



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PATRÍCIA RAFAELA ALVES SANTOS

**PROPOSTA DE AJUSTE DA RELAÇÃO ENXOFRE/ÁLCALIS PARA
OTIMIZAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO SO_3 NA
MINERALOGIA DO CLÍNQUER E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS**

João Pessoa - PB

2025

PATRÍCIA RAFAELA ALVES SANTOS

**PROPOSTA DE AJUSTE DA RELAÇÃO ENXOFRE/ÁLCALIS PARA
OTIMIZAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO SO₃ NA
MINERALOGIA DO CLÍNQUER E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Coordenação do Curso
de Engenharia Química da
Universidade Federal da Paraíba
(Campus I) como requisito para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

Orientador: Prof.^o. Dr.^o. Genaro Zenaide
Clericuzi.

João Pessoa - PB

2025

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S218p Santos, Patrícia Rafaela Alves.

Proposta de ajuste da relação enxofre/álcalis para otimização do cimento portland: estudo da influência do SO_3 na mineralogia do clínquer e nas propriedades mecânicas / Patrícia Rafaela Alves Santos. - João Pessoa, 2025.

75 f.

Orientação: Genaro Zenaide Clericuzi.
TCC (Graduação) - UFPB/CT.

1. Cimento, clínquer, trióxido de enxofre, alita. I. Clericuzi, Genaro Zenaide. II. Título.

UFPB/BSCT

CDU 66.01(043.2)

FOLHA DE APROVAÇÃO

PATRÍCIA RAFAELA ALVES SANTOS

PROPOSTA DE AJUSTE DA RELAÇÃO ENXOFRE/ÁLCALIS PARA OTIMIZAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO SO₃ NA MINERALOGIA DO CLÍNQUER E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado e aprovado em 08/09/2025 perante a seguinte comissão julgadora:

Documento assinado digitalmente
 GENARO ZENAIDE CLERICUZI
Data: 10/09/2025 16:19:31-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profº. Drº. Genaro Zenaide Clericuzi

Orientador

Documento assinado digitalmente
 VICTÓRIA DE LIMA MOCHIZUKI
Data: 10/09/2025 16:28:35-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Eng. Ma. Victória de Lima Mochizuki

Avaliadora

Documento assinado digitalmente
 FLAVIO LUIZ HONORATO DA SILVA
Data: 08/09/2025 19:24:09-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profº. Drº. Flávio Luiz Honorato da Silva

Avaliador

João Pessoa - PB

2025

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo analisar a influência do trióxido de enxofre (SO_3) na mineralogia do clínquer e nas propriedades mecânicas do cimento Portland, utilizando dados de uma fábrica de cimento. A pesquisa buscou propor um ajuste na faixa de trabalhabilidade da Relação Enxofre/Álcalis (RSA), cuja metodologia consistiu em análises físico-químicas e revisão da literatura. A análise dos resultados indicou que o SO_3 tem um papel complexo e decisivo. A presença de um teor mais alto de SO_3 no clínquer diminuiu a resistência do cimento no primeiro dia, mas contribuiu para um aumento significativo na resistência aos 28 dias. Do ponto de vista mineralógico, o estudo concluiu que o SO_3 favoreceu a formação do polimorfo M1 da alita em detrimento do polimorfo M3. Os dados mostraram que a fase M3 está associada às resistências iniciais mais altas, enquanto a M1 contribui para o ganho de resistência em idades mais avançadas. O trabalho também observou que o SO_3 aumentou a porosidade do clínquer, mas, paradoxalmente, elevou o consumo de energia na moagem, o que pode estar relacionado ao crescimento dos cristais de C_3S . Como principal contribuição prática, o estudo sugere que uma faixa ideal da RSA entre 1,50 e 1,60 é fundamental para otimizar a resistência final do cimento e, ao mesmo tempo, mitigar riscos operacionais, como a formação de colagens no forno de clínquerização.

Palavras-chave: Cimento, clínquer, trióxido de enxofre, alita.

ABSTRACT

This study aimed to analyze the influence of sulfur trioxide (SO_3) on clinker mineralogy and on the mechanical properties of Portland cement, using data from a cement plant. The research sought to propose an adjustment to the workable range of the Sulfur-to-Alkalis Ratio (SAR), and its methodology involved physicochemical analyses and a literature review. The analysis of the results indicated that SO_3 plays a complex and decisive role. A higher SO_3 content in the clinker reduced the cement strength at one day, but contributed to a significant increase in strength at 28 days. From a mineralogical perspective, the study concluded that SO_3 favored the formation of the M1 polymorph of alite over the M3 polymorph. The data showed that the M3 phase is associated with higher early strengths, while the M1 phase contributes to strength development at later ages. The study also observed that SO_3 increased clinker porosity but, paradoxically, raised the energy consumption during grinding, which may be related to the growth of C_3S crystals. As its main practical contribution, the study suggests that an ideal SAR range between 1.50 and 1.60 is essential to optimize the final strength of cement while mitigating operational risks, such as the formation of build-ups in the clinker kiln.

Keywords: Cement, clinker, sulfur trioxide, alite.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. JUSTIFICATIVA	9
3. OBJETIVOS	10
3.1 OBJETIVO GERAL	10
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
4. REVISÃO TEÓRICA	10
4.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND	10
4.1.1 EXTRAÇÃO E PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	11
4.1.1.1 FONTES DE CÁLCIO	11
4.1.1.2 FONTES DE SÍLICA, ALUMINA E ÓXIDO DE FERRO	12
4.1.1.3 BRITAGEM	13
4.1.1.4 ARMAZENAMENTO	13
4.1.2 DOSAGEM E MOAGEM DAS MATÉRIAS-PRIMAS (FARINHA CRUA)	14
4.1.2.1 DOSAGEM	14
4.1.2.2 MOAGEM	17
4.1.2.3 HOMOGENEIZAÇÃO	18
4.1.3 PROCESSO DE CLINQUERIZAÇÃO	18
4.1.3.1 MINERALOGIA DO CLÍNQUER	22
4.1.3.1.1 ALITA (C_3S – SILICATO TRICÁLCICO)	22
4.1.3.1.2 BELITA (C_2S – SILICATO DICÁLCICO)	25
4.1.3.1.3 FASE LÍQUIDA OU INTERSTICIAL	28
4.1.3.1.4 OUTROS ELEMENTOS	30
4.1.3.1.4.1 POROSIDADE DO CLÍNQUER	30
4.1.3.1.4.2 CaO LIVRE	31
4.1.3.1.4.3 PERICLÁSIO (MgO)	31
4.1.3.1.5 ANÁLISE DO TRIÓXIDO DE ENXOFRE	32
4.1.3.1.5.1 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FONTES DE ENXOFRE	32
4.1.3.1.5.2 COMPORTAMENTO DO ENXOFRE DURANTE A CALCINAÇÃO E A IMPORTÂNCIA DA RELAÇÃO ENXOFRE/ÁLCALIS	33
4.1.3.1.5.3 FORMAÇÃO DE FASES SULFATADAS	34
4.1.3.1.5.4 EFEITO DO ENXOFRE NOS SILICATOS DE CÁLCIO	35
4.1.3.1.5.5 EFEITO DO ENXOFRE NA ESTABILIDADE POLIMÓRFICA	36
4.1.3.1.5.6 EFEITO DO ENXOFRE NAS PROPRIEDADES DO CIMENTO	36
4.1.4 PROCESSO DE MOAGEM DO CIMENTO	37
5. METODOLOGIA	39
5.1 COLETA E SEPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CLÍNQUER	40
5.2 PREPARAÇÃO DO CIMENTO CP I	45

5.3 ENSAIOS LABORATORIAIS COM O CIMENTO CP I	48
5.4 ENSAIO DE MICROSCOPIA ÓPTICA DO CLÍNQUER	53
5.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	54
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
6.1 RESULTADOS TABELADOS	56
6.2 INFLUÊNCIA DO SO ₃ NAS RESISTÊNCIAS MECÂNICAS	59
6.3 INFLUÊNCIA DO SO ₃ NOS POLIMORFOS DE ALITA	60
6.4 ANÁLISE DA POROSIDADE DO CLÍNQUER POR MEIO DOS RESULTADOS DE MICROSCOPIA ÓPTICA	62
6.5 INFLUÊNCIA DO SO ₃ NO GASTO ENERGÉTICO DE MOAGEM	65
6.6 PROPOSTA DE AJUSTE DA RELAÇÃO ENXOFRE/ÁLCALIS	66
7. CONCLUSÃO	68
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

1. INTRODUÇÃO

O cimento Portland, um dos pilares da indústria da construção civil, é definido como um material pulverulento que, ao reagir com a água, forma uma pasta com propriedades aglomerantes, capaz de endurecer e unir agregados, resultando em concreto ou argamassa (Mehta e Monteiro, 2014). O nome "Cimento Portland" foi dado em 1824 por Joseph Aspdin, um construtor e inventor britânico. Ele o patenteou com esse nome por causa da semelhança da cor e da durabilidade do material com a pedra natural de Portland, uma rocha calcária cinza-esbranquiçada encontrada na Ilha de Portland, na Inglaterra.

A base para a produção do cimento Portland é o clínquer, um material granular obtido pela clinquerização, em altas temperaturas, de uma mistura homogênea e finamente moída de matérias-primas calcárias e argilosas (Taylor, 1997). Durante esse processo, ocorrem transformações químicas complexas que culminam na formação de fases minerais distintas, sendo as principais o silicato tricálcico (C_3S), o silicato dicálcico (C_2S), o aluminato tricálcico (C_3A) e o ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) (Lea, 1971), onde a proporção e as características cristalográficas dessas fases são cruciais para o desempenho do cimento.

Dentro da complexa composição química do clínquer, o trióxido de enxofre (SO_3) desempenha um papel multifacetado. Podendo ser originado das matérias-primas calcárias e argilosas e do combustível, como o coque de petróleo, ou adicionado intencionalmente sob a forma de sulfato de cálcio (gesso) na etapa de moagem do clínquer para regular o tempo de pega (Sabin, 2022), o SO_3 pode se incorporar de diferentes maneiras na estrutura do clínquer durante a sua formação. Segundo Hewlett e Liska (2019), o SO_3 pode estar presente como sulfato solúvel em álcalis, sulfato de cálcio anidro ou ainda dissolvido nas fases silicáticas do clínquer.

No entanto, entre os diversos efeitos desse componente na produção de cimento, há o problema de obstruções no forno de produção de clínquer causado pelo excesso do SO_3 , que pode volatilizar e se agregar nas paredes dos ciclones ou do forno. Por isso, as empresas usam como parâmetro de controle do SO_3 no clínquer a Relação Enxofre/Álcalis (RSA), que tem como intuito combinar os álcalis, que são os óxidos de sódio (Na_2O) e potássio (K_2O), na forma de sulfatos alcalinos, uma vez que esses compostos cumprem a missão de evitar a formação de colagens ou anéis na zona de entrada do forno, pois o trióxido de enxofre, ao invés de volatilizar e causar obstruções, formará sulfatos alcalinos, que são termodinamicamente mais estáveis e menos voláteis, minimizando a formação de depósitos indesejados nas torres de pré-aquecimento (Hu e Jensen, 2010).

Adicionalmente, a presença de SO_3 durante a clinquerização pode alterar a distribuição e a morfologia das fases minerais formadas, o que, por sua vez, pode impactar indiretamente o desempenho mecânico do cimento (Hewlett; Liska, 2019). Diante da relevância do trióxido de enxofre na produção de cimento, o presente trabalho se propõe a analisar a influência do SO_3 tanto na composição mineralógica do clínquer quanto no desenvolvimento das propriedades mecânicas do cimento Portland, utilizando dados reais de uma fábrica de cimento anônima, através de uma revisão da literatura e ensaios laboratoriais com amostras de clínquer devidamente selecionadas, com intuito de propor um ajuste da faixa de trabalhabilidade da RSA.

2. JUSTIFICATIVA

A compreensão da influência do trióxido de enxofre (SO_3) no clínquer é crucial para a otimização da produção de cimento e para a garantia de um produto final com desempenho adequado. O SO_3 , mesmo presente em pequenas quantidades, pode influenciar significativamente a formação das fases minerais do clínquer, que são diretamente responsáveis pelas propriedades do cimento.

Investigar como o SO_3 se incorpora na estrutura do clínquer e como essa incorporação afeta a hidratação e o desenvolvimento de resistência do cimento é fundamental para o controle de qualidade e para o desenvolvimento de cimentos com características específicas para diferentes aplicações na construção civil. Além disso, o conhecimento sobre a influência do SO_3 na mineralogia do clínquer pode auxiliar na otimização do processo de clinquerização.

Assim, a presente pesquisa se justifica pela necessidade de agregar e analisar criticamente o conhecimento científico disponível sobre os efeitos do SO_3 no clínquer, fornecendo uma base teórica sólida para futuras investigações e para a tomada de decisões na indústria cimenteira, com intuito de propor um ajuste da faixa de trabalhabilidade da RSA. Ao elucidar a complexa interação entre o SO_3 , a mineralogia do clínquer e as propriedades mecânicas do cimento, este trabalho contribui para o avanço do conhecimento na área de materiais de construção e para a produção de cimentos mais eficientes e duráveis.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Analisar a influência do SO_3 tanto na composição mineralógica do clínquer quanto no desenvolvimento das propriedades mecânicas do cimento Portland, utilizando dados reais de uma indústria cimenteira e relacionando os efeitos dessa influência com parâmetros de gestão e controle de qualidade do cimento utilizados pela empresa, com intuito de propor um ajuste da faixa de trabalhabilidade da RSA.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

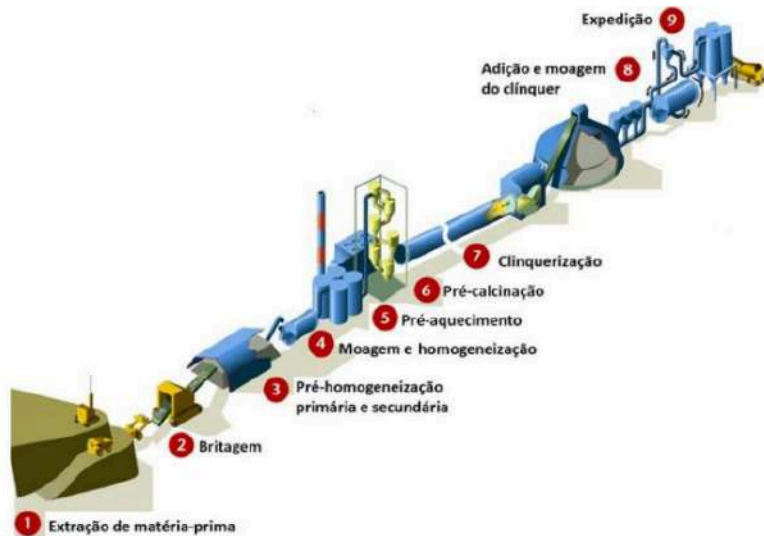
- Descrever o processo de produção do cimento Portland e as principais fases minerais do clínquer formadas;
- Descrever os ensaios laboratoriais realizados nas amostras selecionadas;
- Investigar as diferentes formas de incorporação do trióxido de enxofre (SO_3) na estrutura do clínquer durante o processo de clinquerização;
- Avaliar os efeitos da presença de SO_3 no desenvolvimento de resistência mecânica do cimento Portland nas idades de 1 e 28 dias de hidratação;
- Analisar a influência do teor de SO_3 nas fases minerais do clínquer e quais os efeitos dessa influência sobre outros parâmetros de gestão e controle de qualidade do cimento;
- Propor um ajuste da faixa de trabalhabilidade da RSA;
- Sintetizar as principais conclusões da literatura e deste trabalho.

4. REVISÃO TEÓRICA

4.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

O processo de produção do cimento Portland envolve diversas etapas, desde a extração das matérias-primas até a obtenção do produto final. A seguir, na Figura 1, encontra-se o fluxograma explicando as principais etapas desse processo.

Figura 1 - Fluxograma resumido do processo produtivo do cimento.



Fonte: Santos (2019).

4.1.1 EXTRAÇÃO E PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A produção de cimento Portland inicia-se com a obtenção de matérias-primas que fornecem os óxidos essenciais para a formação do clínquer, sendo eles: Óxido de cálcio (CaO), sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e óxido de ferro (Fe₂O₃) (Taylor, 1997).

4.1.1.1 FONTES DE CÁLCIO

A principal fonte de óxido de cálcio é o calcário (CaCO₃), um mineral abundante em diversas regiões geográficas (Lea, 1971). A exploração do calcário pode ocorrer em pedreiras a céu aberto, utilizando métodos de perfuração e desmonte com explosivos, seguido de carregamento e transporte para a planta de processamento (Sabin, 2022). Na empresa em questão, a exploração do calcário ocorre em uma mina de calcário, conforme a Figura 2.

Figura 2 - Mina de calcário.

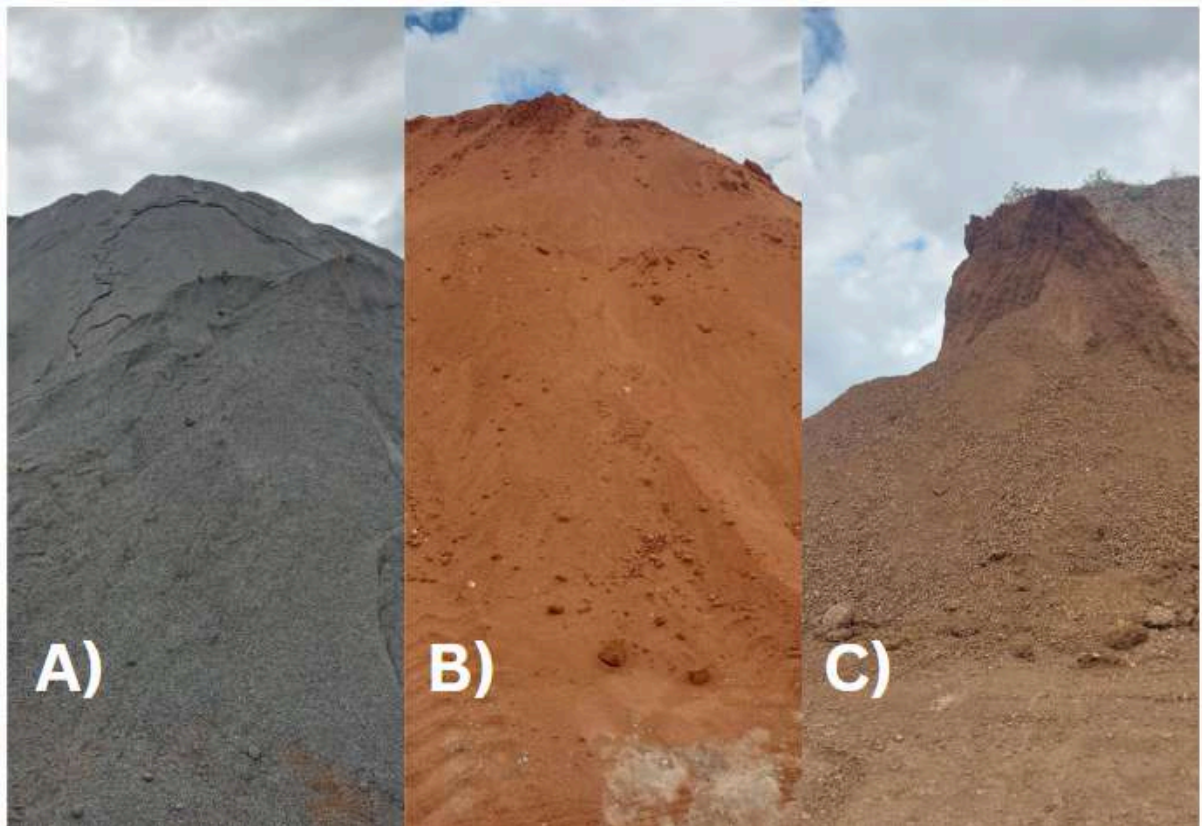


Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2023).

