

RELAÇÕES ENTRE MICROESTRUTURA, COMPOSIÇÃO, RESISTÊNCIA À  
RUPTURA E MOABILIDADE DE CLÍNQUERES DE CIMENTO PORTLAND

Marko Cromwell Cerqueira Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

---

Prof. Luís Marcelo Marques Tavares, Ph.D.

---

Prof. Ericksson Rocha e Almendra, D.Sc.

---

Prof. Valéria Castro de Almeida, D.Sc.

---

Prof. Carlos Otávio Petter, Dr. Ing.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2007

SILVA, MARKO CROMWELL CERQUEIRA

Relações entre microestrutura, composição,  
resistência à ruptura e moabilidade de clínqueres  
de cimento Portland [Rio de Janeiro] 2007

XIV, 144 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE

1. Processamento Mineral

I. COPPE/UFRJ II. Título ( série )

Aos meus pais, filhos, esposa e amigos.  
Pelo apoio, compreensão e carinho.

## **Agradecimentos**

Teria sido impossível a realização deste trabalho sem o apoio de diversas pessoas, que, cada uma a sua maneira, contribuíram diretamente para esta realização. Sendo assim, desde já agradeço a essas pessoas por tudo o que fizeram, desde as atividades mais operacionais até toda a solidariedade que me deram durante esta etapa da minha vida.

Agradeço aos meus pais, Nanci e Iran, e aos meus “tios” Sérgio e Regina, por apoiarem, sob todos os aspectos, a minha decisão de fazer o mestrado. Agradeço aos meus filhos, Matheus e Vinícius, por serem meus grandes objetivos durante toda essa etapa. E agradeço à minha esposa, Monique, por estar ao meu lado, com paciência, companheirismo, apoio, sobretudo na parte final, força e cumplicidade.

Agradeço ao meu orientador, o professor Luís Marcelo pela aposta e aos professores Ericksson e José Pontes pela minha recomendação ao mestrado.

Não poderia deixar de agradecer a toda a equipe do Laboratório de Tecnologia Mineral (equipe presente e passada), pela ajuda nos ensaios e pela convivência, em especial agradeço aos amigos, da equipe do passado, Emerson, Marisa, Patrícia Bonfim, Patrícia Tenório, Calos Magno, Tião, Roberta, Carlos Henrique e Rafael Arlota, que acompanharam a fase inicial e intermediária do mestrado. Também agradeço à equipe do presente, que mesmo “novos” participaram como se estivessem presentes desde o início, Tammy, Renata, Marcus, Lena, Juliana, e a todos os estagiários. Também agradeço ao Rodrigo pelas ajudas inúmeras, ao Alexandre Tomas, meu contemporâneo na luta pelo título de Mestre e ao Sr. Luiz, sempre pronto a colaborar no que fosse necessário.

Um muito obrigado especial ao pessoal do CETEM, Thaís, Vanessa, Erica e Leonardo, pelo apoio nas análises de FRX e DRX, e também ao pessoal da Votorantim Cimentos, em especial ao José Carlos pelas análises de Rietveld. Por fim agradeço a CAPES pela bolsa durante esse período.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## RELAÇÕES ENTRE MICROESTRUTURA, COMPOSIÇÃO, RESISTÊNCIA À RUPTURA E MOABILIDADE DE CLÍNQUERES DE CIMENTO PORTLAND

Marko Cromwell Cerqueira Silva

Abril/2007

Orientador: Luís Marcelo Marques Tavares

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Estima-se que aproximadamente metade do consumo de energia elétrica nas fábricas de cimento seja devido à moagem do clínquer. Devido à crise energética mundial e também à concorrência, as indústrias de cimento têm se preocupado em reduzir tal consumo, mantendo a produtividade e a qualidade de seus produtos. Sendo assim, a compreensão das relações entre as características de formação do clínquer e o seu comportamento na moagem pode fornecer importantes subsídios para a aplicação de ferramentas de otimização de processos, visando a redução do consumo energético na moagem do clínquer.

O presente trabalho investiga a influência da microestrutura e da composição nas características de ruptura e moabilidade de nove clínqueres provenientes de seis unidades industriais brasileiras. As características de ruptura foram determinadas em ensaios com partículas individuais nas Células de Carga de Impacto, enquanto as características de moabilidade foram determinadas em ensaios de moagem descontínua em moinho tubular de bolas.

Foram verificadas as influências da forma das partículas na rigidez; da composição química na porosidade; da porosidade e do tamanho das partículas nas características de ruptura e de moabilidade e dos teores de aluminatos ( $C_3A$  e  $C_4AF$ ) e silicatos ( $C_3S$  e  $C_2S$ ) no índice de trabalho de Bond. Com base nos resultados, foi possível relacionar o teor de  $Al_2O_3$  à porosidade e a porosidade à moabilidade inicial e intermediária. Também foi sugerido que a moabilidade final dependa apenas da mineralogia e das condições dos cristais existentes.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

RELATIONS BETWEEN MICROSTRUCTURE, COMPOSITION, BREAKING  
STRENGTH AND GRINDABILITY OF PORTLAND'S CEMENT CLINKERS

Marko Cromwell Cerqueira Silva

April/2007

Advisor: Luís Marcelo Marques Tavares

Department: Metallurgical and Materials Engineering

It is estimated that approximately half of the electric energy consumption in cement plants is associated with clinker grinding. As a result of the worldwide energy crisis and also of the increasing competition, cement industries are seeking ways to reduce such consumption, while keeping the productivity and the quality of its products. As a result, the understanding of relationships between the formation characteristics of cement clinker and its behavior during grinding can represent an important contribution for the optimization of the energy consumption in the size reduction of clinker.

The present work studies the influence of microstructure and composition on the rupture characteristics and grindability of nine samples of clinkers from six industrial units. The fracture characteristics were determined from experiments with individual particles in the Impact Load Cells, while the grindability characteristics were determined on batch ball mill grinding experiments.

The influences of particle shape on stiffness; the chemical composition on the porosity; porosity and particle size on rupture characteristics and grindability and the aluminates ( $C_3A$  and  $C_4AF$ ) and silicates ( $C_3S$  and  $C_2S$ ) contents on Bond work index have been demonstrated. It was also possible to relate the  $Al_2O_3$  content to the porosity and the porosity to the initial and intermediate grindability of clinker. Further, it was suggested that final grindability of clinker depends only on the mineralogy and the existing crystals conditions.

# ÍNDICE

<b>1. Introdução</b> .....	1
<b>2. Revisão bibliográfica</b> .....	3
2.1 – Fundamentos da fragmentação.....	3
2.2 – Fragmentação e cominuição.....	4
2.3 – Cimento Portland.....	11
2.4 – Clínquer.....	20
2.5 – Moagem de clínquer.....	36
<b>3. Metodologia</b> .....	42
3.1 – Identificação das amostras.....	42
3.2 – Preparação das amostras.....	42
3.3 – Determinação da distribuição granulométrica.....	43
3.4 – Caracterização física, química e mineralógica.....	43
3.5 – Fratura e fragmentação de partículas.....	50
3.6 – Ensaios de moagem descontínua em moinho tubular de bolas.....	62
3.7 – Índice de trabalho de Bond ( $W_i$ ).....	69
3.8 – Ensaio de abrasividade de Bond ( $A_i$ ).....	71
<b>4. Resultados e discussões</b> .....	75
4.1 – Caracterização física, química e mineralógica.....	75
4.2 – Fratura e fragmentação de partículas.....	97
4.3 – Moagem.....	112

<b>5. Conclusões.....</b>	<b>129</b>
<b>6. Referências bibliográficas.....</b>	<b>132</b>
<b>7. Anexo I.....</b>	<b>142</b>

## Lista de Tabelas

### 2. Revisão bibliográfica

- Tabela 2.1. Composição típica do CP I - Cimento Portland Comum (ABCP, 1984).
- Tabela 2.2. Composição típica da farinha ([www.abcp.org.br](http://www.abcp.org.br)).
- Tabela 2.3. Principais reações na clínquerização (Centurione, 1993).
- Tabela 2.4. Tipos de Cimento disponíveis no Mercado Brasileiro ([www.abcp.org.br](http://www.abcp.org.br)).
- Tabela 2.5. Composição de cimentos Portland comuns e compostos (ABNT, 1991).
- Tabela 2.6. Composição dos cimentos Portland de alto forno e pozolânicos (ABNT, 1991).
- Tabela 2.7. Composição do cimento Portland de alta resistência inicial e do cimento Portland Branco (ABNT, 1991).
- Tabela 2.8. Composição das fases mineralógicas principais do clínquer (ABCP, 1994).
- Tabela 2.9. Características físicas dos componentes principais do clínquer.

### 3. Metodologia

- Tabela 3.1. Identificação das amostras.
- Tabela 3.2. Monotamanhos utilizados nos ensaios de energia de fratura.
- Tabela 3.3. Condições experimentais a serem utilizadas nos ensaios completos de fragmentação.
- Tabela 3.4. Características das Células de Carga de Impacto (CCI).
- Tabela 3.5. Classificação de resistência ao impacto segundo o parâmetro  $A^*b$ .
- Tabela 3.6. Condições experimentais empregadas nos ensaios de moagem descontínua.
- Tabela 3.7. Distribuição dos diâmetros das bolas da carga moedora.
- Tabela 3.8. Classificação de clínqueres baseada no índice de trabalho de Bond ( $W_i$ ).

#### **4. Resultados e discussões**

- Tabela 4.1. Análises químicas por fluorescência de raios-X das amostras de clínquer.
- Tabela 4.2. Relações entre os óxidos na composição das farinhas.
- Tabela 4.3. Características físicas das amostras.
- Tabela 4.4. Comparação entre medidas de porosidade das amostras de clínquer.
- Tabela 4.5. Determinação das massas específicas por picnometria.
- Tabela 4.6. Acessibilidade dos poros para partículas de tamanho 2,83 x 2,36 mm.
- Tabela 4.7. Estatística descritiva da distribuição do tamanho de poros.
- Tabela 4.8. Principais fases mineralógicas das amostras.
- Tabela 4.9. Resumo das análises mineralógicas das amostras de clínquer.
- Tabela 4.10. Resumo das análises mineralógicas das amostras de clínquer (cont.).
- Tabela 4.11. Síntese dos parâmetros de quebra por impactos sucessivos dos materiais analisados.
- Tabela 4.12. Valores dos parâmetros de quebra das amostras para partículas com tamanhos entre 16 mm e 9,5 mm.
- Tabela 4.13. Resumo das alimentações dos ensaios de moabilidade de Bond.
- Tabela 4.14. Resumo dos resultados dos ensaios de moabilidade de Bond.
- Tabela 4.15. Taxas de quebra dos monotamanhos das amostras.
- Tabela 4.16. Propriedades de fratura das amostras de clínquer analisadas.
- Tabela 4.17. Resumo dos resultados dos ensaios de abrasividade de Bond.

## Lista de Figuras

### 2. Revisão bibliográfica

- Figura 2.1. Mecanismos de fragmentação de partículas (King, 2001).
- Figura 2.2. Esquema da célula de carga de impacto do Utah Cominution Center (Tavares, 1997).
- Figura 2.3. Perfil típico da fratura de uma partícula, medido pela célula de carga de impacto do LTM (Tavares e Lima, 2006a).
- Figura 2.4. Relação entre a taxa específica de quebra e o tamanho da partícula.
- Figura 2.5. Nódulos de clínquer.
- Figura 2.6. Esquema simplificado do processo de fabricação do cimento Portland (Kihara e Marciano, 1995).
- Figura 2.7. Esquema interno de um moinho de cimento com duas câmaras (Magotteaux).
- Figura 2.8. Micrografias de clínquer. Observam-se poros (P), cristais de alita (A) e de belita (B), além de MgO e cal livre.
- Figura 2.9. Moinho tubular de bolas com dois (a) ou três compartimentos (b).
- Figura 2.10. Diafragma que separa dois compartimentos de um moinho de bolas.
- Figura 2.11. Simulação do movimento de corpos moedores (Inoue et al., 1995).
- Figura 2.12. Desgaste de corpos moedores (Votorantim Cimentos, 2000).

### 3. Metodologia

- Figura 3.1. Partículas de clínquer revestidas com Teflon<sup>®</sup>.
- Figura 3.2. Picnometria a água com as partículas de clínquer revestidas com Teflon<sup>®</sup>.
- Figura 3.3. Imagens obtidas por microscopia ótica com aumento de 50 vezes: (a) Poros isolados. (b) Poros interconectados não preenchidos pela resina. (c) Poros interconectados preenchidos pela resina.
- Figura 3.4. Imagem das partículas de uma das alíquotas do clínquer G.
- Figura 3.5. Células de carga de impacto COPPE com barras de diâmetro: (a) 19 mm, (b) 63 mm e (c) 100 mm.

- Figura 3.6. CCI com sistema de aquisição e armazenamento de dados para determinação da energia de fratura e resistência de partícula.
- Figura 3.7. Cálculo do parâmetro  $t_{10}$  a partir de análises granulométricas de produtos de ensaios de fragmentação e sua relação com a energia específica de impacto – também chamada de energia específica de cominuição (Ecs).
- Figura 3.8. Influência do tamanho de partícula e energia específica de impacto nos valores de  $t_{10}$  de uma amostra de bauxita (Pereira et al., 2004).
- Figura 3.9. Moinho de bolas para ensaios de moagem descontínua.
- Figura 3.10. Efeito do tempo de moagem na fração restante no monotamanho original em ensaios de moagem em batelada com uma amostra de clínquer.
- Figura 3.11. Representação da taxa específica de quebra através da relação funcional proposta por Austin (Equação 2.5).
- Figura 3.12. Função quebra utilizada na descrição das operações de fragmentação no interior de um moinho de bolas.
- Figura 3.13. Moinho de bolas de Bond.
- Figura 3.14. Tambor Pennsylvania usado no ensaio de abrasividade de Bond.

#### **4. Resultados e discussões**

- Figura 4.1. Distribuição granulométrica das amostras de clínquer.
- Figura 4.2. Amostras de tamanho 2,83 x 2,36 mm: (a) Clínquer A e (b) Clínquer I.
- Figura 4.3. Partículas de clínquer I com tamanho de 2,83 x 2,36 mm revestidas com Teflon<sup>®</sup>, após picnometria a água.
- Figura 4.4. Imagens de MEV do clínquer A com aumento de 500 x: (a) 2,83 x 2,36 mm e (b) 0,075 x 0,053 mm.
- Figura 4.5. Distribuição de tamanhos de poros em número (partículas com tamanho na faixa 5,6 x 4,75 mm).
- Figura 4.6. Cristais de alita ( $C_3S$ ), predominantemente subidiomórficos. (a) Clínquer E e (b) Clínquer F.
- Figura 4.7. Clínquer D: Cristais de alita (maior no centro, com 55  $\mu m$ ), com microfissuras, bordas de corrosão e muitas inclusões (aumento 1000x).
- Figura 4.8. Zonas regulares e irregulares de belita ( $C_2S$ ) em meio a matriz constituída por alita (cristais de cor marrom escura). (a) Clínquer C e (b) Clínquer I.

- Figura 4.9. Detalhe da fase intersticial semi-cristalizada, com predominância de  $C_4AF$ , do clínquer E.
- Figura 4.10. Cristais de Ferro metálico ( $Fe^0$  – cristais em cor branca, com alta refletância) nas bordas dos cristais de alita. Feição indicativa da ocorrência de atmosfera redutora (clínquer I).
- Figura 4.11. Clínquer D: Zona de cal livre (aumento 200x).
- Figura 4.12. Clínquer F: Cristais de belita ( $C_2S$ ) com bordas em início de digitação.
- Figura 4.13. Influência do teor de  $Al_2O_3$  na porosidade.
- Figura 4.14. Resultado típico de ensaio de impacto na CCI de 63 mm com partícula do clínquer E de 53 x 45 mm.
- Figura 4.15. Distribuição de energias de fratura da amostra de clínquer F, mostrando o intervalo de confiança de 90 %.
- Figura 4.16. Distribuição de resistência de partícula da amostra do clínquer F.
- Figura 4.17. Influência do tamanho de partícula na energia mediana de fratura para os clínqueres D, E, G e I.
- Figura 4.18. Influência do tamanho de partícula na resistência mediana a fratura para os clínqueres B, C, G e I.
- Figura 4.19. Influência do tamanho de partícula na rigidez mediana para os clínqueres A, B, G, H e I.
- Figura 4.20. Proporção de partículas fraturadas após impactos sucessivos em partículas do clínquer F (16 x 13,2 mm) às energias de impacto de 0,025 e 0,050 kWh/t.
- Figura 4.21. Função quebra em função de energia da fração 31,5 x 26,5 mm (a) e 11,2 x 9,5 mm (b) para o clínquer E.
- Figura 4.22. Regiões de fratura normalizável (a) e não normalizável (b) do clínquer E.
- Figura 4.23. Relação entre os valores do parâmetro  $t_{10}$  e os vários  $t_n$ s para o clínquer E.
- Figura 4.24. Efeito da energia de impacto e tamanho de partícula nos valores de  $t_{10}$  para os clínqueres A e D.
- Figura 4.25. Influência do tamanho de partícula nos valores de  $A^*b$ .
- Figura 4.26. Relação entre a porosidade e a rigidez nos clínqueres.
- Figura 4.27. Relação entre a porosidade e a resistência mediana a fratura dos clínqueres.

- Figura 4.28. Análises granulométricas da alimentação e dos produtos dos ensaios de moabilidade de Bond com os clínqueres B e C.
- Figura 4.29. Efeito da abertura da malha de separação ( $A_m$ ) no valor de  $W_i$  para as amostras de clínquer analisadas.
- Figura 4.30. Comparação dos valores de índice de trabalho dos clínqueres estudados, para a abertura de peneira de fechamento ( $A_m$ ) de 75  $\mu\text{m}$ .
- Figura 4.31. Resultados de moagem no moinho de torque de partículas na faixa de 1,7 x 1,18 mm do clínquer F. Símbolos representam os valores experimentais obtidos a diferentes tempos de moagem e linhas o ajuste de acordo com o MBP (Equação 4.1).
- Figura 4.32. Efeito do tempo de moagem na fração restante nos monotamanhos originais em ensaios no moinho de torque com a amostra do clínquer H.
- Figura 4.33. Efeito do tamanho de partícula na taxa de quebra específica das amostras e clínquer analisadas.
- Figura 4.34. Influência do tamanho da partícula na taxa específica de quebra para o clínquer C.
- Figura 4.35. Valores experimentais de  $B$  para a fratura do clínquer E (símbolos), comparados ao ajuste ao modelo (linhas) para as frações finas.
- Figura 4.36. Relação entre porosidade, teor de alita e  $W_i$  ( $A_m = 300\mu\text{m}$ ).
- Figura 4.37. Relação entre os teores de  $C_3A$  e  $C_4AF$  e o  $W_i$  ( $A_m = 75\mu\text{m}$ ).
- Figura 4.38. Relação entre a razão entre silicatos e aluminatos e o  $W_i$ .
- Figura 4.39. Relação entre a porosidade e a taxa máxima de quebra ( $a_{\text{máx}}$ )
- Figura 4.40. Relação entre os índices de abrasão ( $A_i$ ) e de trabalho ( $W_i$ ) de Bond.

## 1. Introdução

Alguns estudos indicam que da energia elétrica mundial anualmente produzida 2 a 3% é consumida em operações de cominuição (Herbst, 1990), e que esse consumo representa de 30 a 40 % do custo no beneficiamento de minério em algumas indústrias.

A quantidade de energia elétrica consumida na operação dos equipamentos envolvidos nos processos industriais de fragmentação é muito maior do que a necessária à fragmentação das partículas (Tavares, 2004a), o que caracteriza tais processos pela baixa eficiência energética. Alguns estudos sugerem que, através de uma melhor compreensão das características de fragmentação das partículas, pode-se obter uma elevação dessa eficiência suficiente para se verificar uma redução significativa no consumo de energia elétrica e nos custos das operações (Neves e Tavares, 2004a).

