

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS

VILMAR MANOEL DA SILVA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DE PARÂMETROS DE PROCESSOS NAS
CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DO CIMENTO PORTLAND**

JOÃO PESSOA

2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586a Silva, Vilmar Manoel da.

AVALIAÇÃO DO EFEITO DE PARÂMETROS DE PROCESSOS NAS
CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DO CIMENTO PORTLAND /
Vilmar Manoel da Silva. - João Pessoa, 2019.

83 f. : il.

Orientação: SANDRO MARDEN TORRES.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. CLÍNQUER. 2. POLIMORFISMO. 3. MICROESTRUTURAS. 4.
CIMENTO PORTLAND. I. TORRES, SANDRO MARDEN. II. Título.

UFPB/BC

VILMAR MANOEL DA SILVA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DE PARÂMETROS DE PROCESSOS NAS
CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DO CIMENTO PORTLAND**

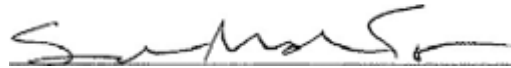
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Sandro Marden Torres.

JOÃO PESSOA
2019

VILMAR MANOEL DA SILVA
AVALIAÇÃO DO EFEITO DE PARÂMETROS DE PROCESSOS NAS
CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DO CIMENTO PORTLAND

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. SANDRO MARDEN TORRES
Presidente, Orientador



Prof. Dr. MARÇAL ROSAS F. LIMA FILHO
Examinador Interno



Prof. Dr. WILLIAM VIEIRA FERNANDES
Examinador Externo ao Programa

Prof. Dra. CAROLINE KIRK
Examinador Externo a Instituição

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a Degmar Diniz pelo o incentivo e parceria ao longo desses meses de volta à Academia.

A Elizabeth Cimentos Ltda, na pessoa de Goreth, por acreditar no desenvolvimento profissional e por disponibilizar tempo e recursos para a realização deste trabalho.

Aos colegas de trabalho em especial a José Ailton, Marlilton, Genilson, Humberto e Nathália que foram imprescindíveis para fazer acontecer as interferências que a pesquisa proporcionou em suas rotinas.

Ao Professor Dr. Sandro Marden pelo apoio e incansável estímulo para conclusão desse trabalho e envolvimento durante toda pesquisa.

A William pelas conversas que ajudaram no direcionamento da pesquisa e por compartilhar os conhecimentos do refinamento Rietveld.

Aos professores Marçal Rosas e Antonio Leal pela contribuição no planejamento dos experimentos.

A minha esposa Edna e meus filhos Gabriel, Gustavo e Marília que com o apoio deles tornou mais leve este período.

A Victória pela ajuda na revisão e encorajamento nesta parte final.

A Deus que nos conduz nesta Caminhada.

RESUMO

O aumento de adições de moagem na produção do cimento Portland é um dos desafios de sustentabilidade que visa a redução dos impactos de emissões de CO₂ na cadeia produtiva do cimento. As características mineralógicas e de polimorfismo do C₃S do clínquer contribuem para sua reatividade favorecendo implementação destas ações. Este trabalho se propõe em avaliar como os parâmetros de processo industrial interferem na morfologia e dimensões dos cristais de alita e caracterizar sua influência na reatividade e resistências mecânicas do cimento. Foram utilizados clínquer industrial e conduzido os ensaios de microscopia ótica, FRX e DRX para caracterização microestrutural e mineralógica do clínquer. Os resultados obtidos demonstraram os efeitos isolados e de interações de variáveis do processo sobre a geração de C₃S em relação a dimensões e seus polimorfos. Sendo obtido modelos, definidos a partir das principais variáveis identificadas, que podem ser utilizadas para estimar quantitativamente os polimorfos e as dimensões da alita geradas no processo produtivo. Foram verificados que cimentos com predominância de M1 apresentam maiores resistências mecânicas.

Palavras-chaves: Clínquer; Polimorfismo; Microestruturas, Cimento Portland

ABSTRACT

The production of Portland cement by increasing milling additions is an important sustainability challenge aimed at reducing the CO₂ emissions impacts from the chain of cement production. The mineralogical and polymorphic characteristics of the C₃S on the clinker contribute to its reactivity and the implementation of the additions on the cement composition. Thus, this study aimed to evaluate the effects of the industrial process parameters on the morphology and dimensions of alite crystals and characterize their influence on the cement reactivity and mechanical strength. The experiments analyzed industrial clinker by optical microscopy, XRF and DXR tests for micro structural and mineralogical characterization. The results showed the isolate and interacted effects from the process variables on the C₃S generation in relation to their dimension and polymorphous. As a result, there were obtained models defined by the main identified variables that can be used to quantitatively estimate the polymorphs and dimensions of the alite crystals generated in the production process. It was also verified that cements with predominance of M1 show higher mechanical strengths.

Keywords: Clinker; Polymorphism; Microstructures, Portland Cement

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Processo de Clinquerização.....	3
Figura 2. Reações de durante processo de fabricação de clínquer	4
Figura 3 Desenvolvimento das fases mineralógicas em forno via seca com pré-calцинаção.	6
Figura 4 Temperaturas de Transição - Polimorfos do C3S puro – R (romboédrico), M (monoclínico) e T (triclínico)	9
Figura 5 Polimorfos M3 e M1 em função da relação MgO e SO ₃ em clínquer industrial (Maki, 1981)	11
Figura 6 Diferente polimorfos de alita em clínquer industrial (Chatterjee, 2001)	12
Figura 7 Forno Rotativo Industrial.	15
Figura 8 Máquina de fusão para confeccionar pérola fundida.	16
Figura 9 Espectrômetro XRF – BRUKER.	16
Figura 10 Procedimento para Determinação do CaO livre.....	17
Figura 11 Fluxograma do Ensaio de Perda ao Fogo.....	17
Figura 12 Fluxograma para Ensaio de Finura.	18
Figura 13 Microscópio óptico.	19
Figura 14 Gráfico da relação do Grau de Descarbonatação x Frequência.	21
Figura 15 Gráfico do Tempo de Residência x Frequência.	22
Figura 16 Gráfico da Temperatura de Zona de Queima x Frequência.	22
Figura 17 Gráfico do Tempo de Residência do Resfriador x Frequência.	22
Figura 18 Tamanhos dos cristais C3S do clínquer na amostragem entre 2017 e 2019.	23
Figura 19 Gráfico de distribuição de frequências dos tamanhos dos cristais C3S do clínquer.	23
Figura 20 Gráfico da finura da farinha alimentada em ordem temporal de coleta das amostras.	25
Figura 21 Gráfico da distribuição de frequência da finura da farinha alimentada.	25
Figura 22 Gráfico da relação enxofre álcalis (RSA) do clínquer.	25
Figura 23 Gráfico da relação SO ₃ do clínquer.	26
Figura 24 Gráfico da relação MgO do clínquer.....	27
Figura 25 Gráfico da relação MgO/SO ₃ do clínquer.	27

Figura 26 Gráfico da Fase Líquida do clínquer.....	28
Figura 27 Gráfico da distribuição de frequência do teor de MgO.....	28
Figura 28 Gráfico da distribuição de frequência do teor de SO ₃	29
Figura 29 Gráfico da distribuição de frequência do teor de MgO/SO ₃	29
Figura 30 Gráfico da distribuição de frequência da relação enxofre álcalis (RSA).....	29
Figura 31 Gráfico da distribuição de frequência da Fase Líquida.....	30
Figura 32 Gráfico Tamanho C3S x MgO.....	31
Figura 33 Gráfico Tamanho C3S x SO ₃	31
Figura 34 Gráfico Tamanho C3S x MgO/SO ₃	32
Figura 35 Gráfico Tamanho C3S x Relação Enxofre/Álcalis.....	32
Figura 36 Gráfico Tamanho C3S x Fase Líquida.....	33
Figura 37 Gráfico da dispersão e sequencial dos tamanhos do C3S entre dados reais e estimados pela equação 1.....	34
Figura 38 Gráfico tamanho C3S x Temperatura de Zona de Queima.....	35
Figura 39 Gráfico Tamanho C3S x Tempo de Residência.....	35
Figura 40 Gráfico C3S x Grau de Descarbonatação.....	35
Figura 41 Gráfico da dispersão e sequencial dos tamanhos do C3S entre dados reais e estimados pela equação 4.....	36
Figura 42 Gráfico da dispersão do tamanho do C3S entre dados reais e estimados pela equação 3.....	37
Figura 43 Gráfico de Contorno MgO/SO ₃ x Grau de Descarbonatação.....	38
Figura 44 Gráfico de contorno MgO/SO ₃ x Tempo de Residência.....	38
Figura 45 Gráfico de contorno MgO/SO ₃ x Temperatura de Zona de Queima.....	39
Figura 46 Gráfico de Contorno MgO/SO ₃ x Fase Líquida.....	39
Figura 47 Gráfico de Contorno MgO/SO ₃ x Finura.....	40
Figura 48 Gráfico de Contorno MgO/SO ₃ x Relação Enxofre/Álcalis.....	40
Figura 49 Gráfico de efeitos principais no experimento fatorial do M1 (média ajustada).....	42
Figura 50 Gráfico de contorno do efeito de interação do TR x GD no experimento fatorial do M1.....	42
Figura 51 Gráfico de contorno do efeito de interação do TZQ x GD no experimento fatorial do M1.....	43
Figura 52 Gráfico de contorno do efeito de interação do TZQ x TR no experimento fatorial do M1.....	43

Figura 53 Gráfico de contorno do efeito de interação do Tres x TR no experimento fatorial do M1.....	44
Figura 54 Gráfico de contorno do efeito de interação do TZQ x Tres no experimento fatorial do M1.....	44
Figura 55 Gráfico de efeitos principais no experimento fatorial do M1/M3 (média ajustada).	46
Figura 56 Gráfico de contorno do efeito de interação do TR x GD no experimento fatorial do M1/M3.	47
Figura 57 Gráfico de contorno do efeito de interação do TZQ x TR no experimento fatorial do M1/M3.	47
Figura 58 Gráfico de contorno do efeito de interação do Tres x TR no experimento fatorial do M1/M3.	48
Figura 59 Gráfico de contorno do efeito de interação do TZQ x Tres no experimento fatorial do M1/M3.	48
Figura 60 Gráfico de Refinamento Rietveld da amostra de clínquer A1.	49
Figura 61 Gráfico de Refinamento Rietveld da amostra de clínquer M1.....	50
Figura 62 Gráfico de Refinamento Rietveld da amostra de clínquer P1.	50
Figura 63 Padrão de Difração das amostras de clínquer industrial A1 a D1.....	50
Figura 64 Padrão de Difração das amostras de clínquer industrial E1 a H1	51
Figura 65 Padrão de Difração das amostras de clínquer industrial I1 a L1.....	51
Figura 66 Padrão de Difração das amostras de clínquer industrial M1 a P1.....	52
Figura 67 Padrão de Difração das amostras de clínquer industrial A2 a E2	52
Figura 68 Padrão de Difração das amostras de clínquer industrial F2 a I2	53
Figura 69 Padrão de Difração das amostras de clínquer industrial J2 a N2	53
Figura 70 Padrão de Difração das amostras de clínquer industrial O2 a P2	54
Figura 71 Gráficos DRX x Bogue dos cristais C3S e C2S.....	55
Figura 72 Gráfico DRX x Bogue dos cristais C3A e C4AF.....	55
Figura 73 Gráfico ampliado de Maki atualizado com os dados de clínquer industrial.	57
Figura 74 Gráfico de resistência a compressão a 1 dia, 3, 7 e 28 dias de cimentos CPV-ARI.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Modelos Estruturais para Refinamento Rietveld.....	20
Tabela 2 Planejamento Experimental.	21
Tabela 3 Fatores e Níveis dos Fatores	21
Tabela 4 Tamanhos de Cristais de C3S do Clínquer	24
Tabela 5 Correlações entre o tamanho dos cristais de C3S e as variáveis de qualidade.	30
Tabela 6 Resultados do procedimento de melhor subconjunto para parâmetros de qualidade para tamanho do C3S.....	33
Tabela 7 Correlações entre o tamanho dos cristais de C3S e as variáveis de qualidade e de produção.	34
Tabela 8 Resultados do procedimento de melhor subconjunto para parâmetros de qualidade para tamanho do C3S.....	36
Tabela 9 Resultados do procedimento de melhor subconjunto para parâmetros de qualidade e processo para tamanho do C3S.....	37
Tabela 10 Resultados do experimento fatorial para o polimorfo do C3S M1.....	41
Tabela 11 Resultados do experimento fatorial para o polimorfo do C3S M1/M3.	45
Tabela 12 Significância dos efeitos principais e interações do planejamento de experimento.	46
Tabela 13 Ajuste de Refinamento Rietveld das amostras de clínquer industrial.	49
Tabela 14 Composição de Fase do Clínquer, por Bogue	55
Tabela 15 Composição de Fase do Clínquer, pelo refinamento Rietveld	56
Tabela 16 Fases Cristalinas dos cimentos CPV-ARI de diferentes fábricas da região nordeste do Brasil.....	58
Tabela 17 Resistências a Compressão de 1, 3, 7 e 28 dias de cimento CPV-ARI	58

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Abreviações utilizadas para fórmulas químicas:

S = SiO_2 ; A = Al_2O_3 ; C = CaO ; F = Fe_2O_3

Abreviações:

ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland

C_3S - Silicato Tricalcio ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$)

C_2S - Silicato Bicalcio ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$)

C_3A - Aluminato Tricálcio ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$)

C_4AF - Ferro-aluminato Tetracálcio ($4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$)

CP II – Z – Cimento Portland com adição de material pozolânico

DRX - Difração de Raios X

FRX – Fluorescência de Raios X

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJETIVOS.....	2
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	2
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
3.	JUSTIFICATIVAS.....	2
4.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	2
4.1	PROCESSO FABRICAÇÃO DE CLÍNQUER.....	3
4.1.1	GRAU DE DESCARBONATAÇÃO.....	4
4.1.2	FASE LÍQUIDA.....	6
4.1.3	TEMPO DE RESIDÊNCIA NO FORNO	7
4.1.4	TEMPERATURA DE ZONA DE QUEIMA NO FORNO.....	7
4.1.5	RESFRIAMENTO DO CLÍNQUER.....	8
4.2	CONSTITUIÇÃO MINERALÓGICA DO C3S DO CLÍNQUER	8
4.3	MÉTODO RIETVELD APLICADO AO CLÍNQUER.....	13
5.	METODOLOGIA.....	14
5.1	AMOSTRAGEM DE CLÍNQUER	14
5.2	ANÁLISE QUÍMICA DO CLÍNQUER.....	15
5.2.1	ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X.....	15
5.2.2	DETERMINAÇÃO DE CaO LIVRE DO CLÍNQUER.....	16
5.3	ANÁLISE QUÍMICA DA FARINHA	17
5.4	ANÁLISE FÍSICA DA FARINHA	18
5.5	ENSAIO DE MICROSCOPIA ÓTICA	18
5.6	ENSAIO DE RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO	19
5.7	ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	19
5.8	EXPERIMENTO FATORIAL PARA AMOSTRAGEM DE CLÍNQUER...20	

6.	RESULTADOS	23
6.1	DIMENSÕES DOS CRISTAIS DE C3S.....	23
6.1.1	DIMENSÕES DOS CRISTAIS DE C3S A PARTIR DE DADOS COMPOSICIONAL DO CLÍNQUER.....	30
6.1.2	MODELAGEM UTILIZANDO DADOS COMPOSICIONAL DO CLÍNQUER PARA DETERMINAR AS DIMENSÕES DOS CRISTAIS DE C3S.....	33
6.1.3	EFEITO DOS PARÂMETROS DE PRODUÇÃO DO CLÍNQUER SOBRE AS DIMENSÕES DOS CRISTAIS DE C3S	34
6.1.4	MODELAGEM UTILIZANDO DADOS DE PROCESSO PARA DETERMINAR AS DIMENSÕES DOS CRISTAIS DE C3S.....	36
6.1.5	ASSOCIAÇÃO DE EFEITOS DOS PARÂMETROS DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA E DE PRODUÇÃO DO CLÍNQUER SOBRE AS DIMENSÕES DOS CRISTAIS DE C3S	37
6.2	POLIMORFOS DO C3S	40
6.3	REFINAMENTO RIETVELD	48
6.4	RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DO CIMENTO	57
7.	DISCUSSÕES	59
7.1	EFEITOS SOBRE AS DIMENSÕES DO C3S	59
7.2	EFEITOS SOBRE OS POLIMORFOS DO C3S	62
7.	CONCLUSÕES	64
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
9.	ANEXOS	69

1. INTRODUÇÃO

Um material que seja fornecido em grande escala e possa substituir o cimento na construção civil ainda não foi encontrado. Comparado ao volume de cimento *percapita* mundial, o Brasil se encontra abaixo dessa média de consumo. Se o país tivesse uma projeção de crescimento semelhante a mundial, isso implica que seria necessário duplicar a produção atual para que tenhamos o mesmo nível de consumo mundial. Por outro lado, isso significaria aumentar o volume de emissões de CO₂ na mesma proporção, desde que fosse mantido a mesma forma de produção de cimentos.

Dentro do processo produtivo de cimentos as principais fontes geradoras de CO₂ estão nas etapas de decarbonatação da farinha (corresponde a 65% do CO₂ emitido no cimento) e na queima de combustíveis no forno e calcinador.

Existem processos de taxações e alterações nas legislações para que as empresas assumam responsabilidades pela geração e emissão de CO₂ na atmosfera (MARGULLIS, 2018), de forma que elas possam contribuir com soluções que reduzam os impactos sobre as mudanças climáticas globais provocadas pelo acúmulo desses gases poluentes e intensificadores do efeito estufa. É fundamental que essas ações mitigadoras sustentáveis, permanentes e integradas contribuam efetivamente para amenizar esses efeitos.

Existem pesquisas que buscam soluções focadas na produção de clínquer com menor carga térmica no forno (CSI/ECRA, 2009), no qual se espera redução de emissão de CO₂ com menor queima de combustíveis, por uso de algum material fundente na farinha ou por produzir clínquer sulfoaluminato belítico, visto que a belita exige menos calor para ser produzido (TOSTA *et al*, 2007). Mas, este último caso tem como uma desvantagem produção de cimentos com baixas resistências a 28 dias (COSTA *et al*, 2012).

A solução de melhorias na qualidade do C₃S avaliando que condição operacional favorece um clínquer mais reativo podem trazer uma contribuição para aumento de adições no cimento que substituam clínquer sem perder a qualidade do produto final.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo desta dissertação é identificar como os parâmetros de processo interferem na morfologia e dimensões dos cristais de C_3S e caracterizar suas influências na reatividade do clínquer e impacto sobre a qualidade do cimento.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para tanto, definimos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar quantitativamente o impacto dos parâmetros de processos sobre a formação dos polimorfos e o tamanho dos cristais C_3S
- Avaliar efeito do clínquer sobre a resistência a 28 dias do cimento produzido.

3. JUSTIFICATIVAS

O processo de fabricação de clínquer de cimento segue etapas que são comuns a todas as plantas industriais. Mas, mesmo que, entre essas plantas, se utilizem matérias-primas com composições semelhantes, as condições nas quais se processaram essas transformações podem gerar clínquer com características mais reativas para a qualidade do produto, neste caso o cimento, em uma determinada planta do que em outra.

Entender como a associação de condições específicas do processo produtivo podem desencadear características microestruturais no clínquer que sejam mais adequadas e relevantes do ponto de vista de qualidade para o cimento e que desta forma possa reduzir a quantidade de clínquer utilizada na produção de cimento. Contribuindo para reduzir a pegada de carbono associado ao cimento, tornando um material que tem valor agregado para sustentabilidade.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

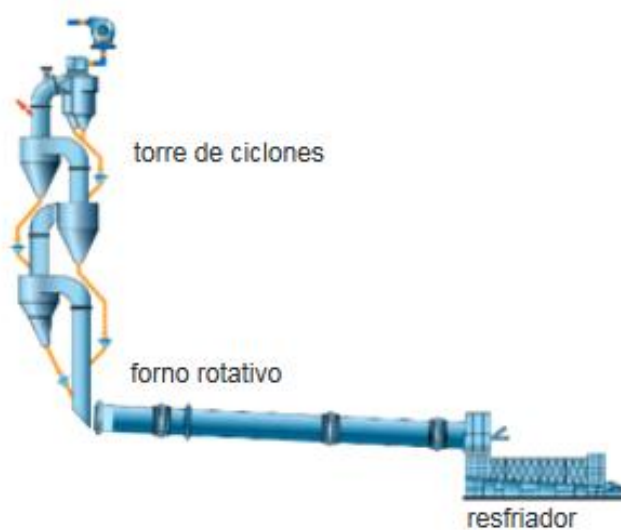
O presente capítulo aborda sobre o processo de produção de clínquer, trazendo em seguida pontos específicos deste processo que foram tratados no experimento: grau de descarbonatação, tempo de residência, temperatura da zona de queima. Também serão discutidas as condições de processo e seus impactos sobre dimensões e polimorfismo de C3S do clínquer que serviram de base para estruturar os métodos de avaliação e discussões dos resultados.

4.1 PROCESSO FABRICAÇÃO DE CLÍNQUER

O clínquer é um aglomerante hidráulico resultante do tratamento térmico pelo qual ocorrem transformações físicas e químicas na mistura finamente moída de calcário e argilas.

Essa matéria crua de calcário e argila moída, chamada de farinha, é alimentada na parte superior de um sistema de pré-aquecedores de múltiplo estágios no qual ocorrem transferência de calor gás-sólido, figura 1. Durante esse preaquecimento ocorre a evaporação da água livre da farinha e água combinada da argila. A farinha desidratada ao atingir temperaturas próximas de 900°C passa por uma reação de descarbonatação, ou seja, liberação de gases CO_2 que se juntam aos gases de combustão do processo. A farinha descarbonatada entra no forno a 1000°C, submetida a influências da inclinação e rotação do forno, esse material se desloca recebendo calor até atingir 1450°C. Durante o tempo de residência no forno ocorrem reações químicas de sinterização do clínquer (GAO, 2016).

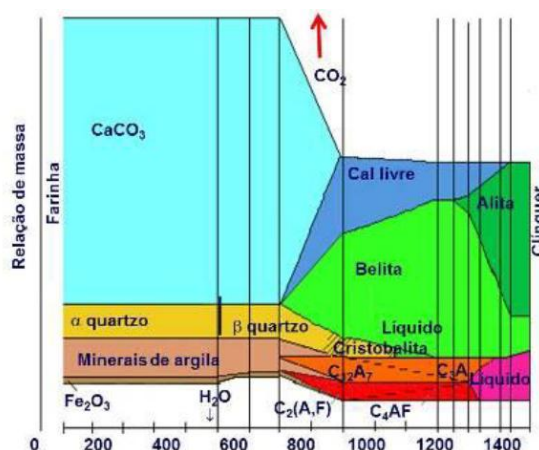
Figura 1 Processo de Clinquerização.



Fonte: ANACLETO, T. F. et al., 2018.

A última etapa é o resfriamento do clínquer onde será realizado em um equipamento constituído de ventiladores responsáveis em reduzir a temperatura do clínquer em curto tempo de residência até atingir temperatura em torno de 100°C. Todos os ventiladores se utilizam de ar ambiente para promover a troca térmica dentro do resfriador.

Figura 2. Reações de durante processo de fabricação de clínquer



Fonte: Wolter 1985

A tecnologia utilizada para fornos rotativos até década de 80 do século XX eram processos via úmida, no qual uma pasta úmida de calcário e argilas eram alimentados em fornos de grande comprimento, baixa produtividade e alto consumo de energia térmica.

Atualmente o processo de fabricação de clínquer por via seca se consolidou como o mais econômico e mais eficiente do ponto de vista ambiental, pois a quantidade de combustível utilizado é menor comparado com antigos processos via úmida. A tecnologia mais usada hoje é o sistema de cinco estágios de ciclones, um pré calcinador e um forno horizontal rotativo.

A composição química das matérias-primas da farinha define as proporções que elas serão usadas, desde que se mantenha as relações necessárias dos principais óxidos gerados provenientes dos elementos de cálcio, ferro, alumínio e silício. A combinação precisa ser favorável ao desempenho do processo produtivo e características físicas e químicas do clínquer. Aspectos como queimabilidade da farinha é função desses óxidos presentes, que acabam influenciando nas condições de queima no forno e calcinador, consequentemente no uso de combustíveis e na produção de gases CO₂.

4.1.1 GRAU DE DESCARBONATAÇÃO

Entre 800 °C à 900°C inicia a reação de descarbonatação do carbonato de cálcio presente na farinha. Apenas a transferência de calor em contracorrente dos gases do forno com a farinha não é suficiente para concluir essa etapa. A carga térmica consumida nesta etapa fica em torno de 65% do total de calor gerado na queima de combustíveis no processo de produção de clínquer. Em fornos via seca cerca de 90 a 98% da descarbonatação ocorre no pré-calcinador, a parte restante desta reação é finalizada no trecho inicial do forno rotativo.