4.1.1.2 FONTES DE SÍLICA, ALUMINA E ÓXIDO DE FERRO

São usadas as seguintes argilas nesse processo: Pó de granito (rico em Al_2O_3 , Na_2O e K_2O), argila arenosa (rica em SiO_2) e minério de ferro (rico em F_2O_3), conforme a Figura 3. A seleção dessas matérias-primas depende da sua disponibilidade regional e da composição química necessária para atingir a formulação ideal do clínquer (Mehta e Monteiro, 2014). A extração da argila arenosa é feita na propriedade da própria empresa, assim como o calcário, e as outras argilas são terceirizadas.

Figura 3 - Matérias-primas.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

Nota: A) Pó de granito; B) Argila arenosa; C) Minério de ferro.

4.1.1.3 BRITAGEM

Após a extração, o calcário é submetido à britagem primária e secundária para reduzir o tamanho dos fragmentos a dimensões adequadas para o transporte e as etapas subsequentes de processamento. Além do calcário, o gesso, que é usado apenas na etapa de moagem do cimento, passa pelo britador secundário também para diminuir sua granulometria.

4.1.1.4 ARMAZENAMENTO

O calcário é armazenado em pilhas no galpão de pré-homogeneização para reduzir variações naturais em sua composição, conforme a Figura 4. O empilhamento em camadas e a retomada pelo método Chevron (que percorre a pilha do topo à base) favorecem a homogeneidade do material consumido na moagem. As argilas também são armazenadas em galpão ou a céu aberto.

Figura 4 - Galpão para armazenamento de matéria-prima.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

4.1.2 DOSAGEM E MOAGEM DAS MATÉRIAS-PRIMAS (FARINHA CRUA)

A etapa de dosagem e moagem é crucial para garantir a homogeneidade química da mistura que será alimentada no forno. As matérias-primas são cuidadosamente dosadas em proporções específicas, de acordo com a formulação do clínquer desejado, e então encaminhadas para os moinhos, se transformando na farinha crua (Hewlett; Liska, 2019).

4.1.2.1 DOSAGEM

Cada matéria-prima (calcário e as argilas) é armazenada, separadamente, em silos com balanças dosadoras na base, conforme a Figura 5. Essas balanças são automatizadas e controlam o fluxo de cada matéria-prima para garantir a proporção correta da mistura, as quais são monitoradas por colaboradores que atuam no Painel Central da fábrica. A análise química contínua das matérias-primas é fundamental para ajustes precisos na dosagem, assim, os técnicos de laboratório também realizam testes contínuos.

Figura 5 - Balanças dosadoras de matéria-prima.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

A dosagem dessas matérias-primas depende de parâmetros químicos pré-estabelecidos, os quais dependem das características de composição química apresentada pelas matérias-primas estocadas. Esses parâmetros químicos são os chamados Módulos de Controle da Mistura, que são o Módulo de Sílica (MS), o Módulo de Alumina (MA) e o Fator de Saturação de Cal (FSC). A Tabela 1 contém os valores e as fórmulas de cada módulo conhecidos na literatura.

Tabela 1 - Parâmetros químicos e valores ideais da literatura para controle do clínquer.

PARÂMETROS QUÍMICOS	EQUAÇÃO	VALORES IDEAIS
FSC (Fator de Saturação de Cal)	$100\text{CaO} / (2,8\text{SiO}_2 + 1,2\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65\text{Fe}_2\text{O}_3)$	88 - 98
MS (Módulo de Sílica)	$\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$	2,4 - 3,7
MA (Módulo de Alumina)	$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$	1,4 - 1,6

Fonte: Kihara e Marciano (1995).

Nota: Cada indústria cimenteira trabalha de forma individual e de acordo com o seu processo, que pode ou não ser igual à literatura.

O Fator de Saturação de Cal (FSC) indica a saturação de cal na farinha crua para formar os minerais do clínquer (Mehta e Monteiro, 2014). Um FSC ideal, que também depende do processo de cada fábrica e nem sempre é igual à literatura, é vital para formar a alita (C_3S), que dá alta resistência. Um FSC baixo causa menos C_3S e mais belita (C_2S), com menor resistência (Lea, 1971). Por outro lado, um FSC alto gera cal livre (que pode ocasionar expansão e fissuras no cimento) e dificulta a queima, elevando o consumo de combustível (Taylor, 1997).

O Módulo de Sílica (MS) é um indicador crucial da facilidade de cozimento da farinha crua no forno rotativo, definido como a razão entre o teor de dióxido de silício (SiO_2) e a soma dos teores dos fundentes (óxido de alumínio - Al_2O_3 - e óxido de ferro - Fe_2O_3 - serão abordados com mais detalhes no decorrer do trabalho) (Duda, 1988). Um MS mais baixo implica uma maior proporção de fundentes, o que facilita a queima devido à menor viscosidade da fase líquida, promovendo maior mobilidade iônica e acelerando a formação dos silicatos de cálcio (C_2S e C_3S) (Taylor, 1997), mas também pode gerar mais colagem no forno. Essa condição resulta em um melhor cozimento e aglomeração das partículas. Por outro lado, um MS mais alto, ainda dentro dos limites aceitáveis, favorece a formação de maiores quantidades de silicatos de cálcio, especialmente a alita (C_3S), que é a principal responsável pela alta resistência do cimento (Lea, 1971), mas também gera dificuldade de queima e alto consumo térmico.

O Módulo de Alumina (MA) estabelece a razão entre a concentração de óxido de alumínio (Al_2O_3) e a concentração de óxido de ferro (Fe_2O_3). A redução do valor do MA tende a diminuir a viscosidade da fase líquida presente no forno, o que facilita a velocidade das reações químicas e contribui para uma melhor formação dos grânulos de clínquer. Por outro lado, o aumento do valor de MA pode gerar menor risco de formação de anel e colagem, além de fazer com que a fase líquida surja a uma temperatura mais elevada, determinando uma queima mais difícil e maior consumo do combustível. O MA também influencia na proporção das fases minoritárias do clínquer, como o aluminato tricálcico (C_3A) e o ferro aluminato tetracálcico (C_4AF), pois a relação entre alumina e óxido de ferro afeta a formação dessas fases, que por sua vez têm um impacto significativo nas propriedades de pega e na resistência inicial do cimento (Mehta e Monteiro, 2014).

Devido aos prós e contras do aumento ou diminuição dos parâmetros abordados, as indústrias cimenteiras mantêm um controle rigoroso sobre esses parâmetros, os quais podem variar para cada empresa, uma vez que cada processo e condição são individuais.

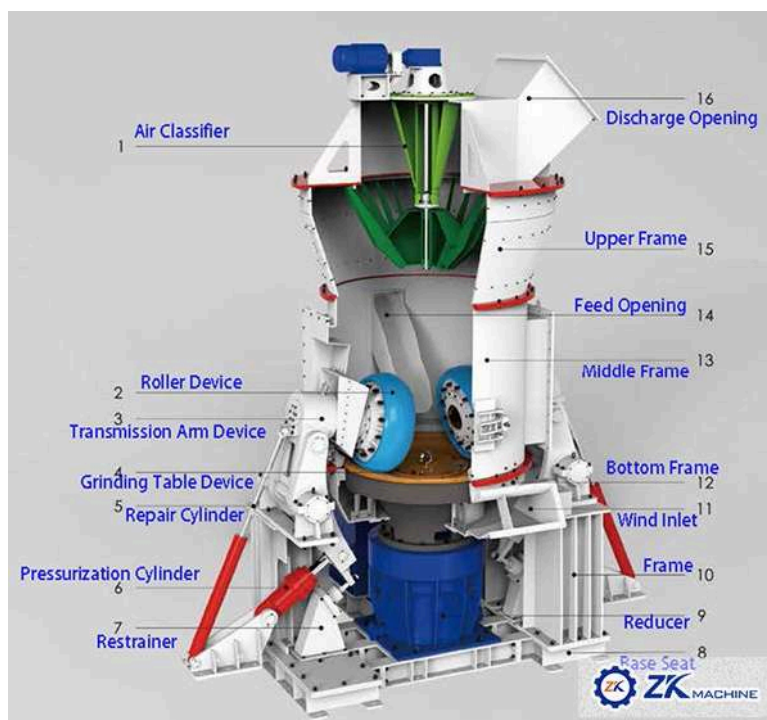
4.1.2.2 MOAGEM

O moinho usado para moer as matérias-primas e fazer a farinha na fábrica é um moinho de rolos vertical, conforme a Figura 6. Assim, após a dosagem, o processo se inicia com a alimentação das matérias-primas no centro da mesa de moagem rotativa. Devido à força centrífuga, o material é direcionado para a borda da mesa, passando sob os rolos de moagem que aplicam alta pressão. À medida que a mesa gira, os rolos esmagam e trituram o material contra a superfície da mesa. O tamanho das partículas moídas é controlado pela pressão aplicada pelos rolos, pela velocidade de rotação da mesa e pela rotação do separador.

Um fluxo de gás quente (gases de exaustão do forno) é reaproveitado e introduzido no moinho, promovendo a secagem simultânea do material que, muitas vezes, está úmido. O material parcialmente moído e seco é então transportado pelo fluxo de gás para o separador localizado na parte superior do moinho.

No separador, as partículas finas que atingiram a granulometria desejada para a farinha crua são separadas do material mais grosso. As partículas finas seguem para as etapas subsequentes do processo, enquanto o material mais grosso é recirculado de volta à mesa de moagem para ser novamente processado até atingir a granulometria especificada.

Figura 6 - Moinho de rolos vertical.



Fonte: portuguese.zk-kiln.com.

4.1.2.3 HOMOGENEIZAÇÃO

Após a moagem, a farinha é encaminhada para um silo de homogeneização, por meio de sistemas de fluidização e caçambas transportadoras. Este silo desempenha um papel crucial no armazenamento e na redução da variabilidade da farinha, controlada por um sistema de válvulas em sua base. Uma vez uniformizada, a farinha pode seguir para as próximas etapas.

4.1.3 PROCESSO DE CLINQUERIZAÇÃO

O processo de clinquerização é uma etapa essencial na produção do cimento Portland, sendo responsável pela formação do clínquer, conforme a Figura 7, material intermediário cuja composição mineralógica determina as propriedades do cimento final. Esse processo é realizado em fornos rotativos operando a temperaturas que variam entre 1300 °C e 1500 °C, possibilitando a fusão parcial dos componentes da farinha crua (Mehta e Monteiro, 2014).

Figura 7 - Clínquer.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento (2025).

Existem diferentes modelos de processo de clinquerização, mas todos têm como objetivo a transformação dos óxidos presentes na farinha em compostos estáveis que conferem ao cimento suas propriedades mecânicas e químicas. Na indústria retratada no trabalho, é utilizado o processo por via seca, com sistema de pré-calcinação composto por cinco estágios de ciclones dispostos verticalmente.

Essa configuração tem como finalidade preparar a farinha de maneira eficiente para sua entrada no forno rotativo, otimizando o consumo energético e melhorando o rendimento

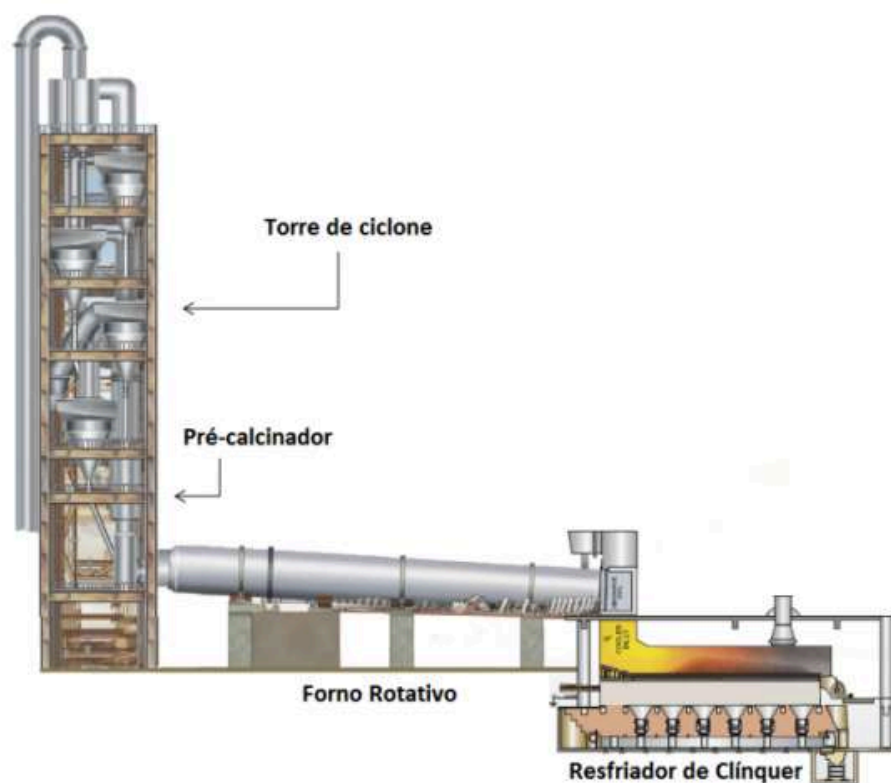
do processo. A farinha, previamente homogeneizada, é introduzida no topo da torre de ciclones onde passa por um processo de pré-aquecimento. Os gases provenientes do forno entram nessa torre com temperaturas em torno de 1000 °C. A principal função dos ciclones é promover a separação entre fases gasosa e sólida, mas também proporcionam intensa troca térmica, o que permite que a farinha atinja a temperatura ideal para iniciar a reação de clínquerização (Taylor, 1997).

Depois do conjunto da torre de ciclones, a farinha passa pelo pré-calcinador. Essa unidade permite que ocorra cerca de 95 % da descarbonatação da farinha crua antes de ela entrar no forno, ou seja, que o carbonato de cálcio (CaCO_3) se converta em óxido de cálcio (CaO), liberando dióxido de carbono (CO_2) e água (Pecchio, 2013).

Em seguida, a farinha descarbonatada se direciona para o forno rotativo, onde o CaCO_3 está pronto para terminar de descarbonatar e reagir com os demais óxidos e formar os compostos do clínquer. O forno rotativo é um cilindro longo e inclinado, que gira lentamente em torno de seu eixo. A farinha crua é introduzida pela extremidade superior, enquanto a chama de combustão e os gases quentes são introduzidos na extremidade inferior, gerando um fluxo de calor em contracorrente.

Quando a temperatura do forno atinge entre 1400 °C e 1450 °C, os óxidos reagem entre si e formam compostos minerais característicos do clínquer. Esta zona é crítica para a formação dos principais componentes do cimento. A fusão parcial promove a formação de nódulos de clínquer, que se solidificam posteriormente com o resfriamento intenso, sendo usado na empresa um resfriador industrial do tipo grelha, com o objetivo de reduzir a temperatura do clínquer, de 1200 °C a aproximadamente 200 °C, preservando a mineralogia e os compostos formados a altas temperaturas e, conseqüentemente, assegurando uma boa qualidade do produto (Taylor, 1997). A Figura 8 demonstra os componentes responsáveis por esse processo e a Tabela 2 resume as principais reações que ocorrem dentro do forno de forma detalhada.

Figura 8 - Sistema de componentes para o processo de clinquerização.



Fonte: Santos (2019).

Tabela 2 - Principais reações na formação do clínquer.

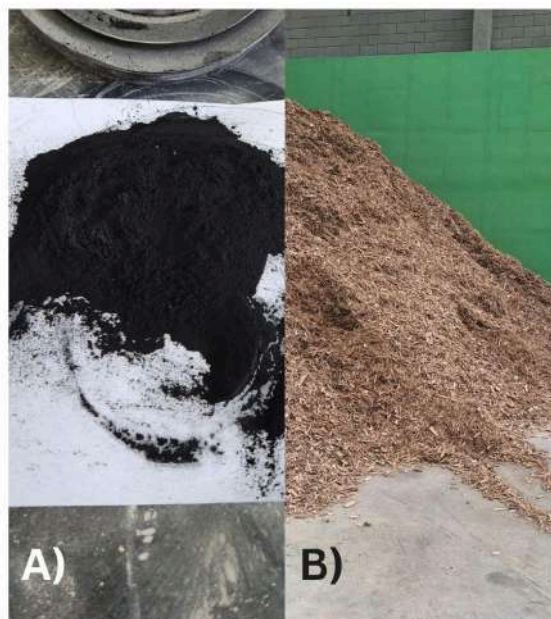
Temperatura (°C)	Reação
100 – 200	Liberação de água livre.
500 – 700	Desidroxilação dos argilominerais; Transformação do quartzo- α em quartzo- β .
700 – 900	Decomposição dos carbonatos, com liberação de CO_2 ; Primeiras reações de estado sólido, levando à formação de aluminatos e ferro aluminatos cálcicos [C_{12}A_7 e $\text{C}_2(\text{AF})$] e início de formação da belita (C_2S): $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4$; Conversão de quartzo- β em cristobalita.
900 – 1200	Conversão de ferro aluminatos e aluminatos em C_4AF ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$) e C_3A ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$); Formação da belita a partir da sílica remanescente e dos cristais de cal livre.
1200 – 1350	Cristalização das primeiras alitas (C_3S) ($\sim 1200^\circ\text{C}$), a partir de cristais pré-existent de belita e cal livre ($3\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{SiO}_5$); A partir de $\sim 1280^\circ\text{C}$ inicia-se a formação de fase líquida a partir dos aluminatos e ferro aluminatos cálcicos, com consequente nodulização do clínquer.
Acima de 1350	Desenvolvimento dos cristais de alita.

Fonte: Adaptado de Centurione (1993).

As principais fontes de energia térmica nos fornos rotativos de cimento são os queimadores, principal e secundário, sendo este último presente apenas em sistemas que contam com calcinador (Mochizuki, 2022). O combustível utilizado é pulverizado sob alta pressão na extremidade do queimador, em partículas finas, o que favorece a eficiência da combustão (quanto menores as partículas, mais completa tende a ser a queima). O combustível é introduzido no forno junto ao ar primário, que pode ser injetado pelo mesmo bico ou por dispositivos distintos. Apesar de representar apenas cerca de 3 % do ar total necessário à combustão, o ar primário possui funções essenciais: resfriar o duto do queimador, promover o início e a estabilidade da chama e ainda auxiliar na modelagem adequada do jato de fogo (Duda, 1985).

Em relação ao tipo de combustível empregado, a empresa utiliza combustível alternativo, sendo um mix de bambu com CDR (Combustível Derivado de Resíduos) ou um dos dois puro, com o objetivo de minimizar a emissão de NO_x e CO_2 na atmosfera. Juntamente com esses combustíveis, usa-se o coque de petróleo, que é o mais utilizado pela indústria de cimento, sendo esse combustível a principal fonte de introdução de enxofre no clínquer. A maior parte deste coque vem do Golfo do México, e é produzido pelas refinarias americanas e venezuelanas. Esse coque possui como principal característica a grande quantidade de asfaltenos, o que lhe confere um aspecto de esferas e elevados teores de enxofre, que podem variar de 4 % a 6 % em peso (Pecchio, 2013). A Figura 9 demonstra os combustíveis usados.