A produção de cimento é considerada a mais importante aplicação da moagem a seco. O último levantamento, realizado em 2004, apresenta o consumo mundial de cimento da ordem de 2,14 bilhões de toneladas com crescimento previsto de 1% ao ano ([www.abcp.org.br](http://www.abcp.org.br)). Estima-se (Benzer et al., 2001) que aproximadamente 2 % da energia elétrica mundial anualmente consumida é utilizada na fabricação do cimento, onde o consumo de energia elétrica está na ordem de 110 kWh por tonelada de cimento produzido, sendo cerca de 30% dessa energia utilizada na preparação da matéria prima e 40%, na moagem do clínquer. Isso confirma o fato de que a moagem é a operação unitária que mais contribui para o custo total da usina. Tal custo envolve tanto o consumo energético propriamente dito, quanto o consumo de metal utilizado na confecção de revestimentos e corpos moedores, o que torna a otimização de circuitos de moagem uma tarefa de grande importância para se atingir um patamar ótimo de eficiência energética da produção de cimento.

A produção nacional de cimento em 2006 chegou a aproximadamente 39 milhões de toneladas, 8,4% a mais do que a produção de 2005. As previsões para 2007 chegam a apresentar uma expectativa de crescimento de até 10% com relação a 2006 ([www.abcp.org.br](http://www.abcp.org.br)).

No Brasil, as empresas de cimento possuem unidades instaladas em diferentes pontos do território nacional e algumas também no exterior. Como resultado dessa ampla distribuição geográfica e territorial, existe uma grande variabilidade na composição mineralógica das matérias-primas, e, conseqüentemente, na composição

estrutural e microscópica do produto final dos fornos de cimento (clínquer), o que pode vir a exercer um impacto significativo no consumo de energia elétrica nos diversos tipos de moinhos utilizados em suas unidades. Além disso, devido à crescente preocupação com a extinção dos recursos naturais não-renováveis e com o impacto ambiental causado pela geração de grandes volumes de resíduos, tem sido prática cada vez mais comum a utilização desses resíduos em processos industriais como a fabricação de cimento ou de clínquer, conseguindo-se economia de recursos naturais, inclusive de energia (térmica) e redução o risco ambiental na disposição inadequada dos mesmos. A adição de resíduos na moagem de cimento ou a utilização dos mesmos como combustíveis na produção de clínquer tem sido adotada em diversas indústrias cimenteiras norte-americanas desde o final da década de 60, verificando-se economia anual na ordem de um milhão de toneladas de carvão. Essas adições, entretanto, têm um impacto importante no comportamento do clínquer na moagem.

Pelos motivos apresentados verifica-se um grande o interesse na otimização das operações de cominuição, visando aumento na capacidade da usina, melhoria da qualidade do produto, redução no consumo de utilidades, na quantidade de efluentes gerados e no consumo energético da instalação.

O presente trabalho tem por objetivo a investigação das relações entre microestrutura, composição, resistência à ruptura e moabilidade de clínqueres de cimento Portland, de modo a apresentar subsídios para auxiliar as tarefas de otimização dos processos de moagem.

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1. Fundamentos da fragmentação

A fragmentação de uma partícula ocorre durante a aplicação de esforços que excedem a sua resistência, através da propagação de trincas existentes em seu interior. Segundo a mecânica de fratura, a ruptura tende a iniciar nos pontos de concentração de tensões, como por exemplo, contornos de grãos e defeitos.

Segundo o critério de Griffith (Dieter, 1961), o início do crescimento das trincas está baseado no fato de que a energia necessária para propagar a trinca é originária da energia de deformação armazenada durante a aplicação dos esforços, ou seja, da energia de fratura da partícula (Tavares, 2007). Em geral, a energia de fratura da partícula é maior do que a energia envolvida na propagação da trinca de forma que a energia residual aparece como energia cinética de partículas secundárias, geradas na fragmentação primária, que podem sofrer novas fragmentações.

Pelo modelo de Griffith, à medida que o tamanho da partícula diminui a quantidade de trincas e a probabilidade de existirem trincas com tamanho crítico para a iniciação da fratura também diminui. Isso pode explicar o fato de geralmente as partículas menores serem mais resistentes do que as maiores (Tavares e King, 1998a), de modo que a energia necessária para fraturar partículas menores tende a ser maior do que a necessária para as partículas maiores (Austin, 2002). Energia e fragmentação se relacionam através da Equação 2.1 (Napier-Munn et al., 1996).

$$dE = -K \frac{dx}{x^n} \quad [2.1]$$

sendo  $dE$  a energia necessária para produzir uma redução de tamanho  $dx$ ,  $K$  uma constante e  $x$  o tamanho de partícula.

Dependendo do nível da energia aplicada, o mecanismo envolvido na fragmentação de partículas pode ser de abrasão, clivagem ou estilhaçamento, conforme apresentado na Figura 2.1 (King, 2001).

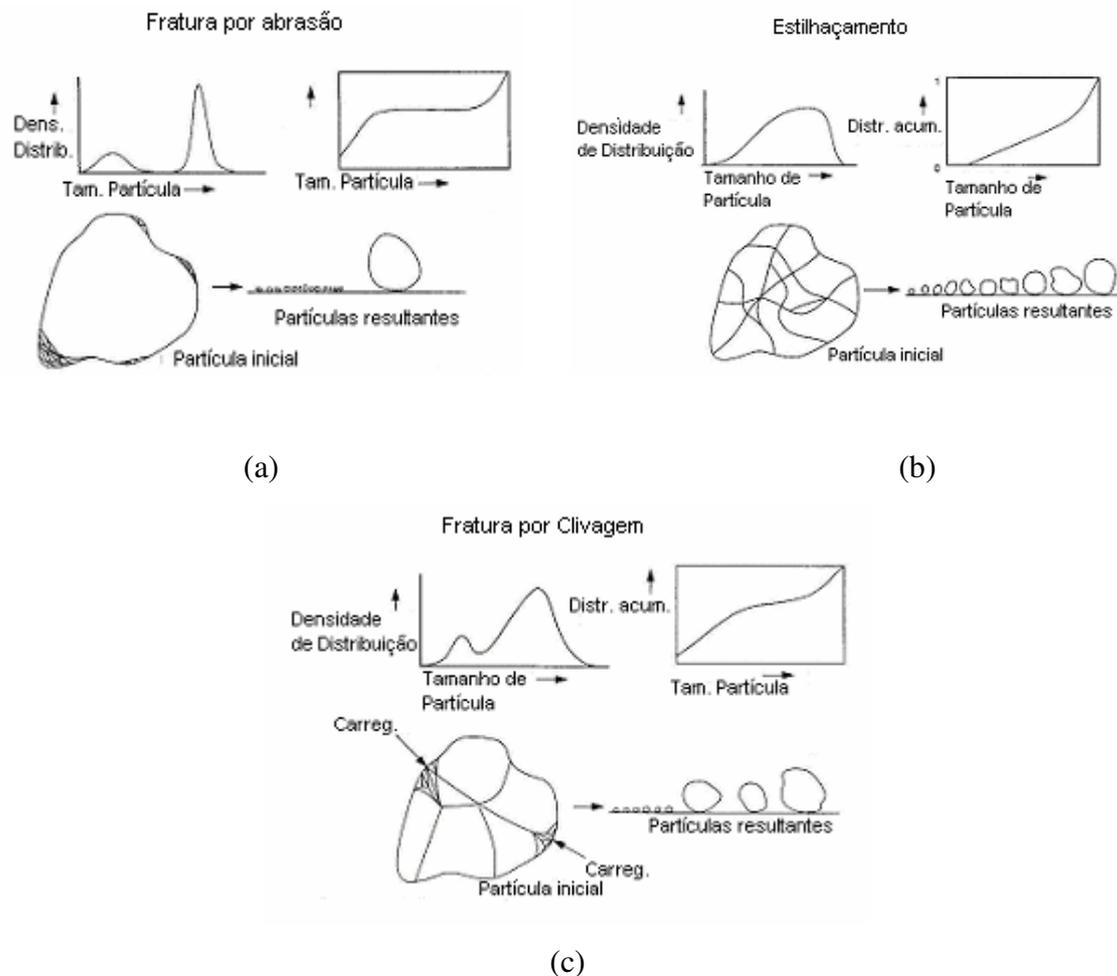


Figura 2.1. Mecanismos de fragmentação de partículas (King, 2001).

Na abrasão, a partícula sofre pequena redução de tamanho e ocorre a geração e grande quantidade de finos, o que se verifica pela distribuição bimodal apresentada no gráfico (Figura 2.1a). No estilhaçamento ocorre a fratura desintegrativa das partículas, o que resulta em fragmentos de vários tamanhos (Figura 2.1b). Na clivagem verifica-se a formação de muitos fragmentos grosseiros e muitos fragmentos finos, praticamente não havendo tamanhos intermediários (Figura 2.1c).

Ensaio realizados no Utah Comminution Center deixaram clara a existência de relações entre a distribuição e tamanho das trincas e as características de fragmentação dos materiais, evidenciado que a quantidade de trincas presentes em um material influenciará no seu processo de fragmentação. Desta forma, partículas de um mesmo material, com tamanho e formas similares podem apresentar diferentes resultados de fragmentação dependendo do número e da distribuição das trincas nessas partículas (Middlemiss e King, 1996).

## 2.2. Fragmentação e cominuição

Com o objetivo de explicar a fragmentação de partículas, nas últimas quatro décadas têm sido realizados estudos com base em três tipos de carregamentos: carregamento compressivo lento, carregamento por queda de peso e carregamento por impacto balístico (Tavares e King, 1998b).

Os ensaios de compressão lenta, pêndulo duplo, queda de peso e barra de Hopkinson são os mais utilizados no estudo de equipamentos de cominuição, uma vez que a maior parte desses equipamentos se baseia na aplicação de esforços compressivos (Carvalho, 2003).

A célula de carga de impacto (CCI) é um tipo de equipamento de queda de peso (Figura 2.2) que apresenta uma barra de aço orientada verticalmente onde as partículas sofrem impacto de um peso (impactor) em queda livre (Tavares e King, 1998a). Os ensaios realizados permitem a determinação da força e da energia necessária para fratura da partícula, quando ela é carregada em compressão, através do histórico força-tempo da partícula (Figura 2.3). Na fratura, a força atuante sobre a partícula é rapidamente reduzida.

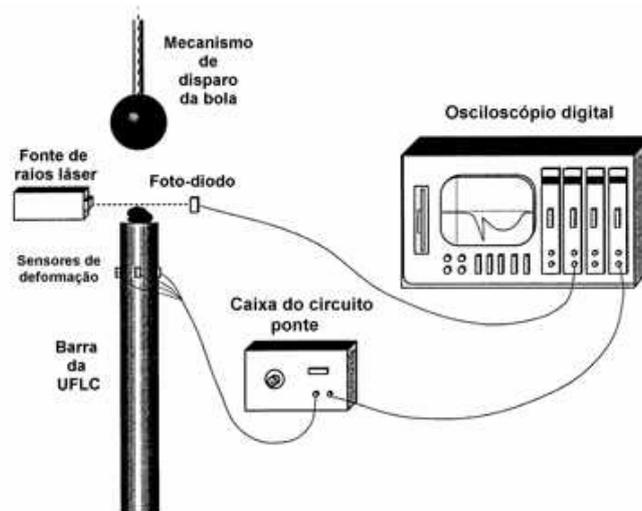


Figura 2.2. Esquema da célula de carga de impacto do Utah Cominution Center (Tavares, 1997).

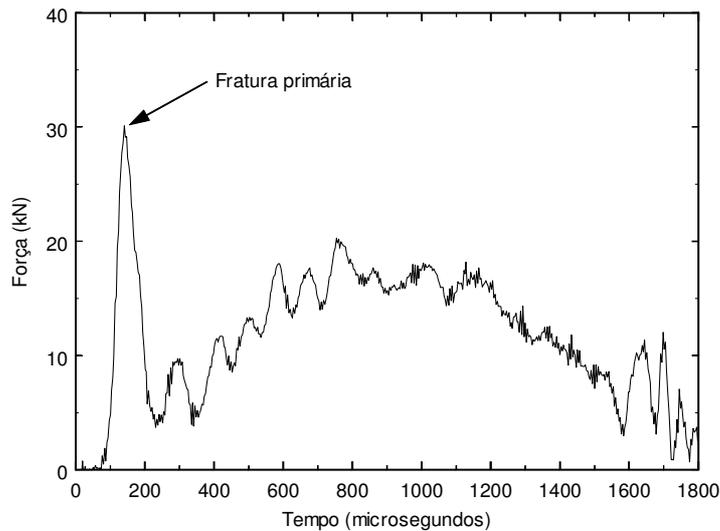


Figura 2.3. Perfil típico da fratura de uma partícula, medido pela célula de carga de impacto do LTM (Tavares e Lima, 2006a).

Alguns autores apresentam a taxa ou velocidade de carregamento como uma variável a exercer influência sobre o processo de fragmentação (Grady e Kipp, 1987). Apesar disso, ainda se discute sua importância nos processos de cominuição, pois as velocidades de carregamento envolvidas nesses processos são comparativamente baixas (Prasher, 1987).

Cominuir significa tornar menor, reduzir e a cominuição é um processo que tem como objetivos aumentar o grau de liberação do mineral de interesse, facilitar o transporte de minérios, preparar o material para processos subsequentes, obter produtos comerciais e, no caso da indústria de cimento, promover uma velocidade adequada de reação através do aumento da superfície específica das partículas das matérias primas, obtida pela redução do diâmetro das mesmas. Os métodos de cominuição são classificados em britagem e moagem, em função da granulometria do material.

Os processos de cominuição envolvem uma grande quantidade de energia, pois cada partícula deve ser submetida a grandes esforços antes que ocorra a fratura. Para partículas grandes, a energia aplicada é elevada, mas a energia específica (energia total por unidade de massa) é baixa. Para partículas finas, a energia aplicada é baixa, mas a energia específica é alta. No primeiro caso, a energia é aplicada praticamente de forma individualizada, enquanto no segundo, a aplicação é distribuída.

A maioria dos processos industriais de cominuição apresenta baixa eficiência, considerando-se a energia teórica necessária para criar uma nova superfície (Austin et al., 1984). Por este motivo, juntamente com o alto impacto da energia nos custos de produção, os estudos dos processos de cominuição têm sido focados na energia consumida.

Kick e Rittinger, no século XIX, propuseram equações, para relacionar a energia e a redução de tamanho envolvida nos processos de fragmentação. Essas equações ficaram conhecidas como “Leis da Cominuição”, mas não se mostraram muito úteis em aplicações industriais de dimensionamento de equipamentos.

Bond, em 1952, considerou que o trabalho envolvido na cominuição era inversamente proporcional à raiz quadrada da abertura pela qual passa 80% do produto (Kelly e Spottiswood, 1982) e, a partir de diversos estudos de fragmentação em moinhos de bolas e de barras, propôs a chamada “Terceira Lei da Cominuição”, utilizada até hoje em dimensionamentos e dada por

$$E = K \left( \frac{1}{\sqrt{x_2}} - \frac{1}{\sqrt{x_1}} \right) \quad [2.2]$$

sendo  $x_1$  o tamanho de partícula representativo da alimentação e  $x_2$  o tamanho de partícula representativo do produto.

Bond definiu a metodologia para a determinação do que chamou de Índice de Trabalho, ou *work index* ( $W_i$ ), com valores tipicamente entre 5 e 25 kWh/t, que veio a se tornar o principal método de dimensionamento de moinhos (Equação 2.3).

De acordo com Bond, a energia consumida na cominuição de uma alimentação com  $A_{80}$  (abertura de peneira na qual passam 80% da alimentação, em  $\mu\text{m}$ ) e cominuída até  $P_{80}$  (abertura de peneira na qual passam 80% do produto, em  $\mu\text{m}$ ) é igual à diferença entre a energia necessária para reduzir um material de tamanho teoricamente infinito até  $A_{80}$  e a energia necessária para reduzir o mesmo material de tamanho infinito até  $P_{80}$ . Bond expressou essa relação como:

$$W = 10W_i \left( \frac{1}{\sqrt{P_{80}}} - \frac{1}{\sqrt{A_{80}}} \right) \quad [2.3]$$

sendo  $W$  a quantidade específica de trabalho consumida em kWh/t e  $W_i$  o índice de trabalho, constante específica do material que expressa a resistência do material à britagem e à moagem.

Na Equação 2.3 considera-se a moagem a úmido em um moinho de barras, com diâmetro interno de 2,44 m, operando em circuito aberto; ou em um moinho de bolas, com mesmo diâmetro interno, operando em circuito fechado com um classificador espiral e com carga circulante de 250%. A equação inclui as perdas nos mancais e nas engrenagens do pinhão, mas não as do motor ou em qualquer outro componente.

Para moagens realizadas sob condições diferentes das utilizadas por Bond deve-se incluir, no cálculo da energia específica, uma série de fatores de correção (Rowland, 1975). Para a fabricação do cimento, os fatores relacionados à moagem a seco (EF1), ao diâmetro do moinho (EF3), ao tamanho da alimentação (EF4) e a finura do produto da moagem (EF5) são os relevantes, de modo que a Equação 2.3 deve ser multiplicada por todos esses fatores.

Pode-se obter a potência requerida pelo motor do moinho multiplicando-se a energia específica obtida pela nova taxa de alimentação.

$$P = TW \quad [2.4]$$

sendo  $T$  a vazão de alimentação nova do circuito em t/h e  $P$  a potência demandada em kW.

O método apresenta como vantagens simplicidade, funcionalidade e boa precisão, quando utilizado no intervalo de condições usuais de cominuição, porém não é adequado quando há variação na taxa e na distribuição granulométrica da alimentação do circuito, na moagem de frações muito grossas e na moagem de partículas lamelares e/ou aciculares (Chierigati, 2001).

O processo de cominuição tem sido estudado sob o ponto de vista da cinética envolvida na fragmentação das partículas, analisando-se os mecanismos que determinam a taxa com a qual determinado material se fragmenta no interior dos equipamentos de cominuição. Tal análise tem por objetivo o desenvolvimento de modelos e a melhor compreensão da relação entre os parâmetros destes modelos e as

variáveis operacionais, tendo em vista a aplicação desse conhecimento no dimensionamento de instalações e na otimização e controle de processos.

O estudo dos mecanismos cinéticos envolvidos pode ser realizado a partir da moagem de materiais classificados em uma estreita faixa de tamanhos (monotamanho), durante determinado tempo (Austin e Concha, 1993), obtendo-se assim os parâmetros de quebra utilizados na modelagem e na simulação dos circuitos de cominuição (Kernal et al., 1999).

Como mencionado anteriormente, durante o processo de cominuição as partículas sofrem fragmentação em função de esforços compressivos aplicados em curtos intervalos de tempo. No interior de um equipamento de cominuição se processam vários eventos praticamente individuais de fragmentação em elevada frequência. Nesses eventos, cada partícula absorve determinada quantidade de energia, que pode levá-la ou não a fragmentação. Caso a fragmentação ocorra, partículas secundárias são geradas e passam pelo mesmo processo, que continua, até que toda a energia de impacto seja consumida.

Durante o processo, verifica-se, depois de certo intervalo de tempo, que uma fração da amostra sofre fragmentação enquanto o restante não. A função de seleção ( $S_i$ ) (Equação 2.5) define a probabilidade que as partículas têm de sofrer fragmentação e é influenciada não só pelo diâmetro, velocidade, grau de enchimento e *hold-up* do moinho, como também pelo tamanho das partículas envolvidas no processo de cominuição (King, 2001).