A obtenção do grau de descarbonatação (GD) é determinado a partir da diferença de perda ao fogo (PF) entre a farinha alimentada na entrada da torre de pré-aquecimento e a farinha quente no último estágio antes do forno, equação 1. A diferença da perda ao fogo entre as farinhas coletadas nestes pontos deve-se a liberação de gás carbônico proveniente da reação de descarbonatação do calcário.

$$GD(\%) = \frac{PF_{Farinha\ Alimentada} - PF_{Farinha\ do\ 5^o\ estágio}}{PF_{Farinha\ Alimentada}} \times 100 \quad (1)$$

Os pontos de coletas ficam em locais diferentes, impedindo que ocorra uma simultaneidade de amostragem. Como o tempo de residência da farinha entre entrada na torre de preaquecimento até entrada do forno é menos de 40 segundos, pressupõe-se que os desvios de homogeneização da farinha no silo e o controle de carga térmica do pré-calcinador são constantes dentro do intervalo de tempo de coleta das amostras de farinha.

Os fornos de via seca com pré-calcinação podem operar com flutuações dentro de faixas operacionais aceitáveis (SHUKUZAWA, 1986). Ainda assim conseguem manter o processo sem perturbações que o deixem fora de controle do ponto de vista operacional.

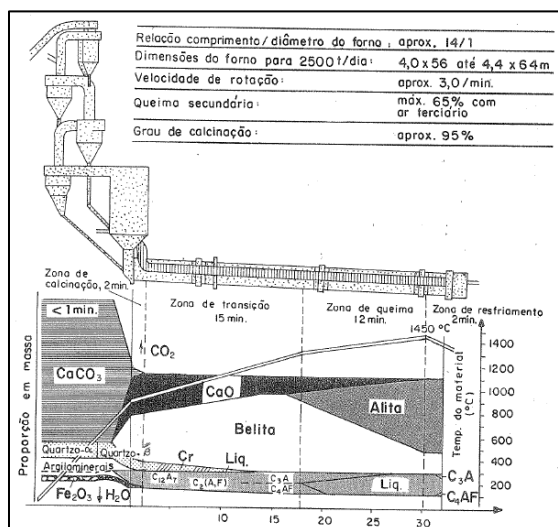
No entanto, algumas lacunas precisam ser entendidas, especialmente no que se refere ao efeito que teria no processo de clínquerização no forno rotativo tendo uma farinha com grau de descarbonatação mais baixo ou mais alto.

Espera-se que o comprimento da zona de descarbonatação dentro do forno seja menor, no caso em que a farinha alimentada esteja com 98% em vez de 90% de grau de descarbonatação. Assim a zona de transição antes da zona de queima seria maior no primeiro caso que no último. Essas alterações geram algum impacto significativo sobre as dimensões dos cristais de C3S ou sobre seus polimorfos?

4.1.2 FASE LÍQUIDA

A fase líquida corresponde a fração fundida da farinha ao se atingir temperatura em torno de 1338 °C, temperatura eutética para o sistema C-S-A-F. Dentro de um forno rotativo ela ocorre na zona de transição superior, isto é, entre a zona de calcinação e a zona de queima (Figura 3).

Figura 3 Desenvolvimento das fases mineralógicas em forno via seca com pré-calcinação.



Fonte: Boletim Informativo de Microscopia ABCP nº14 julho/outubro 1987

Normalmente a fase líquida fica na faixa de 24 a 28% da massa do clínquer, tendo em sua composição aluminatos, ferro-aluminatos e silicatos. É a partir da presença da fase líquida que ocorre a formação dos cristais de C_3S , pelos processos de nucleação e de crescimento. Podendo serem afetados tanto pela quantidade, quanto pelas características reológicas da fase líquida. A equação 3 mostra como se obtém o valor em porcentagem da fase líquida a partir da caracterização química do clínquer realizado no raio x.

$$\text{Fase Líquida} = MgO + K_2O + Na_2O + 3xAl_2O_3 + 2,25xFe_2O_3 \quad (3)$$

Caso ocorresse ausência de fase líquida comprometeria a difusão de íons de cálcio na direção dos íons de silício, podendo até mesmo inviabilizar produção de clínquer em temperaturas utilizadas nas indústrias.

4.1.3 TEMPO DE RESIDÊNCIA NO FORNO

Dentro do forno se processará parte final da reação de descarbonatação do carbonato de cálcio e a reação de clínquerização propriamente dita. A farinha entra no forno com temperatura em torno de 1000 °C. Com a transferência de calor dos gases do forno, a temperatura cresce até atingir seu máximo na zona de queima, abaixo da chama no queimador do forno. Saindo desta última zona, a temperatura começa a decrescer e iniciando o primeiro resfriamento do clínquer dentro do forno.

O tempo que o material permanece dentro do forno deve influenciar no processo de transferência de calor e consequentemente afetar as dimensões dos cristais e as transformações de fases do clínquer e seus polimorfos.

Os projetos de forno rotativo se baseiam em manter condições estáveis de troca térmica, deslocamento de gases, avanço de material no circuito e, consequentemente, proporcionar um processo de clínquerização controlado. A camada de material dentro do forno deve permanecer constante independente da produção. Seu controle ocorre mantendo proporcional qualquer alteração da rotação do forno com a produção.

Para determinar o tempo de residência no forno (TR) é utilizado a equação 1, na qual entram o comprimento do forno (L), inclinação do forno (p), diâmetro do forno (d), rotação do forno (n) e ângulo de acomodação do calcário e material argiloso (θ).

$$TR = \frac{1,77 \times L \times \sqrt{\theta}}{p \times d \times n} \quad (2)$$

O tempo de residência mínimo do forno se torna função apenas da rotação do forno, pois as demais variáveis são de projeto estrutural do equipamento.

4.1.4 TEMPERATURA DE ZONA DE QUEIMA NO FORNO

Aproximadamente a 1/3 final do forno ocorre a zona de queima. Por meio de um queimador, posicionado de forma concêntrica ao forno, é queimado combustível para gerar calor suficiente para que ocorra as transformações de fases no clínquer.

Esta é a zona mais quente do forno, que chega a atingir até 2000°C. A reação de clínquerização ocorre a partir de uma série de reações praticamente sólido-sólido, em função

do baixo teor de fase líquida presente (~25%). Isto é o que torna necessário uso de temperaturas mais elevadas para promover as mudanças mineralógicas no clínquer.

O controle da temperatura da zona de queima é realizado pela regulagem da chama e pelo ajuste da razão de queima do combustível com a produção de clínquer. Manter o forno numa condição de temperatura estável é uma forma de assegurar a quantidade de C3S e CaO livre presentes no clínquer.

Não é realizada medição de forma direta da temperatura da chama no forno. Geralmente são usados pirômetros de radiação, selecionado de acordo com o posicionamento de instalação, campo de visão, intervalo de espectro e emissividade. A desvantagem de sua utilização é a dependência de uma boa visibilidade da zona de queima, o que pode ser afetada pela carga de poeira gerada durante o processo de queima.

4.1.5 RESFRIAMENTO DO CLÍNQUER

O primeiro resfriamento do clínquer inicia assim que passa pela zona de queima, o ponto de temperatura máxima, até sair do forno, a 1200°C. O processo de resfriamento continua assim que o clínquer é transferido para o resfriador industrial. Onde pelo uso de ar ambiente insuflado pelas aberturas das placas do resfriador a temperatura do clínquer reduz até atingir aproximadamente de 150°C.

O controle do resfriamento é realizado pelo ajuste da razão de volume de ar por quantidade de clínquer, altura da camada de clínquer no resfriador, pressões de ar de ventiladores e temperatura do clínquer na saída do resfriador.

4.2 CONSTITUIÇÃO MINERALÓGICA DO C3S DO CLÍNQUER

Os principais óxidos que constituem cerca de 90-97% em peso do clínquer Portland são CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. Os 3-10% em peso restante são elementos menores como óxidos de S, Na, K entre outros.

A combinação dos principais óxidos origina as fases cristalinas do clínquer: C3S (alita), C2S (belita), C3A (aluminato cálcico) e C4AF (ferroaluminato cálcico). Sendo os primeiros responsáveis pelas resistências mecânicas nas idades iniciais e idades mais avançadas, respectivamente. O C3A responsável pelo tempo de pega do cimento.

O aspecto da alita é de estruturas idiomórficas tabulares que vistas a partir de seções transversais por microscopia ótica tem forma pseudo-hexagonal com dimensões de 20 a 100 μm .

Jeffrey (1952 in Taylor 1997) propôs uma pseudoestrutura para fases de alita considerada similares (R – romboédrica; T1 – triclínica; M3 – monoclínica). Posteriormente, confirmou-se que a partir de silicato tricálcico puro poderia assumir uma sequência polimórfica, neste caso dependente apenas da temperatura (figura 3).

Figura 4 Temperaturas de Transição - Polimorfos do C₃S puro – R (romboédrico), M (monoclínico) e T (triclínico)

	620°C		920°C		980°C		990°C		1060°C		1070°C	
T1	↔	T2	↔	T3	↔	M1	↔	M2	↔	M3	↔	R

Após o clínquer passar pela zona de temperatura mais alta do forno se dar a decomposição do C₃S em seus polimorfos. Bloquear as reações de decomposição do C₃S em um tempo mais curto possível é crucial para se estabilizar fases mineralógicas do clínquer que tenham características mais reativas para resistências de cimentos. Em clínquer industriais os polimorfos mais comumente encontrados são M1 e M3.

A partir de observações do clínquer por microscopia ótica por luz refletida pode-se fazer correlações com o processo de fabricação, a partir de aspectos morfológicos e texturais dos cristais de C₃S (KIHARA *at al*, 1990). Como as dimensões médias dos cristais de C₃S que podem ser relacionados a aspectos de queima do clínquer. Quando os cristais apresentam dimensões superiores a 60 μm sinaliza queima intensa, o que está relacionado com alto gasto de energia para realizar as reações de clinquerização.

O clínquer produzido em condições em que a farinha (calcário e argilas moídos) seja de fácil queimabilidade tende a ter tamanhos menores de cristais de C₃S. Isso está mais relacionado a composição química da farinha, mas, por outro lado, o tratamento térmico da farinha associado a operação do forno como zona de queima em temperaturas mais elevadas ou manter o material no forno exposto ao calor da chama por um tempo de residência mais prolongado tendem também a formação de cristais mais alongados.

Utilizando o método de Ono, a partir de análise por microscopia ótica de clínquer, MAKI e GOTO (1981) concluíram que a constituição de fase da alita tem dependência não apenas da composição química, mas também da cinética de cristalização na fase líquida. Em

alta temperatura (1600°C) a tendência é que se encontre cristais pequenos de alita devido pequenos núcleos se formarem em um espaço curto de tempo, predominando assim a forma M3. Enquanto em temperatura mais baixas (1450°C) a nucleação seria mais limitada favorecendo a taxa de crescimento dos cristais e incorporação de fase líquida na sua estrutura formando mais M1.

A condição de supersaturação na fase líquida é fundamental para presença de M1 ou M3 como fases predominantes. No caso de alta supersaturação a alita pode ser cristalizada tão rapidamente a ponto de englobar elementos menores em quantidades que favoreçam a fixação de M3 à temperatura ambiente. Por outro lado, a baixa supersaturação tende a fixar M1. Como na fase líquida pode ocorrer pontos com diferentes condições de supersaturação, assim pode ocorrer a formação de zonada de alita M1 ou M3.

A taxa de nucleação é fator predominante em situações em que ocorram tanto temperatura elevada, pois favorece cineticamente ao aumento da frequência com que os átomos do líquido se fixam ao núcleo, assim como supersaturação no líquido, fazendo com que a o gradiente de concentração seja a força motriz para migração dos íons no líquido.

Em ambas condições, em caso de taxas de nucleação elevadas, ocorrem a redução na supersaturação progressiva do meio. Isto torna-se fator limitante para o crescimento dos cristais, favorecendo formação de cristais de dimensões menores.

A partir do momento em que um embrião exceda seu tamanho crítico e se torne um núcleo estável se inicia a etapa de crescimento. Em condições de alta taxa de crescimento podem ocorrer inclusões de fase líquida pelos cristais, devido a crescerem rápido, se concentrando no núcleo do cristal. As formas desses cristais geralmente são irregulares e não facetadas.

MAKI e KATO (1981) estudaram a identificação de polimorfos de C₃S a partir de análises de microscopia associado à DRX e análise térmica diferencial. A forma M1 da alita no clínquer se confunde com o romboédrico (R) devido o aparente caráter trigonal de sua célula. O que antes era reconhecido com M1b indicava que era M3.

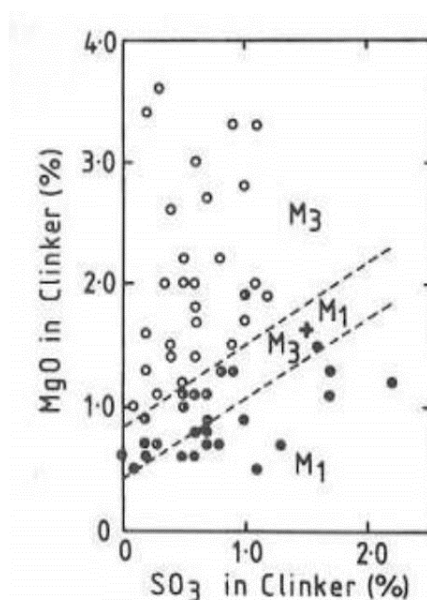
A taxas mais rápidas de decomposição do C₃S se dar em faixa de 1125-1150°C (XUERUN LI, 2014) o que sugere que alcançando estabilidade em temperaturas específicas do processo na etapa de resfriamento do clínquer, na etapa final do forno, pode favorecer mais um determinado tipo de polimorfo do que outro.

ICHIKAWA e KANAYA (1997) reforçam que a presença de impurezas na fase líquida interfere na cristalização da alita e consequentemente na morfologia do C3S. Dependendo de quais e de que quantidade os elementos menores (como exemplo: Na, K, S, Mg) estejam presentes na farinha, eles podem interferir na viscosidade e tensão superficial da fase líquida. Além de contribuir reduzindo a energia de ativação e consequentemente diminuindo a temperatura eutética do sistema, antecipando assim as etapas do processo de clínquerização. Mas, alterações nas concentrações dos elementos menores não estabelecem mudanças aditivas de forma linear nas propriedades reológicas.

A presença de MgO aumenta a tensão de superfície e diminui a viscosidade da fase líquida, o que proporciona maior dissolução do CaO e C2S (TIMASHEV, 1980), provocando o aumento da supersaturação na fase inicial da clínquerização, favorecendo a taxa de nucleação e formação de cristais de C3S M3.

O SO₃ no clínquer reduz consideravelmente a viscosidade fase líquida e a tensão superficial da fase líquida, assim, reduzindo a taxa de nucleação e conduzindo maior formação de M1, com o crescimento de cristais de alita (MAKI, 1981).

Figura 5 Polimorfos M3 e M1 em função da relação MgO e SO₃ em clínquer industrial (MAKI, 1981)



Os álcalis (óxidos de sódio e potássio) presentes na fase líquida tendem a reduzir a taxa de difusividade dos íons de cálcio. Mas, caso se estabeleça relações estequiométricas de enxofre com álcalis (Na e K) na fase líquida isto resulta em diminuição da viscosidade, o que

favorece o aumento da taxa de difusão de CaO e SiO_2 , aumento da taxa de nucleação do C_3S e redução da taxa de crescimento de C_3S .

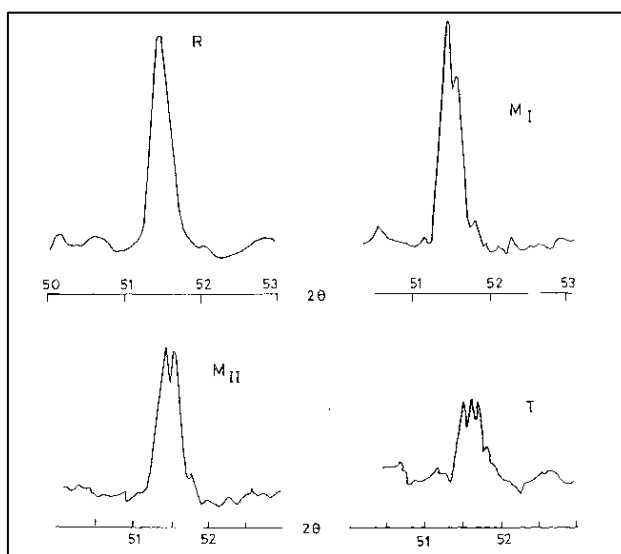
A morfologia e dimensões dos cristais de C_3S no clínquer desempenham papéis importantes na resistência do cimento e na condição de moabilidade do clínquer na moagem, impactando diretamente tanto na qualidade, como na produção.

O tamanho dos cristais de C_3S com dimensões entre 30 – 40 micras é identificado como os que proporcionam melhores resistências. Com relação aos polimorfos de alita esperava-se que aqueles de mais alta temperatura (tipo R ou M3), resfriados à temperatura ambiente, fossem mais reativos a água. Existem trabalhos em introduzir no processo de clinquerização íons mineralizadores, F^- e SO_3 , na farinha crua na tentativa de estabilizar a forma romboédrica R. CENTURIONE (1999) constatou que resistências mecânicas de cimentos mineralizados eram superiores dos não mineralizados. Não necessariamente a adição de mineralizadores gera cristais de C_3S na forma R.

STANEK e SULOVSKEY (2002) em suas pesquisas estabeleceram que a alita na forma M1, estabilizada pelo SO_3 , favorece cimento com resistências mecânicas 10% superior as dos cimentos produzidos com clínquer no qual predomina M3.

O uso de padrões de DRX de polimorfos de alitas em clínquer industrial, por serem estreitamente parecidos, torna-se complicada sua interpretação devido a sobreposições de pico (figura 5) e mudanças de pico devido presença de a íons externos (CHATTERJEE, 2001), além de apresentarem baixa entalpia entre si.

Figura 6 Diferente polimorfos de alita em clínquer industrial (Chatterjee, 2001)



4.3 MÉTODO RIETVELD APLICADO AO CLÍNQUER

O método de Rietveld é uma metodologia de análise estrutural que através de refinamento iterativo de estruturas cristalinas permite ajustar um difratograma de um material com o padrão difratométrico, fornecendo análise quantitativa com reconhecida precisão.

O método analisa todo perfil difratométrico, utilizando as intensidades de cada passo angular, gerando um difratograma calculado a partir das estruturas cristalinas das fases presentes assim como as proporções relativas entre as fases.

O melhor ajuste do difratograma é obtido pelo método dos mínimos quadrados para todas as intensidades observadas simultaneamente, a partir da minimização do resíduo entre o difratograma real e calculado.

A confirmação da adequação do modelo à estrutura cristalina, aos parâmetros de difração ou se ocorre existência de mínimo global é feita através de critérios de ajustes. Para avaliação do refinamento é utilizado R_{wp} , que mostra o progresso do refinamento pois é função do resíduo que está sendo minimizado pelo método de Rietveld. A ordem de grandeza do R_{wp} se situado entre 20 e 10% para difração de raios X.

Para avaliação da qualidade do refinamento é utilizado Gof, que correlaciona tanto parâmetros estruturais quanto o de perfil e é determinado para cada amostra analisada. Para amostras com muitas fases Gof com valores menores que 2 são considerados adequados.

A avaliação de refinamento é essencialmente numérico podendo não refletir a qualidade de um bom ajuste. Por isso análises visuais do gráfico de refinamento devem ser realizadas para verificar se os picos propostos pelo modelo se apresentam no difratograma experimental e reconhecer falhas de ajustes ou experimentais para conclusão do refinamento (KINAST, 2000).

Na estimativa da composição potencial das fases do clínquer em indústrias de cimento utiliza-se do cálculo de Bogue com dados da análise química dos elementos analisados por fluorescência de raios X. Esta é uma técnica indireta de quantificar as fases presentes no clínquer. Mas apresenta distorções entre teor da fase do clínquer real e o calculado devido Bogue considerar clínquer com fase estequiometricamente puras, produzidos em condições de equilíbrio e desconsiderar a influência de elementos menores no clínquer. Por outro lado, o método de refinamento de Rietveld fornece uma quantificação mais precisa dessas fases do clínquer. A estratégia do refinamento utilizada é fundamental para que forneça uma análise quantitativa das fases com boa precisão do método.

A partir de 1993, com primeira publicação da aplicação do método Rietveld no clínquer Portland, várias pesquisas sucederam com o intuito de desenvolver rotinas aplicadas para quantificação de fases do clínquer. Mas as condições de presença de polimorfos e das sobreposições de picos das principais fases dificultavam atingir uma acuracidade maior.

Pesquisas que revisaram a estrutura da alita forneceram novos modelos de polimorfos como para o M3 (DE LA TORRE, 2003) ou para uma estrutura independente do polimorfo de alita presente (NOIRFONTAINE, 2006). Pesquisas recentes ainda em publicação atualizam modelo M1 incluindo elementos menores em sua estrutura (FERNANDES, 2018).

5. METODOLOGIA

Este experimento está dividido em 2 etapas, sendo a primeira analisando as dimensões dos cristais de C_3S e a outra tratando da análise mineralógica do clínquer.

A caracterização das amostras de clínquer utilizadas da primeira etapa da pesquisa foram realizadas por FRX, ensaio químico de CaO livre e microscopia ótica para o estudo da influência do processo e parâmetros de qualidade nas dimensões dos cristais de C_3S . Na segunda etapa da pesquisa as amostras de clínquer foram selecionadas conforme planejamento de experimento e caracterizadas por RFX e DRX.

5.1 AMOSTRAGEM DE CLÍNQUER

Os clínqueres utilizados nesta pesquisa foram produzidos em forno rotativo industrial, coletados em momentos diferentes de forma a abranger condições operacionais com

diferentes valores de parâmetros de processo. Todas as amostras de clínquer utilizadas neste trabalho foram produzidas pela Elizabeth Cimentos Ltda, situada na Paraíba, figura 7.

Figura 7 Forno Rotativo Industrial.



Fonte: Elizabeth Cimentos Ltda.

Sendo que para mensuração das dimensões dos cristais de C_3S foram utilizadas 149 amostras de clínquer coletadas dentro do período de janeiro de 2017 a março de 2019.

Enquanto para a avaliação através de planejamento experimental fatorial foram selecionadas dentre as amostras anteriores 30 clínquer conforme os critérios das condições operacionais que atendessem a matriz de planejamento.

Em torno de 10 kg de clínquer era coletado na saída do resfriador para o transporte que leva o clínquer para o silo de estocagem. Este material foi quarteado até se obter 200 gramas de clínquer, que foi usada nos ensaios de FRX, determinação de CaO livre e DRX.

5.2 ANÁLISE QUÍMICA DO CLÍNQUER

5.2.1 ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X

A composição química com base em óxidos das amostras de clínquer foi determinada a partir de ensaios de fluorescência de raios X (FRX), conforme norma ABNT NBR 14656, e realizados em equipamento PANalytical Axios Max system utilizando pastilha fundida.

As amostras para o ensaio de FRX foram preparadas a partir da mistura de aproximadamente 0,02g de iodeto de amônia, 0,5g de nitrato de amônia, 6g de Tetraborato de Lítio e 1,5g da amostra resíduo, colocadas em máquina de fusão (Figura 8) a 1000 °C no qual ocorre a fusão da mistura. O resultado da fusão dos reagentes com o resíduo é um material vítreo chamado de pérola.

Figura 8 Máquina de fusão para confeccionar pérola fundida.



Fonte: Elizabeth Cimentos Ltda.

A pérola é colocada na máquina de RX (Figura 9) para determinar a composição elementar da amostra.

Figura 9 Espectrômetro XRF – BRUKER.



Fonte: <https://www.bruker.com/pt/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-fluorescence.html>

5.2.2 DETERMINAÇÃO DE CaO LIVRE DO CLÍNQUER

Para determinação do teor de CaO livre nas amostras de clínquer foi utilizado o método descrito na norma NBR NM 13. Uma quantidade de 1 g da amostra de clínquer moído é mantido em solução de etilenoglicol por 30 minutos a 65°C em banho maria. Em seguida a solução é filtrada e o passante titulado com ácido clorídrico. A presença de CaO livre na solução aumenta o pH da mesma fazendo com que o consumo de ácido seja proporcional ao CaO livre presente.

Figura 10 Procedimento para Determinação do CaO livre.



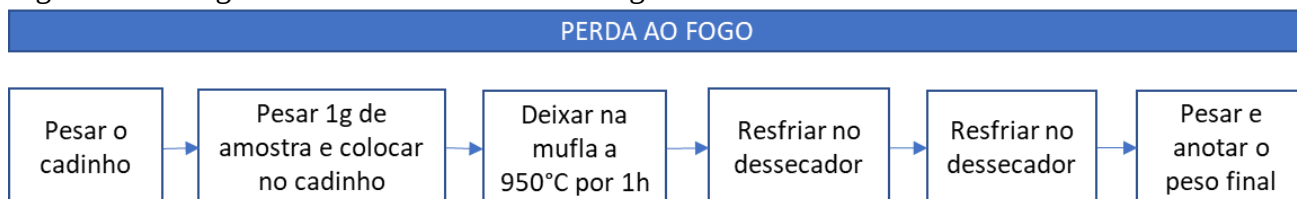
Fonte: Elizabeth Cimentos LTDA.

5.3 ANÁLISE QUÍMICA DA FARINHA

Para o propósito deste trabalho foram realizadas apenas a determinação de perda ao fogo da farinha alimentada e da farinha do último ciclone antes do forno, para com o resultado destes ensaios determinar o grau de decarbonatação da farinha antes de entrar no forno.