Figura 9 - Combustíveis usados pela empresa.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento (2025).

Nota: A) Coque moído; B) Combustível Alternativo (bambu).

4.1.3.1 MINERALOGIA DO CLÍNQUER

A composição química do clínquer é predominantemente constituída por óxidos de cálcio (CaO), sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e óxido de ferro (Fe₂O₃), que durante o processo de clinquerização, reagem entre si para formar os principais compostos minerais: Silicato tricálcico (C₃S), silicato dicálcico (C₂S), aluminato tricálcico (C₃A) e ferroaluminato tetracálcico (C₄AF). Esses compostos são conhecidos como "fases de Bogue", em homenagem a Robert Herman Bogue, que desenvolveu equações para estimar suas proporções com base na composição química do clínquer (Bogue, 1947).

As equações de Bogue são amplamente utilizadas na indústria cimenteira para calcular a composição potencial do clínquer a partir das porcentagens dos óxidos principais. Martínez-Martínez et al. (2023) retrata as fórmulas clássicas de Bogue abaixo:

$$C_3S = 4,071 \times CaO - 7,602 \times SiO_2 - 1,429 \times Fe_2O_3 - 6,718 \times Al_2O_3 \quad (1)$$

$$C_2S = 8,602 \times SiO_2 + 1,078 \times Fe_2O_3 + 5,068 \times Al_2O_3 - 3,071 \times CaO \quad (2)$$

$$C_3A = 2,650 \times Al_2O_3 - 1,692 \times Fe_2O_3 \quad (3)$$

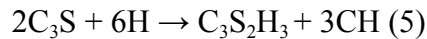
$$C_4AF = 3,043 \times Fe_2O_3 \quad (4)$$

O clínquer Portland é formado, em sua maior parte (cerca de 90 % a 97 % em massa), pelos óxidos de cálcio (CaO), silício (SiO₂), alumínio (Al₂O₃) e ferro (Fe₂O₃). Os 3 % a 10 % restantes correspondem, geralmente, a óxidos de magnésio, elementos alcalinos, como potássio (K) e sódio (Na) e enxofre, além de uma variedade de outros elementos em quantidades menores (Pecchio, 2013).

4.1.3.1.1 ALITA (C₃S – SILICATO TRICÁLCICO)

A alita (C₃S) é o principal constituinte do clínquer Portland, representando geralmente de 50 % a 70 % de sua composição (Pecchio, 2013). Essa é a fase cristalina mais

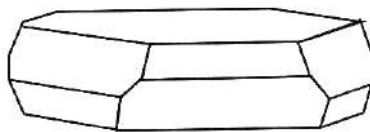
responsável pelo desenvolvimento de resistência mecânica, tanto nas idades iniciais quanto aos 28 dias, devido a sua alta reatividade com a água, em que a reação de hidratação do C_3S é rápida e exotérmica, liberando grandes quantidades de calor, por isso, um dos principais objetivos da indústria cimenteira é produzir um clínquer com grandes quantidades de C_3S . A equação geral de sua hidratação pode ser expressa pela Equação 5.



Em que o $C_3S_2H_3$ representa o gel de C-S-H (silicato de cálcio hidratado), principal responsável pela resistência mecânica, e CH é a portlandita (hidróxido de cálcio).

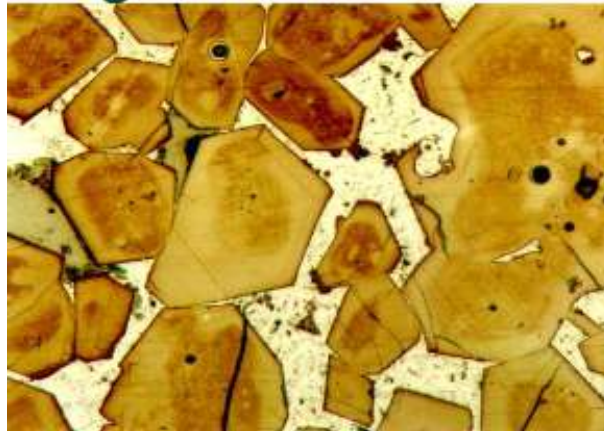
A forma mais frequente do aparecimento do C_3S é sob forma de cristais tabulares compactos que, em seções transversais, são hexagonais, conforme a Figura 10, em que essa forma é denominada idiomórfica (Figura 11). Porém, os cortes transversais também podem apresentar cristais com contornos com reentrâncias e saliências. Essas formas são ditas xenomórficas. Entre ambos os extremos, ocorrem as chamadas formas subidiomórficas. A forma e o tamanho do cristal de alita, que pode variar de 10 e 40 μm , dependem de vários fatores, como a granulometria da farinha, a composição das matérias-primas e como ocorre o processo de queima e resfriamento do clínquer.

Figura 10 - Seção transversal do cristal de alita.



Fonte: Curso de Microscopia de Clínquer Portland (Fábrica de Cimento Anônima, s.d.).

Figura 11 - Aspecto do clínquer ao microscópio destacando-se os cristais idiomórficos da alita.



Fonte: Curso de Microscopia de Clínquer Portland (Fábrica de Cimento Anônima, s.d.).

No cristal de alita pode haver inclusões de outros elementos. A análise composicional do silicato tricálcico (C_3S), por meio de microsonda eletrônica, revelou a presença de aproximadamente 3 % de óxidos minoritários em sua estrutura, conforme o Curso de Microscopia de Clínquer Portland (Fábrica de Cimento Anônima, s.d.). Em pesquisa conduzida por Midgley (1968), utilizando a mesma técnica analítica, foram identificadas as seguintes proporções em massa dos óxidos constituintes do C_3S : CaO (70,6 %), SiO_2 (25,2 %), K_2O (0,1 %), Na_2O (0,3 %), MgO (0,9 %), Fe_2O_3 (1,4 %), Al_2O_3 (1,2 %), TiO_2 (0,1 %) e Mn_2O_3 (0,01 %). Esses dados evidenciam a predominância dos óxidos de cálcio e silício, com quantidades menores de outros elementos, os quais podem influenciar as propriedades físico-químicas do cimento resultante.

A alita também pode apresentar polimorfismo em três formas principais: Romboédrica, monoclinica e triclínica, conforme a Figura 12, em que cada uma dessas estruturas representa uma coordenação dos íons Ca^{2+} e dos átomos de oxigênio na molécula tetraédrica SiO_4^{4-} . Os polimorfos são diferentes formas cristalinas de um mesmo composto químico, ou seja, são arranjos cristalinos distintos que podem ser obtidos a partir dos mesmos átomos ou moléculas, mas com diferentes arranjos tridimensionais, sendo as formas monoclinicas M1 e M3 predominantes no clínquer Portland comum devido à presença de íons substituintes, como S^{2-} , Al^{3+} e Fe^{3+} , que podem substituir os íons de cálcio e silício na alita.

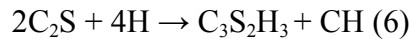
Figura 12 - Polimorfismos do cristal de alita.

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

Fonte: Pecchio (2013).

4.1.3.1.2 BELITA (C₂S – SILICATO DICÁLCICO)

A belita (C₂S) é o segundo maior constituinte do clínquer Portland, representando valores inferiores a 20 % de sua composição (Pecchio, 2013) e pode ser visualizada na Figura 13 e 14. Comparada ao C₃S, possui menor reatividade com a água, hidratando-se mais lentamente e, por isso, contribuindo principalmente para o ganho de resistência a longo prazo (após 28 dias). Segundo Taylor (1997), cerca de 30 % dos cristais de belita reagiriam até os 28 dias de cura e 90 % com um ano, além de liberar uma menor quantidade de hidróxido de cálcio em relação ao C₃S. Sua equação geral de hidratação pode ser descrita pela Equação 6.



O C₂S caracteriza-se por apresentar cinco formas polimórficas bem definidas em sua estrutura cristalina. Estas formas manifestam-se em diferentes faixas de temperatura, desde a temperatura ambiente até aproximadamente 1500 °C - 1550 °C, conforme sistematizado por Guinier e Regourd (1969) na Tabela 3.

Diferentemente do silicato tricálcico (C₃S), o C₂S exibe estruturas cristalográficas significativamente distintas entre si, o que permite inferir propriedades hidráulicas potencialmente diversificadas para cada polimorfo.

Tabela 3 - Polimorfos da belita.

FORMAS	SISTEMA CRISTALINO
α C ₂ S	Trigonal
α'_H C ₂ S	Ortorrômico
α_L C ₂ S	Ortorrômico
β C ₂ S	Monoclínico - labil
γ C ₂ S	Ortorrômico - inerte

Fonte: Guinier e Regourd (1969).

Dentre as diversas formas da belita, a transformação de β -C₂S para γ -C₂S representa um desafio significativo para a estabilidade do clínquer e a performance do cimento. A forma β -C₂S, também conhecida como larnita, exibe uma estrutura onde o íon cálcio possui uma coordenação irregular em seu poliedro. Essa assimetria, combinada com ligações Ca-O mais longas, é a característica que facilita sua hidratação e contribui efetivamente para o desenvolvimento da resistência do cimento ao longo do tempo, conforme o Curso de Microscopia de Clínquer Portland (Fábrica de Cimento Anônima, s.d.).

Em contraste, a forma γ -C₂S é amplamente considerada inerte ou de baixa atividade hidráulica, o que significa que sua capacidade de reagir com a água é mínima, não contribuindo para a resistência mecânica do material. Essa inércia se deve à coordenação simétrica do íon cálcio em sua estrutura e à elevada força das ligações Ca-O, que são mais curtas e robustas devido à baixa coordenação do cálcio, dificultando a dissociação e reação.

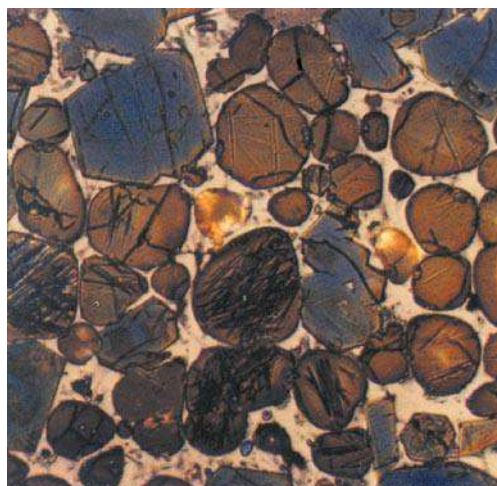
A principal preocupação reside no fato de que, sob determinadas condições termodinâmicas, como um resfriamento lento do clínquer, a forma β -C₂S pode se converter para a forma γ -C₂S. Esta transformação é acompanhada por uma expansão volumétrica de aproximadamente 12 % (Lea, 1998; Mehta e Monteiro, 2014). Essa expansão abrupta resulta na pulverização do clínquer, um fenômeno conhecido como "desintegração" ou "dusting", tornando o material inviável para uso na produção de cimento.

Embora as formas α e α' do silicato bicálcico sejam menos estudadas que a β e a γ , é reconhecido que elas possuem certa atividade hidráulica. A estabilização das diversas formas polimórficas do C₂S em temperaturas ambiente e as variações em suas propriedades são fortemente influenciadas pela incorporação de elementos minoritários em seu retículo cristalino. Íons como magnésio (Mg), alumínio (Al) e sódio (Na) podem substituir o cálcio (Ca) e o silício (Si) dentro de certos limites. Essa substituição provoca desordens reticulares

(imperfeições na estrutura cristalina) que são cruciais para a estabilização das formas termodinamicamente menos estáveis, como a β - C_2S , impedindo sua transformação indesejada para a γ - C_2S (Lea, 1998; Taylor, 1997).

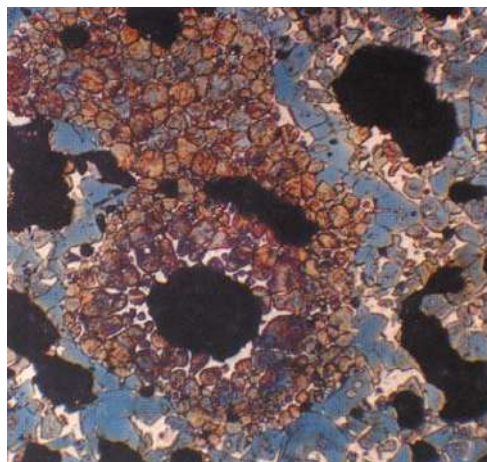
A presença desses elementos não apenas estabiliza as formas reativas do C_2S , mas também pode gerar variações em suas propriedades físico-químicas. O tipo e a quantidade de impurezas incorporadas afetam a cinética de hidratação, a formação de produtos de hidratação e, conseqüentemente, o desenvolvimento das resistências mecânicas e a durabilidade do cimento.

Figura 13 - Aspecto do clínquer ao microscópio destacando-se os cristais de belita.



Fonte: Curso de Microscopia de Clínquer Portland (Fábrica de Cimento Anônima, s.d.).

Figura 14 - Aspecto do clínquer ao microscópio destacando-se zonas de belita.



Fonte: Curso de Microscopia de Clínquer Portland (Fábrica de Cimento Anônima, s.d.).

4.1.3.1.3 FASE LÍQUIDA OU INTERSTICIAL

No complexo sistema mineralógico do clínquer de cimento Portland, o aluminato tricálcico (C_3A) e o ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) constituem os componentes básicos da fase intersticial, com teores da ordem de 15 % a 20 % em peso (Pecchio, 2013).

O C_3A é uma fase extremamente reativa com a água e sua hidratação é quase imediata. Essa reatividade intensa é a principal responsável pelo fenômeno da falsa pega, um endurecimento prematuro que ocorre antes do tempo de trabalhabilidade esperado do cimento. Para controlar essa reação, é adicionado sulfato de cálcio (gesso) ao clínquer durante a moagem. O gesso reage com o C_3A para formar etringita ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$), retardando a hidratação completa do aluminato e permitindo o tempo de pega adequado. Assim, o C_3A contribui de forma significativa para o calor total de hidratação, pois influencia nas resistências iniciais (Taylor, 1997).

O C_4AF trata-se de uma fase com baixa reatividade hidráulica, contribuindo de forma discreta para o ganho de resistência mecânica. No entanto, seu papel na mineralogia do clínquer é significativo do ponto de vista térmico e químico. Durante a fabricação do clínquer, o C_4AF atua como fundente, reduzindo o ponto de fusão da mistura crua e facilitando a formação da fase líquida no forno e, conseqüentemente, a dissolução do C_2S e a formação do C_3S . Por esse motivo, os óxidos de ferro (Fe_2O_3) e de alumínio (Al_2O_3) são considerados elementos auxiliares indispensáveis ao processo de clínquerização (Taylor, 1997). Além disso, o C_4AF é o responsável pela coloração cinza escura do clínquer e do cimento Portland. Cimentos com baixos teores de ferro (e, portanto, menos C_4AF) tendem a ter coloração mais clara.

Assim, a fase intersticial, também conhecida como fase líquida ou matriz, solidifica-se preenchendo os espaços entre os cristais de alita (C_3S) e belita (C_2S), as fases predominantes e formadas em temperaturas mais elevadas. A fase líquida pode ser calculada pela Equação 7.

$$FL = 3Al_2O_3 + 2,25Fe_2O_3 + 3 + Na_2O + K_2O + SO_3 \quad (7)$$

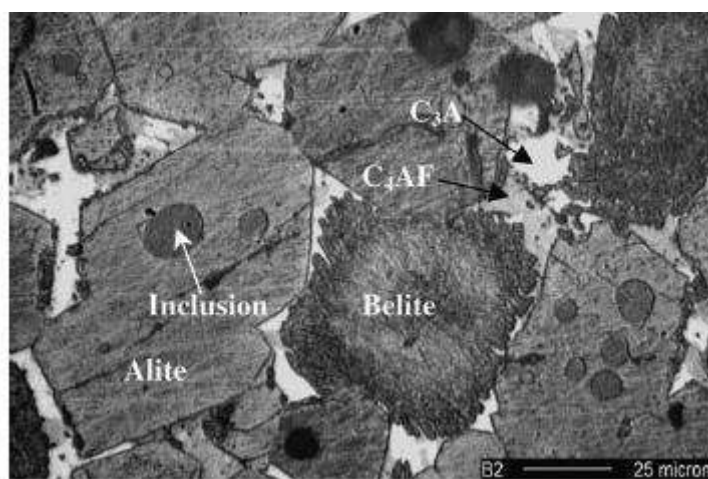
A cristalização da fase intersticial é diretamente influenciada pela taxa de resfriamento do clínquer no resfriador industrial. Um resfriamento mais lento favorece um maior grau de cristalização, permitindo que o C_3A e o C_4AF desenvolvam estruturas cristalinas mais distintas. Em contrapartida, um resfriamento rápido pode resultar em uma

fase com maior proporção vítrea (amorfa) ou semicristalina, onde a estrutura ordenada é menos pronunciada. O controle desse processo é crucial, pois a morfologia e o grau de cristalinidade dessas fases afetam a moabilidade do clínquer e a reatividade do cimento (Curso de Microscopia de Clínquer Portland (Fábrica de Cimento Anônima, s.d.)).

A morfologia do C_3A pode ser significativamente alterada pela incorporação de elementos alcalinos, como sódio (Na) e potássio (K), em seu retículo cristalino. Essa substituição iônica pode induzir o C_3A a cristalizar-se com uma forma mais alongada ou pseudo-hexagonal, diferindo da sua forma cúbica ideal. A essa fase modificada, rica em álcalis, é frequentemente denominada álcali-aluminato. A presença desses álcalis no C_3A pode influenciar sua reatividade na hidratação inicial do cimento, afetando o tempo de pega e a resistência precoce (Taylor, 1997; Lea, 1998).

A distinção visual entre o C_3A e o C_4AF na fase intersticial torna-se mais clara quando a fase está bem cristalizada, como na Figura 15. Em contraste, quando a fase intersticial é predominantemente vítrea, a identificação e diferenciação dessas fases podem ser desafiadas, aparecendo de forma indistinta. A coloração do C_4AF , que geralmente varia de marrom a preto devido ao teor de ferro, auxilia em sua identificação visual em relação ao C_3A , que é mais claro. A análise da microestrutura da fase intersticial é fundamental para entender o desempenho do cimento, uma vez que a reatividade do C_3A e do C_4AF impacta diretamente a cinética de hidratação e a durabilidade da pasta de cimento.

Figura 15 - Micrografia óptica do clínquer enfatizando a fase líquida.



Fonte: Ballim e Graham (2004).

4.1.3.1.4 OUTROS ELEMENTOS

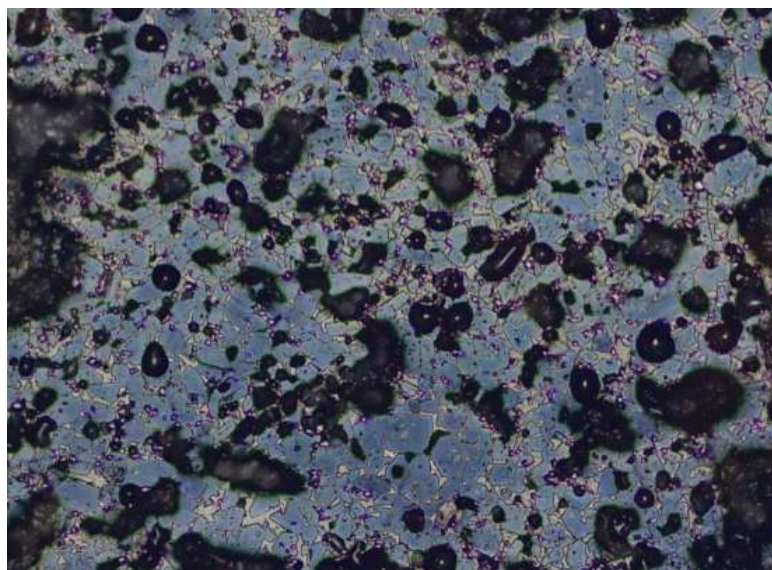
4.1.3.1.4.1 POROSIDADE DO CLÍNQUER

A porosidade do clínquer está diretamente relacionada a sua massa específica e é influenciada por diversos fatores, como o teor de fase intersticial, a presença de enxofre proveniente do coque, a granulometria da farinha crua, a concentração de elementos minoritários e a temperatura de queima. Os poros podem ser observados na Figura 16.

