



MARIA EDUARDA RESENDE LUIZ

**ESTUDO PARA IDENTIFICAÇÃO DO NÍVEL DE
HIDRATAÇÃO DO CLÍNQUER AO LONGO DO TEMPO E OS
IMPACTOS CAUSADOS EM SUA REATIVIDADE**

**LAVRAS – MG
2022**

MARIA EDUARDA RESENDE LUIZ

**ESTUDO PARA IDENTIFICAÇÃO DO NÍVEL DE HIDRATAÇÃO DO CLÍNQUER
AO LONGO DO TEMPO E OS IMPACTOS CAUSADOS EM SUA REATIVIDADE**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes
Orientador

Ana Livia Caneschi
Co-orientadora

**LAVRAS – MG
2022**

MARIA EDUARDA RESENDE LUIZ

**ESTUDO PARA IDENTIFICAÇÃO DO NÍVEL DE HIDRATAÇÃO DO CLINQUER
AO LONGO DO TEMPO E OS IMPACTOS CAUSADOS EM SUA REATIVIDADE
AN EXPERIMENTAL STUDY TO IDENTIFY THE LEVEL OF CLINKER
HYDRATION THROUGH TIME AND THE IMPACTS ON ITS REACTIVITY**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em 12 de Janeiro de 2022

Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes– UFLA

Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira– UFLA

Engenheira Química Ana Livia Caneschi - InterCement

Msc. Queilla Santos Viana - UFLA

Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes

Orientador

**LAVRAS – MG
2022**

A Deus, à Santa Rita de Cássia por interceder pelas minhas causas, aos anjos e santos que me acompanharam nesse caminho, à minha querida família e aos amigos que sempre levarei no coração.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder graças a todos os momentos, por me dar sabedoria e força para conquistar meus objetivos, pelos livramentos e por me guiar pelo caminho do bem, do amor e da perseverança.

Aos meus pais, Maura e Tadeu, que sempre estiveram ao meu lado e nunca soltaram minha mão, mesmo nos momentos mais difíceis. Gratidão por ter vocês comigo ao longo dessa caminhada. Isso tudo só foi possível porque tenho o apoio e amor de vocês.

Aos meus irmãos, Fátima e Matheus, que foram meu ponto de paz, equilíbrio e leveza. Agradeço por cuidarem de mim desde o dia do meu nascimento e pelo amor incondicional. Aline e Ronaldo, meus cunhados, obrigada por torcerem e vibrarem comigo a cada vitória.

Ao meu amor, Pedro Ferraz, que ouviu incontáveis vezes minhas preocupações e sempre, com um pensamento positivo, me fez seguir em frente. Gratidão pelos anos juntos e por tudo que estamos construindo com muita dedicação, respeito e cumplicidade. Sua família foi imprescindível em minha caminhada.

Ao meu orientador, Rafael. Obrigada por aceitar o convite para me orientar e, ao longo desse processo, me apoiar e auxiliar na execução desse trabalho. Você foi essencial e não mediu esforços para fazer isso acontecer.

A UFLA, universidade amada, que proporcionou todos os recursos para que nós pudéssemos evoluir tanto pessoalmente quanto profissionalmente. Os estudos nesse lugar foram valiosos. Agradeço aos professores os quais tive a honra de conhecer e compartilhar conhecimentos. Vocês foram fundamentais na minha formação.

A minha supervisora de Estágio, Ana Lúvia, que compartilhou todos seus conhecimentos comigo, desde a produção de cimento até gestão de pessoas. Sou grata por sua excepcional liderança e pela grande ajuda e contribuição neste trabalho.

Aos meus amigos do laboratório da fábrica na qual estagiei, que acompanharam de perto toda a dura jornada desse trabalho e que contribuíram de alguma forma. Sou grata pela compreensão e pelo laço de amizade que criamos. Esse nosso time é diferenciado. De forma especial, agradeço ao Vinícius e Demétrius, que desenvolveram o projeto junto à mim.

E aos amigos da Universidade, que fizeram meus dias melhores e mais leves. Vocês dividiram comigo momentos de estudos, de alegrias e de vitórias. Obrigada pelo apoio, amizade e oração de cada um de vocês.

“A única jornada impossível é aquela que você nunca começa”

Anthony Robbins

RESUMO

O cimento é um dos materiais de construção mais utilizados no mundo, sendo o tipo mais comum conhecido como cimento Portland. O processo de fabricação do cimento envolve complexas etapas, das quais destaca-se a clínquerização e o posterior armazenamento do produto obtido, o clínquer. Seus componentes mineralógicos ou hidráulicos, como os silicatos e aluminatos, são responsáveis pela resistência do cimento, uns a curto e outros a longo prazo. Existem situações de necessidade em que o clínquer produzido precisa ser armazenado fora dos silos antes da fabricação do cimento, sofrendo ação de intempéries, que o hidratam precocemente. Esse processo pode ocasionar a perda de reatividade do mesmo e queda nas resistências mecânicas do cimento, o que reflete em sua performance. Dessa forma, o presente trabalho objetivou simular em laboratório o processo de hidratação do clínquer ao longo do tempo para a análise dos impactos gerados na reatividade desse material, bem como nas suas características químicas e morfológicas. Para simular a hidratação do clínquer em laboratório, o material foi colocado em contato com uma quantidade predeterminada de água, e as amostras foram analisadas diariamente. Foram realizados ensaios de fluorescência de raios-X e difração de raios-X, e a partir desses dados verificou-se que a frequência de análises previamente determinada (após 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 dias de hidratação) deveria ser aumentada para melhor identificar o efeito das primeiras horas do contato do clínquer com a umidade. Então, os mesmos ensaios foram realizados com as amostras hidratadas nos tempos de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12 e 16 horas. A partir disso, com base nos resultados de hidratação do clínquer em dias e em horas, foram escolhidos os tempos para seguir com os ensaios de microscopia, finura, resistência do cimento composto por esse clínquer hidratado, bem como calorimetria desse mesmo cimento. Com os dados coletados, foi possível identificar, além do aumento do óxido de cálcio livre como indicador de hidratação do clínquer, o aumento do cristal portlandita, formado após o contato dos cristais de alita com a água. Também foi comprovada a perda de reatividade do clínquer hidratado através da microscopia realizada, bem como por meio da queda de resistência à compressão a 1 dia do cimento CPVARI preparado com esse clínquer em laboratório, que decaiu quase 5 MPa no sétimo dia de hidratação em relação ao não hidratado. Por fim, a perda de reatividade foi comprovada também através do ensaio de calorimetria do cimento CPVARI preparado com esse clínquer, a qual indicou perda do calor de hidratação liberado na reação. Com base nesse trabalho e em anteriores já feitos na fábrica, acredita-se que um nível de hidratação crítico é quando a portlandita alcança valores maiores do que 1%, que nesse caso foi em 12 horas de hidratação. O estudo demonstrou a importância de analisar o clínquer na indústria antes da sua utilização na fabricação do cimento, uma vez que uma hidratação precoce desse clínquer durante seu processo de estocagem pode impactar diretamente na performance do cimento produzido.

Palavras-chave: clínquer, hidratação do clínquer, portlandita, reatividade, cimento

ABSTRACT

The cement is one of the most worldwide used construction materials, and the most common type is the Portland cement. Its manufacturing process involves complex steps, among which we can highlight clinker production and storage. Its mineralogical and hydraulic components, such as silicates and aluminates, are responsible for the cement strength, some at short time and others at long time. There are situations in which it is necessary that the clinker is stored out of the proper silos before cement production, being exposed to weather conditions, which can cause premature hydration. This process can cause the loss of its reactivity and reduction of the cement compression strengths, which will reflect on its performance. This way, this current study aimed to simulate in lab the process of clinker hydration through time to analyze the impacts caused in its reactivity, as well as in its chemical and morphological characteristics. To simulate the clinker hydration in lab, the material was put in contact with a predetermined amount of water, and the samples were analyzed in a daily basis. X-Ray fluorescence and X-ray diffraction tests were performed with the clinker hydrated samples and it was noticed that the previously determined frequency of analyzes (1, 2, 3, 4, 5, 6 and 7 days after hydration) should be increased to better identify the effect during the first hours of the hydration. Therefore, the same analyses were performed with samples hydrated at the times of 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12 and 16 hours. Based on the results of clinker hydration in days and in hours, it was chosen the ages to follow with the analyses of microscopy, fineness, compressive strength with the cement composed with the clinker hydrated, also the calorimetry of the same cement. From all the results obtained, it was possible to identify that, beyond the increasing of the free lime as an indicator of clinker hydration, it also was noticed an increase in the portlandite crystal, formed after the contact of the alite crystals with water. It was also proved the reactivity loss of the clinker hydration through microscopy, as well as the loss of compressive strength at 1 day of CPVARI prepared with this clinker in lab, which decreased almost 5,0 MPa at the 7th day of hydration, when compared with the non-hydrated clinker. At last, it was also noticed the loss of reactivity through calorimetry analyses of the same cement, which indicated a reduction of the hydration heat released during the reaction. Based on this and previous studies performed at the plant, it's believed that a critical level of clinker hydration occurs when the portlandite crystal reaches higher values than 1%, which happened, in this study, after 12 hour of hydration. This study showed the importance of analyzing the clinker in the industry before its consumption for cement manufacture, since a premature hydration of this material during its storage process can directly impact the performance of the produced cement.

Keywords: clinker, clinker hydration, portlandite, reactivity, cement

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo produtivo do cimento.....	21
Figura 2 - Moinho de bolas.....	24
Figura 3 - Moinho vertical de rolos.....	24
Figura 4 - a) Alimentação multi-fluxo; b) Mistura por gravidade; c) Mistura pneumática.....	26
Figura 5 - Desenvolvimento dos compostos do clínquer nas cinco zonas principais de um forno.	32
Figura 6 - Amostras de clínquer bruto a serem britadas.....	37
Figura 7 - Resumo do procedimento experimental adotado.....	38
Figura 8 - a) Clínquer bruto; b) Clínquer britado	39
Figura 9 - Britador de mandíbulas utilizado para redução de granulometria.	39
Figura 10 - a) Gesso mineral bruto secando na estufa; b) Gesso mineral seco moído.....	40
Figura 11 - a) Moinho de panelas Herzog; b) Amostra de clínquer após moagem no moinho de panelas.	41
Figura 12 - Amostra homogeneizada para secagem em estufa.	41
Figura 13 - Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X.....	42
Figura 14 - Difratorômetro de Raios-X.	42
Figura 15 - Equipamento e amostra para análise de SO ₃	43
Figura 16 - Moinho de bolas.	44
Figura 17 - a) finura em permeabilidade ao ar de Blaine; b) retido em peneira #325.....	45
Figura 18 - Fragmentos de clínquer passantes na peneira de 2,36mm e retidos na peneira de 0,060mm.....	46
Figura 19 - a) Pastilha de resina epóxi com clínquer embutido; b) Lixadeira; c) Microscópio Óptico.	46
Figura 20 - a) Mixer; b) Pasta cimentícia obtida; c) Calorímetro.	47
Figura 21 - Câmara úmida (NBR 9479 de 2006).	48
Figura 22 - Prensa de rompimentos de corpos de prova.	49
Figura 23 - Difratorograma do clínquer bruto.	51
Figura 24 – Análise gráfica dos clínqueres avaliados pela etapa de hidratação.....	53
Figura 25 - Resultado das análises de finura do clínquer.....	55
Figura 26 - Correlação entre Blaine e % de Portlandita.....	56
Figura 27 - Resultados das microscopias a) 0 horas; b)1 dia; c) 2 dias; d) 3 dias e e) 7 dias. .	57
Figura 28 - Resultados do ensaio de calorimetria.....	59

Figura 29 - Correlação entre Resistência à compressão e % de Portlandita.....61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Módulos Químicos	23
Tabela 2 - Tipos de cimentos produzidos no Brasil.	33
Tabela 3 - Composição química do clínquer bruto.....	50
Tabela 4 - Composição mineralógica do clínquer bruto.....	51
Tabela 5 - Composição mineralógica resumida dos clínqueres avaliados pela etapa de hidratação.....	52
Tabela 6 - Índices de inibição para os diferentes tempos de hidratação do clínquer.	60
Tabela 7 – Valores médios de resistência à compressão.	61

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

CP – Cimento Portland

Ca_3SiO_5 ou C_3S – Silicato tricálcico (alita)

Ca_2SiO_4 ou C_2S – Silicato dicálcico (belita)

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ou C_3A – Aluminato tricálcico

$\text{Ca}_4\text{A}_1\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ ou C_4AF – Ferroaluminato tetracálcico

% – Porcentagem

CaO – Óxido de cálcio

MgO – Óxido de magnésio

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – Hidróxido de Cálcio (Portlandita)

pH – Potencial hidrogeniônico.

μm – Micrômetro

SiO_2 – Dióxido de silício

Al_2O_3 – Óxido de alumínio

Fe_2O_3 – Óxido de Ferro

CaCO_3 – Carbonato de cálcio

MS – Módulo de Sílica

MA – Módulo de Alumínio

FSC – Fator de Saturação da Cal

CO_2 – Dióxido de carbono

$^{\circ}\text{C}$ – Grau Celsius

H_2O – Água

MgCO_3 – Carbonato de Magnésio

Mg – Magnésio

Si – Sílica

Ti – Titânio

Mn – Manganês

Cr – Cromo

P – Fósforo

C_2AS – Genlenita

C_{12}A_7 – Maienita

H_4SiO_4 – Ácido Ortossilícico

SO₃ – Anidrido sulfúrico

NBR – Norma Brasileira

DRX – Difração de Raios - X

FRX – Fluorescência de Raios - X

h – Horas

g – Gramas

kg – kilogramas

kN – kiloNilton

kV – kiloVolts

mA – miliampère

rpm – Rotações Por Minuto

min – Minutos

mm – Milímetros

s – Segundos

MPa – MegaPascal

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	19
2.1.	Definição do cimento	19
2.2.	Processo de fabricação do cimento	20
2.2.1.	Obtenção das matérias-primas	21
2.2.2.	Moagem de cru	24
2.2.3.	Clinkerização	26
2.2.3.1.	Evaporação da água livre	27
2.2.3.2.	Decomposição do Carbonato de Magnésio	27
2.2.3.3.	Desidroxilação das Argilas	27
2.2.3.4.	Decomposição do Carbonato de Cálcio	27
2.2.3.5.	Formação do C ₂ S (Belita)	28
2.2.3.6.	Formação do C ₃ A e C ₄ AF (Aluminatos)	28
2.2.3.7.	Formação do C ₃ S (Alita).....	29
2.2.3.8.	Primeiro Resfriamento	30
2.2.3.9.	Segundo Resfriamento	30
2.2.3.10.	Desenvolvimento das fases do clínquer no forno rotativo.....	31
2.2.4.	Moagem de cimento.....	32
2.2.5.	Ensacamento	32
2.3.	Tipos de cimentos produzidos no Brasil.....	33
2.4.	Hidróxido de cálcio (Portlandita).....	34
2.4.1.	Estudos realizados sobre as consequências da hidratação do clínquer	35
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1.	Materiais	37
3.2.	Métodos	37
3.2.1.	Preparação das matérias primas	39
3.2.2.	Hidratação do clínquer.....	40
3.2.3.	Caracterização dos materiais	40
3.2.4.	Estudo piloto	43
3.2.5.	Análise dos efeitos da hidratação no clínquer.....	44
3.2.6.	Análise dos efeitos da hidratação no cimento.....	46
3.3.	Análise Estatística.....	49

4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4.1.	Caracterização dos materiais brutos	50
4.2.	Hidratação do clínquer, estudo piloto e caracterização dos materiais hidratados.....	52
4.3.	Análise dos efeitos da hidratação no clínquer.....	54
4.4.	Análise dos efeitos da hidratação no cimento.....	59
5.	CONCLUSÃO	63
	REFERÊNCIAS	64
	APÊNDICE A – DRX dos clínqueres hidratados em diferentes tempos	69
	APÊNDICE B – Composição química dos clínqueres hidratados por FRX.....	74

1. INTRODUÇÃO

O cimento Portland (CP) é um ligante hidráulico que reage rapidamente quando adicionada água, endurecendo e gerando um produto de elevada resistência mecânica. Desde sua descoberta, em 1824, é o material cimentício mais utilizado no mundo. O baixo custo e a ampla disponibilidade de suas matérias primas são responsáveis pela vasta utilização desse importante material para as construções civis e para a geração de valor econômico para a humanidade (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND - ABCP, 2018a).

Esse tipo de cimento é produzido a partir de matérias primas de origem calcária e alumino-silicosas e é constituído, principalmente, de silicatos e aluminatos de cálcio. O material em pó resultante da moagem e da queima das matérias primas é chamado de clínquer. Os principais constituintes do clínquer do cimento Portland são os silicatos tricálcico (Ca_3SiO_5 ou C_3S), conhecido como alita, dicálcico (Ca_2SiO_4 ou C_2S), chamado de belita, o aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ou C_3A) e o ferroaluminato tetracálcico ($\text{CA}_4\text{A}_1\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ ou C_4AF) (BATTAGIN, 2011). Outros minerais como a cal livre (CaO), o periclásio (MgO) e os sulfatos alcalinos podem estar presentes (FERREIRA, 2017).

A alita e a belita constituem grande parte do clínquer. A alita constitui cerca de 50 até 70% da massa, enquanto a belita cerca de 10 a 20%. A hidratação desses compostos leva à formação do silicato de cálcio hidratado, conhecido na indústria do cimento como C-S-H, e do hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, conhecido como portlandita. Como a reação da alita com a água é muito mais rápida em comparação com a belita, o primeiro constituinte predomina no início da hidratação do cimento, enquanto a última é mais importante após alguns dias da adição de água (BATTAGIN, 2011).

Os óxidos de cálcio (CaO) e magnésio (MgO), respectivamente cal livre e periclásio, são indesejados em grandes quantidades. Enquanto o primeiro não pode passar de 2,2%, o segundo deve estar abaixo de 5% do clínquer do cimento Portland. A hidratação de ambos leva à formação de seus hidróxidos, de cálcio e magnésio, que são produtos que causam a expansão do cimento quando hidratados de forma indesejada (BATTAGIN, 2011). Quando o clínquer sofre hidratação, é de conhecimento comum que há um aumento do teor de óxido de cálcio livre, o qual deve ser monitorado na fabricação do cimento (SOUZA, 2014).

Os estudos sobre o processo de hidratação do clínquer e suas consequências para a qualidade dos produtos que serão obtidos por meio desta matéria-prima hidratada são ainda escassos na literatura. A grande maioria dos materiais disponíveis referem-se à hidratação do cimento. Nesses estudos, foi verificado que a Portlandita é um dos principais componentes

hidratados do cimento Portland, contribuindo com cerca de 20 a 25% em volume dos componentes hidratados (SARKAR; MITRA, 2021).

A Portlandita exerce função no tamponamento do pH da pasta de cimento, mas é mais suscetível a alguns mecanismos de degradação, como lixiviação e carbonatação, do que as outras fases (GEBAUER; ODLER; SKALNY, 2001; ŠAVIJA; LUKOVIĆ, 2016). A influência da portlandita nas propriedades mecânicas parece depender da morfologia: a portlandita microcristalina dispersa não é prejudicial e pode até ser benéfica para a resistência mecânica da pasta de cimento hidratada enquanto grandes cristais ou aglomerados de portlandita orientados parecem enfraquecer a pasta (CHEN et al., 2010; GROVES, 1981). Em outras palavras, a portlandita desempenha um papel importante na determinação das propriedades dos sistemas cimentícios (GALMARINI; BOWEN, 2016).

Um exemplo é o estudo realizado por Hernandez; Lizarazo-Marriaga; Rivas (2018), que avaliaram os tamanhos dos cristais de Portlandita em pastas de cimento afetadas por diferentes ambientes de hidratação (imersão em água ou no ar) pela caracterização petrográfica. Verificaram que em relação à composição da pasta de cimento, as fases alita, belita, ferrita, aluminato e clínquer residual apresentaram diminuição do seu teor entre o 7º e o 28º dia na cura (após a mistura do cimento com a água ou ao ar), em decorrência do processo de hidratação contínua, entretanto, em termos texturais não foram observadas variações significativas. Além disso, os tamanhos dos cristais da fase Portlandita apresentaram variações importantes em termos de idade e condições de cura. Aos 7 dias, os cristais curados ao ar apresentaram tamanhos entre 4,5µm e 14,2µm, e aos 28 dias aumentaram entre 4,5µm e 25µm. Em contraste, após 7 dias de cura úmida, os tamanhos dos cristais de Portlandita estavam entre 4,5µm e 20µm, e aos 28 dias, os cristais aumentaram entre 12µm e 40µm.

Atualmente, é notável o aumento do consumo de cimento no Brasil, inclusive com o advento da pandemia, principalmente devido à manutenção das obras e vendas imobiliárias que continuam sendo os principais vetores de utilização desse produto (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC), 2021). Nos últimos anos, o setor da construção civil, do qual as produtoras de cimento fazem parte, vem crescendo a passos largos. Em 2005 o Brasil estava em 13º no ranking mundial, já em 2013 avançou para 5º. (CIMENTO, 2021). Mesmo depois de 6 anos, esse setor vem mantendo o patamar que, de acordo com o relatório anual de 2020 feito pelo Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC), no ano de 2019 o Brasil estava em 8º entre os maiores produtores de cimento. Ainda segundo o SNIC, as vendas de cimento cresceram 1,1% em agosto de 2021 em relação ao mesmo período do ano passado.

Dado ao exposto, existe uma acirrada competição em todos os mercados mundialmente, por isso as empresas buscam cada vez mais a otimização dos seus processos para aumentar seus lucros e se manterem competitivas, sendo necessário, para isso, garantir a qualidade do produto. Nesse sentido, um dos aspectos que podem afetar a qualidade do clínquer é a exposição do mesmo à ação das intempéries durante seu armazenamento fora dos silos, o que leva à hidratação precoce. Esse fenômeno deve ser monitorado com criticidade durante o processo de fabricação do cimento, para que sejam minimizados os impactos na qualidade do produto.