As coletas das farinhas foram realizadas 1 hora antes da coleta da amostra de clínquer. Para a determinação da perda ao fogo da farinha seguiu-se ABNT NBR NM 18 (figura 11). Após esfriado, pesa-se o cadinho com a amostra calcinada e determina-se a perda ao fogo de acordo com a equação 4.

Figura 11 Fluxograma do Ensaio de Perda ao Fogo.

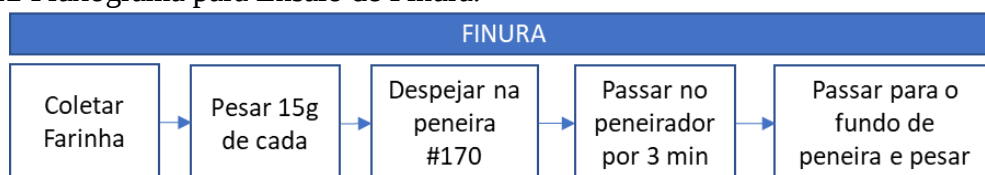


$$\%PF = \frac{m_{Cadinho} + m_{Amostra} - m_{Calcinada}}{m_{Amostra}} \quad (4)$$

5.4 ANÁLISE FÍSICA DA FARINHA

Para este trabalho apenas a determinação de finura foi realizada, para correlacionar posteriormente seus efeitos sobre as dimensões do C₃S. A finura se refere ao resíduo acumulado na peneira 170 mesh da farinha alimentada ao forno. Esta farinha é coletada 1 hora antes das amostras de clínquer para esta pesquisa. O ensaio de finura segue norma NBR12826(figura 12).

Figura 12 Fluxograma para Ensaio de Finura.



Fonte: PRÓPRIA.

Estes ensaios FRX, determinação de perda ao fogo, determinação de CaO Livre e determinação de finura da farinha foram realizados no laboratório de ensaios químicos da ECL.

5.5 ENSAIO DE MICROSCOPIA ÓTICA

Das amostras de clínquer foram selecionados 3 grãos de clínquer. Este material passou por lixamento utilizando lixas com granulometria 320, 400, 600, 800, 1000 e 1200, seguindo essa sequência. Após essa etapa foi feito polimento com pasta diamantada. Em seguida os grãos polidos eram embebidos em resina epóxi, com objetivo de preencher os poros e facilitar a visualização ao microscópio.

As análises das amostras preparadas passaram por ataque químico com cloreto de amônia antes de serem levadas ao microscópio.

As análises de microscopia óptica por luz refletida, tem por objetivo analisar qualitativamente as fases do clínquer e determinar das dimensões dos cristais de C₃S. Para o presente trabalho, foram utilizadas em microscópio ótico Zeiss Modelo III, figura 13, no laboratório da ECL.

Figura 13 Microscópio óptico.



Fonte: <http://www.directindustry.com/pt/produto-fabricante/microscopio-optico-zeiss-144404-189.html>.

5.6 ENSAIO DE RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO

Foram selecionadas 5 amostras de cimento CPV-ARI aleatoriamente disponíveis no mercado da região Nordeste e realizado ensaios de resistência a compressão seguindo as normas da ABNT NBR 7215, onde foram preparados 16 corpos de prova cilíndricos para cada uma das amostras, medindo 50mm de diâmetro e 100mm de altura que serão divididos em 4 grupos de 4 corpos de prova sendo 34 ensaiados cada grupo com 1 dia de cura (R1), 3 dias de cura (R3), 7 dias de cura (R7) e 28 dias de cura (R28). Os resultados dos ensaios apresentados representam as médias das resistências a compressão de cada grupo de corpos de prova para cada amostra de Cimento Portland CPVARI.

Das amostras de cimento selecionadas acima foram realizados ensaios de DRX para análise mineralógica desses cimentos.

5.7 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As análises de difração de raios X foram feitas com amostras de clínquer com o objetivo de fazer uma análise mineralógica do clínquer, quantificando as fases presentes no mesmo. Sendo analisadas em difratômetro Brucker, utilizando radiação Cu-Kalfa ($\lambda = 1,45 \text{ \AA}$) com filtro de Ni, taxa de varredura de 0,01%, intervalo de 2 theta de 10 a 50°, corrente de 10 mA e voltagem de 20 kV.

As amostras foram moídas em moinho de anéis, em seguida foram peneiradas manualmente utilizando peneira de 400 mesh. Do passante eram retiradas 400 g de clínquer moído, sendo em seguida quarteado e retirado 10 g para análise de DRX.

A análise no difratograma foi realizado utilizando o background. Os difratogramas que descrevem as fases utilizadas estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1 Modelos Estruturais para Refinamento Rietveld

Modelos Estruturais usados no refinamento Rietveld do clínquer/cimento		
Fase/Polimorfo	Fórmula	ICSD
C3S/M1	Ca_3SiO_5	William
C3S/M3	Ca_3SiO_5	94742
C2S/ β	Ca_2SiO_4	81096
C3A/cúbico	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	1841
Ferrita	$\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$	9197
Periclásio	MgO	9863
CaO	CaO	52783
Gesso	$\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	151692
Bassanita	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	380286

A metodologia utilizada no refinamento Rietveld foi conforme procedimento apresentado por FERNANDES (2018).

5.8 EXPERIMENTO FATORIAL PARA AMOSTRAGEM DE CLÍNQUER

Foi realizado planejamento de experimento para investigar o efeito de 4 fatores sobre os polimorfos do C3S. Os quatro fatores foram: grau de decarbonatação (GD), tempo de residência no forno (TR), temperatura na zona de queima (TZQ) e tempo de residência no resfriador (Tres).

Cada fator foi avaliado em dois níveis conforme apresentado na tabela 2 com as respectivas faixas de parâmetros.

Devido dificuldade de ter valores absolutos para cada fator foram selecionadas faixas com condição mínima e máxima que representassem cada parâmetro em estudo. Cada amostra de clínquer foi selecionada de acordo com a combinação dos níveis apresentados na tabela 3.

Tabela 2 Planejamento Experimental.

Experimento	GD	TRes	TZQ	Tresf
A	-	-	-	-
B	+	-	-	-
C	-	+	-	-
D	+	+	-	-
E	-	-	+	-
F	+	-	+	-
G	-	+	+	-
H	+	+	+	-
I	-	-	-	+
J	+	-	-	+
K	-	+	-	+
L	+	+	-	+
M	-	-	+	+
N	+	-	+	+
O	-	+	+	+
P	+	+	+	+

Tabela 3 Fatores e Níveis dos Fatores

Fatores e Níveis dos Fatores					
Notaçãc Fator		Nível Inferior		Nível Superior	
		Código	Real	Código	Real
GD	Grau de Descarbonatação	-1	< 95%	+1	> 97%
TR	Tempo de	-1	< 18 min	+1	> 19,5 min
TZQ	Temperatura	-1	< 1200°C	+1	> 1250°C
Tresf	Tempo de	-1	< 18 min	+1	> 19 min

Os gráficos de histograma, figuras 14 a 17, demonstram a distribuição dos valores apresentados por estes fatores no momento da coleta das amostras de clínquer.

Figura 14 Gráfico da relação do Grau de Descarbonatação x Frequência.

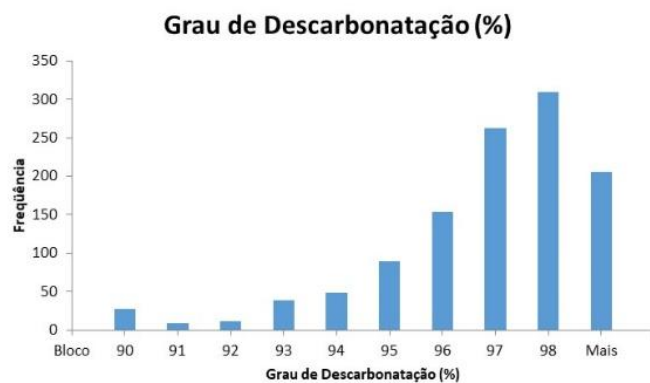


Figura 15 Gráfico do Tempo de Residência x Frequência.

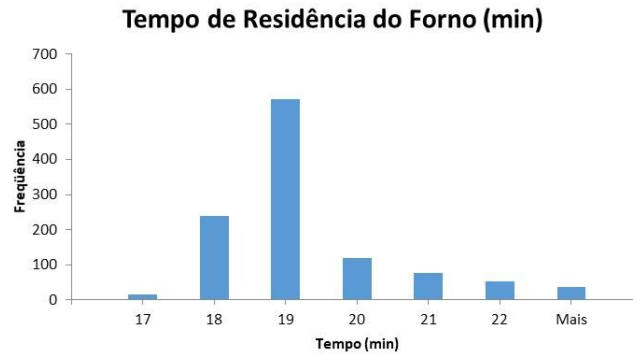


Figura 16 Gráfico da Temperatura de Zona de Queima x Frequência.

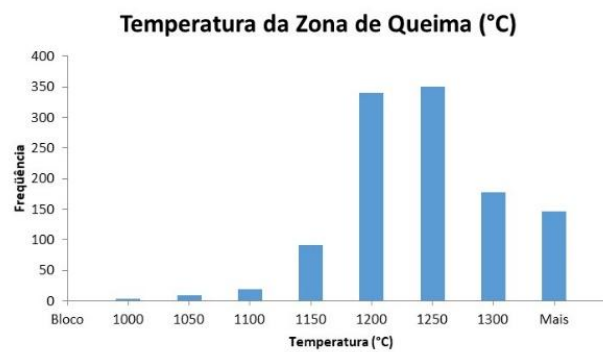
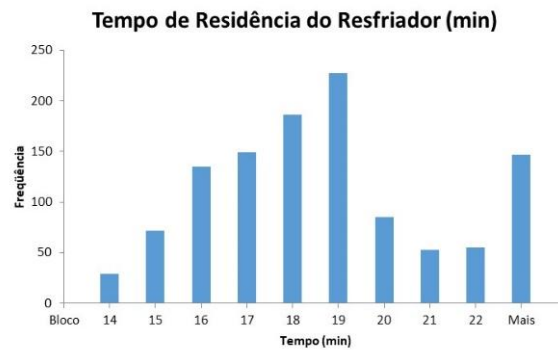


Figura 17 Gráfico do Tempo de Residência do Resfriador x Frequência.

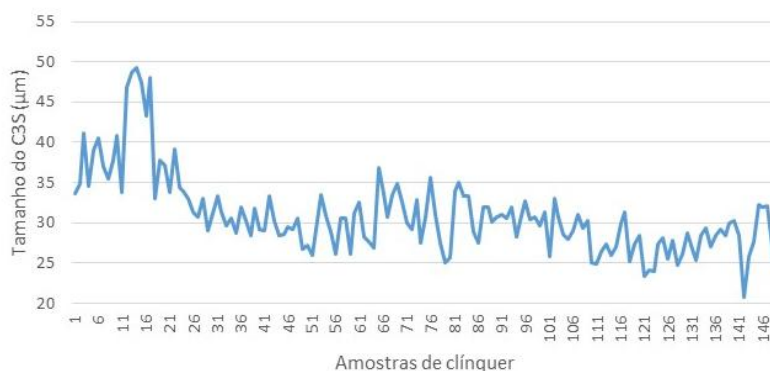


6. RESULTADOS

6.1 DIMENSÕES DOS CRISTAIS DE C3S

As dimensões dos cristais de C3S das amostras de clínquer determinados a partir de análises em microscopia ótica por luz refletida são demonstrados na tabela 4 na ordem de coleta das amostras. A figura 18 mostra o gráfico sequencial desses mesmos resultados. Nota-se que tamanho de C3S superiores a 40 μm estão presentes nas amostras iniciais, reduzindo em seguida para valores decaem para média de 31 μm .

Figura 18 Tamanhos dos cristais C3S do clínquer na amostragem entre 2017 e 2019.



A distribuição de frequência dos tamanhos do C3S é demonstrada na figura 19 apresentando média de 31 μm com intervalo de confiança de $\pm 9,69 \mu\text{m}$, para 95% de confiança. Constata-se que 10% das amostras tem tamanhos de C3S superiores a 40 μm .

Figura 19 Gráfico de distribuição de frequências dos tamanhos dos cristais C3S do clínquer.

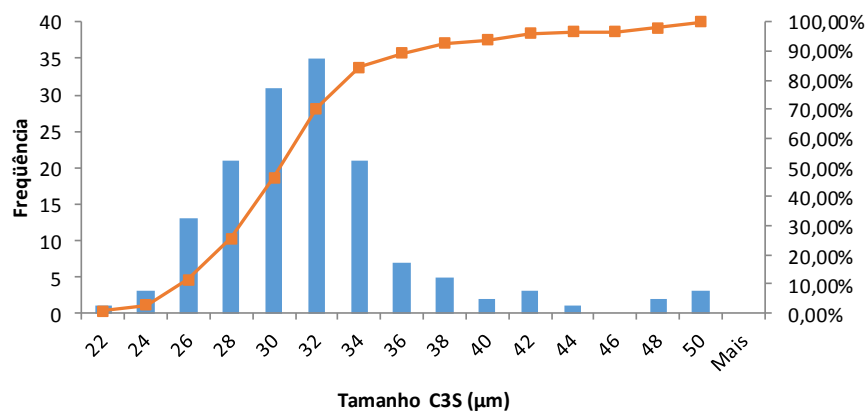


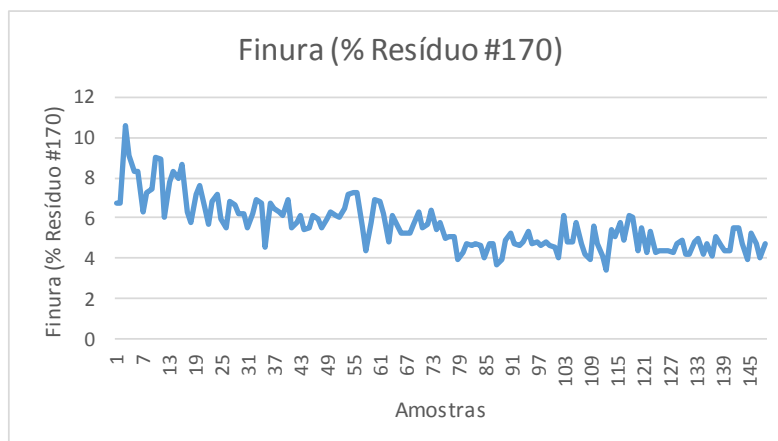
Tabela 4 Tamanhos de Cristais de C3S do Clínquer

Tamanho do Cristais de C3S do Clínquer (μm)					
Amostra	Tamanho C3S	Amostra	Tamanho C3S	Amostra	Tamanho C3S
1	33,7	51	25,9	101	25,8
2	34,8	52	30,2	102	33,1
3	41,1	53	33,5	103	30,7
4	34,5	54	30,9	104	28,6
5	39,0	55	28,9	105	28,0
6	40,5	56	26,1	106	29,0
7	37,0	57	30,5	107	31,1
8	35,4	58	30,5	108	29,4
9	37,8	59	26,1	109	30,3
10	40,9	60	31,2	110	25,1
11	33,8	61	32,5	111	24,9
12	46,8	62	28,3	112	26,5
13	48,7	63	27,7	113	27,4
14	49,3	64	26,9	114	26,0
15	47,5	65	36,9	115	27,0
16	43,3	66	33,7	116	29,9
17	48,1	67	30,7	117	31,4
18	33,1	68	33,5	118	25,2
19	37,7	69	34,8	119	27,4
20	37,1	70	32,6	120	28,4
21	33,8	71	30,0	121	23,3
22	39,1	72	29,2	122	24,2
23	34,4	73	32,9	123	24,0
24	34,0	74	27,5	124	27,3
25	33,1	75	30,8	125	28,1
26	31,3	76	35,7	126	25,5
27	30,7	77	31,0	127	27,8
28	33,1	78	27,5	128	24,8
29	29,1	79	25,0	129	26,1
30	31,2	80	25,6	130	28,8
31	33,3	81	34,0	131	26,8
32	31,4	82	35,0	132	25,4
33	29,6	83	33,3	133	28,4
34	30,6	84	33,4	134	29,3
35	28,7	85	28,9	135	27,0
36	32,0	86	27,5	136	28,5
37	30,2	87	32,0	137	29,2
38	28,5	88	32,0	138	28,5
39	31,8	89	30,1	139	29,9
40	29,2	90	30,8	140	30,2
41	29,0	91	31,0	141	28,5
42	33,4	92	30,5	142	20,8
43	30,3	93	32,0	143	25,8
44	28,4	94	28,3	144	27,7
45	28,6	95	30,9	145	32,3
46	29,5	96	32,7	146	31,9
47	29,2	97	30,4	147	32,1
48	30,5	98	30,8	148	27,1
49	26,8	99	29,7	149	24,0
50	27,2	100	31,4		
Média	31,0				
Desvio Pa	4,9				
Máximo	49,3				
Mínimo	20,8				

A figura 20 mostra a finura das amostras de farinha alimentada no forno em ordem temporal de coleta. Observa-se que as amostras iniciais apresentam finura da farinha superior

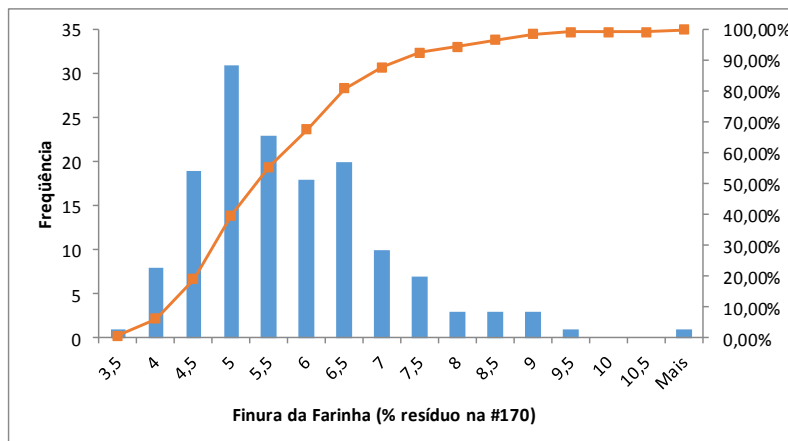
a 6% de resíduo na peneira 170 mesh (#170), decaindo até estabilizar em torno de 5% de resíduo na #170. A redução foi provocada por ajustes realizados na moagem de cru ao longo do período em que foi feita a amostragem.

Figura 20 Gráfico da finura da farinha alimentada em ordem temporal de coleta das amostras.



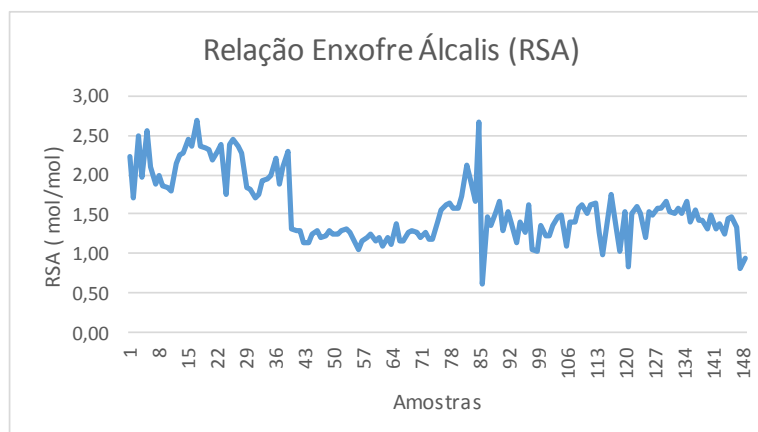
A figura 21 apresenta o gráfico de distribuição de frequência da finura da farinha com média de 5,6 com $\pm 2,5$ % de resíduo na peneira 170 mesh, para intervalo de 95% de confiança. Valores de finura bem abaixo do tradicionalmente encontrado em moagens de cru de fábricas de cimento.

Figura 21 Gráfico da distribuição de frequência da finura da farinha alimentada.



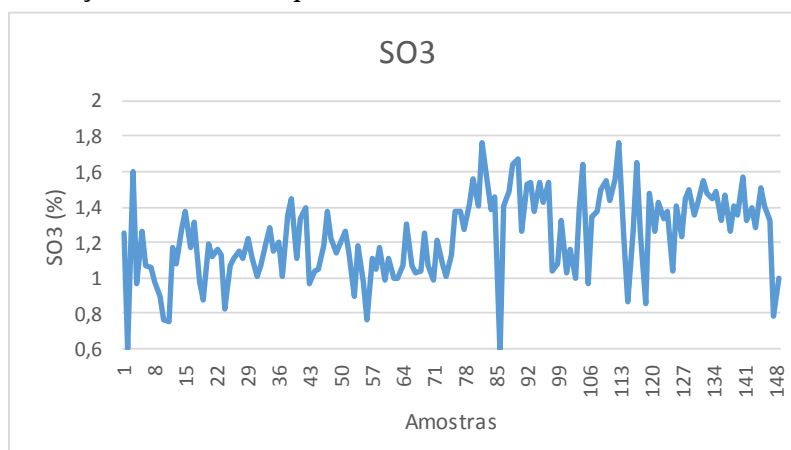
Na figura 22 é apresentado a relação enxofre álcalis (RSA) das amostras de clínquer. Pode-se verificar que a relação RSA assume dois patamares, sendo um próximo de 2,0 e outro em cerca de 1,5. Isto porque no decorrer do período em que foi realizado a amostragem foram utilizados combustíveis coque de petróleo com teores de enxofre entre 3 a 6 % de massa, devido a disponibilidade de comércio desses combustíveis. Para equilibrar o teor de álcalis em relação ao enxofre foi utilizado argila com teores mais elevados em álcalis.

Figura 22 Gráfico da relação enxofre álcalis (RSA) do clínquer.



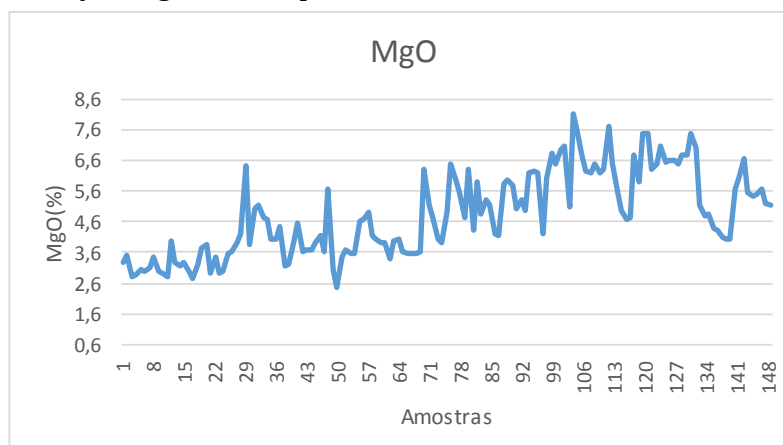
Na figura 23 apresenta-se os valores de SO_3 das amostras de clínquer na ordem temporal de coleta. Tendo como média 1,1 % de SO_3 em metade das amostras e de 1,4 % de SO_3 na metade restante.

Figura 23 Gráfico da relação SO_3 do clínquer.



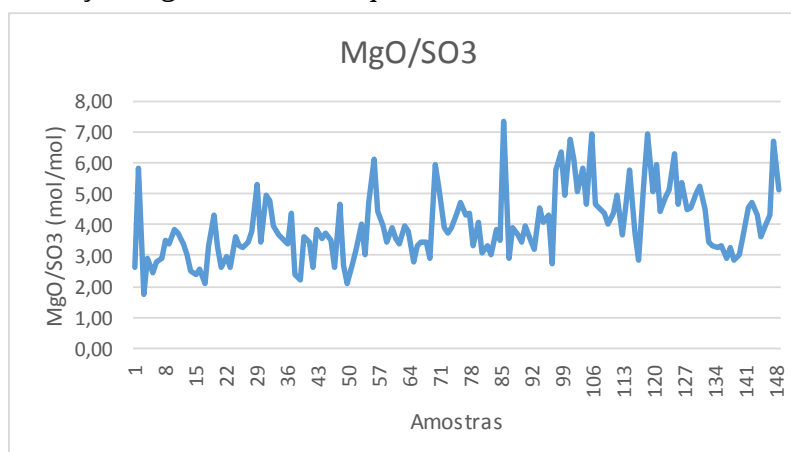
Na figura 24 tem-se os valores de MgO das amostras de clínquer. Verifica-se que as amostras iniciais foram as que tiveram menores teores de MgO , abaixo de 3,6%. Aumentando no decorrer do tempo em que as coletas foram realizadas chegando até aproximadamente 6,6% de MgO . Isto ocorreu devido condições da jazida de calcário apresentar condições limitada de manter teores menores de magnésio.

Figura 24 Gráfico da relação MgO do clínquer.