De acordo com o Procedimento Operacional Padrão de Análise Microscópica do Clínquer (Fábrica de Cimento Anônima, 2025), os poros podem ser: Interligados, que resultam, em grande parte, de uma queima insuficiente do clínquer; isolados, associados a uma queima adequada; macroporosos centrais, indicativa de uma passagem rápida do material pelo forno, não havendo uma sintetização adequada; e em praline, que são nódulos de clínquer com centro compacto e periferia porosa surgem devido a altas temperaturas e à recirculação de pó no forno.

Dentre os fatores observados no microscópio, a porosidade é um dos que mais se relaciona com o SO_3 , pois sua adição pode colaborar para a diminuição da densidade do clínquer, o deixando mais poroso. Assim, o ensaio de Microscopia Óptica, que será explicado mais à frente, será feito com o objetivo principal de analisar a porosidade do clínquer.

Figura 16 - Poros (regiões escuras) destacados no clínquer.

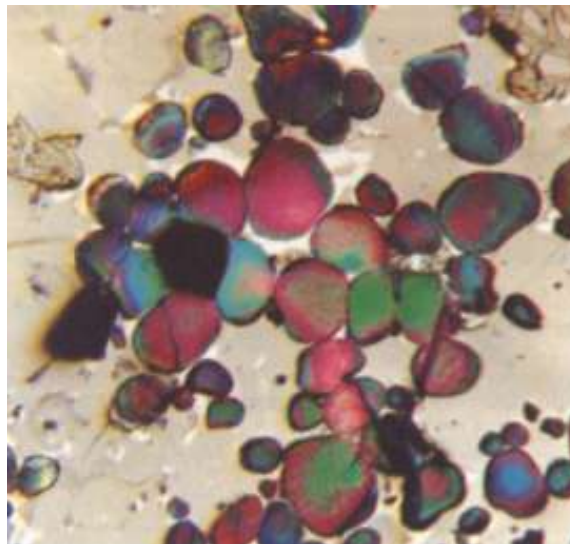


Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

4.1.3.1.4.2 CaO LIVRE

O óxido de cálcio livre (CaO livre) pode ser identificado na forma de zonas com diferentes morfologias e coloração, dependendo do tipo de clínquer e do ataque químico realizado, e pode ser observado na Figura 17. Sua presença pode ser dispersa ou agrupada, em zonas regulares ou irregulares, e ocasionalmente inclusa em cristais de alita. De acordo com o Procedimento Operacional Padrão de Análise Microscópica do Clínquer (Fábrica de Cimento Anônima, 2025), as principais causas de sua formação inclui moagem deficiente da farinha crua, falhas na homogeneização da farinha e a uma queima excessivamente energética.

Figura 17 - CaO livre destacada no clínquer.

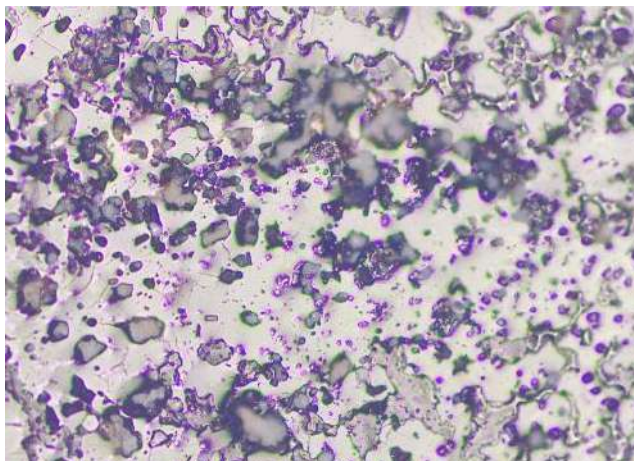


Fonte: Campbell (1999).

4.1.3.1.4.3 PERICLÁSIO (MgO)

O periclásio se apresenta como pequenos cristais com dimensões entre 1 μm e 10 μm , geralmente de cor rosa, e com morfologia hexagonal ou dendrítica, como observa-se na Figura 18. Sua distribuição pode ser homogênea ou concentrada em zonas específicas. De acordo com o Procedimento Operacional Padrão de Análise Microscópica do Clínquer (Fábrica de Cimento Anônima, 2025), os principais aspectos relacionados ao aparecimento do MgO no clínquer são associados ao uso de calcário magnesiano, à contaminação por material refratário e a um segundo resfriamento lento.

Figura 18 - Periclásio (pontos rosas) destacado no clínquer.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

4.1.3.1.5 ANÁLISE DO TRIÓXIDO DE ENXOFRE

4.1.3.1.5.1 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FONTES DE ENXOFRE

O enxofre é um elemento não metálico com massa atômica de 32,0 u e número atômico 16, pertencente ao bloco P da tabela periódica. Seu cátion mais oxidado possui valência 6. Um aspecto fundamental para compreender seu comportamento no clínquer é a diferença entre os raios iônicos do enxofre S^{6+} (0,12Å) e do silício Si^{4+} (0,26Å) para coordenações tetraédricas, resultando em uma diferença de -54% (Pecchio, 2013). Esta característica determina a probabilidade de ocorrer substituição iônica nos minerais do clínquer, especialmente na belita.

As fontes de enxofre no processo de fabricação do clínquer são diversas. Conforme apontado por Goldmann et al. (1981), o enxofre pode ser inserido tanto pelas matérias-primas quanto pelos combustíveis, como o coque de petróleo. Nas matérias-primas, o enxofre pode estar presente de forma "acidental", geralmente associado às rochas carbonáticas, na forma de sulfetos de ferro (pirita, marcassita), chumbo (galena) ou zinco, ou como sulfatos de cálcio (principalmente gipsita), sendo essa última usada no processo de moagem do cimento.

Em algumas plantas de cimento, observa-se que o enxofre é adicionado intencionalmente como sulfatos de cálcio, junto com compostos de flúor, como estratégia de mineralização do clínquer. No entanto, a principal fonte de enxofre nos clínqueres brasileiros tem sido o coque de petróleo, com teores de enxofre entre 4 % e 6 % em peso (Pecchio, 2013).

4.1.3.1.5.2 COMPORTAMENTO DO ENXOFRE DURANTE A CALCINAÇÃO E A IMPORTÂNCIA DA RELAÇÃO ENXOFRE/ÁLCALIS

Durante o processo de calcinação, o comportamento do enxofre apresenta características particulares. Quando ele é introduzido na forma de sulfetos, as altas temperaturas e a atmosfera oxidante do forno provocam sua decomposição em óxidos metálicos e SO₂ gasoso, em temperaturas entre 600 °C e 700 °C. Este SO₂ volatilizado pode ser eliminado nas emissões gasosas junto com o CO₂ ou formar ciclos de volatilização e condensação nas partes mais frias do forno, geralmente na região média ou no fundo do forno, formando "colagens" ou anéis de composição sulfoalcalina que, em casos críticos, podem obstruir o forno (Moir e Grasser, 1992).

Essas obstruções têm seu crescimento acelerado pela irradiação térmica na coroa de acionamento do forno ou pelo primeiro anel, e ocorrem por conta da volatilização do enxofre. Além disso, a formação dessas obstruções está diretamente ligada à granulação do clínquer, à posição da chama e ao balanço desproporcional da Relação Enxofre/Álcalis (Dias, 2022). De acordo com o documento Treinamento para Operadores (Fábrica de Cimento Anônima, 2014), os álcalis são os óxidos de sódio (Na₂O) e potássio (K₂O), que se originam principalmente de argilas, que no caso da fábrica estudada, advêm do pó de granito. Já os sulfatos se originam das reações entre o SO₃, que advém principalmente do combustível, e os óxidos de sódio, potássio e cálcio.

Os álcalis podem estar sob a forma de sulfatos solúveis (NaSO₄ e K₂SO₄) ou podem ser capturados nas redes cristalinas dos cristais do clínquer, influenciando sobre as resistências do cimento. De acordo com o Treinamento para Operadores (Fábrica de Cimento Anônima, 2014), os álcalis na forma de sulfatos nas redes cristalinas podem aumentar a resistência de 1 ou 2 dias e diminuir a resistência de 28 dias. Por outro lado, o sulfato de cálcio (CaSO₄), quando formado a partir da ocorrência dos sulfatos alcalinos, aumenta o tempo de pega do cimento, além de aumentar a dureza do clínquer, resultando em uma moagem mais difícil. Assim, o controle da formação desses compostos é feito por meio da Relação Enxofre/Álcalis (RSA). De acordo com a literatura retratada no Treinamento para Operadores (Fábrica de Cimento Anônima, 2014), a RSA é limitada de acordo com a Equação 8:

$$1 < \frac{SO_3}{\text{Álcalis}} < 1,2 \quad (8)$$

Em que, quando a razão molar $\text{SO}_3/\text{Álcalis}$ se aproxima de 1, há o indicativo de que o enxofre e os álcalis estão predominantemente combinados na forma de sulfatos alcalinos, que é objetivo desse controle feito pela RSA, uma vez que esses compostos cumprem a missão de evitar a formação de colagens ou anéis na zona de entrada do forno, pois o trióxido de enxofre, ao invés de volatilizar e causar obstruções, formará sulfatos alcalinos, que são termodinamicamente mais estáveis e menos voláteis, o que é benéfico para o processo, pois minimiza a formação de depósitos indesejados nas torres de pré-aquecimento (Dias, 2022).

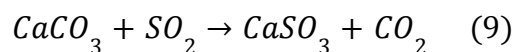
Quando esta relação está acima de 1,2, significa que o trióxido de enxofre está em excesso, refletindo uma maior quantidade de SO_3 na entrada do forno, favorecendo a reação com o óxido de cálcio e formando sulfato de cálcio, que é mais instável do que os outros sais e possui característica aglutinante, podendo aderir às paredes do forno (Dias, 2022). Porém, muitas fábricas adequam os valores dos parâmetros da RSA de acordo com o seu processo, pois as condições de fabricação de cimento variam, em que os valores da RSA podem ser iguais ou não à literatura.

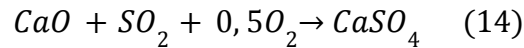
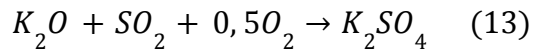
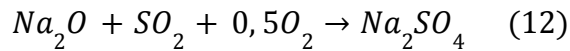
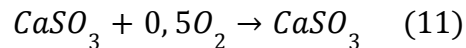
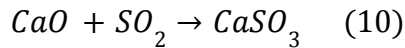
4.1.3.1.5.3 FORMAÇÃO DE FASES SULFATADAS

Com relação à disponibilidade de álcalis na farinha ou no clínquer, suas quantidades condicionam o aparecimento de sulfatos alcalinos, como foi explicado anteriormente. Miller et al. (1996) identificaram que as principais fases formadas no clínquer pela presença de trióxido de enxofre e álcalis são:

- Arcanita (K_2SO_4);
- Aphtitalita [$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$];
- Cálcio-langbeinita ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$);
- Sulfoaluminato de cálcio ($4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$);
- Sulfo-spurrita [$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2 \cdot \text{SO}_4$].

As reações químicas que ocorrem entre o trióxido de enxofre e os álcalis também são descritas por Santos (2007) nas Equações de 9 a 14, formando compostos intermediários que acabam sendo incorporados à estrutura do clínquer.





4.1.3.1.5.4 EFEITO DO ENXOFRE NOS SILICATOS DE CÁLCIO

Um dos aspectos mais relevantes observados na literatura é a capacidade do enxofre de entrar em solução sólida nos silicatos (Goldmann et al., 1981; Richartz, 1987; Miller et al., 1996). Um efeito notável é o aumento na dimensão dos cristais de alita devido à presença de enxofre no clínquer, documentado por diversos pesquisadores como Timashev (1980), Sprung (1985) e Strunge et al. (1985). Estes autores associaram este aumento a um decréscimo na proporção de belita.

O crescimento da alita ocorre devido à diminuição da sua taxa de nucleação, pois menos núcleos cristalinos são formados, mas estes têm um melhor desenvolvimento, gerando cristais maiores. Tagnit-Hamou et al. (1992) e Strunge et al. (1985) observaram uma variação significativa dos cristais de alita de 0,05 nm para 0,150 nm quando o teor de SO₃ aumenta de 0 para 2,6 %. Estas mudanças texturais parecem estar ligadas a alterações na viscosidade da fase líquida. Zhang e Odler (1992) registraram variações texturais significativas em clínqueres com elevado conteúdo de SO₃ (até 3,93 %) sintetizados a partir de farinhas experimentais a 1300 °C, com adição de 0,5 % de CaF₂.

Um aspecto particularmente relevante foi revelado por Herfort et al. (1997), que investigaram a distribuição do enxofre nos minerais de clínquer. Eles demonstraram que a incorporação do enxofre ocorre nos sítios tetraédricos em substituição ao silício, e o balanceamento de cargas se faz pela incorporação concomitante de alumínio nos mesmos sítios, seguindo aproximadamente a equação: $3Si^{4+} \leftrightarrow S^{6+} + 2Al^{3+}$.

Pecchio (2013) observou em seus experimentos que a incorporação do enxofre no clínquer ocorre preferencialmente nos cristais de belita. Isso corrobora os achados de Gobbo (2003), que analisou a composição das diferentes fases cristalinas de clínquer industrial e encontrou os maiores teores de SO₃ concentrados no C₂S, em clínqueres provenientes de fábricas que utilizaram coque de petróleo como combustível principal.

A tendência de incorporação do enxofre nos cristais de belita, somada à introdução de álcalis, constitui a base para a obtenção do chamado clínquer belítico, que se vale da estabilização de polimorfos de belita de mais alta temperatura, α -belita e α' -belita. A presença desses polimorfos foi confirmada por Morsli et al. (2007) utilizando análises quantitativas pelo método de Rietveld.

4.1.3.1.5.5 EFEITO DO ENXOFRE NA ESTABILIDADE POLIMÓRFICA

A estabilidade dos polimorfos das fases cristalinas do clínquer depende, em parte, de sua composição química (Tagnit-Hamou et al., 1992; Maki et al., 1992). A alita possui seis polimorfos: Três triclínicos (T1, T2 e T3), três monoclínicos (M1, M2 e M3) e um trigonal-romboédrico R, como foi enfatizado na Figura 12, sendo os polimorfos da alita mais comuns nas indústrias de cimento a M1 e M3.

De acordo com muitos estudos, como o de Maki et al. (1992), o polimorfo monoclinico M1 da alita é estabilizado pela presença de SO_3 . Stanek e Sulovsky (2002) também notaram em seus experimentos que as resistências mecânicas podem ser aumentadas em até 10 % em clínqueres com maior quantidade de fase M1, sendo superiores com as outras resistências com predominância do polimorfo M3.

Com relação ao C_2S , de acordo com Gobbo (2003), ao analisar a composição das diferentes fases cristalinas nos clínqueres industriais, observou-se que o SO_3 estabiliza o polimorfo β -belita a baixa temperatura devido à redução da temperatura da fase líquida.

4.1.3.1.5.6 EFEITO DO ENXOFRE NAS PROPRIEDADES DO CIMENTO

Os compostos de enxofre, principalmente a gipsita, são tradicionalmente utilizados na composição do cimento como controladores da pega (resistência inicial da pasta), em que o sulfato de cálcio presente na gipsita reage com o C_3A para formar etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$), retardando a hidratação completa do aluminato e permitindo o tempo de pega adequado, atuando, assim, como catalisadores da hidratação das fases silicáticas, especialmente da alita.

A presença de sulfatos alcalinos também pode cumprir esse papel, aumentando o tempo de pega do cimento. Regourd e Boikova (1992) afirmam que o enxofre presente nas fases do clínquer reduz o tempo de pega, enquanto o enxofre presente na forma de sulfatos alcalinos o retarda.

Os efeitos do enxofre na mineralogia do clínquer se refletem diretamente no comportamento do cimento. Na ausência de álcalis, o enxofre favorece a formação de belita em detrimento da alita, o que pode reduzir a resistência nas primeiras idades do cimento. Por isso, usa-se matérias-primas ricas em óxidos de sódio e potássio e parâmetros de controle, como a RSA já explicada neste trabalho.

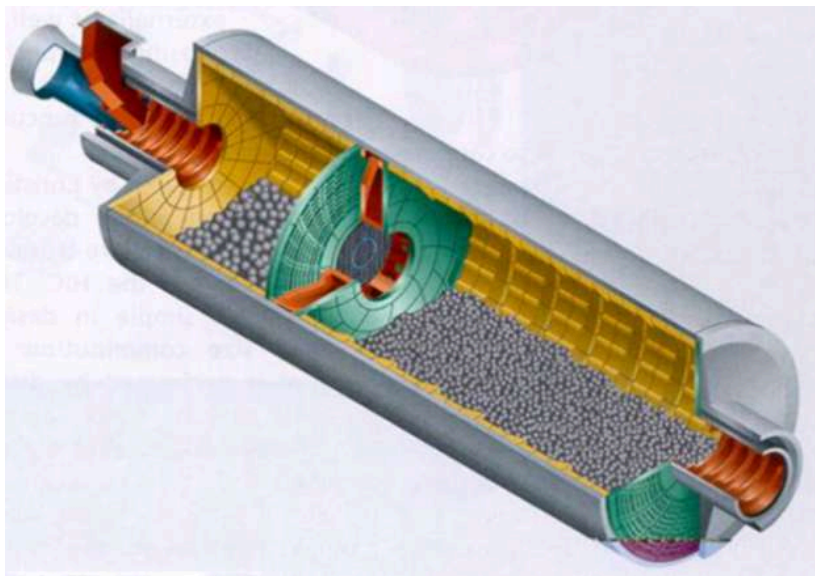
Um aspecto preocupante é a formação de etringita secundária (tardia) advinda do aporte externo de íons sulfatos ou de remobilizações internas de SO_3 , que pode provocar o aparecimento de trincas e desagregação do concreto. No entanto, Herford et al. (1997) concluíram que as fases silicáticas, ao se hidratarem, liberariam enxofre e alumínio, mas que a razão $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ não seria alta o suficiente para provocar a formação de etringita.

4.1.4 PROCESSO DE MOAGEM DO CIMENTO

Após o clínquer ser produzido, ele é encaminhado para silos de armazenamento. Do silo, os nódulos de clínquer são transportados para moinhos de grande porte, onde sua granulometria é drasticamente reduzida a um pó fino. Esse processo não só diminui o tamanho das partículas, mas também as mistura intimamente com os aditivos.

Existem vários tipos de moinho, como o Moinho de Rolos Vertical (VRM - Vertical Roller Mills) e o moinho de bolas, sendo este último o usado na fábrica estudada. Os moinhos de bolas são equipamentos robustos e tradicionalmente utilizados, os quais consistem em um cilindro rotativo preenchido parcialmente com esferas de aço de diferentes diâmetros, conforme a Figura 19. A moagem ocorre por impacto e atrito das bolas contra o clínquer e entre si, pulverizando o material.

