 3%. Essa diminuição pode ser observada na figura 4.2.

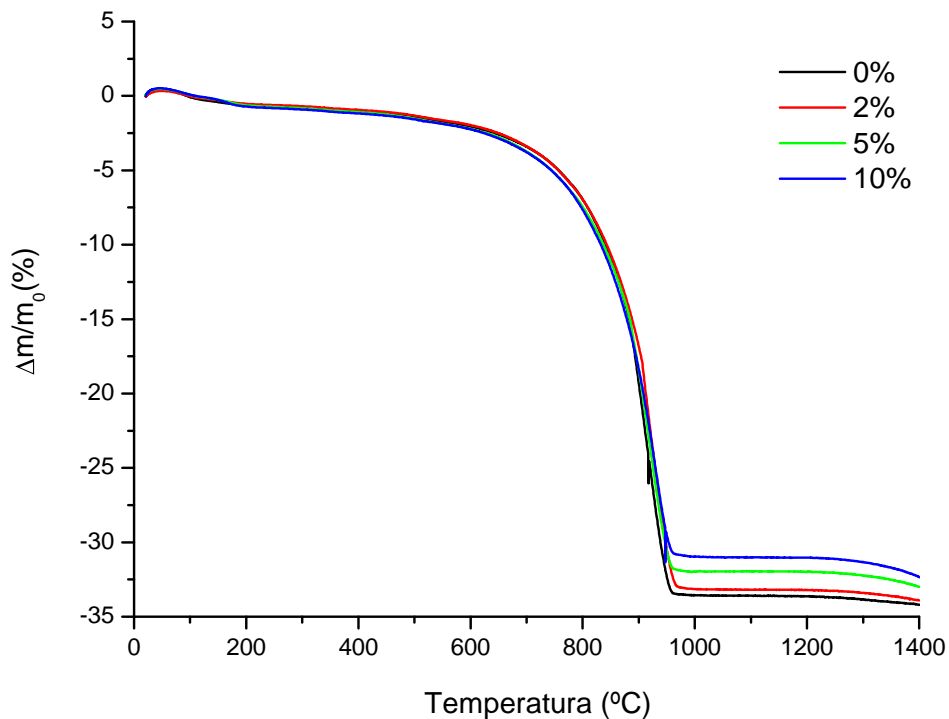


Figura 4.2 – Variação da perda de massa (avaliadas por TG) com a temperatura de aquecimento para as diferentes adições de fosfogesso

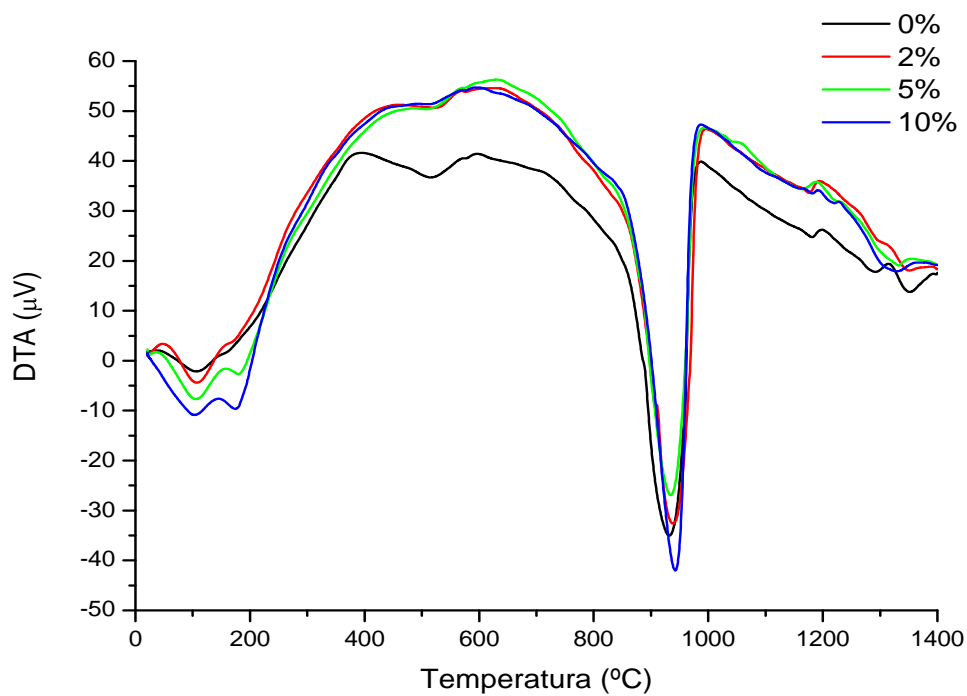


Figura 4.3 – Evolução das curvas de DTA com a temperatura de aquecimento para as diferentes adições de fosfogesso.

Analisando a figura 4.3, verifica-se que as curvas de DTA obtidas para os diferentes clínqueres são semelhantes, variando apenas na intensidade dos picos. A figura mostra ainda que com a adição de fosfogesso, os picos indicativos do início de formação dos silicatos tornam-se menos acentuados, sendo mais difícil a sua diferenciação.

Quadro 4.10 – Temperaturas dos picos de DTA para as adições de fosfogesso estudadas

Picos	Temperatura (°C)			
	CR0	CR2	CR5	CR10
P1	110	109	107	105
P2	520	522	519	514
P3	932	939	930	942
P4	1197	1194	1051	1193
P5	1315	1311	1186	1227

Pela análise do quadro 4.10 verifica-se que os picos P1 e P2, indicativos da perda da água adsorvida e estrutural, nos diferentes crus, não variam muito, o que indica que o fosfogesso não tem grande influência no comportamento do crú a baixas temperaturas.

Quanto a P3, pico endotérmico indicativo da temperatura de reacção de descarbonatação, verifica-se que para CR2 e CR10 ocorre a uma temperatura mais alta (aproximadamente 940°C) do que para CR0, em que ocorre a cerca de 932°C. Por sua vez, CR5 apresenta um pico de descarbonatação a uma temperatura mais baixa, por volta dos 930°C.

Os picos considerados de maior importância são P4 e P5, pois indicam o início da formação de C_2S e C_3S respectivamente. Para estes picos verifica-se que a adição de fosfogesso provoca uma diminuição da temperatura a que ocorrem. Em CR5, essa diminuição é mais significativa, verificando-se um decréscimo de cerca de 140°C no pico P4 e, de 130°C no pico P5. A diminuição da temperatura também é significativa no pico P5 observado em CR10, onde se verifica um decréscimo de 90°C.

4.3 Clínquer

4.3.1 Produção de clínquer

O clínquer foi obtido através de dois tratamentos térmicos diferentes, em que se fizeram variar a temperatura máxima de cozedura e o tempo de permanência a essa temperatura (patamar). O quadro 4.11 apresenta um resumo dos valores de perda de massa determinado para cada composição clínquer.

Quadro 4.11 - Perda de massa para os clínqueres com a temperatura de aquecimento e tempo de patamar

Fosfogeno no clínquer (%)	Temperatura (°C)	Tempo de permanência (minutos)	Perda de massa (%)
0	1500	0	34
2			34
5			33
10			32
0	1350	20	35
2			34
5			34
10			33

Pela análise do quadro anterior, pode verificar-se que ambos os clínqueres padrão (com 0% de fosfogeno) apresentam os maiores valores para a perda de massa, sendo o valor mais elevado para o clínquer cozido a 1350°C (35%). Comparando estes valores com os referidos na literatura [19], os valores de perda de massa determinados estão dentro dos valores esperados, entre 30 e 35%. A perda de massa é sempre ligeiramente superior para clínqueres cozidos a 1350°C como se pode verificar na figura 4.4. Esta diferença de cerca de 1% entre a perda de massa a 1350°C e a 1500°C deve-se, possivelmente, ao facto de o crú ter estado 20 minutos a 1350°C possibilitando uma maior calcinação. Para uma dada temperatura de cozedura, nos crus com uma variação composicional de 0 para 10% de fosfogeno, ocorre sempre uma diminuição de perda de massa, isto é, quando mais fosfogeno existe no crú, menos massa se perde durante a cozedura. Para ambas as temperaturas estudadas, verifica-se que existe uma diminuição de 2% de perda de massa com a adição de 10% de fosfogeno ao clínquer padrão.

A figura 4.4 mostra ainda uma linha representativa da perda de massa verificada durante a análise de TG, por aquecimento até uma temperatura máxima de 1400°C, confirmando-se que a adição de fosfogeno, devido ao seu efeito mineralizador, provocou uma menor perda de massa.

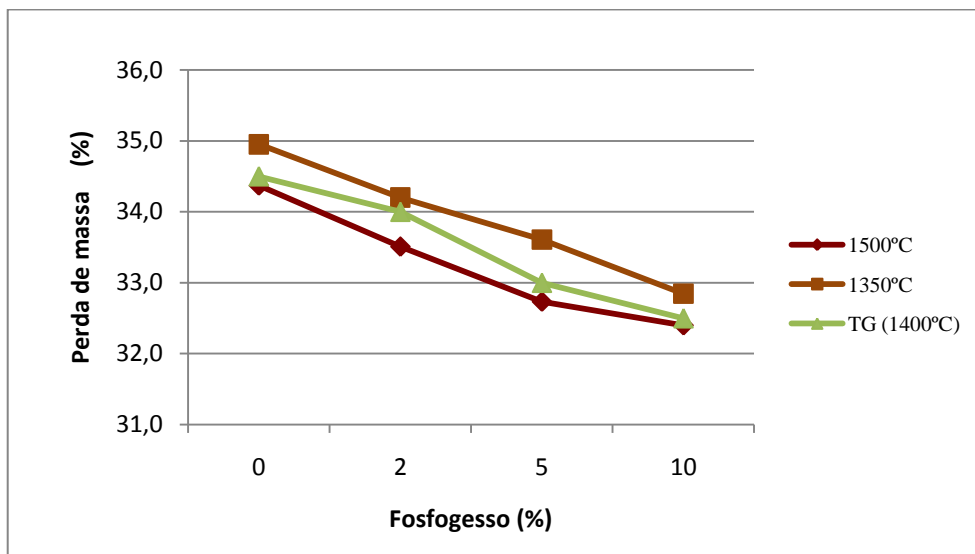


Figura 4.4 - Influência do fosfogesso na perda de massa durante a cozedura de clínquer a 1500 e 1350°C

Relacionando a perda de massa, com a percentagem de óxidos influentes na mineralização do clínquer tem-se:

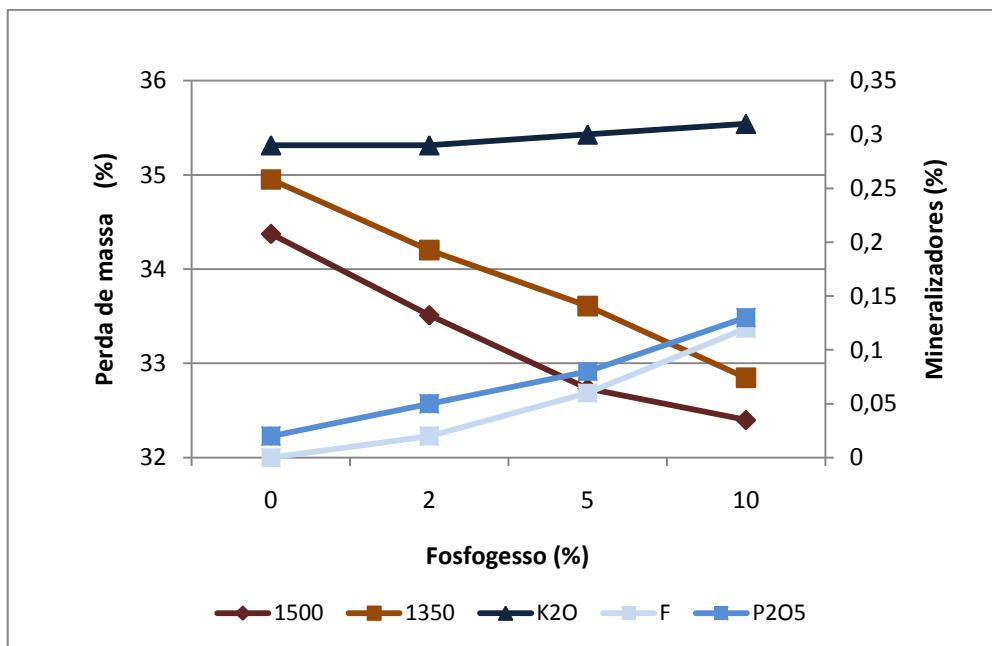


Figura 4.5 - Influencia dos mineralizadores na perda de massa de cada clínquer

Verifica-se, pela análise da figura 4.5, que com a adição de fosfogesso, a percentagem dos óxidos de potássio, fósforo e os fluoretos aumentam, o que faz com que ocorra menos perda de massa, pelo facto dos óxidos citados terem uma função mineralizadora na formação do clínquer.

4.3.2 Caracterização Química

Análise Química

O quadro 4.12 mostra os resultados das análises químicas realizadas aos clínques produzidos, onde C0 é o clínquer padrão (sem adição de fosfogesso) e C2, C5 e C10 são clínques com 2, 5 e 10% de fosfogesso respectivamente.

Quadro 4.12 - Caracterização química dos clínques

Composição		Clínques							
		1500°C				1350°C (t=20min)			
		C0	C2	C5	C10	C0	C2	C5	C10
Análise química por FRX	Na ₂ O	0,13	0,12	0,12	0,11	0,11	0,12	0,12	0,10
	MgO	1,16	1,17	1,15	1,15	1,21	1,13	1,10	1,08
	Al ₂ O ₃	4,58	4,92	5,00	4,09	3,89	3,78	3,88	3,85
	SiO ₂	19,39	18,99	18,13	17,99	19,58	18,95	18,93	18,36
	P ₂ O ₅	0,07	0,08	0,12	0,19	0,06	0,09	0,13	0,18
	SO ₃	1,78	3,25	5,31	8,20	1,87	3,40	4,99	8,05
	Cl	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	K ₂ O	0,34	0,38	0,38	0,38	0,40	0,39	0,48	0,37
	CaO	66,59	65,49	64,35	62,48	67,14	66,55	64,98	62,73
	TiO ₂	0,34	0,30	0,29	0,32	0,31	0,29	0,33	0,30
	Cr	0,02	0,03	-	0,02	0,02	0,02	-	-
	MnO	0,05	0,03	0,04	0,05	0,05	0,04	0,05	0,04
	Fe ₂ O ₃	4,77	4,50	4,50	4,26	4,60	4,52	4,54	4,29
	Cu	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04
	Zn	0,16	0,17	0,17	0,15	0,17	0,17	0,17	0,16
	As	-	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Sr	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04
Ba	0,03	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	
Pb	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	
CO ₂	0,44	0,40	0,26	0,44	0,42	0,39	0,22	0,30	
Métodos clássicos	PF	1,49	1,45	1,30	1,49	1,47	1,44	1,26	1,34
	RI	0,30	0,14	0,18	0,08	0,26	0,26	0,08	0,10
	Cal Livre	4,57	3,75	2,92	3,17	6,88	6,54	5,86	2,81

PF – Perda ao fogo; RI – Resíduo insolúvel

A análise química dos clínques produzidos revela que, em todos eles, o óxido presente em maior quantidade é CaO. No entanto, a quantidade deste óxido diminui à medida que a quantidade de fosfogesso aumenta. O mesmo acontece com a maioria dos óxidos presentes no clínquer. Os aumentos mais significativos registam-se em SO₃ e P₂O₅. Para 5 e 10% de fosfogesso os valores de SO₃ estão acima dos limites na norma *NP EN 197-1* [8].

Os valores de SO_3 verificados são superiores aos esperados, como verificado no quadro 4.7 (0,2 a 4,2) o que leva a crer que ocorreu alguma contaminação no material.

Outro parâmetro importante é o valor da cal livre, pois é indicativo do grau de cozedura do clínquer e do tipo de arrefecimento [5,7,14-16]. Em termos teóricos, a cal livre deveria situar entre os 2 e 3%. A cal livre determinada pelo método clássico mostra que, para a mesma temperatura, e à medida que se adiciona fosfogesso o crú, o clínquer resultante apresenta menos cal livre, o que indica que o fosfogesso promove a cozedura do clínquer [11, 5-16]. Comparando os dois tipos de tratamentos térmicos, verifica-se que para 1500°C , a cal livre é sempre menor do que para 1350°C , ou seja, a esta última temperatura o clínquer fica menos cozido. No entanto, para C10 cozido a 1350°C obteve-se um valor de cal livre semelhante ao obtido para o clínquer cozido a 1500°C . Assim, pode considerar-se que clínqueres contendo 10% de fosfogesso quando tratados termicamente a 1350°C , atingem o mesmo nível de cozedura que os clínqueres tratados a 1500°C , conseguindo-se assim uma diminuição de 150°C na temperatura de cozedura.

Comparando os resultados da análise química obtidos, para os clínqueres produzidos em laboratório, com os obtidos para um clínquer médio produzidos em fábrica, verifica-se que a percentagem de óxidos é ligeiramente inferior. No entanto, esta diferença é aceitável tendo em conta que se tratam de processos de cozedura distintos.