Dessa forma, este estudo teve como objetivo simular o processo de hidratação do clínquer ao longo do tempo com o intuito de identificar parâmetros que tornassem possível a identificação do nível de hidratação do mesmo, bem como os impactos desse processo na performance do material. Com os dados obtidos por meio deste estudo, as indústrias terão embasamento para refletirem à respeito das consequências da utilização do clínquer hidratado na fabricação do cimento e poderão trazer alternativas de estocagem de clínquer em momentos de necessidade.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Definição do cimento

O cimento é um pó fino com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob a ação de água. De acordo com a necessidade de cada obra, pode-se ganhar formas e volumes, sendo denominado de concreto, tornando-se uma pedra artificial. Devido à essas características, o concreto é o segundo material mais consumido pela humanidade, superado apenas pela água (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND - ABCP, 2018a).

A origem do cimento remonta há cerca de 4.500 anos, enquanto os imponentes monumentos do Egito antigo já utilizavam uma liga constituída por uma mistura de gesso calcinado. As grandes obras gregas e romanas, como o Panteão e o Coliseu, foram construídas com o uso de solos de origem vulcânica da ilha grega de Santorino ou das proximidades da cidade italiana de Pozzuoli, que possuíam propriedades de endurecimento sob a ação da água (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND - ABCP, 2018a).

Coube, portanto, ao Josef Aspdin descobrir e patentear o cimento “Portland”, em 1824. O produto recebeu esse nome porque quando endurecido se assemelha à uma famosa pedra de construção proveniente da ilha de Portland, na Inglaterra (SHREVE; BRINK JR., 1997).

No Brasil, os conhecimentos relativos ao cimento Portland foram introduzidos em 1888, pelo comendador Antônio Proost Rodovalho, que instalou uma fábrica em sua fazenda em Sorocaba, estado de São Paulo. Posteriormente, vários empreendimentos de fabricação de cimento foram desenvolvidos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND - ABCP, 2018a).

Segundo Shreve & Brink Jr. (1997), o cimento Portland é resultante da mistura de argila e calcário, ou materiais semelhantes, que reagem em fornos rotativos, dando origem ao clínquer. O cimento Portland tem esse nome para se distinguir do cimento natural, da pozolana ou de outros cimentos. Na fabricação do cimento Portland Comum, a moagem é feita sem a adição de outros materiais a não ser o gesso. Enquanto os outros tipos de cimento Portland são produzidos de acordo com os aditivos usados no momento da moagem.

A introdução de adições ao cimento visa a redução de custos, assim como conferem outras propriedades ao mesmo. Por exemplo, a escória torna o cimento mais resistente a ambientes agressivos e úmidos (COMPANHIA ENERGÉTICA DE MINAS GERAIS - CEMIG, 1985).

O cimento é composto, na sua maior parte, por óxido de cálcio (CaO) e de silício (SiO₂) provenientes do calcário e da argila, respectivamente. Contém também óxidos de alumínio (Al₂O₃) e de ferro (Fe₂O₃) (COLOMBO, 1983).

Dentre diversas aplicações do cimento Portland, o concreto se caracteriza por ser o mais importante material estrutural e de construção civil da atualidade. O concreto possui características únicas como moldagem em diferentes formas, espessuras, densidades e resistências para diferentes usos na indústria da construção (SOUZA et al., 2021).

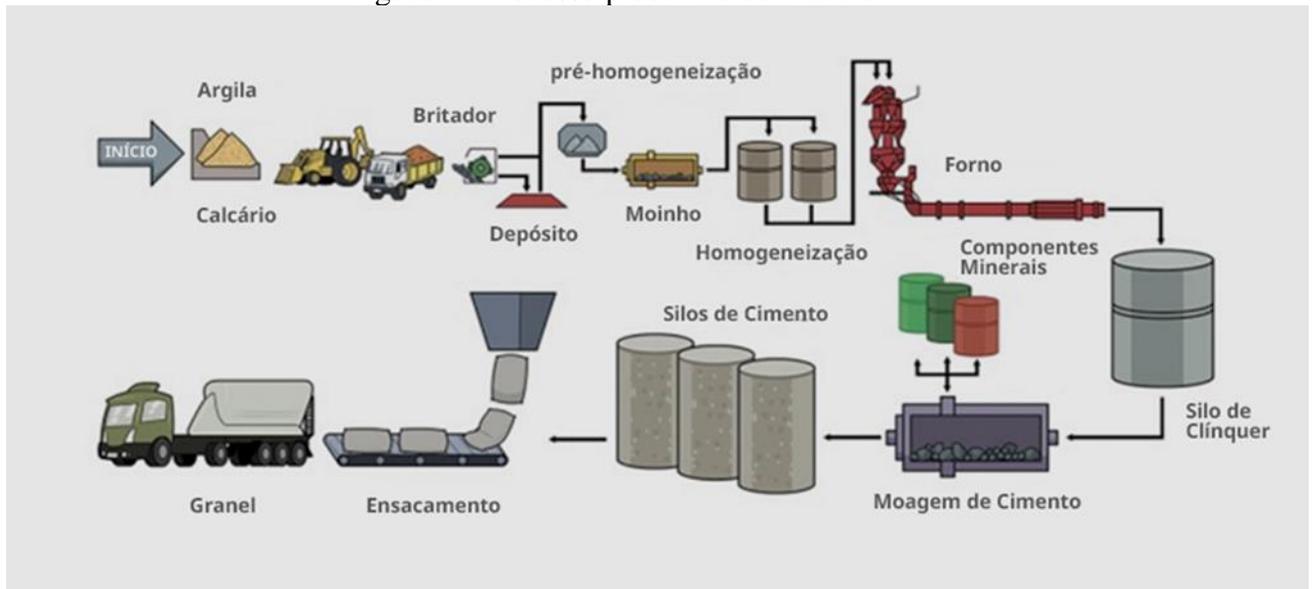
Entre as inúmeras finalidades deste material de engenharia, destacam-se o uso para prédios, pontes, monumentos históricos, além de estar presente na maioria das residências. Hennebique projetou e construiu a primeira ponte de concreto armado em Châtellerault, em 1899, e para demonstrar as vantagens e segurança desse novo sistema construtivo, ele projetou e construiu o primeiro edifício totalmente de concreto armado, com pilares, vigas e lajes, similar ao que hoje se pratica em todas as nações do mundo. Além disso, dado aos conhecimentos sobre projetos de estruturas, foi possível a construção de uma das sete maravilhas do mundo, o Cristo Redentor (HELENE; ANDRADE, 2010).

2.2. Processo de fabricação do cimento

A composição do cimento Portland varia devido às especificações do cimento e da mineralogia dos materiais disponíveis. Em geral é desejada uma mistura eutética que minimize o calor requerido para a clínquerização e o custo total da matéria prima, enquanto produz cimento de desempenho adequado (ALSOP; CHEN; TSENG, 2007).

As fases do processo produtivo do cimento abrangem um conjunto de controles e operações, que são responsáveis pelas transformações físicas e químicas, desde o estágio original (calcário, argilas e outras matérias-primas) até o estado final (cimento). Na Figura 1 são ilustradas cada uma dessas etapas.

Figura 1 - Processo produtivo do cimento.



Fonte: Mauá Cimento (2017).

2.2.1. Obtenção das matérias-primas

A indústria cimenteira necessita da exploração das matérias-primas e esse processo se inicia com o mapeamento geológico para reconhecimento da área, que consiste na locação de formações e feições geológicas, tais como falhas e dobras indicando também a posição das sondagens e cubagem da jazida. Posteriormente, visando um melhor aproveitamento econômico e estimada a vida útil da mina, faz-se um plano de lavra (TRINTA, 2019).

Tanto em condições de lavra subterrânea quanto a céu aberto, são utilizadas perfuratrizes e são empregadas técnicas tradicionais de desmonte da rocha por explosivos para posterior extração por máquinas pesadas, tais como retroescavadeiras e pás carregadeira. Após esta etapa, o minério é transportado à usina onde é feito o beneficiamento, que em alguns casos consiste de britagem primária, peneiramento, lavagem, separação e cominuição (britagem e/ou moagem) com o intuito de remover impurezas de forma a adequar a matéria-prima a ser processada na fábrica (TRINTA, 2019).

As matérias-primas para fabricação de cimento Portland são basicamente compostos minerais contendo os principais componentes do cimento: óxido de cálcio (CaO), óxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3). Estes minerais não são encontrados na natureza nas quantidades adequadas para obter a matéria-prima (farinha crua). Portanto, faz-se necessário dosar alta quantidade de óxido de cálcio, proveniente do calcário, e quantidades menores de outros materiais que contêm maiores quantidades de óxido de alumínio e sílica da argila. Alguns corretivos ainda podem ser usados, como o minério de ferro, bauxita ou areia (DUDA, 1985).

O calcário é encontrado abundantemente na natureza e é composto basicamente de carbonato de cálcio (CaCO_3). É parte fundamental para a formação das fases mineralógicas do clínquer, principalmente as alitas e belitas. Além disso, é empregado como recurso de preenchimento, uma vez que possui a capacidade de penetrar nos interstícios das demais partículas e agir como lubrificante, tornando o produto mais plástico e não prejudicando a atuação dos demais elementos. O calcário é também um material de diluição do cimento, utilizado para reduzir o teor de outros componentes de maior custo, como o clínquer, desde que não ultrapassando os limites de composição ou reduzindo a resistência mecânica à níveis inferiores ao que estabelece a norma ou especificação (ADU-AMANKWAH et al., 2018). Dada à sua característica de apresentar maior facilidade de moer, o calcário aumenta a permeabilidade ao ar obtida pelo método de Blaine do cimento, obtendo-o com maior volume (COIMBRA; LIBARDI; MORELLI, 2006).

Assim como o calcário, a argila é abundante na natureza e seu componente principal é formado por silicatos de alumínio hidratados. A composição química da mesma deve variar desde a argila pura para uma quantidade considerável de misturas químicas como hidróxido de ferro, sulfeto de ferro, areia, carbonato de cálcio, dentre outros. O principal agente de coloração em argilas é o hidróxido de ferro e, também, pode-se inferir que a matéria orgânica deve proporcionar cores diferentes à argila. A maior fonte de álcalis em cimentos é encontrada no componente argiloso do material cru (DUDA, 1985).

O armazenamento do calcário é feito em silos de elevada capacidade, onde ocorre a operação de *blendagem*, termo usual da indústria, derivado do inglês *blending*, que consiste em homogeneizar o material. A argila é armazenada em baias de pré-*blendagem*, ou seja, onde ocorre uma pré-homogeneização da mesma (SOUZA, 2014).

A partir da composição elementar, expressa na forma de óxidos, são derivados os módulos para controle de qualidade químico na dosagem de matérias-primas. Os módulos mais usados, juntamente com suas equações e funções para o processo de fabricação do cimento, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Módulos Químicos

Módulos	Equações	Função
Fator de saturação de cal	$FSC = \frac{100 \text{ CaO}}{2,8 \text{ SiO}_2 + 1,2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{ Fe}_2\text{O}_3}$	<ul style="list-style-type: none"> • Formação de C₃S (alita), atuando como fonte de resistência do cimento; • Liberação de calor de hidratação quando em contato com água; • Controle do consumo de combustíveis no processo de clínquerização;
Módulo de Sílica	$MS = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$	<ul style="list-style-type: none"> • Teor de fase líquida no processo de clínquerização (a fase líquida é responsável pela facilidade de queima da farinha para formação de clínquer, o que determina o consumo de combustíveis); • Controle da formação de colagens¹ (uma elevação anormal do MS pode dificultar a formação de colagens) no forno; • Formação de silicatos (C₂S e C₃S). • Consumo de energia elétrica na moagem da farinha (para trabalhar com maiores valores de MS, é necessário produzir uma farinha mais fina);
Módulo de Alumina	$MA = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	<ul style="list-style-type: none"> • Viscosidade da fase líquida no processo de clínquerização (quanto maior o MA, mais viscosa é a fase líquida, por isso, maior a necessidade de combustível); • Calor de hidratação do cimento devido a presença de C₃A; • Tempo de pega do cimento e resistências iniciais devido a presença de C₃A.

Fonte: Fujita (2019).

Há uma faixa adequada para cada módulo a fim de que a produção do cimento ocorra de maneira desejada. A Tabela 1 apresenta as funções de cada módulo químico no processo. Dessa forma, definem-se as metas de cada módulo buscando elevadas produtividades; poucas intervenções humanas; formação de fases mineralógicas reativas do clínquer para conferir resistência ao cimento; crescimento controlado de colagem¹ no interior do forno, uma vez que

¹ As colagens são massas de material ou de partículas de pó que se aderem à superfície interna do circuito, geralmente, nos ciclones do pré-calcinador ou o próprio forno. Uma quantidade de colagem mínima é requerida por proteger os refratários da abrasão durante o processo.

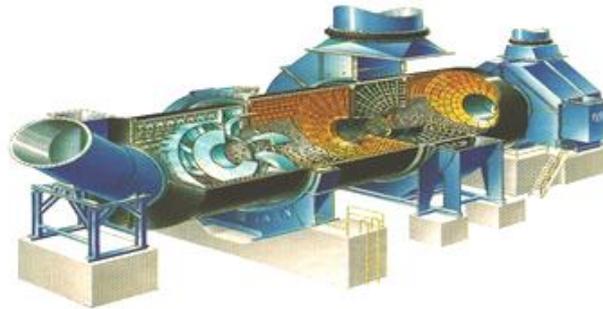
pode aderir progressivamente sobre o revestimento refratário e prejudicá-lo, sendo necessário a troca; entre outros (SOUZA, 2014).

Valores ótimos para FSC encontram-se no intervalo de 88 a 98, MS de 2,0 a 3,0 ficando mais frequentemente entre 2,4 a 2,7 e MA de 1,2 a 3,2, variando de maneira geral em intervalo mais restrito, entre 1,4 a 1,6 (KIHARA et al., 1990).

2.2.2. Moagem de cru

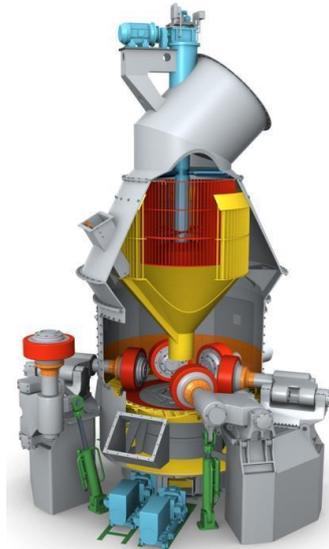
Após a homogeneização das matérias-primas, elas são dosadas nas proporções de, aproximadamente, 94% de calcário, 4% de argila e 2% de minério de ferro (ROCHA; LINS; SANTO, 2011) e então são direcionadas a um moinho, que pode ser de bolas ou vertical de rolos. O de bolas era muito usado nas plantas mais antigas, e o vertical de rolos tem sido mais usado nas plantas atuais. Os moinhos de bolas e vertical de rolos estão mostrados nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

Figura 2 - Moinho de bolas.



Fonte: Votorantim cimentos (2021).

Figura 3 - Moinho vertical de rolos.



Fonte: Gebr. Pfeiffer (2021).

A moagem pode ser efetuada em circuito aberto ou fechado. No primeiro circuito, o material que sai do moinho não retorna ao mesmo, portanto, o elevado consumo energético e sua pouca flexibilidade à variação de granulometria tornam este sistema pouco usado. Já no circuito fechado, um equipamento de separação estabelece dois fluxos de material, um de granulometria maior que retorna ao moinho e outro de granulometria mais fina que prossegue para as demais etapas de fabricação (COMPANHIA ENERGÉTICA DE MINAS GERAIS - CEMIG, 1985; SHREVE; BRINK JR., 1997)

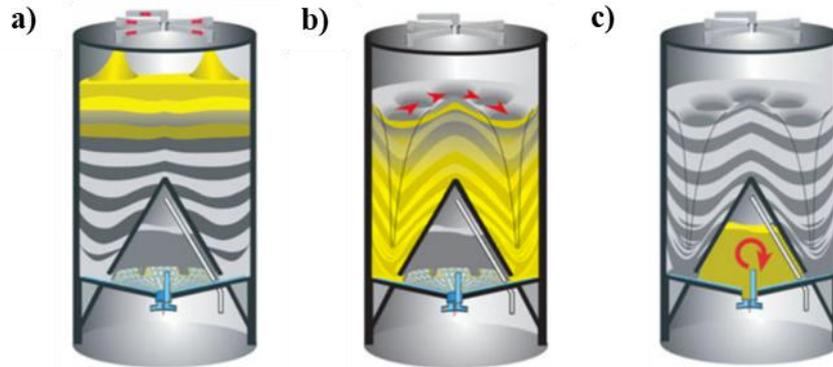
Além disto, o processo pode ser por via úmida ou seca. No caso de ser via úmida, durante a operação de moagem é adicionada água ao material, formando um cru em forma de pasta. Já por via seca, o cru se apresenta em forma de farinha (COMPANHIA ENERGÉTICA DE MINAS GERAIS - CEMIG, 1985; SHREVE; BRINK JR., 1997).

Após a moagem via seca, a qual é mais utilizada devido a economia de energia, a farinha crua é direcionada para os silos de homogeneização, que são responsáveis por reduzir as heterogeneidades dos materiais de partida. Essa operação é executada em silos verticais de grande porte e pode se dar devido à processos pneumáticos ou por gravidade (CLAUDIUS PETERS, 2013).

Esses silos são classificados em dois grandes grupos, os silos passivos e os ativos. Os primeiros baseiam sua ação homogeneizadora apenas na ação da gravidade, na formação de camadas do material e no próprio formato do silo. Os segundos baseiam sua ação na aeração, movimentando o material particulado e realizando a *blendagem*, além de realizarem os mesmos princípios que os silos passivos (CLAUDIUS PETERS, 2013).

Os silos ativos são mais eficientes e mais utilizados em cimenteiras do que os outros, pois apresentam três princípios de ação homogeneizadora. O primeiro é a alimentação multi-fluxo, onde o material é distribuído uniformemente no topo do silo, por meio de um distribuidor especial (Figura 4a). Dessa forma, finas camadas de diferentes concentrações do material cru são produzidas. O segundo é a mistura por gravidade no interior do silo, em que o material desce e as camadas vão se misturando ao longo do silo, devido à atuação da aeração especial no fundo (Figura 4b). O terceiro é a mistura pneumática, ou seja, os silos são equipados com câmaras de mistura compostas de setores que podem ser aerados separadamente (Figura 4c). Desta forma, cada setor pode ser aerado de forma a não somente fluidizar o material, como também promover uma mistura intensa e garantir uma extração sem grandes variações (CLAUDIUS PETERS, 2013).

Figura 4 - a) Alimentação multi-fluxo; b) Mistura por gravidade; c) Mistura pneumática



Fonte: Claudius Peters (2013).

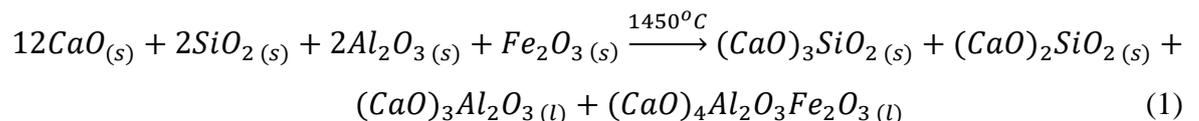
O cru já classificado e armazenado em silos é direcionado agora para a torre de ciclones, onde ocorre a secagem e se inicia o processo de calcinação (liberação de carbono em forma de CO_2). Em algumas indústrias, nessa mesma torre, utiliza-se uma unidade de pré-calcinação que consiste em um processo de aquecimento a uma temperatura de, aproximadamente, 900°C (SOUZA, 2014).

2.2.3. Clinquerização

No processo de clinquerização, a farinha produzida no moinho de cru passa por transformações químicas que levam à formação de um produto que se chama clínquer, principal componente do cimento.

Os combustíveis mais utilizados para obtenção da temperatura de clinquerização ($\sim 1450^\circ\text{C}$) são óleo combustível, coque de petróleo, carvão mineral ou vegetal. Dentre estes, os mais utilizados são o coque de petróleo e o carvão mineral (BASÍLIO, 1979). Outra forma alternativa para elevação da temperatura do forno é a queima de resíduos combustíveis provenientes de indústrias que geram materiais que possuem poder calorífico, caracterizados como resíduos em seus processos (SOUZA, 2014).

Segundo Duda (1985), há uma combinação de calcário e argila para formação dos principais componentes mineralógicos do clínquer conforme a Reação 1:



As transformações químicas das matérias-primas no clínquer estão apresentadas nos tópicos a seguir.

2.2.3.1. Evaporação da água livre

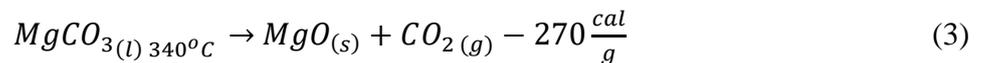
A evaporação da água livre ocorre em temperaturas abaixo de 100°C. Praticamente toda essa água das matérias primas é evaporada na moagem crua.



A umidade da farinha deve ser inferior a 1% na alimentação do forno. Esta água é eliminada quando a farinha é alimentada no primeiro estágio dos ciclones (INTERCEMENT, 2021a).

2.2.3.2. Decomposição do Carbonato de Magnésio

A decomposição da dolomita em MgO e CO₂ tem início em 340°C, porém, à medida que o teor de cálcio aumenta, também se eleva a temperatura de decomposição.



O MgO liberado vai dissolver-se na fase líquida, formada durante a queima e em parte formará soluções sólidas com as fases mais importantes do clínquer.

Na temperatura de clinquerização o MgO não se combina com os demais óxidos presentes, ficando livre na forma de Periclásio (INTERCEMENT, 2021a).