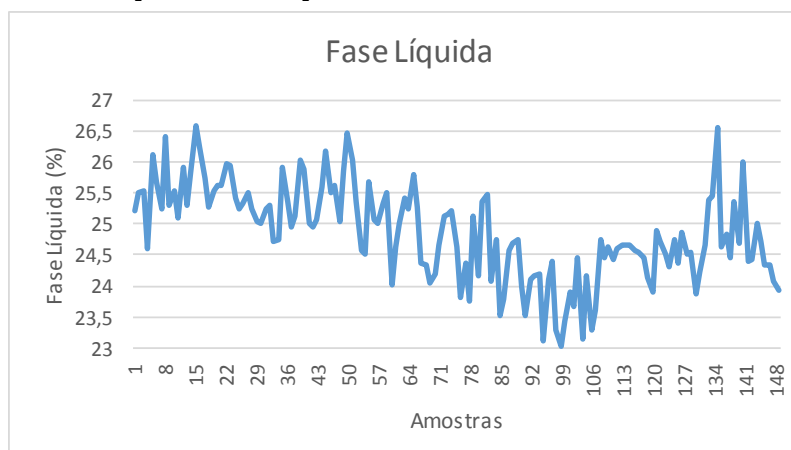
Na figura 25 apresenta-se a relação MgO/SO₃ das amostras de clínquer. A variação desta relação MgO/SO₃ está entre 2,0 à 7,0, numa tendência crescente ao longo da ordem de amostragem.

Figura 25 Gráfico da relação MgO/SO₃ do clínquer.



Na figura 26 é mostrado o gráfico de fase líquida das amostras de clínquer, em que 1/3 das amostras apresentam fase líquida em torno de 25,5%, decaindo até se manter próximo de 24,5 no 1/3 das amostras finais.

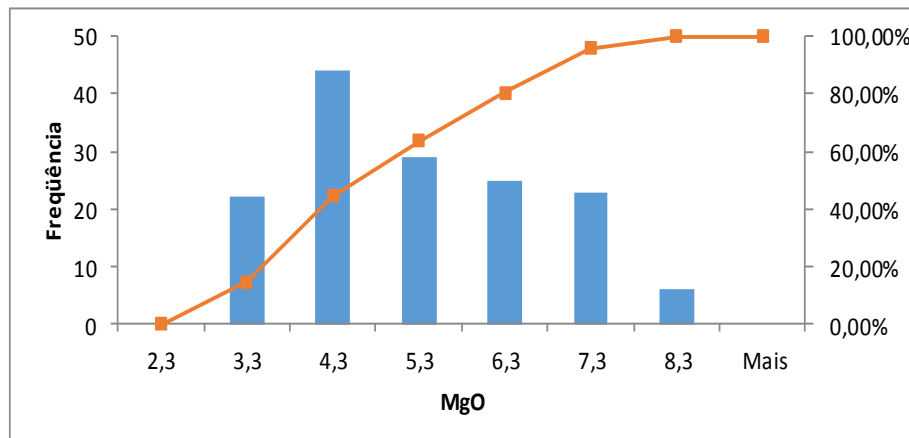
Figura 26 Gráfico da Fase Líquida do clínquer.



As figuras de 27 a 31 apresentam os gráficos de distribuição de frequência do teor de MgO (figura 27), do SO₃ (figura 28), do MgO/SO₃ (figura 29), da Relação Enxofre Álcalis (RSA) (figura 30) e da Fase Líquida (figura 31).

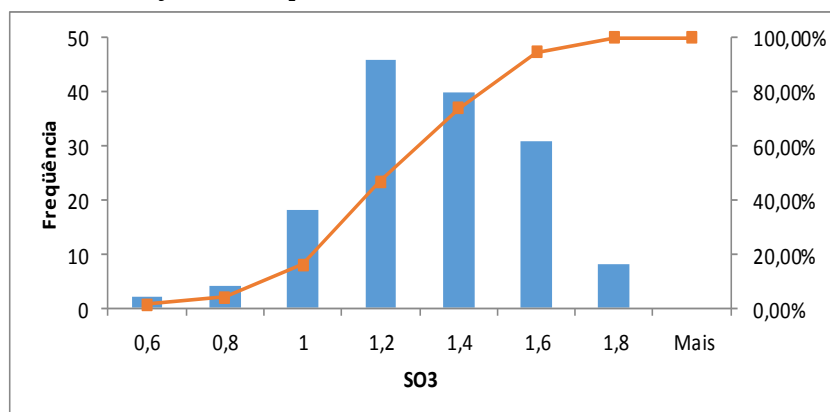
Nota-se no gráfico 27 que o teor de MgO se encontra acima 2,5%, reforçando que este valor seria o percentual máximo em massa de MgO que pode ser incorporado na alita. A média dos dados é de $4,83 \pm 2,68$, para intervalo de confiança de 95%.

Figura 27 Gráfico da distribuição de frequência do teor de MgO.



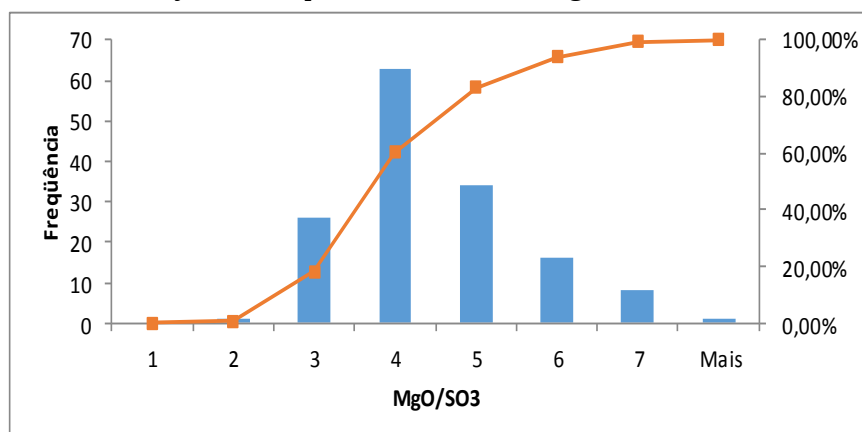
Observa-se no gráfico 28 que o teor de SO₃ no clínquer se concentra abaixo de 2,0% de SO₃, com média $1,23 \pm 0,46$, para intervalo de confiança de 95%. Neste experimento a variação de teor de enxofre no clínquer entre 0,8 a 1,8 é decorrente de alterações no teor de enxofre no coque consumido no forno.

Figura 28 Gráfico da distribuição de frequência do teor de SO₃.



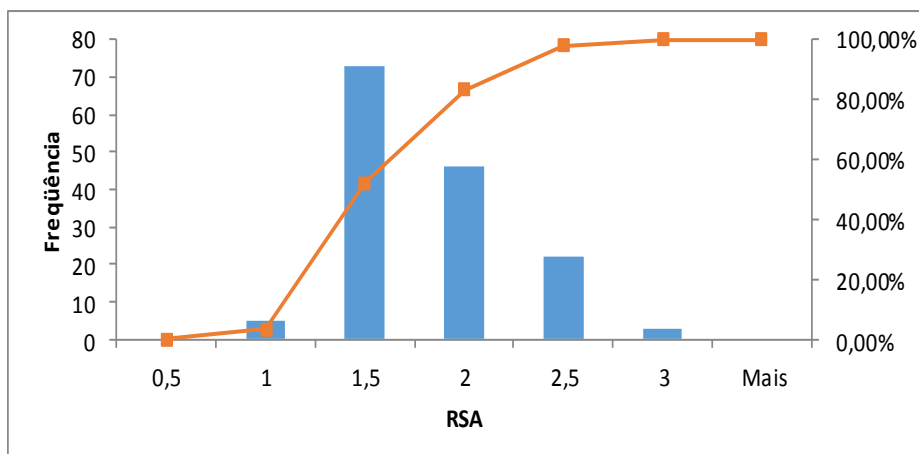
No gráfico, figura 29, demonstra que o maior teor de MgO sobre o teor de SO₃ predominou nas amostras analisadas, com média da relação MgO/SO₃ em $4,0 \pm 2,18$, para intervalo de confiança de 95%.

Figura 29 Gráfico da distribuição de frequência do teor de MgO/SO₃.



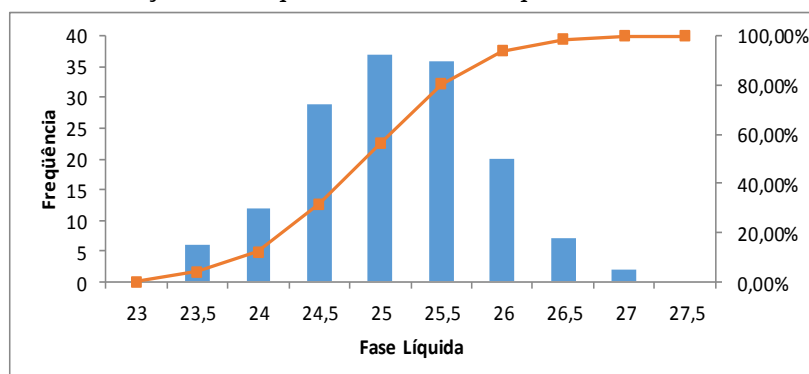
No gráfico, figura 30, observa-se que a média de RSA é de $1,57 \pm 0,84$, de intervalo de confiança de 95%.

Figura 30 Gráfico da distribuição de frequência da relação enxofre álcalis (RSA).



Nota-se no gráfico, figura 31, que a fase líquida segue uma distribuição próxima da normal com média de $24,86 \pm 1,48$, de intervalo de confiança de 95%.

Figura 31 Gráfico da distribuição de frequência da Fase Líquida.



6.1.1 DIMENSÕES DOS CRISTAIS DE C₃S A PARTIR DE DADOS COMPOSICIONAL DO CLÍNQUER

Para avaliar o tamanho do cristal de C₃S entre os parâmetros da composição química do clínquer foi utilizado para análise a Correlação de Pearson (r), sendo os resultados demonstrados na tabela 5. O Coeficiente de Determinação (r²) é utilizado para avaliar a variabilidade na variável resposta (tamanho C₃S) em relação a variável da linha correspondente. O p-valor para avaliar a significância da variável no modelo.

Tabela 5 Correlações entre o tamanho dos cristais de C₃S e as variáveis de qualidade.

Qualidade do Clínquer	R	R ²	p-valor
MgO	-0,53	0,281	0
SO ₃	-0,137	0,019	0,095
Na	-0,302	0,091	0
K ₂ O	-0,374	0,140	0
P ₂ O ₅	0,047	0,002	0,569
CaO/SiO ₂	-0,08	0,006	0,333
MgO/SO ₃	-0,448	0,201	0
RSA ^a	0,596	0,355	0
Fase Líquida	0,365	0,133	0
CaO Livre	-0,058	0,003	0,483
FIN FAR. ^b	0,566	0,320	0

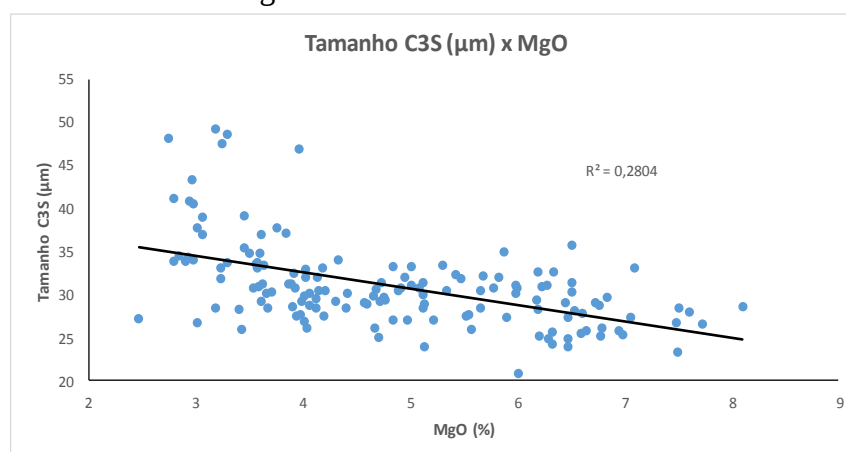
^aRSA: Relação Enxofre Álcalis

^bFIN.FAR: Finura da Farinha Alimentada (resíduo #170)

Entre as variáveis de qualidade do clínquer aquelas que apresentam correlação moderada são as: dos óxidos de magnésio e potássio, das relações MgO/SO_3 , Enxofre Álcalis (RSA) e Fase Líquida. Todos estes parâmetros de qualidade apresentam p-valor inferior ao nível de significância de 0,05, indicando a significância da correlação. As demais variáveis têm correlação fraca e p-valor superior a 0,05.

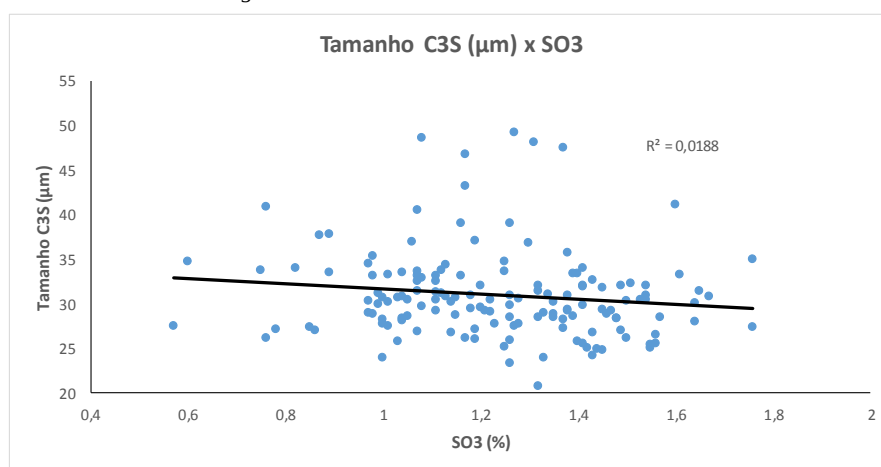
A figura 32 apresenta gráfico de dispersão entre tamanho do C3S e o teor de MgO do clínquer. Verifica-se que com o aumento do teor de MgO no clínquer ocorre uma redução no tamanho do C3S. Ainda que o coeficiente de correlação R^2 de 0,28 seja moderada correlação entre estes fatores.

Figura 32 Gráfico Tamanho C₃S x MgO.



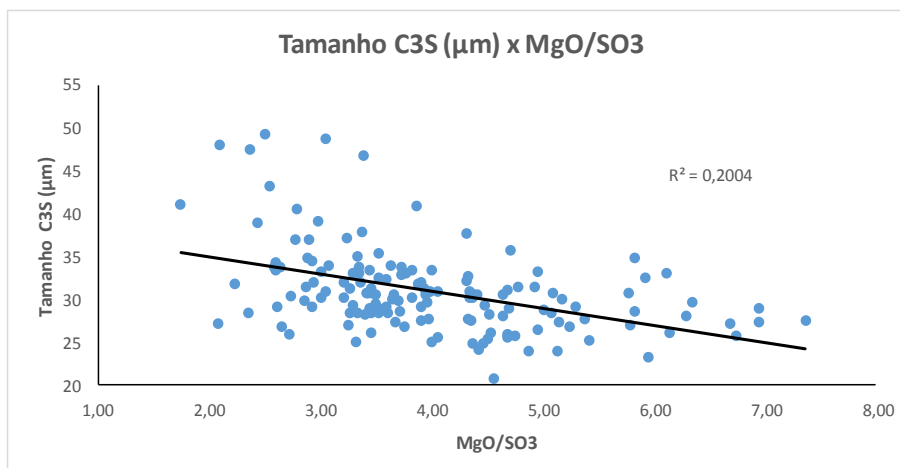
A figura 33 apresenta gráfico de dispersão entre tamanho do C3S e o teor de SO_3 do clínquer. Observa-se pelo coeficiente R^2 que a força de correlação é muito fraca, sendo assim o teor de SO_3 no clínquer, comparado de forma isolada, teria pouco efeito sobre o tamanho do C3S do clínquer.

Figura 33 Gráfico Tamanho C₃S x SO_3 .



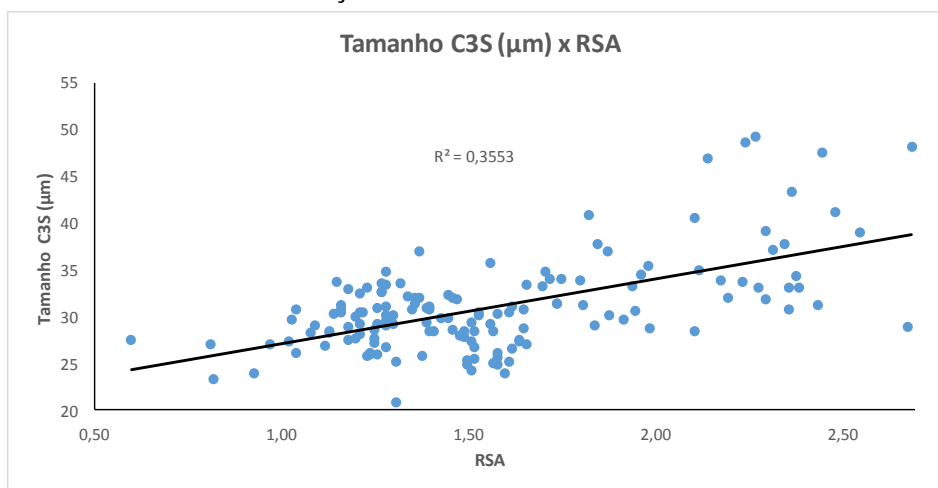
A figura 34 apresenta o gráfico de dispersão entre tamanho do C3S e a relação MgO/SO_3 do clínquer. Observa-se que a tendência do MgO/SO_3 é similar ao do MgO , que é inversamente proporcional ao aumento do tamanho do C3S.

Figura 34 Gráfico Tamanho C₃S x MgO/SO_3 .

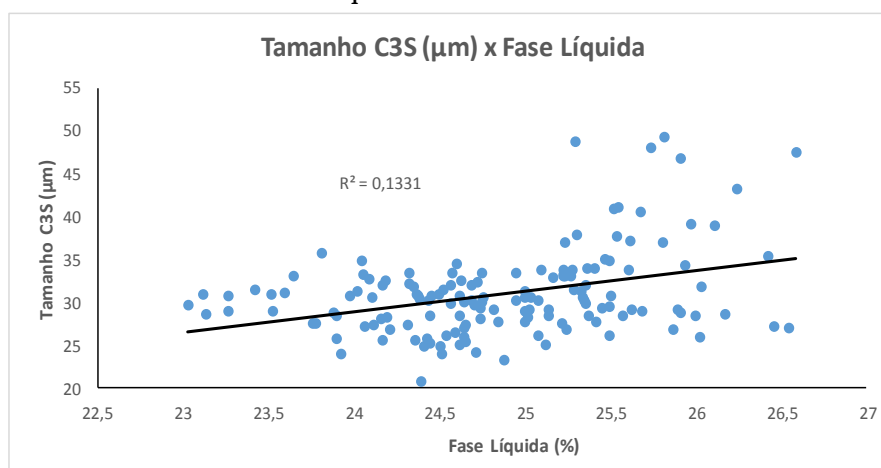


A figura 35 apresenta o gráfico de dispersão entre tamanho do C3S e a relação enxofre álcalis do clínquer. Nota-se que o aumento do RSA é diretamente proporcional ao aumento do tamanho do cristal. Esta relação apresenta coeficiente de correlação R^2 maior do que os óxidos de enxofre e dos álcalis (K_2O e Na_2O) isoladamente.

Figura 35 Gráfico Tamanho C₃S x Relação Enxofre/Álcalis.



A figura 36 apresenta o gráfico de dispersão entre tamanho do C3S e a fase líquida do clínquer. Nota-se uma proporcionalidade direta da fase líquida com o tamanho do cristal. Mas neste caso o coeficiente R^2 demonstra correlação fraca para a fase líquida.

Figura 36 Gráfico Tamanho C₃S x Fase Líquida.

6.1.2 MODELAGEM UTILIZANDO DADOS COMPOSICIONAL DO CLÍNQUER PARA DETERMINAR AS DIMENSÕES DOS CRISTAIS DE C₃S

Para gerar um modelo com o qual seja possa fazer uma previsão da dimensão do cristal de C₃S a partir da composição química/física da clínquer e farinha, foi realizado regressão linear múltipla apenas com aqueles de significância estatística.

Tabela 6 Resultados do procedimento de melhor subconjunto para parâmetros de qualidade para tamanho do C₃S.

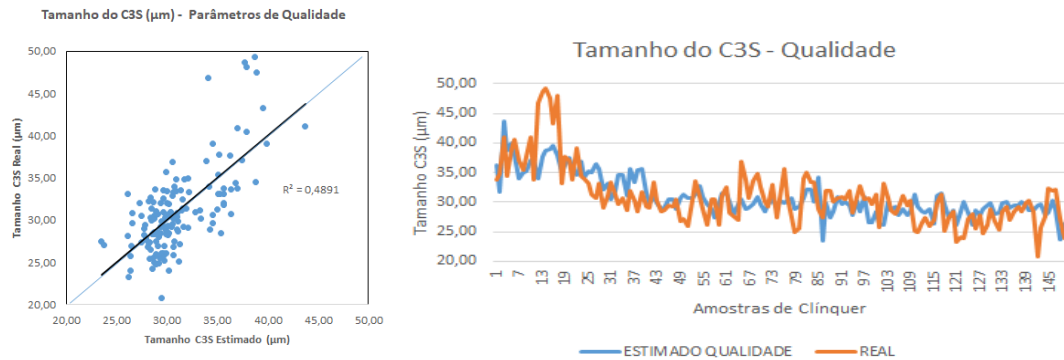
Vars	R2	R2 (aj)	R2(pred)	Cp de Mallows	S	MgO/SO ₃ FINURA	FL	RSA
1	35,5	35,1	33	36,7	3,9822			X
1	32,1	31,6	29,9	46,5	4,0874	X		
2	47,6	46,9	44,8	4,7	3,6018	X	X	X
2	39,5	38,7	36,7	27,6	3,8713	X	X	
3	48,7	47,7	45,4	3,6	3,5761	X	X	X
3	47,6	46,5	44,2	6,6	3,614	X	X	X
4	48,9	47,5	44,9	5	3,5815	X	X	X

Com base no resultado da última linha da tabela 6 foi determinada a equação 3.

$$C_3S (\mu m) = 27,9 - 0,675 \left(\frac{MgO}{SO_3} \right) - 0,384 (fase\ líquida) + 1,501 (finura\ farinha) + 4,392(RSA) \quad (3)$$

Na figura 37 é mostrado a correlação entre os dados reais de tamanho de C₃S em relação ao tamanho de C₃S estimado pela equação 3. O gráfico sequencial, figura 33, mostra a sobreposição dos dados reais com os estimados. Nota-se que deve haver resíduo maior quando se tem tamanho de C₃S acima de 40µm.

Figura 37 Gráfico da dispersão e sequencial dos tamanhos do C₃S entre dados reais e estimados pela equação 1.



6.1.3 EFEITO DOS PARÂMETROS DE PRODUÇÃO DO CLÍNQUER SOBRE AS DIMENSÕES DOS CRISTAIS DE C₃S

Na tabela 7 são apresentadas as correlações r para os parâmetros de processo sobre o tamanho do C₃S do clínquer. Todos os parâmetros de processo apresentaram correlações muito fracas, por terem r próximo de zero.

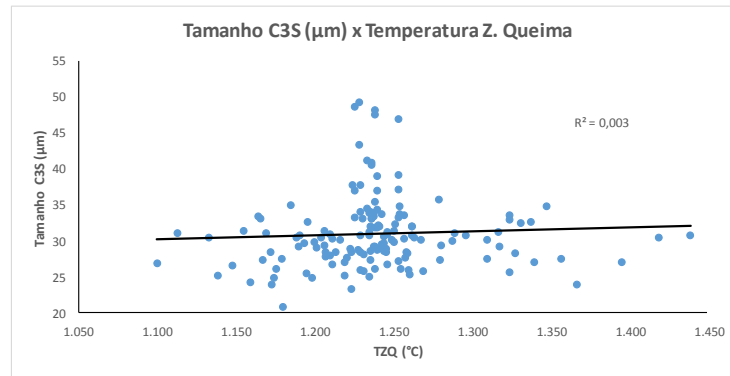
O tempo de residência é o único parâmetro que apresenta nível de significância p -valor inferior a 0,05.

Tabela 7 Correlações entre o tamanho dos cristais de C₃S e as variáveis de qualidade e de produção.

	R	R ²	p-valor
Parâmetros de Produção			
Tempo de Residência	-0,19	0,036	0,02
Temperatura Z. Queima	0,055	0,003	0,506
Grau de Descarbonatação	-0,057	0,003	0,493

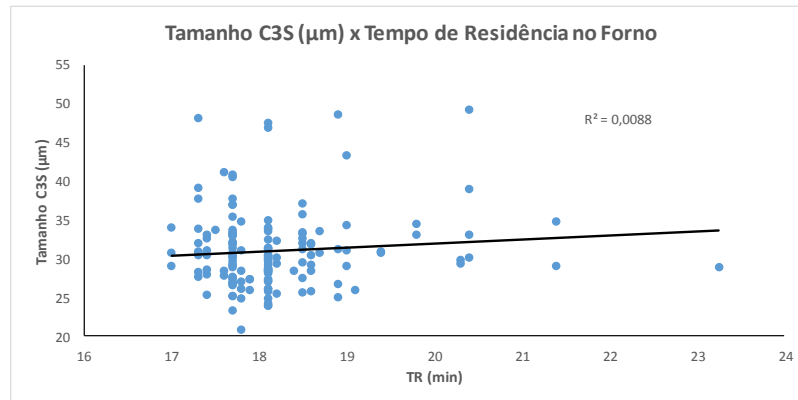
A figura 38 mostra gráfico de dispersão do tamanho do C₃S e a temperatura da zona de queima (TZQ). Verifica-se um pico na dispersão em torno de 1250 °C e fora dessa faixa mantem-se num patamar menor.