Quadro 4.13 - Comparação de resultados de análise química dos clínqueres produzidos em laboratório com os clínqueres produzidos na fábrica

Composição		Clínqueres								Clínquer médio da fábrica
		1500°C				1350°C (t=20°C)				
		C0	C2	C5	C10	C0	C2	C5	C10	
Análise química por FRX	MgO	1,16	1,17	1,15	1,15	1,21	1,13	1,10	1,08	1,46
	Al ₂ O ₃	4,58	4,92	5,00	4,09	3,89	3,78	3,88	3,85	4,88
	SiO ₂	19,39	18,99	18,13	17,99	19,58	18,95	18,93	18,36	21,24
	P ₂ O ₅	0,07	0,08	0,12	0,19	0,06	0,09	0,13	0,18	-
	SO ₃	1,78	3,25	5,31	8,20	1,87	3,40	4,99	8,05	0,79
	Cl	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
	K ₂ O	0,34	0,38	0,38	0,38	0,40	0,39	0,48	0,37	0,47
	CaO	66,59	65,49	64,35	62,48	67,14	66,55	64,98	62,73	67,85
	Fe ₂ O ₃	4,77	4,50	4,50	4,26	4,60	4,52	4,54	4,29	3,87
	CO ₂	0,44	0,40	0,26	0,44	0,42	0,39	0,22	0,30	
Métodos clássicos	PF	1,49	1,45	1,30	1,49	1,47	1,44	1,26	1,34	
	RI	0,30	0,14	0,18	0,08	0,26	0,26	0,08	0,10	
	Cal Livre	4,57	3,75	2,92	3,17	6,88	6,54	5,86	2,81	

PF – Perda ao fogo; RI – Resíduo insolúvel

Análise mineralógica por DRX

O quadro 4.14 mostra os resultados das análises mineralógicas realizadas aos clínqueres após moagem e respectiva homogeneização.

Quadro 4.14 - Caracterização mineralógica dos clínqueres

Fases	Clnqueres							
	1500°C				1350°C (t=20min)			
	C0	C2	C5	C10	C0	C2	C5	C10
C₃S monoclinico	52,3	48,2	40,3	27,9	43,9	38,8	33,2	27,7
C₂S beta	24,1	27,6	34,3	44,0	30,2	33,4	37,3	44,3
C₃A cubico	2,7	2,8	1,7	0,4	1,5	1,2	0,5	0,2
C₄AF colville	14,8	14,3	14,6	13,7	14,7	14,2	13,9	13,5
Cal livre	0,9	0,9	0,8	0,9	2,6	2,1	2,7	1,0
Periclase	0,2	0,2	0,3	0,4	0,0	0,2	0,3	0,4
Quartzo	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Arcanite K₂SO₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Gesso	0,0	0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Bassanite Bezou	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
Anidrite	0,2	0,8	3,2	7,1	0,2	1,1	3,5	6,9
Portlandite	3,5	2,4	1,0	1,7	4,4	4,7	2,8	2,1
C₂S Gamma	0,8	1,8	2,1	2,0	1,8	3,3	4,3	2,1
Fluorite	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Outros	0,5	1,0	1,5	1,9	0,7	1,0	1,5	1,7

Ao analisar ao quadro 4.14, verifica-se que para clínqueres com 0 e 2% de fosfogesso, existe maior quantidade de C₃S do que de C₂S-β. Para teores de 5 e 10% de fosfogesso, o papel inverte-se e passa a ser C₂S-β a fase maioritária, excepto para C5 cozido a 1500°C, que ainda apresenta C₃S como fase presente em maior quantidade. O quadro também mostra que com o aumento de fosfogesso gera-se menos C₃A e C₄AF, ou seja, menos fase intersticial.

A análise mineralógica revelou ainda a presença de portlandite e de C₂S-γ. A portlandite, num clínquer comum é inexistente, no entanto, todos os clínqueres produzidos apresentam esta fase na sua constituição. A portlandite (Ca(OH)₂) resulta da hidratação de CaO livre [4, 6]. A existência desta fase indica que os clínqueres se encontravam hidratados na altura da realização do DRX, provavelmente devido ao processo de moagem. Na moagem utilizada, os constituintes do moinho eram de aço e aqueciam com as moagens, aquecendo também o clínquer podendo promover a sua hidratação a posteriori.

No entanto, como não é comum o aparecimento da portlandite, Ca(OH)_2 , considera-se que inicialmente toda esta fase, estava presente como CaO . Assim somando os valores de cal livre com os de portlandite obtém-se os valores correspondentes à cal livre inicial, tal como se apresenta no quadro 4.15.

Quadro 4.15 - Cal livre inicial

Fases	Clínqueres							
	1500°C				1350°C (t = 20 min)			
	C0	C2	C5	C10	C0	C2	C5	C10
Cal livre	0,9	0,9	0,8	0,9	2,6	2,1	2,7	1,0
Portlandite	3,5	2,4	1,0	1,7	4,4	4,7	2,8	2,1
Cal livre inicial	4,4	3,3	1,8	2,6	7,0	6,8	5,5	3,1

Pode-se observar que, tal como foi verificado anteriormente pelo método clássico, à medida que a percentagem de fosfogesso aumenta, a qualidade de cal livre é menor, o que evidencia o efeito mineralizador deste resíduo. O teor em cal livre é sempre superior para um tratamento térmico a 1350°C do que para 1500°C, o que indica que a cozedura é menos eficaz a 1350°C.

Contudo, os valores de cal livre obtidos para temperaturas de cozedura de 1350°C podem ser melhorados se o tempo de permanência a essa temperatura for maior do que 20 min.

4.3.3 Caracterização física

Para os clínqueres determinou-se o resíduo e o blaine, e os resultados apresentam-se resumidos no quadro 4.16.

A determinação do blaine foi o método escolhido para controlar a moagem do material, visto que a determinação do resíduo implicava a perda de material.

As moagens foram efectuadas para garantir uma superfície específica de $3800\text{cm}^2/\text{g}$, e como se pode verificar pelo quadro 4.16, os valores obtidos não se encontram muito longe do planeado. A análise dos valores apresentados neste quadro, permite também verificar que os clínqueres cozidos a 1500°C, foram moídos durante mais 0,5 minutos que os clínqueres cozidos a 1350°C, o que pode indicar que a cozedura a uma temperatura menor origina clínqueres menos duros.

Quadro 4.16 - Caracterização física dos clínques

Temperatura (°C)	Fosfogesso (%)	Tempo de moagem (minutos)	Blaine (cm ² /g)	Resíduo de 45 µm (%)	Massa volúmica (g/cm ³)
1500	0	5	3817	20,3	3,03
	2	5	3807	17,5	3,01
	5	5	3786	18,1	3,02
	10	5	3909	25,2	3,02
1350 (t = 20 min)	0	4,5	3723	27,1	3,02
	2	4,5	3827	26,6	3,01
	5	4,5	3702	26,9	3,01
	10	4,5	3807	31,5	3,04

Dentro de cada tratamento térmico, não se nota qualquer tipo de influência da quantidade de fosfogesso na moagem dos clínques, uma vez que para um mesmo tipo de cozedura os diferentes clínques apresentam o mesmo tempo de moagem.

As variações verificadas para os valores de resíduo podem ser justificadas pelo tipo de moagem utilizado. A moagem com disco pode originar grãos subcompridos, que podem ficar na horizontal e não passar na malha do peneiro. O método ideal seria a moagem num moinho de bolas.

Ao analisar os valores apresentados no quadro 4.16, não se verifica nenhuma relação entre o tipo de tratamento térmico, nem a percentagem de fosfogesso, com a massa volúmica, ou seja, o fosfogesso não influencia a massa volúmica do cimento. Pode-se apenas dizer que, todos os valores são aproximadamente de 3,0 g/cm³, o que está ligeiramente abaixo de 3,12 g/cm³, valor característico para os cimentos. Segundo a literatura [4,12], o facto de a massa volúmica ser menor que a prevista pode indicar que o clínquer se encontra parcialmente hidratado, adulterado ou mal cozido.

4.3.4 Caracterização mecânica

Foram realizados ensaios de resistência à flexão e à compressão a 2 e 28 dias para todos os clínques produzidos. Os resultados dos ensaios de resistência encontram-se resumidos no quadro 4.17.

Quadro 4.17 - Resistência mecânica

Temperatura (°C)	Fosfogesso (%)	Resistencia (MPa)			
		Flexão	Compressão	Flexão	Compressão
		2 dias		28 dias	
1500	0	2,8	13,8±0,00	7,0±0,21	48,1±0,62
	2	3,5	16,9±0,21	7,0±0,14	48,9±0,34
	5	4,5	22,3±0,07	7,9±0,35	55,1±0,62
	10	3,3	12,7±0,28	6,0±0,42	32,3±1,08
1350 (t = 20 min)	0	3,9	11,8±0,42	6,7±0,00	41,8±0,61
	2	2,9	14,1±0,14	6,6±0,35	44,1±0,86
	5	3,8	20,6±0,49	7,5±0,28	49,4±1,30
	10	2,3	11,5±0,42	6,5±0,21	42,5±0,83

Nos ensaios realizados a 2 dias pode-se verificar que, no caso da resistência à flexão, C0 apresenta um valor de 2,9 MPa para uma temperatura de 1500°C e de 3,9 MPa para 1350°C.

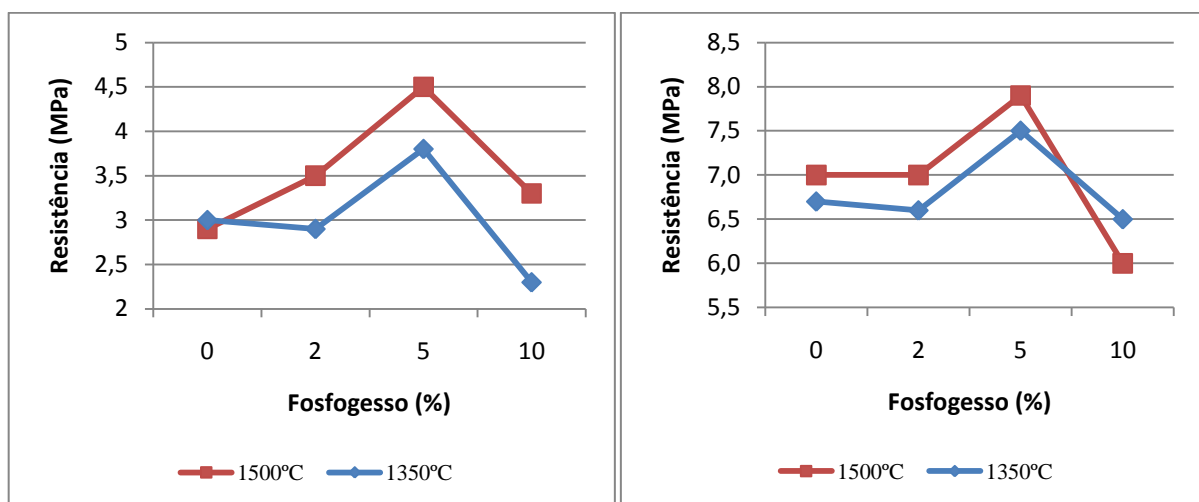


Figura 4.6 - Comparação das resistências à flexão a 2 dias (à esquerda) e a 28 dias (à direita) obtidas para 1500 e 1350°C em função da quantidade de fosfogesso

Como se pode verificar na figura 4.6, a resistência à flexão a 2 dias atinge um valor máximo para C5 sendo maior para 1500°C do que para 1350°C. Pode-se verificar também que, para C2 e C10, cozidos a 1350°C, o valor de resistência à flexão é menor que o do clínquer padrão. Nos restantes clínqueres a resistência é sempre maior.

Nos ensaios realizados a 28 dias a resistência à flexão para C0 cozido a 1500°C apresenta um valor de 7,0 MPa e de 6,7 MPa para 1350°C e atinge um valor máximo para C5, sendo maior para 1500°C do que para 1350°C. Pode-se verificar também que para C2 e C10, cozidos a 1350°C, o valor de resistência à flexão é menor que o de C0 tal como acontece para

a flexão a 2 dias. No entanto, aos 28 dias, o C10 cozido a 1350°C já apresenta uma resistência maior do que o C10 cozido a 1500°C. Nos restantes clínquer a resistência é sempre maior quando cozidos à temperatura mais elevada.

A figura 4.7 mostra os resultados obtidos para os ensaios de resistência à compressão a 2 e 28 dias.

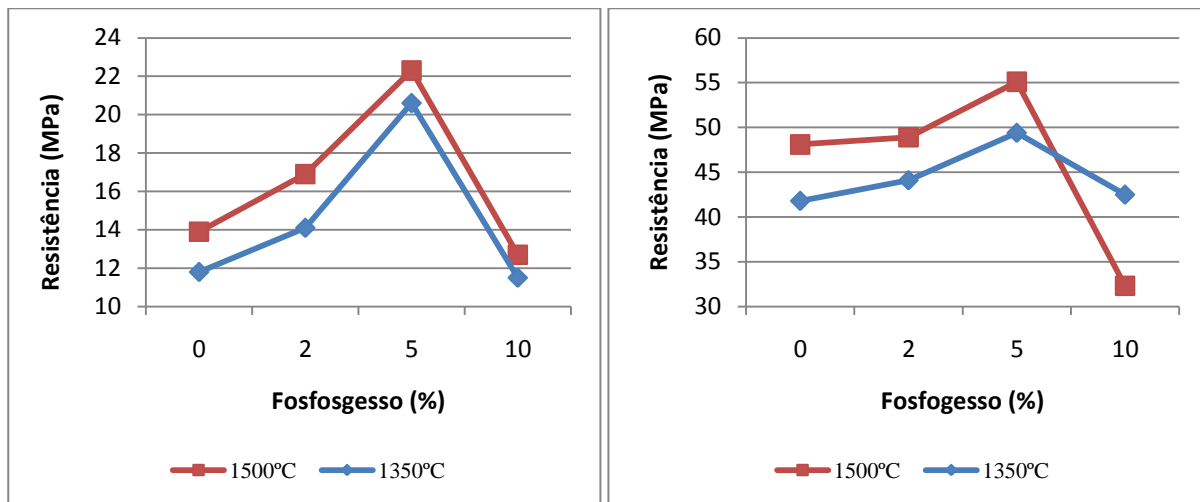


Figura 4.7 - Comparação das resistências à compressão a 2 dias (à esquerda) e 28 dias (à direita) obtidas para 1500 e 1350°C em função da quantidade de fosfogesso

No caso da resistência à compressão a 2 dias o C0 apresenta um valor de 13,9MPa para uma temperatura de 1500°C e de 11,8MPa para 1350°C. Ao analisar a figura 4.7, verifica-se que a resistência à compressão a 2 dias aumenta com a adição de fosfogesso, atingindo valores máximos para C5, sendo maior para temperatura de cozedura de 1500°C em que se atinge um valor de 22,3MPa.

A figura 4.7 também permite constatar que, as resistências à compressão a 2 dias obtidas para 1500°C, são sempre superiores às resistências obtidas para 1350°C. É também visível que, em ambos os casos, para C10 são obtidas resistências inferiores às obtidas para C0 cozido e analisados nas mesmas condições. No entanto, a 2 dias já se começa a notar o efeito do fosfogesso na melhoria das propriedades dos clínqueres, uma vez que, com 2% de fosfogesso a 1350°C se obtém-se melhor resistência do que para C0 a 1500°C. Essas melhorias tornam-se mais significativas ao observar os resultados obtidos com 5% de fosfogesso, uma vez que para C5 a 1350°C, se verifica um acréscimo de aproximadamente 7MPa quando comparado com C0 preparado a 1500°C. Este último, em termos de composição e temperatura, seria o clínquer produzido na fábrica. Assim existe um acréscimo de aproximadamente 7 MPa para 1350°C, ou seja, com a adição de 5% de fosfogesso,

consegue-se obter um cimento com propriedades mecânicas superiores, mesmo tratando-se de um clínquer cozido a menos 150°C.

Para C10, cozido a ambas as temperaturas, verifica-se que a resistência à compressão a 2 dias é menor que para C0 cozido e analisado nas mesmas condições.

Em relação aos ensaios à compressão realizados a 28 dias, verifica-se que C0 cozido a 1500°C apresenta um valor de 48,1 MPa e um valor de 41,8 MPa quando cozido a 1350°C.

A 28 dias, as resistências à compressão obtidas para 1500°C, são quase sempre superiores às resistências obtidas para a 1350°C, com exceção para C10. Para 1500°C a adição de 10% de fosfogesso provoca uma quebra na resistência quando comparado com C0, mas para 1350°C essa quantidade de resíduo já melhora em cerca de 0,7MPa a resistência à compressão.

Para ambas as temperaturas, a resistência à compressão aumenta com a adição de fosfogesso até atingir o máximo para os clínqueres com 5% deste resíduo. Assim, para C5 a 1500°C obteve-se uma resistência à compressão de 55,1MPa e para 1350°C obteve-se um valor de 49,4MPa. O efeito da adição de 5% de fosfogesso é ainda mais evidente visto que para C5 obtido a 1350°C se verifica uma melhoria de 1,3MPa, e em relação a C0 cozido a 1500°C, ou seja, a 28 dias, se consegue um cimento com propriedades mecânicas superior, mesmo que reduzindo de 150°C a temperatura de cozedura.