Figura 19 - Parte interna do moinho de bolas.



Fonte: campusvirtual.ufsj.edu.br

Durante a moagem, diversos aditivos podem ser incorporados ao clínquer para conferir ao cimento suas propriedades finais desejadas. O mais importante é o gesso (sulfato de cálcio hidratado), adicionado em pequenas proporções. Sua função primordial é regular o tempo de pega do cimento, impedindo que a hidratação do C_3A seja instantânea e inviabilize o uso do cimento. Além do gesso, outros materiais podem ser co-móidos com o clínquer para modificar suas propriedades ou por razões econômicas e ambientais. Estes incluem:

- Materiais pozolânicos: Como cinzas volantes (subproduto da queima de carvão em termelétricas) e sílica ativa (subproduto da indústria de ferrossilício). Reagem com a cal liberada na hidratação do cimento, formando produtos que contribuem para a resistência a longo prazo e a durabilidade;
- Escória de alto-forno: Subproduto da indústria siderúrgica, com propriedades latentes de hidratação, que pode substituir parte do clínquer;
- Fíler calcário: Calcário finamente moído, que melhora a trabalhabilidade e a distribuição granulométrica das partículas no cimento.

A granulometria do cimento é um parâmetro crítico controlado rigorosamente nesta etapa. De forma geral, quanto mais fino o cimento, maior a área superficial das partículas e, conseqüentemente, mais rápida e completa a reação de hidratação. A granulometria é ajustada por classificadores (separadores), que direcionam as partículas mais grossas de volta ao moinho para moagem adicional, enquanto as finas são coletadas. Porém, o intervalo de

granulometria também é controlado, mantendo-se sempre em uma faixa que garanta as resistências do cimento e a produtividade do cimento.

O pó fino resultante da moagem, já com os aditivos incorporados, é o cimento Portland, que é então classificado de acordo com sua composição e resistência, conforme as normas brasileiras, como a ABNT NBR 16697:2028. Na empresa estudada, são produzidos três tipos de Cimentos Portland Compostos (CP II): O CP II-F-32, CP II-F-40 e CP I, em que:

- CP II-F: Indica um Cimento Portland Composto que contém filer calcário em sua composição;
- 32 e 40 (Classes de Resistência): Referem-se à resistência mínima à compressão que o cimento deve atingir aos 28 dias de idade, expressa em Megapascals (MPa). Um CP II-F-32 deve apresentar 32 MPa, sendo adequado para usos gerais. Já um CP II-F-40 deve atingir 40 MPa, indicando maior resistência inicial e final, ideal para estruturas que demandam maior desempenho;
- Cimento Portland Comum (CP I): O tipo mais básico e "puro" de cimento Portland, conforme as normas brasileiras. Ele é composto essencialmente por clínquer e uma pequena porcentagem de gesso, que é adicionado para controlar o tempo de pega do cimento. Diferente de outros tipos de cimento, o CP I não contém ou tem pouca adição de outros materiais, como filer calcário, escória de alto-forno ou pozolana. Na empresa em questão, ele é produzido apenas em escala laboratorial, quando tem-se o objetivo de estudar e analisar as características do clínquer.

5. METODOLOGIA

Neste trabalho, busca-se analisar os efeitos do trióxido de enxofre na mineralogia do clínquer e nas propriedades mecânicas do cimento Portland, com intuito de propor um ajuste da RSA. Para isso, o foco do estudo será nas resistências de 1 e 28 dias de amostras de cimento CP I (que possibilita estudar o clínquer de forma mais individual, visto que tem alta quantidade de clínquer) e na análise das fases mineralógicas apenas da alita (C_3S) no clínquer, especificamente das fases M1 e M3 (mais comuns nos cimentos industriais), uma vez que a alita é o cristal de maior quantidade no clínquer e maior responsável pelo crescimento da resistência do cimento. Além disso, serão discutidos outros parâmetros importantes que podem sofrer influência do SO_3 e que, conseqüentemente, irão se interligar com os tópicos principais.

5.1 COLETA E SEPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CLÍNQUER

Foram selecionados cerca de 6 kg de algumas amostras de clínquer com datas diferentes, sendo devidamente lacradas e identificadas. Em seguida, elas foram homogeneizadas e submetidas ao quarteamento até se obter um total de cerca de 3,5 kg, que foram usados no tópico 5.2, e os outros 2,5 kg de cada amostra foram usados nos outros ensaios laboratoriais.

Dessa maneira, foram obtidas as informações químicas de cada amostra de clínquer por meio do ensaio de Fluorescência de Raios-X, empregando a Norma ABNT NBR 14656 - Cimento Portland e Matérias-Primas - Análises Químicas por Espectrometria de Raios-X.

Inicialmente, uma amostra representativa do clínquer foi moída no moinho de anéis até se obter um pó fino. Em seguida, a amostra foi pesada juntamente com dois fundentes, o tetraborato e metaborato de lítio e o iodeto de amônio, em que o tetraborato e metaborato de lítio são os fundentes que transformam a amostra em um vidro homogêneo para análise, pois ajudam a dissolver uma ampla gama de óxidos, enquanto o iodeto de amônio é um aditivo auxiliar que garante que essa pérola de vidro possa ser facilmente removida do molde.

A mistura foi aquecida a altas temperaturas em uma máquina de fusão, levando à fusão da amostra e à formação de pequenas pérolas. Após a fusão, as pérolas fundidas foram resfriadas lentamente para solidificar, mantendo a composição química do clínquer de forma concentrada e homogênea. As figuras 20 a 23 demonstram os equipamentos usados nesse processo.

Figura 20 - Quarteamento da amostra de clínquer.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

Figura 21 - Moinho de anéis.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

Figura 22 - Máquina de fusão elétrica Panalytical THEOX ADVANCED.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

Figura 23 - Pérola de clínquer fundida.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

Em seguida, é necessário realizar um ensaio de Perda ao Fogo conforme a ABNT NBR 17086-6:2023 - Cimento Portland - Análise química - Parte 6: Determinação da Perda ao Fogo, pois seu valor é necessário para que a pérola obtida seja analisada por Fluorescência de Raios-X. Este ensaio visa quantificar a quantidade de material volátil presente na amostra de clínquer, e isso inclui água, umidade, compostos orgânicos e outros elementos que podem ser perdidos quando a amostra é submetida a altas temperaturas.

O ensaio consiste em pesar uma amostra representativa de clínquer devidamente moída, a qual é colocada em uma mufla próxima a 1000 °C, por um período de 1 hora, conforme a Figura 24. Durante o aquecimento, os materiais voláteis presentes na amostra são liberados na forma de vapor e são perdidos. Após o aquecimento, a amostra é resfriada e pesada novamente para determinar a perda de massa. Uma perda ao fogo alta pode sugerir impurezas ou contaminantes na amostra que podem afetar a qualidade ou propriedades do material final, como resistência, durabilidade, entre outros (Sagawa et al., 2015). Esse ensaio também pode ser feito em amostras de cimento, matérias-primas e farinha. A fórmula para o cálculo da Perda ao Fogo está na Equação 15.

$$PF(\%) = \frac{M_1 - M_2}{M} (15)$$

Em que: M_1 = tara do cadinho + amostra antes da calcinação; M_2 = cadinho + amostra calcinada; M = massa da amostra tomada para ensaio.

Figura 24 - Mufla para ensaio de Perda ao Fogo.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

Em paralelo, foi feito o ensaio de Cal Livre, conforme a ABNT NBR 17086-10:2023 - Cimento Portland - Análise química - Parte 10: Determinação de óxido de cálcio livre pelo etilenoglicol, que tem como objetivo determinar a quantidade de óxido de cálcio (CaO) não combinado presente no clínquer, e o resultado desse ensaio é necessário para que outros parâmetros, como C_3S e C_2S , sejam calculados.

Esse procedimento inicia com a mistura da amostra de clínquer devidamente moída e representativa com etilenoglicol, formando um complexo solúvel com óxido de cálcio livre presente. Após a reação, a mistura é filtrada para separar os sólidos insolúveis, e o filtrado contendo o complexo de óxido de cálcio é coletado.

Em seguida, o filtrado é titulado com ácido clorídrico de concentração conhecida até a completa reação do complexo, conforme a Figura 25. A quantidade de ácido clorídrico consumida na titulação é então utilizada para calcular a quantidade de óxido de cálcio livre na amostra de cimento, expressa como porcentagem em relação à massa total. Um valor alto de CaO livre significa que nem todo o CaO reagiu para a formação dos cristais do clínquer, além de que o excesso de cal livre pode causar expansão e rachaduras no concreto, afetando sua durabilidade e resistência (Barabanshchikov e Usanova, 2022). A cal livre pode ser calculada de acordo com a Equação 16.

$$CaO \text{ livre}(\%) = \frac{FV}{M} 100 \quad (16)$$

Em que: F = fator de cálculo da solução de HCl 0,1 N; V = volume de HCl gasto na titulação (em mL); M = massa da amostra tomada para ensaio em (g).

Figura 25 - Titulação com solução de ácido clorídrico para ensaio de Cal Livre.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

Posteriormente, com os valores de Perda ao Fogo e de Cal Livre, essas pérolas foram submetidas à análise por Fluorescência de Raios-X por meio de um espectrômetro, de acordo com a Figura 26. Nesse processo, um feixe de raios-X é direcionado para as pérolas e a energia dos raios-X emitidos é medida. A partir desses dados, é possível identificar e quantificar os elementos químicos presentes na amostra de clínquer, além de outra gama de informações, como a quantificação dos cristais e os valores de MA, MS e FSC. Esse ensaio também pode ser feito com matérias-primas, coque, farinha e cimento.

Figura 26 - Máquina Axius - Cement - Panalytical para Fluorescência de Raios-X.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

Com a obtenção das informações necessárias, foi feita uma análise por meio de planilhas extraídas com os dados de cada amostra. Assim, apenas as amostras que estavam dentro dos parâmetros abaixo deram prosseguimento ao restante dos ensaios laboratoriais, pois esses parâmetros de filtração possibilitaram escolher amostras que mais representassem o processo da fábrica.

- $C_3S \geq 65,0 \%$;
- $C_2S \leq 4 \%$;
- $CaO \text{ livre} \leq 4 \%$;
- $1,5 \% \leq SO_3 \leq 2,90 \%$;
- $102 \% \leq FSC \leq 108 \%$.

5.2 PREPARAÇÃO DO CIMENTO CP I

Com as amostras de clínquer separadas, foi efetuada a composição das amostras de cimento CP I, sendo cada uma com 96 % de clínquer Portland e 4 % de gesso natural sem umidade. Assim, para formar o cimento CP I, inicialmente houve a preparação do clínquer e gesso, onde foram britados em torno de 3,5 kg das amostras de clínquer em um britador de

mandíbulas, conforme a Figura 27. Depois, foram pesados 2,880 kg do clínquer britado juntamente com 0,120 kg de gesso natural e com teor de $\text{SO}_3 > 44 \%$.

Figura 27 - Britador de mandíbulas.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

A amostra britada, juntamente com o gesso, foi colocada no moinho de bolas do laboratório para realizar a moagem do material, conforme a Figura 28. Foi usada uma rotação fixa de 60 rpm e uma quantidade de giros que variaram entre 4000 a 5700 giros, de forma que pudessem ser suficientes para alcançar um Blaine entre 3700 a 4000 cm^2/g .

Figura 28 - Moinho de bolas.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2024).

Ao terminar a moagem, foi feito o esvaziamento do moinho, onde a amostra foi recolhida e peneirada por gravidade na peneira de malha 30 com abertura de 600 μm , conforme a Figura 29, com objetivo de retirar qualquer material grosseiro que tenha permanecido no cimento.

Figura 29 - Peneira de malha 30.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2024).

Com a amostra peneirada, foi feita a homogeneização da mesma em sacos plásticos, conforme a Figura 30, para realizar os ensaios de Permeabilidade ao Ar e de granulometria pelo peneirador aerodinâmico.

Figura 30 - Exemplo de homogeneização de cimento em sacos plásticos.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

5.3 ENSAIOS LABORATORIAIS COM O CIMENTO CP I

Com as amostras de CP I preparadas, foram iniciados outros ensaios em laboratório. Primeiro, foi feito o ensaio de Permeabilidade ao Ar, conforme a ABNT NBR 16372:2015 - Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de Permeabilidade ao Ar (método de Blaine), em que usa-se o permeabilímetro de Blaine, conforme a Figura 31, um equipamento utilizado para medir a granulometria do cimento por meio da determinação da área específica da superfície do cimento em centímetros quadrados por grama (cm^2/g).

O ensaio de Blaine é baseado na taxa de fluxo de ar que passa através de uma amostra compactada de cimento sob uma determinada pressão. Quanto maior a granulometria do cimento, maior será a resistência ao fluxo de ar.

Figura 31 - Permeabilímetro de Blaine.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

Em seguida, foi feito o ensaio de granulometria pelo peneirador aerodinâmico, conforme a Figura 32. O ensaio de granulometria usando o peneirador aerodinâmico é um outro método utilizado para determinar a granulometria do cimento, de acordo com a ABNT NBR 12826 - Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação do índice de finura por meio de peneirador aerodinâmico. Nesse ensaio, o cimento devidamente pesado é disperso em um fluxo de ar controlado em uma peneira de malha e abertura específica e em

um tempo e pressão específica, onde foram dispersos 10 g de amostra de cimento em uma peneira de malha 325, com abertura de 45 µm, tempo de 5 minutos e pressão de 200 mmca. As partículas são capturadas em bocais calibrados com base na sua velocidade de queda e os resíduos que restam na peneira são coletados e pesados, permitindo calcular a porcentagem de material retido. Esse ensaio fornece informações sobre a distribuição de tamanho das partículas de cimento. O cálculo da granulometria se dá pela Equação 17.

$$F(\%) = \frac{RC}{M} 100 \quad (17)$$

Em que: F = índice de granulometria (%); R = resíduo da malha (g); C = fator de correção da peneira; M = massa inicial da amostra (g).

Figura 32 - Peneirador aerodinâmico.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

Em seguida, foi efetuado o ensaio de Determinação da Resistência à Compressão conforme a ABNT NBR 7215 - Cimento Portland - Determinação da Resistência Mecânica à Compressão. Nesse ensaio, corpos de prova cilíndricos são preparados por meio de um processo chamado adensamento, onde é feita uma argamassa com cimento, água e quatro tipos de areia em um misturador mecânico, conforme a Figura 33.

Figura 33 - Misturador mecânico.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

Depois, essa argamassa é adicionada em moldes cilíndricos, conforme a Figura 34, onde cada forma recebe quatro camadas, sendo cada camada adensada. Em seguida, os corpos de prova seguem para a câmara úmida, conforme a Figura 35, onde permanecem por 24 h e se iniciam as primeiras hidratações do cimento, que é a idade de 1 dia. Em seguida, os corpos de prova são desinformados e capeados com enxofre, conforme a Figura 36, sendo essa etapa fundamental para garantir total uniformidade da superfície do corpo de prova e prepará-lo para receber a carga. Logo após, os corpos de prova seguem para o tanque de cura, conforme a Figura 37, os quais ficam hidratando e ganhando resistência em 3, 7 e 28 dias, mas para os testes com o CP I, foi feita a cura de apenas 1 e 28 dias.

Figura 34 - Moldes para os corpos de prova.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

Figura 35 - Câmara úmida.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

Figura 36 - Capeamento dos corpos de prova com enxofre.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

Figura 37 - Tanque de cura.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

Após alcançar as idades necessárias, os corpos de prova são submetidos a uma carga crescente até ocorrer a ruptura, conforme a Figura 38. O valor máximo da carga suportada antes da ruptura é registrado como a resistência à compressão do cimento. Esse ensaio é realizado para avaliar o desenvolvimento da resistência ao longo do tempo. A resistência à compressão é um parâmetro importante para determinar a adequação do cimento para aplicações estruturais, como concretos e argamassas.

Figura 38 - Máquina de compressão.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

5.4 ENSAIO DE MICROSCOPIA ÓPTICA DO CLÍNQUER

Este ensaio foi realizado de acordo com o Procedimento Operacional Padrão de Análise Microscópica do Clínquer (Fábrica de Cimento Anônima, 2025). A preparação da amostra para análise microscópica do clínquer inicia-se com a seleção dos grãos. Com uma parte do clínquer, foi realizado o seu peneiramento utilizando peneiras de diferentes malhas durante 5 minutos em peneirador de coluna, obtendo-se cinco frações granulométricas: F1 (20,0 mm), F2 (10,0 mm), F3 (5,0 mm), F4 (2,5 mm) e F5 (fundo). Após o peneiramento, selecionam-se aleatoriamente de dois a três grãos da fração mais representativa. Esses grãos são fraturados ao meio e lixados com lixa de granulação 180, a fim de se obter uma face plana adequada para posterior embutimento.

Na sequência, realiza-se a preparação das fôrmas para o embutimento. Primeiramente, unta-se a fôrma e a base de vidro com vaselina. Em um béquer, mistura-se 15 g de resina Epofix Resin com 1,8 g de endurecedor Epofix Hardener, homogeneizando-se bem a solução para minimizar a formação de bolhas de ar. Uma pequena quantidade dessa mistura é colocada na fôrma, onde são posicionados os grãos de clínquer, com as faces lixadas voltadas para baixo. Em seguida, completa-se a fôrma com a mistura de resina e endurecedor até cobrir totalmente os grãos.

A fôrma preenchida é colocada em um dessecador acoplado a uma bomba de vácuo por alguns minutos, para a retirada do ar e bolhas residuais. Uma etiqueta de identificação, devidamente protegida com fita adesiva, é adicionada à amostra. Caso necessário, adiciona-se mais da mistura para completar o volume, retornando ao dessecador por mais alguns minutos. Após isso, desliga-se a bomba de vácuo e aguarda-se o tempo necessário para a cura completa da resina.

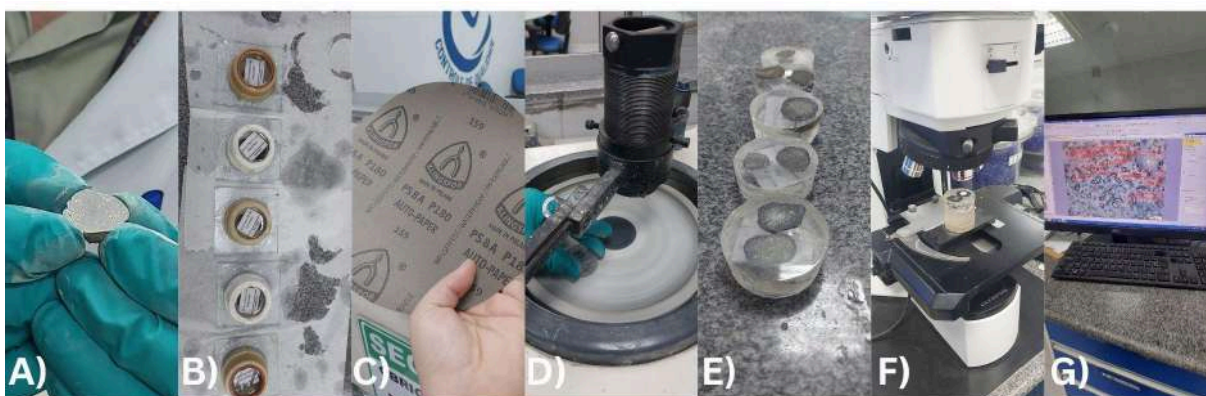
Após a cura, dá-se início ao processo de lixamento e polimento. A amostra embutida é removida da fôrma e levada à politriz, ajustada em 500 rpm. O lixamento é realizado com lixas d'água de diferentes granulações, sempre com etanol absoluto como lubrificante, seguindo a seguinte sequência e tempo: Lixa 180 (3 minutos), lixa 220 (3 minutos), lixa 320 (5 minutos), lixa 400 (5 minutos), lixa 600 (5 minutos), lixa 800 (5 minutos), lixa 1000 (5 minutos) e lixa 1200 (5 minutos).