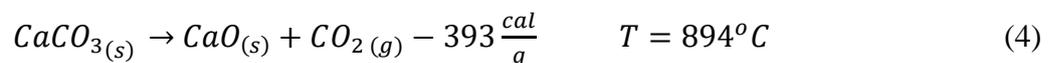
2.2.3.3. Desidroxilação das Argilas

As primeiras reações de formação do clínquer iniciam-se em 550°C, com desidroxilação da fração argilosa da farinha. A argila perde a água combinada, que oscila entre 5 e 7%, dando origem a silicatos de alumínio e ferro altamente reativos com o CaO, que será liberado pela decomposição do calcário (INTERCEMENT, 2021a).

A reação entre os óxidos liberados da argila e do calcário é lenta, à princípio, e os compostos formados contêm pouco CaO fixado. Com o aumento da temperatura, a velocidade da reação acelera e os compostos se enriquecem em CaO (INTERCEMENT, 2021a).

2.2.3.4. Decomposição do Carbonato de Cálcio

Esta reação tem início em temperaturas acima de 805°C, sendo 894°C a temperatura crítica de dissociação do carbonato de cálcio puro, à 1 atmosfera de pressão.



A reação de descarbonatação é uma das principais para obtenção de clínquer, devido ao grande consumo de energia necessária à sua realização e à influência sobre a velocidade de deslocamento de material no forno. Cerca de 90% da descarbonatação ocorre no pré-aquecedor, principalmente nos ciclones localizados na base dele, e no calcinador. Os 10% restantes ocorrem no interior do forno. É imprescindível que a descarbonatação esteja completa para que o material penetre na zona de queima (INTERCEMENT, 2021a).

2.2.3.5. Formação do C₂S (Belita)

A formação do C₂S tem início em temperatura de 900°C, em que a sílica livre e CaO já reagem lentamente. Na presença de ferro e alumínio esta reação é acelerada. Esta reação ocorre com maior velocidade e completamente a 1200°C (INTERCEMENT, 2021a).



A belita desempenha importante papel nas resistências mecânicas do cimento, sobretudo nas idades mais avançadas, uma vez que apresenta taxa de hidratação mais lenta. Constitui solução sólida de Ca₂SiO₄ com diversos elementos menores e, em média, representa de 10% a 20% do clínquer (KIHARA et al., 1990). Os cristais de belita aparecem no clínquer com as formas arredondadas e estão diretamente relacionadas às condições de resfriamento do processo industrial (BATTAGIN, 2011). As belitas arredondadas são as mais desejáveis, pois sendo mais reativas, contribuem para maior evolução da resistência do cimento. A distribuição da belita em zonas é decorrente de problemas de moagem ou homogeneização da farinha. Essas características devem ser evitadas, pois o excesso de zonas de belita está sempre associado à presença de zonas de cal livre, que contribuem para um menor teor de alita em relação ao projetado pelos módulos químicos, podendo levar a desenvolvimento diferenciado de resistência do cimento, além de problemas de estabilidade volumétrica da pasta de cimento (GREVEL et al., 2022; LAANAIYA; BOUIBES; ZAOUI, 2021).

2.2.3.6. Formação do C₃A e C₄AF (Aluminatos)

A fase intersticial, material que preenche os espaços entre os cristais de alita e belita, compreende o material que se funde durante o processo de clínquerização. Essa fase é formada por aluminatos e ferroaluminatos cálcicos, em solução sólida (BARBOSA; PORTELLA, 2019; MEI et al., 2021).

O C₃A (aluminato tricálcico) é responsável pela pega do cimento, já que é o componente mais reativo do clínquer. O C₄AF (ferroaluminato tetracálcico) tem importante papel na

resistência química do cimento, em especial ao ataque de sulfatos às estruturas de concreto. A fase intersticial ocorre em proporções que variam de 15% a 20% do clínquer (KIHARA et al., 1990).

A formação do C_4AF ocorre em faixas de temperaturas entre 1100°C e 1250°C , resultante de uma solução sólida entre as fases C_2F $(\text{CaO})_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ e C_2A $(\text{CaO})_2\text{Al}_2\text{O}_3$ e assume morfologia tabular. A sua simetria é ortorrômbica e não sofre mudanças estruturais severas mesmo quando aloja outros elementos, tais como Mg, Si, Ti, Mn e Cr (STEPHAN et al., 1999).

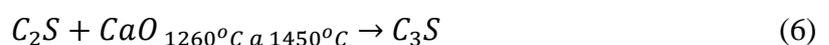
Para a formação do C_3A é necessária a formação de fases intermediárias, sendo a primeira delas o composto C_2AS (Genlenita), que inicia sua formação em 900°C e começa a decompor-se em 1100°C . O sal duplo $2C_2S.CaCO_3$ (Spurrita) também pode se formar conjuntamente e são os principais componentes das colagens encontradas internamente nos ciclones da base do pré-calcinador e início do forno. Por fim, o composto $C_{12}A_7$ (Maienita) é observado entre 900°C e 1100°C e se converte em C_3A acima de 1100°C (INTERCEMENT, 2021a).

Os teores de alumínio e de cálcio determinam a formação de C_3A que é um importante composto da fase líquida. Quando se aumenta a concentração de Al_2O_3 , a formação do C_3S é prejudicada, uma vez que a fase líquida fica mais viscosa, dificultando assim, a reação entre C_2S e CaO , para a formação de C_3S . Por isso, é muito importante que o teor de Al_2O_3 , seja controlado de forma a uma adequada produção de C_3A (SOUZA, 2014).

Em clínqueres com elevados teores de Al_2O_3 , há uma tendência de formação de $C_{12}A_7$. Isto é explicado quando há o deslocamento do C_3A à formação do composto $C_{12}A_7$. A formação da maienita é resultado do tipo de resfriamento do clínquer no forno. Pode-se observar que, para a formação da maienita, é necessário que o C_3A sofra processo de resfriamento e passe por outras fases intermediárias até chegar a formação de $C_{12}A_7$. A formação de maienita no clínquer pode ser evidenciada por meio de microscopia e a sua formação pode indicar que a fase líquida está muito viscosa, dificultando assim, o processo de granulação do clínquer (GOBBO, 2009).

2.2.3.7. Formação do C_3S (Alita)

Silicato tricálcico inicia sua formação entre 1200°C e 1300°C . A 1400°C os produtos de reação são C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF e o restante da Cal não combinada (INTERCEMENT, 2021a).



A alita é o principal constituinte do clínquer, compreendendo 40% a 70%, em massa. Tem importante papel no endurecimento e na resistência mecânica do cimento às primeiras

idades (de 1 a 28 dias). Apresenta-se sob a forma de solução sólida de Ca_3SiO_5 com proporções variadas de elementos menores (Al, Mg, Fe, Na, K, Ti, Mn, P e outros) (KIHARA et al., 1990).

A alita se mostra ao microscópio óptico como cristais hexagonais equidimensionais ou alongados, podendo predominar um ou outro tipo. A dimensão média dos cristais de alita é outra característica importante do clínquer. Essas características são decorrentes das condições no interior do forno e terão impacto no desempenho do produto final, o cimento. Assim, cristais com dimensões elevadas de alita ($>60\mu\text{m}$) são formados, geralmente, em condições enérgicas de queima e pouco reativos, enquanto cristais pouco desenvolvidos ($<20\mu\text{m}$) podem caracterizar clínqueres submetidos à condições insuficientes de queima, que podem resultar em clínqueres mal queimados, normalmente com elevados teores de cal livre residual. Cristais de alita com diâmetro médio entre $30\mu\text{m}$ e $40\mu\text{m}$ indicam condições normais de queima e são os mais desejáveis, pois são mais reativos (BATTAGIN, 2011). Os cristais de alita podem conter inclusões dos outros constituintes do clínquer (belita, periclásio, cal livre e fase intersticial).

2.2.3.8. Primeiro Resfriamento

A complementação das reações de clinquerização pode ser afetada pelo resfriamento sofrido pelo clínquer, já que quando este processo é lento, gera um cimento de baixa qualidade (INTERCEMENT, 2021a).

O primeiro resfriamento ocorre dentro do forno, após o clínquer passar pela zona de máxima temperatura, sendo que a ideal de descarga no resfriador é de 1200°C (INTERCEMENT, 2021a).

Nesta etapa pode ocorrer a decomposição do C_3S , ou a recristalização do C_2S , belita de baixa reatividade, segundo a Reação 7.



A fase líquida começa a solidificar-se no primeiro resfriamento (INTERCEMENT, 2021a).

2.2.3.9. Segundo Resfriamento

O segundo resfriamento ocorre abaixo de 1200°C , já no resfriador de clínquer. Caso esse processo seja lento, também irá provocar uma maior corrosão dos cristais de C_3S pela penetração desta fase nas bordas dos cristais, auxiliando a formação de C_2S secundário (INTERCEMENT, 2021a).

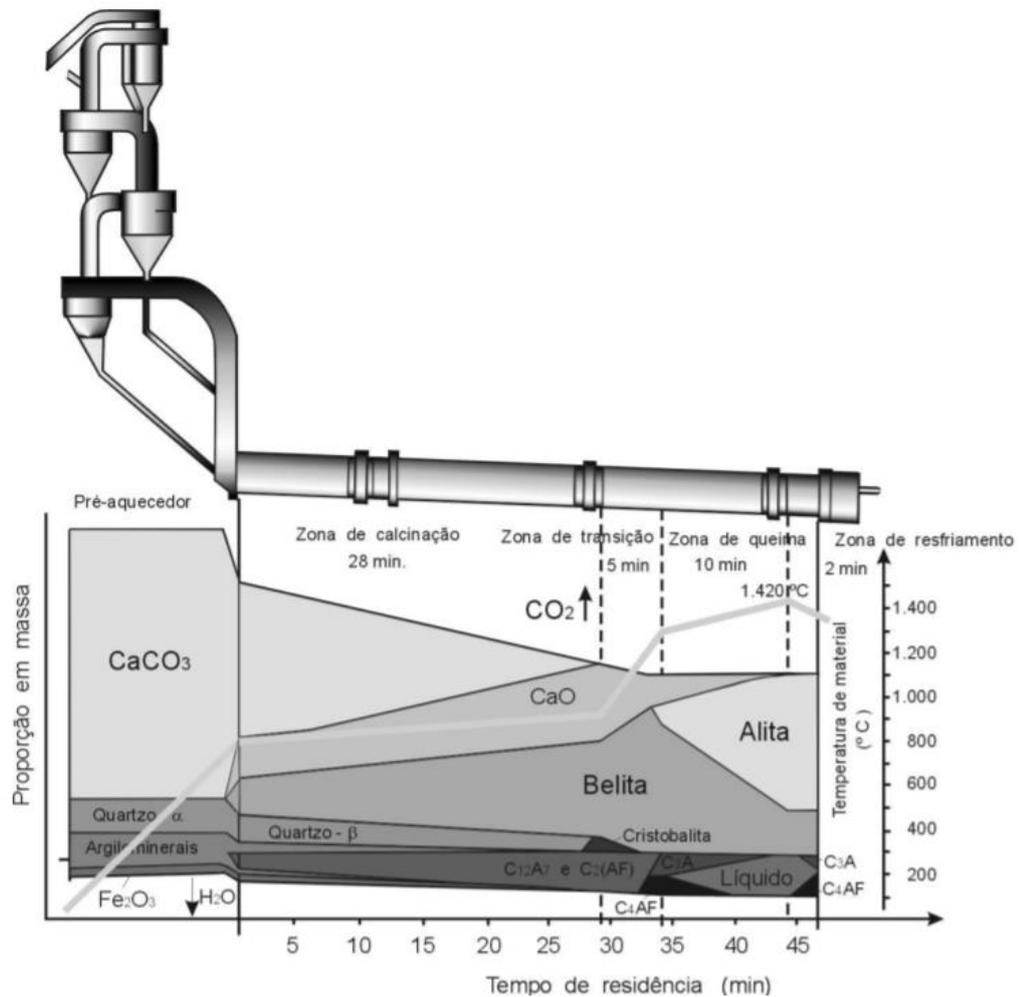
O magnésio não combinado terá sua cristalização nesta etapa. Quanto mais lento for o resfriamento, maior será o desenvolvimento dos cristais de periclásio, aglutinando-se em zonas (INTERCEMENT, 2021a).

Dependendo da forma, posicionamento da chama do maçarico do forno e das condições de resfriamento, pode-se obter diferentes proporções dessas fases. Portanto, um rápido resfriamento de clínquer corrobora para um maior percentual de C_3S , diminuição dos cristais de periclásio, menor conteúdo de Cal livre secundário, maior reatividade, menor expansão do cimento e um clínquer com maior facilidade em moer (INTERCEMENT, 2021a).

2.2.3.10. Desenvolvimento das fases do clínquer no forno rotativo

A Figura 5 apresenta um esquema do desenvolvimento dos compostos do clínquer nas cinco zonas principais de um forno. No eixo à esquerda são representadas as proporções em massa ideais das matérias-primas que compõem a farinha e no eixo à direita as proporções dos compostos formados durante o processo de clinquerização, bem como a temperatura de formação destes.

Figura 5 - Desenvolvimento dos compostos do clínquer nas cinco zonas principais de um forno.



Fonte: Gobbo (2009).

2.2.4. Moagem de cimento

No moinho de cimento, o clínquer obtido, juntamente com calcário, gesso escória ou pozolana, são submetidos a operações de cominuição para atingirem a granulometria adequada para o tipo de cimento que está sendo fabricado. Pois é necessário que as partículas tenham um diâmetro suficientemente pequeno para que facilite a ocorrência das reações químicas. Para a fabricação de cimento utilizava-se normalmente o moinho de bolas que consiste em um moinho giratório que possui duas câmaras dotadas de bolas de aço de tamanhos diferentes (SOUZA, 2014). Com o avanço das tecnologias, o uso de moinhos verticais para fabricação de cimento tem aumentado.

2.2.5. Ensacamento

Depois de produzido, o cimento é estocado em silos e posteriormente será ensacado e transportado. Os cimentos podem ser distribuídos em big bag, ensacados, ou a granel.

2.3. Tipos de cimentos produzidos no Brasil

Atualmente, o mercado nacional dispõe de 8 opções, que atendem aos mais variados tipos de obras. Na Tabela 2, são apresentadas as principais características de cada cimento produzido no Brasil.

Tabela 2 - Tipos de cimentos produzidos no Brasil.

Tipos de Cimento	Característica
Cimento Portland Comum CP-I (NBR 5.732)	Não possui nenhum tipo de aditivo, apenas o gesso, que tem a função de retardar o início de pega do cimento para possibilitar maior tempo na aplicação. Tem alto custo e menor resistência. Sua produção é direcionada para a indústria.
Cimento Portland Composto CP-II (NBR 11.578)	Possui a adição de outros materiais em sua mistura, que conferem um menor calor de hidratação. O CP-II é apresentado em três opções: <ul style="list-style-type: none"> • CP-II E – cimento Portland com adição de escória de alto-forno • CP-II Z – cimento Portland com adição de material pozolânico • CP-II F – cimento Portland com adição de material carbonático – fíler
Cimento Portland de Alto-forno CP-III (NBR 5.735)	Possui composição de 35% a 70% de escória de alto-forno. Apresenta maior impermeabilidade e durabilidade, além de baixo calor de hidratação, assim como alta resistência à expansão devido à reação álcali-agregado, além de ser resistente a sulfatos. É menos poroso e mais durável.
Cimento Portland Pozolânico CP-IV (NBR 5.736)	Possui composição de 15% a 50% de material pozolânico e por isso, proporciona estabilidade no uso com agregados reativos e em ambientes de ataque ácido, em especial de ataque por sulfatos. Possui baixo calor de hidratação, o que o torna bastante recomendável na concretagem de grandes volumes e sob temperaturas elevadas. É pouco poroso, sendo resistente à ação da água do mar e de esgotos.
Cimento Portland de Alta Resistência Inicial CP-V ARI (NBR 5.733)	Possui alta reatividade nas primeiras horas de aplicação, fazendo com que atinja resistências elevadas em um curto intervalo de tempo. Ao final dos 28 dias de cura, também atinge resistências maiores que os cimentos convencionais. É muito utilizado em obras industriais que exigem um tempo de desforma menor. É recomendado apenas para a fabricação de concretos.
Cimento Portland Resistente a Sulfatos RS (NBR 5.737)	Os materiais sulfatados estão presentes em redes de esgoto, ambientes industriais e água do mar. Sendo assim, seu uso é indicado para construções nesses ambientes.
Cimento Portland Branco (CPB) (NBR 12.989)	Recebe essa nomenclatura devido a sua coloração, a qual é conseguida por meio de matérias-primas com baixo teor de manganês e ferro e utilização do caulim no lugar da argila. Existem dois tipos de cimento branco: <ul style="list-style-type: none"> • Estrutural - indicado para fins arquitetônicos. • Não estrutural - indicado para rejunte de cerâmicas.
Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação (BC) (NBR 13.116)	Possui a propriedade de retardar o desprendimento de calor em peças de grande massa de concreto, evitando o aparecimento de fissuras de origem térmica, devido ao calor desenvolvido durante a hidratação do cimento.

Fonte: Associação Brasileira de Cimento Portland - ABCP, 2018.

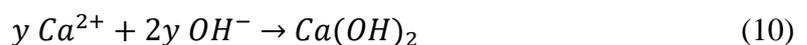
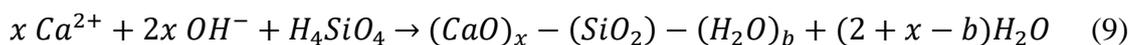
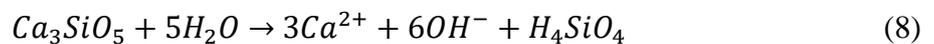
Portanto, verifica-se que o cimento é composto principalmente do clínquer e diferencia-se conforme a adição de outros materiais. Cada adição apresenta uma função, como: gesso, que aumenta o tempo de pega; escória, que aumenta a durabilidade na presença de sulfato, mas, quando em grandes quantidades, pode diminuir a resistência; argila pozolânica, que confere maior impermeabilidade ao concreto; e calcário, que, muitas vezes, é utilizado em maior quantidade para reduzir o custo do cimento. Essas diversas condições podem impactar nas características e propriedades de resistência, trabalhabilidade, durabilidade e impermeabilidade desses materiais cimentícios (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND - ABCP, 2018b).

A disponibilidade dos tipos de cimento depende, significativamente, da demanda de mercado e da região, devido à maior quantidade de matéria-prima de aditivo disponível (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND - ABCP, 2018b).

2.4. Hidróxido de cálcio (Portlandita)

A Portlandita representa 15% a 25% do volume de sólidos da pasta cimentícia. Sua morfologia é bem definida, formando cristais prismáticos, que aumentam de tamanho à medida que aparecem espaços livres, decorrentes do aumento da relação água/cimento. Esse composto apresenta característica alcalina, sendo, portanto, responsável pela passivação das armaduras, protegendo-as da corrosão (FU et al., 2018).

Silicato tricálcico (C_3S), o principal componente do cimento Portland comum, se hidrata em silicato de cálcio hidratado ($C-S-H$) e, em seguida, possivelmente em portlandita ($Ca(OH)_2$), conforme a Reação 8 (Dissolução do C_3S), 9 (Precipitação do C_x-S-H_y) e 10 (Precipitação do $Ca(OH)_2$), respectivamente (NICOLEAU; NONAT, 2016).



Sendo $x + y = 3$ e x a razão molar de cálcio para silício que é um parâmetro variável da composição $C-S-H$ que depende fortemente da concentração de hidróxido de cálcio na solução. b é a quantidade de moléculas de água em $C-S-H$, que também é uma variável próxima ao valor de 1,8 para $C-S-H$ com altas razões Ca/Si (ALLEN; THOMAS; JENNINGS, 2007; MULLER

et al., 2013). A hidratação do C_3S consiste em pelo menos duas dessas reações que são a dissolução do C_3S e a precipitação do C-S-H. Usando o exemplo de suspensões diluídas, é possível hidratar C_3S sob condições subsaturadas ou insuficientemente supersaturadas em relação à portlandita para levar à precipitação de portlandita. Nessas condições, a solução fica cada vez mais concentrada em íons cálcio e hidróxido. Se a supersaturação máxima com respeito à portlandita for excedida, esta precipita levando a uma nova situação cinética, resultando na dissolução de C_3S e precipitação de C-S-H e $Ca(OH)_2$ (NICOLEAU; NONAT, 2016). Em todos os casos, as equações químicas impõem a seguinte condição:

$$x + y + z = 3 \quad (11)$$

Sendo z o número de mols de cálcio em solução para 1 mol de C_3S . Allen et al. (2007) escolheram H_4SiO_4 como espécie de silicato para equilibrar as reações, mas estão cientes de que a solução consiste em uma mistura de H_4SiO_4 , $H_3SiO_4^-$ e $H_2SiO_4^{2-}$, para os quais a especiação depende do pH.

2.4.1. Estudos realizados sobre as consequências da hidratação do clínquer

Não foram encontrados trabalhos e estudos disponíveis na literatura que avaliaram as consequências da hidratação do clínquer antes da produção do cimento sobre a reatividade deste material. Neste trabalho, avaliou-se a influência do produto de hidratação, Portlandita, nas características do clínquer e do cimento composto por essa matéria-prima hidratada. Portanto, o grau de hidratação do clínquer, inicialmente, foi medido pela análise da Portlandita.

Os estudos propostos qualificam, normalmente, a hidratação do cimento Portland. Por exemplo, Chu et al. (2021) usaram três abordagens para determinar o grau de hidratação do cimento Portland: quantificação de portlandita, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e quantificação de água ligada. Os resultados indicaram que o método de quantificação de portlandita e a análise de imagem MEV são mais precisos do que a abordagem de quantificação de água ligada em termos de reprodução dos resultados experimentais. Isto demonstra que a quantificação de hidratos em um material cimentício é um método confiável para determinar o grau de hidratação.