As figuras 4.8 e 4.9 mostram a influência da percentagem de C_3S e C_2S , (valores retirados do quadro 4.14) na resistência do clínquer.

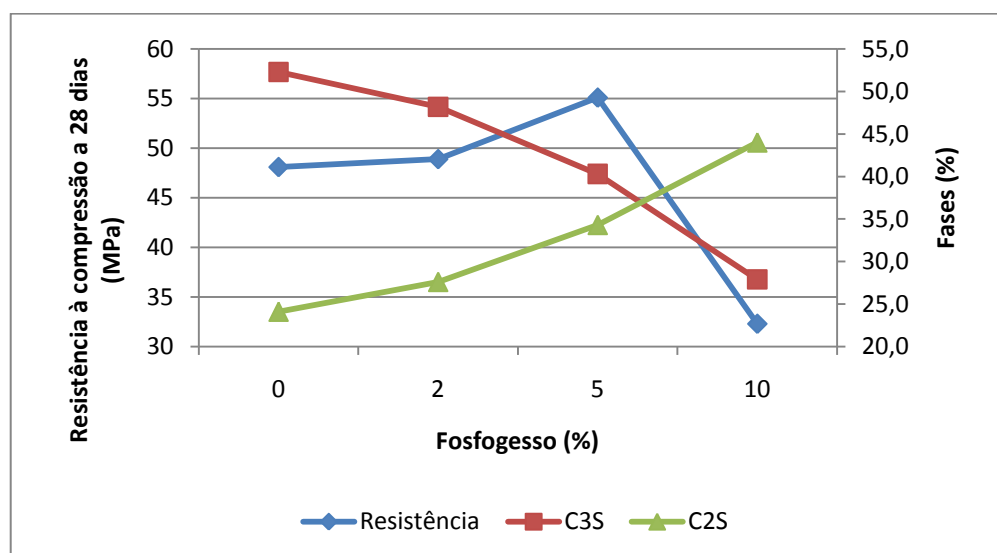


Figura 4.8 - Influência da quantidade de fases na resistência à compressão a 28 dias dos diferentes clínqueres cozidos a 1500°C

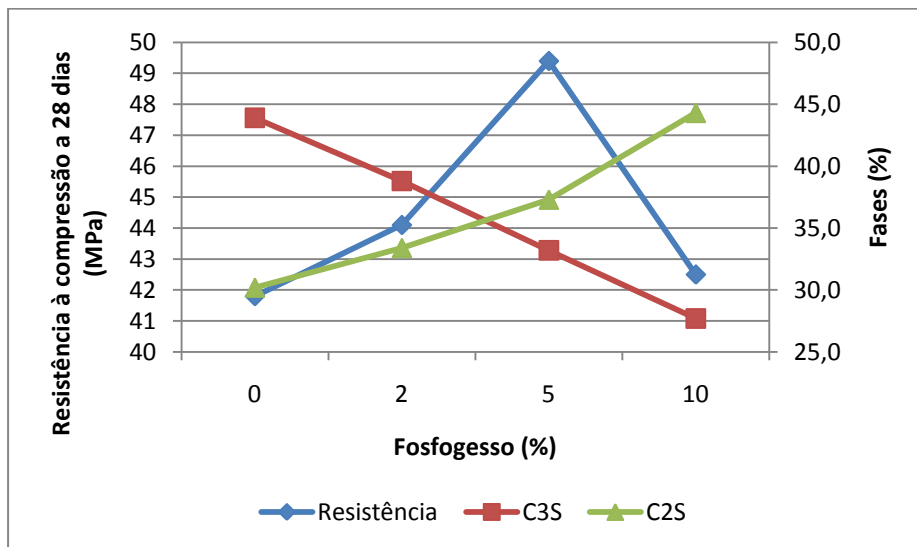


Figura 4.9 - Influência da percentagem de fases na resistência à compressão a 28 dias dos diferentes clínqueres cozidos a 1350°C

Seria de se esperar que, quanto maior fosse a quantidade de C_3S , maior seria a resistência nas primeiras idades. No entanto, tal não se verifica. No caso em estudo o pico de resistência ocorre para C5 quando a alite e a belite surgem em quantidades semelhantes.

Este facto pode ser interpretado tendo por base as observações por microscopia óptica, já que poderá haver o efeito da dimensão das fases, uma vez que grãos pequenos promovem a facilidade de hidratação dos silicatos.

4.3.5 Análise microestrutural

Clínquer com 0% de fosfogesso, C0, cozido a 1500°C

A figura 4.10 mostra a presença de alguma porosidade no clínquer C0 cozido a 1500°C, sendo que se pode observar a presença de poros de grandes dimensões. A ampliação a 200x possibilita a observação de muitos grãos de alite de grande, muitos grãos pequenos de belite, alguma fase intersticial e a presença de cal livre. A alite apresenta-se sob a forma hexagonal de cor clara e a belite apresenta uma forma arredondada mais escura. Entre a alite e a belite encontra-se a fase intersticial e dentro da alite são visíveis, alguns grãos pretos de cal livre. Em termos de dimensão a alite, varia entre 45 e 120 μm e a belite apresenta grãos que variam de 15 a 30 μm . Pode-se verificar a presença de bordos corroídos indicativos de um arrefecimento lento e a fase intersticial apresenta cristais escuros de C_3A cristalizado também característicos de um mau arrefecimento.

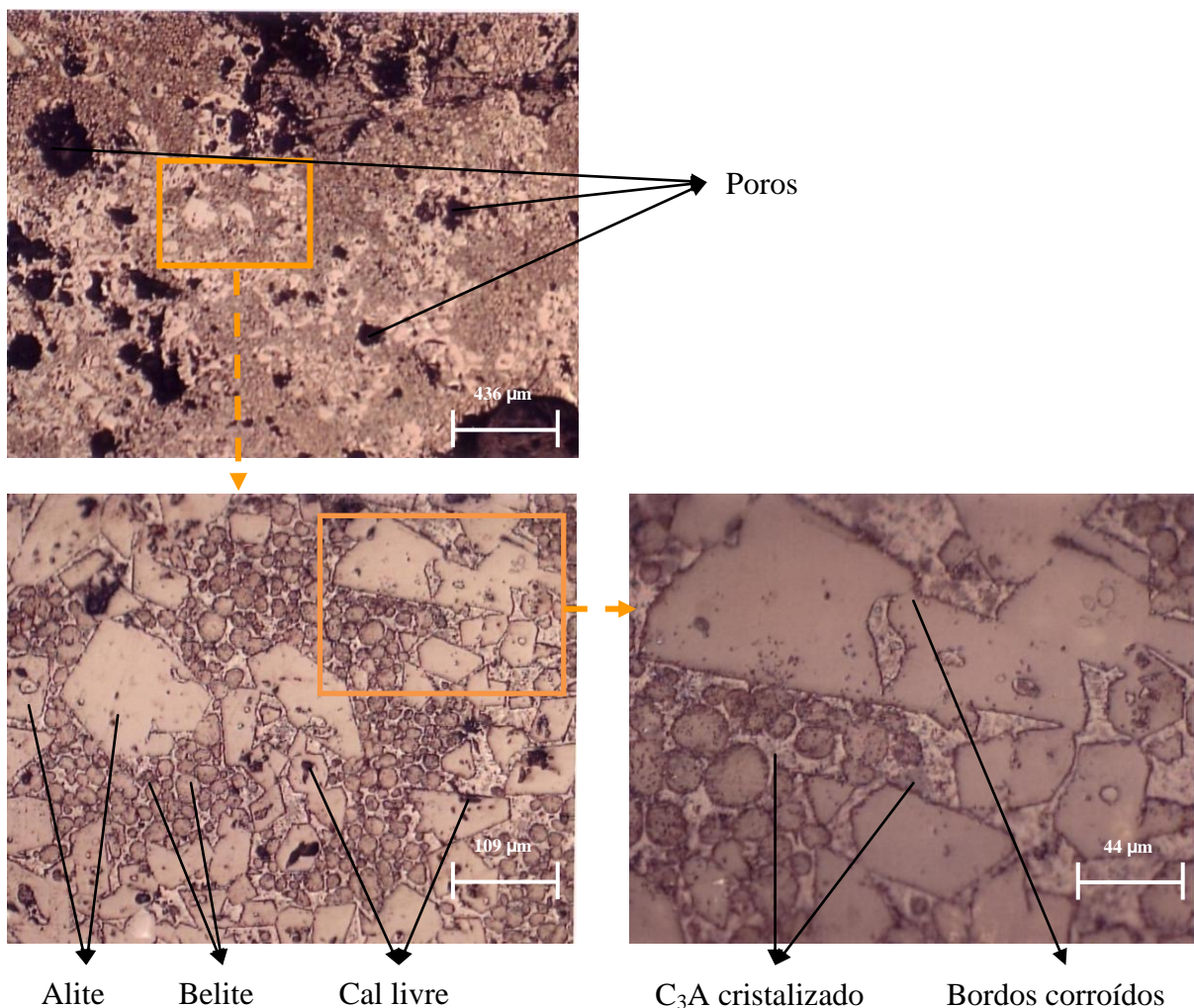


Figura 4.10 - Fotomicrografia de um C0 cozido a 1500°C com ampliação de 50x (esquerda) com ampliação de 200x (centro) com ampliação de 500x (direita)

Clínquer com 2% de fosfogesso, C2, cozido a 1500°C

A amostra de C2, cozido a 1500°C, seleccionada apresenta elevada porosidade com poros de superiores dimensões em relação ao C0. A observação da figura 4.11 possibilita a identificação da alite, grãos e da belite, e é ainda visível a presença de muita fase intersticial. A ampliação de 500x torna mais perceptíveis as fases anteriormente mencionadas, sendo que a alite apresenta, na sua grande maioria, forma irregular de cor clara e limites de grão corroídos, e a belite apresentam uma forma arredondada azulada. Este tom azulado e a corrosão dos bordos de alite pode ser indicativa de que a amostra sofreu um ataque químico excessivo. A corrosão dos limites de grão da alite pode ainda ser provocada pela decomposição do C_3S em C_2S e CaO , provocados pelo arrefecimento lento. Este tipo de arrefecimento é também a causa do aparecimento de grãos grandes de C_3A cristalizado na fase intersticial. Nesta amostra não é visível a presença de cal livre. Em termos de dimensão, a alite varia entre 5 e 50 μm e a belite apresenta grãos de dimensões entre 1 a 30 μm .

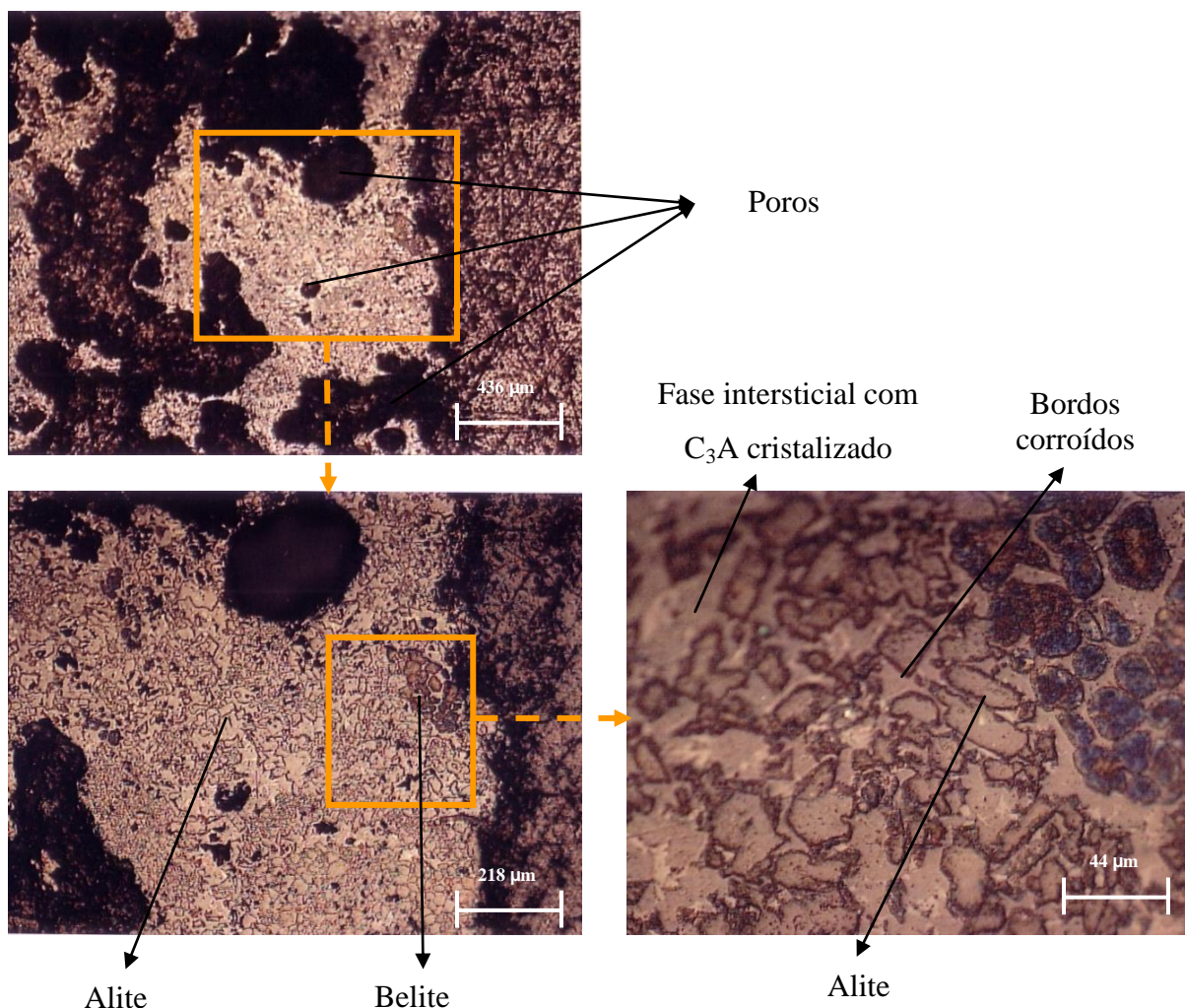


Figura 4.11 - Fotomicrografia de um C2 cozido a 1500°C com ampliação de 50x com (esquerda), ampliação de 100x (centro), com ampliação de 500x (direita)

Clínquer com 5% de fosfogeno, C5, cozido a 1500°C

A fotomicrografia de C5, cozido a 1500°C, apresenta alguma porosidade com poros de grandes dimensões. A ampliação a 200x possibilita a observação de uma percentagem significativa de grãos de alite de grandes dimensões, alguns grãos de belite, alguns grãos de belite de elevada temperatura, muita fase intersticial, quando comparada com C0, e a presença de alguma cal livre. A alite apresenta forma irregular de cor clara, a belite apresenta uma forma arredondada mais escura e a belite de elevada temperatura apresenta também uma forma arredondada mas com uma cor semelhante à da fase alítica. Entre os grãos de alite e de belite encontra-se a fase intersticial e dentro de alguns grãos de alite são visíveis grãos pretos de cal livre. Em termos de dimensão, a belite apresenta grãos que variam de 5 a 15 μm . A ampliação de 500x torna mais perceptível a dimensão da alite, que varia entre 30 e 60 μm e a dimensão dos grãos de belite de elevada temperatura pode variar entre 10 a 40 μm . Nesta amostra não é visível a presença de C_3A cristalizado o que pode indicar que este clínquer foi correctamente arrefecido.