Figura 38 Gráfico tamanho C₃S x Temperatura de Zona de Queima



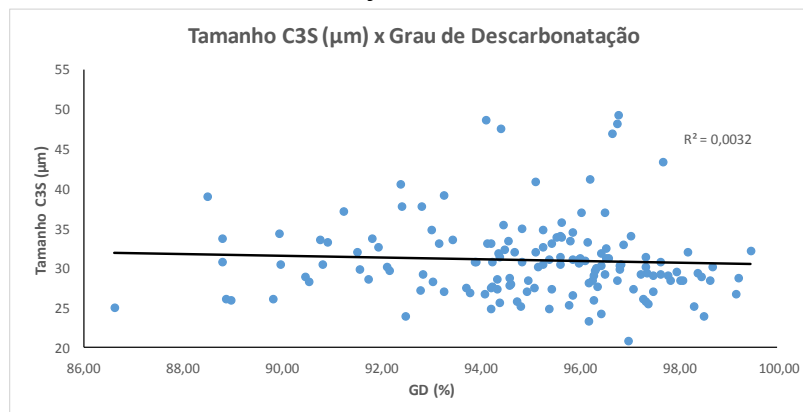
A figura 39 mostra gráfico de dispersão do tamanho do C₃S e o tempo de residência no forno (TR). Verifica-se que independentemente do tempo de residência o tamanho do C₃S varia numa amplitude muito alta em cada ponto.

Figura 39 Gráfico Tamanho C₃S x Tempo de Residência.



A figura 40 mostra gráfico de dispersão do tamanho do C₃S e o grau de decarbonatação da farinha (GD). Observa-se se que o tamanho do C₃S se mostra aleatório independente do grau de decarbonatação na faixa de 89 a 100%.

Figura 40 Gráfico C₃S x Grau de Decarbonatação.



6.1.4 MODELAGEM UTILIZANDO DADOS DE PROCESSO PARA DETERMINAR AS DIMENSÕES DOS CRISTAIS DE C₃S

A tabela 8 mostra as associações entre as variáveis de processo que possam dar o melhor subconjunto de resultados.

Tabela 8 Resultados do procedimento de melhor subconjunto para parâmetros de qualidade para tamanho do C₃S.

Vars	R2	R2 (aj)	R2(pred)	Cp de Mallows	S	TR	TZQ	GD
1	0,9	0,2	0	0,8	4,9377	X		
1	0,3	0	0	1,6	4,9515			X
2	1,3	0	0	2,2	4,9451	X		X
2	1,2	0	0	2,4	4,9475	X	X	
3	1,4	0	0	4	4,958	X	X	X

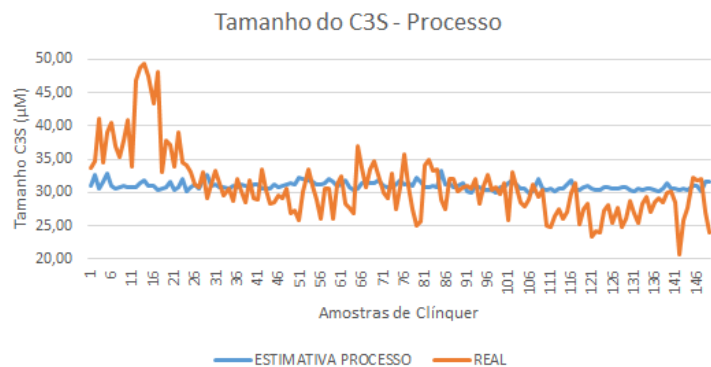
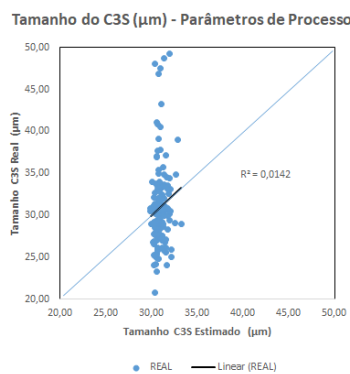
Utilizando a última linha da tabela 8 para fazer a regressão obtendo-se a equação 4:

$$C_3S (\mu m) = 26,4 + 0,526(TR) + 0,00395 (TZQ) - 0,104(GD) \quad (4)$$

Sendo, TR (Tempo de Residência), TZQ (Temperatura de Zona de Queima) e GD (Grau de Descarbonatação).

Na figura 41 é mostrado a correlação entre os dados reais de tamanho de C₃S em relação ao tamanho de C₃S estimado pela equação 4. Nota-se que independentemente do tamanho real do C₃S o valor estimado ficaria em torno de 30 μm . O gráfico sequencial mostra a sobreposição dos dados reais com os estimados. Confirma-se que a correlação é nula.

Figura 41 Gráfico da dispersão e sequencial dos tamanhos do C₃S entre dados reais e estimados pela equação 4.



6.1.5 ASSOCIAÇÃO DE EFEITOS DOS PARÂMETROS DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA E DE PRODUÇÃO DO CLÍNQUER SOBRE AS DIMENSÕES DOS CRISTAIS DE C₃S

A tabela 9 mostra resultados da busca de melhor associação de variáveis de processo e qualidade, para posterior determinação de modelo de regressão.

Tabela 9 Resultados do procedimento de melhor subconjunto para parâmetros de qualidade e processo para tamanho do C₃S.

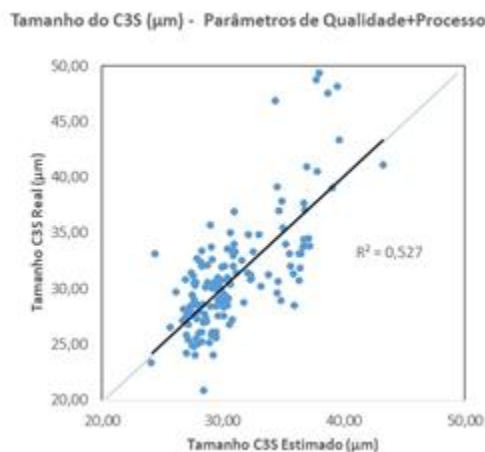
Vars	R2	R2 (aj)	R2(pred)	Cp de Mallows	S	MgO/SO ₃ FINURA	FL	RSA	TR	TZQ	GD
1	35,5	35,1	33	39,2	3,9822			X			
1	32,1	31,6	29,9	49,1	4,0874	X					
2	47,6	46,9	44,8	6,7	3,6018	X		X			
2	39,5	38,7	36,7	29,9	3,8713	X	X				
3	49,2	48,1	45,9	4,2	3,5602	X	X	X		X	
3	48,7	47,7	45,4	5,5	3,5761	X	X	X			
4	50,2	48,8	46,4	3,4	3,5377	X	X	X		X	
4	49,4	48	44,9	5,6	3,565	X		X	X	X	
5	50,4	48,7	45,9	4,6	3,5403	X	X	X		X	
5	50,3	48,6	45,4	5	3,5445	X	X	X	X	X	
6	50,6	48,5	44,8	6,2	3,547	X	X	X	X	X	
6	50,5	48,4	45,3	6,5	3,5509	X	X	X		X	X
7	50,7	48,2	44,2	8	3,5573	X	X	X	X	X	X

Com base no resultado da antepenúltima linha da tabela 9, pois apresenta R2 mais relevante, foi determinada a equação 5.

$$C_3S (\mu m) = 11,4 - 0,235(TR) + 0,01291 (TZQ) + 0,053(GD) - 0,649 \left(\frac{MgO}{SO_3} \right) - 0,42(FL) + 1,443(Finura) + 4,944(RSA) \quad (5)$$

Na figura 42 é mostrado a correlação entre os dados reais de tamanho de C₃S em relação ao tamanho de C₃S estimado pela equação 5. A força de correlação dos dados composicional do clínquer e de processo juntos acrescentam apenas 1,8 % em relação a termos dados apenas composicional.

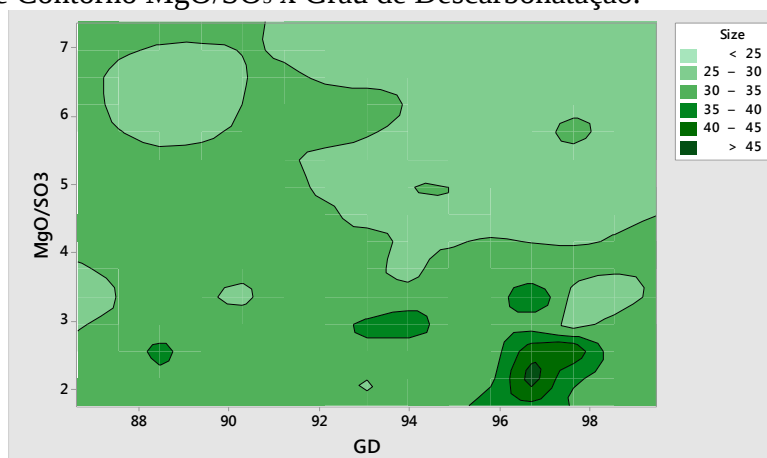
Figura 42 Gráfico da dispersão do tamanho do C₃S entre dados reais e estimados pela equação 3.



Os gráficos de contornos nas figuras 43 a 45 apresentam o tamanho do cristal de C_3S a partir da interação da razão MgO/SO_3 com as variáveis de processo grau de decarbonatação da farinha (GD), tempo de residência do forno (TR) e temperatura da zona de queima do forno (TZQ).

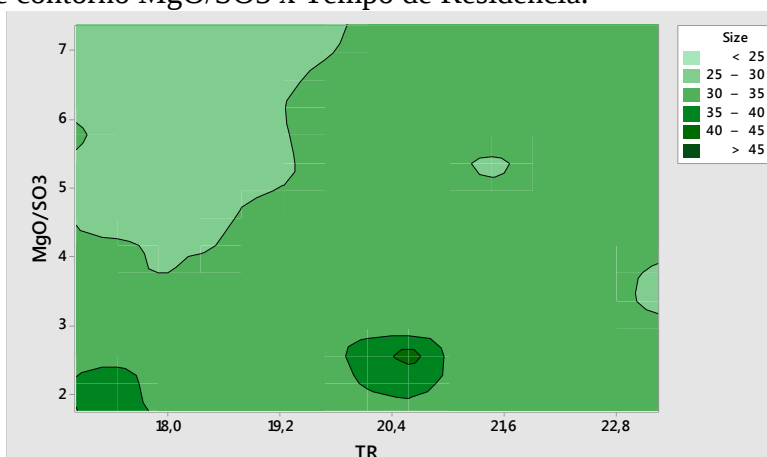
A figura 43 mostra que o tamanho de cristal de C_3S menores que $30\ \mu m$ é favorecido numa condição de grau de decarbonatação (GD) acima de 91% e com relação MgO/SO_3 superior a 4,0. Enquanto tamanho de C_3S acima de $35\ \mu m$ tendem aparecer na condição de grau de decarbonatação superior a 96% e MgO/SO_3 entre 2 a 3.

Figura 43 Gráfico de Contorno MgO/SO_3 x Grau de Decarbonatação.



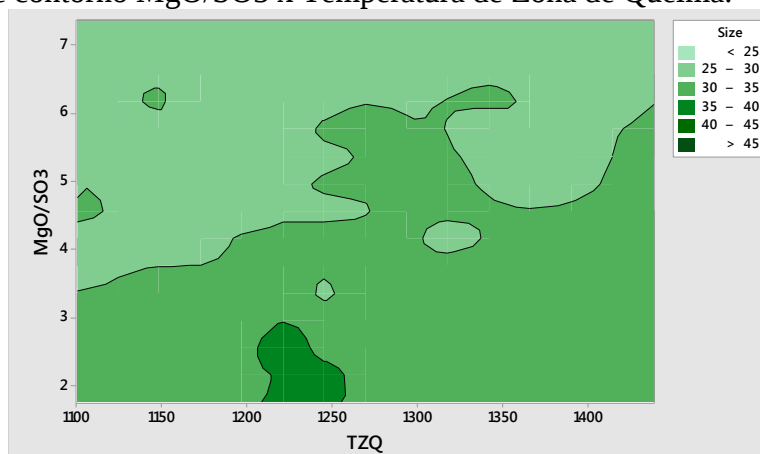
A figura 44 mostra que o tamanho de cristal de C_3S menores que $30\ \mu m$ tem condições mais favoráveis de ocorrer com o tempo de residência do forno (TR) inferior a 20,3 minutos e com relação MgO/SO_3 acima de 4,0.

Figura 44 Gráfico de contorno MgO/SO_3 x Tempo de Residência.



A figura 45 mostra que na condição da relação de MgO/SO_3 está acima de 4,0 independente da temperatura da zona de queima o tamanho do C_3S são menores que $30\ \mu m$. Abaixo de 4,0 a tendência é que os cristais de C_3S tenham tamanhos maiores que $30\ \mu m$.

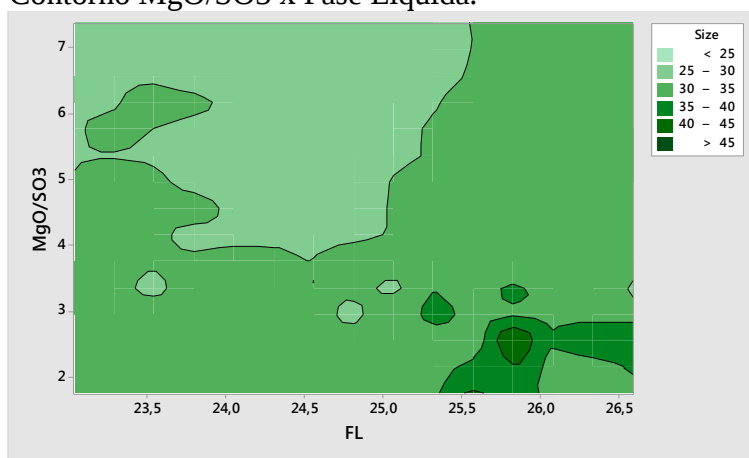
Figura 45 Gráfico de contorno MgO/SO₃ x Temperatura de Zona de Queima.



Os gráficos de contornos (fig. 46 a 48) apresentam o tamanho do cristal de C3S a partir da interação da razão MgO/SO₃ com a fase líquida do clínquer (FL), relação enxofre álcalis (RSA) do clínquer e finura da farinha.

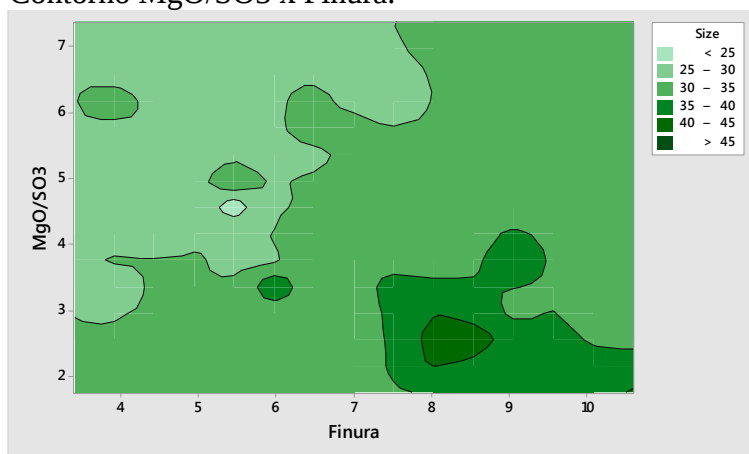
Observa-se na figura 42 que a fase líquida entre 23,5 a 25,5 % e relação MgO/SO₃ superior a 4,0 o tamanho dos cristais de C3S tendem a ser menores que 30 μ m.

Figura 46 Gráfico de Contorno MgO/SO₃ x Fase Líquida.



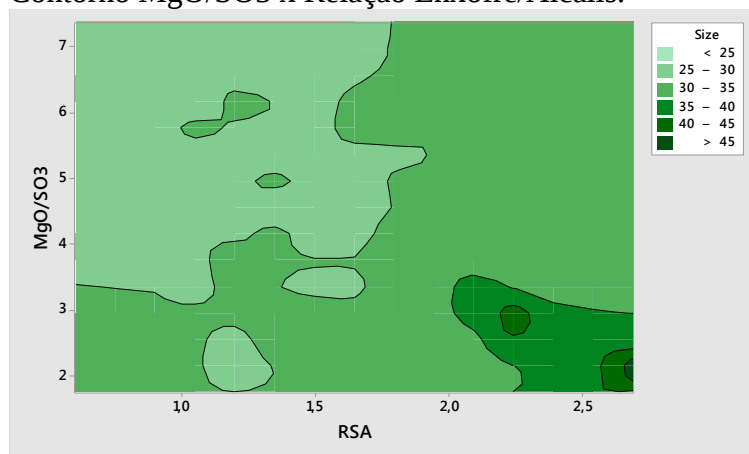
Na figura 47 que a finura da farinha inferior a 6% e relação MgO/SO₃ superior a 4,0 favorece ao tamanho dos cristais de C3S serem menores que 30 μ m. Enquanto na condição de finura da farinha superior a 7,5% e relação MgO/SO₃ entre 2 e 3 a tendência são cristais de C3S com tamanho superior a 35 μ m.

Figura 47 Gráfico de Contorno MgO/SO₃ x Finura.



Na figura 48 que a relação enxofre álcalis (RSA) abaixo de 1,5 e relação MgO/SO₃ superior a 4,0 ocorre a tendência ao tamanho dos cristais de C₃S serem menores que 30 µm.

Figura 48 Gráfico de Contorno MgO/SO₃ x Relação Enxofre/Álcalis.



6.2 POLIMORFOS DO C₃S

Foi aplicado o planejamento fatorial na avaliação das fases do clínquer e dos polimorfos do C₃S em relação as condições do processo selecionadas: grau de decarbonatação da farinha (GD), tempo de residência do clínquer no forno (TR), temperatura da zona de queima do forno (TZQ), tempo de residência do resfriador (Tres).

A tabela 10 apresenta os dados do experimento fatorial para o polimorfo do C₃S M1.

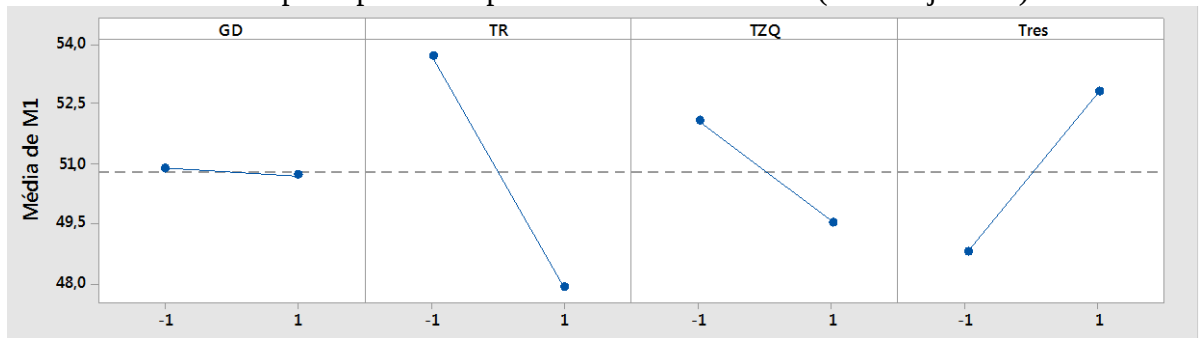
Tabela 10 Resultados do experimento fatorial para o polimorfo do C3S M1.

Ensaio	1	2	3	4	M1		Média
1	-	-	-	-	54,02	54,79	54,41
2	+	-	-	-	53,10	48,22	50,66
3	-	+	-	-	59,71	59,71	59,71
4	+	+	-	-	43,59	45,72	44,66
5	-	-	+	-	35,32	46,28	40,80
6	+	-	+	-	46,45	53,18	49,82
7	-	+	+	-	49,74	32,95	41,35
8	+	+	+	-	45,66	51,77	48,72
9	-	-	-	+	66,38	61,76	64,07
10	+	-	-	+	50,86	61,56	56,21
11	-	+	-	+	33,43	33,43	33,43
12	+	+	-	+	56,89	49,83	53,36
13	-	-	+	+	59,94	63,76	61,85
14	+	-	+	+	49,25	54,80	52,03
15	-	+	+	+	52,37	50,71	51,54
16	+	+	+	+	47,17	53,12	50,15

Média	20,11	±	0,87	Valor-T		Valor-P
Efeitos Principais						
1 (Grau descabornatação)	-2,49	±	0,87	-1,42	0,174	
2 (Tempo de residência)	3,52	±	0,87	2,01	0,062	
3 (Temperatura zona de queir	3,53	±	0,87	2,02	0,061	
4 (Tempo no resfriador)	-2,43	±	0,87	-1,39	0,184	
Interações de dois fatores						
12	-3,36	±	0,87	-1,92	0,073	
13	-0,36	±	0,87	-0,21	0,839	
14	-0,66	±	0,87	-0,38	0,709	
23	-3,91	±	0,87	-2,23	0,040	
24	6,07	±	0,87	3,47	0,003	
34	-3,56	±	0,87	-2,03	0,059	
Interações de três fatores						
123	1,15	±	0,87	0,65	0,522	
124	-4,97	±	0,87	-2,84	0,012	
134	7,05	±	0,87	4,45	0,000	
234	0,09	±	0,87	0,05	0,961	
1234	5,50	±	0,87	3,14	0,006	

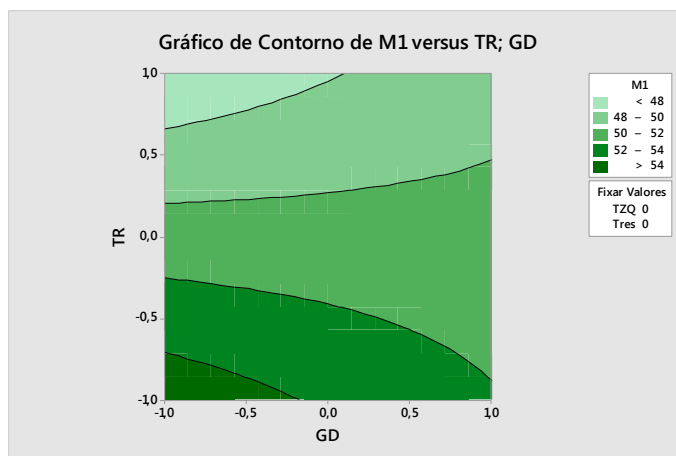
A figura 49 mostra os gráficos com os efeitos principais do experimento fatorial para M1. Verifica-se que como efeito principal o grau de descarbonatação não influencia na quantidade de M1 no clínquer. Por outro lado, quanto menor o tempo de residência no forno (TR), assim como a temperatura da zona de queima (TZQ) maior será a quantidade de M1 no clínquer. No caso tempo no resfriador mais prolongado é que favorece ter mais M1 no clínquer.

Figura 49 Gráfico de efeitos principais no experimento fatorial do M1 (média ajustada).



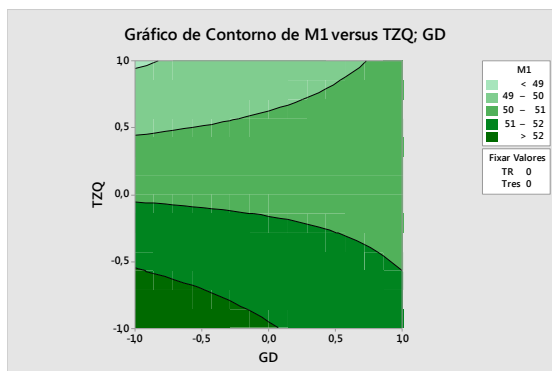
A figura 50 mostra o gráfico de contorno com o efeito de interação do tempo de residência (TR) com o grau de descarbonatação da farinha (GD) no experimento fatorial para M1. Verifica-se que a condição para máxima quantidade de M1 ocorre quando tanto o grau de descarbonatação quanto o tempo de residência do forno estão na condição de nível baixo.

Figura 50 Gráfico de contorno do efeito de interação do TR x GD no experimento fatorial do M1.



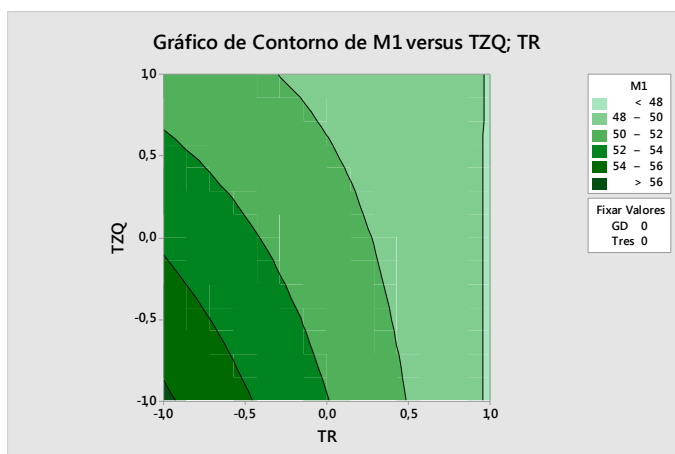
A figura 51 mostra o gráfico de contorno com o efeito de interação da temperatura de zona de queima (TZQ) com o grau de descarbonatação da farinha (GD) no experimento fatorial para M1. Observa-se que em níveis mais baixos de temperatura de zona de queima (TZQ) e de grau de descarbonatação da farinha (GD) se obtém a máxima quantidade de M1.