De modo geral, à medida que o tamanho das partículas aumenta em relação ao tamanho dos corpos moedores, também aumenta a velocidade com que o material desaparece da classe. Isso ocorre devido à maior probabilidade das partículas sofrerem impactos dos corpos moedores, e à queda na resistência das partículas, em função do aumento da quantidade de defeitos e do aumento da probabilidade da existência de trincas de tamanho crítico. A velocidade de desaparecimento do material é definida como taxa específica de quebra e tende a ser menor para tamanhos de partícula pequenos, com relação ao diâmetro dos corpos moedores, devido à dificuldade de aplicação de esforços a uma massa de partículas menores, e segue uma cinética de primeira ordem, dentro da região de fratura normal. A variação da taxa específica de quebra com o tamanho das partículas pode ser descrita pela Equação 2.5 (Austin et al., 1984).

$$S_i = \frac{ax_i^\alpha}{1 + \left(\frac{x_i^\alpha}{\mu}\right)^\Lambda} \quad [2.5]$$

sendo  $S_i$  a taxa específica de quebra (em minutos<sup>-1</sup>);  $x_i$  o tamanho representativo das partículas na classe de tamanhos  $i$ . Os parâmetros  $\alpha$  e  $\Lambda$  são considerados somente como funções do material a ser fragmentado, enquanto que  $a$  e  $\mu$  são também funções do ambiente de moagem e das dimensões do moinho.

Contudo, o aumento da taxa específica de quebra não ocorre indefinidamente. Para as partículas maiores verifica-se que algumas são muito grandes para sofrerem a ação dos corpos moedores e outras sofrem o efeito da quantidade de material fino acumulado que amortece o impacto dos corpos moedores sobre elas, de forma que o valor da taxa específica de quebra atinge um máximo e em seguida volta a decrescer. Sendo assim, a taxa específica de quebra não segue uma cinética de primeira ordem para todos os tamanhos de partículas, definindo a região de fratura anormal, sobretudo para as partículas mais grosseiras (Figura 2.4).

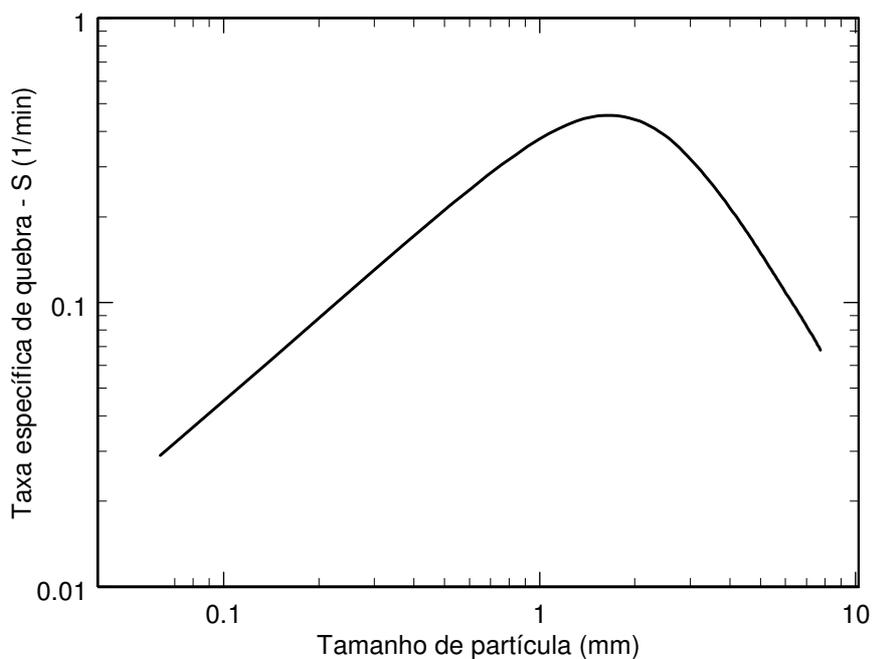


Figura 2.4. Relação entre a taxa específica de quebra e o tamanho da partícula.

Após a fragmentação de um material de tamanho  $y$  é gerada uma determinada distribuição granulométrica de partículas menores, de tamanhos menores ou iguais a  $x$ , que misturadas ao restante da carga do moinho sofrem nova fragmentação. A função quebra, também chamada função distribuição de quebra, de grande importância na descrição quantitativa de processos de cominuição, representa justamente essa distribuição granulométrica, sendo normalmente descrita pela Equação 2.6 (King, 2001). Ela é própria do processo de cominuição e do material a ser cominuído e não representa a distribuição granulométrica do produto final do processo, uma vez que várias outras etapas de fragmentação estão envolvidas.

$$B_{ij} = \Phi \left( \frac{x_i}{K} \right)^\omega \left( \frac{x_i}{x_j} \right)^\gamma + (1 - \Phi) \left( \frac{x_i}{x_j} \right)^\beta \quad [2.6]$$

A Equação 2.6 é a forma cumulativa da função e o primeiro termo apresenta a contribuição das partículas finas, enquanto o segundo, a contribuição das partículas grosseiras.  $\Phi$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\omega$  e  $K$  são parâmetros do modelo, funções do material. A função quebra geralmente independe do tamanho máximo das partículas e sim da relação entre os tamanhos do material original ( $j$ ) e do fragmentado ( $i$ ).

Alguns estudos apresentam relações entre os parâmetros da função seleção (Equação 2.5) e o índice de moabilidade ( $Mob$ ) do ensaio de moabilidade de Bond (vide capítulo 3), sugerindo que a partir da determinação desses parâmetros seja possível estimar a moabilidade de determinado material (Deniz, 2004).

## 2.3. Cimento Portland

### 2.3.1. Introdução

Segundo a ASTM, cimento Portland é “um aglomerante hidráulico produzido pela moagem do clínquer, que consiste essencialmente de silicatos de cálcio hidráulicos, usualmente com uma ou mais formas de sulfato de cálcio como produto de adição. Os

clínqueres são nódulos com diâmetros que variam tipicamente de 5 a 25 mm de um material sinterizado (Figura 2.5), produzido quando uma mistura de matérias-primas (farinha) de composição pré-determinada é aquecida a altas temperaturas”.

O cimento Portland é um material em forma de pó, constituído de silicatos e aluminatos de cálcio, que misturados com água hidratam-se, endurecendo a massa e tendo por conseqüência uma elevada resistência mecânica. Depois de endurecido, permanece estável mesmo que submetido à ação da água e, por esta razão, é considerado um aglomerante hidráulico.



Figura 2.5. Nódulos de clínquer.

A produção do cimento pode ser realizada por via úmida ou seca ([www.abcp.org.br](http://www.abcp.org.br)). No processo por via úmida, a homogeneização é feita na forma de lama, com 30 a 40% de água. Este método foi praticamente abandonado pelos fabricantes de cimento, devido ao maior consumo de energia nos fornos com relação ao processo por via seca.

No processo por via seca, a farinha obtida através da moagem das matérias-primas, que devem conter em sua composição química  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , os principais óxidos componentes do clínquer (basicamente calcário e argila), é homogeneizada e conduzida continuamente para o pré-aquecedor (Figura 2.6). Nesta etapa, ocorre a evaporação da água livre, água combinada e desprendimento do  $\text{CO}_2$  do calcário, liberando o  $\text{CaO}$  para reagir com os silicatos de ferro e alumínio.

Em seguida, o material vai para um forno rotativo, no qual ocorre a clinquerização do material, uma das etapas mais importantes do processo de fabricação. O forno rotativo é uma estrutura metálica cilíndrica, revestida internamente com tijolos refratários. Nele a farinha pré-aquecida é parcialmente calcinada, entrando pela extremidade superior e sendo transportada até a extremidade oposta a uma velocidade controlada pela inclinação e pela velocidade de rotação do forno. Em seu interior as temperaturas podem chegar a 1550 °C e as reações químicas responsáveis pela formação dos compostos do cimento Portland são completadas. Neste ponto, a mistura aquecida apresenta em torno de 20 a 30% de fase líquida, de forma que toda a cal deve estar combinada com os materiais argilosos, não resultando cal livre em quantidade significativa.

A etapa final do processo de fabricação do cimento é a moagem do clínquer, produto do forno, na presença de sulfato de cálcio (gesso), com teor máximo de 5 %, a fim de regularizar o tempo de início das reações químicas do cimento, controlando a velocidade de enrijecimento e com isso, o “tempo de pega” ([www.abcp.org.br](http://www.abcp.org.br)).

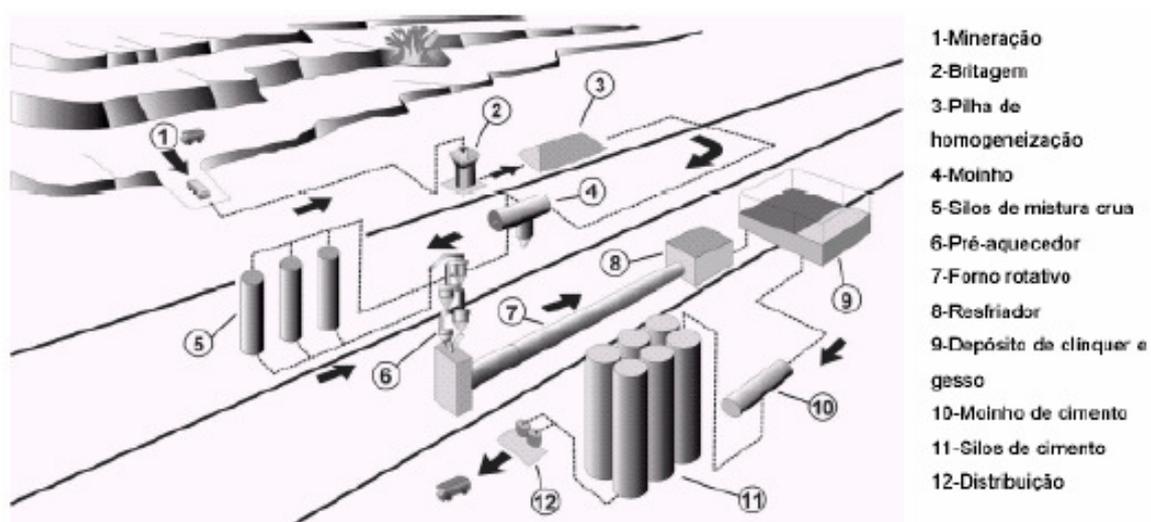


Figura 2.6. Esquema simplificado do processo de fabricação do cimento Portland (Kihara e Marciano, 1995).

### 2.3.2. Matérias primas

Como os silicatos de cálcio são os principais constituintes do cimento Portland, as matérias-primas para sua produção devem fornecer cálcio, sílica, alumina e óxido de ferro em proporções adequadas (Tabela 2.1). O cálcio é obtido na natureza de fontes de carbonato de cálcio (rocha calcária, o mármore e conchas marinhas). A sílica, a alumina e o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  são extraídas preferivelmente de argilas do que de bauxitas, de minério de ferro e de areia.

Outras matérias primas são: gesso, filler, escória de alto forno e materiais pozolânicos ([www.abcp.org.br](http://www.abcp.org.br)). A Tabela 2.2 apresenta a composição típica da farinha.

Tabela 2.1. Composição típica do CP I - Cimento Portland Comum (ABCP, 1984).

Componente	Proporção em massa (%)
CaO	58,9 – 66,8
SiO <sub>2</sub>	19,0 – 24,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9 – 7,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8 – 5,0
MgO	0,8 – 6,0
SO <sub>3</sub>	0,9 – 3,0

Tabela 2.2. Composição típica da farinha ([www.abcp.org.br](http://www.abcp.org.br)).

Componentes	Proporção em Massa (%)			
	Calcário	Argila	Areia	Minério de Ferro
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,50	15,75	5,02	0,40
SiO <sub>2</sub>	4,16	64,40	88,23	7,56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90	8,92	1,30	83,13
CaO	54,29	0,70	0,63	2,09
MgO	0,36	0,80	0,11	0,13
K <sub>2</sub> O	-	2,79	2,66	0,08
Na <sub>2</sub> O	-	0,06	0,37	0,06
Perda ao Fogo	41,00	6,14	1,00	4,92

### 2.3.3. Processo de fabricação

Em ambos os processos, tanto por via seca, quanto por via úmida, após os silos de estocagem, a farinha é conduzida a fornos cilíndricos que, dependendo do modelo, podem atingir aproximadamente 70 metros de comprimento e a apresentar até 5 metros de diâmetro, revestidos internamente com tijolos refratários, com uma pequena inclinação em direção a uma extremidade onde existe uma fonte de calor (carvão pulverizado, óleo combustível ou gás natural) de mais de 1400 °C.

O processo de fabricação por via úmida representa um método mais caro, porém de melhor qualidade e controle de poluição, enquanto no processo por via seca a situação se inverte, onde existe a vantagem determinante da economia de combustível, já que não tem água para evaporar no forno. O forno de um processo por via seca é mais curto que um forno por via úmida, porém as instalações de moagem e do forno são muito mais complexas, a homogeneização é mais difícil e as instalações requerem equipamento de despoeiramento. Comparativamente, um forno de via úmida consome mais energia para processar uma determinada massa de clínquer do que o forno por via seca.

Na moagem do cru (Figura 2.6), primeira etapa do processo de fabricação do cimento, a mistura é colocada em um moinho de matéria prima, chamado de moinho de cru, que pode ser de bolas ou de barras, e reduzida até uma granulometria de aproximadamente 3% de material retido na peneira ABNT n° 100 (0,150 mm) e 13%, na ABNT 170 (0,088 mm). Durante a moagem, uma corrente de ar quente, com temperatura de aproximadamente 200°C, entra em contato com o material, reduzindo sua umidade. Ao sair do moinho, o material, com temperatura em torno dos 80°C, é encaminhado aos silos de homogeneização ([www.abcp.org.br](http://www.abcp.org.br)).

No processo de clínquerização (Figura 2.6), para que a temperatura do material atinja os aproximadamente 1450° C necessários à produção do cimento, a temperatura dos gases, no interior do forno, que utiliza principalmente o óleo, o coque de petróleo e o carvão mineral ou vegetal como combustíveis, deve atingir algo em torno dos 2000° C. Além disso, durante todo esse processo, o forno deve girar continuamente, para garantir uma boa mistura e um cozimento adequado.

Após sofrer um aquecimento prévio, a mistura começa a ser aquecida até se transformar de pó num líquido pastoso. A primeira reação que ocorre é a do óxido de

ferro com a alumina e cal, formando ferroaluminato tetracálcico ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{C}_4\text{AF}$ ), até esgotar-se o ferro. A segunda reação é a combinação da alumina com o excedente de cal formando o aluminato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}_3\text{A}$ ), até esgotar-se a alumina. Por último ocorre a formação do silicato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - \text{C}_3\text{S}$ ) e do silicato dicálcico ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - \text{C}_2\text{S}$ ) podendo ainda resultar no aparecimento de cal livre em pequenas quantidades. Para que haja formação destes compostos a mistura permanece no forno em torno de 50 minutos. Ao sair do forno, a mistura cozida, denominada clínquer, passa por um resfriador para reduzir a sua temperatura. A temperatura de saída do clínquer varia entre 50 e 70 °C. Quanto mais rápido for este resfriamento, mais reativo será o cimento. A Tabela 2.3 apresenta as etapas envolvidas no processo de clinquerização.

Após o resfriamento, o clínquer é transportado e estocado em depósitos, onde, após a adição de gesso é cominuído até uma granulometria fina normalmente em um moinho de bolas (chamado de moinho de cimento) com múltiplas câmaras (Figura 2.7).

Tabela 2.3. Principais reações na clinquerização (Centurione, 1993).

TEMPERATURA	PROCESSO
100 °C - 200 °C	Evaporação da água livre.
500 °C - 700 °C	Desidroxilação da argila e reação do $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3$ com o calcário.
700 °C - 900 °C	Decomposição dos carbonatos, com liberação de $\text{CO}_2$ ; primeiras reações de estado sólido, levando à formação de aluminatos e ferroaluminatos cálcicos [ $\text{C}_{12}\text{A}_7$ e $\text{C}_2(\text{AF})$ ] e início de formação da belita ( $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ).
900 °C - 1200 °C	Conversão de ferroaluminatos e aluminatos em $\text{C}_4\text{AF}$ e $\text{C}_3\text{A}$ ; formação da belita a partir da sílica remanescente e dos cristais de cal livre.
1200 °C - 1250 °C	Cristalização das primeiras alitas (~1.200°C), a partir de cristais pré-existent de belita e cal livre ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) e desaparecimento do $\text{SiO}_2$ livre.
1250 °C - 1350 °C	Início da formação de fase líquida (~1280 °C) a partir dos aluminatos e ferroaluminatos cálcicos, com conseqüente nodulização do clínquer..
1350 °C - 1450 °C	Complementação da formação de $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ e $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Desaparecimento de $\text{CaO}$ livre por reação com o $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ .

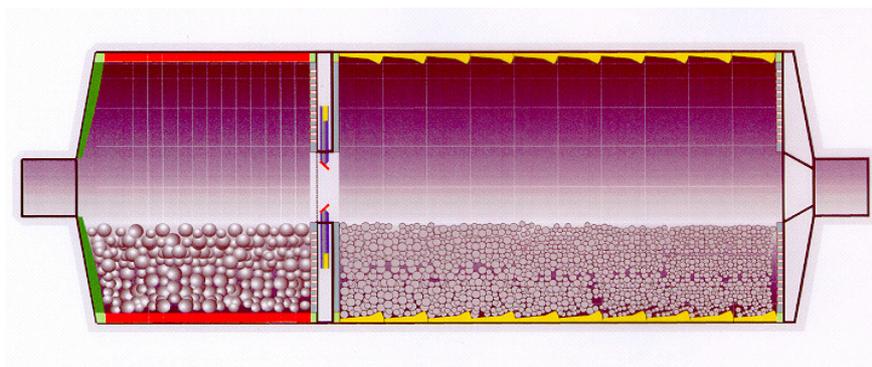


Figura 2.7. Esquema interno de um moinho de cimento com duas câmaras  
(www.magotteaux.com).

#### 2.3.4. Tipos de cimento

O mercado nacional dispõe de 12 opções (Tabela 2.4), que atendem às mais variadas aplicações, diferenciando-se nas proporções de clínquer, sulfatos de cálcio, material carbonático e de adições (escórias, pozolanas e filler), acrescentadas ao processo de moagem. Também podem ser diferenciados em função de propriedades intrínsecas, como alta resistência inicial, a coloração, etc.

Tabela 2.4. Tipos de Cimento disponíveis no Mercado Brasileiro (www.abcp.org.br).

Sigla	Denominação
CP I	Cimento Portland Comum
CP I – S	Cimento Portland Comum com Adição
CP II – E	Cimento Portland Composto com Escória de Alto Forno
CP II – Z	Cimento Portland Composto com Pozolanas
CP II – F	Cimento Portland Composto com Filler
CP III	Cimento Portland de Alto Forno
CP IV	Cimento Portland Pozolânico
CP V – ARI	Cimento Portland de Alta Resistência Inicial
CP – RS	Cimento Portland Resistente a Sulfatos
CP – BC	Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação
CP B	Cimento Portland Branco
CPP - G	Cimento Portland para Poços Petrolíferos

O primeiro cimento Portland lançado no mercado brasileiro foi o conhecido CP, correspondendo atualmente ao CP I, um tipo de cimento Portland comum sem quaisquer adições além do gesso. Ele acabou sendo considerado na maioria das aplicações usuais como termo de referência para comparação com as características e propriedades dos tipos de cimento que surgiram posteriormente.