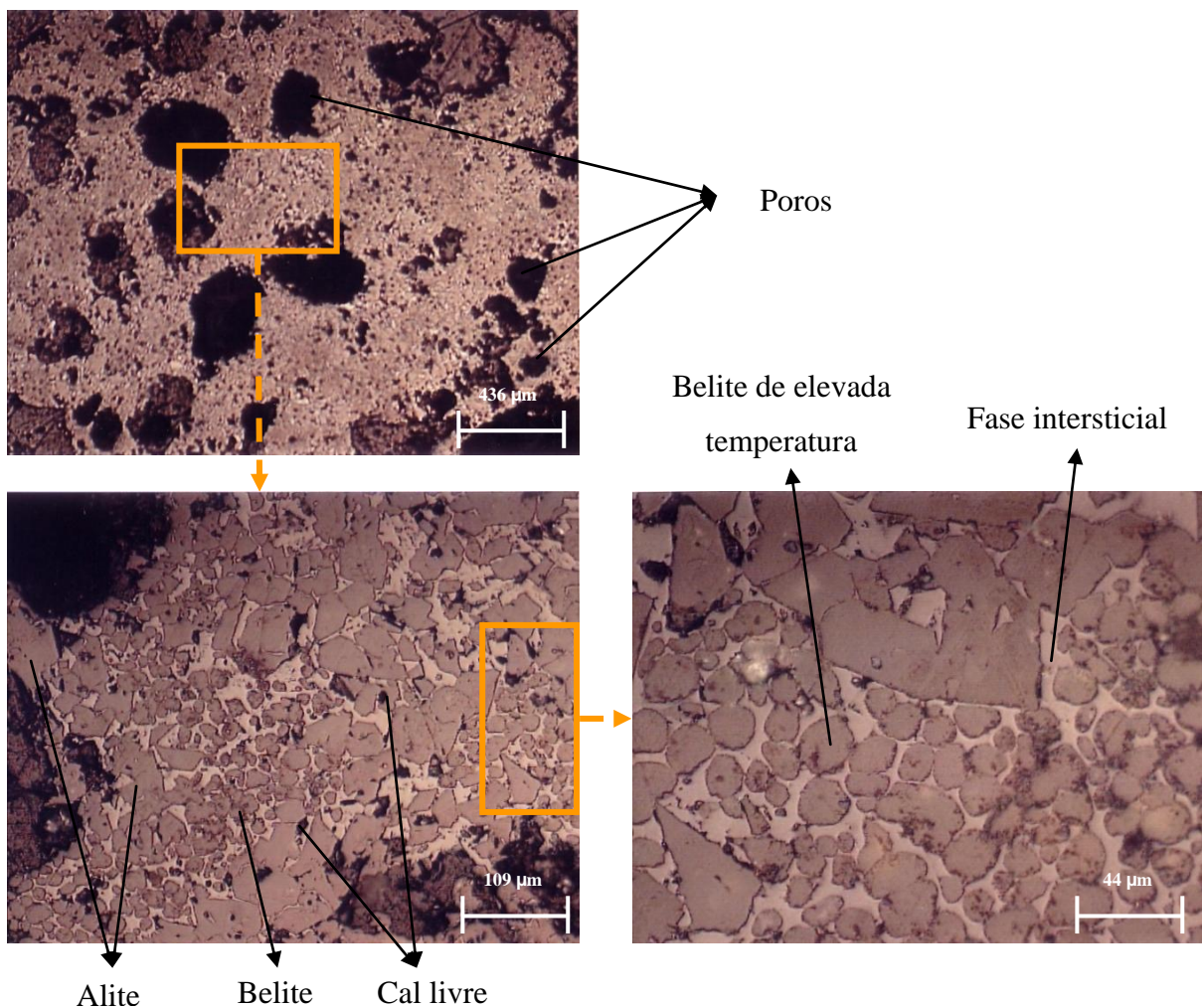


Figura 4.12 - Fotomicrografia de um C5 cozido a 1500°C com ampliação de 50x (esquerda) com ampliação de 200x (centro) com ampliação de 500x (direita)

Clínquer com 10% de fosfesso, C10, cozido a 1500°C

Esta fotomicrografia mostra a presença de alguma porosidade no clínquer C10 cozido a 1500°C, sendo que se pode observar a presença de poros de médias dimensões. A ampliação a 200x possibilita a observação de alguns grãos de alite de grandes dimensões, bem definidos, muitos grãos pequenos de belite, alguma fase intersticial e a presença de cal livre. A alite apresenta a forma hexagonal de cor clara com alguns grãos de cal livre e a belite apresenta uma forma arredondada mais escura. Ente a alite e a belite encontra-se a fase intersticial de tom muito claro. Em termos de dimensão, a alite varia entre 50 e 160 µm e a belite apresenta grãos que variam de 5 a 20 µm. Na figura 4.13 pode-se ainda verificar a presença de C₃A cristalizado, característico de um mau arrefecimento

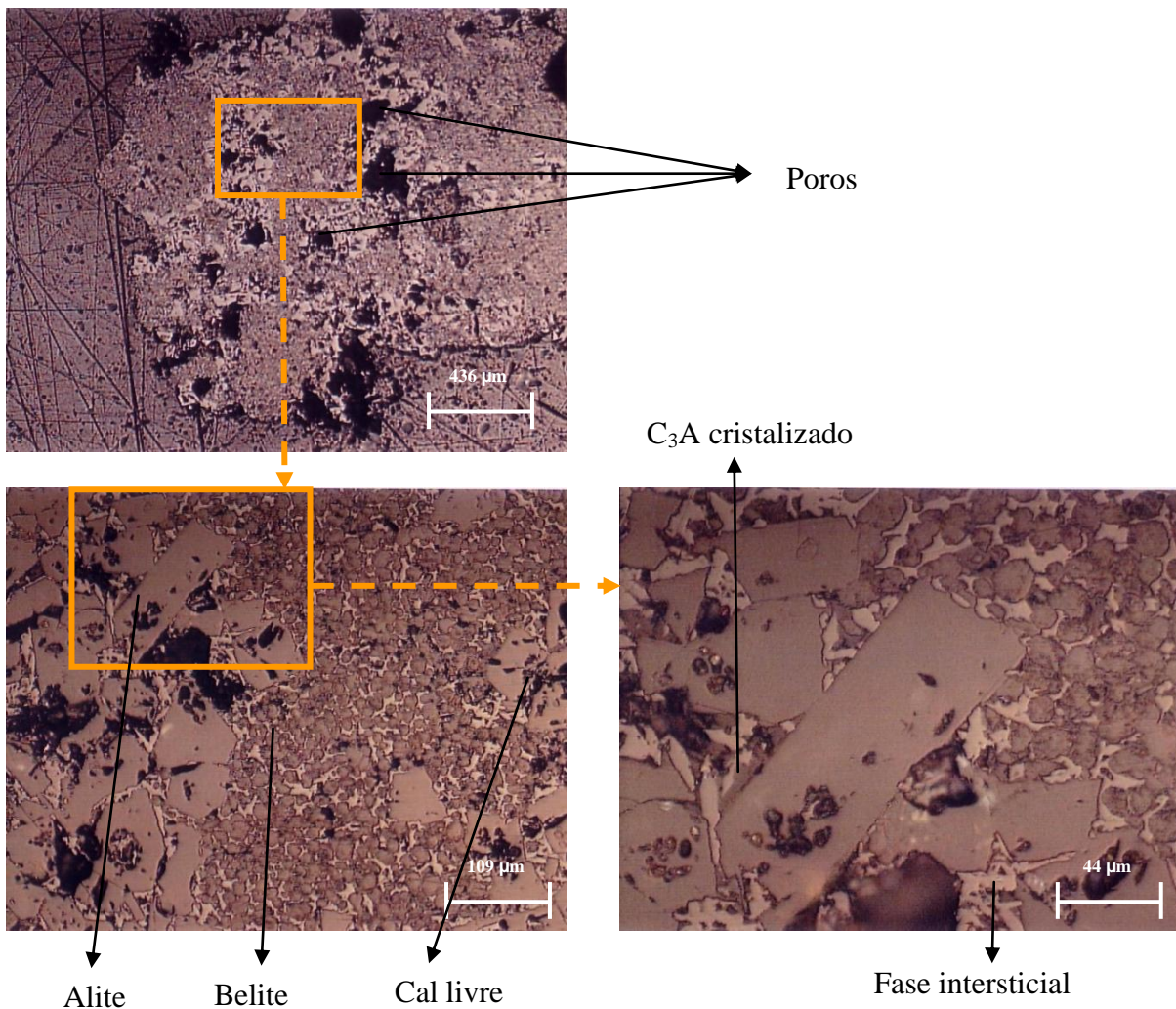


Figura 4.13 - Fotomicrografia de um C10 cozido a 1500°C com ampliação de 50x (esquerda) com ampliação de 200x (centro) com ampliação de 500x (direita)

Clínquer com 0% de fosfógeno, C0, cozido a 1350°C

A figura 4.14 permite a observação de muita porosidade no clínquer C0 cozido a 1350°C. É ainda possível identificar, com a ampliação de 50x, a presença de pouca alite, zona mais clara, e de muita belite, zona acastanhada. A amostra seleccionada para a observação ao microscópio não comprova a análise mineralógica realizada a este tipo de clínquer uma vez que essa análise mineralógica indicava a alite como fase maioritária. A ampliação a 200x possibilita a observação de grãos de alite de grandes dimensões, muitos grãos pequenos de belite, pouca fase intersticial e a presença de muita cal livre. A alite apresenta-se, na sua maioria, sob a forma irregular de cor clara e a belite apresenta uma forma arredondada mais escura. Ente a alite e a belite encontra-se muito pouca fase intersticial e dentro da alite são visíveis grãos pretos de cal livre. Em termos de dimensão a alite varia entre 60 e 120 μm e a belite apresenta grãos que variam de 20 a 30 μm . Pode-se ainda verificar a presença de C_3A cristalizado também característico de um arrefecimento lento.

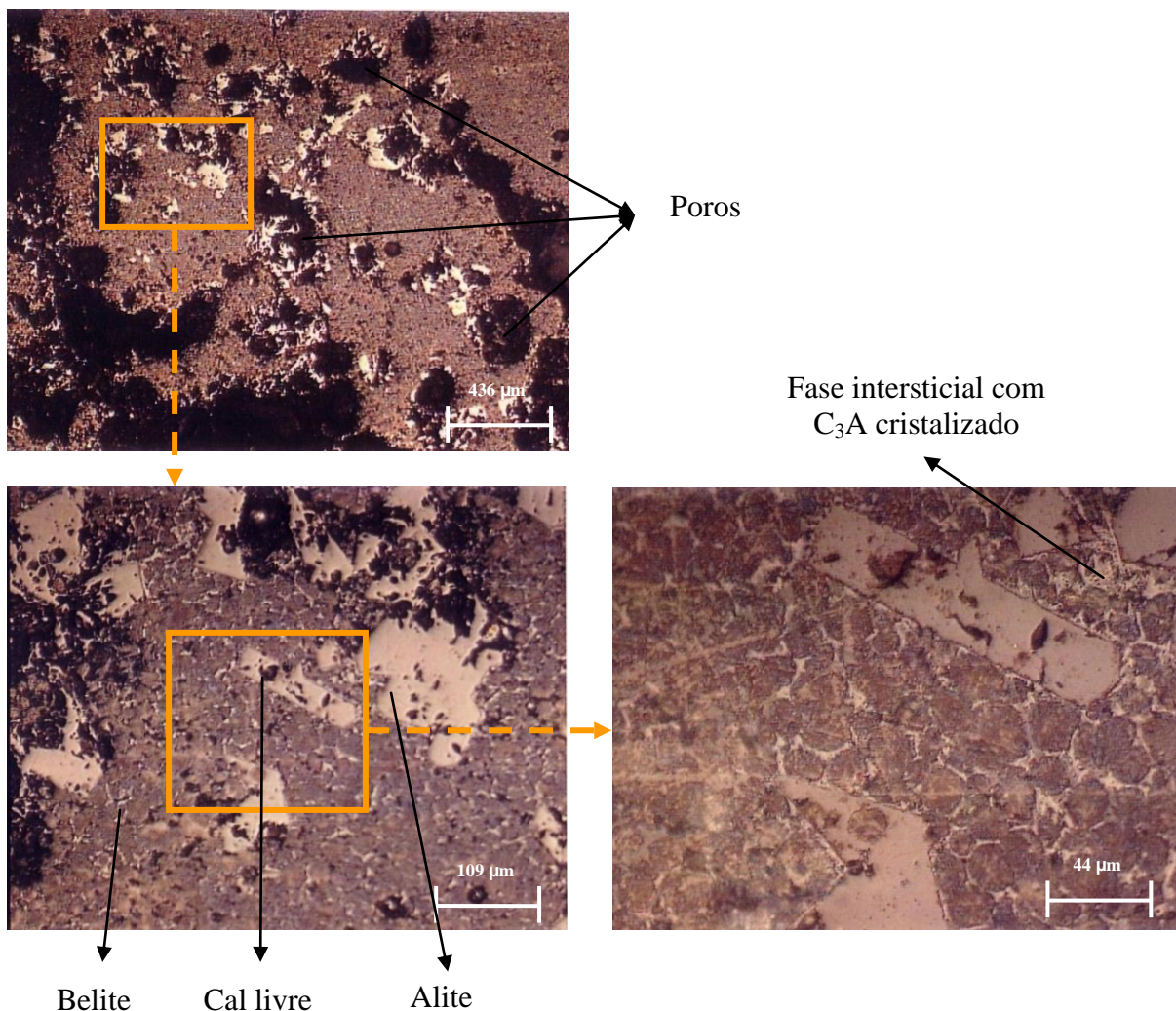


Figura 4.14 - Fotomicrografia de um C0 cozido a 1350°C com ampliação de 50x (esquerda) com ampliação de 200x (centro) com ampliação de 500x (direita)

Clínquer com 2% de fosfogesso, C2, cozido a 1350°C

A amostra de C2, cozido a 1350°C, seleccionada apresenta elevada porosidade com poros de grande dimensão. A observação da figura 4.15 possibilita a observação da fase intersticial, não sendo no entanto possível a diferenciação entre a alite e a belite. A ampliação de 500x torna possível essa diferenciação sendo que a alite apresenta, grão pequeno, na sua grande maioria, de forma irregular e a belite apresenta grãos muito pequenos de forma arredondada mais escura. É ainda visível entre estas duas fases a presença de fase intersticial no entanto não se observa a existência de C₃A cristalizado. Nesta amostra não é visível a presença de cal livre. Em termos de dimensão a alite varia entre 5 e 40 µm e a belite apresenta grãos de dimensões entre 1 a 10 µm

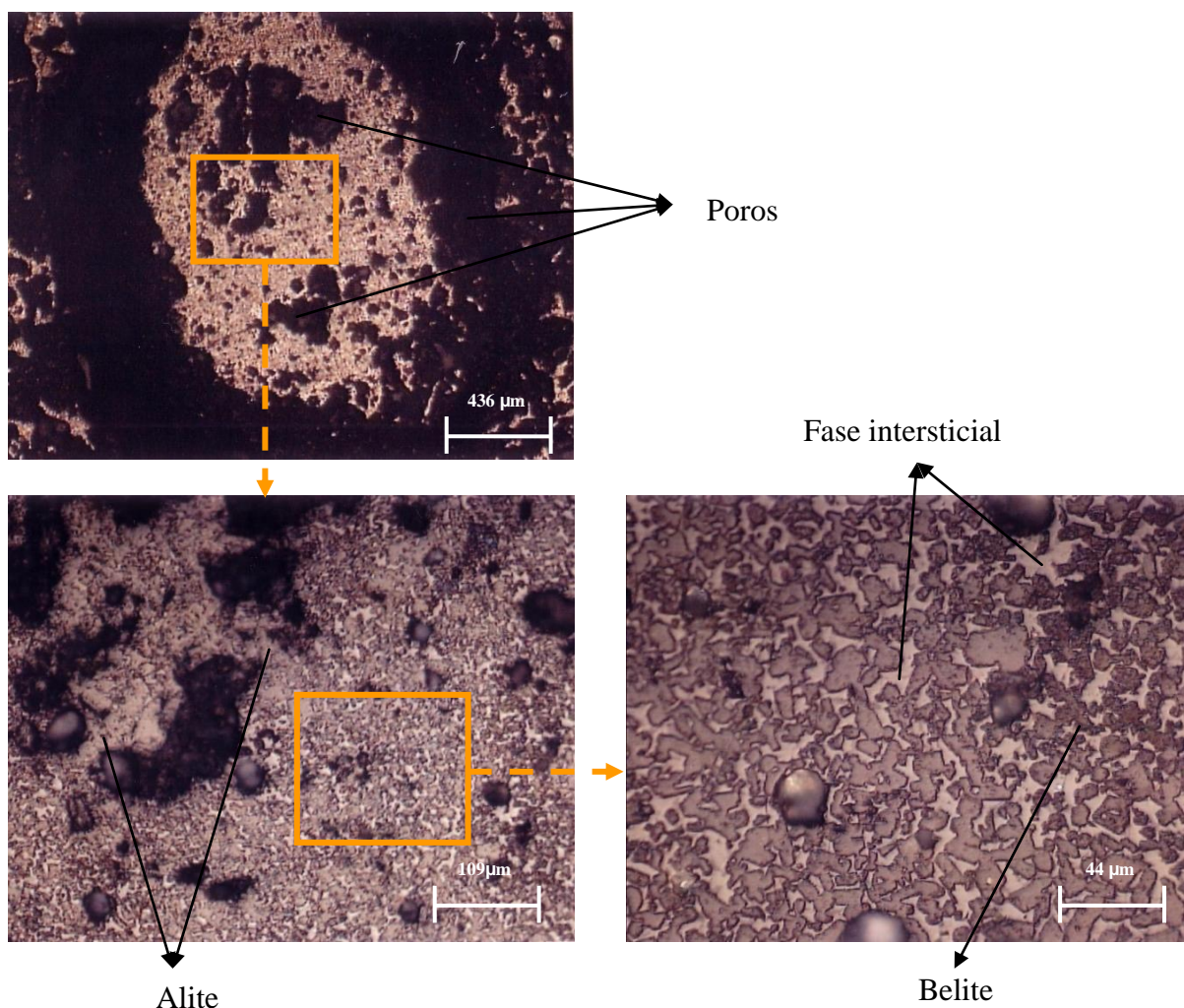


Figura 4.15 - Fotomicrografia de um C2 cozido a 1350°C com ampliação de 50x (esquerda) com ampliação de 200x (centro) com ampliação de 500x (direita)

Clínquer com 5% de fosfesso, C5, cozido a 1350°C

A fotomicrografia de C5, cozido a 1350°C, mostra a presença de alguma porosidade com poros, na sua maioria, de médias dimensões. A ampliação a 200x possibilita a observação de uma percentagem considerável de grãos de alite de elevada dimensão, poucos grãos de belite, alguns grãos de belite de elevada temperatura, alguma fase intersticial, e a presença de alguma cal livre. A alite apresenta forma irregular de cor clara, a belite apresenta uma forma arredondada mais escura e a belite de elevada temperatura apresenta também uma forma arredondada mas com uma cor semelhante à da fase alítica. Entre os grãos de alite e de belite encontra-se a fase intersticial e dentro dos grãos de alite são visíveis grãos pretos de cal livre. Em termos de dimensão da alite varia entre 30 e 60 μm , a belite apresenta grãos que variam de 5 a 15 μm e a dimensão dos grãos de belite de elevada temperatura variam entre 10 e 30 μm . Nesta amostra não é visível a presença de C_3A cristalizado o que pode indicar que este clínquer foi correctamente arrefecido.