Concluído o lixamento, procede-se ao polimento utilizando pano específico e uma suspensão de alumina com partículas de 0,3 μm da marca Struers, acompanhada do lubrificante DP - Lubrificant Blue, por aproximadamente 10 minutos, mantendo-se a rotação da politriz em 500 rpm (podendo ser ajustada até 600 rpm, caso necessário). Ao término do

polimento, a seção polida deve ser lavada cuidadosamente com etanol absoluto para remover resíduos, sendo então seca com papel macio sem fricção.

Para análises microscópicas básicas, como a observação da porosidade do clínquer, realiza-se um ataque químico leve com solução de ácido nítrico (HNO_3) a 1 % em etanol absoluto. A amostra é imersa na solução por três segundos, preparada com 99 mL de álcool etílico e 1 mL de HNO_3 . Em seguida, a amostra de clínquer é analisada em microscópio óptico com o uso de software, onde são feitas as devidas considerações sobre os cristais e demais componentes. A Figura 39 resume esse processo.

Figura 39 - Resumo do processo do ensaio de Microscopia Óptica.



Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

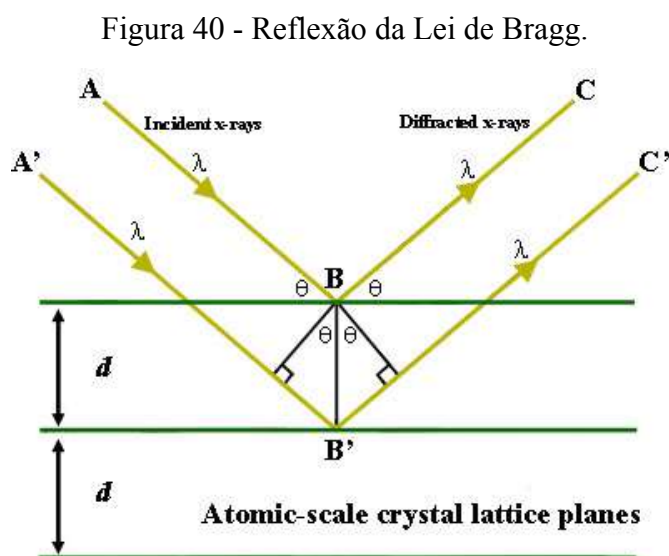
Nota: A) Pelota de clínquer partida ao meio; B) Pelotas de clínquer em fôrmas em base de vidro com vaselina; C) Lixa; D) Processo de lixamento na politriz; E) Amostras já lixadas e polidas, prontas para análise; F) Microscópio óptico; G) Computador com software para análise.

5.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Nessa etapa, foi feita uma homogeneização por quarteamento para se obter uma pequena quantidade de clínquer para depois ser efetuada a moagem no moinho de anéis. Após essa moagem, foi feito o peneiramento do material na peneira de malha 400 com abertura de 38 μm . Isso foi feito para cada amostra de clínquer. Em seguida, essas amostras foram encaminhadas para outra fábrica de cimento para a realização do ensaio de Difração de Raios-X.

O funcionamento da DRX baseia-se na Lei de Bragg, que descreve a interferência construtiva de raios-X difratados por planos atômicos em uma estrutura cristalina. Quando um feixe de raios-X monocromáticos incide sobre uma amostra policristalina (como o clínquer

moído), ele é espalhado pelos elétrons dos átomos. Se o ângulo de incidência (θ), o comprimento de onda dos raios-X (λ) e a distância entre os planos atômicos (d) satisfizerem a relação de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$, onde n é um número inteiro representando a ordem de difração), ocorre uma interferência construtiva, resultando em picos de difração de alta intensidade (Bragg, 1929). A Figura 40 demonstra esse processo.



Fonte: serc.carleton.edu.

Em um difratômetro de raios-X, a amostra em pó é girada enquanto o feixe de raios-X incide sobre ela e um detector registra a intensidade dos raios-X difratados em diferentes ângulos (2θ). O padrão de difração resultante (difratograma) é uma espécie de "impressão digital" da estrutura cristalina da amostra. Cada fase cristalina (mineral) presente na amostra possui um conjunto único de espaçamentos interplanares e, conseqüentemente, produz um padrão de picos de difração característico em posições e intensidades específicas (Bragg, 1929).

A identificação das fases é realizada comparando-se o padrão de difração obtido da amostra com padrões de referência contidos em bancos de dados cristalográficos, como o banco de dados do International Centre for Diffraction Data (ICDD - PDF2/4). Técnicas de refinamento como o Método de Rietveld permitem não só a identificação qualitativa, mas também a quantificação das fases presentes, fornecendo a proporção de cada mineral no material (Gobbo, 2003).

Assim como já foi explicado, a alita (C_3S), principal fase do clínquer, é polimórfica, apresentando diversas formas cristalinas, sendo as fases M1 e M3 as mais comuns. A

distinção entre as fases M1 e M3 da alita por DRX é de grande importância, pois essas fases possuem diferenças sutis em suas estruturas cristalinas que se manifestam em pequenas variações nos ângulos e intensidades dos picos de difração. A sensibilidade da DRX permite identificar essas diferenças.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 RESULTADOS TABELADOS

Na Tabela 4, encontram-se os resultados importantes para este trabalho obtidos por meio do Ensaio de Fluorescência de Raios-X, que possibilitaram prosseguir com o restante do processo. Na Tabela 5, encontram-se os resultados das resistências do cimento CP I e de granulometria.

Com esses dados da Tabela 5, foi possível calcular o Índice de Reatividade do Clínquer (IRC) e o gasto energético do moinho de bolas, cujos resultados encontram-se na Tabela 6. O IRC é a relação entre o Blaine e a resistência de 1 dia do cimento CP I (Equação 18), logo, quanto maior a resistência de 1 dia, menor o IRC e maior é a reatividade do clínquer. O IRC deve ser menor ou igual a 150 e é um parâmetro de qualidade interno da empresa.

$$IRC\left(\frac{cm^2 g^{-1}}{Mpa}\right) = \frac{Blaine}{R1} \quad (18)$$

Para o cálculo do gasto energético, foi usada a Equação 19, onde levou-se em consideração a potência instantânea do moinho no momento da moagem multiplicada pelo tempo total da moagem, que variou de acordo com o atingimento do Blaine dentro dos parâmetros estabelecidos.

$$Potência_{consumida}(KWh) = Potência_{instantânea} \times Tempo_{moagem} \quad (19)$$

Além disso, também encontram-se presentes na Tabela 7 os resultados da DRX, enfatizando o polimorfismo dos cristais de alita.

Tabela 4 - Resultados obtidos por meio do ensaio de Fluorescência de Raios-X.

Amostras	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	Fe₂O₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO₃ (%)	Na₂O (%)	K₂O (%)	P₂O₅ (%)	CaO Livre (%)	RSA	FSC	MS	MA	C₃S (%)	C₂S (%)	C₃A (%)	C₄AF (%)	Fase Líquida (%)
27/11/2023	18,62	4,66	1,99	62,32	7,12	2,85	0,29	1,26	0,43	1,85	1,97	103,87	2,80	2,34	66,44	3,29	8,98	6,05	27,48
21/10/2024	18,52	4,60	2,02	64,21	6,83	1,77	0,21	1,10	0,40	3,91	1,43	107,33	2,80	2,28	65,89	3,42	8,77	6,14	24,43
20/11/2024	18,25	4,38	2,04	63,54	7,56	1,95	0,26	1,14	0,40	3,81	1,49	107,80	2,84	2,14	66,59	2,11	8,14	6,20	24,07
06/01/2025	18,77	4,36	2,02	65,08	5,66	2,09	0,24	1,18	0,39	3,78	1,56	107,62	2,94	2,16	68,76	1,98	8,14	6,13	24,12

Fonte: Própria.

Tabela 5 - Resultados das resistências e de ensaios de granulometria.

Amostras	Resíduo #325 (%)	Resistência 1 d (Mpa)	Resistência 28 d (Mpa)	Blaine (cm²/g)
27/11/2023	12,42	22,80	48,40	3800
21/10/2024	3,70	26,10	44,10	3770
20/11/2024	3,90	26,50	44,00	3730
06/01/2025	5,90	26,70	45,20	3850

Fonte: Própria.

Tabela 6 - Resultados do IRC e do gasto energético do moinho.

Amostras	IRC (cm²g⁻¹/Mpa)	Potência Instantânea (KW)	Tempo Moagem (h)	Energia Consumida (KWh)	Giros
27/11/2023	167	0,25	1,58	0,40	5700
21/10/2024	144	0,25	1,22	0,31	4400
20/11/2024	141	0,25	1,26	0,32	4550
06/01/2025	144	0,25	1,22	0,31	4400

Fonte: Própria.

Tabela 7 - Resultados da DRX.

Amostras	Alita - M1 (%)	Alita - M3 (%)
27/11/2023	63,44	6,91
21/10/2024	43,75	21,23
20/11/2024	51,80	14,96
06/01/2025	53,69	16,75

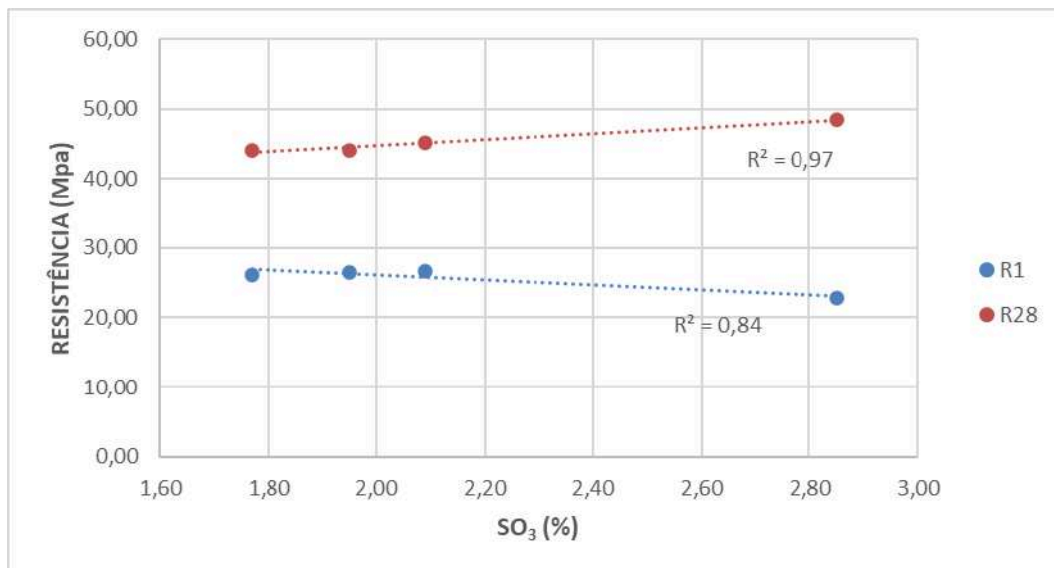
Fonte: Própria.

6.2 INFLUÊNCIA DO SO_3 NAS RESISTÊNCIAS MECÂNICAS

De acordo com a Figura 41, observa-se que a amostra com maior teor de SO_3 apresentou uma redução na resistência à compressão 1 dia, atribuída ao elevado percentual de material retido na peneira de malha 325 (12,42 %), em contraste com os demais ensaios, cujos valores variaram entre 3 % e 6 %, conforme a Tabela 5. Além disso, de acordo com Horkoss, Lteif e Rizk (2011), o aumento do teor de SO_3 no clínquer afeta a cinética de hidratação inicial, retardando a formação dos produtos de hidratação responsáveis pelo desenvolvimento da resistência nas primeiras horas.

Este fenômeno ocorre porque o SO_3 em excesso tende a formar etringita ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) em maior quantidade durante as primeiras horas de hidratação. Embora a etringita contribua para o preenchimento dos poros e para a resistência em idades mais avançadas, sua formação inicial consome água e energia que seriam utilizadas na hidratação dos silicatos de cálcio, principalmente o C_3S (alita), que é o principal responsável pela resistência inicial (Mehta e Monteiro, 2014).

Figura 41 - Relação entre as resistências mecânicas do CP I e o SO_3 .



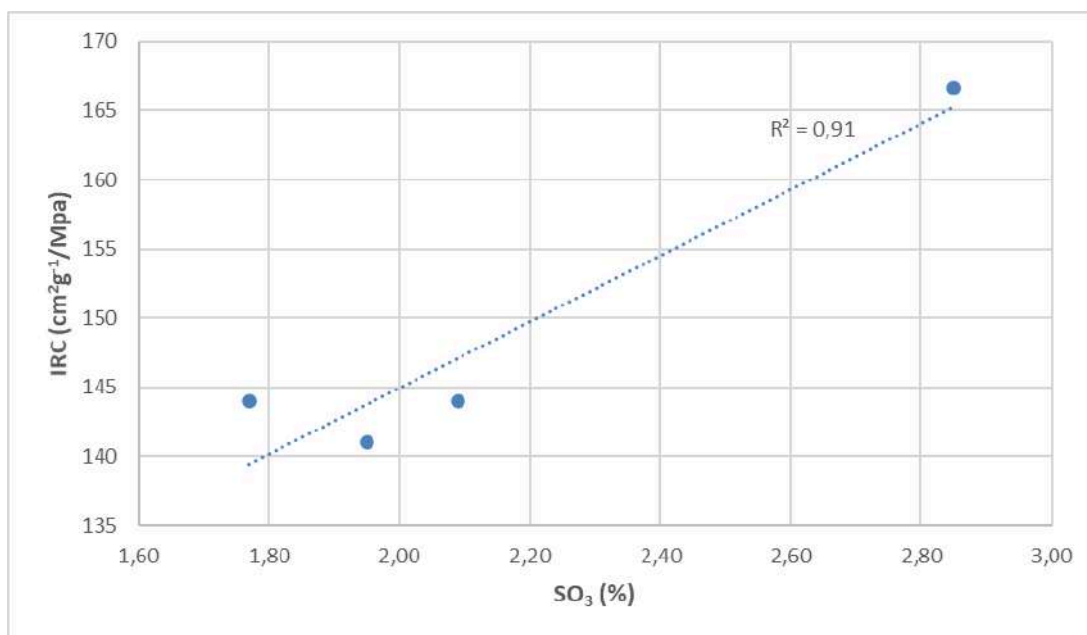
Fonte: Própria.

Ainda assim, o trióxido de enxofre contribuiu para um aumento expressivo da resistência aos 28 dias. Este comportamento está alinhado com os estudos de Tsamatsoulis (2013), que demonstrou que existe um teor ótimo de SO_3 para maximizar a resistência aos 28 dias, geralmente superior ao teor ótimo para resistências iniciais.

Além disso, o aumento da resistência aos 28 dias com maiores teores de SO_3 pode ser atribuído a diversos fatores. Primeiramente, conforme explicado por Hanhan (2006), o SO_3 contribui para uma melhor distribuição dos produtos de hidratação ao longo do tempo, resultando em uma microestrutura mais homogênea e densa após 28 dias de cura. Além disso, a etringita formada inicialmente pode se converter parcialmente em monosulfoaluminato de cálcio hidratado, liberando sulfatos que continuam a participar das reações de hidratação.

Ao fazer essa análise, é importante a empresa entender qual a quantidade ideal de SO_3 no cimento necessária para atender tanto a R1 quanto a R28, tendo em vista que como o aumento do SO_3 causa uma diminuição da R1, haverá um aumento no valor do IRC, indicando baixa reatividade inicial, como observa-se na Figura 42.

Figura 42 - Relação entre o IRC e o SO_3 .



Fonte: Própria.

6.3 INFLUÊNCIA DO SO_3 NOS POLIMORFOS DE ALITA

De acordo com a Figura 43, nota-se que os resultados experimentais indicaram que o aumento do teor de SO_3 promove um aumento na proporção do polimorfo M1 da alita e uma diminuição do polimorfo M3. Esta transformação polimórfica é bem documentada na literatura e tem implicações significativas nas propriedades do cimento.

Zhou et al. (2018) investigaram detalhadamente o efeito do SO_3 na formação do polimorfo M1 da alita e concluíram que o SO_3 atua como um estabilizador deste polimorfo.

Segundo os autores, o íon SO_4^{2-} substitui parcialmente o SiO_4^{4-} na estrutura cristalina da alita, causando distorções na rede que favorecem a formação e estabilização da estrutura monoclinica M1 em detrimento da M3.

Courtial et al. (2003) explicam que a estabilização do polimorfo M1 ocorre devido à incorporação de íons estranhos na rede cristalina da alita, alterando os parâmetros de rede e as energias de transição entre os diferentes polimorfos. O SO_3 é particularmente eficiente neste processo devido à sua capacidade de formar soluções sólidas com a alita.

A transformação de M3 para M1 com o aumento do teor de SO_3 também foi observada em estudos industriais. Conforme relatado por Maki et al. (1992), em clínqueres industriais, o aumento do teor de SO_3 de 0,37 % para 1,37 % resultou em uma diminuição significativa da proporção de alita M3 e um aumento correspondente de alita M1.

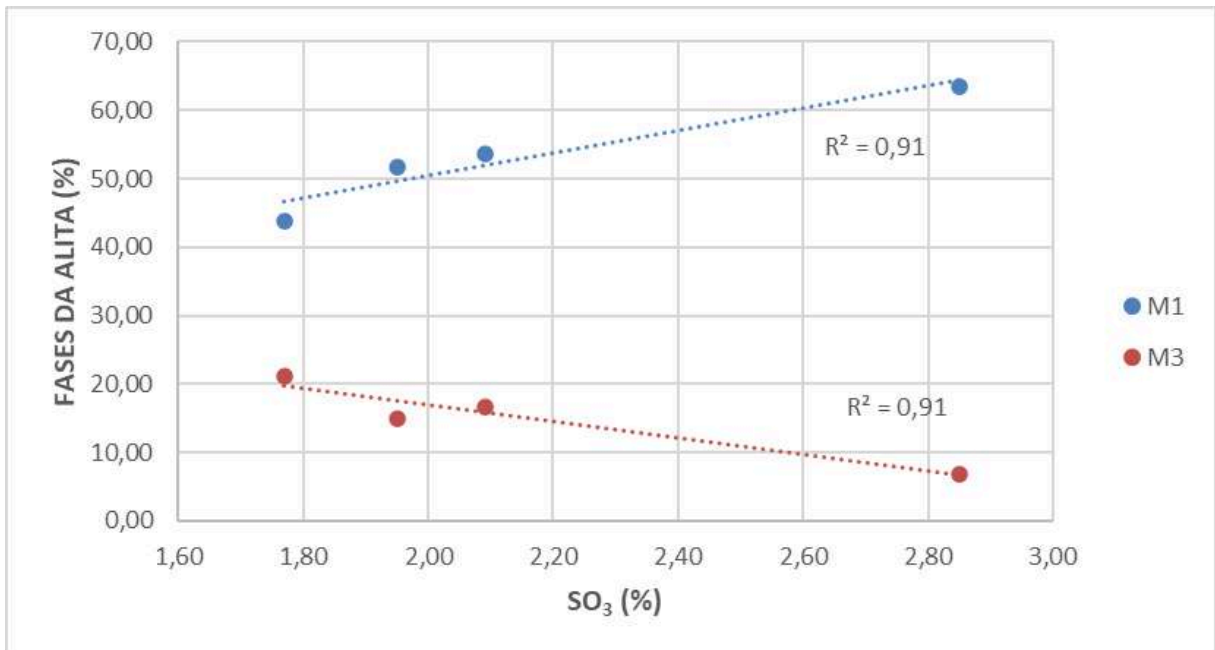
Para mais, ao analisar essa relação do SO_3 com as fases polimórficas M1 e M3 e com as resistências mecânicas, pode-se sugerir que, se o aumento do SO_3 causa um aumento da R28 e da fase polimórfica M1, a M1 está colaborando para o crescimento da resistência aos 28 dias. De forma análoga, como o aumento do SO_3 causa uma diminuição da R1 e da fase polimórfica M3, pode-se sugerir também que a fase M3 está colaborando para a resistência em 1 dia do cimento.