Há estudos também que avaliaram os efeitos das suspensões de $Ca(OH)_2$ na performance de diferentes materiais à base de cimento. Villas-Bôas et al. (2017) avaliaram a influência da quantidade de CaO utilizada na preparação de suspensões de $Ca(OH)_2$ nas características mecânicas de compósitos de madeira-cimento. Esta pesquisa abarcou três traços de $Ca(OH)_2$ e

cinco granulometrias de partículas de *Pinus spp* oriundas de resíduos de madeira, por meio da realização de ensaios de compressão axial em corpos de prova cilíndricos. As relações água/cal para produção de Ca(OH)_2 foram 4,7, 6,25 e 7,8. As médias de resistências à compressão axial obtidas mostraram que os compósitos produzidos com a relação água/cal de 6,25 apresentou valores estatísticos mais altos quando comparados aos compósitos produzidos com outras relações de água/cal. Mas o estudo alerta para a quantidade ideal de CaO nos corpos de prova, valores muito altos de CaO podem agir negativamente na reação com o cimento, prejudicando seu desempenho e causando queda na resistência à compressão.

Nas indústrias, durante o processo de fabricação do cimento, os principais parâmetros avaliados para se estimar a qualidade do clínquer são a quantidade de alita e de CaO Livre. Acreditava-se, portanto, que o principal indicador de hidratação do clínquer seria o óxido de cálcio livre, que tenderia a subir à medida que o tempo fosse passando após o contato do material com a água. Neste trabalho foram propostos alguns testes e ensaios realizados com o objetivo de comprovar tal teoria, bem como identificar outros parâmetros que pudessem indicar a hidratação do material, como o teor de portlandita.

Além de ser um trabalho inovador, é um estudo importante para a indústria porque demonstra a partir de dados experimentais os efeitos da hidratação do clínquer antes da fabricação do cimento, afetando na reatividade das fases mineralógicas do clínquer (matéria-prima base), em seu tempo de pega e endurecimento, e conseqüentemente em sua resistência à compressão. O trabalho já foi aplicado em uma unidade cimenteira, o que trouxe resultados promissores para a avaliação e monitoramento das resistências iniciais dos cimentos produzidos com clínqueres hidratados.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

O clínquer utilizado foi fornecido por uma empresa cimenteira de grande porte localizada no estado de Minas Gerais (MG). Foi coletada uma amostra de aproximadamente 60kg de material bruto do processo (sem hidratação), conforme Figura 6.

Figura 6 - Amostras de clínquer bruto a serem britadas.



Fonte: Do autor (2021).

Foi utilizado também gesso mineral (gipsita), obtido por mineração, fornecido pela 3F INDÚSTRIA E TRANSPORTE DE GESSO. Em adição, utilizou-se areia normal brasileira, que é um componente de referência utilizado por todos os laboratórios nacionais que realizam ensaios físico-mecânicos de cimento Portland e deve atender às prescrições da NBR 7214 (ABNT, 2015). Foram empregadas as seguintes frações granulométricas: grossa (#16), média grossa (#30), média fina (#50) e fina (#100) conforme procedimento de moldagem de corpo de prova previstos na norma NBR 7215 (ABNT, 2019). Por fim, a água utilizada foi proveniente do abastecimento, coletada da rede da empresa e destilada em equipamento específico do laboratório.

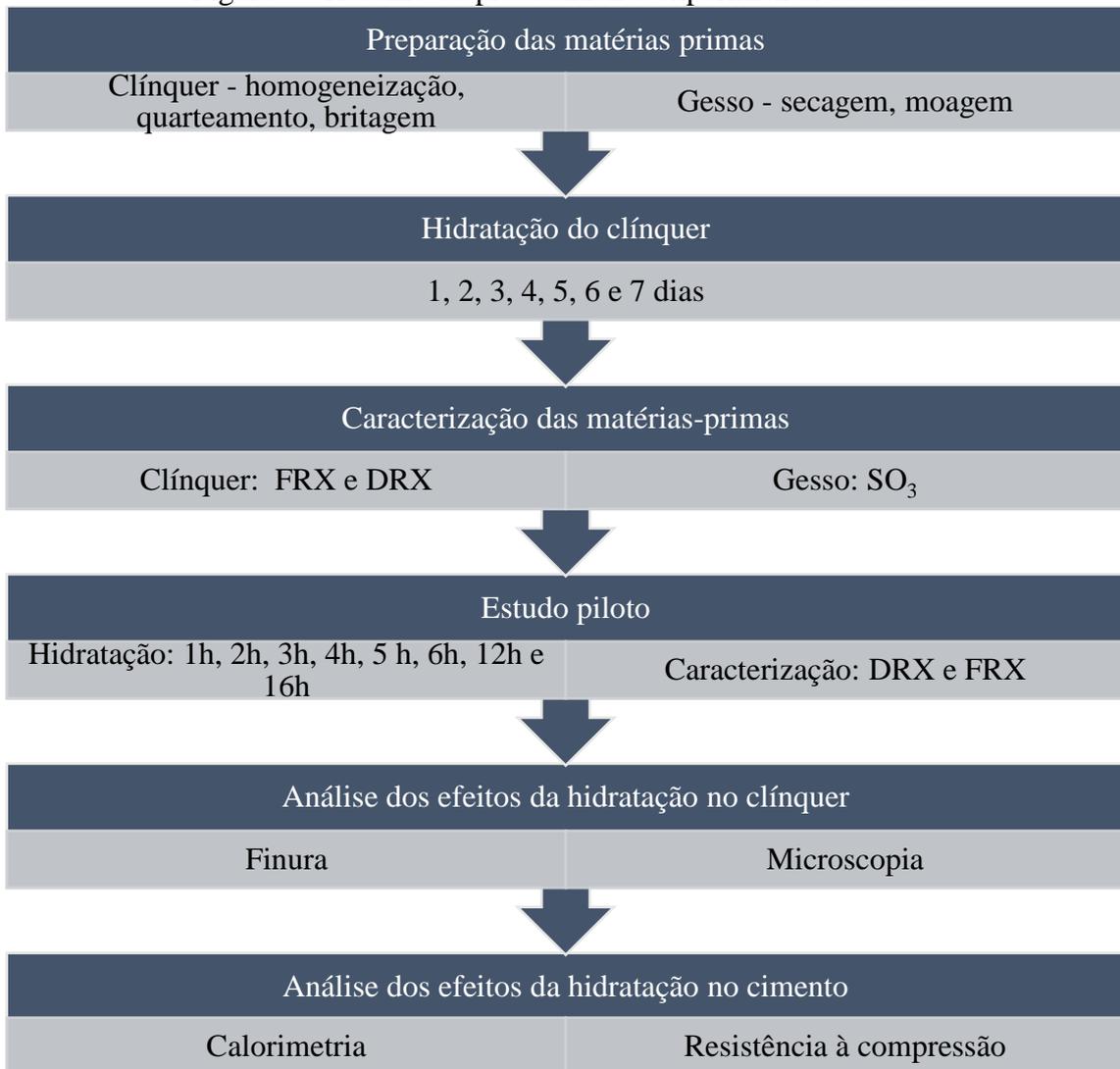
3.2. Métodos

Todos os procedimentos do estudo foram realizados dentro das instalações do laboratório da fábrica de cimento, cujo clínquer foi avaliado.

A metodologia definida para este estudo foi dividida em seis etapas. Inicialmente, as matérias primas foram preparadas e posteriormente as amostras de clínquer foram hidratadas para análise após os tempos de 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 dias. Em seguida, as amostras de clínquer bruto e hidratadas foram caracterizadas no DRX e FRX. A partir desta análise, foi identificada a necessidade de avaliar o comportamento da hidratação em horas durante 1 dia, uma vez que

houve um salto nos resultados da Portlandita e o intuito foi avaliar o efeito desse parâmetro no clínquer gradualmente. Essa etapa foi chamada de estudo piloto, na qual novamente amostras de clínquer hidratadas, agora para análise em horas, foram caracterizadas em DRX e FRX. Na sequência, foram escolhidos os tempos de hidratação que obtiveram resultados de Portlandita mais espaçados e seguiu-se como referência os estudos iniciais já realizados na fábrica sobre este tema. Os efeitos da hidratação nas amostras de clínquer escolhidas foram então avaliados por meio da análise de finura e microscopia óptica, e posteriormente, usando o gesso mineral e as amostras de clínquer estabelecidas, foram produzidos os cimentos que seguiram para ensaios de calorimetria e ensaios de resistência à compressão. A Figura 7 resume o procedimento adotado.

Figura 7 - Resumo do procedimento experimental adotado.

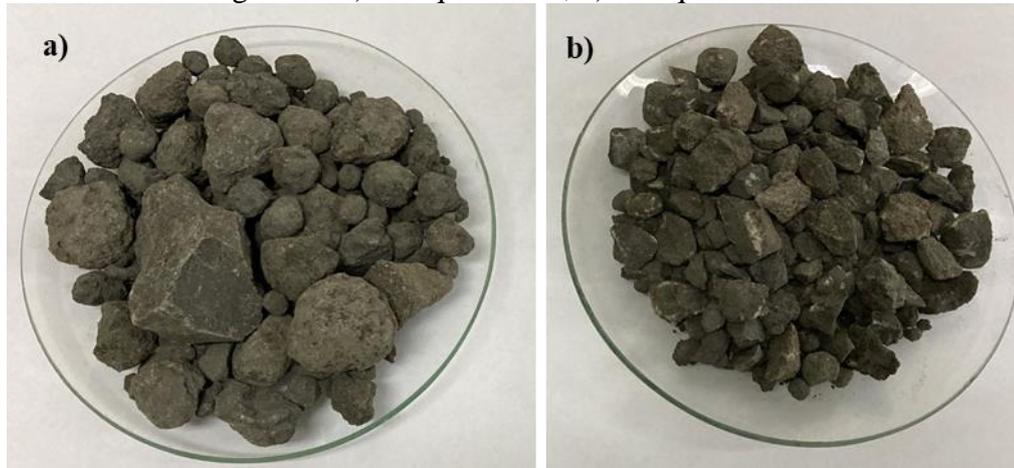


Fonte: Do autor (2021).

3.2.1. Preparação das matérias primas

A amostra de 60kg de clínquer (Figura 8a) foi homogeneizada, quarteada e britada (Figura 8b) no equipamento conhecido como britador (Figura 9) para redução da granulometria. A amostra britada foi dividida em sacos individuais, de 4,5 kg cada, para contemplar todos os tempos de hidratação estudados neste trabalho. Um desses sacos foi destinado às análises do clínquer bruto e os demais para hidratação.

Figura 8 - a) Clínquer bruto; b) Clínquer britado



Fonte: Do autor (2021).

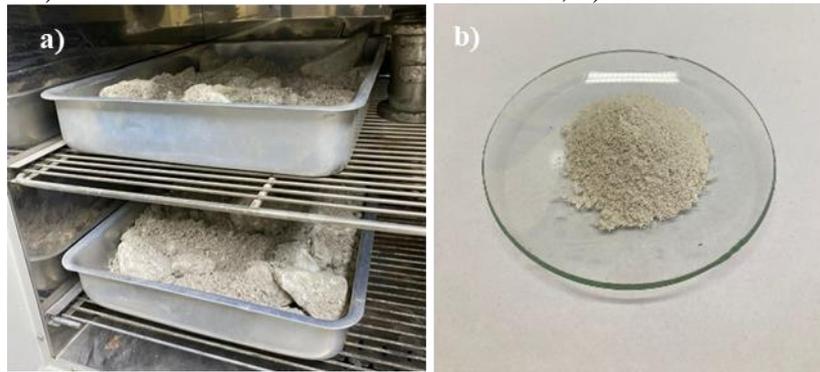
Figura 9 - Britador de mandíbulas utilizado para redução de granulometria.



Fonte: Do autor (2021).

Para a preparação do gesso, foi utilizada uma amostra de aproximadamente 50kg, que foi seca em estufa na temperatura de 50°C por 12h (Figura 10a). Posteriormente, uma amostra de 50g foi moída no moinho de panelas Herzog por 10s, resultando em um material fino (Figura 10b), que foi destinado para a quantificação de SO_3 . O restante desse material foi destinado ao moinho de bolas (mesmas condições de moagem do clínquer, conforme item 3.2.5) para os procedimentos listados no item 3.2.6.

Figura 10 - a) Gesso mineral bruto secando na estufa; b) Gesso mineral seco moído.



Fonte: Do autor (2021).

3.2.2. Hidratação do clínquer

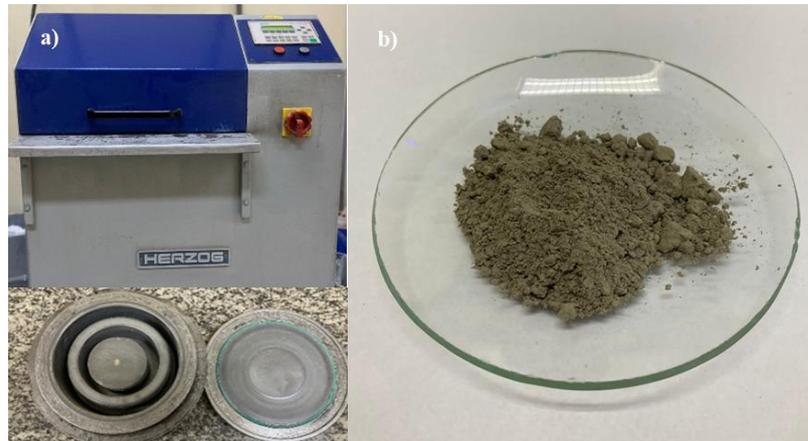
Foi determinado inicialmente que a avaliação do impacto da hidratação do clínquer se daria nas idades de 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 dias, sempre comparando os resultados obtidos com o dia zero, ou seja, o clínquer bruto sem hidratação. O período de tempo foi baseado em estudos prévios realizados na empresa de cimento.

Nesse contexto, as amostras foram hidratadas no dia zero, considerando uma proporção de 9 partes de clínquer para cada 1 parte de água, ou seja, para cada amostra de 4,5 kg, foram usadas 500 gramas de água da torneira, totalizando 5 kg. Essa quantidade de água foi definida baseada no aspecto visual da amostra, uma vez que o objetivo era simular uma hidratação causada por intempéries na estocagem do material. Foram realizados testes visuais com mais e menos água, e a quantidade usada nesse estudo foi a que mais se assemelhou ao aspecto encontrado quando o clínquer é coletado hidratado na estocagem fora de silos.

3.2.3. Caracterização dos materiais

Para caracterização do clínquer bruto, foi realizada uma amostragem retirando do saco no qual este estava armazenado uma porção de aproximadamente 300g, da qual foi encaminhada uma fração de 100g para moagem no moinho de panelas Herzog (Figura 11a) por 100 segundos, resultando em um material fino, conforme Figura 11b. Esse procedimento foi realizado em triplicata.

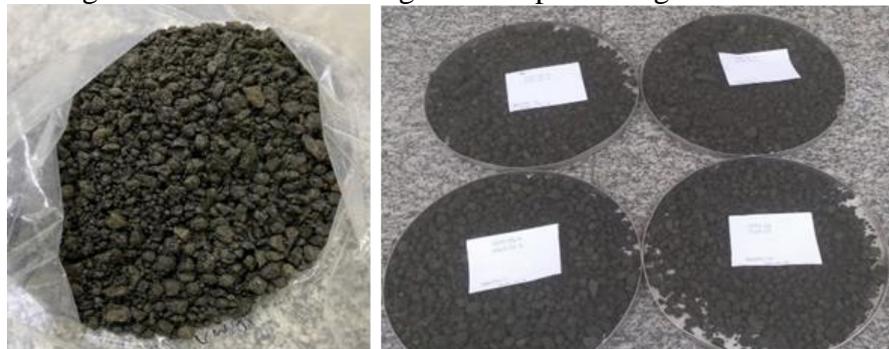
Figura 11 - a) Moinho de panelas Herzog; b) Amostra de clínquer após moagem no moinho de panelas.



Fonte: Do autor (2021).

Para caracterização das amostras de clínquer hidratadas, dividiu-se o material, que foi depositado em bandejas metálicas para secagem em estufa com temperatura de 100°C por 12h (Figura 12). A partir disso, as amostras hidratadas seguiram o mesmo procedimento de amostragem e moagem do material bruto, no moinho de panelas.

Figura 12 - Amostra homogeneizada para secagem em estufa.



Fonte: Do autor (2021).

a) Caracterização química qualitativa e semiquantitativa

A composição de cada amostra de clínquer em pó foi obtida por meio da técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX), objetivando encontrar elementos químicos presentes em cada amostra que resultariam em propriedades diferentes nas argamassas obtidas. Os resultados foram obtidos em termos da composição em óxidos. O ensaio foi realizado em triplicata para cada tempo de hidratação em equipamento Malvern Panalytical modelo Zetium (Figura 13) com pastilhas fundidas com tetraborato de lítio, segundo o que determina a NBR 14656 (ABNT, 2001).

Figura 13 - Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X.



Fonte: Do autor (2021).

b) Arranjo atômico

A determinação das fases cristalinas presentes nas amostras de clínquer foi realizada também em triplicata para cada idade empregando-se a técnica de Difração de Raios-X (DRX) em um difratômetro Bruker modelo D8 ENDEAVOR (Figura 14). Para essa análise foi necessária a confecção de pastilhas prensadas, seguindo procedimento interno da empresa e a NBR 14656 (ABNT, 2001), que determina que as amostras sejam novamente moídas em um moinho, modelo Herzog automático, por 20s e prensadas em uma prensa automática, em uma pressão de 100kN. O ensaio prosseguiu com radiação $\text{CuK}\alpha$, nas condições de tensão de aceleração de 40kV e corrente de 25mA, com modo contínuo de varredura variando 2θ de 8 a 65° com velocidade de $0,10^\circ/\text{s}$.

Figura 14 - Difratômetro de Raios-X.



Fonte: Do autor (2021).

c) Teor de SO_3 do gesso

O anidrido sulfúrico é importante na química do cimento, pois ele é utilizado como adição ao clínquer (via teor de gesso) visando controlar o tempo de endurecimento ou a pega do material. A quantificação de teor de anidrido sulfúrico no gesso mineral foi realizada em equipamento LECO S-144 DR, que é capaz de calcular o teor de SO_3 a partir da combustão de aproximadamente 0,12g da amostra moída e leitura por infravermelho (Figura 15).

Figura 15 - Equipamento e amostra para análise de SO_3 .



Fonte: Do autor (2021).

3.2.4. Estudo piloto

A partir da caracterização realizada na etapa 3.2.3 deste estudo, percebeu-se a necessidade de realizar uma análise mais detalhada durante um dia de hidratação, uma vez que foi identificado um salto relevante no parâmetro portlandita (parâmetro lido através do DRX), saindo de 0,46% para 1,71% nas primeiras 24 horas de hidratação. Tornou-se necessário então incluir tempos de hidratação em períodos menores (1 hora, 2 horas, 3 horas, 4 horas, 5 horas, 6 horas, 12 horas, 16 horas), a fim de se determinar quais amostras deveriam ser testadas nos demais ensaios. Para tanto, primeiramente, preparou-se as amostras de clínquer seguindo o item 3.2.1 e, posteriormente, misturou-se clínquer e água conforme descrito no item 3.2.2.

Após o determinado período de hidratação, cada fração seguiu para secagem, em estufa, à 100°C durante 12h. Feito isso, cada lote seguiu o procedimento interno da empresa de caracterização em DRX e FRX, conforme a etapa 3.2.3.

Após os resultados obtidos, avaliou-se os tempos de hidratação tanto em horas quanto em dias, baseando no efeito do tempo de hidratação nas fases mineralógicas do clínquer e foram escolhidos os tempos de hidratação com resultados mais espaçados e seguindo como referência

o histórico previamente conhecido na fábrica. Selecionou-se, por este estudo, a partir dos dados já obtidos em dias, os tempos de 0h, 3h, 6h, 12h, 16h, 1 dia, 3 dias e 7 dias.

3.2.5. Análise dos efeitos da hidratação no clínquer

a) Análise de finura

Para verificar o impacto do processo de moagem do clínquer no moinho de bolas, ilustrado na Figura 16, 4kg de cada amostra, as quais foram selecionadas pela etapa de hidratação do clínquer e pelo estudo piloto, foram submetidas à esta moagem com rotação de 90rpm, por 50min. Os parâmetros de rotação e tempo de moagem seguiram o procedimento interno da empresa.

Figura 16 - Moinho de bolas.



Fonte: Do autor (2021).

Após a moagem, o material foi submetido à medição de finura em permeabilidade ao ar de Blaine e retido em peneira #325, Figuras 17a e b respectivamente.

Para ensaio de permeabilidade ao ar de Blaine, segundo NBR 16372 (ABNT, 2015a), foram usadas 120g de cada clínquer individualmente, selecionou-se a curva referente ao material, verteu-se o mesmo no tubo do equipamento, compactou-se levemente, verificou-se o nivelamento do material e iniciou-se a leitura automaticamente. O equipamento avalia a finura de acordo com a dificuldade do ar em atravessar a amostra e então retorna o resultado como média de duas leituras.

Para a análise de finura por retido na peneira #325, colocou-se 10g de cada clínquer sob a peneira em um peneirador aerodinâmico por 5min, capaz de sugar o material passante. Após finalização do ensaio, o material retido foi pesado e calculado o percentual em relação à massa inicial.

Figura 17 - a) finura em permeabilidade ao ar de Blaine; b) retido em peneira #325.



Fonte: Do autor (2021).