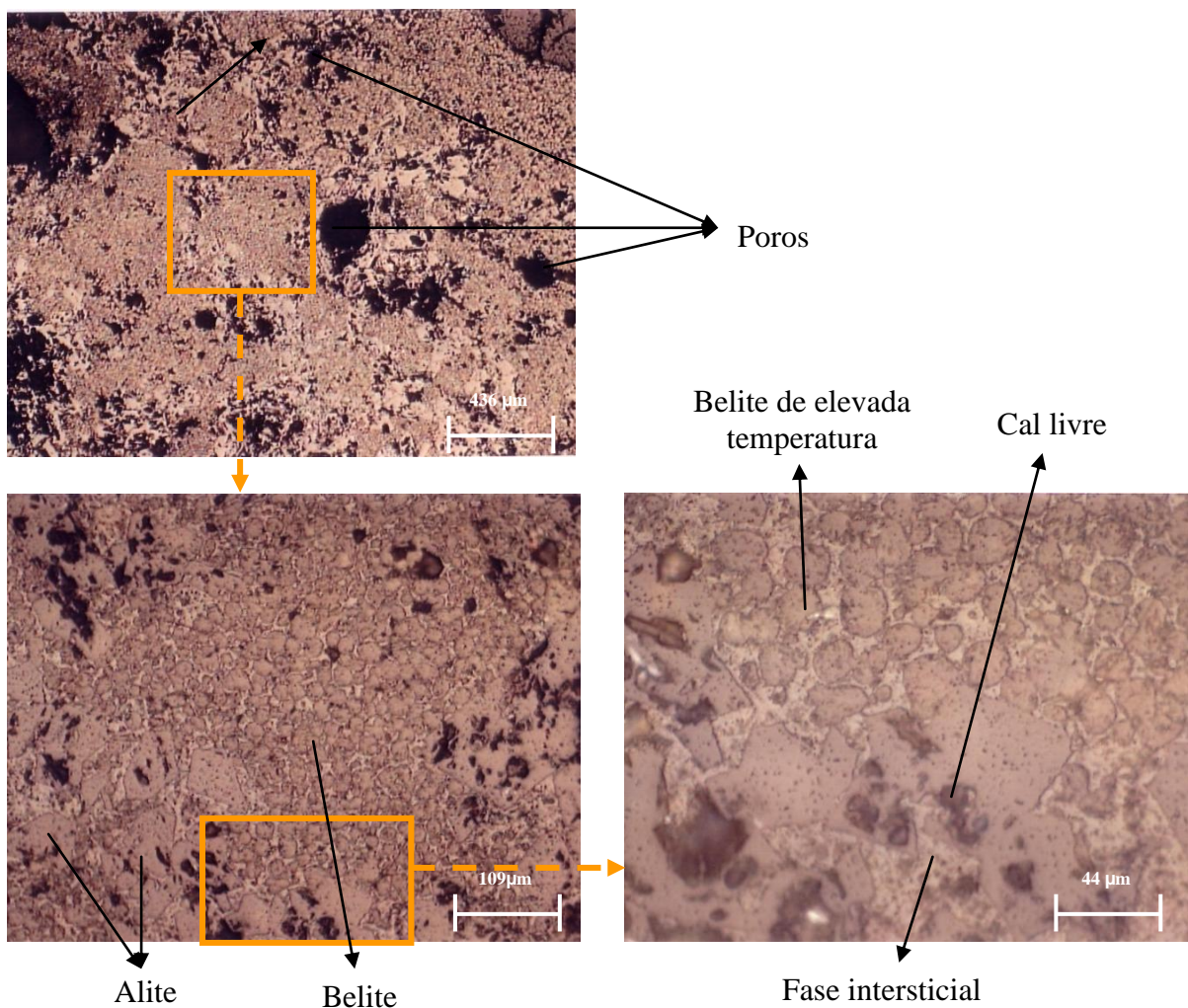


Figura 4.16 - Fotomicrografia de um C5 cozido a 1350°C com ampliação de 50x (esquerda) com ampliação de 200x (centro) com ampliação de 500x (direita)

Clínquer com 10% de fosfesso, C10, cozido a 1350°C

A fotomicrografia do C10 cozido a 1350°C mostra a presença de alguma porosidade no clínquer sendo que se pode observar a presença de poros de grandes dimensões. É ainda possível a diferenciação entre as zonas alíticas, mais claras, e as zonas belíticas, mais escuras. A ampliação a 200x possibilita a observação de uma percentagem considerável de alite de elevada dimensão com cristais bem definidos, muitos grãos de belite de pequenas dimensões, alguma fase intersticial e a presença de cal livre. A alite apresenta a forma hexagonal de cor clara com alguns grãos de cal livre e a belite apresenta uma forma arredondada mais escura. Entre a alite e a belite encontra-se a fase intersticial de tom muito claro. Em termos de dimensão a alite varia entre 50 e 110 µm e a belite apresenta grãos que variam de 5 a 15 µm

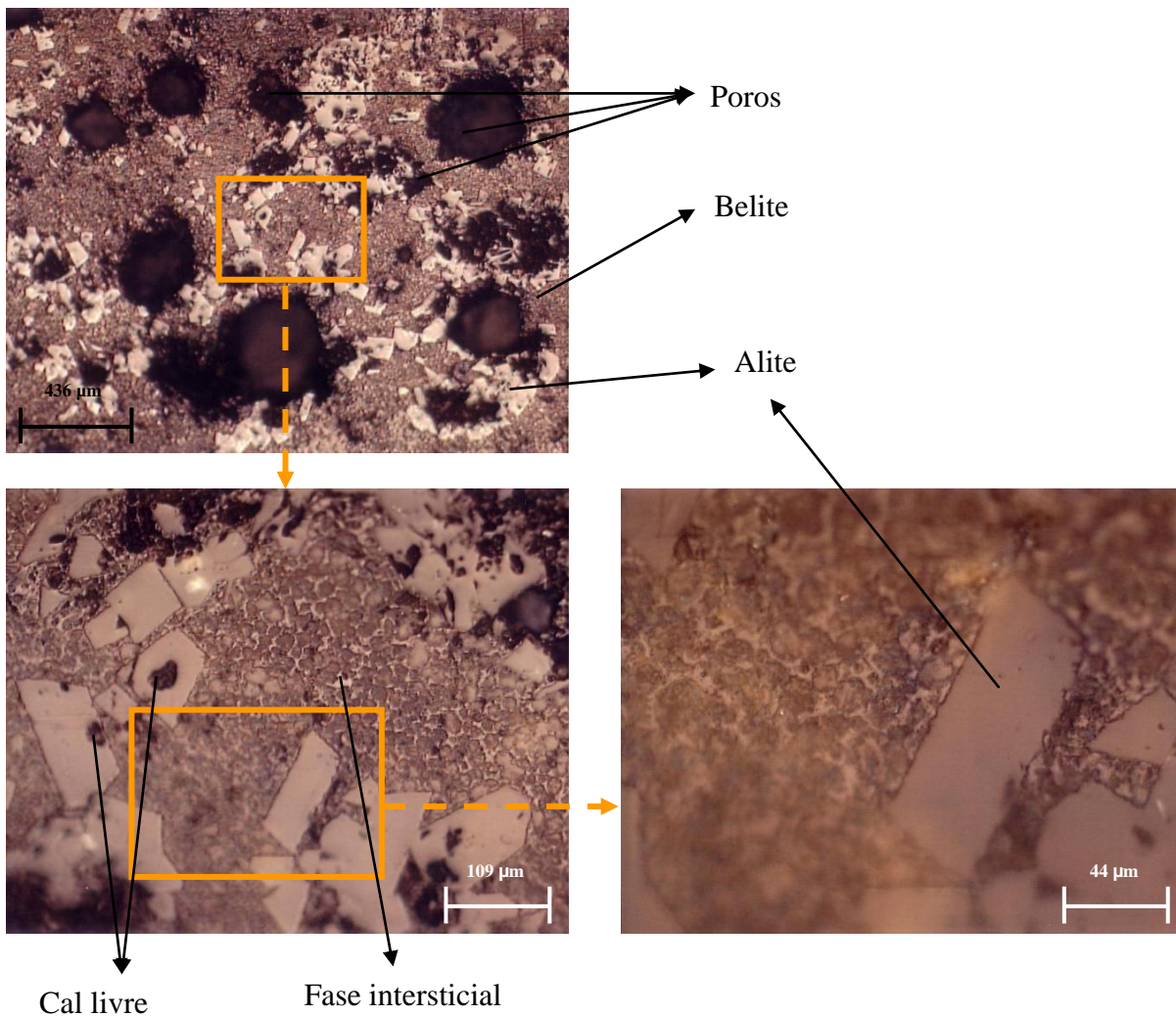


Figura 4.17 - Fotomicrografia de um C10 cozido a 1350°C com ampliação de 50x (esquerda) com ampliação de 200x (centro) com ampliação de 500x (direita)

O quadro 4.18 permite comparar todos os clínqueres produzidos tendo em conta os parâmetros que se podem observar na análise microscópica.

Quadro 4.18 - Comparação dos parâmetros da análise microscopia para os diferentes clínqueres

Temperatura		1500°C				1350°C			
Clínquer		C0	C2	C5	C10	C0	C2	C5	C10
Alite	Quantidade	+++	+++	+++	++	++	+++	+++	Muita
	Tamanho médio (μm)	85	30	45	110	90	25	45	80
	Forma	Hexagonal	Irregular	Irregular	Hexagonal	Irregular	Irregular	Irregular	Hexagonal
Belite	Quantidade	+++	++	++	+++	+++	++	+	+++
	Tamanho médio (μm)	20	15	10	15	25	5	10	10
	Forma	Circular	Circular	Circular	Circular	Circular	Circular	Circular	Circular
Belite de elevada temperatura	Quantidade	-	-	++	-	-	-	++	-
	Tamanho médio (μm)	-	-	25	-	-	-	20	-
	Forma	-	-	Circular	-	-	-	Circular	-
Porosidade	Quantidade	++	+++	++	++	+++	+++	++	++
	Tamanho médio (μm)	240	245	200	130	150	170	110	220
Existência de Fase Intersticial		++	+++	+++	++	+	++	++	++
Existência de C3A cristalizado		Sim	Sim	Não	Sim	Sim	Não	Não	Não
Existência de cal livre		Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Não	Sim	Sim

+++ >50%, ++ 25-50%, + <25%

Do quadro 4.18 verifica-se que, para C0 e C10 de ambas as temperaturas obtêm-se grãos de alite de grandes dimensões, superior ao indicado na literatura [4,14], de tamanho médio superiores a 80 μm . Para estes clínquer, excepto o C0 a 1350°C, a alite apresenta-se com forma hexagonal bem definida.

Nos restantes clínquer, a alite aparece com forma irregular e de tamanho médio. Em termos de quantidades não se observa nenhum padrão, no entanto seria de se esperar, como se verificou pela análise mineralógica, que a quantidade de alite fosse diminuindo com a adição de fosfogesso o que não se verificou nas amostras de 1350°C escolhidas.

Em termos belíticos não se verifica nenhuma relação significativa com a adição de fosfogesso. De salientar apenas que em ambos os C0 e C10 esta fase apresenta-se em muita quantidade. Para C0 os grãos desta fase apresentam tamanho médio de 20 μm e C10 apresentam um valor médio de 10 μm , ligeiramente inferiores aos indicados na literatura [4,14].

O quadro mostra também que só surge belite de elevada temperatura nos C5, caracterizada pela sua forma arredondada característica da belite e a sua cor clara semelhante à da alite.

Em relação à porosidade, não se verifica nenhuma relação linear entre este parâmetro e a quantidade de fosfogesso. Os poros apresentam tamanho médio superior a 200 μm em C0, C2 e C5 cozidos a 1500°C e em C10 cozido a 1350°C. Em termos de quantidade, C2 em ambas as temperaturas e C0 a 1350°C exibe muita porosidade o que, com base na literatura [26], pode indicar queima insuficiente ou deficiência de elementos que facilitam a formação da fase líquida.

No que diz respeito à fase intersticial verifica-se que apenas ocorre em grande quantidade para C2 e C5 cozidos a 1500°C, quando comparada com os restantes clínquer. No entanto, C0, C2 e C10 cozido a 1500°C e C0 cozido a 1350°C, apresentam C₃A cristalizado o que indica que estes clínquer sofreram um arrefecimento lento.

Por fim, em relação à de cal livre, esta foi identificada em todos os clínquer excepto nos C2.

O quadro 4.19 apresenta o tamanho médio da alite, belite e belite elevada para cada clínquer bem como a respectivas resistências à compressão a 28 dias.

O quadro permite verificar que a existência de belite de elevada temperatura nos C5 confere elevadas resistências aos 28 dias, sendo superior quando esta fase apresenta tamanho médio de 25 μm .

Quadro 4.19 - Quadro comparativo das dimensões médias das fases dos diferentes clínqueres e respectivas resistências à compressão a 28 dias

Temperatura		1500°C				1350°C			
Clínquer		C0	C2	C5	C10	C0	C2	C5	C10
Alite	Tamanho médio (µm)	85	30	45	110	90	25	45	80
Belite	Tamanho médio (µm)	20	15	10	15	25	5	10	15
Belite de elevada temperatura	Tamanho médio (µm)	-	-	25	-	-	-	20	-
Resistência à compressão a 28 dias (MPa)		48,1	48,9	55,1	32,3	41,8	44,1	49,4	42,5

A influência das dimensões da alite e da belite na resistência à compressão a 28 dias para ambas as temperaturas encontra-se ilustrada nas figuras 4.18 e 4.19.

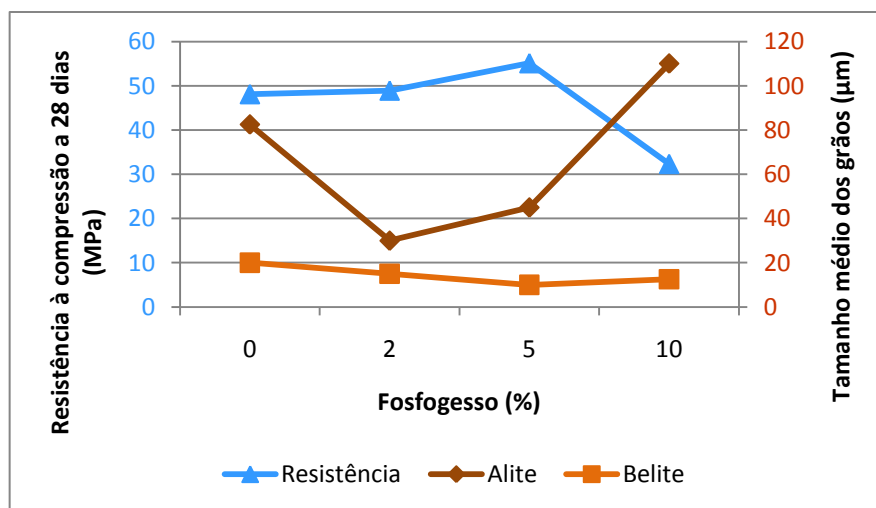


Figura 4.18 - Influência do tamanho médio dos grãos de alite e belite na resistência à compressão a 28 dias dos clínqueres cozidos a 1500°C

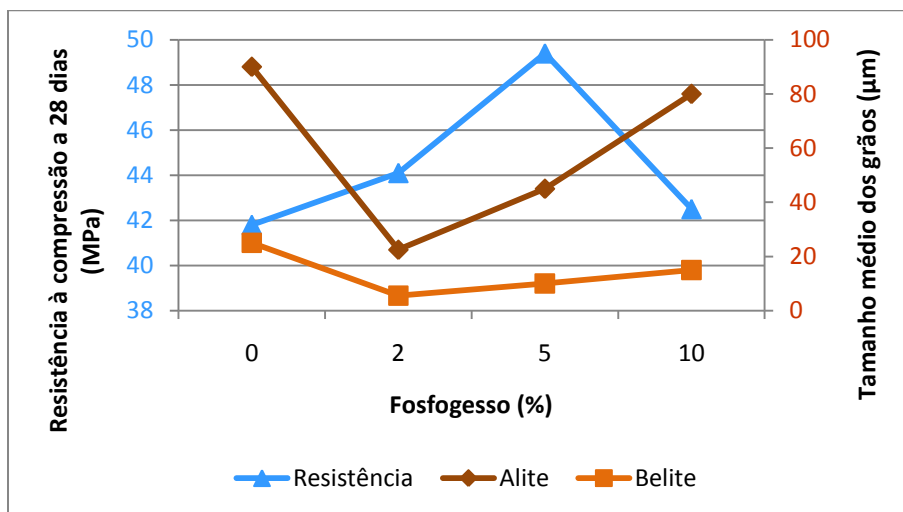


Figura 4.19 - Influência do tamanho médio dos grãos de alite e belite na resistência à compressão a 28 dias dos clínqueres cozidos a 1350°C

Das figuras anteriores, pode-se verificar que, para dimensões de grão de alite menores obtêm-se resistências maiores. Verifica-se ainda que as resistências mais elevadas ocorrem para alites com aproximadamente 40µm e as mais baixas para alite com tamanho médio superior a 90 µm.