De acordo com Stanek e Sulovsky (2002), o polimorfo M3 da alita apresenta maior reatividade inicial em comparação com o polimorfo M1, o que explica a maior resistência inicial em cimentos com predominância de alita M3. Esta maior reatividade está relacionada à estrutura cristalina menos estável do polimorfo M3, que facilita sua dissolução e reação com a água nas primeiras horas de hidratação.

Por outro lado, o polimorfo M1, embora menos reativo inicialmente, proporciona uma hidratação mais contínua e prolongada, resultando em maior resistência final. Conforme explicado por Maki e Kato (1982), a alita M1 forma produtos de hidratação com morfologia e distribuição que favorecem o desenvolvimento de uma microestrutura mais densa e homogênea ao longo do tempo, contribuindo para maior resistência aos 28 dias.

Adicionalmente, Dvořák et al. (2023) observaram que a alita M1 tende a formar C-S-H (silicato de cálcio hidratado) com maior grau de polimerização e melhor distribuição espacial, o que resulta em maior resistência mecânica em idades avançadas.

Figura 43 - Relação entre as as fases polimórficas do cristal de alita e o SO_3 .

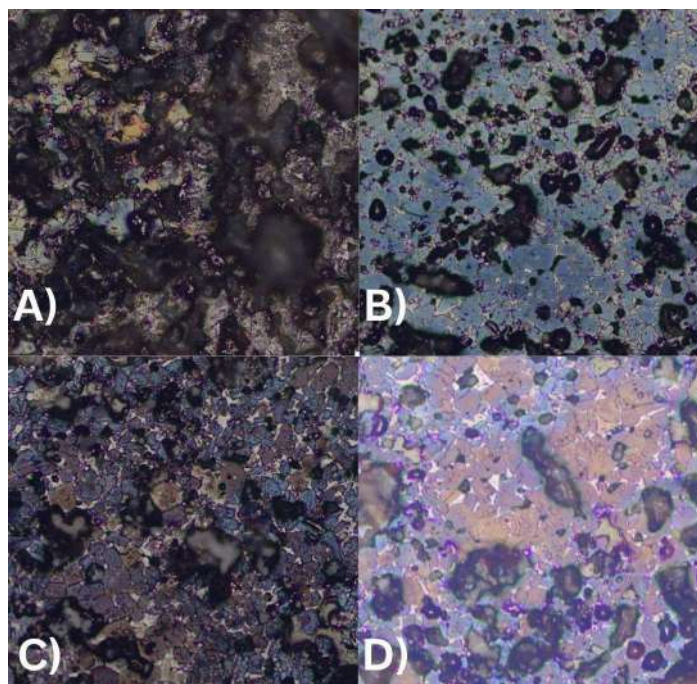


Fonte: Própria.

6.4 ANÁLISE DA POROSIDADE DO CLÍNQUER POR MEIO DOS RESULTADOS DE MICROSCOPIA ÓPTICA

Os resultados experimentais indicaram que o aumento do teor de SO_3 está associado a um aumento na porosidade do clínquer. Os resultados de porosidade foram obtidos por meio da avaliação das imagens coletadas pelo software de microscopia óptica, onde foi usada a Figura 45 para caracterizar o nível de porosidade de cada amostra de clínquer. Todas as amostras obtiveram uma porosidade entre 20 e 30 %, com exceção da amostra do dia 27/11/2023, que obteve uma porosidade entre 30 a 40 %. Isso pode ser observado na Figura 44.

Figura 44 - Resultados de porosidade por meio do ensaio de Microscopia Óptica.

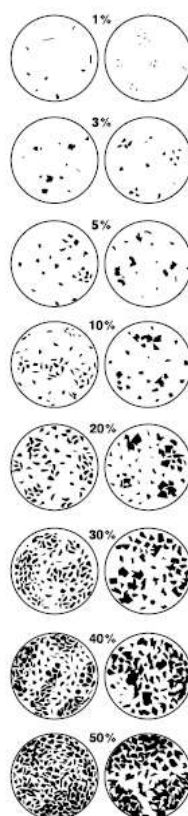


Fonte: Arquivo interno de uma fábrica de cimento anônima (2025).

Nota: A) Amostra 27/11/2023; B) Amostra 21/10/2024;

C) Amostra 20/11/2024; D) Amostra 06/01/2025.

Figura 45 - Comparação visual de porosidade.

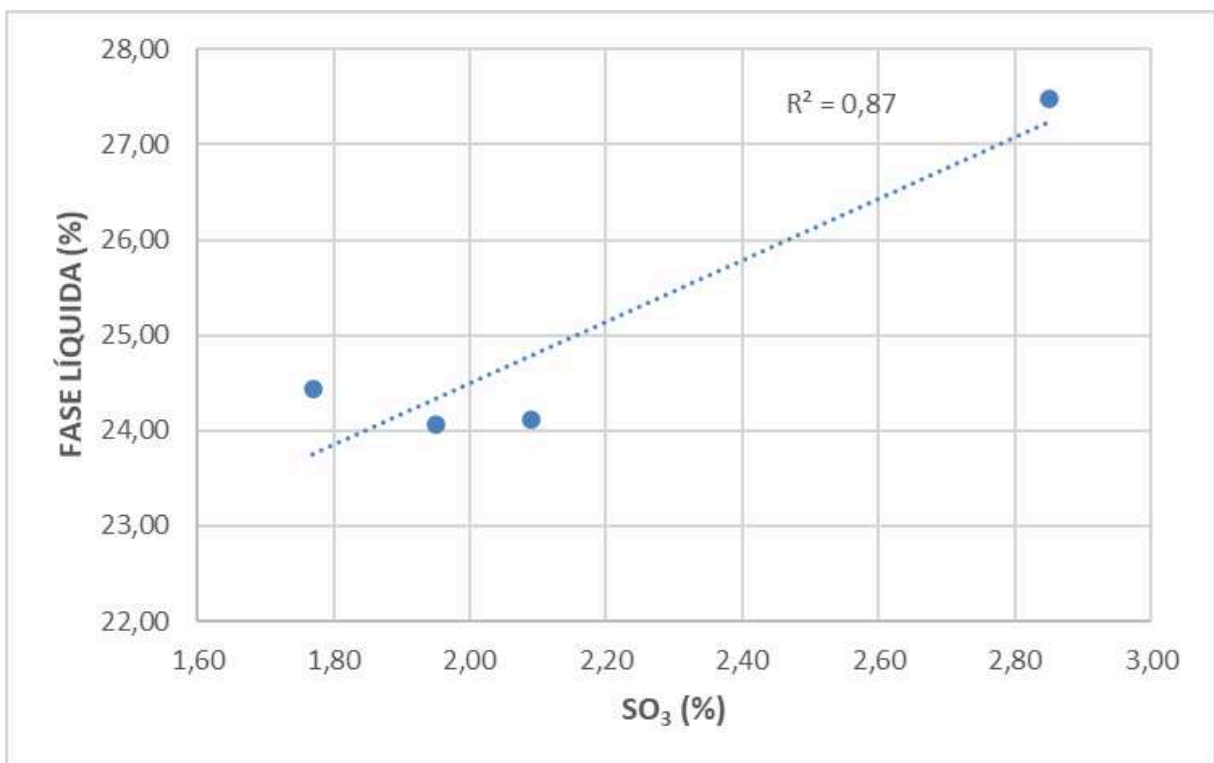


Fonte: Campbell (1999).

Este fenômeno pode ser explicado pelo comportamento do SO_3 durante o processo de clínquerização. Segundo Segata et al. (2019), o SO_3 presente na farinha crua tende a volatilizar-se parcialmente durante a queima, formando uma fase gasosa que, ao escapar do material em processo de sinterização, deixa poros na estrutura do clínquer. Quanto maior o teor de SO_3 , maior a quantidade de gás formado e, consequentemente, maior a porosidade resultante.

Além disso, conforme explicado por Horkoss et al. (2011), o SO_3 pode formar uma fase líquida de baixa viscosidade durante a clínquerização, pois um líquido menos viscoso pode ter menor capacidade de reter e compactar as partículas sólidas, levando à formação de um material com maior número de poros. Esta fase líquida, rica em sulfatos alcalinos, apresenta comportamento diferente da fase líquida tradicional (composta principalmente por aluminatos e ferritos), resultando em alterações na microestrutura do clínquer. Essa interferência do SO_3 na fase líquida pode ser observada na Figura 46, que tende a aumentar à medida que o SO_3 aumenta.

Figura 46 - Relação entre a fase líquida e o SO_3 .

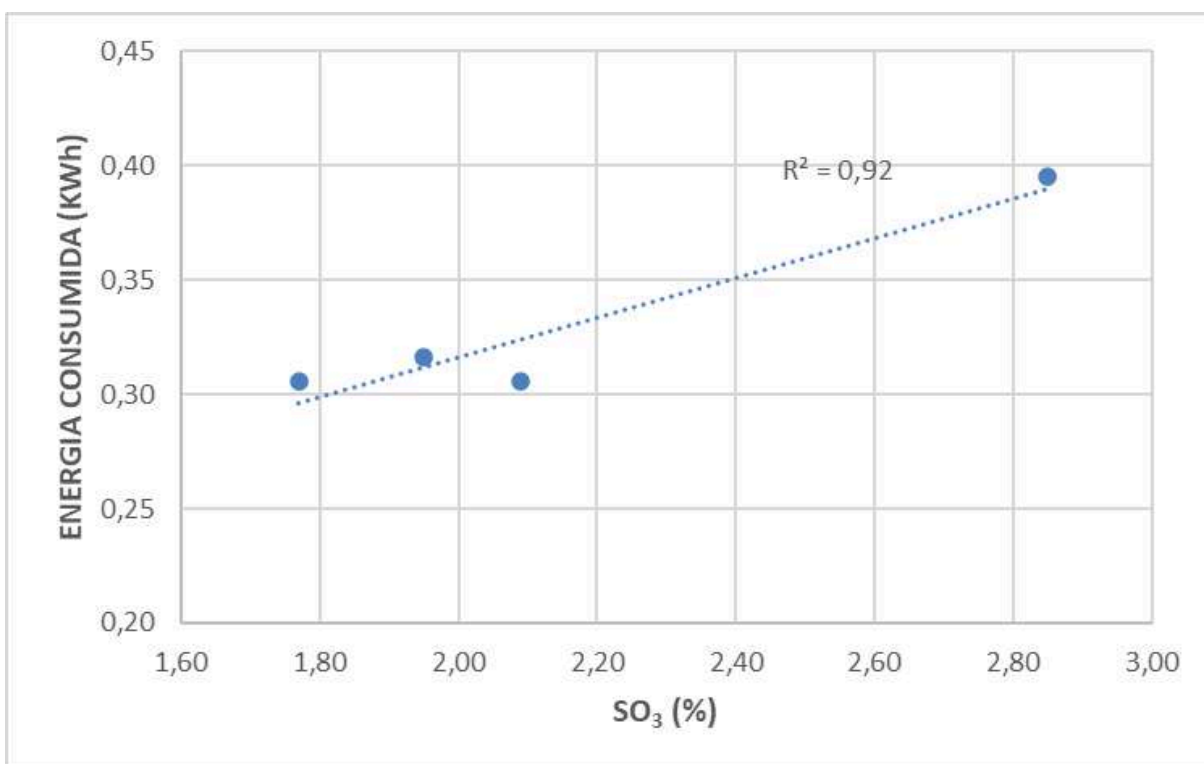


Fonte: Própria.

6.5 INFLUÊNCIA DO SO_3 NO GASTO ENERGÉTICO DE MOAGEM

Paradoxalmente, apesar do aumento da porosidade, os resultados experimentais mostraram que o gasto energético do moinho tende a aumentar com o aumento do teor de SO_3 , como observa-se na Figura 47. Este resultado vai de encontro a algumas pesquisas, como, por exemplo, aos estudos de Emanuelson et al. (2003) e Herfort et al. (2010), que afirmam que a presença de SO_3 no clínquer gera a diminuição do consumo energético por tonelada de cimento produzido, sugerindo que o SO_3 contribui para uma melhor moabilidade do clínquer.

Figura 47 - Relação entre o gasto energético do moinho de bolas e o SO_3 .



Fonte: Própria.

Conforme Pecchio (2013), o SO_3 pode contribuir para o crescimento do cristal de alita. Ainda que a ênfase do ensaio de Microscopia Óptica não tenha sido analisar o tamanho dos cristais de alita, é provável que tenha tido um crescimento considerável do tamanho do cristal devido ao aumento do trióxido de enxofre, o que pode gerar maior dureza e maior dificuldade de moabilidade do clínquer. O resultado do resíduo na peneira de malha 325 presente na Tabela 5, que aumenta conforme a quantidade de SO_3 aumenta, comprova essa dureza na moabilidade.

6.6 PROPOSTA DE AJUSTE DA RELAÇÃO ENXOFRE/ÁLCALIS

Conforme foi observado nas discussões anteriores, houve um benefício do aumento do SO₃ na resistência em 28 dias, e isso é algo interessante para as indústrias cimenteiras, tendo em vista que a R28 é a resistência de maior preocupação para manter a qualidade do cimento, pois diferente da R1, a R28 é exigida por norma e é o resultado final que informa o quão resistente à compressão o cimento está.

Ainda assim, é necessário compreender que o SO₃ em excesso pode levar a formação de etringita secundária (tardia), advinda do aporte externo de íons sulfatos ou de remobilizações internas de SO₃, que pode provocar o aparecimento de trincas e desagregação do concreto. Embora que Herford et al. (1997) tenham concluído que as fases silicáticas ao se hidratarem liberariam enxofre e alumínio, mas que a razão SO₃/Al₂O₃ não seria alta o suficiente para provocar a formação de etringita, não é interessante exceder tanto a quantidade, pois o aumento do SO₃, conforme já exposto pela literatura, pode aumentar as colagens no forno, um dos grandes problemas enfrentados pelas empresas, além de aumentar a quantidade de gases poluentes na atmosfera.

Assim, faz-se necessário sempre ajustar a RSA, pois como anteriormente explicitado, ela é um parâmetro importante para o controle da quantidade de SO₃ no clínquer, evitando que desastres ocorram. Logo, como foi observado esse benefício do aumento da R28, torna-se relevante analisar qual seria um intervalo da RSA que possa beneficiar tanto a R1 quanto a R28 sem gerar colagens no forno, entre outros problemas, como já explicitado.

Dessa forma, foi feito o cálculo da perda relativa da R1 e da R28, uma métrica utilizada para quantificar o quanto se perde em desempenho de algum processo ou parâmetro, conforme a Equação 20. Isso foi feito com o objetivo de sugerir um intervalo de valores da RSA para que a empresa possa trabalhar, desde que faça sentido para seu processo produtivo, baseado nas amostras experimentais. Essa métrica também foi aplicada por Siline e Omary (2018) para comparar diferentes teores de SO₃ e medir seu efeito na resistência mecânica do cimento.

$$Perda\ relativa(\%) = \left(\frac{R_i - R_o}{R_i} \right) \times 100 \quad (20)$$

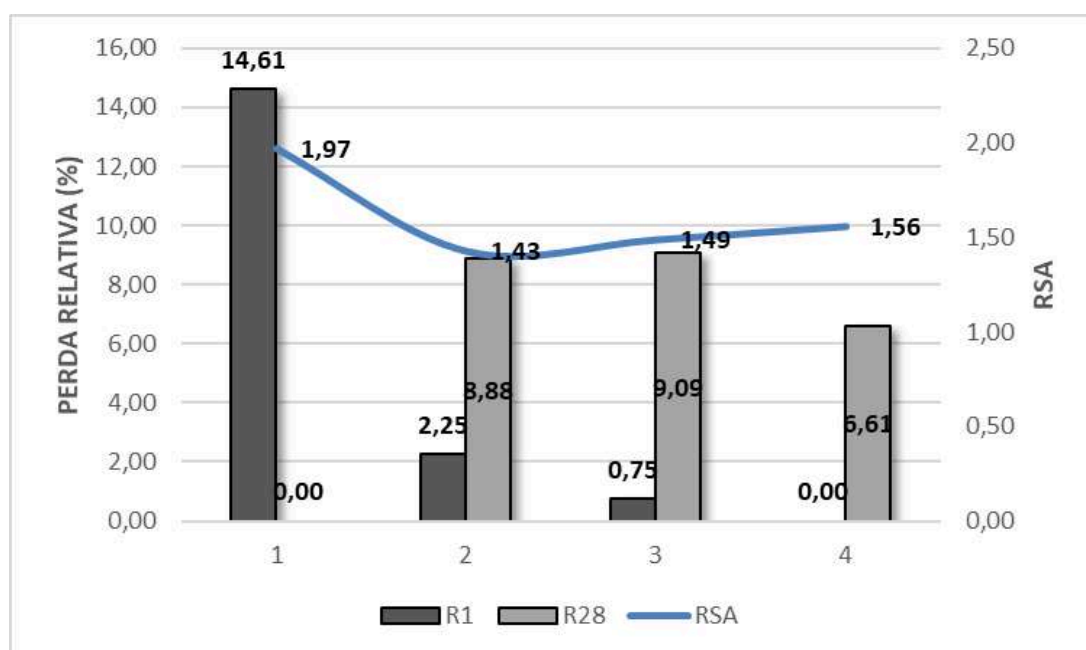
Em que R_i é o valor de desempenho máximo ou desejado, sendo escolhido o valor máximo de cada resistência, e R_o é o valor medido sob uma condição experimental específica, ou seja, os outros valores das resistências.

De acordo com a Figura 48 observa-se que o maior valor de RSA (1,97) está associado à maior perda relativa de R1 (14,61 %), indicando que o excesso de sulfato pode causar retardamento na hidratação inicial, devido à formação excessiva de etringita ou à competição entre íons SO_4^{2-} e Ca^{2+} nas fases iniciais da hidratação (Taylor, 1997).

À medida que a RSA diminui para 1,43, a perda de R1 reduz significativamente para 2,25 %, com uma leve elevação em R28 (8,88 %). No valor de RSA = 1,49, a perda relativa de R1 atinge seu ponto mínimo (0,75 %), sugerindo um equilíbrio adequado entre sulfatos e álcalis.