Após estas análises, o restante das amostras do clínquer moídas no moinho de bolas seguiram para os procedimentos listados no item 3.2.6.

b) Análise microscópica do clínquer

A verificação da reatividade do clínquer foi analisada em termos da morfologia das principais fases mineralógicas, observada por meio da análise microscópica óptica. O método utilizado para a leitura microscópica das amostras seguiu procedimento interno da empresa, no qual determina-se a confecção de pastilhas com fragmentos de clínquer passantes na peneira com abertura de 2,36mm e retidos na peneira de 0,060mm (Figura 18) e embutidos em resina epóxi conforme Figura 19a. Para conferir uma topografia plana, cada pastilha foi lixada em lixa d'água de #220, #320, #400 e #600; e finalmente polidas em feltro, empregando alumina (Figura 19b). Foi realizado um ataque com uma solução Nital 1% para revelar as Alitas de cada amostra de clínquer. Em seguida, as amostras foram observadas em microscópio óptico OLIMPUS modelo BX51 (Figura 19c), com lentes de ampliação de 500X. Para este procedimento, foram escolhidos os clínqueres com tempo de hidratação de 0h, 1 dia, 2 dias, 3 dias e 7 dias, para conseguir obter uma boa avaliação visual da perda de reatividade da fase alita, a qual perde a coloração azulada ao longo do período de hidratação.

Figura 18 - Fragmentos de clínquer passantes na peneira de 2,36mm e retidos na peneira de 0,060mm.



Fonte: Do autor (2021).

Figura 19 - a) Pastilha de resina epóxi com clínquer embutido; b) Lixadeira; c) Microscópio Óptico.



Fonte: Do autor (2021).

3.2.6. Análise dos efeitos da hidratação no cimento

As amostras de clínquer e de gesso já moídos no moinho de bolas (90rpm, 50min) foram utilizados nas etapas seguintes.

Para os ensaios de calor de hidratação e resistência à compressão foram produzidos cimentos em laboratório a partir de cada clínquer com diferentes tempos de hidratação, que foram determinados pela etapa de hidratação e pelo estudo piloto. Para isso, foram misturados 92% de clínquer para 8% de gesso mineral moídos e homogeneizados em sacos plásticos, obtendo cimentos Portland de alta resistência inicial (CPV ARI).

a) Análise do calor de hidratação liberado pela pasta de cimento via calorimetria

Para esta análise, foram utilizados 200g de cada cimento produzido e 96g de água, obedecendo a relação de 0,48 água/cimento. Após a mistura manual por 30s e automática em mixer por 70s (Figura 20a), o material foi despejado em recipiente adequado (Figura 20b),

colocado no canal de leitura do equipamento e iniciada a medição. Foi utilizado o calorímetro modelo Grace (Figura 20c) com tempo de medição de 24 horas para cada material testado.

Figura 20 - a) Mixer; b) Pasta cimentícia obtida; c) Calorímetro.



Fonte: Do autor (2021).

Os índices de inibição foram calculados de acordo com a equação de Hostrand et al. (1984) apresentada na Equação 12. Esse índice é usado para avaliar a hidratação do clínquer sobre a perda de reatividade do cimento, baseando-se no aumento do tempo para endurecimento do mesmo.

$$I = 100 \times t^2 \frac{t^2 \times T^2}{t^2} - \frac{T^2 \times S^2}{T^2} - \frac{S^2}{S^2} \quad (12)$$

$$S'^2 = \frac{\Delta T^2}{\Delta t^2} \quad (13)$$

$$S^2 = \frac{\Delta T^2}{\Delta t^2} \quad (14)$$

Em que:

t^2 : tempo para se atingir a temperatura máxima de hidratação da mistura água-cimento;

t'^2 : tempo para se atingir a temperatura máxima de hidratação da mistura água-cimento-clínquer hidratado;

T^2 : temperatura máxima atingida pela mistura cimento-água;

T'^2 : temperatura máxima atingida pela mistura cimento-clínquer hidratado;

S^2 : variação máxima de temperatura por hora para mistura cimento-água;

S'^2 : variação máxima de temperatura por hora para mistura cimento- clínquer hidratado.

b) Confeção e resistência à compressão dos corpos de prova

A moldagem dos corpos de prova dos clínqueres, os quais foram selecionados a partir da etapa de hidratação e do estudo piloto, seguiram os procedimentos da NBR 7215 (ABNT,

2019). Para cada amostra, foram moldados 3 (três) corpos de prova cilíndricos com dimensões $\varnothing 50$ mm x 100 mm. O processo de obtenção da argamassa foi realizado mecanicamente em argamassadeira, modelo AG-5 da marca Metal Cairo Ltda, conforme previsto na norma citada. Foram misturadas 624 g de cada cimento com 1872 g de areia e 300 g de água para cada massa, de acordo com a norma.

A moldagem foi manual, preenchendo a cavidade do molde em 4 camadas e realizando 30 golpes manuais entre elas para compactação, ainda de acordo com a norma supracitada.

Logo após 24h de sua moldagem os corpos de prova foram desmoldados, em câmara úmida à $23 \pm 2^\circ\text{C}$ (Figura 21), seguindo condições definidas na NBR 9479 (ABNT, 2006). Os ensaios de resistência à compressão foram realizados após o período de cura de 1 dia, conforme norma NBR 7215 (ABNT, 2019), que determina a avaliação de resistência à compressão em 1 dia para cimentos do tipo CPVARI.

Figura 21 - Câmara úmida (NBR 9479 de 2006).



Fonte: Do autor (2021).

Para realização do mesmo, foi utilizado o equipamento de ensaios mecânicos (Figura 22) da marca Forney com célula de carga de 113,4 toneladas, com controle automático de velocidade de aplicação de carga de $(0,25 \pm 0,05)\text{MPa}\cdot\text{s}^{-1}$ e em temperatura ambiente, seguindo NBR 7215 (ABNT, 2019). Os resultados apresentados foram expressos em Megapascal (MPa).

Figura 22 - Prensa de rompimentos de corpos de prova.



Fonte: Do autor (2021).

3.3. Análise Estatística

As resistências à compressão avaliadas foram submetidas à análise de variância, utilizando o programa de análise estatística Sisvar®, adotando o delineamento inteiramente casualizado (DIC). Os resultados foram avaliados por teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos materiais brutos

a) Análise química por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

A composição química média do clínquer bruto (sem hidratação) obtida por FRX esta apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química do clínquer bruto.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO Livre	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
20,55	4,73	2,75	66,21	2,57	1,26	0,41	1,19	2,14	65,26	10,03	7,90	8,35

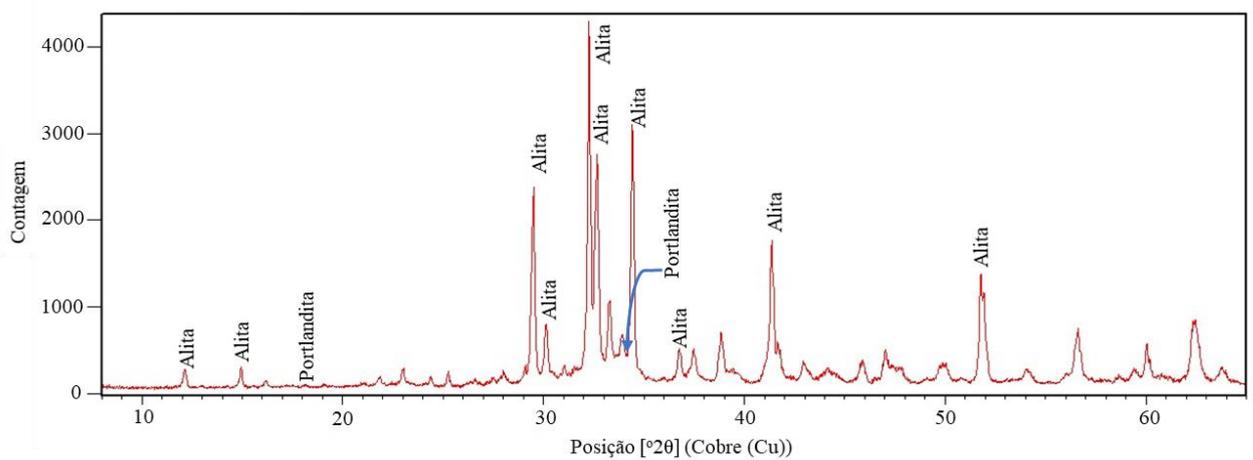
Fonte: Do autor (2021).

A análise química do clínquer bruto mostra que o óxido presente em maior quantidade é o CaO. Isso ocorre, pois, o calcário predominante na matéria-prima fornece CaCO₃ que se decompõe em CaO durante o processo. Além disto, é importante o alto teor de CaO porque esse óxido é o componente majoritário das fases mineralógicas mais abundantes no clínquer (alita, belita e aluminatos). Em seguida, verifica-se o elevado teor do óxido de sílica, originário principalmente da argila. O óxido de sílica também é formador das principais fases mineralógicas (alita e belita). Por fim, ressalta-se a presença dos óxidos de alumínio e ferro em menor quantidade, mas que constituem as fases aluminatos (YOUNG; YANG, 2019). Em resumo, os resultados encontrados são típicos de um clínquer normal da fábrica (INTERCEMENT, 2021a).

b) Análise das fases por Difração de Raios-X

O difratograma obtido para o clínquer bruto é apresentado na Figura 23, sinalizando os picos característicos das principais fases encontradas no material que são alvos deste estudo, alita e portlandita.

Figura 23 - Difratoograma do clínquer bruto.



Fonte: Do autor (2021).

A composição mineralógica média do clínquer bruto obtida automaticamente por *software* especializado a partir do difratograma é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição mineralógica do clínquer bruto.

Alita	Belita	Aluminato Total	Ferro Aluminato	CaO	Portlandita	CaO Livre	Periclásio
69,76	8,69	7,10	7,81	1,80	0,46	2,14	2,29

Fonte: Do autor (2021).

A análise do material bruto identificou as fases já aguardadas baseando-se nos resultados de FRX, tais como fases silicatos, aluminatos e periclásio. Além disso, ressalta-se a presença da fase portlandita no clínquer inicial, devido à hidratação superficial do mesmo durante a manipulação dos materiais e contato com a umidade atmosférica (hidratação) e CO₂ (carbonatação), apesar dos cuidados tomados durante seu transporte na planta (BORDY et al., 2017; GIROTTO, 2018). Similarmente a análise anterior, os resultados encontrados são típicos de um clínquer normal da fábrica.

c) Teor de SO₃ do gesso

O teor médio de anidrido sulfúrico bruto obtido foi de 40,86% sendo o desvio de 0,13. Moreira e Rego (2020) caracterizaram também um gesso mineral nacional em seu trabalho e encontraram SO₃ médio de 37,3%, valor próximo ao encontrado nesse trabalho. O teor médio de SO₃ encontrado no material estudado está coerente com o acompanhado pelo controle de qualidade da empresa (média 2021= 41,41%) e atende ao limite mínimo requerido internamente (mínimo 40%) (INTERCEMENT, 2021a).

4.2. Hidratação do clínquer, estudo piloto e caracterização dos materiais hidratados

A hidratação do clínquer foi caracterizada após 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 dias, por meio de DRX e FRX. Já no estudo piloto foram testados períodos menores de hidratação, após 0h (Bruto), 1h, 2h, 3h, 4h, 5h, 6h, 12h, 16h, por meio das mesmas análises. Foram avaliados os teores de alita, portlandita e CaO livre obtidos por DRX e C₃S (fase pura da alita) por FRX. Os resultados resumidos obtidos por DRX estão dispostos na Tabela 5.

Os difratogramas dos clínqueres com diferentes tempos de hidratação que são apresentados Tabela 5, estão no Apêndice A deste trabalho. A tabela contendo as análises de FRX destes mesmos clínqueres estão no Apêndice B.

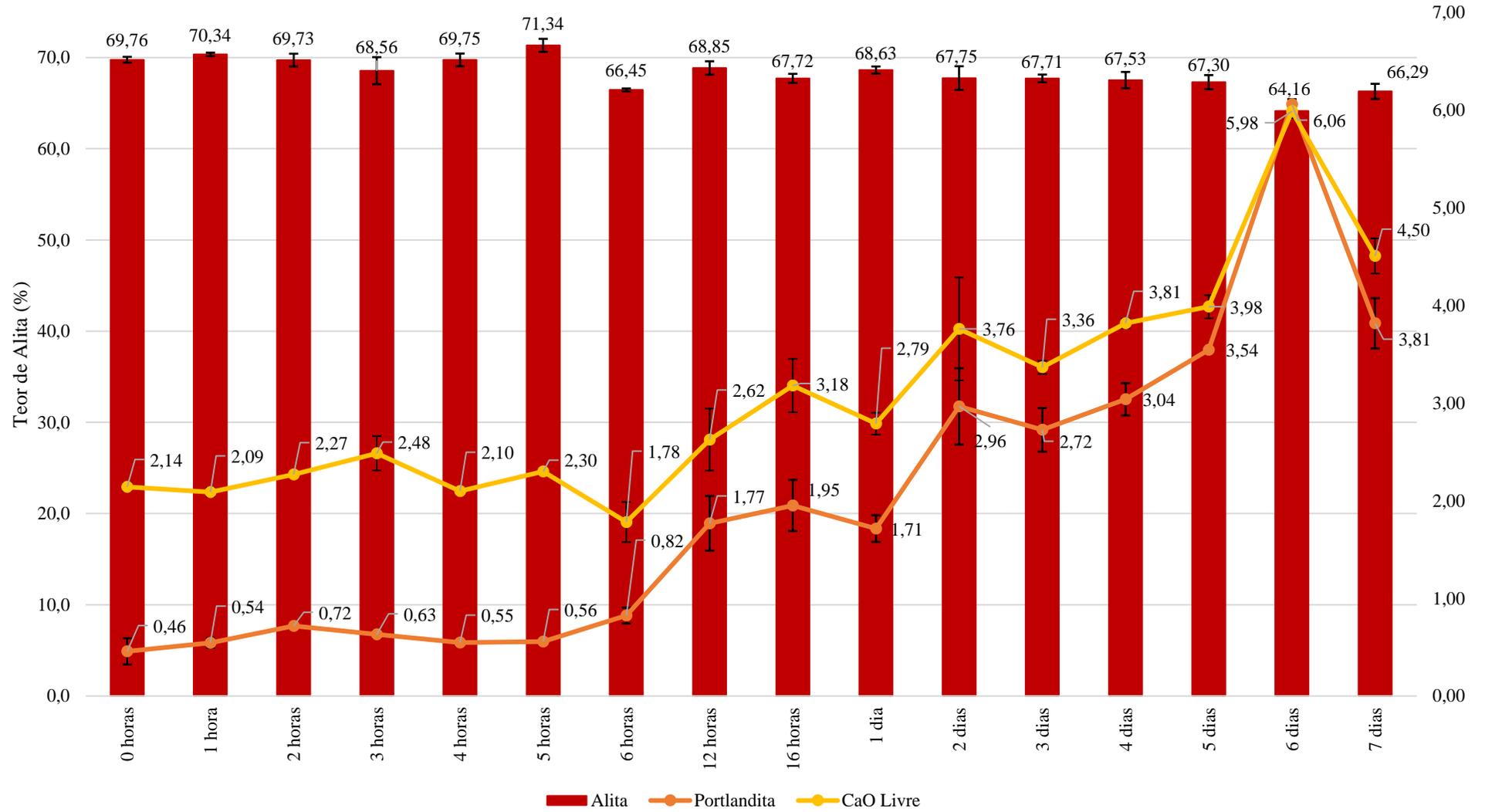
Tabela 5 - Composição mineralógica resumida dos clínqueres avaliados pela etapa de hidratação.

Tempo de hidratação	Alita	Portlandita	CaO Livre
0 horas	69,76	0,46	2,14
1 hora	70,34	0,54	2,09
2 horas	69,73	0,72	2,27
3 horas	68,56	0,63	2,48
4 horas	69,75	0,55	2,10
5 horas	71,34	0,56	2,30
6 horas	66,45	0,82	1,78
12 horas	68,85	1,77	2,62
16 horas	67,72	1,95	3,18
1 dia	68,63	1,71	2,79
2 dias	67,75	2,96	3,76
3 dias	67,71	2,72	3,36
4 dias	67,53	3,04	3,81
5 dias	67,30	3,54	3,98
6 dias	64,16	6,06	5,98
7 dias	66,29	3,81	4,50

Fonte: Do autor (2021).

O gráfico exibido na Figura 24 ilustra os resultados da Tabela 5, visando fazer uma análise comparativa entre todos materiais produzidos.

Figura 24 – Análise gráfica dos clínques avaliados pela etapa de hidratação.



Fonte: Do autor (2021).

A partir dos resultados é possível observar que o teor de alita total variou pouco e gradualmente ao longo dos tempos de hidratação, saindo de 69,76% em 0h e atingindo o valor de 66,29% em 7 dias após a hidratação do clínquer. Já o C_3S analisado no clínquer não hidratado apresentou porcentagem de 65,26% e após 7 dias esse valor caiu para 58,22% (Apêndice B). Essa diferença entre C_3S e alita decorre da quantificação das impurezas associadas à fase alita em clínqueres industriais, sendo o percentual de óxidos substitutos de até 4% (MOTA et al., 2020). Os substituintes são, normalmente, Na^+ , K^+ , Mg^{+2} e Fe^{+3} para Ca^{+2} , e de Al^{+3} , P^{+5} e S^{+6} para Si^{+4} . Dessa forma, o silicato tricálcico puro contém 73,7% de CaO e 26,3% de SiO_2 (GOBBO, 2009).

Entretanto, a quantidade das fases CaO Livre e Portlandita alteraram durante os ensaios, principalmente após 12 horas, em que houve um salto de Portlandita, mais que dobrando seu valor de 6h para 12h. Além disso, observa-se que a Portlandita se assemelha ao perfil gráfico de CaO Livre, uma vez que se caracteriza por ser produto de hidratação do clínquer e devido à essa hidratação, a porcentagem de CaO aumenta com o aumento da Portlandita.

Observa-se, em exceção, o sexto dia de hidratação, em que houve um salto na portlandita e na CaO Livre, além do baixo teor de alita. Embora a homogeneização das amostras tenha sido eficaz para os outros tempos de hidratação, esse resultado pode ser explicado pela dificuldade de se manter grãos de clínquer de mesma granulometria em todos os sacos onde foram realizadas as hidratações. Dessa forma, grãos menores e até mesmo o pó gerado na britagem vão reagir mais rápido com a água utilizada para hidratar, afetando mais significativamente aquela amostra.

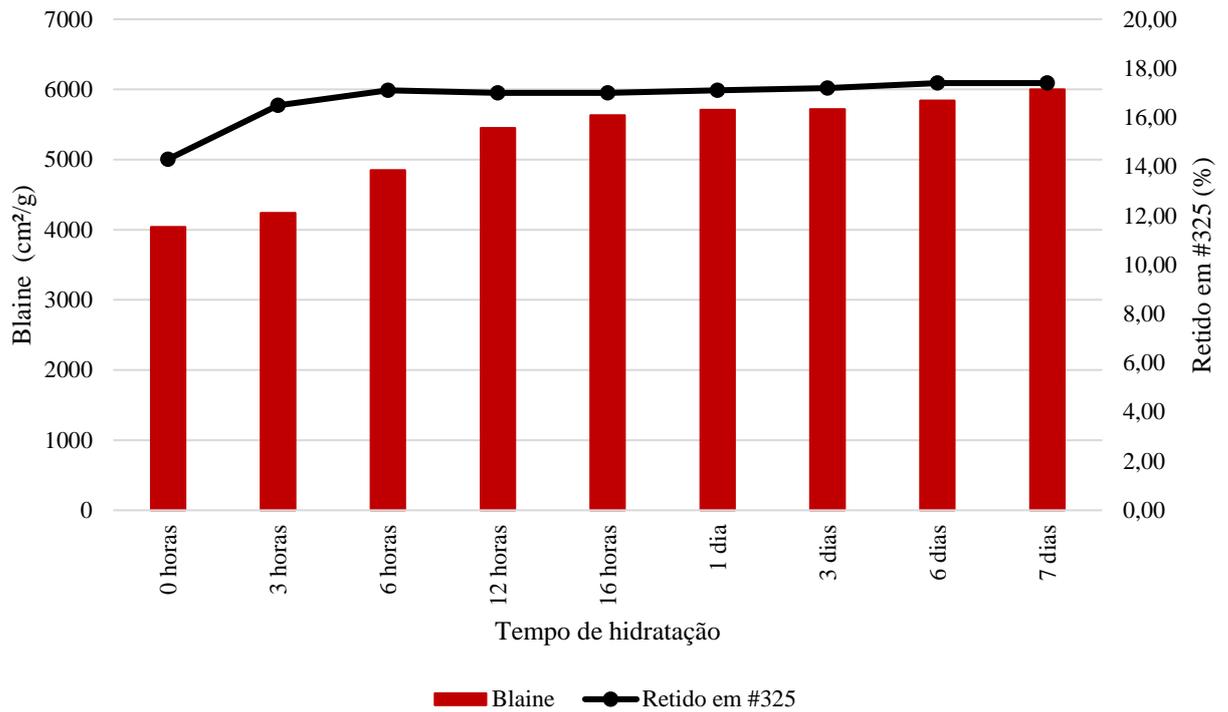
Desta forma, a partir destes estudos, foram escolhidos os tempos de hidratação do clínquer de 0h, 3h, 6h, 12h, 16h, 1d, 3d e 7d para seguir o procedimento de análise dos efeitos da hidratação no clínquer e no cimento. Esta escolha foi feita para se obter resultados mais espaçados e com maior diferença nos teores de Portlandita, o que seguiu também o histórico de resultados prévios da fábrica, a partir de pesquisas semelhantes a essa.

4.3. Análise dos efeitos da hidratação no clínquer

a) Análise de finura

Os resultados de finura obtidos para os clínqueres escolhidos pela hidratação e pelo estudo piloto estão apresentados na Figura 25.

Figura 25 - Resultado das análises de finura do clínquer.