Por fim, verifica-se que, a 28 dias a dimensão da belite não exerce grande influência nas resistências à compressão.

5. Conclusões

Depois de realizado o trabalho, foi possível produzir clínquer com composição química dentro dos limites esperados, comprovar o efeito do fosfogesso na temperatura de clinquerização e obter cimento com boas propriedades mecânicas. Obtiveram-se cimentos com resistências mecânicas dentro dos limites da norma NP EN 197-1, a partir de clínques com adições de fosfogesso, sendo, em alguns casos, mecanicamente superiores aos clínques de referência.

As vantagens da utilização de fosfogesso começam a ser visíveis, logo de início, aquando da adição de 10% deste resíduo, o que permite uma diminuição de cerca de 10% do consumo de calcário, sem que haja diminuição drástica do conteúdo em CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. A adição de fosfogesso contribui ainda, para o aumento das quantidades de K₂O, P₂O₅, F e SO₃ presentes na cru o que faz baixar a temperatura de cozedura, acelerar as reacções de clinquerização e estabilizar a alite, a temperaturas inferiores a 1250°C.

Este efeito mineralizador, é confirmado durante a realização do trabalho, onde se verifica:

- Uma diminuição de cerca de 140°C, no início de formação dos silicatos, quando se utiliza 5% de fosfogesso e, de 90°C, quando se adiciona 10% de fosfogesso;
- Uma diminuição gradual da perda de massa com a adição deste resíduo até uma diminuição máxima de 2% para 10% de fosfogesso, quer para a cozedura a 1500°C, quer para a cozedura a 1350°C;
- Uma diminuição da cal livre, presente nos clínques.

Em termos mineralógicos, a adição de fosfogesso tem uma grande influência, uma vez que inverte os papéis de C₃S e C₂S, em termos de quantidade. Assim, pode concluir-se que, a adição de fosfogesso faz diminuir a quantidade de C₃S, aumentando a percentagem de C₂S sem, no entanto, ultrapassar os limites previsto na literatura. O aparecimento da fase γ do C₂S permite concluir que os clínques não foram arrefecido rapidamente. A existência de portlandite indica que os clínques encontravam-se hidratados aquando da realização da caracterização mineralógica.

Tendo em conta os resultados obtidos para as moagens conclui-se que o fosfogesso não tem influência nesta etapa verificando-se apenas uma diminuição do tempo de moagem para os clínques produzidos a 1350°C. No entanto o método utilizado para a moagem do clínquer não foi o ideal uma vez que, pelo facto o recipiente e o disco do moinho eram de aço

e com o avançar da moagem aqueciam podendo ter provocado a hidratação do clínquer, tendo originado partículas de clínquer subcompridas que resultaram num resíduo elevado. O método ideal seria a moagem num moinho de bolas.

A adição de fosfogesso apresenta ainda a vantagem de não ser necessário adicionar gesso ao clínquer para constituir o cimento. A quantidade de SO_3 presente no clínquer é suficiente para evitar a presa instantânea do cimento. No entanto este resultado não era esperado para os clínqueres referência uma vez que por não possuírem fosfogesso na sua constituição não deveria possuir SO_3 suficiente para combater a presa instantânea. Este acontecimento comprova a contaminação já referida anteriormente.

Os resultados obtidos nas resistências mecânicas permitem concluir que 5% de fosfogesso é a quantidade ideal uma vez que as argamassa produzidas com clínqueres com esta quantidade de resíduo apresentam os melhores resultados. Assim para crús com 5% de fosfogesso cozidas a 1500°C obteve-se uma resistência à compressão de 55,1MPa e os mesmos crús cozidos a 1350°C obteve-se 49,4MPa. O efeito dos 5% de fosfogesso é ainda mais evidente visto que para C5 obtido a 1350°C verifica-se uma melhoria de 1,3MPa e em relação ao C0 de 1500°C , ou seja, a 28 dias consegue-se um cimento com propriedades mecânicas superiores mesmo com uma redução de 150°C na temperatura de cozedura.

A análise microscópica permite concluir que a adição de 5% de fosfogesso proporciona o aparecimento de belite de elevada temperatura, que se pensa ser responsável pelas resistências à compressão verificadas a 28 dias, sendo no entanto necessário mais investigação para confirmar a influencia desta fase na resistência no clínquer. Esta caracterização permite ainda salientar que as potencialidade de 10% de fosfogesso estão subvalorizadas uma vez que mesmo quando cozido a 1350°C o clínquer apresenta grande grãos de alite característicos de uma cozedura a elevada temperatura.

Em suma, os ensaios laboratoriais perspectivam bons resultados uma vez que, se conseguiu obter cimento de boas características mecânicas, com clínqueres com 5% de fosfogesso, mesmo baixando 150°C na temperatura de cozedura do mesmo. Contudo, a implementação deste estudo a nível industrial carece ainda de alguma análise.

Para trabalhos futuros sugere-se um controlo mais rigoroso na verificação de contaminações e a produção de quantidades suficientes de clínquer com 5 % de fosfogesso a 1350°C , talvez com um pouco mais de tempo de permanência, de forma a se poder efectuar uma caracterização física e mecânica mais completa. Sugere-se ainda, a realização de uma cozedura de clínquer, com 10% de fosfogesso a temperaturas inferiores a 1350°C .

6. Bibliografia

- [1] <http://www.secil.pt> (consultado em 21-11-2007)
- [2] OLIVEIRA, Gila Braz, *A indústria portuguesa do cimento: um século de história: 1890-1990: 1º Volume: As fábricas, as empresas e os homens que protagonizaram o primeiro século desta indústria em Portugal*; Lisboa: CIMPOR Cimentos de Portugal, SA, 1999
- [3] SILVA, Maria Helena, *Aulas de Acolhimento – Introdução ao Processo de Fabrico*, SECIL-Outão, 2008
- [4] COUTINHO, A. de Sousa, *Fabrico e Propriedades do Betão*, Volume I, Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 1997
- [5] Relatório de Sustentabilidade do Grupo SECIL, 2005
- [6] NETO, Cláudia, *Programa de formação continuada de quadros: Qualidade I*, SECIL-Outão, 2008
- [7] TAYLOR, H. F. W., *Enciclopédia de lá Química Industrial, LA Química de los Cementos*, Volume I, Bilbao: Ediciones Urmo, 1967.
- [8] NP EN 197-1. 2000, Cimento – Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos, IPQ.
- [9] DUDA, Walter H. *Manual tecnologico del cemento*, Barcelona: Editores Técnicos Asociados, 1977
- [10] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Marga> (consultado em 12-01-2008)
- [11] KACIMI L., A. Simon-Masseron, A. Ghomari e Z. Derriche; *Reduction of clinkerization temperature by using phosphogypsum*, Journal of Hazardous Materials B137, Pages 129-137, 1 September 2006
- [12] COUTINHO, Joana de Sousa, *Materiais de construção 2: 1ªParte – Ligantes e Caldas*, Porto: Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, 2006
- [13] GAGO, Pedro; *Microscopia óptica de clínqueres, as potencialidades na caracterização de clínqueres e o impacto a nível do cimente*; Relatório de Estagio SECIL-OUTÃO: Ordem dos Engenheiros, Colégio de Engenharia Química, 2004
- [14] GOBBO, Luciano de Andrade; *Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difracção de raio-X e quantificação por refinamento Rietveld*, Dissertação de Mestrado, São Paulo: Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 2003
- [15] SEBBEN, Marcelo, *Análise mineralógica de clínqueres de cimentos blendados*, Rio Grande do Sul: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química, 2006

- [16] ARRUDA, Simone M. de, *Influencia da adição de resíduos de tinturas têxteis na fabricação de clínquer de cimento Portland*, Tese (Mestrado), Santa Catarina: Universidade do Estado de Santa Catarina, 2007
- [17] HEWLETT, Peter C.; *Lea's chemistry of cement and concrete*, 4th ed, Oxford: Butterworth Heinemann, 1998
- [18] CARVALHO, Vanderléia Oliveira de, SILVA, Rogério da, MENON, Genésio José, *Aplicação das técnicas de otimização no co-processamento de resíduos em fornos rotativos de fabricas de cimento*, Itajubá: Escola Federal de Engenharia de Itajubá, Instituto de Engenharia Mecânica, 1997
- [19] SILVA, Maria Helena, *Programa de formação continuada de quadro, Processo I: Cozedura/Clinquerização*, SECIL-Outão, 2008
- [20] NP EN 196-6.1990, Métodos de ensaio de cimentos – Parte 6: Determinação da finura. IPQ
- [21] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Cimento> (consultado em 13-02-2008)
- [22] NP EN 196-1. 2006, Métodos de ensaio de cimentos – Parte 1: Determinação das resistências mecânicas. IPQ
- [23] NP EN 196-2. 2006, Métodos de ensaio de cimentos – Parte 2: Análise química de cimentos. IPQ
- [24] SILVESTRE, Omar de Barros Júnior, *Fosfogesso estabilizado com cimento para aplicação na construção rodoviária – a influencia na construção do tipo de cimento na resistência e deformabilidade da mistura*, Dissertação (Mestrado), São Paulo: Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2002
- [25] PARENTE, Everton Bezerra, *Avaliação do comportamento mecânico das misturas de solo-cimento e fosfogesso e cimento para uso na construção rodoviária*, Dissertação (Mestrado), São Paulo: Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2002
- [26] CANUT, Mariana Moreira Cavalcanti, *Estudo da viabilidade do uso do resíduo fosfogesso como material de construção*, Dissertação (Mestrado), São Paulo: Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2006
- [27] SEBBAHI, S.; LEMINE, M.; CHAMEIKH, O., SAHBAN, F., ARIDE, J.; BENARAF, L.; BELKBIR B.; *Thermal behaviour of Moroccan phosphogypsum*, Thermochemica Acta 302, page 69-75, 1997

- [28] PINHEIRO, Sayonara Maria de Moraes, *Impacto da colonização do fungo cladosporium sphaeroperium sobre argamassa do concreto*, Dissertação (Mestrado), Vitória: Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Engenharia Civil, 2003
- [29] <http://www.geocities.com/dmatias/trabalhos/cimento.htm> (consultado em 17-05-2008)
- [30] GONÇALVES, C.D.F., *Gestão da manutenção de um sistema de cozedura na indústria cimenteira*, Tese de mestrado, Lisboa: Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial, 2005
- [31] MUN, K.J; HYOUNG W.K.; LEE, C.W.; SO, S.Y.; SOH, Y.S.; *Basic properties of non-sintering cement using phosphogypsum and waste lime as activator*, Construction and Building Materials 21, Page 1342-1250, 2006
- [32] DEGIRMENCI, Nurhayat, *Utilization of phosphogypsum as raw and calcined material on manufacturing of building products*, Construction and Building Materials, 2007
- [33] ÖZTÜRK, A.K.; OGUZ, H.; *The formation of alite phase by using phosphogypsum and oil shale*, Construction and Building Materials 24, Page 2079-2082, 2004
- [34] ÖZTÜRK, A.K.; SUYADAL, Y.; OGUZ, H.; *The formation of belite phase by using phosphogypsum and oil shale*, Construction and Building Materials 30, Page 967-971, 2000

7. Anexos

Anexo A – Processo de produção

O processo de produção de cimento abrange a extração de matérias-primas das pedreiras nas quantidades necessárias, a redução desse material a uma granulometria mais fina, a mistura das matérias-primas para se obter uma composição uniforme e a cozedura dessa mistura para se conseguir, em primeiro lugar, a eliminação da água e do anidrido carbónico e em seguida para se chegar a um estado de fusão. Por fim, o material resultante, o clínquer Portland, como normalmente se denomina, é arrefecido, moído e misturado com gesso para dar um pó fino, ao qual se dá o nome de cimento Portland [3, 5, 29].

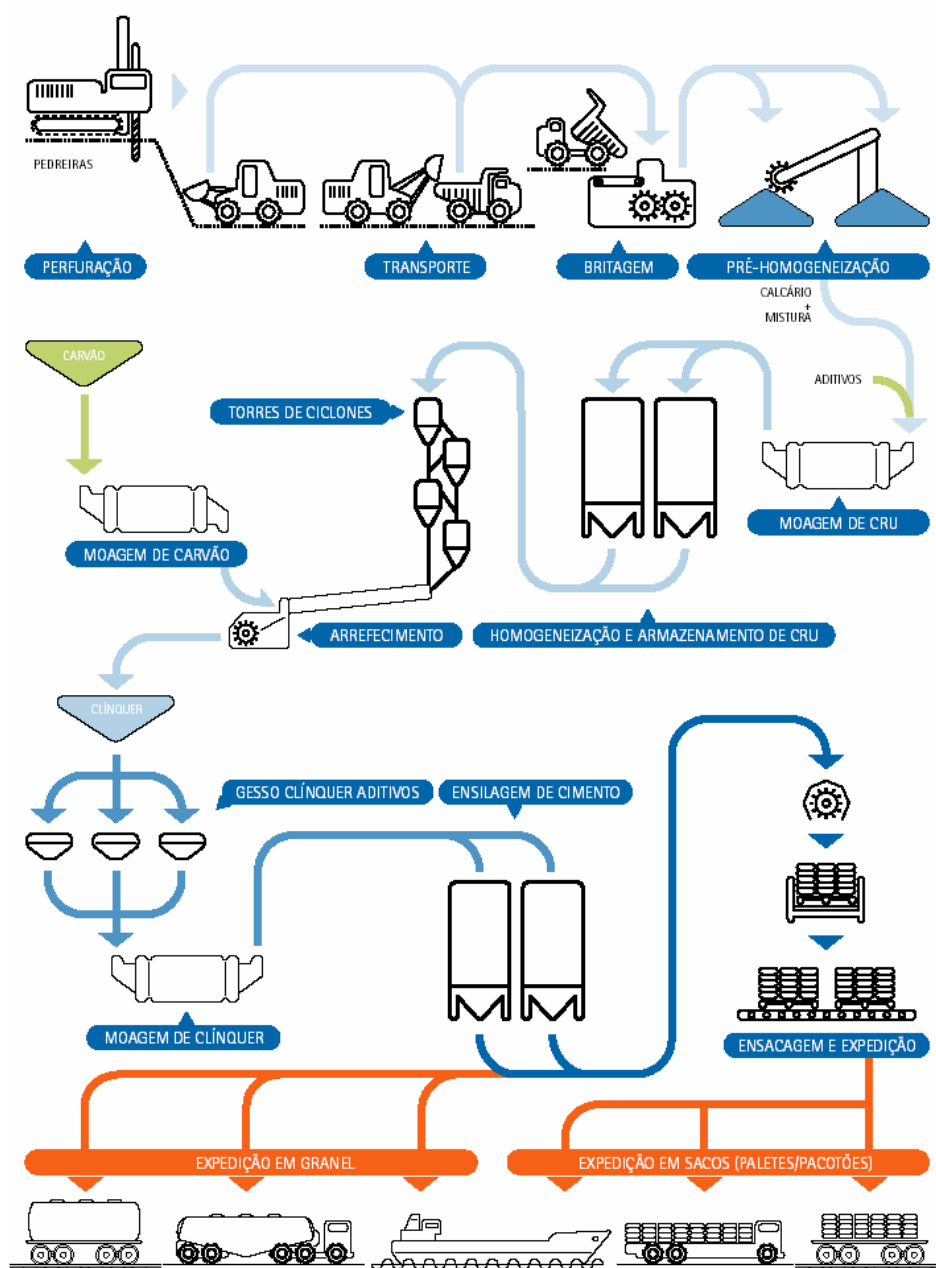


Figura 7.1 Esquema das etapas do processo de produção de cimento [1]

Anexo B – Efeitos dos constituintes em menor quantidade

Os efeitos dos constituintes menores do crú estão descritos no quadro 7.1.