A partir do conhecimento adquirido com o cimento Portland comum foram desenvolvidos outros tipos de cimento, com o objetivo inicial de atender a casos especiais. Com o tempo verificou-se que alguns desses cimentos, inicialmente imaginados como especiais, tinham desempenho equivalente ao do cimento Portland comum original, atendendo plenamente às necessidades da maioria das aplicações usuais e apresentando, em muitos casos, inclusive, algum tipo de vantagem adicional. A partir dos bons resultados desses novos produtos, surgiu no mercado brasileiro em 1991 um novo tipo de cimento, o cimento Portland composto, cuja composição é intermediária entre os cimentos Portland comuns e os cimentos Portland com adições (alto-forno e pozolânico), estes últimos já disponíveis há algumas décadas. A Tabela 2.5 apresenta a composição dos cimentos Portland comuns e compostos.

Tabela 2.5. Composição de cimentos Portland comuns e compostos (ABNT, 1991).

Tipo de Cimento Portland	Sigla	Composição (% em massa)				Norma Brasileira
		Clínquer + Gesso	Escória granulada de alto forno (sigla E)	Material Pozolânico (sigla Z)	Material Carbonático (sigla F)	
Comum	CPI	100		-		NBR 5732
	CPI-S	99 – 95		1 – 5		
	CPII-E	94 – 56	6 – 34	-	0 – 10	
Composto	CPII-Z	94 – 76	-	6 – 14	0 – 10	NBR 11578
	CPII-F	94 – 90	-	-	6 - 10	

Atualmente os cimentos Portland compostos são os mais encontrados no mercado, respondendo por aproximadamente 75% da produção industrial brasileira (ABCP). Eles são utilizados na maioria das aplicações usuais, em substituição ao antigo CP.

Uma das alternativas de sucesso adotadas para reduzir o alto consumo de energia durante o processo de fabricação de cimento, foi o uso de escórias granuladas de alto-forno e materiais pozolânicos na composição dos chamados cimentos Portland de alto-forno e pozolânicos, respectivamente. A Tabela 2.6 apresenta a composição desses tipos de cimento normalizados no Brasil.

Tabela 2.6. Composição dos cimentos Portland de alto forno e pozolânicos (ABNT, 1991).

Tipo de Cimento Portland	Sigla	Composição (% em massa)				Norma Brasileira
		Clínquer + gesso	Escória Granulada de Alto-forno	Material Pozolânico	Material Carbonático	
Alto – Forno	CP III	65 – 25	35 – 70	-	0 – 5	NBR 5735
Pozolânico	CP IV	85 - 45	-	15 – 50	0 – 5	NBR 5736

O cimento Portland de alta resistência inicial (CP V-ARI) embora contemplado pela ABNT como norma separada do cimento Portland comum, é na verdade um tipo particular deste, que tem a propriedade de alcançar altas resistências já nos primeiros dias da aplicação. O desenvolvimento da alta resistência inicial é conseguido pela utilização de uma dosagem diferente de calcário e argila na produção do clínquer, bem como pela moagem mais fina do cimento, de modo que, ao reagir com a água, ele adquira elevadas resistências, com maior velocidade. A Tabela 2.7 mostra a composição deste cimento.

O cimento Portland branco é um tipo de cimento que se diferencia dos demais pela coloração. A cor branca é conseguida a partir de matérias-primas com baixos teores de óxidos de ferro e manganês e por condições especiais durante a fabricação, especialmente com relação ao resfriamento e à moagem do produto. No Brasil o cimento Portland branco é regulamentado pela norma NBR 12989, sendo classificado em dois subtipos: cimento Portland branco estrutural e cimento Portland branco não estrutural, cujas composições são mostradas na Tabela 2.7.

Tabela 2.7. Composição do cimento Portland de alta resistência inicial e do cimento Portland Branco (ABNT, 1991).

Tipo de cimento Portland	Sigla	Composição (% em massa)		Norma Brasileira
		Clínquer + gesso	Material Carbonático	
Alta Resistência Inicial	CP V – ARI	100 – 95	0 – 5	NBR 5733
Branco Estrutural	CP B – 25	100 – 75	0 – 25	NBR 12989
Branco Não Estrutural	CP B - 32			
	CP B	74 – 50	26 – 50	

O cimento para poços petrolíferos (CPP) é regulamentado pela NBR 9831, podendo ser identificado como sendo um cimento classe G (CPP-G). É um cimento de aplicação muito específica e seu consumo no mercado nacional é pouco significativo, quando comparado ao dos outros tipos de cimentos. É composto apenas de clínquer e gesso, para retardar o tempo de pega, mas durante sua fabricação são tomadas precauções para garantir que o produto conserve as propriedades reológicas (plasticidade) necessárias às condições elevadas de pressão e temperatura existentes em grandes profundidades, durante a aplicação nos poços petrolíferos.

## 2.4. Clínquer

### 2.4.1. Introdução

Existem diversos trabalhos publicados com o objetivo de auxiliar na compreensão das relações entre as características químicas e físicas do clínquer e o seu comportamento na cominuição, mas se sabe que as propriedades de serviço do cimento são influenciadas não somente pela composição química e mineralógica. Alguns autores estudaram a relação entre a microestrutura dos clínquer e seu comportamento na moagem utilizando microscopia óptica e de varredura (Hills, 1999), outros investigaram

as características cinéticas durante a moagem de misturas, como escórias e clínquer ou clínquer e tufo vulcânico, comparando o índice de trabalho do ensaio de moabilidade de Bond aos resultados obtidos para função seleção e função quebra (Deniz, 2004).

Dos trabalhos já realizados, destacam-se os de Bogue e de Coronas, nos quais até hoje a maioria dos estudos de caracterização mineralógica de clínquer se baseia, que permitiram a identificação das fases minerais dos clínqueres e cimentos, relacionando as descrições de vários tipos de clínquer ao processo de queima. Anos mais tarde, verificou-se a importância da análise microestrutural e as técnicas de descrição e interpretação da mineralogia dos nódulos de clínquer foram complementadas (Hills, 1999). Alguns autores acreditam haver uma relação entre a microestrutura dos clínqueres, a sua moabilidade e as condições de formação dos nódulos no interior do forno.

#### **2.4.2. Microestrutura**

As propriedades do cimento Portland estão diretamente relacionadas às concentrações das fases constituintes do clínquer, principalmente a alita, a belita, a fase ferrítica, também chamada de celita por alguns autores (Celik e Oner, 2005), e o aluminato, o que torna o conhecimento das propriedades dessas fases algo bastante importante. O óxido de magnésio (periclásio) e a cal livre compõem a fase secundária. Na Tabela 2.8 é apresentada a composição mineralógica média dos clínqueres com as propriedades de cada uma das quatro fases cristalinas principais.

A alita deve ser o principal constituinte do clínquer após a clinquerização, pois é sua reação de hidratação que confere a resistência mecânica ao cimento curado. Apresenta-se na forma de solução sólida de  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ou  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , representada comumente por  $\text{C}_3\text{S}$  (Kihara, 1987). Apesar dos termos serem utilizados na indústria cimenteira como sinônimos, tecnicamente  $\text{C}_3\text{S}$  deve ser atribuído à célula unitária pura do silicato enquanto que no termo alita estão implícitas as impurezas que o cristal possa apresentar (ABCP, 1984). Um cristal de alita perfeito tem idealmente a forma prismática hexagonal, mas em um clínquer industrial seus cristais podem variar de hexagonal a pseudo-hexagonal e irregular.

A formação da alita se inicia a temperaturas da ordem de  $1200^\circ\text{C}$ , seguindo lenta até  $1400^\circ\text{C}$  (Tabela 2.3), onde apresenta maior estabilidade. A presença de alumina e óxido de ferro na mistura para a produção do clínquer acelera a formação da alita. A

temperaturas mais baixas, essa fase tende a se decompor em CaO e belita. A alita permanece presente à temperatura ambiente na forma metaestável e sua alta reatividade é fundamental para o comportamento de hidratação do cimento. A alita (em conjunto com a granulometria final do cimento) é a principal responsável pela resistência inicial (até 3 e 7 dias) de concretos e argamassas, tendo também participação na resistência até 28 dias.

A belita é um silicato bicálcico ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ou  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) impuro no qual os elementos menores (Al, Fe, Mg, Na, K, entre outros) desempenham importante papel na formação da solução sólida, simbolizada por  $\text{C}_2\text{S}$  (Kihara e Uchikawa, 1986). Os cristais de belita aparecem no clínquer com forma arredondada, em início de digestão ou digitada, podendo também se apresentar estriada, em razão da geminação.

Observando-se o teor, a distribuição, a morfologia, as dimensões, a estabilidade e as características estruturais dos cristais de belita, torna-se possível, por exemplo, a investigação de problemas de moagem de grãos silicosos, homogeneização da farinha, condições de queima e resfriamento e assimilação de cinzas de combustíveis sólidos (Kihara et al., 2003).

A belita está presente como o primeiro complexo de cal e sílica formado no aquecimento, e sendo mais estável que a alita, volta a se formar no resfriamento. Não oferece nenhuma participação na resistência até 7 dias, moderada participação na resistência até 28 dias (juntamente com a alita) e fundamental participação na resistência para períodos superiores há 28 dias.

Estudos mostram que com o aumento do teor de sílica ocorre diminuição do teor de alita e um aumento no teor de belita, mantendo-se constante o teor da fase líquida. Também foi verificado que o aumento no teor de alumina diminui o teor de alita e aumenta os teores de belita e da fase líquida (García-Márquez et al., 2003).

A alumina, presente principalmente na forma de aluminato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ) e representado por  $\text{C}_3\text{A}$ , e a ferrita, na forma ferroaluminato tetracálcico ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ ), representada por  $\text{C}_4\text{AF}$ , formam uma fase intersticial líquida a alta temperatura, que envolve os grãos de alita e belita. Dependendo da taxa de resfriamento, tal fase pode ser vítrea, semicristalina ou cristalina. O  $\text{C}_3\text{A}$  ainda pode cristalizar-se com uma forma alongada em virtude da incorporação de elementos alcalinos ( $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ). A essa fase cristalina denomina-se álcali aluminato (ABCP, 1984).

Durante o processo de clínquerização, ocorre a fusão do aluminato e da ferrita, com a formação de cristais de belita e sua conversão em alita na presença do material

fundido. No processo de resfriamento do clínquer ocorre a solidificação do líquido contendo aluminato e ferroaluminato e a reação de decomposição de parte da alita em belita e CaO. O aluminato tricálcico participa ligeiramente na resistência até 3 dias, enquanto o ferroaluminato tetracálcico é tido como o principal responsável pela coloração do cimento.

Dada a natureza do processo de fabricação do clínquer, além dos compostos de cálcio, silício, ferro e alumínio, outros compostos, inclusive compostos metálicos, estão presentes na matéria-prima e influenciam tanto a formação quanto à estabilidade do C<sub>3</sub>S.

Tabela 2.8. Composição das fases mineralógicas principais do clínquer (ABCP, 1994).

Substâncias	Propriedades e Aspectos Gerais	%
Alita (C <sub>3</sub> S)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Inclusões de belita, CaO e MgO são frequentes.</li> <li>Em média, incorporam até 3% dos óxidos menores.</li> <li>Existem seis formas cristalinas que apresentam pouca variação estrutural.</li> <li>Possui alto calor de hidratação.</li> <li>Principal responsável pelo desenvolvimento da resistência mecânica.</li> </ul>	50 - 70
Belita (C <sub>2</sub> S)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Incorporam até 5% dos óxidos menores .</li> <li>Apresenta cinco formas polimórficas bem definidas e diferentes, que afetam as propriedades hidráulicas na belita. A forma β é a mais comum, porém as formas α e α<sub>s</sub>', estabilizadas pelos álcalis, são mais reativas.</li> <li>Possui um calor de hidratação moderado.</li> <li>Contribui para a resistência mecânica, agindo destacadamente e idades mais longas (~ 100 dias).</li> </ul>	15 - 30
Aluminato Tricálcico (C <sub>3</sub> A)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Os álcalis se fixam no C<sub>3</sub>A, caracterizando cristais alongados.</li> <li>Três formas cristalinas são encontradas: tetragonal, cúbica e ortorrômbica.</li> <li>Compõe com a fase alumino-ferrítica, a fase intersticial.</li> <li>É o componente do cimento de maior taxa e maior calor de hidratação.</li> <li>Juntamente com a alita confere resistência inicial às solicitações mecânicas.</li> <li>É o principal responsável pelo calor de hidratação.</li> <li>Papel importante na resistência aos sulfatos, sendo o tipo de cristalização fator preponderante.</li> </ul>	5 - 10
Ferroaluminato Tetracálcico (C <sub>4</sub> AF)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Não existe um composto definido, mas uma solução sólida que varia de C<sub>2</sub>F a C<sub>3</sub>AF, com composição próxima a C<sub>4</sub>AF.</li> <li>Pequena participação na resistência mecânica.</li> <li>Responsável pela coloração cinzenta do cimento.</li> <li>A principal propriedade é a resistência aos ataques químicos.</li> </ul>	5 - 15

O periclásio normalmente é verificado na microestrutura do clínquer quando o teor de MgO da farinha supera 1,5%. Aparece como pequenos cristais, variando de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , de cor rosa, com forma quadrangular hexagonal ou dendrítica, podendo se apresentar dispersos ou agrupados em zonas regulares. Em geral, tais cristais se distribuem de forma homogênea. (Kihara, 1973). Parte do MgO presente no clínquer entra na solução sólida do  $\text{C}_4\text{AF}$ , alita, belita e  $\text{C}_3\text{A}$ . É um componente de baixa atividade hidráulica, sendo uma fase praticamente inerte no processo de hidratação do cimento e, por isso, indesejável.

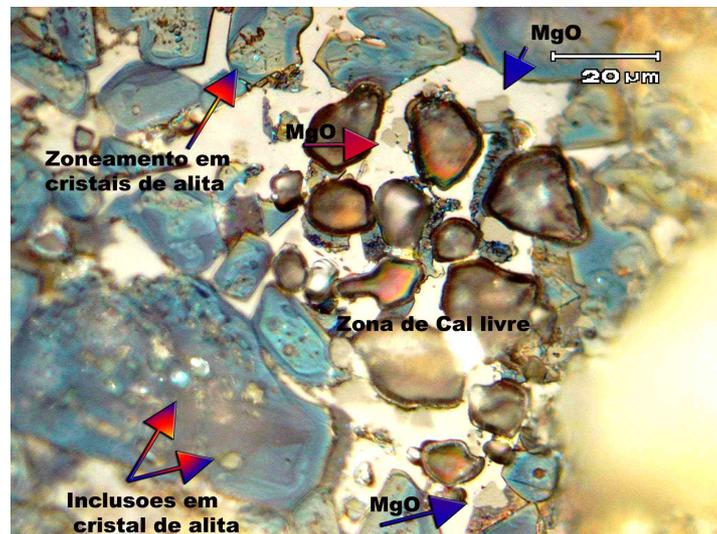
A cal livre (CaO) forma-se através da calcinação dos carbonatos cálcicos e permanece no clínquer devido a alguma condição inadequada do processo de clínquerização, sendo considerada indesejável a partir de 2 %. Os clínqueres apresentam em média 1 % de cal livre, sendo sua presença usada como parâmetro para o controle das condições de fabricação. Possui a cor variável com o grau de hidratação, mas em geral apresenta coloração branca, e seus cristais apresentam forma arredondada. Seus cristais podem aparecer dispersos ou agrupados em zonas regulares ou irregulares. Estão presentes eventualmente como inclusões em alita e as zonas regulares apresentam contornos definidos, podendo-se obter uma dimensão média das mesmas, enquanto as zonas irregulares se apresentam de forma indefinida (ABCP, 1984).

Os poros apresentam forma irregular ou mais arredondada, podendo ser isolados ou interligados, com um tipo predominante. A porosidade está diretamente relacionada à densidade do clínquer e, de forma geral, depende do teor de fase intersticial, da finura da farinha, da quantidade de elementos menores e da temperatura de queima (ABCP, 1984). Alguns estudos (García-Márquez et al., 2003) mostram que a porosidade aumenta com o teor de alumina, devido à contração do  $\text{C}_3\text{A}$  que ocorre durante o resfriamento da fase líquida, e diminui com o teor de sílica, em função da mudança de fase do  $\text{C}_3\text{S}$  para  $\text{C}_2\text{S}$  durante a sinterização, onde ocorre um aumento no volume devido a mudança na estrutura cristalina. O tamanho médio dos poros tende a diminuir com o aumento dos teores de alumina e sílica, porém, para a alumina, a partir de certo teor, o tamanho médio dos poros volta a crescer.

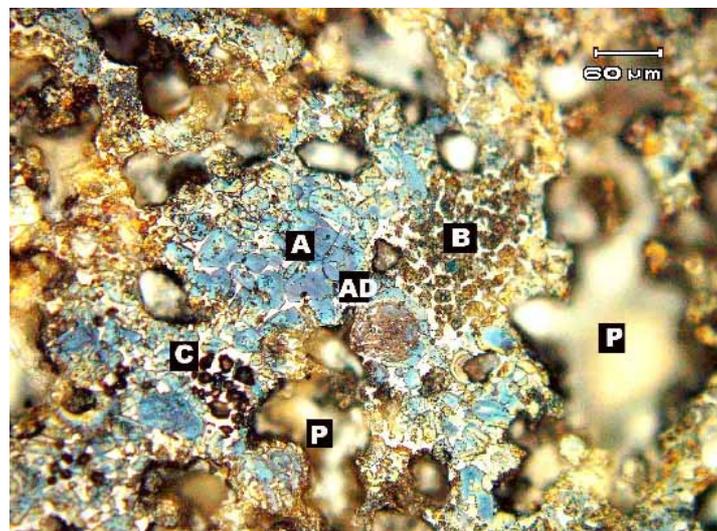
A Figura 2.8 apresenta vários dos componentes mencionados anteriormente. Trata-se de micrografias típicas de amostras de clínqueres com ampliações diferentes.

Alguns estudos utilizando a técnica de nanoindentação apresentaram os resultados tabelados (Tabela 2.9) para algumas características físicas dos componentes do clínquer. Verificou-se uma diminuição do módulo de elasticidade com o aumento da

porosidade e não foi constatada diferença significativa entre o módulo de elasticidade e a dureza entre o  $C_3S$  puro e a alita ou entre o  $C_2S$  puro e a belita (Velez et al., 2001).



(a)



(b)

Figura 2.8. Micrografias de clínquer. Observam-se poros (P), cristais de alita (A) e de belita (B), além de MgO e cal livre.

Tabela 2.9. Características físicas dos componentes principais do clínquer (Velez et al., 2001).

Características	Componentes do clínquer			
	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
Módulo de Elasticidade (GPa)	125 - 145	125 - 145	125 - 145	125 - 145
Dureza (GPa)	8 - 9,5	8 - 9,5	10,8	8 - 9,5
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3,20	3,28	3,04	3,77

### 2.4.3. Influência do processo de fabricação na microestrutura

#### - Preparação de matérias primas

As matérias primas, após britadas e moídas, são misturadas de forma a atender as seguintes relações entre seus componentes (Kihara e Marciano, 1995):

$$\text{Módulo de Sílica (MS)} = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

$$\text{Módulo de Alumina (MA)} = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

$$\text{Fator de saturação da cal (FSC)} = \frac{100CaO}{2,81SiO_2 + 1,18Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$$

O FSC, com valores típicos compreendidos entre 88 a 98 %, é o módulo mais importante na composição do cru, pois determina a quantidade de C<sub>3</sub>S formado no clínquer. Teoricamente, na saturação máxima, todo o C<sub>2</sub>S se transforma em C<sub>3</sub>S.

O MS, tipicamente entre 2,0 e 3,0, é a relação entre a percentagem de SiO<sub>2</sub> e a soma das porcentagens de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, do clínquer ou do cru. Correlaciona os componentes com elevada atividade hidráulica (C<sub>3</sub>S e C<sub>2</sub>S) à fase líquida (C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF).