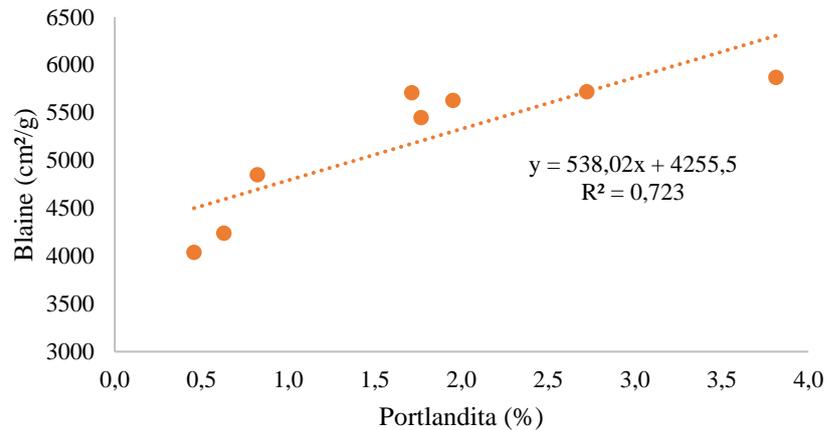


Fonte: Do autor (2021).

De acordo com a Figura 25, percebe-se que a medida que o tempo de hidratação aumenta, o Blaine tende a acompanhar a elevação, enquanto o retido tende a subir, mas a se manter estável após um período. Isso ocorre pelo aumento da fase Portlandita, caracterizada por ser uma cal hidratada (VILLAS-BÔAS et al., 2017), que torna o clínquer mais fácil de moer atuando como um “lubrificante” durante a moagem, semelhante ao calcário (ADU-AMANKWAH et al., 2018). Por ser um material extremamente fino, o efeito físico da Portlandita se deve ao preenchimento dos poros (efeito fíler) e concentra-se nas frações mais finas do cimento (SOUZA, 2014).

Os resultados de Blaine foram relacionados com o teor de portlandita dos clínqueres e estão exibidos na Figura 26.

Figura 26 - Correlação entre Blaine e % de Portlandita.



Fonte: Do autor (2021).

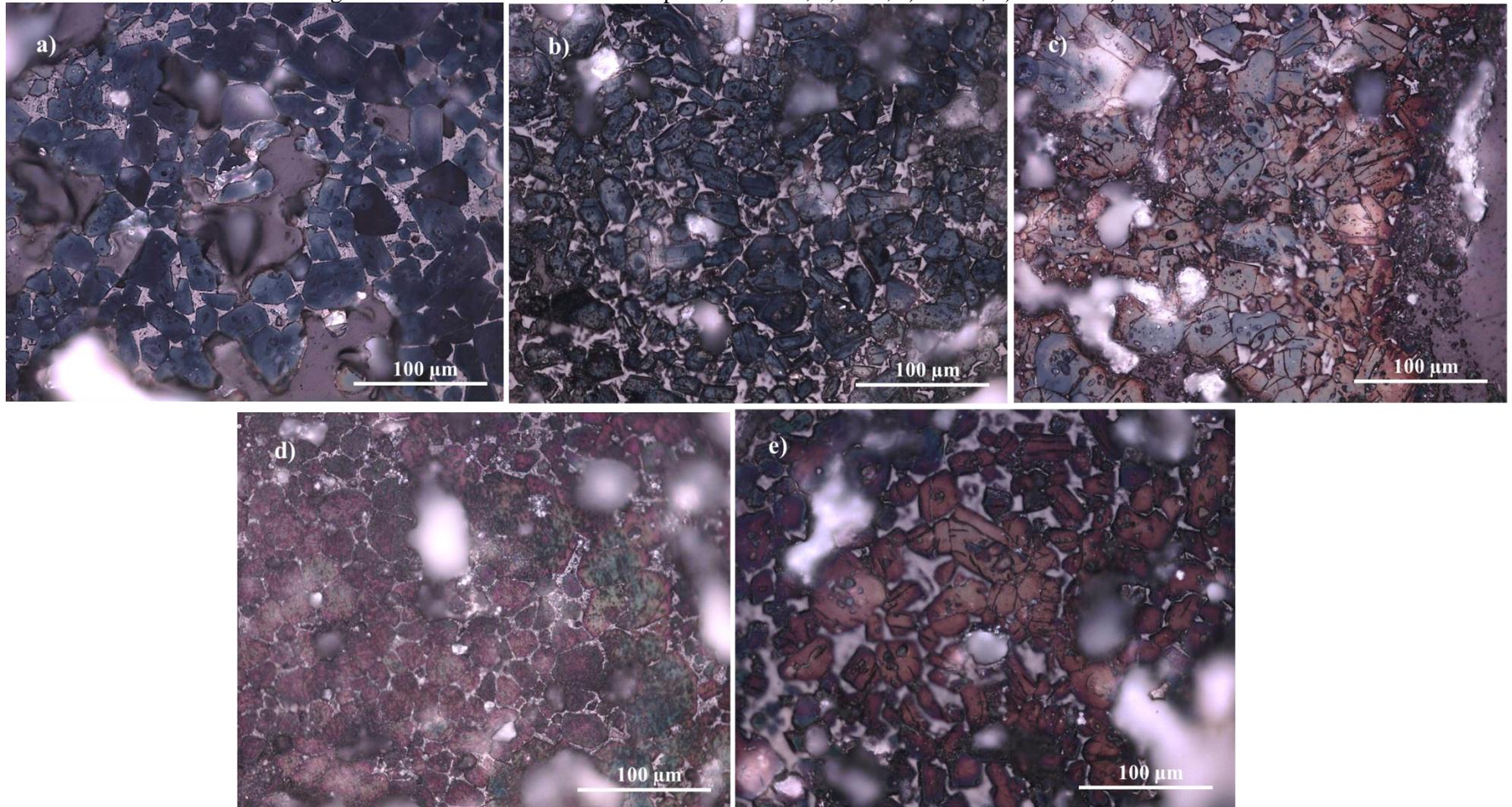
Baseado na Figura 26 é possível inferir que a medida que o teor de portlandita sobe no clínquer, mais fino o material se torna para a mesma condição de moagem. Entretanto, durante o processo de fabricação do cimento é uma análise equivocada pois não está avaliando o material como um todo. A presença da portlandita, que por ser mais fina, preenche os poros entre os demais grãos do material, reduzindo a passagem de ar na permeabilidade, aumentando o Blaine (SOUZA, 2014). Nesse caso, a análise via retido na peneira de #325 mostra-se mais coerente, uma vez que é capaz de eliminar a fração mais fina.

Portanto, orienta-se que durante a fabricação do cimento, em caso do uso de clínqueres hidratados, é necessário controlar a qualidade do produto pelo parâmetro do retido na peneira #325, pois a medição por Blaine traz um resultado incoerente com relação à atuação no processo de moagem.

b) Análise microscópica do clínquer

As imagens geradas para microscopia óptica dos clínqueres estão apresentadas nas Figuras 27. Ressalta-se que são apresentados apenas imagens para os clínqueres de 0 horas, 1, 2, 3 e 7 dias de hidratação, pois foram as amostras com mudanças mais significativas.

Figura 27 - Resultados das microscopias a) 0 horas; b) 1 dia; c) 2 dias; d) 3 dias e e) 7 dias.



Fonte: Do autor (2021).

Os cristais de alita podem ser reconhecidos como cristais angulares nas cores marrons, azuis, vermelhos, verdes ou amarelos. Possíveis explicações para as diferentes cores dos cristais de alita são diferenças na orientação cristalográfica, na composição química, no estado estrutural (monoclínico ou triclínico) ou uma combinação desses fatores (CAMPBELL, 1986; COSTA, 2020). Além disso, diferentes soluções usadas no ataque químico da microscopia podem levar à variações na coloração das fases. No caso do ataque com nital, usado nesse trabalho, faz com que os cristais de alita no clínquer se tornem azuis e os cristais de belita marrons quando vistos em luz refletida no microscópio (HARRISSON, 2011).

Na Figura 27a, que retrata o clínquer bruto, é possível observar um clínquer de boa qualidade uma vez que os cristais de alita estão bem formados, com apropriada reatividade indicada pela coloração azulada. Os cristais de alita no clínquer bruto apresentaram dimensão média em $12,42\mu\text{m}$ indicando um tempo de clinquerização curto resultando em uma atividade hidráulica excelente (GOBBO, 2003). De acordo com Maki et al. (1985), o tamanho dos cristais da alita depende da taxa de queima e da taxa de cristalização. A queima rápida por uma chama curta produz um clínquer com pequenos cristais de alita por contato direto do CaO e C_2S .

A temperatura de queima durante o processo de fabricação pode ser considerada ideal devido à formação de cristais de alitas equidimensionais (SOUZA, 2014). Além disso, observa-se que estes se apresentam em formas e dimensões comumente observadas em clínqueres industriais, variando de hexagonais a xenomórficos (MARIANI et al., 2019).

A partir do segundo dia de hidratação, observa-se alitas empilhadas, ou seja, aglomerados de cristais de alita formando uma massa, o que pode causar perda de atividade hidráulica no cimento em todas as idades de cura. É possível perceber também que a medida que o tempo de hidratação aumenta, os cristais de alita foram perdendo reatividade, tornando-se mais amarronzados (INTERCEMENT, 2021b). Observa-se, principalmente na Figura 27e referente aos 7 dias de hidratação que cristais de alita perderam a qualidade, pois exibem certo grau de decomposição, bordas um pouco arredondadas (irregulares) e corroídas (SILVA, 2007).

O tamanho médio do cristal para as demais idades foi de $12,91\mu\text{m}$ para 1 dia, $21,01\mu\text{m}$ para 2 dias, $14,63\mu\text{m}$ para 3 dias e $52,05\mu\text{m}$ para o sétimo dia de hidratação do clínquer. Isso corrobora com a assertiva acima, em que o tamanho do cristal foi aumentando durante o tempo de hidratação e perdendo sua forma hexagonal, tornando um aglomerado de cristais. Dessa forma, verifica-se que as intempéries que agem sobre o clínquer quando está armazenado fora de silos afetam a sua reatividade e conseqüentemente a performance do cimento.

A alita é a fase de maior contribuição para as propriedades da pasta de cimento endurecido. Embora outras fases, como os aluminatos, também tenham um papel importante

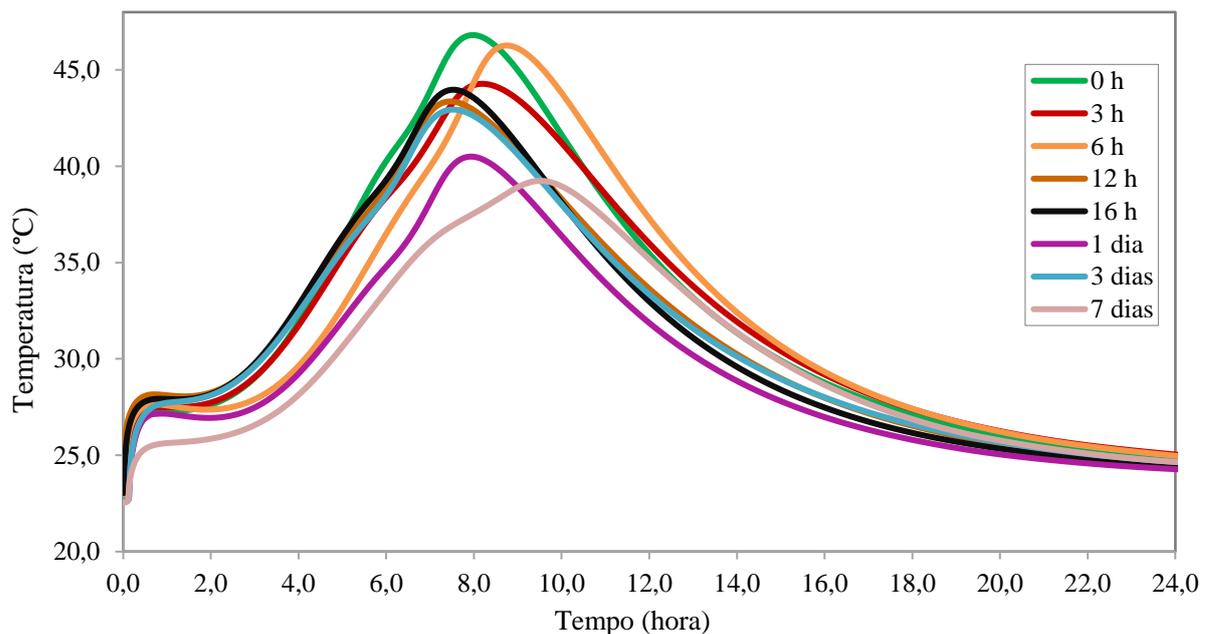
no desenvolvimento das propriedades da pasta de cimento endurecido, como resistência e durabilidade, a hidratação simultânea de várias fases no cimento dificulta a interpretação dos resultados experimentais e torna os estudos quantitativos difíceis para o cimento como um todo (BISHNOI; SCRIVENER, 2009). O conhecimento do comportamento da hidratação de uma fase pura e a interação das fases forma a base para o entendimento e interpretação das reações que ocorrem quando o cimento Portland é hidratado sob variadas condições (RAMACHANDRAN; BEAUDOIN, 2000).

4.4. Análise dos efeitos da hidratação no cimento

a) Análise do calor de hidratação liberado pela pasta de cimento via calorimetria

A curva da calorimetria é apresentada na Figura 28, trazendo a temperatura medida nas amostras de clínquer não hidratado e hidratados em função do tempo.

Figura 28 - Resultados do ensaio de calorimetria.



Fonte: Do autor (2021).

É possível observar que as curvas de evolução de calor mudam para tempos maiores, sugerindo que os processos de pega e de evolução das reações de hidratação são retardados pela hidratação precoce do clínquer. Deste modo, é possível notar que quanto mais longo o período de hidratação prévia, maior é o tempo em que se alcança a máxima liberação de calor, mostrando que o material foi realmente perdendo reatividade ao longo do teste, sendo estes tempos e temperaturas nas amostras extremas indicados a seguir (MENEGON; JUNIOR, 2018).

- Bruto: tempo de 7h98 min e temperatura 46,81°C;
- 7 dias de hidratação: tempo de 9h52min e temperatura 39,24°C

Segundo Battagin (2011), grande parte do calor liberado durante a hidratação é atribuída à alita (C₃S) e ao C₃A, uma vez que são componentes expressivos do cimento que apresentam maior calor de hidratação individualmente. Assim, cimentos com altos teores de C₃S e C₃A potencialmente apresentarão alta temperatura de hidratação, como é o caso do cimento de alta resistência inicial (CP V-ARI). Portanto, o fenômeno observado de aumento do tempo para se atingir a máxima temperatura pode ser explicado pois no primeiro contato com a água, durante a hidratação em laboratório, o clínquer já teve suas reações iniciadas, restando menor quantidade de fases anidras para reagir na pasta no momento do ensaio de calorimetria, retardando a hidratação.

A Tabela 6 apresenta os índices de inibição utilizados para avaliar a hidratação do clínquer sobre a perda de reatividade do cimento

Tabela 6 - Índices de inibição para os diferentes tempos de hidratação do clínquer.

Tempo de hidratação	T. Máx. (°C)	Tempo (h)	Índice Calculado
3h	44,28	8,20	0,04
6h	46,27	8,75	0,03
12h	43,36	7,47	0,05
16h	43,97	7,53	0,04
1 dia	40,50	7,93	0,08
3 dias	42,94	7,53	0,06
7 dias	39,24	9,52	0,08

Fonte: Do autor (2021).

Observa-se que os clínqueres que sofreram o processo de hidratação por menores tempos apresentaram os menores índices de inibição. A partir de 16h de hidratação, o índice já começa a se elevar, passa de 0,04 para 0,08 em poucas horas, o que indica o retardamento em relação ao cimento produzido com o clínquer não hidratado, em questão de reatividade. Ou seja, com o aumento do tempo de hidratação precoce do clínquer há também o aumento do tempo para endurecimento do cimento, o que afeta de forma direta a resistência do material produzido com o cimento (MENDES et al., 2011).

b) Resistência à compressão dos corpos de prova

Na Tabela 7 encontram-se os valores médios de resistência à compressão para cada tempo de hidratação do clínquer.

Tabela 7 – Valores médios de resistência à compressão.

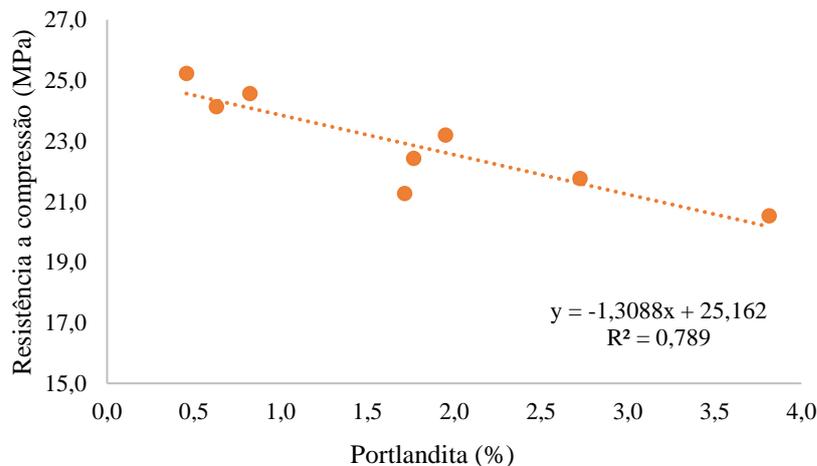
Tempo de hidratação	Resistência à compressão
0 horas	25,23 ^(0,21) A
3 horas	24,13 ^(0,15) B
6 horas	24,57 ^(0,15) B
12 horas	22,43 ^(0,06) D
16 horas	23,20 ^(0,17) C
1 dia	21,27 ^(0,31) E
3 dias	21,77 ^(0,06) F
7 dias	20,53 ^(0,55) G

Médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem entre si pelo teste Scott-knott, a um nível de significância de 5%. Os valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão.

Fonte: Do autor (2021).

Percebe-se que houve diferença significativa no que se refere à resistência em diferentes tempos de hidratação, exceto entre os tratamentos de 3h e 6h. Observa-se a queda gradual da resistência inicial (1 dia de cura) no cimento CPV ARI com o aumento da Portlandita nos clínqueres hidratados utilizados como matéria-prima, como pode ser visto pela Figura 29, em que se obteve uma correlação com R^2 igual à 0,79. Esse resultado está em concordância com a microscopia dos clínqueres de 0h, 3 dias e 7 dias e também com a análise calorimétrica para todos esses tempos de hidratação que a resistência foi medida. A perda de reatividade dos cristais de alita evidenciada pela microscopia é um dos principais motivos da queda da resistência para esses cimentos (GOBBO, 2009), nesse estudo em 7 dias de hidratação houve o decaimento de quase 5 MPa na resistência com relação ao clínquer não hidratado, ou seja, 18,65% de queda.

Figura 29 - Correlação entre Resistência à compressão e % de Portlandita.



Fonte: Do autor (2021).

Além disso, a perda significativa de resistência à compressão ocorreu após 12h, passando de 25,2MPa para 22,4MPa. Nesse momento a CaO Livre de 2,62% supera o valor

limite desse parâmetro de 2,2% e a Portlandita se eleva de 0,82% em 6h para o valor de 1,77% em 12h (INTERCEMENT, 2021a; KIHARA et al., 1990), conforme também pode ser verificado na Figura 24. Em estudos análogos realizados na fábrica de cimento, acredita-se que um nível de hidratação crítico é quando a portlandita alcança valores maiores do que 1%, que nesse caso foi em 12 horas de hidratação (INTERCEMENT, 2021a). Dessa forma, já é um nível de hidratação que pode ser tomado como controle, uma vez que quando a Portlandita passa de 1%, observa-se um significativo decaimento na resistência, em torno de 11%, o que pode acarretar em implicações futuras para o tipo de cimento que será produzido.

Os resultados de resistências à compressão estão dentro dos limites dispostos na norma NBR 16697 (ABNT, 2018), que determina para o cimento CPV ARI uma resistência de 1 dia maior ou igual a 14MPa. Mesmo que os cimentos produzidos com os clínqueres hidratados estejam com suas resistências acima da requerida, sua performance não é a esperada para a utilização em construções civis e, por isso, a hidratação precoce do clínquer, ou seja, antes da fabricação do cimento, deve ser monitorada. Dessa forma, verificou-se nesse trabalho outro parâmetro de avaliação do nível de hidratação do clínquer: a Portlandita.

Seria, então, de valiosa importância estudos futuros que avaliem outras fases que estão relacionadas à hidratação ou que são impactadas por essa condição e também que executem a pesquisa em diferentes idades de cura.

5. CONCLUSÃO

A hidratação precoce do clínquer ao longo do tempo, antes da fabricação do cimento, quando estes são armazenados fora dos silos, diminui a reatividade da fase alita, evidenciada pela microscopia óptica, e acarreta o aumento da Portlandita que foi verificado pela difração de Raios X. Nos cimentos produzidos pelos clínqueres hidratados em diferentes tempos, as implicações foram em suas resistências à compressão, em que verificou-se uma queda de 18,65% em relação ao clínquer não hidratado.

Além disso, a utilização de clínquer hidratado na fabricação do cimento ocasiona o aumento do Blaine, sendo que o retido em peneira de #325 tende a subir e permanecer constante de acordo com a elevação do grau de hidratação do clínquer. Portanto, nesses casos, deve-se controlar a qualidade do produto pelo retido em peneira.

Embora os resultados de resistência à compressão obtidos para os cimentos CPV ARI constituídos pelos clínqueres hidratados estejam em concordância com a norma NBR 16697 (ABNT, 2018), ressalta-se que a performance destes foi impactada pela hidratação de sua principal matéria-prima. Logo, a calorimetria das pastas de cimento demonstrou que quanto mais a hidratação se processa no clínquer ao longo dos dias, maior é o tempo para a pasta alcançar a máxima liberação de calor, comprovando que o material foi realmente perdendo reatividade.