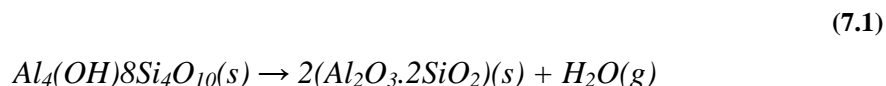
Quadro 7.1 - Constituintes em menor quantidade [6]

<i>Constituinte</i>	<i>Valores de referência</i>	<i>Efeitos</i>
Óxido de Magnésio (MgO)	Max. 5,0% (clínquer)	<ul style="list-style-type: none"> – Melhora a apetência à queima – Favorece a dissolução de C_2S e de cal livre a elevadas temperaturas e a formação de C_3S; – Pode provocar a expansão do cimento por formação de cristais de periclase (se o arrefecimento for lento); – Pode provocar a formação de bolas na zona de cozedura.
Óxido de Titânio (TiO_2)	0 – 4%	<ul style="list-style-type: none"> – Baixa a temperatura de sinterização; – Integra as fases ferríticas, decompõe C_3S a C_2S – Reduz a dimensão da alite e da belite; – Presente de um teor superior a 1% no cimento baixa as resistências iniciais e atrasa a presa.
Óxido de Manganês (Mn_2O_3)	0 – 4%	<ul style="list-style-type: none"> – Incorpora a fase ferrítica, podendo substituir o Si e o Ca no C_3S; – Reduz as dimensões da alite; – Baixa as resistências iniciais.
Óxido de Estrôncio (SrO)	0 – 4%	<ul style="list-style-type: none"> – Baixa a temperatura de liquidus; – Pequenas quantidades favorecem a formação de C_3S, grandes quantidades (> 4%) causam a formação de C_2S e cal livre;
Alcalis: Óxido de potássio e óxido de sódio (K_2O, Na_2O)	0 – 1% (K + Na)	<ul style="list-style-type: none"> – Baixa a temperatura de fusão; – Baixa a solubilidade do CaO na fase líquida; – Provoca separação de fases;
Óxido de Enxofre (SO_3)	0 – 4%	<ul style="list-style-type: none"> – Age como mineralizador efectivo; – Baixa o aparecimento da fase líquida;

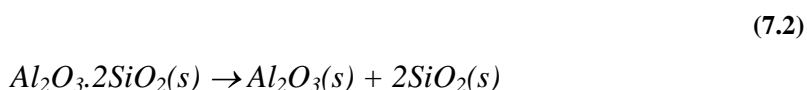
<i>Constituinte</i>	<i>Valores de referência</i>	<i>Efeitos</i>
Óxido de Fósforo (P₂O₅)	0 – 1%	<ul style="list-style-type: none"> – Acelera as reacções de clínquerização; – Decompõe C₃S em C₂S e cal livre; – Baixa as resistências iniciais e atrasa a presa
Flúor (F⁻)	0 – 0,6%	<ul style="list-style-type: none"> – Baixa a temperatura de fusão; – Promove a formação de C₃S e fluoretos de sódio e potássio; – Acima de 0,5% pode provocar problemas operacionais; – Teores superiores a 0,6% baixam as resistências mecânicas do cimento;
Cloretos (Cl⁻)	0 – 0,6%	<ul style="list-style-type: none"> – Bastante corrosivo; – Aumenta a formação da fase líquida e altera muito a temperatura de fusão.
Crómio (Cr₂O₃)	0 – 2%	<ul style="list-style-type: none"> – Reduz a viscosidade e a tensão da fase líquida; – Incorpora o C₂S, produzindo cristais dendríticos, decompondo o C₃S.

Anexo C – Reacções que ocorrem durante a cozedura

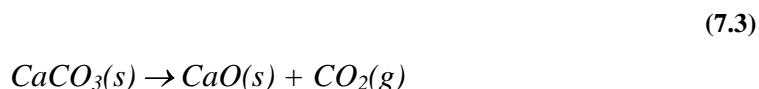
Ao entrar na torre de ciclones e devido à temperatura, o "crú" sofre desidratação. Esta compreende a secagem das matérias-primas e a eliminação da água combinada. É exemplo de uma desidratação, a importante reacção da caulinite, que forma metacaulino segundo a equação [30]:



O metacaulino começa a decompor-se ao atingir os 900 °C dando origem à formação de óxidos reactivos, segundo a reacção [31]:

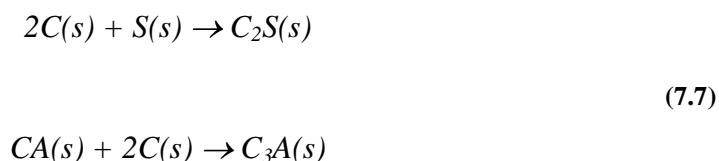
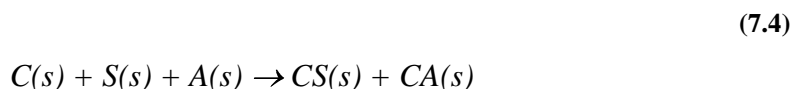


A etapa seguinte designa-se por descarbonatação, sendo a etapa mais endotérmica do processo químico. Esta reacção só ocorre a temperaturas compreendidas entre 700 e 1000 °C, ocorrendo tanto na parte final das torres de ciclones como no início do forno. Nesta fase ocorre a decomposição do calcário traduzida pela equação [31]:

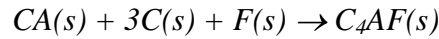


No forno, propriamente dito, ocorrem as reacções de formação dos diversos componentes do clínquer. Este conjunto de reacções, calcinação e clínquerização, dá-se a temperaturas compreendidas entre 900 e 1300 °C e entre 1300 e 1500 °C, respectivamente [30].

Durante a calcinação, ocorre a formação de silicato bicálcico (C₂S), aluminato tricálcico (C₃A) e ferro aluminato tetracálcico (C₄AF) de acordo com as seguintes equações [30], onde C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃ e F = Fe₂O₃.

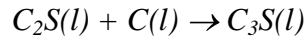


(7.8)



Na clinquerização, ocorre a formação de silicato tricálcico (C_3S) por enriquecimento em óxido de cálcio (C) do silicato bicálcico (C_2S).

(7.9)



Estas reacções encontram-se esquematizadas na figura seguinte.

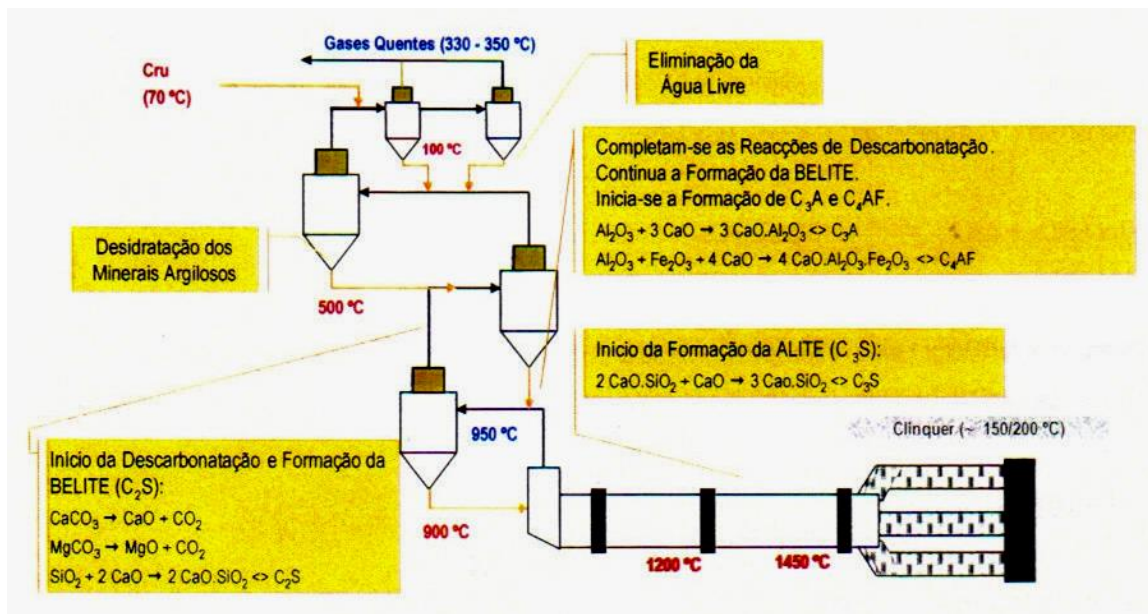


Figura 7.2 - Esquema das transformações que ocorrem durante o processo de cozedura do cru [6]

Anexo D – Cimentos correntes

Tipos principais	Notação dos 27 produtos (tipos de cimento corrente)		Composição (percentagem em massa) ^{a)}										Constituintes adicionais minoritários	
			Constituintes principais											
			Clinker	Escória de alto fomo	Sílica de fumo	Pozolana		Cinza volante		Xisto cozido	Calcário			
						natural	natural calcinada	siliciosa	calcária		L	LL		
K	S	D ^{b)}	P	Q	V	W	T	L	LL					
CEM I	Cimento Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de escória	CEM III/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de sílica de fumo	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Cimento Portland de pozolana	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de cinza volante	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de xisto cozido	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de calcário	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
	Cimento Portland composto ^{c)}	CEM II/A-M	80-94	<-----6-20----->									0-5	
		CEM II/B-M	65-79	<-----21-35----->									0-5	
CEM III	Cimento de alto fomo	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Cimento pozolânico ^{c)}	CEM IV/A	65-89	<-----11-35----->									0-5	
		CEM IV/B	45-64	<-----36-55----->									0-5	
CEM V	Cimento composto ^{c)}	CEM V/A	40-64	18-30	-	<-----18-30----->			-	-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	-	<-----31-50----->			-	-	-	-	0-5	

a) Os valores do quadro referem-se à soma dos constituintes principais e dos adicionais minoritários.

b) A incorporação de sílica de fumo é limitada a 10 %.

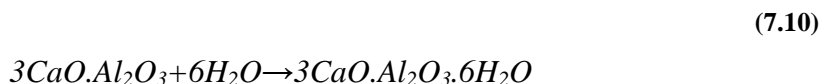
c) Nos cimentos Portland compostos CEM III/A-M e CEM II/B-M, nos cimentos pozolânicos CEM IV/A e CEM IV/B e nos cimentos compostos CEM V/A e CEM V/B os constituintes principais, além do clínter, devem ser declarados na designação do cimento.

Figura 7.3 - Os 27 produtos das famílias de cimentos correntes [6]

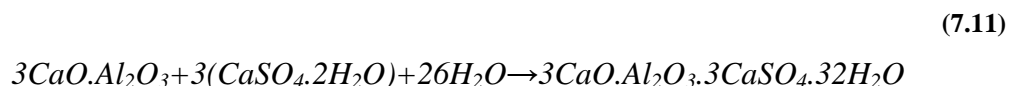
Anexo E – Hidratação do cimento

De seguida apresenta-se um resumo das principais reacções que ocorrem durante a hidratação do cimento.

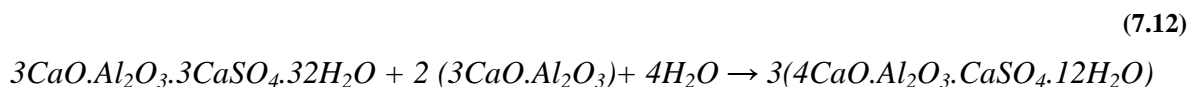
A água da amassadura, passados apenas alguns minutos da sua interacção como cimento, reage com o aluminato tricálcico no estado puro (C_3A), conduzindo a uma presa rápida ou instantânea [13],



Para abrandar ou atrasar esta reacção é necessário juntar ao cimento um sulfato (cerca de 3 a 4%), sendo o mais comum, o gesso. Este reage lentamente com C_3A formando-se etringite (sulfoaluminato de cálcio hidratado) protegendo-o da acção da água [16].



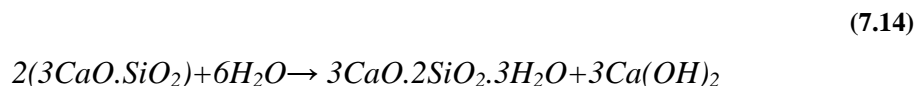
Passadas 24 horas, o gesso já foi totalmente consumido e começa a transformação da etringite em monosulfoaluminato. A formação deste composto resulta da combinação da etringite com C_3A ainda existente [13]:



A hidratação do aluminoferrato tetracálcico (C_4AF) verifica-se durante o mesmo período da hidratação do C_3A . Os produtos finais da hidratação de C_4AF são provavelmente ser aluminatos tricálcicos hidratados e uma fase amorfa ferrítica [13].

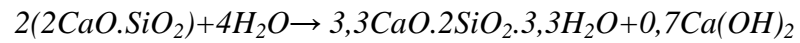


O silicato tricálcico C_3S (ou mais precisamente, a alite) ao reagir com a água liberta hidróxido de cálcio, uma parte do qual fica em solução, outra cristaliza. O silicato ao perder cálcio origina o bi-silicato tricálcico ($C_3S_2H_3$) hidratado. O produto desta reacção ($C_3S_2H_3$) é muitas vezes referido simplesmente como silicato de cálcio hidratado CSH e é responsável pela resistência atingida no cimento endurecido [13].



O silicato bicálcico (C_2S), ao reagir com a água também liberta hidróxido de cálcio, embora em menor quantidade, e transforma-se num outro silicato de cálcio hidratado [13]

(7.15)



O C_2S , ou mais, rigorosamente, a belite reage mais lentamente que o C_3S , mas os produtos da reacção são idênticos (CSH) [13].

Anexo F- Determinação do resíduo de acordo com a Norma NP EN 196-6 [20]

- 1 - Pesou-se 20 g de material numa base metálica;



Figura 7.4: Pesagem da amostra

- 2 - Colocou-se essa quantidade de material no peneiro de 90 μm , que se encontrava no aspirador *Alpine* e tapou-se



Figura 7.5: Aparelho aspirador *Alpine*

- 3 - Regulou-se o temporizador para 5 minutos de aspiração.
- 4 - Durante a aspiração martelou-se suavemente a tampa com o martelo de borracha para soltar algum material que se encontrasse fixado na tampa
- 5 - Passados 5 minutos, retirou-se a tampa e pesou-se o material retido no peneiro



Figura 7.6: Resíduo final

- 6 - Quanto o resíduo final era superior a 13% o material voltava a ser moído.

Anexo G – Cozedura do crú

Conjunto A

- 1 - Pesou-se a massa de crú introduzido no cadinho de alumina.
- 2 - Programou-se o forno para aquecer com uma velocidade de 30°C/min até aos 1500°C.
- 3 - Quando o forno atingiu os 500°C colocou-se o cadinho dentro do forno com o auxílio de pinças metálicas.
- 4 - Assim que o forno chegou aos 1500°C retirou-se o cadinho, também com o auxílio de pinças, e deixou-se arrefecer ao ar (o ideal seria retirar imediatamente o clínquer de dentro do cadinho e deixá-lo arrefecer mas este procedimento não foi realizado dadas as condições de segurança disponíveis no laboratório.)
- 5 - Uma vez arrefecido o cadinho, retirou-se e pesou-se o clínquer produzido.
- 6 - Repetiu-se o procedimento anterior até se obter 600g de cada clínquer com diferente composição, sendo que para cada crú se utilizou o mesmo cadinho.

Conjunto B

- 1 - Pesou-se a massa de crú introduzido no cadinho de alumina.
- 2 - Programou-se o forno para aquecer com uma velocidade de 30°C/min até aos 1350°C.
- 3 - Quando o forno atingiu os 500°C colocou-se o cadinho dentro do forno com o auxílio de pinças metálicas.
- 4 - Depois do forno atingir os 1350°C, aguardou-se 20 minutos e só depois se retirou o cadinho, também com o auxílio de pinças, e deixando-se arrefecer ao ar. Neste caso, o cadinho foi deixado dentro do forno, à temperatura máxima, durante 20 minutos, para garantir que todo o crú ficava cozido (o ideal seria também retirar imediatamente o clínquer de dentro do cadinho).
- 5 - Uma vez arrefecido o cadinho, retirou-se e pesou-se o clínquer produzido.
- 6 - Repetiu-se o procedimento anterior até se obter 800g de cada clínquer, sendo que para cada composição se utilizou o mesmo cadinho. Para este conjunto produziu-se 800g de modo a obter mais material suficiente para fazer todas as etapas de caracterização.

Anexo H - Preparação de amostras de clínquer para análise por microscopia óptica

Impregnação do clínquer em resina

- 1 - Retiram-se um ou dois pedaços de clínquer para serem observados ao microscópio.
- 2 - Colocaram-se os pedaços num molde de plástico, identificado com a composição do clínquer (em termos de fosfogesso) e a temperatura a que foi cozido,
- 3 - Num copo de plástico preparou-se uma mistura de 15ml de *Epofix Resin* e 2ml de *Epofix Hardner*,
- 4 - Cobriram-se as amostras de clínquer com essa mistura e deixaram-se endurecer ao ar à temperatura ambiente.
- 5 - Passadas 24 horas, retirou-se o conjunto clínquer-resina do molde e identificou-se esta amostra da mesma forma que se identificou o molde.
- 6 - Preparou-se uma solução, com 50ml de lubrificante (*Cutting Fluid* da Struers) e 250ml de água,
- 7 - Colocou-se essa solução no recipiente da máquina de corte para manter a serra da máquina molhada.
- 8 - Com a serra mecânica (*Struers Minitom*), a 250 rpm, cortaram-se as bases da resina ficando com uma base de resina plana e outra base com resina e clínquer, também plana.