Figura 51 Gráfico de contorno do efeito de interação do TZQ x GD no experimento fatorial do M1.



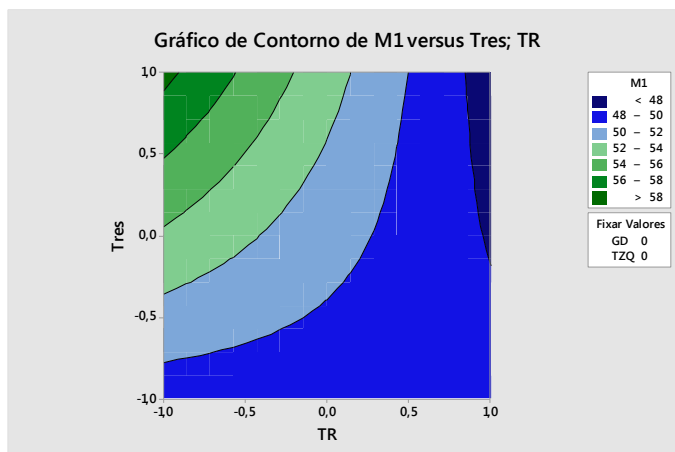
A figura 52 mostra o gráfico de contorno com o efeito de interação do temperatura de zona de queima (TZQ) com o tempo de residência do forno (TR) no experimento fatorial para M1. Observa-se que a interação desses dois fatores em níveis baixos favorece a quantidade maiores de M1 no clínquer.

Figura 52 Gráfico de contorno do efeito de interação do TZQ x TR no experimento fatorial do M1.



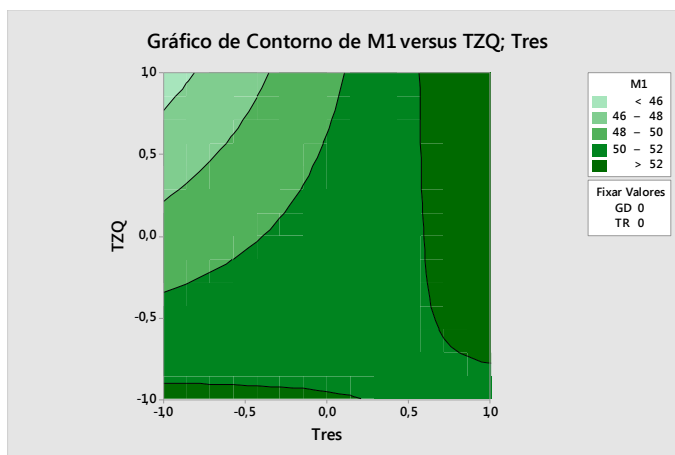
A figura 53 mostra o gráfico de contorno com o efeito de interação do tempo no resfriador (Tres) com o tempo de residência do forno (TR) no experimento fatorial para M1. Nota-se a condição que favorece máxima quantidade de M1 é quando o tempo no resfriador (Tres) está em níveis mais alto e o clínquer tenha saído do forno em um tempo de residência (TR) em níveis mais baixos.

Figura 53 Gráfico de contorno do efeito de interação do Tres x TR no experimento fatorial do M1.



A figura 54 mostra o gráfico de contorno com o efeito de interação da temperatura de zona de queima (TZQ) com o tempo no resfriador (Tres) no experimento fatorial para M1. Verifica-se que quando o clínquer sai do forno em nível baixo de temperatura de zona de queima a tendência é favorecer mais M1 independentemente do tempo no resfriador (Tres).

Figura 54 Gráfico de contorno do efeito de interação do TZQ x Tres no experimento fatorial do M1.



Considerando as interações e principais efeitos a partir das significâncias encontradas na tabela 10, se propõe modelo na equação 6 para previsão de fase M1 do C3S no clínquer.

$$M1 = 50,796 - 2,933 TR - 1,267 TZQ + 2,033 Tres + 1,454 GD*TR + 1,340 TR*TZQ - 2,777 TR*Tres + 2,328 TZQ*Tres \quad (6)$$

A tabela 11 apresenta os dados experimento fatorial para o polimorfo do C3S M1/M3.

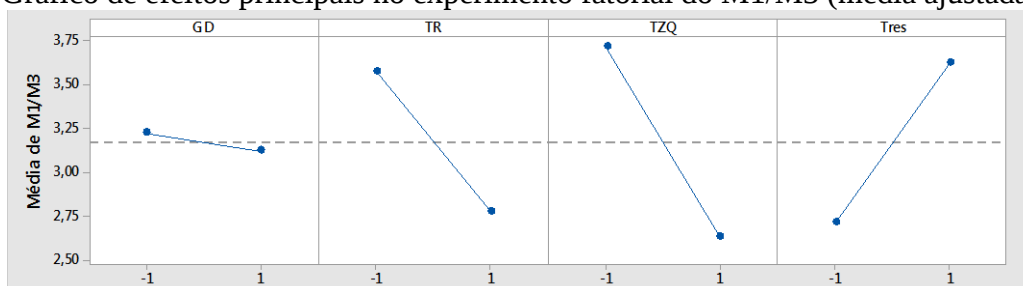
Tabela 11 Resultados do experimento fatorial para o polimorfo do C3S M1/M3.

Ensaio	1	2	3	4	M1/M3		Média
1	-	-	-	-	3,08	3,38	3,23
2	+	-	-	-	3,75	2,37	3,06
3	-	+	-	-	4,83	4,83	4,83
4	+	+	-	-	1,54	2,18	1,86
5	-	-	+	-	0,95	1,75	1,35
6	+	-	+	-	1,67	2,51	2,09
7	-	+	+	-	2,21	0,98	1,60
8	+	+	+	-	4,95	2,44	3,69
9	-	-	-	+	7,99	5,28	6,63
10	+	-	-	+	2,58	6,82	4,70
11	-	+	-	+	0,87	0,87	0,87
12	+	+	-	+	5,94	3,10	4,52
13	-	-	+	+	4,79	4,72	4,75
14	+	-	+	+	2,57	2,91	2,74
15	-	+	+	+	2,68	2,37	2,52
16	+	+	+	+	1,69	2,92	2,30

Média	3,17	±	0,21			Valor-T	Valor-P
Efeitos Principais							
1 (Grau descabornatação)			-0,10	±	0,21	-0,24	0,811
2 (Tempo de residência)			-0,79	±	0,21	-1,86	0,081
3 (Temperatura zona de queir			-1,08	±	0,21	-2,53	0,022
4 (Tempo no resfriador)			0,92	±	0,21	2,14	0,048
Interações de dois fatores							
12			0,74	±	0,21	1,73	0,102
13			0,25	±	0,21	0,59	0,561
14			-0,03	±	0,21	-0,06	0,952
23			0,59	±	0,21	1,38	0,185
24			-1,36	±	0,21	-3,18	0,006
34			-0,02	±	0,21	-0,04	0,966
Interações de três fatores							
123			0,05	±	0,21	0,11	0,917
124			1,10	±	0,21	2,58	0,020
134			-0,99	±	0,21	-2,90	0,010
234			0,23	±	0,21	0,53	0,601
1234			-0,99	±	0,21	-2,33	0,033

A figura 55 mostra os gráficos com os efeitos principais do experimento fatorial para M1/M3. Verifica-se que como efeito principal para todos os fatores segue a mesma tendência dos efeitos do M1. Isoladamente o grau de descarbonatação (GD) tem efeito irrelevante sobre M1/M3. O tempo de residência do forno (TR) e temperatura da zona de queima (TZQ) em níveis mais baixos favorecem maior relação M1/M3 e o tempo no resfriador (Tres) quando em nível mais alto tende a uma maior relação M1/M3.

Figura 55 Gráfico de efeitos principais no experimento fatorial do M1/M3 (média ajustada).



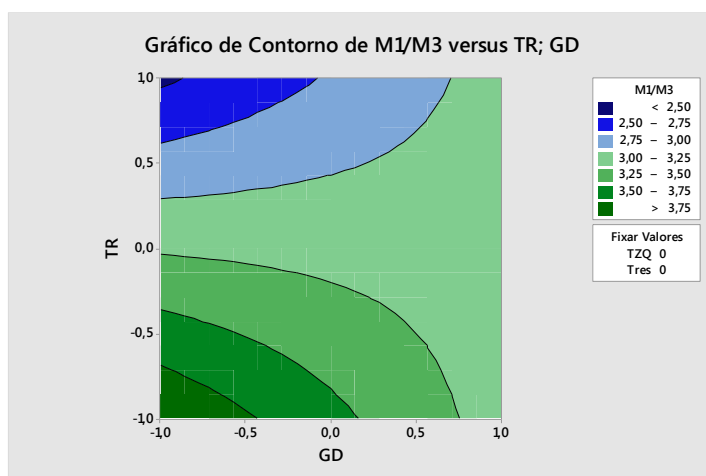
A tabela 12 ajuda a definir quais são os termos que devem permanecer no modelo. Os termos que apresentam valor-p superior a 0,05 devem ser eliminados por não serem significativos estatisticamente

Tabela 12 Significância dos efeitos principais e interações do planejamento de experimento.

Análise de Variância					
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	15	1926,18	128,412	5,25	0,001
Linear	4	459,24	114,809	4,69	0,011
GD	1	0,31	0,306	0,01	0,912
TR	1	275,36	275,362	11,26	0,004
TZQ	1	51,33	51,334	2,1	0,167
Tres	1	132,23	132,234	5,41	0,034
Interações de 2 fatores	6	564,26	94,043	3,84	0,014
GD*TR	1	67,66	67,658	2,77	0,116
GD*TZQ	1	17,69	17,686	0,72	0,408
GD*Tres	1	1,33	1,333	0,05	0,818
TR*TZQ	1	57,49	57,486	2,35	0,145
TR*Tres	1	246,7	246,698	10,08	0,006
TZQ*Tres	1	173,4	173,399	7,09	0,017
Interações de 3 fatores	4	797,38	199,345	8,15	0,001
GD*TR*TZQ	1	11,75	11,749	0,48	0,498
GD*TR*Tres	1	302,27	302,273	12,36	0,003
GD*TZQ*Tres	1	427,42	427,416	17,47	0,001
TR*TZQ*Tres	1	55,94	55,942	2,29	0,15
Interações de 4 fatores	1	105,31	105,306	4,3	0,054
GD*TR*TZQ*Tres	1	105,31	105,306	4,3	0,054
Erro	16	391,41	24,463		
Total	31	2317,59			

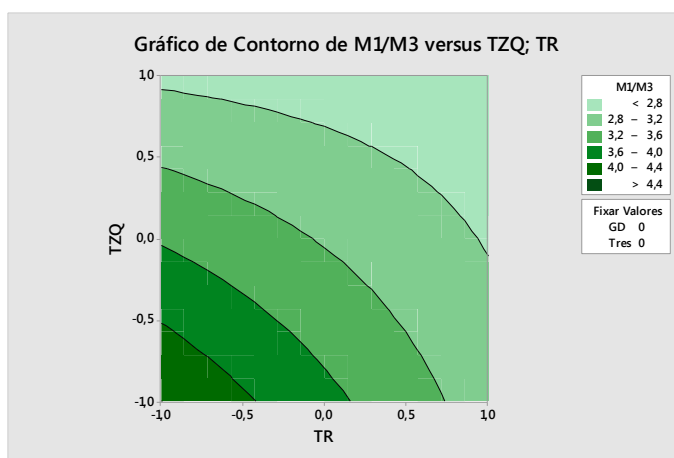
A figura 56 mostra o gráfico de contorno com o efeito de interação tempo de residência (TR) com o grau de descarbonatação (GD) no experimento fatorial para M1/M3. Nota-se que se a farinha que entra no forno com grau de descarbonatação (GD) numa condição de nível baixo e o tempo de residência no forno (TR) também em nível baixo tende a ocorrer maior relação de M1/M3 no clínquer.

Figura 56 Gráfico de contorno do efeito de interação do TR x GD no experimento fatorial do M1/M3.



A figura 57 mostra o gráfico de contorno com o efeito de interação da temperatura de zona de queima (TZQ) com o tempo de residência do forno (TR) no experimento fatorial para M1/M3. Constata-se que para ambos temperatura de zona de queima e tempo de residência do forno em condições de níveis baixos tende a uma maior relação de M1/M3 no clínquer.

Figura 57 Gráfico de contorno do efeito de interação do TZQ x TR no experimento fatorial do M1/M3.



As figuras 58 e 59 mostra o gráfico de contorno com o efeito de interação do tempo de residência do forno (TR) com o tempo no resfriador (Tres) no experimento fatorial para M1/M3. Nota-se que o clínquer que sai do forno com tempo de residência em níveis baixos e que o tempo do resfriador esteja em níveis altos é que deve ocorrer uma maior relação de M1/M3 no clínquer.

Figura 58 Gráfico de contorno do efeito de interação do Tres x TR no experimento fatorial do M1/M3.

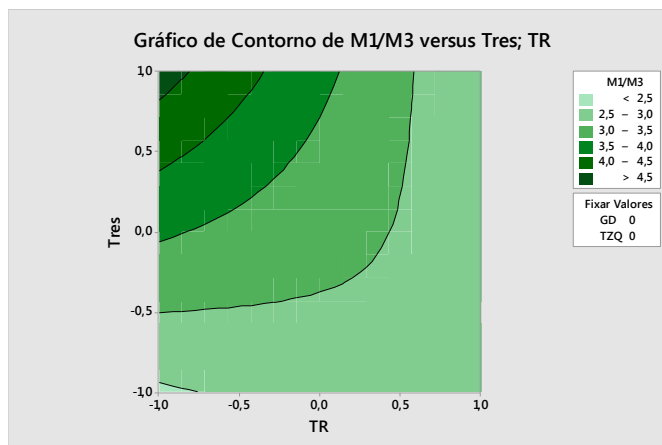
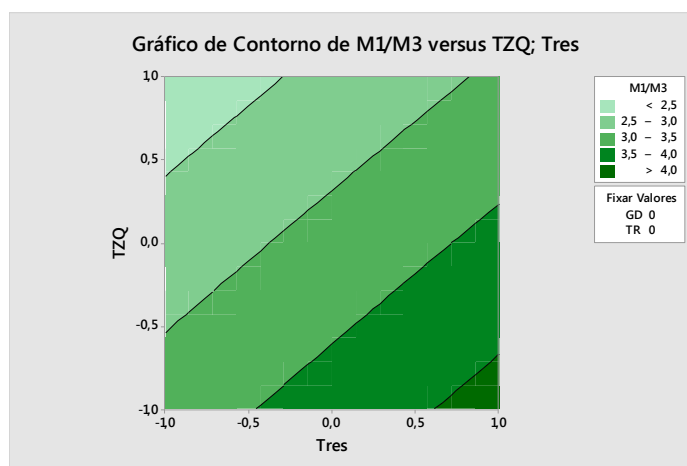


Figura 59 Gráfico de contorno do efeito de interação do TZQ x Tres no experimento fatorial do M1/M3.



Considerando as interações e principais efeitos a partir das significâncias encontradas na tabela 12, se propõe modelo na equação 7 para previsão da relação do M1/M3 do C3S no clínquer.

$$\begin{aligned} \text{M1/M3} = & 3,172 - 0,052 \text{ GD} - 0,397 \text{ TR} - 0,540 \text{ TZQ} + 0,458 \text{ Tres} + 0,370 \text{ GD*TR} \\ & + 0,296 \text{ TR*TZQ} - 0,679 \text{ TR*Tres} \quad (7) \end{aligned}$$

6.3 REFINAMENTO RIETVELD

O ajuste entre as curvas do padrão de difração observado e as calculadas pode ser verificado nos gráficos mostrados nas figuras 60 a 62. A linha cinza abaixo do perfil de difração representa a diferença entre o padrão de difração calculado do observado, quanto menor a diferença, ou seja mais linearizado a curva, sinaliza um ajuste satisfatório do

refinamento. Os critérios de ajustes de refinamento do método Rietveld R_{wp} e Gof são apresentados na tabela 13. Consta-se para todas as amostras o R_{wp} é inferior a 10%, O Gof de todas amostras se apresenta inferior a 2,0, exceto as amostras C1 e M1.

As identificações de fases nos picos do padrão de difração para cada amostra são demonstradas nas figuras 63 a 70.

Tabela 13 Ajuste de Refinamento Rietveld das amostras de clínquer industrial.

Ajuste do Refinamento Rietveld					
	R_{wp}	Gof		R_{wp}	Gof
A1	6,85	1,82	A2	7,09	1,91
B1	7,34	1,91	B2	6,94	1,83
C1	8,43	2,25	C2	8,43	2,25
D1	7,05	1,87	D2	7,24	1,93
E1	6,89	1,89	E2	7,05	1,91
F1	7,26	1,92	F2	6,96	1,85
G1	6,99	1,88	G2	7,71	1,94
H1	7,39	1,97	H2	6,92	1,89
I1	6,69	1,81	I2	6,86	1,87
J1	6,74	1,81	J2	6,52	1,79
K1	7,07	1,86	K2	7,07	1,86
L1	7,03	1,85	L2	6,66	1,81
M1	8,44	2,27	M2	6,61	1,78
N1	6,61	1,75	N2	7,15	1,94
O1	6,88	1,84	O2	6,94	1,89
P1	7,10	1,87	P2	7,19	1,93

Figura 60 Gráfico de Refinamento Rietveld da amostra de clínquer A1.

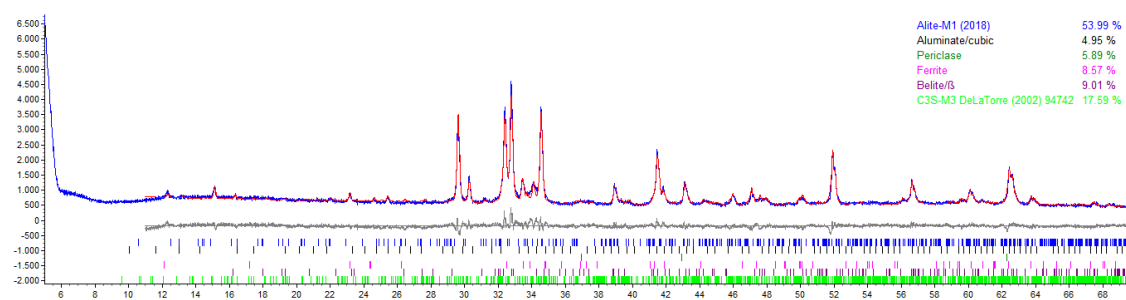


Figura 61 Gráfico de Refinamento Rietveld da amostra de clínquer M1.

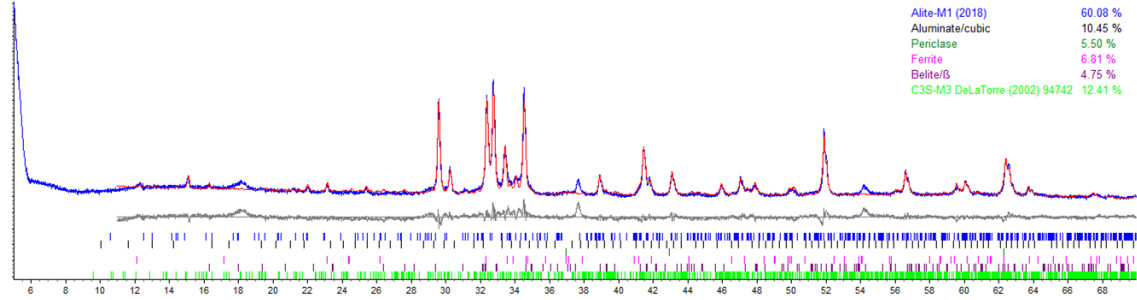


Figura 62 Gráfico de Refinamento Rietveld da amostra de clínquer P1.