Por fim, o MA, que apresenta resultados na faixa de 1,2 a 3,2, influencia a composição da fase líquida. Na clínquerização, o C<sub>4</sub>AF, o componente mais resistente

aos ataques químicos, é formado em primeiro lugar e em seguida o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  remanescente produz o  $\text{C}_3\text{A}$ .

A presença de agrupamentos de cristais de belita, cal livre e periclásio indicam a existência de grãos grosseiros de sílica, de calcário calcítico e de calcário magnesiano, que não foram devidamente reduzidos no processo de clinquerização (ABCP, 1984). Esses agrupamentos ou zonas de belita apresentam em geral contornos arredondados, pois tendem a ser originados na reação incompleta de grãos de quartzo com o mesmo formato. Podem também apresentar poros centrais oriundos da migração da sílica do seu núcleo para a periferia. Já as zonas de cal livre e periclásio tendem a apresentar formatos romboédricos, característicos dos grãos calcários mal moídos ou grosseiros. Sua presença é comum em clínqueres produzidos com calcário magnesiano.

Condições inadequadas de homogeneização caracterizam-se por zonas irregulares de belita, comumente superiores a  $500\ \mu\text{m}$  (ABNT, 1994), contornadas por cal livre. Muitas vezes as características relativas à heterogeneidade de uma amostra podem estar relacionadas ao processo de segregação densimétrica em farinhas mal moídas. A ocorrência aleatória e localizada de zonas milimétricas de belita, particularmente alongadas, ou de zonas irregulares que apresentam duas gerações de cristais de belita ou ainda uma massa atípica onde não se podem individualizar os cristais de belita, são características indicativas da assimilação inadequada de cinzas quando carvão mineral é utilizado como combustível.

#### **- Condições de queima**

A microscopia ótica de luz refletida aplicada ao clínquer permite a avaliação do tempo, da temperatura e da atmosfera do forno durante a clinquerização. As condições de queima (tempo de clinquerização, temperatura máxima de queima e taxa de aquecimento) envolvidas na fabricação do clínquer têm influência no grau de desenvolvimento dos cristais de alita, de modo que cristais com diâmetros elevados (superiores a  $60\ \mu\text{m}$ ) são formados em condições enérgicas de queima, enquanto cristais pouco desenvolvidos (inferiores a  $20\ \mu\text{m}$ ) caracterizam clínqueres submetidos a condições insuficientes de queima. Condições pouco enérgicas podem produzir clínqueres mal queimados, com elevados teores de cal livre residual. Cristais de alita com diâmetro médio entre  $30$  e  $40\ \mu\text{m}$  indicam condições normais de queima (ABNT, 1994).

Eventualmente verifica-se a existência indesejável de um ambiente redutor durante o processo de queima. Nessa situação, a redução do íon ferro trivalente ( $\text{Fe}^{+3}$ ) a íon ferro bivalente ( $\text{Fe}^{+2}$ ) ou mesmo a ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ), é o fenômeno principal observado. Essas transformações são evidenciadas no clínquer, por exemplo, através da decomposição parcial ou total dos cristais de alita em belita e ferrito dicálcico, da presença de soluções em cristais de alita, da ocorrência de gotículas de ferro metálico.

Nódulos com coloração cinza escura e com forma arredondada indicam um clínquer adequadamente queimado, nódulos que apresentam superfície externa de coloração preta, com um interior amarronzado, indicam que o ferro presente foi parcialmente reduzido, seguido de uma subsequente reoxidação, a qual não teria penetrado além da superfície. Nódulos que também apresentam superfície de coloração preta e interiores amarelados indicam queima a temperaturas excessivas, o que resulta no aumento do teor de óxido ferroso. Nódulos com coloração marrom podem indicar uma baixa taxa de resfriamento, em uma atmosfera redutora, a partir de uma temperatura imediatamente abaixo da temperatura de clinquerização, ou a presença de óxido de manganês (Lawrence, 1998).

### **- Resfriamento**

No processo de fabricação o resfriamento do clínquer se dá em duas etapas distintas: o primeiro resfriamento ocorre ainda no interior do forno, entre o ponto de mais alta temperatura e a boca de saída do forno, enquanto o segundo, no interior do resfriador industrial.

Na primeira etapa do resfriamento, entre a temperatura máxima de queima e a boca de entrada do resfriador industrial, verificam-se variações da estabilidade dos silicatos cálcicos (alita e belita). Quanto mais corroídos se apresentarem esses cristais (bordas não retilíneas), mais lentamente ocorreu o resfriamento. Belitas com bordas arredondadas e alitas com bordas retilíneas indicam primeiro resfriamento normal.

Com relação ao segundo resfriamento sua avaliação se baseia no grau de cristalização da fase intersticial. Sendo assim, fases intersticiais vítrea, semicristalizada e cristalizada, caracterizam, respectivamente, um segundo resfriamento rápido, normal e lento. Quando o segundo resfriamento é lento e, portanto, a fase é cristalizada, é

possível identificar a presença de álcalis no aluminato cálcico através do alongamento desses cristais.

#### 2.4.4. Quantificação das fases mineralógicas

A indústria de cimento brasileira normalmente realiza análises quantitativas das fases do clínquer através do método de Bogue e adicionalmente, o método de microscopia óptica, também muito utilizada para análises qualitativas, permitindo o conhecimento das condições de formação do produto. A análise quantitativa através de técnicas de difração de raios-X é ainda pouco difundida na indústria, porém está cada vez mais presente em centros de pesquisa.

##### - Cálculo potencial de Bogue

O método de Bogue (Bogue, 1929) é o mais utilizado dentre os métodos quantitativos e tem por objetivo a obtenção da composição das fases do clínquer, estimadas a partir dos resultados de análises químicas.

O método consiste em um cálculo com equações empíricas (Bogue, 1947), que se baseiam nas quantidades de CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SO<sub>3</sub> para a previsão dos teores de alita, belita, C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF. O método considera que o clínquer foi produzido sob condições ideais, sem a presença de contaminantes (ASTM C-150, 1999).

##### a) Para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / C<sub>4</sub>AF > 0,64

- C<sub>3</sub>S = 4,07 CaO – 7,60 SiO<sub>2</sub> – 6,72 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,43 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,85 SO<sub>3</sub>
- C<sub>2</sub>S = 2,87 SO<sub>3</sub> – 0,754 C<sub>3</sub>S
- C<sub>3</sub>A = 2,650 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,692 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- C<sub>4</sub>AF = 3,043 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

##### b) Para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / C<sub>4</sub>AF ≤ 0,64

- C<sub>3</sub>S = 4,07 CaO – 7,60 SiO<sub>2</sub> – 4,48 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,86 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,85 SO<sub>3</sub>
- C<sub>2</sub>S = 2,87 SO<sub>3</sub> – 0,754 C<sub>3</sub>S
- C<sub>3</sub>A + C<sub>4</sub>AF = 2,1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1,692 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Apesar de ser frequentemente utilizado na indústria, o método de Bogue apresenta várias limitações por se basear em características distantes das observadas no clínquer industrial (Gobbo, 2003).

O método considera uma temperatura de clinquerização próxima a 2.000°C, perfeita combinação dos óxidos, o equilíbrio entre  $C_3S$ ,  $C_2S$  e fase líquida e a manutenção deste equilíbrio durante o resfriamento. Também limita a constituição dos clínqueres aos compostos  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  e  $C_4AF$  puros, sendo desconsiderada a presença de elementos menores ( $P_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  e outros), que podem totalizar teores de 8 a 9% do clínquer, assim como a presença de sulfatos alcalinos (ASTM C-150, 1999). Além disto, os erros que podem ser cometidos nos cálculos da composição potencial dependem da precisão dos resultados das análises químicas. Os cálculos potenciais de Bogue devem ser utilizados apenas como uma primeira aproximação da composição mineralógica do clínquer.

Ainda que os cálculos potenciais de Bogue pudessem levar em consideração todos os óxidos constituintes das farinhas e a real composição das fases do clínquer a serem geradas, existiria uma série de outros fatores que levariam à obtenção de resultados apenas indicativos. Dentre os fatores se destacam a ocorrência de partículas grossas e de difícil combinação, o fato das reações de clinquerização ocorrerem preferencialmente entre sólidos, com uma proporção relativamente pequena de fases líquidas, a possibilidade de reconversões durante o resfriamento, os eventuais problemas de homogeneidade e o isolamento de cristais que, inclusos em outras fases, acabam não reagindo (Marciano et al., 1987).

Apesar das limitações apresentadas, a simplicidade e rapidez são as principais vantagens do cálculo potencial, de modo que pode ser bastante útil em fábricas nas quais os parâmetros de processo e a proporção dos elementos menores são aproximadamente constantes.

### **- Microscopia ótica**

A microscopia ótica constitui uma técnica fundamental para o estudo das microestruturas do clínquer, evidenciando características intrínsecas ao processo de clinquerização. A partir da década de 70 a aplicação da técnica se intensificou pelas indústrias brasileiras tornando-se uma importante ferramenta no controle de qualidade nas fábricas de cimento (Kihara, 1973).

A técnica tem sido utilizada em estudos sobre a influência das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer (Centurione, 1993), o processo de mineralização do clínquer (Centurione, 1999) e o co-processamento em fornos de cimento (Maríngolo, 2001). A análise qualitativa do clínquer através da microscopia óptica por luz refletida permite a reconstituição das condições de fabricação, a otimização do processo de queima e também a otimização da moabilidade do clínquer (Kihara e Marciano, 1995).

A observação microscópica do clínquer por luz refletida pode ser dividida em uma etapa qualitativa referente à formação, natureza e distribuição dos constituintes e em outra quantitativa, relativa às medições por análise modal dos compostos. Fatores microestruturais como forma de distribuição, morfologia e dimensão dos cristais e polimorfismo, exercem grande influência sobre as propriedades do clínquer. As observações microscópicas permitem estabelecer considerações sobre a deficiência na moagem do cru, tempo e temperatura de clinquerização, condições do primeiro resfriamento, no interior do forno, e segundo resfriamento, no resfriador industrial.

Além desses parâmetros de fabricação, podem-se obter informações complementares como a ocorrência de condições redutoras na queima e incorporação inadequada de cinzas de carvão.

### **- Difração de raios – X**

A técnica de difração de raios-X (DRX) consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados (feixe difratado). Em um material onde os átomos estejam arrançados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg (Cullity, 1978).

As informações obtidas de cada pico são: a intensidade, a posição angular ( $2\theta$ ) ou distância interplanar ( $d$ ) e o perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados. Atualmente os difratômetros permitem a coleta de difratogramas, que são armazenados no computador, permitindo a aplicação da difração ao refinamento de estruturas cristalinas e quantificação em compostos polifásicos.

O método de Rietveld (1967, 1969), que tem por base a simulação do perfil difratométrico a partir das estruturas das fases componentes de uma amostra, permite

que maiores informações possam ser extraídas dos difratogramas. Analisando todo o padrão difratométrico e utilizando as intensidades individuais de cada passo angular, o método permite o refinamento de estruturas cristalinas complexas, sendo posteriormente aplicado ao fornecimento de dados quantitativos com precisão reconhecida.

#### **2.4.5. Moabilidade do clínquer**

A moabilidade é uma medida do inverso da resistência à moagem de determinado material. Sendo assim, valores altos de moabilidade são característicos de materiais que apresentam baixa resistência à moagem.

Devido às suas características distintas, os componentes do clínquer apresentam comportamentos diversos durante a cominuição, de modo que, como mencionado anteriormente, a proporção dos constituintes presentes no clínquer é um fator importante na moabilidade do mesmo. Além da composição mineralógica, o comportamento do clínquer durante a moagem é afetado pela forma, tamanho e grau de corrosão dos cristais, que sofrem grande influência da taxa de aquecimento, determinada pelo tipo de pré-aquecedor e forno (Masaki et al., 2002), bem como pelo seu grau de fissura, resultante da fase de resfriamento (Hong et al., 2001). Alguns autores sugerem que a finura e a homogeneidade da farinha crua e os tipos de combustíveis utilizados nos fornos também afetam a moabilidade dos clínqueres (Opoczky, 1990, Gável et al., 2000, Sas et al., 2000, Sas, 1997). O grau de agregação ou dispersão dos grãos dos diferentes constituintes do clínquer, a porosidade e a distribuição de tamanhos de poros, influenciados pelo tipo de pré-aquecedor, também exerce influência direta na moabilidade do clínquer. Em geral, observa-se que a moabilidade diminui com o aumento da temperatura de queima e com a redução da taxa de resfriamento. Alguns estudos têm sugerido a influência da presença de elementos-traços na moabilidade do clínquer, principalmente quando materiais como escórias e resíduos industriais são usados na fabricação do clínquer (Odigure, 1999, Opoczky e Gavel, 2004). Verificou-se que o aumento da moabilidade dos clínqueres com certos elementos-traços é devido ao fato deles favorecerem a produção de fase líquida, durante o processo de formação do clínquer, e por formarem soluções sólidas com as alitas e belitas, reduzindo, desse modo, sua dureza (Opoczky e Gavel, 2004).

No início das décadas de 70 e 80, surgiram trabalhos de investigação de clínquer, buscando correlacionar a composição química e mineralógica com o consumo específico de energia na moagem e muitas das idéias apresentadas continuaram sendo aceitas até a atualidade, como por exemplo, que altos teores de  $C_4AF$ ,  $K_2O$  e  $MgO$  levam a uma economia de energia (Frigione et al., 1983), que altos teores de cal livre auxiliam na moabilidade do clínquer, que o processo de resfriamento também interfere na moagem (Deckers et al., 1972 e Gouda, 1979); que a moabilidade do clínquer aumenta como decréscimo do módulo de sílica e como aumento do teor de  $Al_2O_3$  e de  $Fe_2O_3$  e que altos teores de  $C_3S$  aumentam a moabilidade, enquanto que altos teores de  $C_2S$  reduzem a moabilidade, o que ocorre também à medida que aumenta a proporção de fase líquida (Duda, 1977). De fato, estudos mais recentes sugerem que o teor de alumina, o teor de cal livre, o módulo de sílica, o teor de fase líquida e a proporção de silicatos realmente afetam a moabilidade dos clínqueres (Tokyay, 1999).

A moabilidade do clínquer é influenciada pela proporção relativa dos minerais presentes na composição, por exemplo, a moabilidade do clínquer contendo um alto teor de belita e aluminoferrita é baixa devido à alta resistência mecânica desses componentes (Butt et al., 1990). A formação e o crescimento de microtrincas na superfície dos minerais cristalizados durante a formação do clínquer, juntamente com a quantidade de fase líquida produzida, que depende da adição de certos produtos, afetam significativamente a moabilidade do clínquer. Alguns estudos sugerem que o controle da introdução de produtos contendo partículas metálicas na produção do clínquer pode ser utilizado para aumentar a moabilidade do clínquer produzido (Odigure, 1999).

Vários autores apresentaram estudos buscando estabelecer relações quantitativas entre a composição química e/ou mineralógica e a moabilidade do clínquer. Tokyay (1999) propôs uma função exponencial para representar a relação entre o consumo de energia/área superficial específica e a composição química do clínquer. Ele também concluiu que a energia requerida na moagem diminui com o aumento do conteúdo de alumina e a sua redução se intensifica à medida que a granulometria diminui. No entanto, verificou um aumento da energia requerida no processo de moagem quando o teor de  $Al_2O_3$  era superior a 6 % (Tokyay, 1999). Também verificou, contrariando o pensamento dominante das décadas de 70 e 80, que há um aumento logarítmico da energia consumida no processo de moagem com o aumento do conteúdo de cal livre.

Embora não tenha encontrado uma relação bem definida entre os dois fatores, outra contribuição foi a constatação de que a razão entre os silicatos cálcicos ( $C_3S$  +

C<sub>2</sub>S) e os aluminatos cálcicos (C<sub>4</sub>AF + C<sub>3</sub>A) constituem um importante fator na análise da energia requerida na moagem. Verificou-se que a energia requerida na moagem aumenta à medida que esta razão também aumenta (Tokyay, 1999).

Diante do que foi apresentado, conclui-se que a composição mineralógica exerce uma influência importante na moabilidade do clínquer porque os diferentes componentes apresentam diferentes comportamentos mecânicos. Maki et al. (1992) verificou que as alitas apresentam tenacidades mais baixas que os demais componentes, tendendo a se concentrar nas frações mais finas de um produto moído. Na presença de trincas, geradas na contração volumétrica que ocorre na cristalização do líquido intersticial, durante o resfriamento, os valores de tenacidade são ainda mais baixos.

Segundo Maki et al. (1992), as belitas apresentam maior tenacidade que os outros constituintes, principalmente quando se apresentam na forma de agrupamentos (*clusters*), provocando uma considerável deterioração da moabilidade do clínquer. Na forma de agrupamentos, as belitas geralmente aparecem no produto moído como fragmentos angulosos desses agrupamentos. Quando aparecem no clínquer sem formar agrupamentos, grãos esféricos de belitas resultam da moagem, o que facilita a moagem, uma vez que a propagação das trincas através da estrutura porosa ou até mesmo da fase intersticial é mais fácil. Sendo assim a forma como os cristais de belita aparecem dentro do clínquer determina diretamente a moabilidade do clínquer na moagem fina, de forma mais dominante do que a porosidade. Os agrupamentos de belitas dificilmente são penetrados por fraturas nos estágios iniciais da moagem, fazendo com que os mesmos retenham a sua forma. A maior resistência das belitas e de seus agrupamentos faz com que esse componente tenda a se concentrar nas frações mais grossas do produto do moinho.

Os poros do clínquer apresentam forma irregular ou mais arredondada, podendo aparecer isolados ou interligados, com uma das formas dominante. A porcentagem de poros está diretamente relacionada à densidade do clínquer e, de modo geral, depende, por exemplo, do teor de fase intersticial, da finura da farinha, da quantidade de elementos menores e da temperatura de queima (ABCP, 1984).

Alguns estudos indicam que, enquanto para nódulos mais finos a microestrutura e a mineralogia (textura) são as variáveis relevantes, para nódulos grosseiros a porosidade é o fator determinante na resistência à fratura, sendo inclusive relacionada ao *Wi* do ensaio de moabilidade de Bond (Tavares e Cerqueira, 2006).

Esses vários aspectos fazem com que a porosidade exerça uma influência significativa na moabilidade do clínquer, influenciando também alguns aspectos importantes associados à modelagem matemática da moagem. Por exemplo, é comum se considerar, no Modelo do balanço Populacional (MBP), que a distribuição de tamanhos, que resulta da fratura primária de partículas no interior do moinho, não varia com o tamanho de partícula (função quebra normalizável), o que não é normalmente verificado para clínqueres (Austin e Concha, 1993).

A chamada fase intersticial, dependente da taxa de resfriamento, ocupa de 2 a 21 % do clínquer (ABCP, 1994). Verificou-se que geralmente aumentos da proporção de fase vítrea são acompanhados do aumento da energia requerida para o processo de moagem.

A idade do clínquer também influencia o consumo energético na moagem (Maki et al., 1993). Verifica-se que, devido à crepitação, clínqueres de maiores idades tendem a apresentar maior moabilidade que clínqueres recém queimados.