Figura 7.7: Serra *Struer Minitam*

Polimento das amostras

- 1 - Colocou-se o prato de ferro na polideira;
- 2 - Colocaram-se duas a três colheres de abrasivo SiC 240 da (*Logitech*);



Figura 7.8: Prato de ferro com SiC 240

- 3 - Regulou-se a mangueira para cair a água gota a gota ;
- 4 - Regulou-se a polideira para uma rotação de 150 rpm;
- 5 - Coloram-se quatro amostras no braço mecânico da polideira;



Figura 7.9: Polideira *Struers Planopol-V* com braço mecânico *Struers PdM-Force*

- 6 - Ligou-se o prato mecânico da polideira;
- 7 - Realizou-se esta operação durante o tempo necessário para desbastar toda a resina e parte dos grãos de clínquer;
- 8 - Desligou-se a polideira e o braço mecânico e retiram-se as amostras e o prato de ferro;
- 9 - De seguida colocou-se o prato de borracha na polideira com uma colher de SiC 1000 da (*Logitech*), e repetiram-se os pontos 3-6,



Figura 7.10: Prato de borracha com SiC 1000

- 10 - Realizou-se esta operação durante 4/5 minutos para se obter uma superfície plana;
- 11 - Desligou-se a polideira e o braço mecânico e retiram-se as amostras e o prato de borracha;
- 12 - De seguida colocou-se o prato magnético na polideira, e sobre ele um primeiro pano de polimento (*DP-Pan*), usando como abrasivo *DP-Spray* 9 μ m,



Figura 7.11: Prato magnético com *DP-Pan*

- 13 - Num reservatório acoplado ao braço mecânico da polideira colocou-se o lubrificante (*DP-Lubrificant Blue*) a cair gota a gota.
- 14 - Repetiram-se os pontos 4-6
- 15 - Realizou-se esta operação durante 4/5 minutos
- 16 - Desligou-se a polideira e o braço mecânico e retiram-se as amostras e o primeiro pano.
- 17 - Colocou-se um outro pano de polimento (*DP-Pan*) com abrasivo *DP-Spray* 6 μ m
- 18 - Repetiram-se os pontos 13 a 15
- 19 - Desligou-se a polideira e o braço mecânico e retiram-se as amostras e o segundo pano.
- 20 - Colocou-se um novo pano de polimento (*DP-Dur*) com abrasivo *DP-Spray* 3 μ m
- 21 - Repetiram-se os pontos 13 a 16
- 22 - Por fim lavaram-se as amostras com etanol com a finalidade de retirar resíduos deixados pelas operações anteriores.

Anexo I – Preparação das argamassas segundo a norma NP EN 196-1 [22]

- 1 - Pesou-se 450g de clínquer,
- 2 - Selecionou-se um saco de areia normalizada (cerca de 1350g)
- 3 - Mediu-se numa bureta 225ml de água.
- 4 - Colocou-se a água no recipiente da misturadora e introduziu-se o clínquer
- 5 - Ligou imediatamente o misturador a uma velocidade lenta.
- 6 - Após 30 segundos, introduziu-se regularmente toda a areia durante os 30 segundos seguintes e imediatamente a seguir pôs-se o misturador à velocidade mais rápida, continuando a amassar durante mais 30 segundos.
- 7 - De seguida parou-se o misturador durante 1,5 minutos, sendo que durante os primeiros 15 segundos, retirou-se, por meio de uma espátula de borracha toda a argamassa aderente às paredes e ao fundo do recipiente e recolocou-se no meio deste.
- 8 - Ao fim dos 1,5 minutos, continuou-se a amassadura à velocidade mais rápida durante 60 segundos.

O procedimento da amassadura encontra-se esquematizado na figura 7.12.

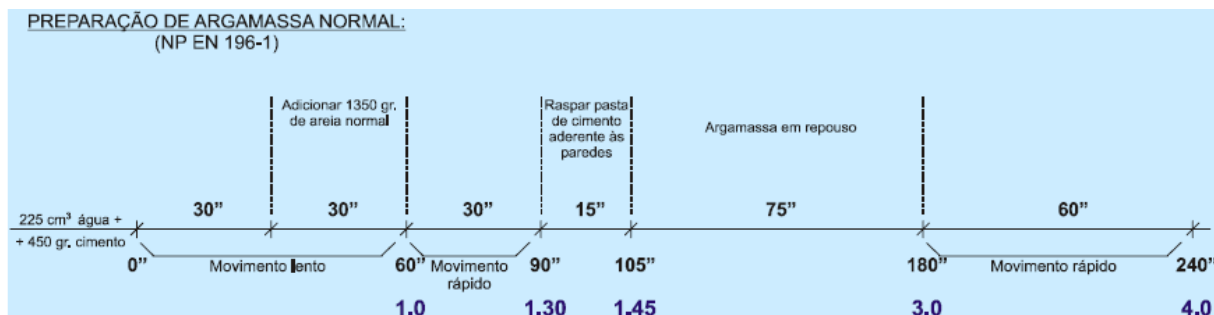


Figura 7.12 - Esquematização do processo de amassadura [6]

Anexo J - Caracterização química por métodos clássicos

Determinação da perda ao fogo

1. Num cadinho calcinado e tarado, pesou-se 1g da amostra;
2. Colocou-se o cadinho numa mufla (*Termolab*) a 950°C durante 30 minutos.
3. Arrefeceu-se o cadinho no exsiccador até à temperatura ambiente e pesou-se.
4. A perda ao fogo foi calculada pela fórmula

(7.16)

$$\%P.F = \frac{(m_i - m_f)}{m_f} \times 100$$

Onde;

m_i – massa da amostra inicial (g)

m_f – massa da amostra calcinada (g)

Determinação do resíduo insolúvel

1. Pesou-se 1g de amostra e transferiu-se para um copo de 250ml;
2. De seguida adicionou-se 10ml de água, agitando com uma vareta de vidro
3. Juntou-se 5 ml de ácido clorídrico ao preparado anterior;
4. Aqueceu-se a solução numa placa de aquecimento e esmagaram-se os grânulos da amostra com a extremidade plana da vareta até completa desagregação;
5. Adicionou-se 35ml de água e colocou-se novamente na placa, sem ferver, durante 15 minutos;
6. Filtrou-se o preparado, com um filtro de papel e lavou-se o copo e o filtrado várias vezes com água destilada bem quente até perfazer 200ml;
7. Colocou-se o filtro com resíduo num copo de 400ml, juntou-se 100ml de solução de hidróxido de sódio e com uma vareta desfez-se o filtro.
8. Aqueceu-se o preparado numa placa de aquecimento durante 15 minutos sem deixar ferver;
9. Adicionaram-se 10 gotas de indicador alaranjado de metilo
10. Adicionou-se ácido clorídrico até viragem da cor e juntou-se um excesso de quatro ou cinco gotas;
11. Deixou-se repousar durante 15 minutos;

12. Filtrou-se e lavou-se o resíduo, primeiro com água quente e depois com uma solução de cloreto de amónio quente
13. Retirou-se o filtro e colou-se num cadinho previamente calcinado e tarado;
14. Calcinou-se durante 1 hora a 950°C
15. Arrefeceu-se no exsiccador e pesou-se
16. O resíduo insolúvel é determinado pela fórmula

(7.17)

$$\%R.I = \frac{(m_2 - m_1)}{m} \times 100$$

onde,

m – massa da amostra (g)

m₁ – massa do cadinho calcinado (g)

m₂ – massa do cadinho com filtro e precipitado, calcinados (g)

Determinação do teor de cal livre no clínquer

1. Pesou-se 1g de carbonato de cálcio e calcinou-se a 950°C até a massa ser constante, de modo a obter CaO puro;
2. Pesou-se 0,0125 g, da amostra calcinada e transferiu-se para um erlenmeyer de 10ml
3. Juntou-se 25ml de etilenoglicol, tapou-se o erlenmeyer e colocou-se na placa de agitação a 70°C durante 30 minutos;
4. Titulou-se com a solução de ácido benzóico, em presença de fenolftaleína, até a viragem a incolor
5. A massa de CaO equivalente a 1ml de ácido benzóico e foi determinada pela expressão

(7.18)

$$m_1 = \frac{0,0125}{V_0}$$

Onde,

m₁ – massa de CaO pelo volume de ácido benzóico gasto (g/ml)

V₀ – volume de ácido benzóico gasto na titulação (ml)

6. Sabendo que cada molécula de CaO corresponde a duas de ácido benzóico, 1ml de ácido benzóico 0,1N corresponde a 0,0028g de CaO:

(7.19)

$$t = \frac{m_1 \times 0,1}{0,0028}$$

sendo t o título da solução de ácido benzóico (N)

7. Pesou-se 0,5g, de seguida de amostra para análise.
8. Transferiu-se para um erlenmeyer de 100ml e juntaram-se 25ml de etilenoglicol e um agitador magnético.
9. Tapou-se o erlenmeyer com uma rolha de cortiça e colocou-se na placa de agitação com aquecimento, a 70°C, durante 30 minutos
10. Titulou-se com a solução de ácido benzóico 0,1N, em presença da solução alcoólica de fenolftaleína (4 a 5 gotas) até desaparecimento da cor da fenolftaleína.
11. O teor em cal livre é determinado segundo a fórmula

(7.20)

$$\% CaO_{livre} = \frac{V \times t \times T \times 100}{P}$$

sendo,

V – volume de ácido benzóico gasto na titulação (ml)

t – título da solução de ácido benzóico (N)

T – massa de CaO equivalente a 0,1mol/l

P – massa da amostra para análise (g)

Anexo K - Determinação do Blaine de acordo com a Norma NP EN 196-6 [20]

- 1 - Pesaram-se 2,90g de clínquer.
- 2 - Colocou-se o disco perfurado no fundo da célula e sobre ele um papel de filtro.
- 3 - Introduziu-se a quantidade pesada na célula e colou-se um segundo papel de filtro sobre o clínquer.
- 4 - Introduziu-se o pistão até estabelecer contacto com o papel de filtro e comprimiu-se levemente até que a face inferior da pega esteja em contacto com a célula.
- 5 - Retirou-se o ar do tubo.
- 6 - Colocou-se a superfície cónica da célula na abertura cónica do tubo manométrico e utilizou-se um pouco de vaselina para assegurar uma junta estanque.
- 7 - Abriu-se a torneira e com uma aspiração moderada levou-se o líquido à marca superior.
- 8 - Fechou-se a torneira e assegurou-se que o nível do líquido se mantém constante.
- 9 - Removeu-se o pistão para o líquido manométrico começar a escoar.
- 10 - Pôs-se o cronómetro a contar quando o líquido passou pela segunda marca,
- 11 - Parou-se o cronómetro quando o líquido passou pela terceira marca e registou-se o tempo decorrido.

Anexo L – Análise térmica DTA/TG dos crús

As figuras 7.5 a 7.8 ilustram o comportamento térmico respectivamente de CR0, CR2, CR5 e CR10 durante o aquecimento.

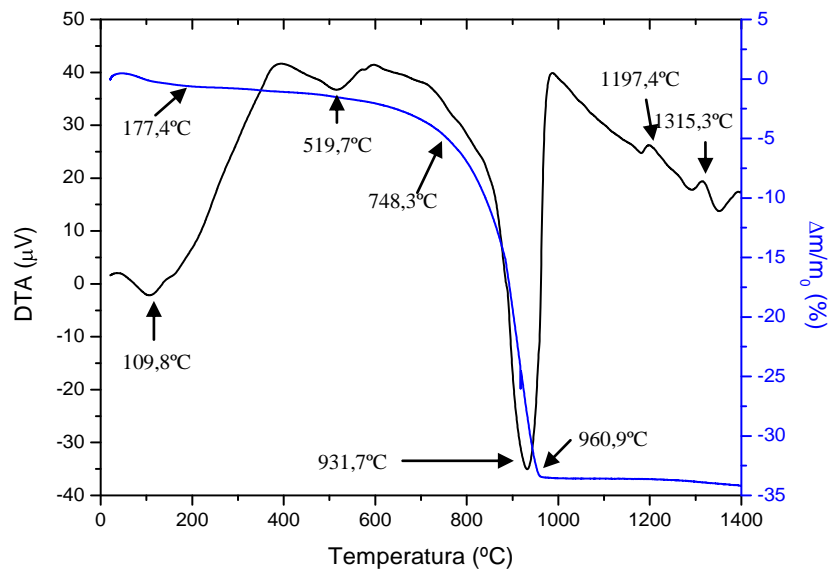


Figura 7.13 – Curvas de DTA e TG para CR0 com velocidade de aquecimento de 20°C/min até 1400°C

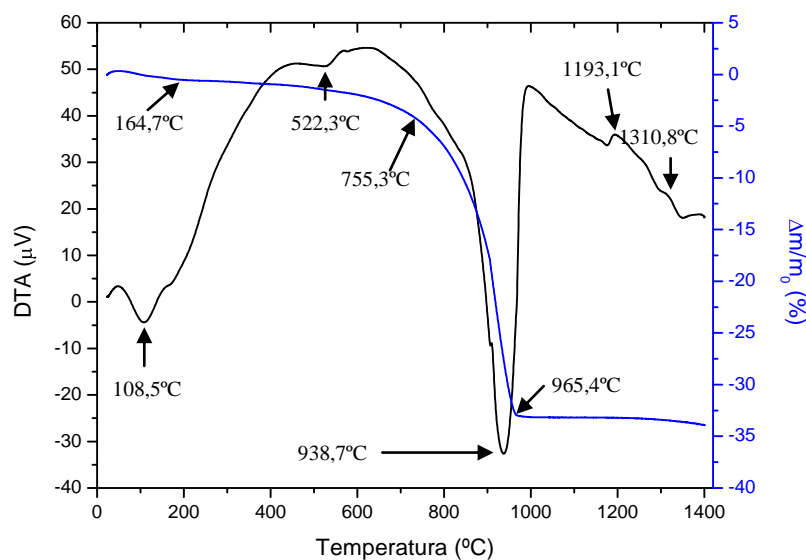


Figura 7.14 – Curvas de DTA e TG para CR2 com velocidade de aquecimento de 20°C/min até 1400°C

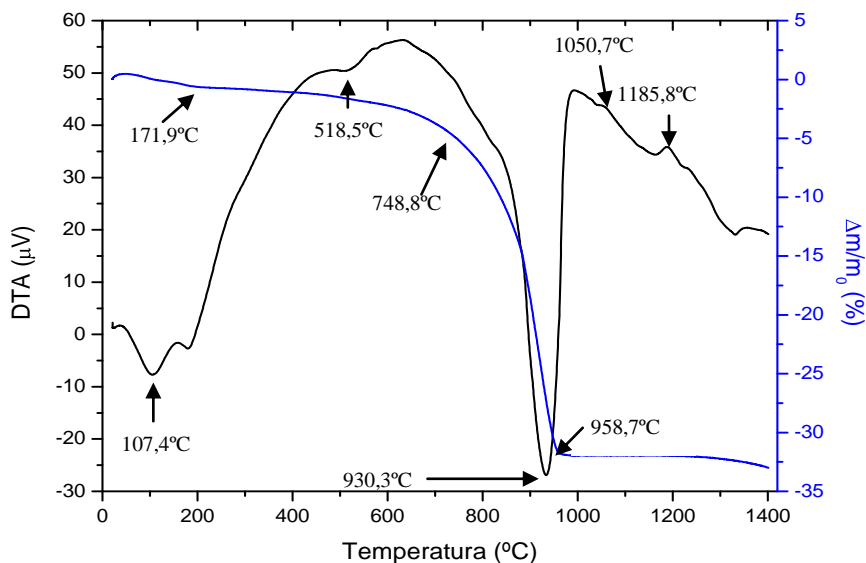


Figura 7.15 – Curva de DTA e TG para CR5 com velocidade de aquecimento de 20°C/min até 1400°C

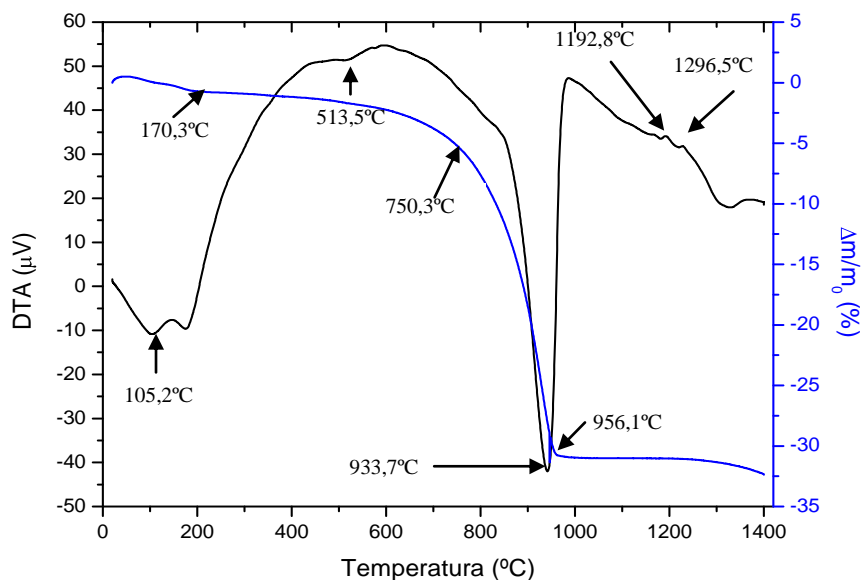


Figura 7.16 – Curva de DTA e TG para CR10 com velocidade de aquecimento de 20°C/min até 1400°C