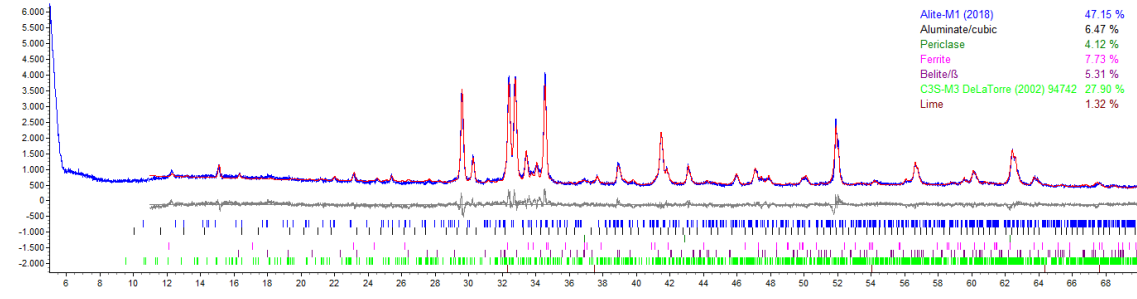


Figura 63 Padrão de Difração das amostras de clínquer industrial A1 a D1

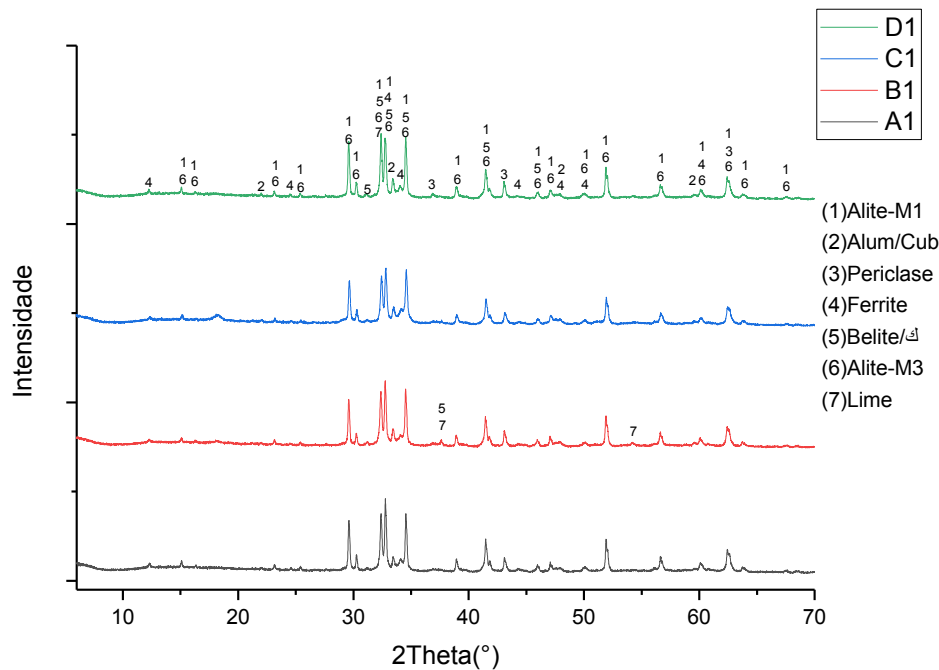


Figura 64 Padrão de Difração das amostras de clínquer industrial E1 a H1

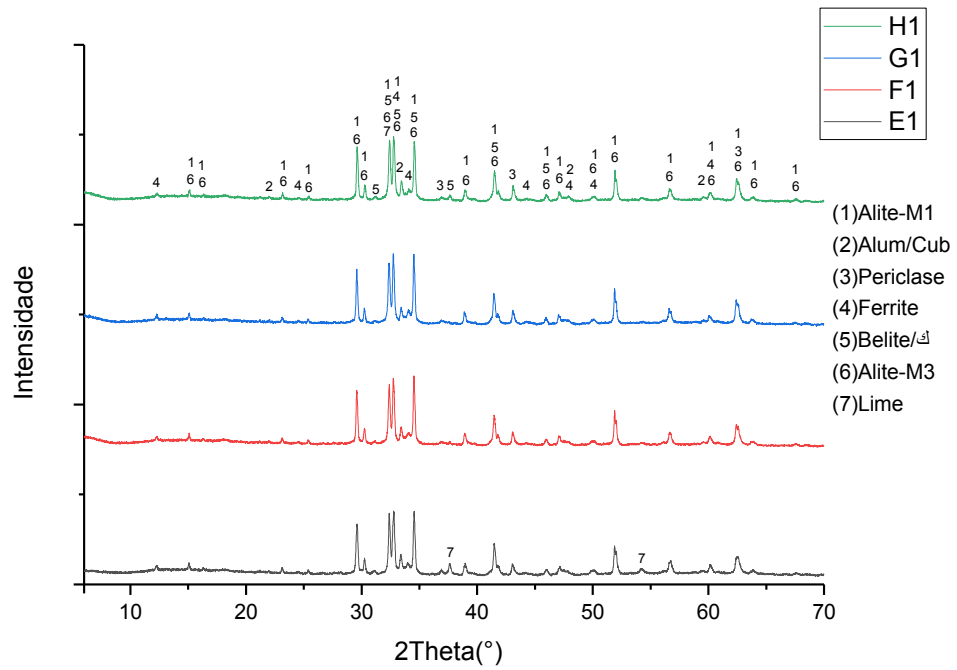


Figura 65 Padrão de Difração das amostras de clínquer industrial I1 a L1

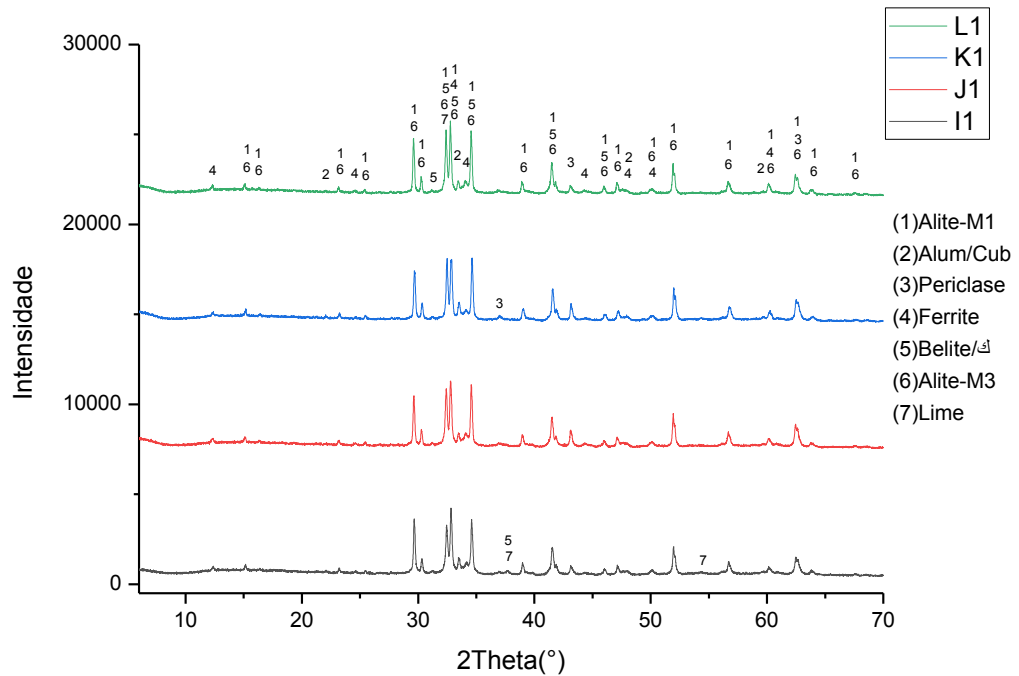


Figura 66 Padrão de Difração das amostras de clínquer industrial M1 a P1

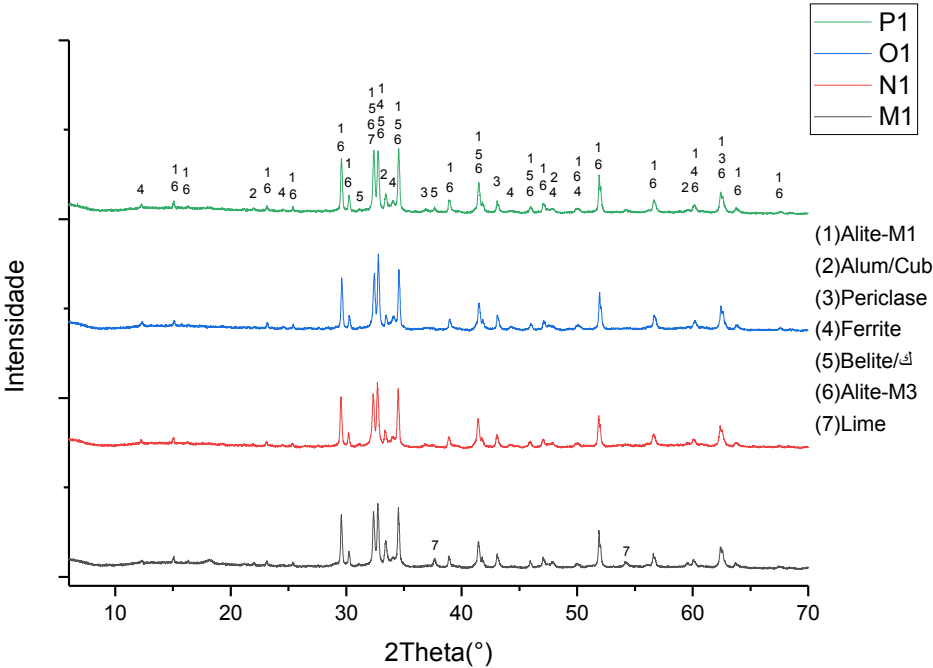


Figura 67 Padrão de Difração das amostras de clínquer industrial A2 a E2

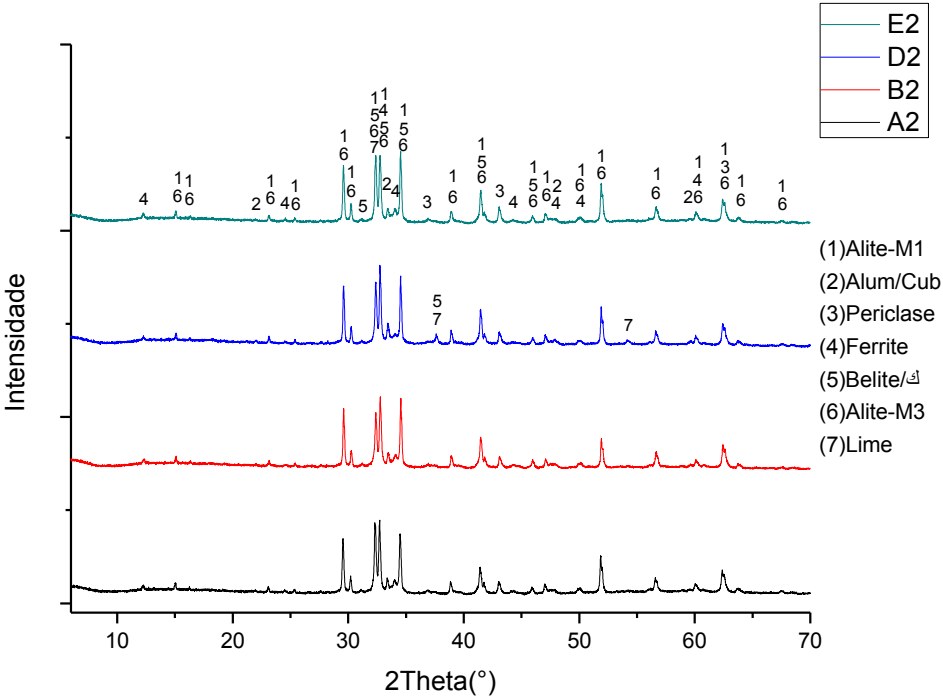


Figura 68 Padrão de Difração das amostras de clínquer industrial F2 a I2

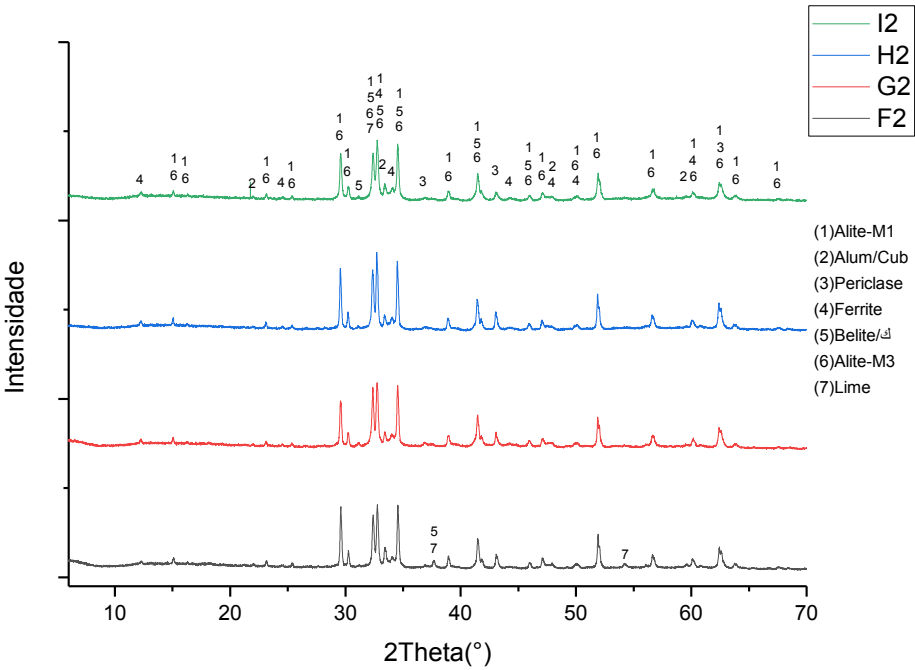


Figura 69 Padrão de Difração das amostras de clínquer industrial J2 a N2

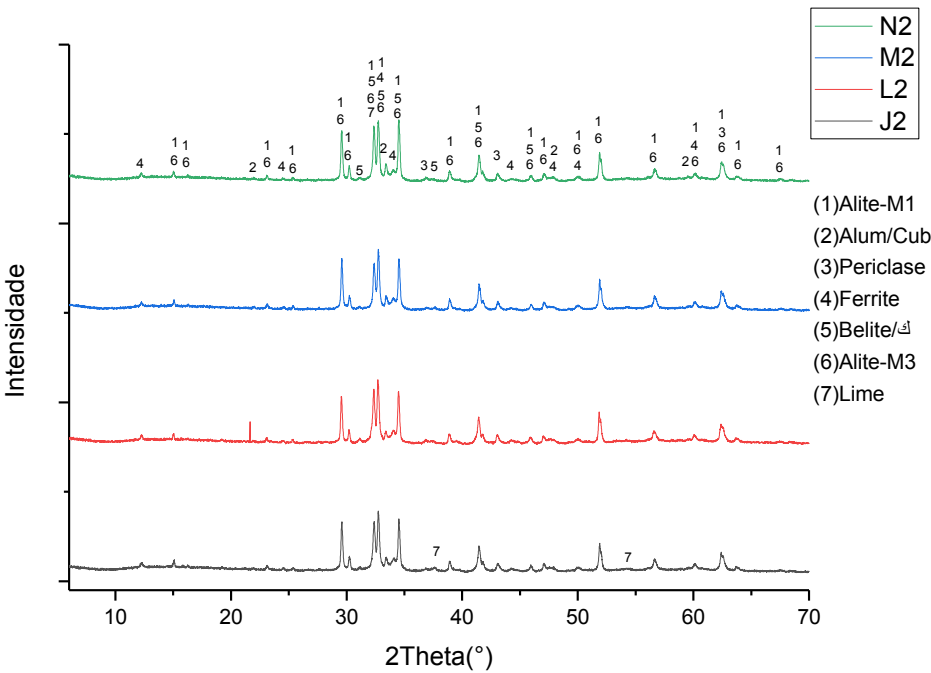
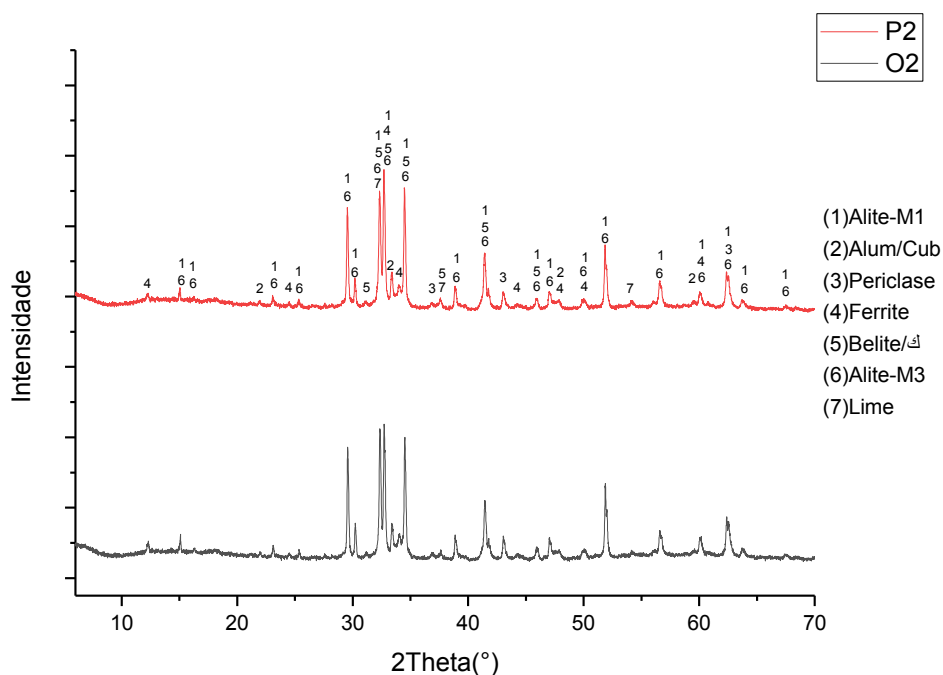


Figura 70 Padrão de Difração das amostras de clínquer industrial O2 a P2



Nas tabelas 14 e 15 são apresentados a composição de fase do clínquer por Bogue e refinamento Rietveld, respectivamente.

A correlação entre a quantificação de fases do clínquer determinado a partir de Bogue e a determinada pelo refinamento Rietveld são verificados nas figuras 71 e 72. O teor de C3S por DRX apresenta-se maior que por Bogue enquanto o C3A ocorre o inverso. O C2S e C4AF são relativamente próximos.

A figura 73 é uma forma estendida para visualizar atualização do gráfico proposto por Maki (1981) correlacionado os polimorfos de alita com os teores de MgO e SO₃ no clínquer industrial.

Figura 71 Gráficos DRX x Bogue dos cristais C3S e C2S.

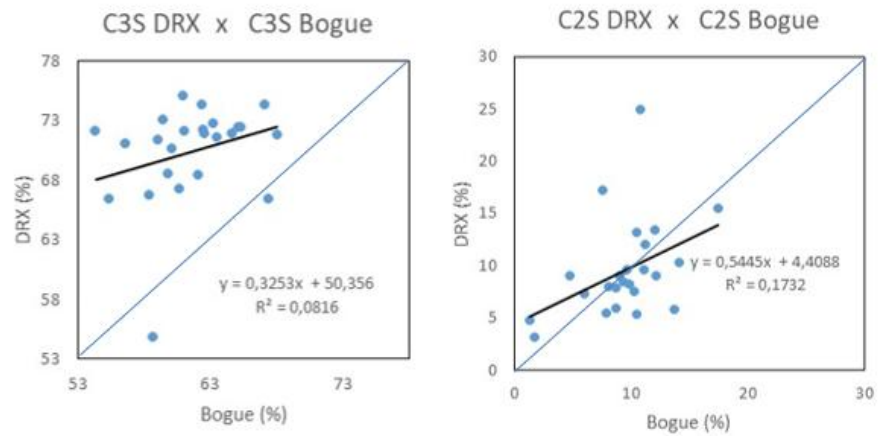


Figura 72 Gráfico DRX x Bogue dos cristais C3A e C4AF.

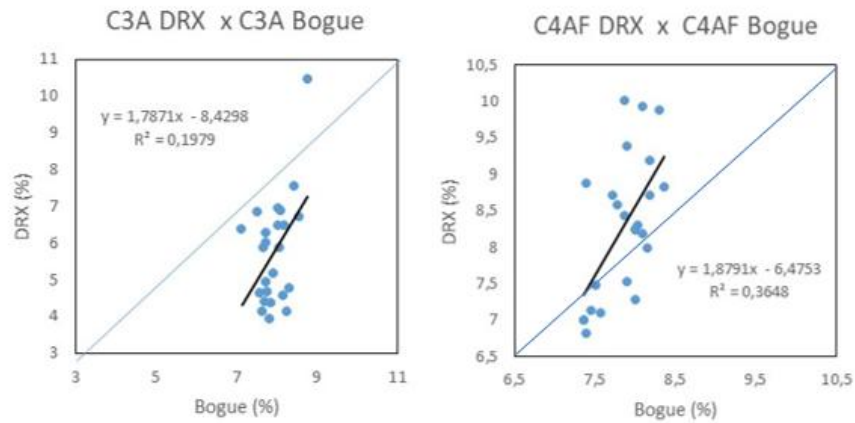


Tabela 14 Composição de Fase do Clínquer, por Bogue

Composição de Fases do Clínquer, por Bogue (% mássico)									
	Fase					Fase			
	C3S	C2S	C3A	C4AF		C3S	C2S	C3A	C4AF
A1	63,5	9,0	7,7	7,8	A2	56,6	14,1	7,8	8,4
B1	60,7	9,7	8,2	7,4	B2	59,8	12,1	8,3	7,9
C1	54,4	13,8	7,5	7,9	C2	54,4	13,8	7,5	7,9
D1	62,6	8,8	8,6	7,9	D2	58,4	11,2	8,0	7,6
E1	65,1	7,9	7,1	8,0	E2	63,2	8,1	7,9	8,2
F1	62,4	8,8	7,7	8,1	F2	67,2	1,8	8,4	7,4
G1	62,5	9,3	7,9	7,7	G2	55,4	17,5	7,6	7,9
H1	58,7	10,8	8,1	7,5	H2	59,4	10,3	7,7	8,2
I1	57,9	13,8	8,7	7,8	I2	55,3	16,6	9,0	7,9
J1	60,1	11,2	7,7	8,3	J2	59,2	13,3	8,3	8,2
K1	68,1	4,8	7,7	7,4	K2	68,1	4,8	7,7	7,4
L1	67,4	7,6	7,8	8,2	L2	52,8	19,7	7,6	8,1
M1	65,3	1,3	8,8	7,4	M2	61,1	11,0	8,0	7,8
N1	62,1	10,5	8,1	8,0	N2	57,8	14,9	8,5	7,7
O1	64,7	6,1	8,2	8,1	O2	61,1	9,9	7,7	8,0
P1	60,9	10,5	8,2	7,5	P2	59,0	12,2	8,0	8,0

Tabela 15 Composição de Fase do Clínquer, pelo refinamento Rietveld

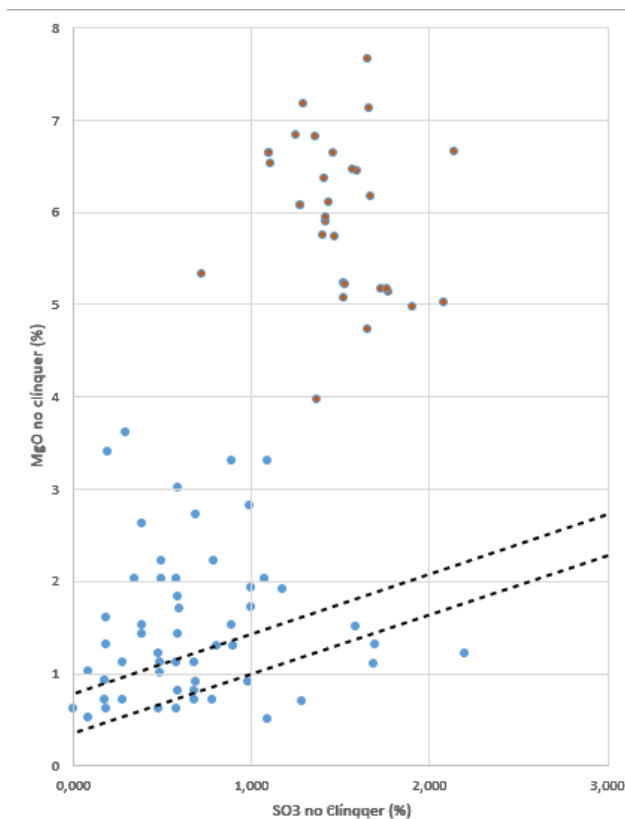
Composição de Fases do Clínquer, por Rietveld (% mássico)

	M1	M3	C3A	C4AF	C2S	C3S	C2S+C3S	M1/M3
A1	54,0	17,5	5,0	8,6	9,0	71,6	80,6	3,1
B1	53,1	14,2	4,1	8,9	9,6	67,3	76,8	3,8
C1	59,7	12,4	6,8	10,0	5,8	72,1	77,9	4,8
D1	43,6	28,3	6,7	7,5	7,9	71,9	79,8	1,5
E1	35,3	37,1	6,4	8,2	5,4	72,4	77,8	1,0
F1	46,5	27,9	5,9	8,2	5,9	74,3	80,2	1,7
G1	49,7	22,5	5,2	8,7	8,5	72,2	80,7	2,2
H1	45,7	9,2	6,9	7,5	24,9	54,9	79,8	4,9
I1	66,4	8,3	6,0	8,1	6,5	74,7	81,2	8,0
J1	50,9	19,8	4,1	9,9	9,6	70,6	80,2	2,6
K1	33,4	38,4	6,0	7,0	8,9	71,8	80,8	0,9
L1	56,9	9,6	3,9	9,2	17,1	66,5	83,6	5,9
M1	59,9	12,5	10,5	6,8	4,8	72,5	77,2	4,8
N1	49,3	19,1	5,9	7,3	13,1	68,4	81,5	2,6
O1	52,4	19,6	4,6	9,9	7,2	71,9	79,2	2,7
P1	47,2	27,9	6,5	7,1	5,3	75,1	80,4	1,7

(Cont.) Composição de Fases do Clínquer, por Rietveld (% mássico)

	M1	M3	C3A	C4AF	C2S	C3S	C2S+C3S	M1/M3
A2	54,8	16,2	4,7	8,8	10,2	71,0	81,2	3,4
B2	48,2	20,4	4,8	8,4	13,4	68,6	82,0	2,4
C2	59,7	12,4	6,8	10,0	5,8	72,1	77,9	4,8
D2	45,7	21,0	7,0	7,1	12,0	66,7	78,7	2,2
E2	46,3	26,4	4,4	8,7	7,9	72,7	80,7	1,8
F2	53,2	21,2	7,5	7,0	3,1	74,4	77,5	2,5
G2	33,0	33,5	4,6	9,4	15,4	66,4	81,8	1,0
H2	51,8	21,2	4,4	8,0	7,4	73,0	80,4	2,4
I2	61,8	11,7	6,1	8,3	8,4	73,5	81,9	5,3
J2	61,6	9,0	5,0	9,1	10,7	70,6	81,3	6,8
K2	33,4	38,4	6,0	7,0	8,9	71,8	80,8	0,9
L2	49,8	16,1	4,0	8,94	17,2	65,9	83,1	3,1
M2	63,8	13,5	5,0	8,6	5,0	77,3	82,2	4,7
N2	54,8	18,8	6,2	7,9	8,7	73,6	82,3	2,9
O2	50,7	21,4	6,3	8,3	8,2	72,1	80,2	2,4
P2	53,1	18,2	6,5	8,2	9,0	71,3	80,4	2,9

Figura 73 Gráfico ampliado de Maki atualizado com os dados de clínquer industrial.



6.4 RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DO CIMENTO

A partir de amostras de cimento CPV-ARI de 5 fábricas localizadas na região Nordeste foram analisados por DRX sua constituição mineralógica (tabela 16) e realizado ensaios de resistência a compressão a 1, 3, 7 e 28 dias (tabela 17 e figura 74). Verifica-se que as amostras CIM-E, CIM-D e CIM-A apresentam maiores resistências a 28 dias.

Tabela 16 Fases Cristalinas dos cimentos CPV-ARI de diferentes fábricas da região nordeste do Brasil.

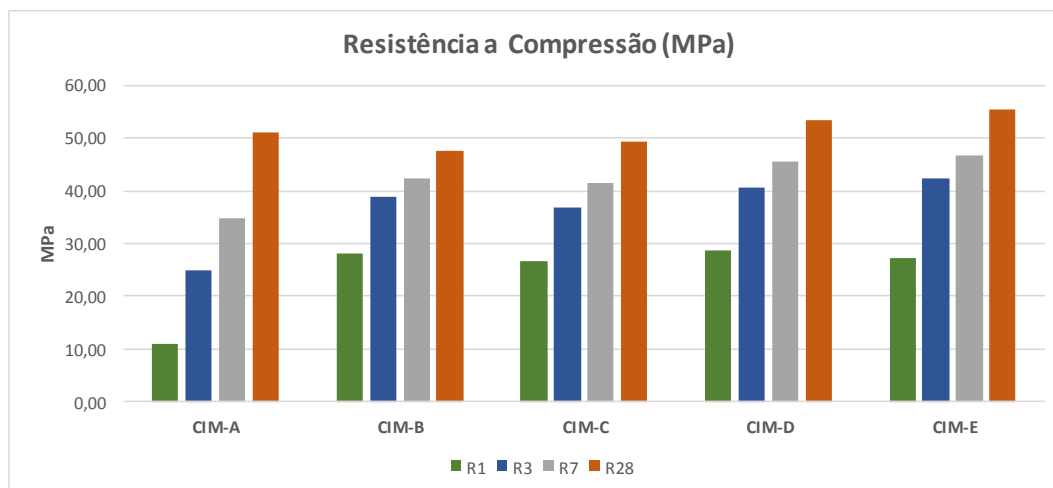
Fases Cristalinas	CIM-A	CIM-B	CIM-C	CIM-D	CIM-E
M1	39,55	42,49	45,15	59,29	57,21
M3	11,85	22,17	17,19	5,30	11,97
C2S	20,69	10,38	18,29	16,54	11,01
C3A	3,54	3,34	4,39	3,96	4,31
C4AF	14,46	9,32	10,74	10,69	8,97
BASSANITA	4,74	3,09	2,76	3,10	3,51
GESSO	4,67	4,44	0,44	0,30	1,13
PERICLÁSIO	0,50	4,77	1,29	0,82	1,89
M1/M3	3,34	1,92	2,63	11,19	4,78
C3S+C2S	72,09	75,04	80,63	81,13	80,19
GESSO TOTAL	9,41	7,53	3,20	3,40	4,64

Tabela 17 Resistências a Compressão de 1, 3, 7 e 28 dias de cimento CPV-ARI

Resistência* (Mpa)	CIM-A	CIM-B	CIM-C	CIM-D	CIM-E
R1	11,00	28,20	26,80	28,80	27,10
R3	25,00	38,80	36,80	40,50	42,40
R7	34,70	42,50	41,40	45,50	46,70
R28	51,20	47,60	49,50	53,50	55,60
Desvio Padrão (MPa)					
R1	3,40	1,40	0,00	0,30	1,10
R3	2,50	2,90	0,00	0,70	1,20
R7	1,20	1,20	1,20	0,90	0,40
R28	1,40	0,00	0,20	0,60	1,60

* Resistência a Compressão

Figura 74 Gráfico de resistência a compressão a 1 dia, 3, 7 e 28 dias de cimentos CPV-ARI.