Por fim, o estudo contribuiu com as empresas na tomada de decisão com relação a utilização ou não de clínquer hidratado na fabricação do cimento, uma vez que evidencia os problemas relacionados à estocagem do clínquer sob ação das intempéries, em momentos de necessidade. Além disso, esse trabalho foi implementado em uma unidade cimenteira trazendo bons resultados na monitoração das resistências iniciais dos cimentos quando se utilizava clínqueres hidratados, tomando uma ação correta em termos de avaliação do teor de Portlandita.

Acredita-se, então, que um nível de hidratação crítico é quando a portlandita alcança valores maiores do que 1%, que nesse caso foi em 12 horas de hidratação. A resistência à compressão, nesse período, sofreu uma queda de 11% em relação ao cimento com clínquer não hidratado, que é significativa para alguns tipos de cimento que se deseja produzir como os caracterizados como de elevada resistência inicial. Em trabalhos futuros, os quais utilizarão um tempo de hidratação maior, vai ser possível observar essa condição em problemas posteriores que vão desde à não conformidade com a norma estabelecida até implicações nas estruturas com esse cimento.

REFERÊNCIAS

- ADU-AMANKWAH, S. et al. Effect of sulfate additions on hydration and performance of ternary slag-limestone composite cements. **Construction and Building Materials**, v. 164, p. 451–462, mar. 2018.
- ALLEN, A. J.; THOMAS, J. J.; JENNINGS, H. M. Composition and density of nanoscale calcium–silicate–hydrate in cement. **Nature Materials**, v. 6, n. 4, p. 311–316, abr. 2007.
- ALSOP, P.; CHEN, H.; TSENG, H. **The Cement Plant Operations Handbook**. 5th edition ed. Dorking, Surrey, UK: Tradeship Publications Ltd, David Hargreaves, 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND - ABCP. **Uma breve história do cimento Portland** PORTAL ABCP, 2018a. Disponível em: <<https://abcp.org.br/cimento/historia/>>. Acesso em: 16 nov. 2021
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND - ABCP. **Cimento: diferentes tipos e aplicações** PORTAL ABCP, 2018b. Disponível em: <<https://abcp.org.br/cimento-diferentes-tipos-e-aplicacoes/>>. Acesso em: 16 nov. 2021
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Cimento Portland e matérias-primas - Análise química por espectrometria de raios X - Método de ensaio: NBR 14656**. Rio de Janeiro, 28 fev. 2001.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Argamassa e concreto - Câmaras úmidas e tanques para cura de corpos-de-prova: NBR 9479**. Rio de Janeiro, 31 maio 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine): NBR 16372**. Rio de Janeiro, 12 maio 2015a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Areia normal para ensaio de cimento - Especificação: NBR 7214**. Rio de Janeiro, 16 nov. 2015b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Cimento Portland - Requisitos: NBR 16697**. Rio de Janeiro, 3 jul. 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos: NBR 7215**. Rio de Janeiro, 28 fev. 2019.
- BARBOSA, W.; PORTELLA, K. F. Síntese e caracterização das fases minerais C3S, C2S, C3A e C4AF para utilização em cimento tipo Portland. **Cerâmica**, v. 65, p. 54–62, mar. 2019.
- BASÍLIO, F. DE A. **Cimento Portland**. 4. ed. São Paulo: ABCP, 1979.
- BATTAGIN, A. F. **Cimento Portland**. 1. ed. São Paulo: IBRACON: ISAIA. G. C., 2011. v. 1
- BISHNOI, S.; SCRIVENER, K. L. (EDS.). Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using μic . **Cement and Concrete Research**, 2009.

BORDY, A. et al. Cement substitution by a recycled cement paste fine: Role of the residual anhydrous clinker. **Construction and Building Materials**, v. 132, p. 1–8, fev. 2017.

CAMPBELL, D. H. **Microscopical examination and interpretation of portland cement and clinker**. Skokie, Ill: Construction Technology Laboratories, 1986.

CHEN, J. J. et al. A coupled nanoindentation/SEM-EDS study on low water/cement ratio Portland cement paste: Evidence for C-S-H/Ca(OH)₂ nanocomposites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 5, p. 1484–1493, 2010.

CHU, D. C. et al. Determination of the degree of hydration of Portland cement using three different approaches: Scanning electron microscopy (SEM-BSE) and Thermogravimetric analysis (TGA). **Case Studies in Construction Materials**, v. 15, p. e00754, dez. 2021.

CIMENTO. , 2021. Disponível em: <<https://cimento.org/>>. Acesso em: 23 nov. 2021

CLAUDIUS PETERS. **Tecnologia de Silos**, 2013. Disponível em: <<https://www.claudiuspeters.com/en-GB>>. Acesso em: 28 dez. 2021

COLOMBO, L. A. **Conservação de energia na indústria de cimento**. Rio de Janeiro (RJ): AIE/COPPE, 1983.

COMPANHIA ENERGÉTICA DE MINAS GERAIS - CEMIG. **O uso de energia na indústria de cimento em Minas Gerais 1980-1983**. Belo Horizonte (MG): [s.n.].

COSTA, F. N. **Valorização do resíduo de construção civil por meio de sua incorporação ao processo de clínquerização**. Tese (doutorado)—Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2020.

DUDA, W. H. **Cement Data Book**. [s.l.] Berlin: Bauverlag, 1985.

FERREIRA, E. G. A. **Modelagem descritiva do comportamento do cimento Portland em ambiente de repositório para rejeitos radioativos**. Doutorado em Tecnologia Nuclear - Aplicações—São Paulo: Universidade de São Paulo, 4 dez. 2017.

FU, J. et al. Comparison of mechanical properties of C-S-H and portlandite between nano-indentation experiments and a modeling approach using various simulation techniques. **Composites Part B: Engineering**, v. 151, p. 127–138, out. 2018.

FUJITA, E. G. L. **Modelagem de forno para a produção de cimento através da aplicação de técnicas de redes neurais**. Monografia—MOSSORÓ/RN: UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO CENTRO DE ENGENHARIAS, 2019.

GALMARINI, S.; BOWEN, P. Atomistic simulation of the adsorption of calcium and hydroxyl ions onto portlandite surfaces — towards crystal growth mechanisms. **Cement and Concrete Research**, v. 81, p. 16–23, mar. 2016.

GEBAUER, J.; ODLER, I.; SKALNY, J. P. (EDS.). **Materials Science of Concrete: Calcium Hydroxide in Concrete**. 1ª edição ed. Westerville, Ohio: Wiley-Blackwell, 2001.

GEBR. PFEIFFER. **Moinho vertical de rolos MVR com MultiDrive**. Disponível em: <<https://www.gebr-pfeiffer.com/pt/produtos/moinho-vertical-de-rolos-mvr-multidriver/>>. Acesso em: 27 dez. 2021.

GIROTTO, L. S. Cinética da hidratação do aluminato tricálcico cúbico e ortorrômbico na primeira hora: estudo com fases cristalinas sintéticas e extraídas do clínquer Portland. p. 191, 2018.

GOBBO, L. DE A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld**. text—[s.l.] Universidade de São Paulo, 14 mar. 2003.

GOBBO, L. DE A. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de Cimento Portland**. Doutorado em Recursos Minerais e Meio Ambiente—São Paulo: Universidade de São Paulo, 19 jun. 2009.

GREVEL, K.-D. et al. Thermodynamic data of belite polymorphs. **Cement and Concrete Research**, v. 152, p. 106621, fev. 2022.

GROVES, G. W. Microcrystalline calcium hydroxide in Portland cement pastes of low water/cement ratio. **Cement and Concrete Research**, v. 11, n. 5–6, p. 713–718, set. 1981.

HARRISSON, A. M. **Clinker Microscopy**. Disponível em: <<http://www.arthurharrison.com/clinker%20microscopy.html>>. Acesso em: 11 dez. 2021.

HELENE, P.; ANDRADE, T. **Concreto de Cimento Portland**. [s.l.] IBRACON, 2010.

HERNANDEZ, N.; LIZARAZO-MARRIAGA, J.; RIVAS, M. A. Petrographic characterization of Portlandite crystal sizes in cement pastes affected by different hydration environments. **Construction and Building Materials**, v. 182, p. 541–549, set. 2018.

INTERCEMENT. **Fabricação de Cimento Portland (Material interno)**, 2021a.

INTERCEMENT. **Microscopia de clínquer**, 2021b.

KIHARA, Y. et al. Microscopia do clínquer portland e seus benefícios tecnológicos. **Anais**, 1990.

LAANAIYA, M.; BOUIBES, A.; ZAOUI, A. Structural stability of belite sulfoaluminate clinkering polymorphs. **Solid State Ionics**, v. 365, p. 115641, jul. 2021.

MAKI, I.; MORIKOSHI, H.; TAKAHASHI, S. **Processing of Portland Clinker and Microscopic Textures of Alite**. In: 14TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON SILICATE INDUSTRY AND SCIENCE. Budapest: maio 1985.

MARIANI, B. B. et al. Efeito da incorporação de resíduo de TiO₂ (MNR) na formação das fases mineralógicas de clínquer Portland. **Ambiente Construído**, v. 19, p. 57–71, mar. 2019.

MAUÁ CIMENTO. **Como é feito o cimento, sua composição e nomenclatura no mercado Cimento Mauá**, 2017. Disponível em: <<http://cimentomaua.web-ded-328971a.kinghost.net/cimento-como-feito-composicao-e-nomenclatura/>>. Acesso em: 14 nov. 2021

- MEI, K. et al. Effects of Fe and Al ions during hydrogen sulphide (H₂S)-induced corrosion of tetracalcium aluminoferrite (C₄AF) and tricalcium aluminate (C₃A). **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 123928, fev. 2021.
- MENDES, L. M. et al. Potencial de utilização da madeira de clones de *Eucalyptus urophylla* na produção de painéis cimento-madeira. **CERNE**, v. 17, p. 69–75, mar. 2011.
- MENEGON, R. O.; JUNIOR, A. N. Estudo do Uso da Carbonatação Acelerada em Pastas de Cimento Portland Usando Resíduos de Diatomita Recuperados. **E&S Engineering and Science**, v. 7, n. 1, p. 15–29, 1 abr. 2018.
- MOREIRA, C.; REGO, J. H. S. Efeito do teor de gipsita na resistência à compressão do cimento LC³. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, 6 abr. 2020.
- MOTA, R. M. et al. Effects of storage temperature and time on false setting behavior of CPI-S Portland cement. **Cerâmica**, v. 66, p. 321–329, 17 jul. 2020.
- MULLER, A. C. A. et al. Densification of C–S–H Measured by ¹H NMR Relaxometry. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 1, p. 403–412, 10 jan. 2013.
- NICOLEAU, L.; NONAT, A. A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 86, p. 1–11, ago. 2016.
- RAMACHANDRAN, V. S.; BEAUDOIN, J. Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology: Principles, Techniques and Applications. **undefined**, 2000.
- ROCHA, S. D. F.; LINS, V. DE F. C.; SANTO, B. C. DO E. Aspectos do coprocessamento de resíduos em fornos de clínquer. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 16, n. 1, p. 1–10, mar. 2011.
- SARKAR, P. K.; MITRA, N. Molecular deformation response of portlandite under compressive loading. **Construction and Building Materials**, v. 274, p. 122020, mar. 2021.
- ŠAVIJA, B.; LUKOVIĆ, M. Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities. **Construction and Building Materials**, v. 117, p. 285–301, ago. 2016.
- SHREVE, R. N.; BRINK JR., J. A. **Indústrias De Processos Químicos**. 4^a edição ed. Rio de Janeiro (RJ): Guanabara, 1997.
- SILVA, M. C. C. **Relações entre microestrutura, composição, resistência à ruptura e moabilidade de clínqueres de cimento Portland**. Mestrado em engenharia metalúrgica e de materiais—Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC). Disponível em: <<http://snic.org.br/>>. Acesso em: 20 nov. 2021.
- SOUZA, A. B. et al. Study on the feasibility of using agricultural waste in the production of concrete blocks. **Journal of Building Engineering**, v. 42, p. 102491, 1 out. 2021.
- SOUZA, J. M. DE. **Estudo do comportamento químico durante a formação de anéis de clínquer em fábrica de cimento**. Mestrado em Agroquímica—Lavras, MG: Universidade Federal de Lavras, 1 ago. 2014.

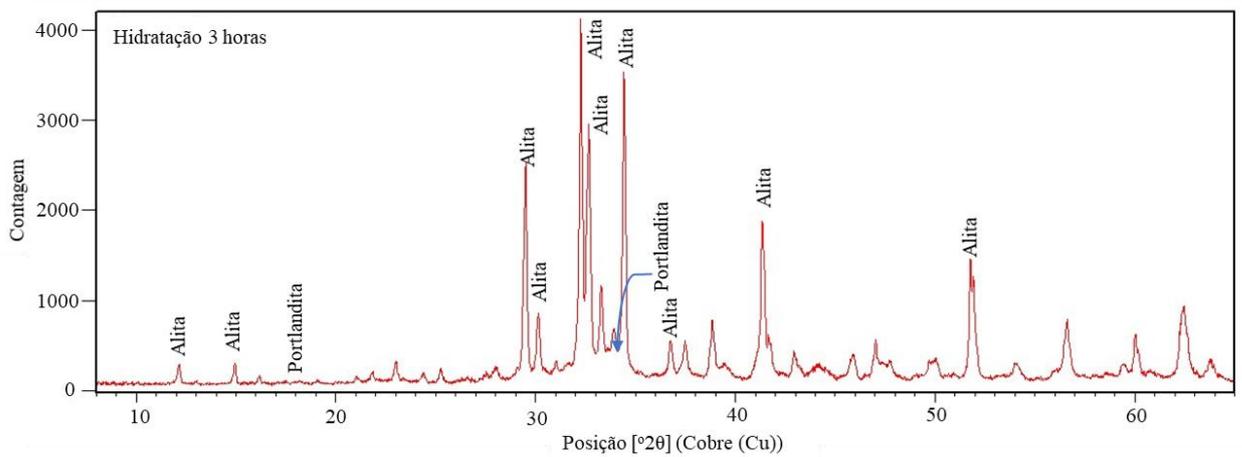
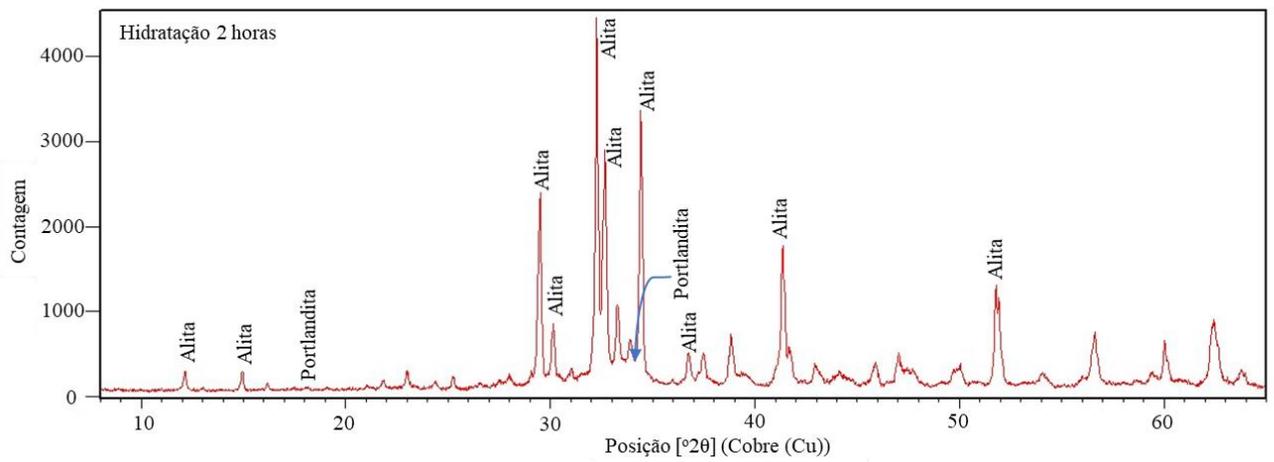
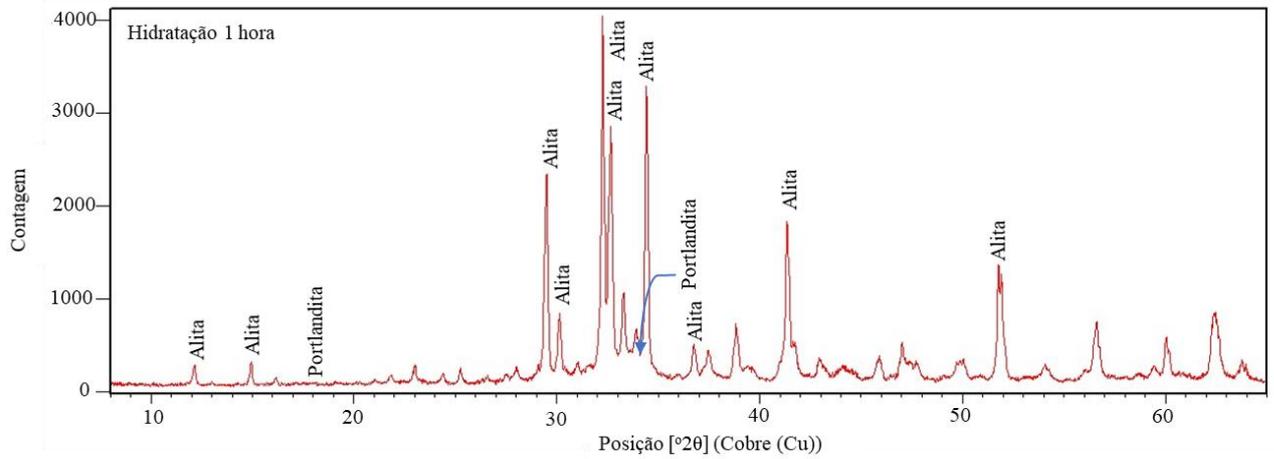
STEPHAN, D. et al. Influence of Cr, Ni, and Zn on the properties of pure clinker phases: Part I. C3S. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 4, p. 545–552, 1 abr. 1999.

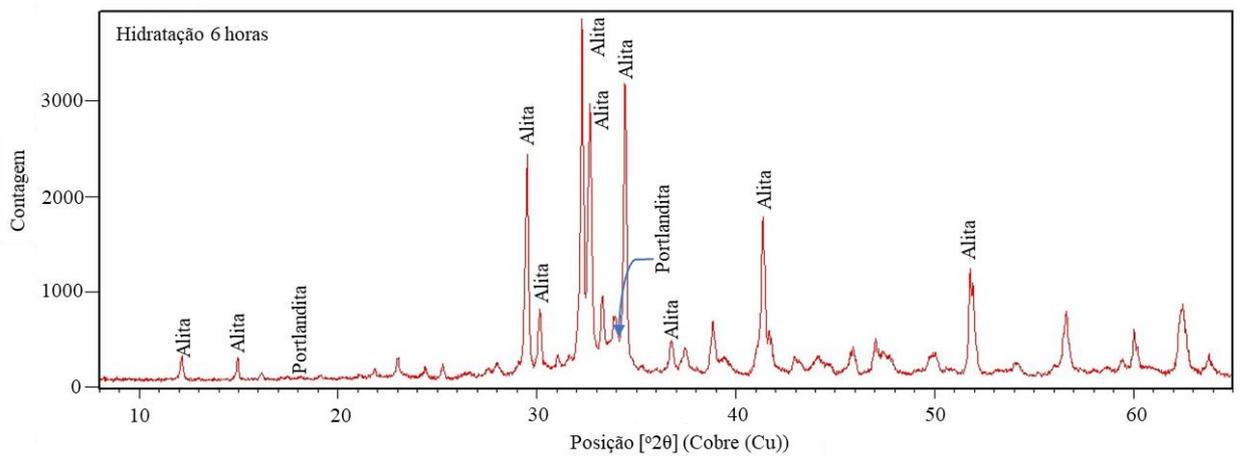
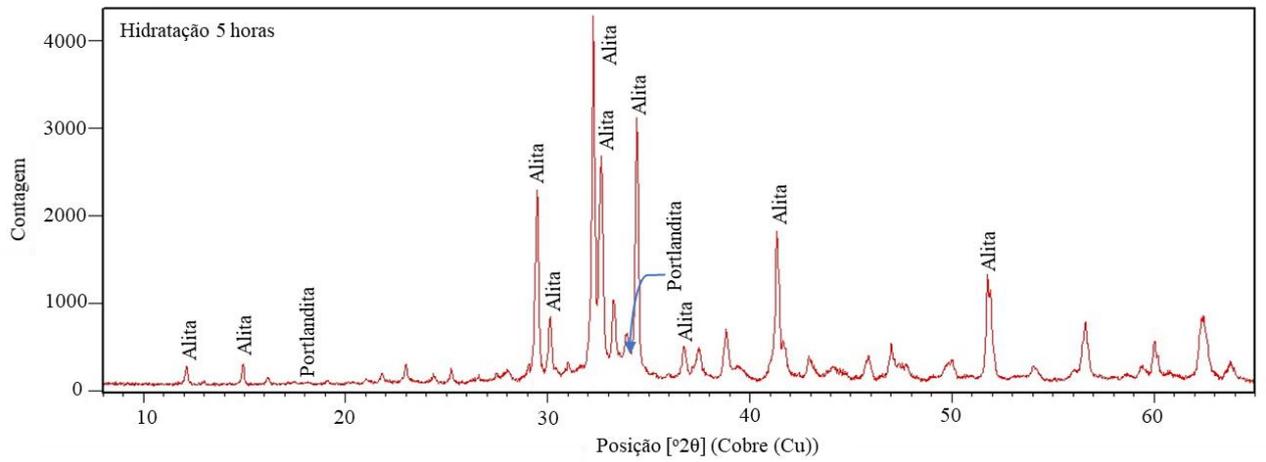
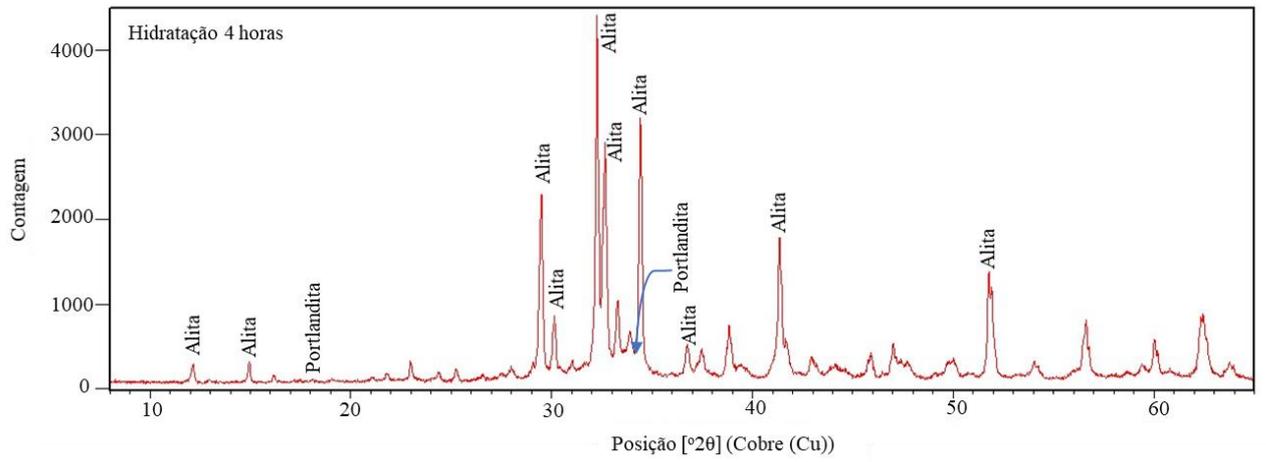
TRINTA, P. B. R. **Caracterização do clínquer e comportamento físico-mecânico do cimento**. Dissertação (mestrado)—Rio de Janeiro, Brazil: PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, 2019.