## **2.5. Moagem de clínquer**

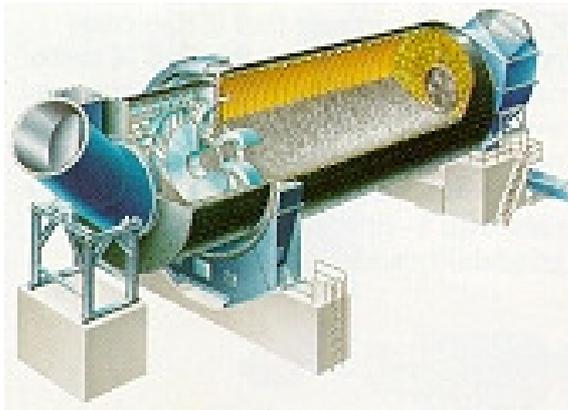
### **2.5.1. Moinho tubular de bolas**

O moinho tubular de bolas, o equipamento mais utilizado na moagem convencional, consiste em um tambor cilíndrico com diferentes diâmetros e comprimentos. O moinho pode apresentar um, dois ou três compartimentos ou câmaras (Figura 2.9), mas geralmente consiste de três: um compartimento de secagem e dois compartimentos de moagem, separados por um diafragma (Figura 2.10). No segundo compartimento, com corpos moedores de até 100 mm de diâmetro, são moídos os nódulos mais grosseiros, enquanto no terceiro, com corpos moedores com diâmetro igual ou menor do que 25 mm, ocorre a moagem mais fina (Benzer et al., 2001).

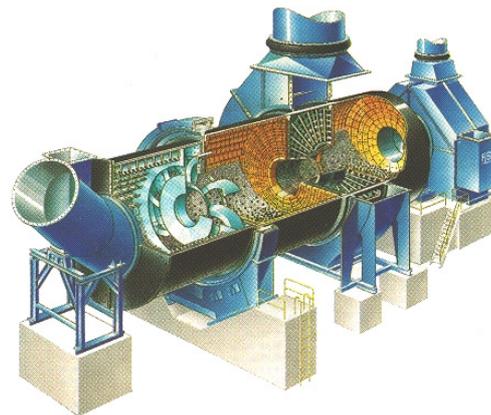
Esses moinhos são cilindros, orientados com o eixo na horizontal, fechados nas extremidades por tampas com aberturas no centro, uma para a alimentação do material e outra para a descarga do produto da moagem.

São revestidos internamente com placas de aço ou borracha, contendo em seu interior corpos moedores, que ocupam de 20 a 40% do volume do moinho (grau de enchimento), e se movem livremente promovendo a cominuição do material processado.

Os revestimentos protegem a carcaça do moinho do desgaste, podendo ser substituídos quando necessário, e permitem minimizar efeito de escorregamento dos corpos moedores e da carga a ser moída, reduzindo o desperdício de energia. Além de poderem ser fabricados com diversos materiais, podem apresentar várias formas.

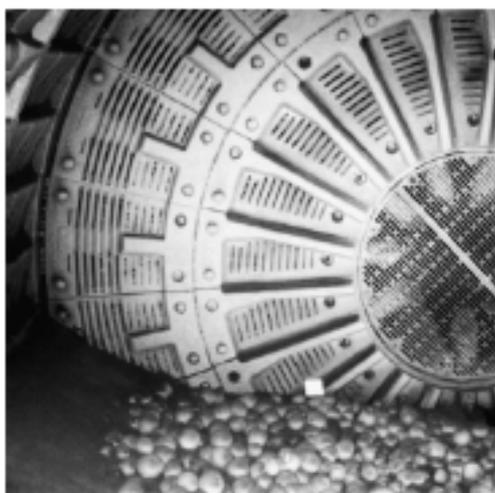


(a)



(b)

Figura 2.9. Moinho tubular de bolas com dois (a) ou três compartimentos (b).



(a)



(b)

Figura 2.10. Diafragma que separa dois compartimentos de um moinho de bolas.

Os corpos moedores normalmente são fabricados em aço (alta densidade e baixo custo) podendo sofrer tratamento para aumentar a resistência ao desgaste, que de forma geral, se deve à abrasão e à corrosão, principalmente na moagem a úmido, onde se estima que o consumo de aço, em um moinho de bolas, seja da ordem de 0,1 a 1 kg/t de minério processado (no revestimento o consumo é de 10% desse) (Beraldo, 1987).

Os corpos moedores e os revestimentos se relacionam em vários aspectos. O tamanho dos corpos moedores, além do tipo, afeta significativamente a moagem e quanto maior a energia dos corpos moedores, maior o desgaste do revestimento. Uma estimativa é que a taxa de desgaste seja ao menos proporcional ao quadrado da velocidade de rotação do moinho.

O movimento dos corpos moedores no interior do moinho é influenciado pelo perfil do revestimento. Por exemplo, no caso dos moinhos de bolas, os corpos moedores são elevados pelo movimento rotativo da carcaça do moinho até determinado ponto de onde caem numa trajetória parabólica, quando a força gravitacional supera a força centrífuga, sobre os outros corpos moedores localizados na parte inferior da carcaça e sobre o material que ocupa os interstícios entre estes. A velocidade crítica do moinho é definida como a velocidade na qual um corpo moedor permanece na parede do moinho durante uma rotação completa e é calculada segundo a Equação 2.8.

$$N_c = \frac{42,3}{(D_m - d_b)^{1/2}} \quad \text{em rpm} \quad [2.8]$$

sendo,  $D_m$  e  $d_b$  o diâmetro interno do moinho e dos corpos moedores (em metros), respectivamente.

É comum indicar a velocidade de operação de um moinho como um percentual da velocidade crítica. Em geral, os moinhos operam a velocidades entre 65 e 82% da velocidade crítica, mas os fabricantes de moinhos recomendam a diminuição da velocidade de operação com o aumento do tamanho do moinho.

A velocidade de rotação e o grau de enchimento definem três tipos de movimento dos corpos moedores: movimento de cascata, de catarata e centrífugo. No movimento de cascata, adequado à moagem fina, a moagem é dominada por impactos de baixa energia e pelo mecanismo de abrasão, provocados pela baixa velocidade de rotação do moinho, ou por revestimentos lisos, que fazem com que os corpos moedores

rolem uns sobre os outros. No movimento de catarata, a fragmentação das partículas é dominada pelo mecanismo de estilhaçamento, provocado pelo impacto dos corpos moedores com a carga, devido a maior velocidade do moinho. Quanto mais próximo da velocidade crítica, mais os corpos moedores tendem a acompanhar o movimento da carcaça do moinho, tornando seu movimento cada vez mais centrífugo, minimizando a incidência de impactos sobre a carga e com isso reduzindo a eficiência da moagem. Na velocidade crítica do moinho, a trajetória teórica dos corpos moedores é tal que eles cairiam para fora da carcaça, de maneira que eles permanecem aderidos à superfície dela. Na prática, a transição entre os movimentos dos corpos moedores ocorre suavemente (Figura 2.11).

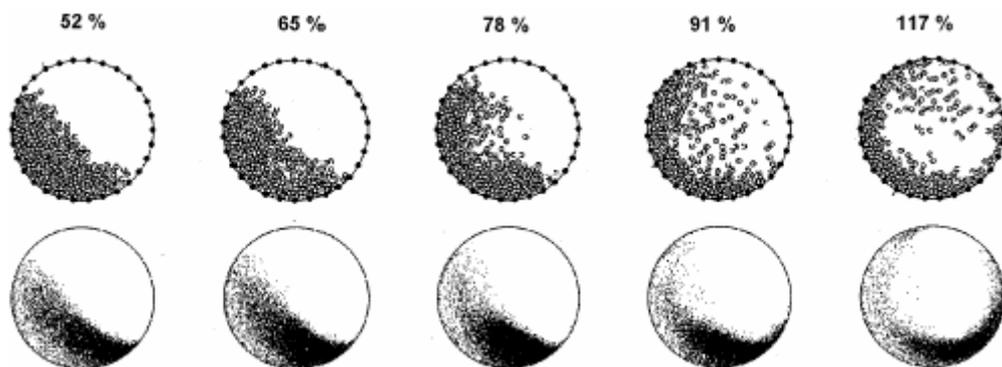


Figura 2.11. Simulação do movimento de corpos moedores (Inoue et al., 1995).

O movimento dos corpos moedores não determina necessariamente o processo de cominuição, mas é vital na determinação da potência de alimentação do moinho. O bom aproveitamento da energia para a cominuição de um material necessita, no caso de moinhos, que as condições de moagem sejam adaptadas ao material. Por exemplo, a energia de impacto de um corpo moedor deve ser elevada o suficiente para quebrar as partículas mais grosseiras da alimentação, e, baixa o suficiente para evitar a briquetagem, processo onde os finos gerados da partícula original reaglomeram.

O consumo energético define o desempenho do moinho. Parte da potência é utilizada para erguer o material a ser moído e a carga moedora e outra parte, para manter o moinho girando. Tanto a velocidade de rotação, quanto o grau de enchimento afetam a potência consumida pelo moinho.

Embora haja divergências, de forma geral, existe uma concordância de que o desgaste dos corpos moedores é proporcional à superfície quando se considera o mesmo compartimento de moagem. Tal desgaste demonstra uma grande variabilidade em função de sua qualidade e composição do material moído, grau de enchimento do moinho, dentre outros fatores.

Quando se opera um compartimento de moagem com bolas durante um longo período de tempo, utilizando-se como reposição apenas um tamanho de bola (o maior requerido pelo compartimento), ao final de determinado período atinge-se eventualmente uma carga equilibrada. Com o desgaste sendo proporcional à superfície da esfera, a espessura da camada desgastada por unidade de tempo independe do tamanho da mesma.

O desgaste (Figura 2.12) geralmente é calculado em função da produção do equipamento. Alimenta-se o moinho com uma distribuição de carga definida e conhecida, verificando-se a produção acumulada por certo período. Divide-se a produção acumulada no período estabelecido (em g) pela diferença entre a carga inicial e a carga teórica do moinho após o mesmo período (em toneladas – esta nova carga pode ser estimada através de amostragens internas), resultando no desgaste em g/t.

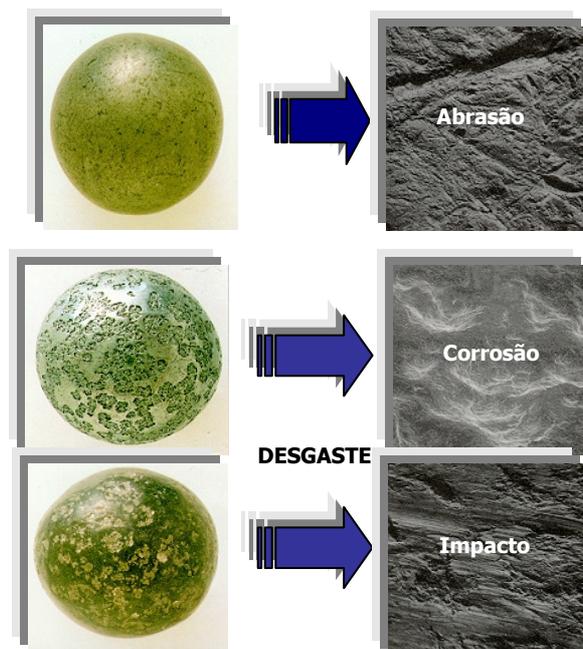


Figura 2.12. Desgaste de corpos moedores (Votorantim Cimentos, 2000).

### 2.5.2. Outros moinhos

Além do moinho tubular de bolas outros equipamentos têm sido utilizados na moagem das matérias primas e até mesmo do cimento.

O HPGR - *High Pressure Grinding Rolls* – é um moinho de rolos de alta pressão composto por um rolo fixo e outro móvel pressurizado, que é alimentado e operado de modo que um leito de partículas se forma entre os rolos sendo comprimido. O produto sai na forma de uma torta. Alguns estudos verificaram uma redução de em torno de 40 % no consumo de energia quando comparado ao moinho tubular de bolas (Celik e Oner, 2006). Este equipamento é normalmente caracterizado por elevadas razões de redução e baixos consumos de energia quando comparado a outros equipamentos que também operam no mesmo intervalo de tamanhos.

Os moinhos verticais são utilizados na indústria de cimento tanto na preparação da farinha, quanto na moagem do clínquer. São equipamentos que utilizam grandes rolos que são pressionados por um sistema pneumático contra o material sobre uma mesa rotativa. para realizar o trabalho de moagem. Os moinhos verticais apresentam um baixo consumo de energia, requerem menos espaço para as instalações e custam menos, no entanto, requer uma alta vazão de gás para o transporte interno do material, de modo que o consumo específico de energia do seu ventilador é próximo do consumo de energia do moinho. Apresentam como vantagens: instalação compacta; baixo consumo específico de energia em casos de alta umidade e maior capacidade de secagem e alimentação com partículas de 50 – 100 mm.

Um outro equipamento que tem sido utilizado nas indústrias de cimento é o Horomill<sup>®</sup> - *Horizontal Roller Mill*, um moinho horizontal cujo princípio de funcionamento é baseado na compressão do um leito de partículas (Marchal, 1997). Consiste essencialmente de um cilindro, sustentado por rolamentos, que opera a uma velocidade superior à velocidade crítica, que possui em seu interior um rolo que, ajustado hidráulicamente, exerce pressão sobre o leito de partículas do material alimentado, promovendo a moagem. Verificou-se que em fábricas de cimento onde o Horomill<sup>®</sup> substituiu o moinho convencional de bolas, houve uma redução de 30 a 40 % de energia na moagem do cimento e de até 50 % na moagem da farinha.

### 3. Metodologia

#### 3.1. Identificação das amostras

Nove amostras de clínqueres, provenientes de cinco unidades industriais, foram coletadas nas alimentações dos moinhos de cimento de fábricas instaladas em diversas regiões do país (Tabela 3.1). A amostra identificada como clínquer I é a única utilizada na fabricação de cimento branco.

Quase a totalidade das amostragens e ensaios foi realizada dentro do período de janeiro de 2004 a maio de 2005.

Tabela 3.1. Identificação das amostras

Clínqueres	Estado de Procedência	Cimentos Produzidos
A	Sergipe	CP II-F
B	Sergipe	CP II-F
C	Mato Grosso	CP II-F e CP IV-RS
D	Paraná	CP I-S, CP II-Z, CP II-F, ARI, ARI-RS, CP IV, CP IV-RS
E	Paraná	CP I-S, CP II-Z, CP II-F, ARI, ARI-RS, CP IV, CP IV-RS
F	Paraná	CP I-S, CP II-Z, CP II-F, ARI, ARI-RS, CP IV, CP IV-RS
G	Rio Grande do Sul	CP IV
H	Rio de Janeiro	CP II-E, CP III
I	Rio de Janeiro	CP B

#### 3.2. Preparação das amostras

Para cada uma das amostras, pesando em torno de 200 kg, foi realizada a montagem de uma pilha longitudinal (Góes et al., 2004) seguida de quarreamento, em lotes de aproximadamente 20 kg. Os lotes, devidamente identificados, foram acondicionados em tambores plásticos.

### **3.3. Determinação da distribuição granulométrica**

A partir de um dos lotes separados para cada amostra foi retirada, por quarteamento em um Quarteador Jones<sup>®</sup>, uma alíquota com cerca de 10 kg, dependendo do tamanho máximo de partícula encontrado na amostra. A determinação da distribuição granulométrica da alíquota foi realizada a seco, em um peneirador vibratório da marca Produtest<sup>®</sup>, tipo G, com a série de peneiras com aberturas que variaram de 90 mm a 150 micrometros e em seguida a úmido até 38 micrometros em um peneirador vibratório Gilson<sup>®</sup>, modelo SS-23.

### **3.4. Caracterização física, química e mineralógica**

A caracterização física das amostras foi realizada pela medida da massa específica, pela determinação da porosidade total e da distribuição de tamanhos de poros, pela análise de forma das partículas e pela verificação da coloração dos nódulos, tanto na superfície quanto no seu interior.

#### **3.4.1. Determinação da massa específica**

A determinação da massa específica de cada uma das amostras foi realizada segundo as técnicas de picnometria a água e a hélio. Na picnometria a água foram utilizados picnômetros de 25 ml, enquanto na picnometria a hélio foi utilizado o picnômetro AccuPyc<sup>®</sup> 1330 da Micromeritics, instalado no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Uma balança analítica com precisão de 0,0001g foi utilizada em todas as medidas.

A picnometria a água fornece como resultado a massa específica aparente do material (material + poros com ar aprisionado), visto que, devido a efeitos de capilaridade e tensão superficial, a água não é capaz de preencher todos os poros dos nódulos de clínquer. A picnometria a água não funciona bem com materiais de granulometria muito fina, os quais praticamente apresentariam porosidade nula. A picnometria a hélio permite a determinação da massa específica real do material, dada a grande capacidade de penetração do gás hélio que tem maior acesso aos poros do que a água. Outra vantagem da picnometria a hélio está relacionada à facilidade do ensaio com pós.

### 3.4.2. Determinação da porosidade total

A determinação da porosidade total foi realizada utilizando um procedimento, desenvolvido no Laboratório de Tecnologia Mineral da COPPE, que se baseou na determinação das massas específicas aparentes das amostras por picnometria a água. Para cada amostra, por conveniência operacional, os ensaios foram realizados para o tamanho de partícula compreendido na classe 5,6 x 4,75 mm, segundo o seguinte procedimento:

- Pesagem, em balança analítica de precisão 0,0001g, de lotes de partículas, com massa de aproximadamente 10 g ( $M_i$ ).
- Recobrimento individual das partículas dos lotes em um filme de Teflon<sup>®</sup> de forma a revestir toda a superfície da partícula, tornando-a impermeável à passagem de água (Figura 3.1).



Figura 3.1. Partículas de clínquer revestidas com Teflon<sup>®</sup>.

- Pesagem dos lotes partículas revestidas ( $M_f$ ).
- Determinação, em duplicata, da massa específica aparente das partículas revestidas por picnometria a água, seguido do cálculo do valor médio ( $\rho_{rev}$ ). Deve-se tomar o cuidado de procurar minimizar ao máximo a presença de bolhas adsorvidas ao revestimento de Teflon<sup>®</sup> no final do ensaio. Sugere-se a adição de uma gota de detergente comercial, tendo em vista a elevada hidrofobicidade do Teflon<sup>®</sup>.

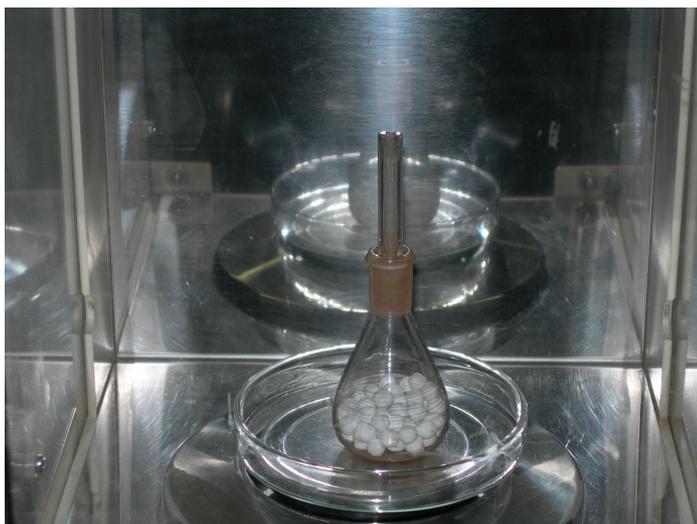


Figura 3.2. Picnometria a água com as partículas de clínquer revestidas com Teflon<sup>®</sup>

- Cálculo da porosidade total ( $\varepsilon$ ) por meio da equação

$$\varepsilon = 100 \left[ 1 - \left( \frac{M_i \rho_{rev}}{M_f \rho_s} \right) - \left( 1 - \frac{M_i}{M_f} \right) \frac{\rho_{rev}}{\rho_{Tef}} \right] \quad [3.1]$$

sendo  $\rho_s$  a massa específica (real) do clínquer e  $\rho_{Tef}$  a massa específica do Teflon<sup>®</sup>.

Para a determinação da sua massa específica pela técnica de picnometria a água, o Teflon<sup>®</sup> foi conformado a mão em pequenas esferas medindo aproximadamente 5 mm, evitando-se ao máximo o aprisionamento de ar.