7. DISCUSSÕES

7.1 EFEITOS SOBRE AS DIMENSÕES DO C3S

No decorrer da amostragem ocorreram alterações no processo que contribuíram para se ter níveis extremos entre variáveis como finura, relação enxofre álcalis, teores de SO₃, MgO e fase líquida. Isso favoreceu para identificar seus efeitos sobre a variável resposta, tamanho do cristal de C3S. Neste experimento, estas variáveis confirmam uma distribuição normal (figuras 17; 23-27) e correlação moderada (pelo coeficiente r^2) (tabela 4). Assim como estas apresentaram significância estatística pois seu p-valor ficaram abaixo de 0,05.

Neste experimento, a farinha usada na produção do clínquer em 67% das amostras a finura estava abaixo de 6% de resíduo na peneira #170, que demonstra que ocorreu uma condição de moagem anterior muito intensa, pois o comum entre as fábricas cimenteira é produzir farinha com finura em torno de 10%. Mesmo assim, o tamanho do C3S médio foi 29,5% com desvio padrão de 3,6%, não se obtendo quantidade relevante de clínquer abaixo de 20 μm .

Os resultados do teor de MgO (figura 28) sobre o tamanho do cristal de C3S confirmam os trabalhos de Maki no qual teores mais elevados de MgO favorecem cristais menores de C3S. Mas, esperara-se que em clínquer com teores de MgO superiores a 2,5% não ocorresse alteração correspondente no tamanho do cristal da alita. Apenas teores de MgO inferiores a 1,5 a 2% (em peso) se incorporam a alita. O teor de MgO excedendo esta condição deveria estar presente na forma de periclásio, que seria identificado por microscopia ótica como cristais de 5 a 10 μm , com coloração róseo e alto relevo. Mas, as amostras de clínquer usadas neste experimento, o teor de MgO está distribuído numa faixa de 2,5 a 7% de MgO no clínquer. Ocorrendo que inversamente ao aumento de teor de MgO se dá um decréscimo no tamanho de C3S.

Segundo HERFORT *at al* (1997) um maior teor de SO₃ provocaria aumento no tamanho do cristal de C3S. Pois o enxofre é incorporado pelo C3S por substituição ao silício e com o balanceamento de carga do sistema é incorporado também íons de alumínio para o mesmo sítio. Apesar da faixa de SO₃ no clínquer, entre as amostras coletadas, estarem entre 0,6 a 1,8%, a correlação com o tamanho de C3S é baixa, demonstrando que apenas o teor de

SO₃ isolado não indica a ocorrência de alteração para este fator, como demonstrado no gráfico da figura 29.

Mas quando a relação entre os teores MgO/SO₃ (figura 30) tem valores baixos, ou seja mais SO₃, a tendência de cristal de C3S de tamanho acima de 30 µm. Isto valida a influência do MgO e do SO₃ agindo de forma contrária sobre a dimensão do cristal de alita.

A relação enxofre álcalis (figura 31) também mostra o favorecimento de cristais maiores de C3S com a presença de mais enxofre. Quanto mais elevada a relação RSA, isto é, maior o teor de enxofre em relação aos álcalis, maior predisposição de cristais de C3S maiores. O teor de álcalis presente é um fator condicionante para disponibilizar SO₃ e este ser incorporado pelo C3S. Deve haver uma tendência inicial que ocorra formação de sulfatos alcalinos provocando retirada de parte do enxofre do sistema. Quando o teor de álcalis for baixo, consequentemente RSA alto, a tendência é que haja maior disponibilidade de enxofre que não tenha reagido com os álcalis, favorecendo tamanhos maiores de C3S.

Em clínquer com teor de fase líquida acima de 25% (figura 32) contribui para que as dimensões de C3S mais elevadas. Mas não tem definido o que especificamente foi alterado na fase líquida pois diversos fatores (equação 2) podem ter sido modificadas, como o aumento de fundentes (Fe), teor de álcalis (Na, K) ou Mg.

MAKI *at al* (1981 e 2002) relacionam que o tempo de residência e temperatura de queima são relevantes para o tamanho do cristal de C3S. Ao contrário da expectativa, em temperaturas de zona de queima mais elevada não foram encontrados cristais de C3S com dimensões maiores (figura 34). Praticamente as dimensões dos cristais não diferiram daquelas em temperaturas de zona de queima menores. Nesse experimento, na faixa considerada normal de operação foi a que apresentou maior range de tamanho de cristal.

Outra condição similar é que em um tempo de residência mais longo no forno deveria ser produzido clínquer com cristais maiores de C3S. Mas o que ocorreu foi que em diferentes tempos de residência fixo, as dimensões do cristal de C3S variaram de 20 a 40 µm (figura 35).

Estas duas condições ficaram em desacordo com o esperado pelas afirmações de Maki, pelo que se observa não tem uma correlação direta entre tamanho de cristal de C3S e temperatura da zona de queima ou tempo de residência.

Pela equação 3 propõe uma previsão da dimensão do cristal de C3S a partir de dados das variáveis composicionais do clínquer, acrescentando à estas a finura da farinha. Mas ela corresponde apenas 48,9% da probabilidade do valor real. Mesmo incluindo variáveis de

processo esta condição não aumenta além de 50,65% (equação 5). Mesmo com o uso das informações selecionadas entre as variáveis que podem ter maior impacto, além de serem retiradas a partir de análises da farinha e do clínquer industrial e dos parâmetros do processo produtivo, ainda assim não se obteve previsibilidade significativa para dimensões dos cristais de C3S. O que pode contribuir para essa limitação são a forma de amostragem ser pontual, as interferências da atmosfera interna do equipamentos sobre as medições dos instrumentos de processo, o tamanho e a qualidade da chama dentro do forno além de outras relações de parâmetros do processo que precisam ser identificados como contribuintes para este modelo, que podem ser utilizado em pesquisas posteriores.

Esses parâmetros tempo de residência, temperatura de zona de queima e grau de descarbonatação avaliados isoladamente parecem não representar adequadamente a condição microestrutural do C3S. Outros fatores associados a estes podem melhorar esta interpretação. Percebe-se que cristais menores de C3S são encontrados numa condição em que a razão MgO/SO_3 superior a 4,0 e tempo de residência abaixo de 19,2 minutos (figura 40). Assim como para temperaturas de zona de queima abaixo de 1250 °C, com a mesma razão MgO/SO_3 (figura 41).

Dentro da faixa de descarbonatação de 90-99% em fornos com pré-calcinação, não se confirmou nenhuma correlação do grau de descarbonatação (GD) sobre o tamanho do C3S (figura 36). Mas, quando se inclui nesta análise a relação MgO/SO_3 superior a 4,0, percebe-se a tendência de aparecer cristais menores que 30 μm (figura 39).

A fase líquida superior a 25,5% independente da relação MgO/SO_3 é uma condição favorável a cristais de C3S superior a 30 μm (figura 42). Mas, com a relação MgO/SO_3 superior a 4,0 e a fase líquida abaixo de 25,0% aumenta a probabilidade de se encontrar cristais com dimensões inferiores a 30 μm .

Em clínquer com uma relação enxofre álcalis superior de 2,0, os cristais de C3S tendem a serem superiores a 30 μm independentemente da relação MgO/SO_3 (figura 44). Sendo que se esta razão MgO/SO_3 for inferior a 3,0 pode encontrar C3S maiores que 35 μm .

O clínquer produzido com farinha apresentando finuras acima de 8,0% de resíduo na peneira 170 potencialmente tem dimensões de C3S maiores de 30 μm (figura 43). Esse experimento só confirma o que fartamente divulgado em pesquisas. A ressalva é quanto ao tamanho mínimo de cristal obtido com finuras abaixo de 6% (#170), se supõe assim que os cristais de quartzos devem estar numa condição granulométrica favorável a queimabilidade e

baixo crescimento dos cristais de C3S. Se a razão MgO/SO_3 for superior a 4,0 verifica-se que as dimensões do C3S quase não fica abaixo de 20 μm .

7.2 EFEITOS SOBRE OS POLIMORFOS DO C3S

Os polimorfos M1 ocorrem numa condição de menor temperatura em relação ao M3. Sendo assim, em condições de temperatura de queima mais elevadas a tendência seria forma menos M1, isso é confirmado pelo efeito de temperatura da zona de queima.

Da mesma forma, tempo de residência menor no forno significa uma exposição ao calor na zona de queima em tempo mais curto, logo em uma taxa de calor maior (em $^{\circ}C/min$) favoreceria geração de mais M1. Isso é validado nesse experimento mostrando que o efeito principal do tempo de residência provocaria aumento de M1 operando o forno com tempo de residências menores.

As interações desses fatores indicam que operações de forno com tempo de residência menor e temperatura de zona de queima menor conduzem a produção de clínquer com mais M1.

Como a característica da chama pode influenciar no tamanho da zona de queima e inclusive na taxa de aquecimento na zona de transição, anterior a zona de queima, sugere-se que estudos posteriores tratem de identificar condições térmicas do forno e controles de chama com relação a efeitos sobre polimorfos.

O retardamento de parte da reação de descarbonatação da farinha deixando que 9%, ao invés de 2%, de descarbonatação ocorresse no início do forno apresentou como efeito principal pouca relevância sobre geração de M1. Mas a interação entre fatores analisados sugere que o grau de descarbonatação mais baixo associado a tempo de residência ou a temperatura de zona de queima mais baixos favorecem aumento de M1 no clínquer.

O efeito principal relacionado ao resfriamento do clínquer demonstra que ele passando mais tempo dentro de um resfriador tipo grelha geraria um aumento de + 4.0% de M1. As mudanças entre os polimorfos de C3S ocorrem em faixas de temperatura do resfriamento, como dito anteriormente. Mas, neste experimento não foi avaliado as condições do resfriamento (altura de camada do clínquer, material mais granulado ou mais fino, temperatura de saída) que ocorrem internamente no resfriador, de forma a identificar o efeito de cada um sobre este fator.

Não foi observado nenhuma particularidade diferente daquelas citadas anteriormente nos efeitos do polimorfo M1 para os efeitos encontrados na razão M1/M3. Praticamente os comentários se replicam entre eles.

Os resultados das análises quantitativas de fase de C3S demonstram que a quantidade de M1 prevalece sobre M3 o que contradiz o esperado por no gráfico proposto por MAKI (1981) correlacionado os polimorfos de alita com os teores de MgO e SO₃ no clínquer industrial. Isso se justifica por Maki ter utilizado apenas microscopia óptica para quantificar as fases, enquanto neste experimento foi utilizada quantificação por DRX. MA *et al* (2015) a partir de C3S sintetizado em laboratório com 2% de MgO previa presença maior de M3, o que também não se confirmou neste experimento.

A pesar das amostras CIM-B e CIM-C de cimento CPV-ARI apresentam maior quantidade de M1 em relação à amostra CIM-A isso não lhes garantiu maiores resistências de compressão a 28 dias. Por outro lado, a amostra CIM-A apresenta maior relação M1/M3 em relação as amostras CIM-B e CIM-C. Indicando uma possível prevalência da relação M1/M3 sobre quantidade de M1 para favorecer maiores resistências a 28 dias ao cimento.

Os resultados de maiores resistências a 28 dias foram encontrados nas amostras CIM-D e CIM-E. O que está de acordo com STANEK e SULOVSKEY (2002) pois estas apresentaram quantidade superior de M1 em relação as demais amostras. Mas, ainda assim apresentam relação M1/M3 superior à amostra CIM-A. A não linearidade de resistência com o teor de C3S encontrado por CHEN *et al* (2011) pode função de diferença da relação dos polimorfos do C3S.

7. CONCLUSÕES

- Modelo estatístico incorporando parâmetros químicos e de processo ajudam a prever os valores do tamanho médio de partículas do C3S.
- Os efeitos isolados da Temperatura de Zona de Queima e Tempo de Residência são não-lineares, apresentando zonas de maior variabilidade. Indicando a necessidade de detalhar em trabalhos posteriores a participação de características da chama em conjunto com essas variáveis sobre o tamanho do cristal.
- O Grau de Descarbonatação não apresentou correlação alguma para o diâmetro médio do cristal de C3S
- O Grau de Descarbonatação só apresentou efeito sobre polimorfos quando associado a Temperatura de Zona de Queima ou ao Tempo de Residência.
- A temperatura da zona de queima apresenta efeito. Mas, sugere-se que estudos posteriores tratem de identificar condições térmicas do forno e controles de chama com relação a efeitos sobre polimorfos.
- Efeito do tempo de residência do clínquer no resfriador se mostrou relevante para geração de M1. Estudos posteriores podem especificar que fatores internos no processo de resfriamento influenciam nessa geração.
- A relação MgO/SO_3 superior a 1,75 conduz a maiores teores de M1 ou da relação M1/M3 dentro da série histórica estudada
- A evidências que maior relação M1/M3 no clínquer conduz a maiores resistências mecânicas iniciais e finais no cimento.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANACLETO, T. F.; TURETTA, L.F. ; DA COSTA, E.F. ; DA COSTA, A.O.S. Efeito da reação de calcinação nas análises energética e exergetica de um forno rotativo empregado na produção de clínquer (Effect of the calcination reaction on the energy and exergy analysis of a rotary kiln used in the production of clinker). *Ceramica*, October-December 2018, Vol.64 (372), pp.507-518

CENTURIONE, S.L.; 1999; A Mineralização Do Clínquer Portland E Sues Benefícios Tecnológicos (Tese); USP; 1999, pp 78-138

CHATTERJEE, A.K. Analytical Techniques in Concrete Science and Technology, Handbook Of Analytical Techniques In Concrete Science And Technology, pp 275-332, 2001;

CHEN, L., SHEN, X., MA, S at al.; Optimization of the content of tricalcium silicate of high cementing clínquer, Journal Wuhan University of Technology, *Materials Science Edition*, Jun, 2011, pp 578-582, 2011;

COSTA, E. ; GUERREIRO, A.; NOBRE, T.; KIRCHHEIM, A.; MANCIO, M.; Cimentos Portland e Sulfoaluminato de Cálcio Belítico: Quantificação Da Emissão De CO₂ Pela Decomposição da Matéria-Prima, *54CBC , IBRACON*, 2012

CSI/ECRA, Development of State of the Art – Techniques in Cement Manufacturing: Trying to Look Ahead – CSI/ECRA-Technology Papers; – Jun, 2009

FERNANDES, W.R; 2018; Effect of minor constituents in alite polymorphs of industrial clinker using bond valence theory (Tese), UFPB, 2018, pp 1-107

GAO, T; SHEN L; SHEN, M; LIU, L E CHEN, F. 2016 . Analysis of Material Flow And Consumption in Cement Production Process - *Journal of Cleaner Production* n° 112 - 2016

GOSWAMI, G.; MOHAPATRA, B. N.;PANDA, J. D. 1991. Characterization of burning condition of cement clinker by X-ray diffractometry. *CEMENT and CONCRETE RESEARCH*, Vol. 21, pp. 1176-1179, 1991

HERFORT, D; SOERENSEN, J; COUTHARD, E. Mineralogy of sulfate rich clinker and potencial for internal sulfate attack. *World Cement Research and Development*, 1997, pp. 77-85.

ICHIKAWA AND, M; KANAYA, M. 1997 Effects Of Minor Components And Heating Rates On The Fine Textures Of Alite In Portland Cement Clinker. *Cement and Concrete Research*, Vol.27, N0.7, pp. 1123-1129, 1997

KIHARA, Y; BATTAGIN, A.F.; CENTURIONE, S.L.; PECCHIO, M 1990 A Microscopia do clínquer Portland e seus Benefícios Tecnológicos. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO, 1990, São Paulo; anais do II CBC*, São Paulo, ABCP p. 241-264.

KINAST, E.J. Refinamento Estrutural com o Método Rietveld: Implementação de Ensaio com Programa FullProf (Dissertação) pp 17-58, 2000

LI, XUERUN; SHEN, XIAODONG; TANG, MINGLIANG; LI, XIAODONG LI, XUERUN; Stability of Tricalcium Silicate and Other Primary Phases in Portland Cement Clinker; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Feb 5, 2014, Vol.53(5), pp.1954-1964-1954-1964; 2014.

MA, S. ; ZHOU, W. ; WANG, S. ; LI, W. ; SHEN, X. .Polymorph transformation kinetics of Ca_3SiO_5 with MgO Suhua, *Phase Transitions*, 2 September 2015, Vol.88(9), pp.888-896, 2015

MAKI, I ; GOTO, K;. 1982. Factors Influencing The Phase Constitution Of Alite In Portland Cement Clinker. *Cement and Concrete Research*. Vol° 12, pp. 301-308, 1982.

MAKI, I; KATO, K; 1982. Phase Identification of alite in Portland Cement Clinker. *Cement and Concrete Research*, 12, pp 93-100.

MARGULLIS, S; SZKLO, A; BRITO, M; et al; Relatório Final – P2 – Diagnóstico do Setor Industrial – Elaboração de Estudos Setoriais e Proposições de Opções de Desenho de Instrumentos de Precificação de Carbono - Projeto PMR-Brasil Fev, 2018, pp 200-239, 2018;

MASAKI, K. ;MAKI, I., .Effect of Prolonged Heating at Elevated Temperatures On The Phase Composition and Textures of Portland Cement Clinker. *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 931–934, 2002

SHUKUZAWA, J. KIYOSHI;. Influência das Condições de Resfriamento na Microestrutura do Clínquer e nas Propriedades do Cimento Portland. *Boletim Informativo de Microscopia* – ABCP. nº9 - 02-05., 1986.

TENÓRIO, JORGE A. S et al.; CCT Diagrams Of Tricalcium Silicate. Part II: Influence Of The Al_2O_3 Content. *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 1099–1103; 2007.

TIMASHEV, V.V. The Kinetics of clinker formation. The structure and composition of clinker and its phases, In: International Congress of the Chemistry of Cement, VII, Paris, 1980. Anais, 1980 v.1 pp 1-3/1

TOSTA, L.; SOUZA, A.; SILVA, R. ; Gestão Da Energia Na Produção de Cimento Portland Com Uso de Mineralizadores e Combustíveis Alternativos. XXVII Congresso Nacional de Engenharia de Produção; ABEP - 2007.

WOLTER, A. Influence of Kiln System on the clinker properties. *Zements Kalks-Gips*, v 37, pp 237-329, 1985.

9. ANEXOS

Tabela A.1 – Composição química do clínquer usado no ensaio DRX.

Composição Química do Clínquer (% mássico)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na	K ₂ O
A1	19,9	4,6	2,6	63,8	6,4	1,4	0,0	0,8
B1	19,3	4,7	2,4	63,7	6,8	1,4	0,0	0,9
C1	19,1	4,5	2,6	63,4	6,1	1,3	0,0	2,3
D1	19,5	4,9	2,6	63,7	6,5	1,1	0,0	0,8
E1	19,9	4,4	2,6	65,3	5,3	0,7	0,1	0,8
F1	19,5	4,6	2,7	63,9	6,1	1,4	0,1	0,9
G1	19,7	4,6	2,5	63,4	6,7	1,5	0,0	0,9
H1	19,2	4,6	2,5	63,8	6,8	1,3	0,0	1,0
I1	20,1	4,9	2,6	63,9	5,2	1,5	0,1	0,9
J1	19,7	4,6	2,7	62,4	7,1	1,7	0,0	1,0
K1	19,6	4,5	2,4	64,2	6,6	1,1	0,0	0,8
L1	20,4	4,7	2,7	65,2	4,0	1,4	0,1	0,8
M1	17,6	4,9	2,4	64,6	6,5	1,6	0,0	1,7
N1	20,0	4,7	2,6	63,6	5,9	1,4	0,1	0,9
O1	19,1	4,8	2,7	62,9	6,7	2,1	0,1	0,8
P1	19,7	4,7	2,5	64,6	5,2	1,5	0,1	0,9

(Cont.) Composição Química do Clínquer (% mássico)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na	K ₂ O
A2	19,8	4,7	2,8	62,9	6,2	1,7	0,1	1,0
B2	19,9	4,8	2,6	63,5	5,9	1,4	0,1	0,9
C2	19,1	4,5	2,6	63,4	6,1	1,3	0,0	2,3
D2	19,3	4,6	2,5	64,6	5,7	1,5	0,1	1,0
E2	19,5	4,7	2,7	63,1	7,2	1,3	0,0	0,8
F2	18,3	4,7	2,4	64,7	6,5	1,6	0,0	1,0
G2	20,7	4,5	2,6	63,3	5,8	1,4	0,1	0,9
H2	19,2	4,6	2,7	62,0	7,7	1,7	0,0	1,4
I2	20,4	5,1	2,6	63,1	5,2	1,7	0,1	1,1
J2	20,2	4,8	2,7	63,5	5,1	1,8	0,1	1,0
K2	19,6	4,5	2,4	64,2	6,6	1,1	0,0	0,8
L2	20,8	4,6	2,7	63,1	5,0	1,9	0,1	1,1
M2	19,9	4,7	2,6	63,8	5,0	2,1	0,1	1,1
N2	20,4	4,8	2,5	64,0	4,7	1,7	0,1	1,0
O2	19,5	4,6	2,6	64,3	5,2	1,8	0,1	1,1
P2	19,8	4,7	2,6	64,3	5,1	1,5	0,1	1,0
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na	K ₂ O
Máximo	20,8	5,1	2,8	65,3	7,7	2,1	0,1	2,3
Mínimo	17,6	4,4	2,4	62,0	4,0	0,7	0,0	0,8
Média	19,6	4,7	2,6	63,7	6,0	1,5	0,1	1,1
Desvio Pa	0,63	0,15	0,10	0,74	0,84	0,29	0,05	0,38

Tabela A.2 – Relação entre óxidos do clínquer usado no ensaio DRX.

Relação entre Óxidos do Clínquer							
	MgO/SO ₃	RSA ^a	Fase Líquida	CaO Livre	FSC	MS	MA
A1	4,5	1,7	24,1	1,7	101,8	2,8	1,8
B1	5,0	1,5	24,2	3,2	104,0	2,7	1,9
C1	4,8	0,6	25,4	5,1	104,8	2,7	1,7
D1	5,9	1,3	25,0	2,2	102,6	2,6	1,9
E1	7,4	0,8	23,2	3,5	104,3	2,8	1,7
F1	4,3	1,4	24,7	2,7	103,7	2,7	1,7
G1	4,6	1,6	24,4	1,7	101,8	2,8	1,8
H1	5,5	1,3	24,2	4,1	104,9	2,7	1,9
I1	3,4	1,5	25,7	2,1	100,3	2,7	1,9
J1	4,3	1,7	25,2	1,1	100,0	2,7	1,7
K1	6,0	1,3	23,3	2,0	104,2	2,8	1,8
L1	2,9	1,6	24,8	0,9	101,3	2,8	1,7
M1	4,1	0,9	25,9	5,6	113,9	2,4	2,0
N1	4,2	1,5	25,0	1,2	100,4	2,7	1,8
O1	3,1	2,4	25,9	1,0	103,2	2,6	1,8
P1	3,4	1,6	24,5	3,3	103,9	2,8	1,9

Relação entre Óxidos do Clínquer							
	MgO/SO ₃	RSA ^a	Fase Líquida	CaO Livre	FSC	MS	MA
A2	3,7	1,5	25,5	2,2	100,2	2,7	1,7
B2	4,2	1,5	25,1	1,8	100,6	2,7	1,9
C2	4,8	0,6	25,4	5,1	104,8	2,7	1,7
D2	3,9	1,4	24,5	4,7	105,8	2,7	1,9
E2	5,6	1,6	24,7	1,7	102,2	2,6	1,7
F2	4,1	1,6	24,7	4,3	110,9	2,6	2,0
G2	4,1	1,5	24,3	1,8	97,6	2,9	1,7
H2	4,6	1,2	25,5	1,8	101,6	2,6	1,7
I2	3,0	1,5	26,5	1,0	97,6	2,7	2,0
J2	2,9	1,7	25,9	1,1	99,2	2,7	1,8
K2	6,0	1,3	23,3	2,0	104,2	2,8	1,8
L2	2,6	1,6	25,3	1,5	96,6	2,9	1,7
M2	2,4	1,8	25,5	1,7	101,6	2,8	1,8
N2	2,9	1,5	25,4	1,7	99,2	2,8	1,9
O2	2,9	1,6	25,2	3,2	104,2	2,7	1,7
P2	3,3	1,4	25,2	3,1	102,6	2,7	1,8