Com RSA em torno de 1,56, a perda relativa de R1 é zero, e a de R28 é 6,61 %, sendo este um dos pontos de melhor desempenho conjunto. De acordo com esses dados experimentais, esse comportamento sugere que uma RSA entre 1,49 e 1,56 (ou ainda entre 1,50 e 1,60, para facilitar a trabalhabilidade) favorece tanto a hidratação inicial (controlando a formação de etringita) quanto o desenvolvimento tardio da resistência (via hidratação dos silicatos, como o C_3S), sem induzir reações deletérias como formação de etringita tardia (Mehta e Monteiro, 2014), podendo ser um parâmetro aliado para prevenir as colagens no forno de clinquerização.

Figura 48 - Perda relativa das resistências de 1 e 28 dias relacionada à RSA.



Fonte: Própria.

7. CONCLUSÃO

A análise dos dados experimentais permite concluir que o trióxido de enxofre (SO_3) exerce uma influência complexa e determinante sobre a mineralogia do clínquer e, consequentemente, sobre o desempenho do cimento Portland.

Observou-se que a amostra com maior teor de SO_3 apresentou uma redução na resistência à compressão 1 dia, atribuída ao elevado percentual de material retido na peneira de malha 325 (12,42 %), em contraste com os demais ensaios, cujos valores variaram entre 3 % e 6 %. Ainda assim, o SO_3 contribuiu para um aumento expressivo da resistência aos 28 dias. Do ponto de vista morfológico, o SO_3 favoreceu a formação do polimorfo M1 da alita em detrimento da forma M3. Os resultados também sugeriram que a fase M3 mostrou-se associada às resistências iniciais mais elevadas, enquanto a fase M1, embora menos reativa inicialmente, contribuiu para uma microestrutura mais densa e resistente em idades avançadas, justificando o ganho de resistência final.

Fisicamente, o SO_3 promoveu um aumento da porosidade do clínquer. Paradoxalmente, apesar da maior porosidade, foi registrado um acréscimo no consumo de energia durante a moagem, possivelmente relacionado ao crescimento dos cristais de C_3S , cuja formação é estimulada pelo aumento do teor de SO_3 .

Como principal contribuição prática, o estudo sugere que o controle da Relação Enxofre/Álcalis (RSA) em uma faixa ótima, identificada experimentalmente entre 1,50 e 1,60, é uma ferramenta de gestão crucial. Operar dentro desta faixa permite à indústria otimizar a resistência final do cimento (um parâmetro normativo chave) sem comprometer excessivamente o desempenho inicial e, ao mesmo tempo, mitigar riscos operacionais como a formação de colagens no forno, que são exacerbados por excesso de enxofre. Portanto, a gestão precisa do SO_3 é fundamental não apenas para a qualidade do produto final, mas também para a eficiência energética e a estabilidade do processo de fabricação do cimento.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BATTY, R. S. **The effect of minor elements on the hydraulic properties of Portland cement**. World Cement, v. 26, n. 3, p. 86-89, 1995.
- BARABANSHCHIKOV, Yuri; USANOVA, Kseniia. **Influence of silica fume on high-calcium fly ash expansion during hydration**. Materials, Basel, v. 15, n. 10, p. 3544, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma15103544>. Acesso em: 6 jul. 2025.

BELATO, M.N. **Análise da geração de poluentes na produção de cimento Portland com coprocessamento de resíduos industriais**: 2013. 10-18 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, Minas Gerais, 2013. Disponível em: <<https://repositorio.unifei.edu.br/xmlui/handle/123456789/795>>. Acesso em: 13 Ago. 2024.

BOGUE, Robert H. **The Chemistry of Portland Cement**. New York: Reinhold Publishing Co., 1947.

BRAGG, W. L. **The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal**. Scientia, Bologna, v. 23, n. 45, p. 153-162, 1929.

BALLIM, Y.; GRAHAM, P.C. **Early-age heat evolution of clinker cements in relation to microstructure and composition: implications for temperature development in large concrete elements**. Cement & Concrete Composites, v. 26, p. 91-100, 2004.

BIGARE, M.; GUINIER, A.; MAZIERES, C.; REGOURD, M.; YANNAQUIS, N.; EYSEL, W.; HAHN, T.; WOERMANN, E. **Polymorphism of tricalcium silicate and its solid solutions**. Journal of American Ceramic Society, v. 50, p. 609-619, 1967.

CEMENT EQUIPMENT. **Everything you need to know about clinker/cement grinding**. 2023. Disponível em: <https://www.cementequipment.org/home/everything-you-need-to-know-about-clinker-cement-grinding/>. Acesso em: 17 jun. 2025.

CENTURIONE, S. L. **Influência das Características das matérias - primas no Processo de Sinterização do Clínquer Portland**. São Paulo, Dissertação de mestrado. IG-USP. 1993.

CHATERJEE, A. K. **Phase composition, microstructure, quality and burning of portland cement clinkers - A review of phenomenological interrelations - Part 1**. World Cement Technology, v. 10, n. 4, p. 126-135, 1979.

C2LAB. **Difratometria de raios X (DRX): conheça a técnica**. [S. l.]: C2LAB, [s.d.]. Disponível em: <https://c2lab.com.br/blog-difratometria-de-raios-x-conheca-a-tecnica/>. Acesso em: 16 jun. 2025.

CAMPBELL, Donald H. **Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker**. 2. ed. Skokie: Portland Cement Association, 1999. 204 p. (PCA SP030).

COURTIAL, M. et al. **Polymorphism of tricalcium silicate in portland cement: a fast visual identification of structure and superstructure**. Powder Diffraction, v. 18, n. 1, p. 7-15, 2003.

DVOŘÁK, K. et al. **Synthesis of M1 and M3 alite polymorphs and accuracy of their quantification by X-ray diffraction**. Cement and Concrete Research, v. 163, p. 106981, 2023.

DIAS, Thiago Rafael Amorim. **Uso de aditivo para purga de enxofre em fornos de clínquer utilizando coque como combustível principal: um estudo de caso**. 2022. 79 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2022. Disponível em: <https://www.repositorio.ufal.br/bitstream/123456789/11644/1/Uso%20de%20aditivo%20para%20purga%20de%20enxofre%20em%20fornos%20de%20cl%C3%ADnquer%20utilizando.pdf>. Acesso em: 26 maio 2025.

DUDA, W. H. **Cement data book: international process engineering in the cement industry**. 3. ed. Berlin: Wiesbaden, 1985.

DUDA, W. H. **Cement-Data-Book: Raw Material for Cement Production**. 3. ed. Wiesbaden: Bauverlag GmbH, 1988.

EMANUELSON, A.; HANSEN, S.; VIGGH, E. **A comparative study of ordinary and mineralised Portland cement clinker from two different production units Part I: Composition and hydration of the clinkers**. Cement and Concrete Research, v. 33, n. 10, p. 1613-1621, 2003.

EMANUELSON, A.; LANDA-CANOVAS, A.R.; HANSEN, S. **A comparative study of ordinary and mineralised Portland cement clinker from two different production units Part II: Characteristics of the calcium silicates**. Cement and Concrete Research, v. 33, 2003, p. 1623-1630.

FORTSCH, E. B. **The influence of impurities on Portland cement clinker**. Cement International, v. 2, n. 4, p. 92-102, 2004.

FÁBRICA DE CIMENTO ANÔNIMA. **Curso de microscopia de clínquer Portland**. [s.d.]. 91 f. Material de curso. João Pessoa.

FÁBRICA DE CIMENTO ANÔNIMA. **Análise microscópica do clínquer**. João Pessoa: Fábrica de Cimento Anônima, 2025. 15 p. (Procedimento Operacional Padrão – POP).

GOBBO, Luciano de Andrade. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld**. 2003. 157 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44133/tde-09102003-112552/publico/Apresentacao.pdf>. Acesso em: 16 jun. 2025.

GOLDMANN, W.; KERFT, W.; SCHÜTTE, R. **Cyclic phenomena of sulphur in cement kilns**. World cement technology, 1981, p. 424-430.

GUINIER A.; REGOURD, M. **Structure of Portland cement minerals**. The Cement Association of Japan, v. 1, 1969, p. 1-41.

HANHAN, A. A. **Influence of the SO₃ content of cement on the durability and strength of concrete exposed to sodium sulfate environment**. 2006. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - University of South Florida, Tampa, 2006.

HERFORT, D.; MOIR, G. K.; JOHANSEN, V.; SORRENTINO, F.; BOLIO ARCEO, H. **The chemistry of Portland cement clinker**. Advances in Cement Research, v. 22, n. 4, p. 187-194, 2010.

HORKOSS, S.; LTEIF, R.; RIZK, T. **Influence of the clinker SO₃ on cement characteristics**. Cement and Concrete Research, v. 41, n. 8, p. 913-919, 2011.

HU, G.; JENSEN, T. V. **Dynamic simulation of alkali, sulphur and chloride circulation in a cement kiln**. Zement-Kalk-Gips, Kopenhagen, v. 63, n. 11, p. 33-39, 2010.

HEWLETT, P. C.; LISKA, M. (Ed.). **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 5. ed. Kidlington, UK: Butterworth-Heinemann, 2019.

HERFORT, D.; SOERENSEN, E. V.; LARSEN, E. **Mineralogy and performance of cement based on mineralised clinker**. World Cement, v. 28, n. 5, p. 50-56, 1997.

KOLOVOS, K.; TSIVILIS, S.; KAKALI, G. **SEM examination of clinkers containing foreign elements**. Cement and Concrete Composites, v. 27, n. 2, p. 163-170, 2005.

KIHARA, Y., MARCIANO, J. **Qualidade e produtividade na indústria de cimento**. In: Informativo Abesc, 1995.

LEA, F. M. **The Chemistry of Cement and Concrete**. 3. ed. [S.l.]: Chemical Publishing Company, 1971.

LEA, F. M. **Lea's chemistry of cement and concrete**. 4. ed. London: Arnold, 1998.

LUCAS, Antônio. **Influência da adição de enxofre sobre o polimorfismo da alita do clínquer de cimento Portland**. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DO CIMENTO, 7., 2016, São Paulo. Anais [...]. São Paulo: Associação Brasileira de Cimento Portland, 2016. Disponível em: https://abcp.org.br/wp-content/uploads/2016/06/16h55_influencia_adicao_enxofre_antonio_lucas_supremo_secil.pdf. Acesso em: 1 jul. 2025.

LIMA, Rondinelli Nepomuceno. **Avaliação da incorporação de enxofre no clínquer em um forno de cimento**. 2013. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo

Horizonte, 2013. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUOS-9ACHME/1/disserta__o__rondinelli_nepo_muceno_lima.pdf. Acesso em: 26 maio 2025.

LOPES, Cláudio. **Treinamentos para operadores**. 2014. 139 f. Material de treinamento. Fábrica de Cimento Anônima, João Pessoa, 2014.

MAKI, I.; FUKUDA, K.; YOSHIDA, H.; KUMAKI, J. **Effect of MgO and SO₃ on the impurity concentration in alite in Portland cement clinker**. Journal of the American Ceramic Society, v. 75, n. 11, p. 3163-3165, 1992.

MAKI, I.; KATO, K. **Phase identification of alite in portland cement clinker**. Cement and Concrete Research, v. 12, n. 1, p. 93-100, 1982.

MAKI, I. **Formation and Microscopic Textures of Portland Cement Clinker Minerals**. Japan, 2004. 115 p.

MILLER, F. M.; TANG, F. J. **The distribution of sulfur in present-day clinkers of variable sulfur content**. Cement and Concrete Research, v. 26, n. 12, p. 1821-1829, 1996.

MOIR, G.K.; GRASSER, F.P. **Mineralisers, modifiers and activators in the clinkering process**. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, IX, 1992, Índia. Anais, Nova Délhi:ICCC, 1992, p. 125-152.

MORSLI, K.; DE LA TORRE, A. G.; STÖBER, S.; CUBEROS, A. J. M.; ZAHIR, M.; ARANDA, M. A. G. **Quantitative phase analysis of laboratory-active belite clinkers by synchrotron powder diffraction**. Journal of the American Ceramic Society, v. 90, n. 10, p. 3205-3212, 2007.

MIDGLEY, H. G. **The composition of alite (tricalcium silicate) in a Portland cement clinker**. Magazine of Concrete Research, v. 20, n. 62, p. 41-44, 1968.

MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, Sergio; PÉREZ-VILLAREJO, Luis; ELICHE-QUESADA, Dolores; SÁNCHEZ-SOTO, Pedro J. **New types and dosages for the manufacture of low-energy cements from raw materials and industrial waste under the principles of the circular economy and low-carbon economy**. Materials, Basel, v. 16, n. 2, p. 802, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma16020802>. Acesso em: 20 maio 2025.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete : microstructure, properties, and materials**. 4. ed. New York: Mcgraw-Hill Education, 2014.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MOCHIZUKI, Victória de Lima. **Efeito da distribuição de partículas cristalinas na energia de produção de clínquer e Cimento Portland**. 2022. 77 f. Dissertação (Mestrado

em Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/29886>. Acesso em: 26 maio 2025.

MALVERN PANALYTICAL. **Difração de raios X (XRD): visão geral**. [S. l.]: Malvern Panalytical, [s.d.]. Disponível em: <https://www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/xray-analysis/x-ray-diffraction>. Acesso em: 16 jun. 2025.

NOHMAN, M. **Cement mills optimization: the quality perspective**. LinkedIn, 2019. Disponível em: <https://www.linkedin.com/pulse/cement-mills-optimization-quality-perspective-nohman-mahmud>. Acesso em: 17 jun. 2025.

PAULA, Luiz Gonzaga de. **Análise termoeconômica do processo de produção de cimento Portland com co-processamento de misturas de resíduos**. 2009.

PECCHIO, Marcelo. **A influência de fósforo, enxofre e estrôncio na mineralogia do clínquer Portland**. 2013. Dissertação (Mestrado em Mineralogia Experimental e Aplicada) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44144/tde-18112013-105543/>. Acesso em: 19 maio 2025.

PLIEGO-CUERVO, Y. B.; GLASSER, F. P. **The role of sulphates in cement clinkering: subsolidus phase relations in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-SO₃**. Cement and concrete research, v. 9, 1979, p. 51-56.

PLIEGO-CUERVO, Y. B.; GLASSER, F. P. **The role of sulphates in cement clinkering: phase formation in the system CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂-CaSO₄-K₂SO₄**. Cement and concrete research, v. 9, 1979, p. 573-581.

REGOURD, M.M.; BOIKOVA, A. I. **Chemistry, Structure, properties and quality of clinker**. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, IX, 1992, Índia. Anais, Nova Délhi:ICCC, 1992, p. 3-45.

RICHARTZ, W. **Effect of the SO₃ content of cement clinker on the strength development**. Zement-Kalk-Gips, v. 40, n. 4, p. 184-188, 1987.

RAMACHANDRAN, V. S. (Ed.). **Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology (Building Materials Science Series)**. ¹ 2. ed. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 1997.

SAGAWA, Yasutaka; OTA, Shu; HARADA, Koji; NISHIZAKI, Takeyoshi; GODA, Hiroki. **Utilization of fly ash with higher loss on ignition for geopolymers mortar**. Advanced Materials Research, [S.l.], v. 1129, p. 614–620, 2015. DOI:

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1129.614>. Disponível em: <https://www.scientific.net/AMR.1129.614>. Acesso em: 6 jul. 2025.

SEGATA, M. et al. **The effects of MgO, Na₂O and SO₃ on industrial clinkering process: phase composition, polymorphism and microstructure**. Journal of Materials Research and Technology, v. 8, n. 5, p. 4457-4469, 2019.

STANEK, T.; SULOVSKEY, P. **The influence of the alite polymorphism on the strength of the Portland cement**. Cement and Concrete Research, v. 32, n. 7, p. 1169-1175, 2002.

SILVA, Vilmar Manoel da. **Microestrutura e fases polimórficas da alita em clínquer de cimento Portland**. 2018. 138 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018. Disponível em: https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/123456789/19279/1/VilmarManoelDaSilva_Dissert.pdf. Acesso em: 16 jun. 2025.

SILVA NETO, Francisco das Chagas. **Acompanhamento do processo produtivo do cimento Portland: e avaliação da cogeração de energia na unidade fabril da Companhia Industrial de Cimento Apodi em Quixeré-CE**. 2018. 65 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufersa.edu.br/server/api/core/bitstreams/052513ad-e858-43a4-b5f9-8ac879720508/content>. Acesso em: 26 maio 2025.

SABIN, L. C. **Cement and concrete**. [s.l.] Legare Street Press, 2022.

SPRUNG, S. **Technological problems in pyroprocessing cement clinker: cause and solution**. Düsseldorf: Beton-Verlag, 1985.

SPRUNG, S. **Cement and concrete**. In: ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th ed. Weinheim: VCH, 1993. v. A5, p. 489-537.

STRUNGE, J.; KNÖFEL, D.; SIEGEN, D.; DREIZLER, I. **Influence of alkalis and sulphur on the properties of cement. Part I: Effect of the SO₃ content on the cement properties**. Zement-Kalk-Gips, n. 5, p. 130-133, 1985.

SANTOS, Michael Diogo Ferreira dos. **Estudo do processo de produção do cimento Portland CP II - Z**. 2019. 11 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciência e Tecnologia) – Universidade Federal Rural do Semiárido, Mossoró, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufersa.edu.br/server/api/core/bitstreams/23f51714-abd2-445f-bad6-31fe0223d41f/content>. Acesso em: 28 jun. 2025.

SANTOS, Aldo Ramos. **A geração de coque de petróleo devido ao processamento de petróleos pesados e o seu uso na produção de clínquer de Cimento Portland**. 2007.

- SKALNY, J.; JOHANSEN, V.; THAULOW, N.; PALOMO, A. DEF: **As a form of sulfate attack**. *Materiales de Construcción*, v. 46, n. 244, p. 5-29, 1997.
- SILINE, Mohammed; OMARY, Safiullah. **Optimization of the SO₃ content of an Algerian Portland cement: study on the effect of various amounts of gypsum on cement properties**. *Construction and Building Materials*, v. 164, p. 362–370, mar. 2018. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.218.
- TAGNIT-HAMOU, A.; DIVET, L.; PARROT, L. J. **The effect of sulphate on the mineralogy of Portland cement clinker**. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, IX, 1992, New Delhi, 1992. v. 2, p. 430-436.
- TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2nd ed. London: Thomas Telford, 1997.
- 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*, Paris, 1980, v. 1, p. 1-3/1.
- TERRY, R. D.; CHILINGAR, G. V. **Summary of ‘Concerning Some Additional Aids in Studying Sedimentary Formations’, by M.S. Shvetsov**. *Journal of Sedimentary Petrology*, Tulsa, v. 25, p. 229-234, 1955.
- TSAMATSOULIS, D. **Optimizing the sulphates content of cement using multivariable modeling and uncertainty analysis**. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, v. 27, n. 2, p. 133-144, 2013.
- WANG, H.; FARZAM, H.; CABALLERO, E. **Clinker mineralogy and reactivity with the use of High-Sulfur Petcoke Fuel**. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON CEMENT CHEMISTRY, XIII, 2011, Madri. *Anais*, 2011.
- YAMASHITA, M. et al. *Construction and Building Materials*, v. 252, p. 119088, 2020.
- ZHOU, H. et al. **Research on the formation of M1-type alite doped with MgO and SO₃: A route to improve the quality of cement clinker with a high content of MgO**. *Construction and Building Materials*, v. 182, p. 156-166, 2018.
- ZHANG, Y. M.; ODLER, I. **Effect of SO₃ on the properties of Portland cement. Part I: Effect of the SO₃ content on the cement properties**. *Zement-Kalk-Gips*, v. 45, n. 10, p. 528-534, 1992.