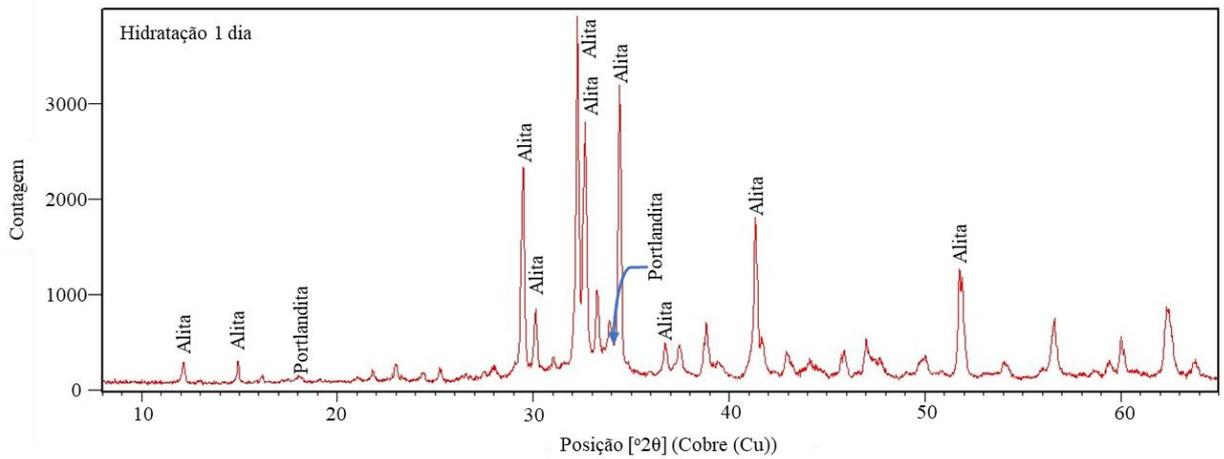
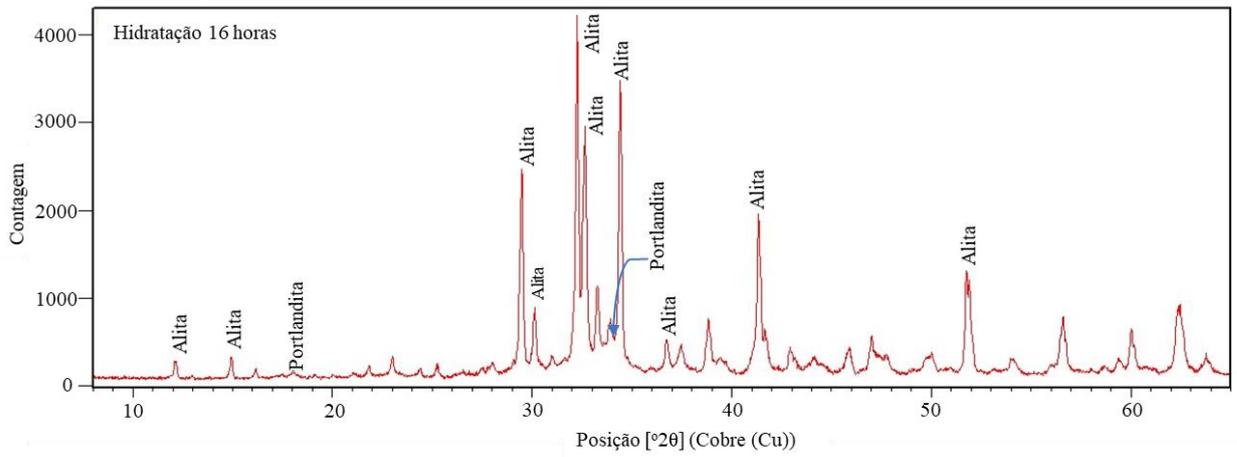
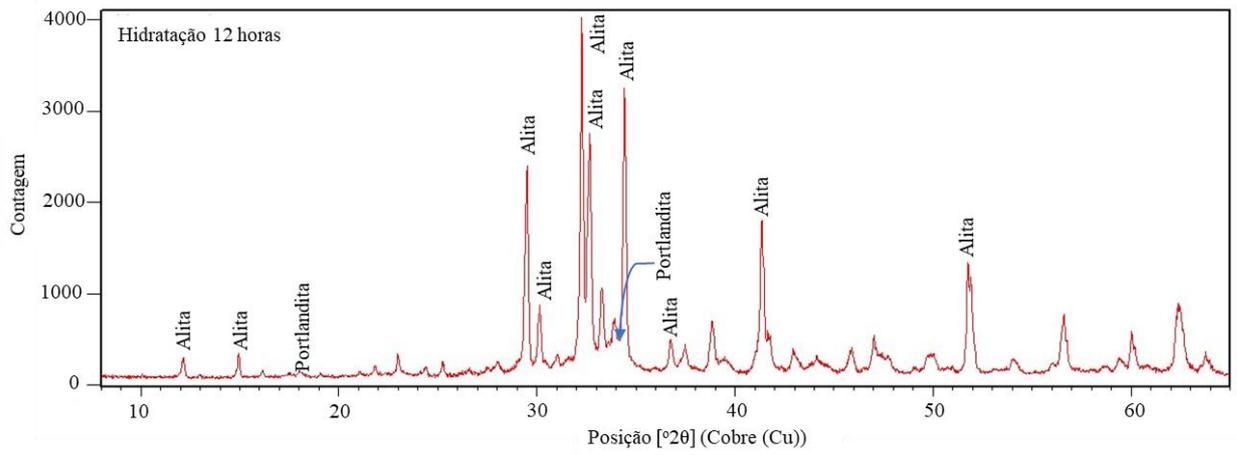
VILLAS-BÔAS, B. T. et al. Avaliação dos efeitos de diferentes dosagens de água/cal na resistência à compressão axial de compósitos de madeira-cimento. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, 6 abr. 2017.

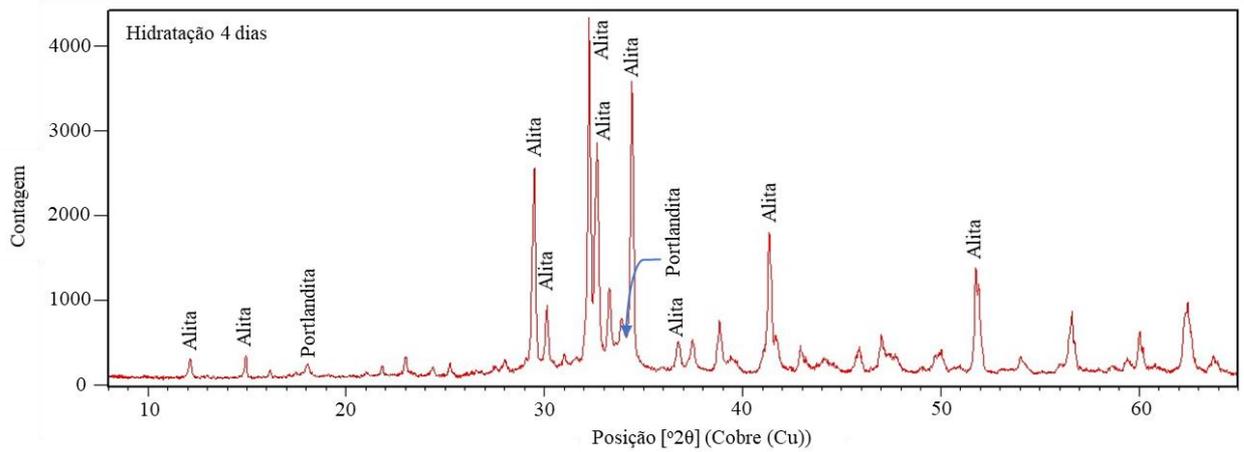
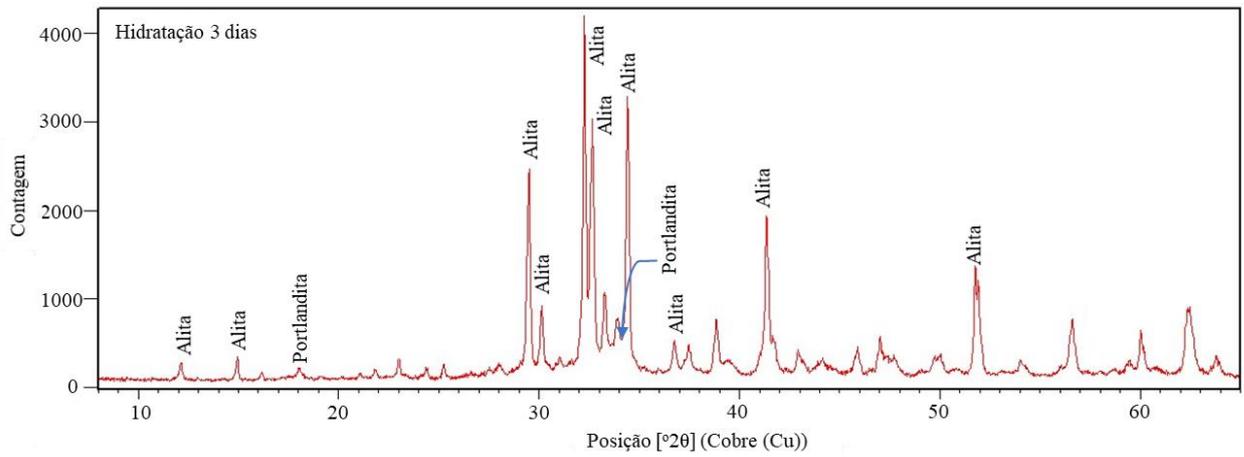
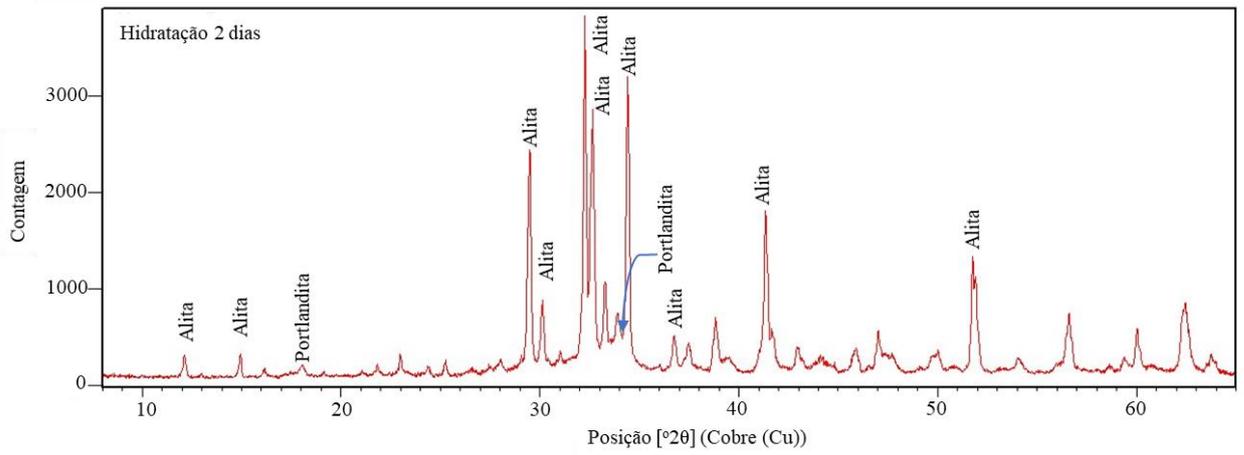
VOTORANTIM CIMENTOS. **Moagem**. Disponível em: <www.votorantim-cimentos.com>. Acesso em: 10 nov. 2021.

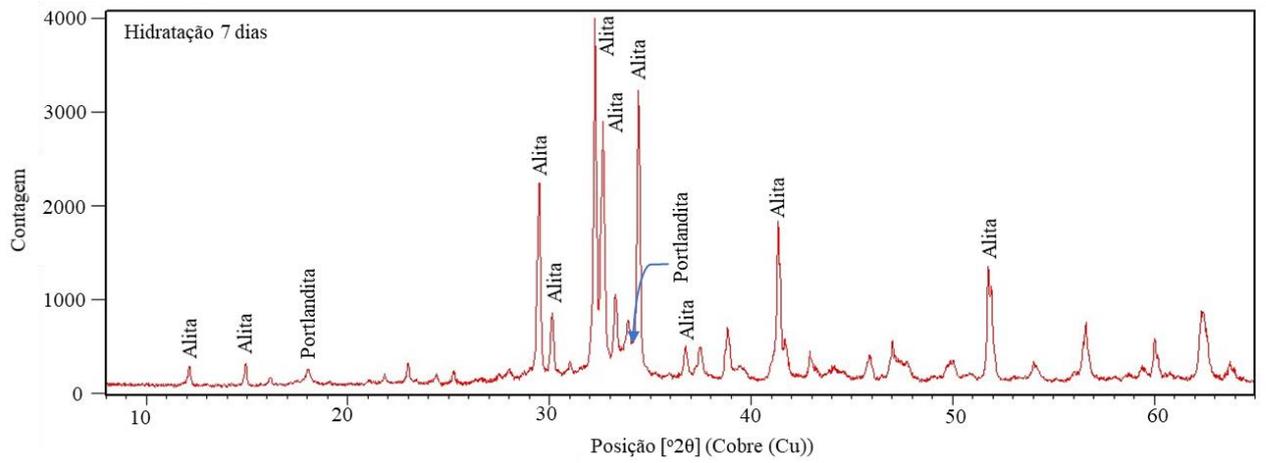
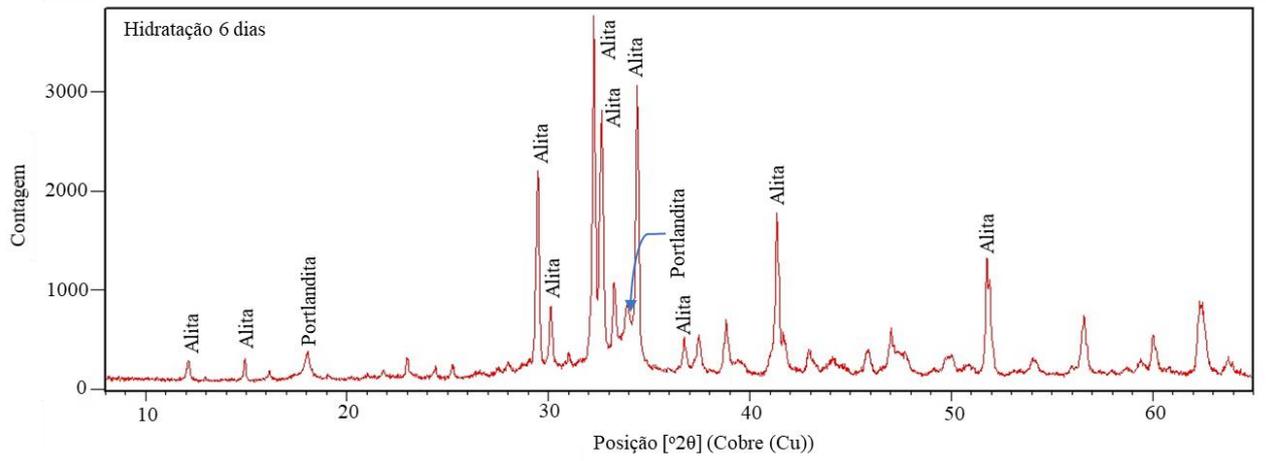
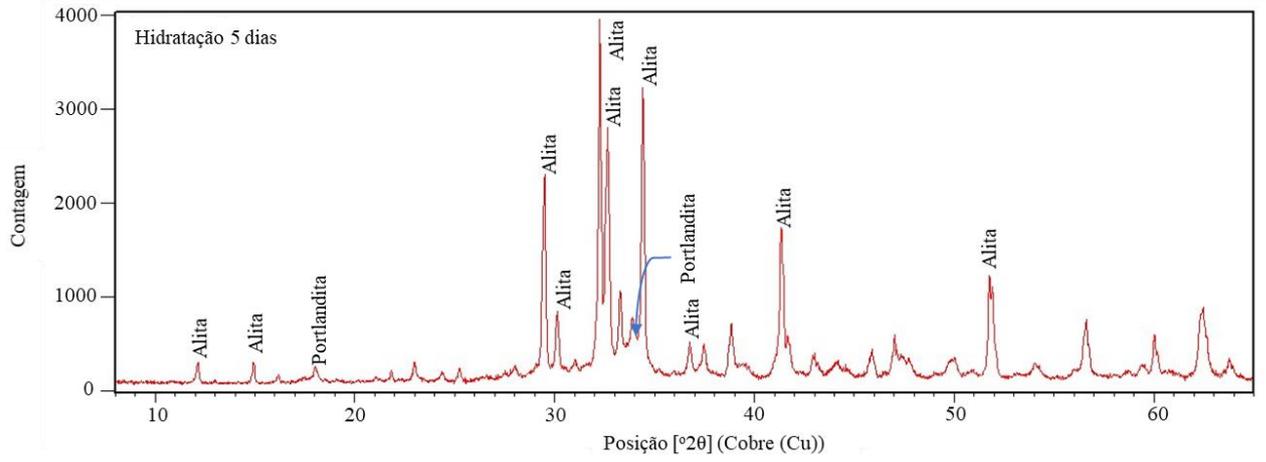
YOUNG, G.; YANG, M. Preparation and characterization of Portland cement clinker from iron ore tailings. **Construction and Building Materials**, v. 197, p. 152–156, fev. 2019.

APÊNDICE A – DRX dos clínques hidratados em diferentes tempos









APÊNDICE B – Composição química dos clínqueres hidratados por FRX

Tempo de hidratação	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO Livre	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
0h	20,55	4,73	2,75	66,21	2,57	1,26	0,41	1,19	2,14	65,26	10,03	7,90	8,35
1h	20,54	4,72	2,75	66,24	2,54	1,28	0,4	1,20	2,18	65,32	9,96	7,86	8,36
2h	20,45	4,64	2,7	66,35	2,67	1,27	0,39	1,22	2,46	65,95	9,23	7,73	8,21
3h	20,57	4,64	2,67	66,24	2,68	1,27	0,39	1,22	2,48	64,54	10,62	7,79	8,12
4h	20,57	4,77	2,78	66,11	2,57	1,26	0,41	1,2	2,14	64,41	10,73	7,94	8,45
5h	20,67	4,63	2,62	66,2	2,69	1,23	0,39	1,24	2,67	63,11	11,99	7,84	7,96
6h	21,25	4,82	2,95	65,88	2,16	1,18	0,37	1,05	1,78	59,38	16,46	7,79	8,98
12h	20,62	4,67	2,89	66,25	2,60	1,16	0,34	1,12	2,62	63,49	11,55	7,48	8,79
16h	20,65	4,66	2,71	66,38	2,68	1,15	0,35	1,10	3,18	61,82	12,91	7,77	8,23
1 dia	20,75	4,76	2,77	66,11	2,52	1,24	0,38	1,14	2,79	60,53	14,16	7,93	8,43
2 dias	20,68	4,73	2,74	66,22	2,56	1,26	0,39	1,10	3,76	57,77	16,01	7,92	8,32
3 dias	20,45	4,70	3,97	65,20	2,57	1,25	0,36	1,12	3,36	55,41	17,15	5,75	12,07
4 dias	20,59	4,63	2,76	66,05	2,63	1,31	0,39	1,30	3,81	58,02	15,57	7,61	8,39
5 dias	20,64	4,69	2,87	66,17	2,59	1,21	0,35	1,17	3,98	57,25	16,28	7,56	8,72
6 dias	20,39	4,92	2,94	65,66	2,68	1,41	0,41	1,27	5,98	46,67	23,51	8,08	8,93
7 dias	20,44	4,60	2,83	66,44	2,59	1,25	0,36	1,16	4,50	58,22	14,99	7,41	8,59