Com o objetivo de validar a técnica, o procedimento foi aplicado a esferas de aço que possuem porosidade praticamente nula. O valor médio de porosidade encontrado igual a 2,97 % (com desvio igual a 0,06), pode ser interpretado como o erro (sistemático) da técnica. Isto sugere que algum volume de ar é aprisionado durante o revestimento das partículas com Teflon<sup>®</sup>, de forma que o procedimento não deve apresentar bons resultados para partículas lamelares ou com superfícies côncavas, para as quais o aprisionamento de ar tende a ser mais pronunciado.

### 3.4.3. Determinação da distribuição de tamanhos de poros

O procedimento para a determinação da distribuição de tamanhos de poros consistiu das seguintes etapas:

- Preparação de amostras com tamanho na classe 5,6 x 4,75 mm por peneiramento. Tal tamanho foi escolhido por se tratar de uma classe na qual praticamente todas as amostras (com exceção da amostra I) apresentaram uma grande quantidade de material.
- Embutimento de aproximadamente 10 partículas de cada amostra em resina Epoxy<sup>®</sup>, seguida de desgaste com lixas e polimento usando pasta de alumina.
- Observação das imagens dos poros por microscopia ótica de luz refletida utilizando-se o microscópio modelo Olympus<sup>®</sup>, instalado no Laboratório de Microscopia do PEMM/COPPE.
- Captura de imagens com o auxílio do software Global Lab<sup>®</sup>, com um aumento de 50 vezes. Foram capturadas 20 imagens para cada amostra, quatro imagens de cinco partículas.
- Determinação do tamanho dos poros das amostras. Foi medida sempre a maior dimensão (diâmetro de Ferret), tanto para poros individuais, quanto para poros interconectados, preenchidos ou não pela resina (Figura 3.3) e procurou-se verificar a totalidade dos poros existentes em cada imagem.

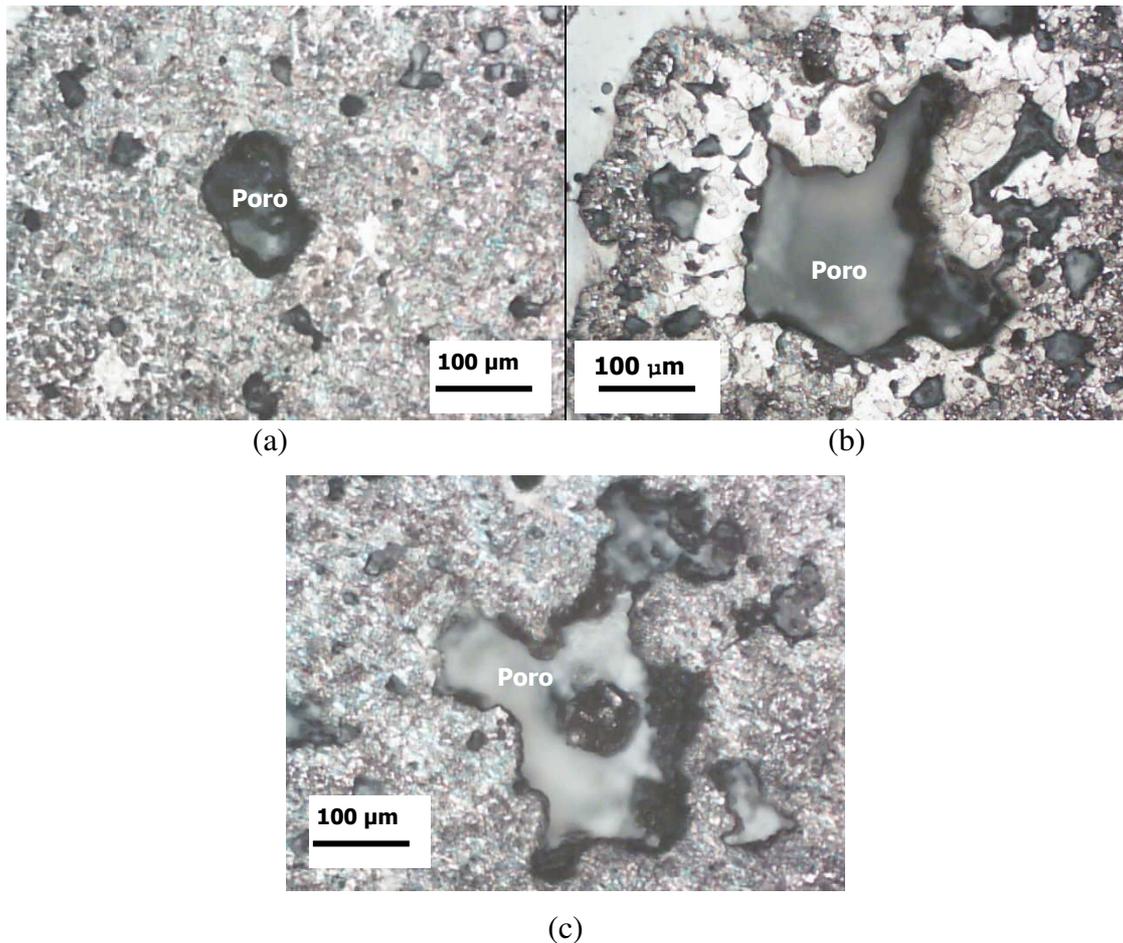


Figura 3.3. Imagens obtidas por microscopia ótica com aumento de 50 vezes: (a) Poros isolados. (b) Poros interconectados não preenchidos pela resina. (c) Poros interconectados preenchidos pela resina.

#### 3.4.4. Análise de forma das partículas

Medidas dos parâmetros de forma das partículas foram realizadas a partir da análise de imagens bidimensionais das amostras. Foram determinadas a razão de aspecto, que é a razão entre o comprimento e a largura da partícula, e a esfericidade (Equação 3.2), dada por

$$\text{Esfericidade} = \frac{4\pi\text{Área}}{\text{Perímetro}^2} \quad [3.2]$$

Para partículas esféricas, tanto a razão de aspecto quanto a esfericidade são iguais a 1. Já as partículas com formas irregulares têm valor de esfericidade menor do que 1 e razão de aspecto maior do que 1.

As análises de forma seguiram o seguinte procedimento:

- Separação de partículas de tamanho igual a 5,6 x 4,75 mm.
- Seleção aleatória de três alíquotas com aproximadamente 20 partículas.
- Captura de imagens (Figura 3.4) de cada uma das alíquotas utilizando-se uma câmera fotográfica digital com resolução de 7 Mega Pixels.



Figura 3.4. Imagem das partículas de uma das alíquotas do clínquer A.

- Utilizando-se o software Image-Pro Plus<sup>®</sup>, instalado no Laboratório TerMIC do PEMM/COPPE, verificou-se, em cada imagem capturada e para cada uma das partículas que compunham as alíquotas, a área, o perímetro, o comprimento e a largura. Para cada amostra foram obtidos aproximadamente 60 valores para cada uma dessas dimensões.
- Tomando-se a média dos valores de cada uma das dimensões determinadas, foi calculada, para cada amostra, a razão de aspecto e a esfericidade, conforme a Equação 3.2.

### **3.4.5. Análise de coloração**

A determinação da coloração das amostras foi realizada de forma comparativa, sendo verificada tanto a coloração superficial, quanto a do interior dos nódulos de clínquer.

### **3.4.6. Caracterização química**

As análises químicas das amostras foram realizadas com o auxílio da espectrometria de fluorescência de Raios-X.

As amostras foram preparadas a partir da moagem em um moinho planetário de bolas modelo Retsch PM-4, instalado no LTM, de aproximadamente 50 g de amostra com tamanho na classe 5,6 x 4,75 mm, seguida de peneiramento, em um peneirador Ro-Tap<sup>®</sup>, de forma que somente o material passante em 75 µm foi coletado.

No CETEM, cada amostra foi submetida à análise de perda ao fogo antes da análise em FRX e em seguida prensada. As pastilhas obtidas foram analisadas em espectrômetro de fluorescência de Raios-X Bruker – AXS, modelo S4-Explorer, equipado com tubo de Rh. Para obtenção da análise química semi-quantitativa, os espectros gerados a partir das amostras foram avaliados pelo software Spectra plus v.1.6, no modo *standerless method*, sem curva de calibração específica.

### **3.4.7. Composição mineralógica e textura**

As análises mineralógicas e texturais das amostras foram realizadas com o auxílio de várias técnicas como a microscopia ótica de luz refletida (MO), a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da difratometria de Raios-X (DRX), com o uso do método de Rietveld para o refinamento dos difratogramas.

As análises mineralógicas por MO das amostras C, D, E, F, G e I foram realizadas no Centro Técnico da Votorantim Cimentos (CT-VC), enquanto que para as demais amostras (A, B e H), as análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia do PEMM/COPPE/UFRJ, assim como as imagens de MEV de todas as amostras.

As análises de DRX, seguidas do refinamento de Rietveld, das amostras C, D e E foram realizadas no CT-VC, enquanto as análises das amostras A, B, F, G, H e I, foram realizadas no CETEM, onde os difratogramas de Raios-X (DRX) das amostras,

obtidos pelo método do pó, foram medidos em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K $\alpha$  (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 $\theta$  por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 5 a 80° 2 $\theta$ . As interpretações qualitativas dos espectros foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 1996) em software Bruker Diffrac<sup>Plus</sup>.

### 3.5. Fratura e fragmentação de partículas

#### 3.5.1. Fratura de partículas

Para os ensaios onde foram determinadas as distribuições das energias de fratura foram preparados, por peneiramento em um peneirador Produtest<sup>®</sup> tipo G, lotes de partículas para os vários tamanhos a serem analisados. Um resumo dos tamanhos e das quantidades (lotes) de partículas é apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Monotamanhos utilizados nos ensaios de energia de fratura

Monotamanhos (mm)	Clínqueres – Quantidade de partículas / lote								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
45,0 x 35,7	-	-	-	40	15	-	20	-	-
37,5 x 31,5	-	-	-	25	15	25	20	-	-
31,5 x 26,5	-	-	-	-	-	-	35	30	-
22,4 x 19,0	50	-	45	40	50	50	50	50	-
16,0 x 13,2	50	50	100	40	50	50	50	50	45
11,2 x 9,5	50	50	50	45	40	50	50	50	50
5,6 x 4,75	50	50	50	45	50	50	50	50	50
2,83 x 2,36	50	50	50	50	50	75	50	50	50
1,70 x 1,18	50	50	-	50	50	40	-	-	-

Para os ensaios de impactos sucessivos, foram preparados por peneiramento, para cada uma das amostras, dois lotes cada um com cem partículas compreendidas no

intervalo de 16,0 x 13,2 mm. Para cada amostra foram realizados dois ensaios, um com cada lote, com energias de impacto diferentes.

Por fim, para os ensaios de determinação da função quebra dependente da energia de impacto foram preparados, também por peneiramento, lotes de partículas compreendidas no intervalo de 2,83 x 2,36 a 45 x 37,5 mm, contendo de 15 a 100 partículas por lote para ensaios com três energias de impacto, previamente estabelecidas (Tabela 3.3).

Foi feito um balanceamento das massas dos lotes, em balança digital com precisão de centésimo de grama, de modo que a diferença entre a massa de cada um dos lotes e a massa média dos três lotes fosse no máximo de 1 %.

Tabela 3.3. Condições experimentais a serem utilizadas nos ensaios completos de fragmentação.

Intervalo de tamanhos (mm)	Energia específica de impacto (kWh/t)	Número de partículas/lote	Massa do impactor (kg)	Célula de carga (mm)
45 x 37,5*	0,10	15	15,5	100
	0,25	15	40	100
	1,0	15	50	100
31,5 x 26,5*	0,25	50	15,5	100
	1,0	50	40	100
	2,5	50	50	100
22,4 x 19,0*	0,25	50	3,4	100
	1,0	50	15,5	100
	2,5	50	15,5	100
16,0 x 13,2*	0,25	50	3,4	100
	1,0	50	3,4	100
	2,5	50	15,5	100
11,2 x 9,5	0,25	100	0,665	19
	1,0	100	3,4	100
	2,5	100	3,4	100
5,6 x 4,75	0,25	100	0,295	19
	1,0	100	0,665	19
	2,5	100	3,4	100
2,80 x 2,36	0,25	100	0,121	19
	1,0	100	0,121	19
	2,5	100	0,295	19

\* Frações que compõem o ensaio padrão de quebra adotado pelo JKMRC.

### 3.5.2. Descrição dos equipamentos

Instaladas no LTM, as células de carga de impacto (CCI) utilizadas, com diâmetros de 19, 63 e 100 mm (Figura 3.5) (Tavares e Lima, 2006a), possuem diferentes sistemas de coletas de fragmentos, permitindo que após os ensaios os materiais sejam recolhidos para posterior determinação da distribuição granulométrica. As CCIs foram construídas com base no protótipo desenvolvido no *Utah Comminution Center* (Tavares e King, 1998), apresentam as características resumidas na Tabela 3.4.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.5. Células de carga de impacto COPPE com barras de diâmetro: (a) 19 mm, (b) 63 mm e (c) 100 mm.

Tabela 3.4. Características das Células de Carga de Impacto (CCI).

Diâmetro da CCI	100 mm	63 mm	19 mm
Energia Máxima	1200 J	88 J	0,85 J
Tamanhos de partículas	106 – 9,5 mm	80 – 20 mm	20 – 2 mm
Impactor	Plano	Esfera ou plano	Esfera ou plano
Disparo do impactor	Eletroímã	Eletroímã	Eletroímã
Sistema de impacto	Queda guiada	Queda livre	Queda livre

Os ensaios para a determinação da distribuição de energias de fratura nas CCIs se baseiam no uso da instrumentação associada ao equipamento (Figura 3.6). Um condicionador de sinais, montado no LTM/COPPE/UFRJ, é ligado a uma placa de aquisição de dados PCI-MIO-6070 da National Instruments Inc.) instalada em um computador. O programa CCI\_LTM, desenvolvido no LTM em plataforma LabVIEW® (versão 7.1), apresenta quatro módulos distintos (Ajuste ponte, Ensaio, Relatório e Análise) sendo o responsável pela captação e análise dos sinais gerados pelos sensores de deformação (*strain gauges*).

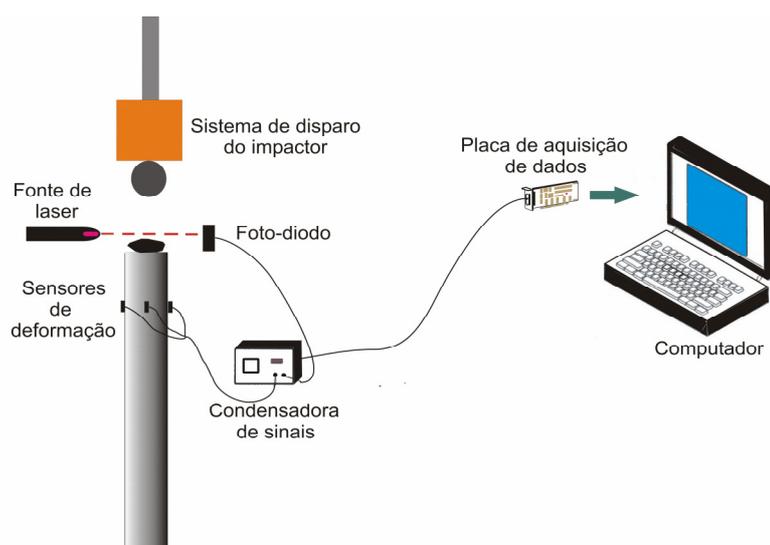


Figura 3.6. CCI com sistema de aquisição e armazenamento de dados para determinação da energia de fratura e resistência de partícula.

### 3.5.3. Medida da distribuição de energias de fratura

#### - Procedimento experimental

Partículas de massas conhecidas foram colocadas, uma a uma, no topo da barra de aço localizada na parte inferior da CCI. Em seguida sofreram o impacto provocado por um impactor de aço, caindo em queda livre, a partir de uma altura conhecida e selecionada de modo a garantir que todas as partículas da amostra fraturem (individualmente). Ao cruzar o feixe de laser, o impactor aciona a aquisição de dados. O impacto provoca a deformação e fratura das partículas e também a propagação de uma onda compressiva no interior da barra de aço, cuja passagem pelos sensores de deformação (*strain gauges*) de alta resolução posicionados lateralmente na barra metálica, provocam uma deformação muito pequena, mas mensurável, que são interpretadas como alterações nas resistências elétricas dos *strain gauges* (Figura 3.6).

Usando uma ponte de Wheatstone, uma condensadora de sinais transforma essas alterações em microvolts e, com o auxílio de uma placa de aquisição de dados de alta resolução, esses dados são armazenados em um computador para serem analisados (Tavares e Lima, 2006a).

Com o auxílio da lei de Hooke e da lei de proporcionalidade dos sensores de deformação, calcula-se a força exercida no topo da barra pela partícula, durante um impacto, considerando que não ocorre dispersão ou atenuação da onda do ponto de contato até os sensores e que as deformações no interior da barra são predominantemente elásticas, o que pode ser considerado, dado o baixo nível de tensões transmitidas na barra (Lima, 2005).

#### - Análise dos resultados

Os ensaios para a determinação da distribuição de energias de fratura se baseiam no uso da instrumentação associada às CCIs, como mostra a Figura 3.6.

Foi demonstrado que o balanço de energia em um ensaio na CCI é dado pela Equação 3.3 (Tavares, 1999).

$$E_i = E_c + E_r + E_{res} \quad [3.3]$$

onde,  $E_i$  é a energia de impacto,  $E_c$ , a energia dissipada (energia consumida na fragmentação da partícula e outras perdas como atrito, deformação plástica da barra e calor),  $E_r$ , a energia absorvida na deformação elástica da barra e  $E_{res}$  é a energia residual do impactor.

O cálculo da energia absorvida pela partícula é estimada a partir da equação:

$$E = v_o \int_0^{t_c} F(t) dt + g \int_0^{t_c} F(t) t dt - \frac{I}{2m_i} \left( \int_0^{t_c} F(t) dt \right)^2 - \frac{I}{\rho A C} \int_0^{t_c} F^2(t) dt \quad [3.4]$$

onde,  $v_o$  é a velocidade de impacto,  $\rho$  a densidade da barra,  $A$  a seção transversal,  $C$  a velocidade de propagação da onda na barra,  $g$  a aceleração da gravidade,  $F$  a força medida e  $t_c$  o instante em que ocorre a fratura da partícula.

A resistência da partícula é estimada por (Tavares e King, 1998a):

$$\sigma_p = \frac{2,8 F_c}{\pi d_p^2} \quad [3.5]$$

sendo  $F_c$  a força relativa ao momento de fratura e  $d_p$  o tamanho da partícula.

Com base na teoria de contatos de Hertz, cujo coeficiente de deformação local  $K_e$  é dado pela Equação 3.6, determina-se a rigidez da partícula (Goldsmith e Lyman, 1960), conforme apresentado a seguir:

$$K_e = \frac{k_p k_{b,r}}{k_p + k_{b,r}} \quad [3.6]$$

onde  $k_{b,r}$  é a rigidez da bola e da barra e  $k_p$  é a rigidez da partícula dada por:

$$k_p = \frac{Y_p}{1 - \mu_p^2} \quad \text{e} \quad k_{b,r} = \frac{Y_{b,r}}{1 - \mu_{b,r}^2} \quad [3.7]$$

onde  $Y$  é o módulo de Young e  $\mu$  é o coeficiente de Poisson. Sendo assim, a rigidez da partícula pode ser calculada se o módulo de elasticidade e a razão de Poisson da partícula forem conhecidos.

Caso os valores das variáveis apresentadas anteriormente não sejam conhecidos, pode-se utilizar a Equação 3.8, uma expressão simples que relaciona a energia de fratura da partícula com  $K_e$ , para o cálculo (Tavares e King, 1998a).

$$K_e = \left( 0,576 \frac{F_c^5}{d_p E_c^3} \right)^{1/2} \quad [3.8]$$

Com o valor de  $K_e$ , e com os dados do módulo de Young e o coeficiente de Poisson da barra e do impactor, de aço, tem-se o valor da rigidez do sistema impactor-barras ( $k_{b,r}$ ) de aproximadamente 230GPa, e substituindo-se na Equação 3.7 calcula-se a rigidez da partícula  $k_p$ .

Determinam-se os parâmetros da distribuição log-normal de energias de fratura e da resistência de partícula segundo as Equações 3.9 e 3.10.

$$P(E_m) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{\ln E_m - \ln E_{m,50}}{\sqrt{2\sigma_E^2}} \right) \right] \quad [3.9]$$

$$P(\sigma_p) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{\ln \sigma_p - \ln \sigma_{p,50}}{\sqrt{2\sigma_\sigma^2}} \right) \right] \quad [3.10]$$

### 3.5.4. Fratura de partículas por impactos sucessivos

#### - Procedimento experimental

Para cada amostra, dois lotes com 100 partículas cada, contidas no intervalo de 16,0 x 13,2 mm, foram submetidas, uma a uma, a impactos sucessivos utilizando a CCI de 19 e 63 mm, com energias de impacto de 0,025 e 0,050 kWh/t, a fim de determinar o índice ( $\gamma$ ) que mede a suscetibilidade do material à fratura a baixas energias de impacto (Tavares e King, 2002). Cada partícula foi submetida até ocorrer a sua quebra (definida como a perda de, no mínimo, 10% da massa) ou até um máximo de 20 impactos.

#### - Análise dos resultados

O ensaio de impactos repetidos tem sua importância devido ao fato de normalmente as partículas não quebrarem no primeiro impacto. Após a compilação dos resultados, a proporção quebrada do material após cada impacto foi estimada. Valores baixos, da ordem de 2, indicam um material muito suscetível à fratura por impactos sucessivos, enquanto valores superiores a 10 caracterizam materiais com baixa suscetibilidade à fratura por impactos repetidos (Tavares e King, 2002).

Um modelo matemático, baseado na mecânica do dano, foi desenvolvido para descrever o aumento da probabilidade de quebra de partículas sujeitas a impactos sucessivos com energia de baixa magnitude a partir da determinação de um único parâmetro,  $\gamma$  (Equações 3.11 e 3.12), que mede a susceptibilidade do material à fratura a baixas energias de impacto (Tavares e King, 2002).

$$E_n = E_{n-1}(1 - D_n^*) \quad [3.11]$$

e

$$D_n^* = \left[ \frac{2\gamma}{(2\gamma - 5D_n^* + 5)} \frac{E_{cs}}{E_c} \right]^{\frac{2\gamma}{5}} \quad [3.12]$$

onde  $D_n^*$  é a quantidade de dano induzido na partícula após  $n$  impactos.

Baixos valores de  $\gamma$  indicam acúmulo de dano após impactos de baixa energia e altos valores de  $\gamma$  indicam acúmulo de dano apenas após impactos com energias muito próximas às necessárias à fratura.

### 3.5.5. Determinação da função quebra dependente da energia de impacto

#### - Procedimento experimental

A medida da função quebra foi obtida pelo seguinte procedimento:

- a) Cálculo da altura de queda, por meio da equação:

$$h_i = h_f + \frac{\bar{m} E_{is}}{0,0272 Md} \quad [3.13]$$

sendo  $h_i$  a altura de queda (em cm) a partir do qual o peso é solto,  $h_f$  a altura final de repouso do peso (em cm e estimada a partir de resultados anteriores),  $\bar{m}$  a massa média das partículas ensaiadas (em gramas),  $Md$  a massa do peso a ser solto (em kg) e  $E_{is}$  é a energia específica de impacto aplicada (em kWh/t).

- b) Quebra de partículas, uma a uma, em uma das Células de Carga de Impacto (Figura 3.5). Coleta dos fragmentos e peneiramento usando peneiras que seguem uma série com razão igual à  $\sqrt{2}$ .
- c) Normalização da distribuição granulométrica dos produtos de cada ensaio, em relação ao tamanho médio das partículas originais. Cálculo do  $t_{10}$  para cada energia específica de impacto (Figura 3.7) a partir da equação

$$t_{10} = A [1 - \exp(-b E_{cs})] \quad [3.14]$$

onde,  $t_{10}$  é a porcentagem passante na malha igual a 0,1 do tamanho médio inicial das partículas envolvidas e  $A$  e  $b$ , parâmetros do modelo. Presumindo que a restituição do peso após o impacto pode ser ignorada, a energia específica de impacto aplicada é considerada como sendo equivalente à energia específica de cominuição ( $E_{cs}$ ).

- d) Determinação da relação entre  $t_{10}$  e os diversos  $t_n$ s e identificação de quaisquer mudanças do padrão de fragmentação.
- e) Classificação do material segundo o parâmetro  $A*b$ , o qual oferece uma indicação da suscetibilidade do material a cominuição por impacto (Tabela 3.5).

Tabela 3.5. Classificação de resistência ao impacto segundo o parâmetro  $A*b$

Intervalo de valores do parâmetro $A*b$		Resistência ao Impacto
Menor	Maior	
-	19,9	Extremamente Alta
20	29,9	Muito Alta
30	39,9	Alta
40	49,9	Moderadamente Alta
50	59,9	Média
60	69,9	Moderadamente Baixa
70	89,9	Baixa
90	149,9	Muito Baixa
150	-	Extremamente Baixa

#### - Análise dos resultados

Durante o processo de fragmentação verifica-se a existência de uma energia mínima onde todas as partículas de um determinado tamanho fragmentam e uma energia máxima, onde todas as partículas de todos os tamanhos envolvidos no ensaio fragmentam (Austin, 2002). Esse fato mostra que a energia utilizada na fragmentação das partículas influencia o processo de fragmentação (Figura 3.8). O  $t_{10}$  é um parâmetro

de referência adotado para auxiliar a análise do efeito da energia sobre a fragmentação (Figura 3.7).

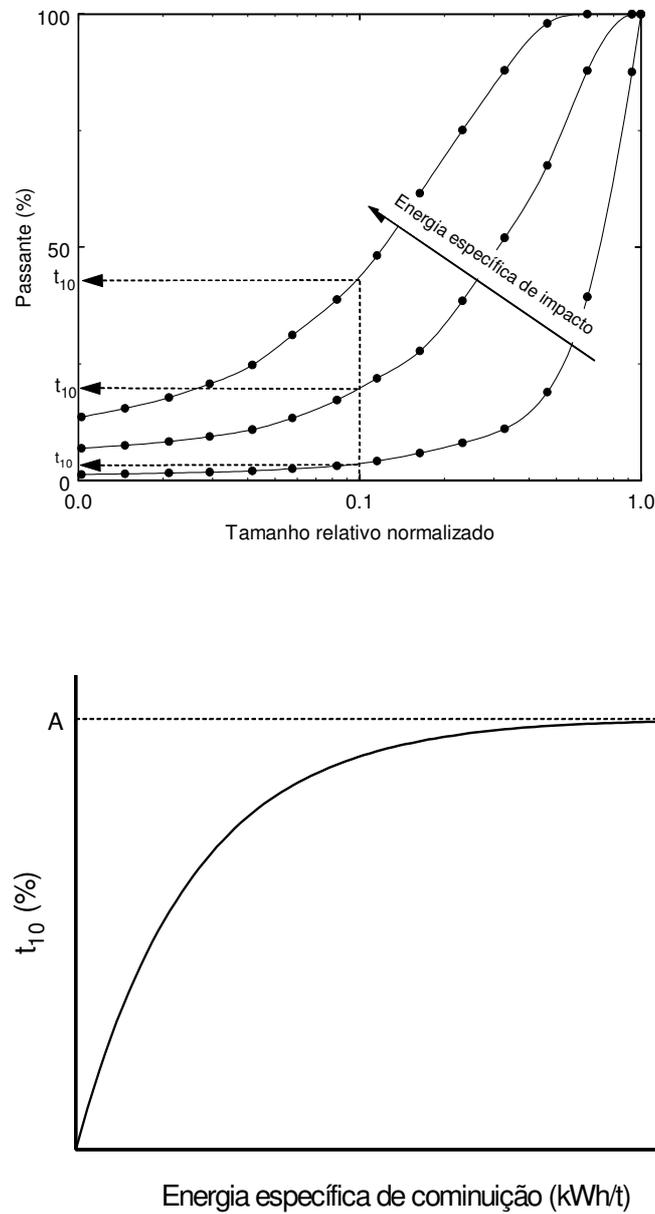


Figura 3.7. Cálculo do parâmetro  $t_{10}$  a partir de análises granulométricas de produtos de ensaios de fragmentação e sua relação com a energia específica de impacto – também chamada de energia específica de cominuição (Ecs) (Napier-Munn et al., 1996).

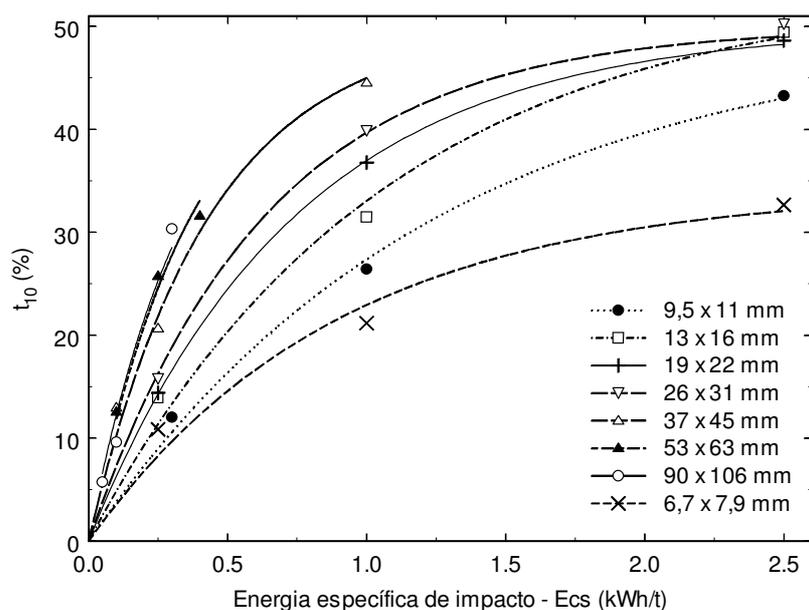


Figura 3.8. Influência do tamanho de partícula e energia específica de impacto nos valores de  $t_{10}$  de uma amostra de bauxita (Pereira et al., 2004).

### 3.6. Ensaios de moagem descontínua em moinho tubular de bolas

#### 3.6.1. Preparação da amostra

As amostras foram separadas nos intervalos de tamanhos 9,5 x 6,3 mm; 4,75 x 3,35 mm; 2,83 x 2,00 mm; 1,70 x 1,18 mm; 0,600 x 0,425 mm; 0,212 x 0,150 mm, por peneiramento a seco no peneirador Produtest<sup>®</sup>, tipo G, e 0,075 x 0,053 mm, no peneirador tipo Ro-Tap<sup>®</sup>. Para que as frações relativas aos seis primeiros intervalos de tamanhos pudessem ser utilizadas para o cálculo da função de quebra, procurou-se manter, no peneiramento dessas classes, uma tolerância de 5 – 10% de material com granulometria imprópria (Austin e Concha, 1993). Para a última classe de tamanhos, essa tolerância foi ampliada até 40 - 45%, tendo em vista a dificuldade na preparação a seco nesta faixa de tamanho.

### 3.6.2. Descrição do equipamento

Foi utilizado o moinho instalado no LTM/COPPE/UFRJ (Figura 3.9), que apresenta dimensões internas de 300 ( $L$ ) x 300 mm ( $D_m$ ), com quatro barras elevadoras medindo 27,5 mm de largura, 6,6 mm de altura e 300 mm de comprimento (Yang et al., 1967).



Figura 3.9. Moinho de bolas para ensaios de moagem descontínua.

### 3.6.3. Procedimento experimental

As condições operacionais utilizadas nos ensaios são apresentadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Condições experimentais empregadas nos ensaios de moagem descontínua.

Variáveis de operação	Símbolo	Condição padrão
Velocidade de rotação (rpm)	$N$	54
Fração da velocidade crítica	$\varphi_c$	0,67
Diâmetro de bolas (mm)	$d_b$	24 a 26
Grau de enchimento	$J$	0,32
Massa de carga moedora (bolas) (kg)	$M_b$	30
Fração do volume dos interstícios ocupados pela amostra	$U$	1,0

O procedimento dos ensaios de moagem descontínua consistiu das seguintes tarefas:

- a) Cálculo da massa do monotamanho para os ensaios, a partir da determinação da massa específica do material, com o auxílio da equação:

$$\text{Massa de monotamanho} = \frac{\pi D_m^2 L}{2} J U \varepsilon \rho_s (1 - \varepsilon) \quad [3.15]$$

sendo  $\varepsilon$  a porosidade da carga, tomada como 0,4 (40%), e  $\rho_s$  a massa específica dos sólidos, determinadas por picnometria em líquido.  $D_m$  e  $L$  são o diâmetro e o comprimento do moinho.

Por conveniência operacional foram utilizadas as massas específicas das amostras obtidas pela picnometria a água para o monotamanho de 2,83 x 2,36 mm no cálculo das massas das amostras utilizadas nos ensaios.

- b) Separação uma amostra do monotamanho a ser ensaiado para análise granulométrica do material antes do ensaio de moagem.
- c) Carregamento do moinho.
- d) Moagem por um período de tempo pré-estabelecido.
- e) Descarregamento do moinho, tendo o cuidado de evitar perdas.
- f) Quarteamento da amostra de modo a se obter a massa para análise granulométrica.
- g) Execução da análise granulométrica a fim de determinar a função quebra de amostras contidas nos intervalos de tamanhos selecionados. Essas análises granulométricas foram efetuadas a seco, usando uma série completa de peneiras com aberturas seguindo uma progressão geométrica com razão  $\sqrt{2}$

em um peneirador RO-TAP<sup>®</sup> com tempo de peneiramento de 15 minutos e em seguida, a úmido, com álcool isopropílico PA, para as aberturas menores ou iguais a 75 µm.

h) Retorno do material ao moinho para continuação do ensaio.

Foram utilizados de quatro ou cinco tempos de moagem no ensaio dos monotamanhos das amostras. O primeiro tempo, necessário para a estimativa direta da função quebra pelo método BII de Austin (Equação 3.19), variou de 30 segundos a 2 minutos. Os tempos seguintes foram escolhidos de maneira a caracterizar adequadamente a taxa de desaparecimento do monotamanho, permitindo a estimativa precisa da função de seleção, até uma fração remanescente do monotamanho inferior a 1%.

#### 3.6.4. Análise dos Resultados

A equação do modelo do balanço populacional para a moagem descontínua, tal como ocorre em um moinho de laboratório, apresenta um balanço de massas do processo de cominuição e é dada por

$$\frac{dp_i}{dt} = -S_i p_i(t) + \sum_{j=i+1}^n b_{ij} S_j p_j(t) \quad [3.16]$$

sendo,  $p_i$  a fração mássica de material na classe de tamanhos  $i$ ;  $S_i$  a função seleção para a classe de tamanhos  $i$ , que quantifica a fração de material na classe de tamanhos  $i$  que é quebrada por unidade de tempo;  $b_{ij}$  é a função quebra, que dá a proporção do produto da quebra de uma fração unitária de massa da classe de tamanhos  $j$  que reporta à fração  $i$ .

O termo da esquerda é a taxa de variação de massa na classe  $i$ , o primeiro termo da direita, a taxa de desaparecimento de partículas na classe  $i$ , e o último termo representa a taxa de aparecimento de partículas na classe  $i$  devido à quebra de partículas de granulometrias mais grossas ( $j=i+1$  até  $n$ ).

Na classe mais grossa, a Equação 3.16 se transforma em uma equação diferencial de primeira ordem, dada por

$$\frac{dp_i}{dt} = -S_i p_i(t) \quad [3.17]$$

sendo  $S_i$  a taxa específica de quebra, dada em  $t^{-1}$ .

A determinação da função seleção é realizada em um ensaio onde se verifica a velocidade ou taxa desaparecimento de um material de determinado monotamanho, ou seja, a taxa específica de quebra do material (Equação 2.5).

A forma não cumulativa da função de quebra é a mais adequada na aplicação do balanço populacional do que a forma cumulativa (Equação 2.6), pois apresenta a fração, em massa, de partículas geradas a partir da fragmentação das partículas de tamanho  $j$  que passam a tamanho  $i$ , menor que o tamanho  $j$  (Equação 3.18).

$$b_{ij} = B(D_{i-1}, D_j) - B(D_i, D_j) \quad [3.18]$$

Os valores da função seleção ou taxa de quebra ( $S$ ) e da função quebra ( $B_{ij}$ ) são parâmetros utilizados na previsão da distribuição granulométrica do produto de um equipamento de cominuição. A determinação de  $S$  é feita, em laboratório, com a verificação da fração remanescente de material em determinada classe de tamanho após certo tempo de moagem de um monotamanho do material. Uma vez tais resultados lançados em gráfico,  $S$  é dada pela inclinação da reta (Figura 3.10).

A partir da determinação da taxa de quebra ( $S$ ) e dos parâmetros da função de seleção, estimados por retro-cálculo, a partir das distribuições granulométricas dos ensaios de moagem em batelada, monta-se o gráfico que relaciona a taxa de quebra ( $S$ ) ao tamanho das partículas (Figura 3.11).

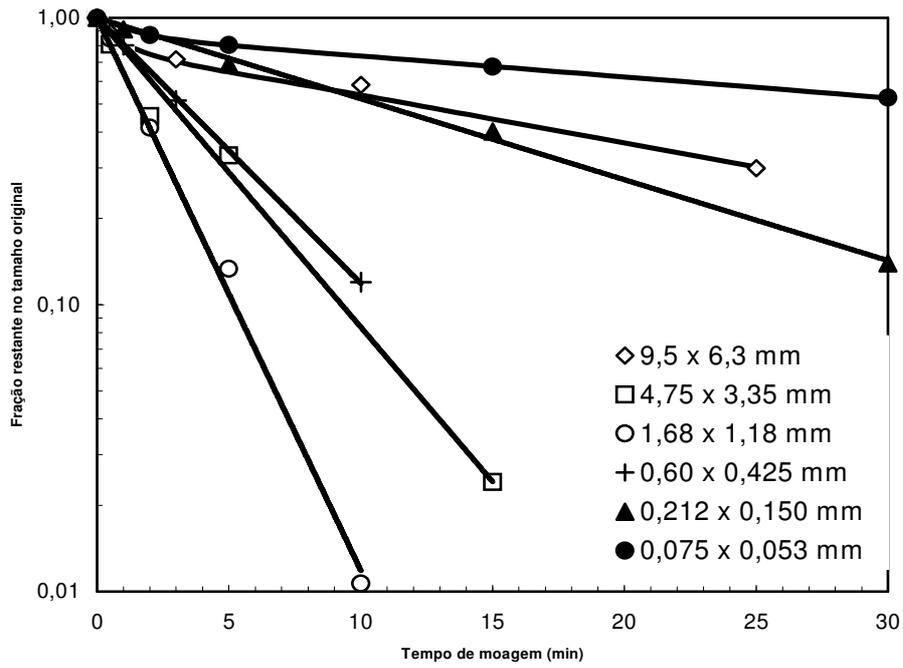


Figura 3.10. Efeito do tempo de moagem na fração restante no monotamanho original em ensaios de moagem em batelada com uma amostra de clínquer.

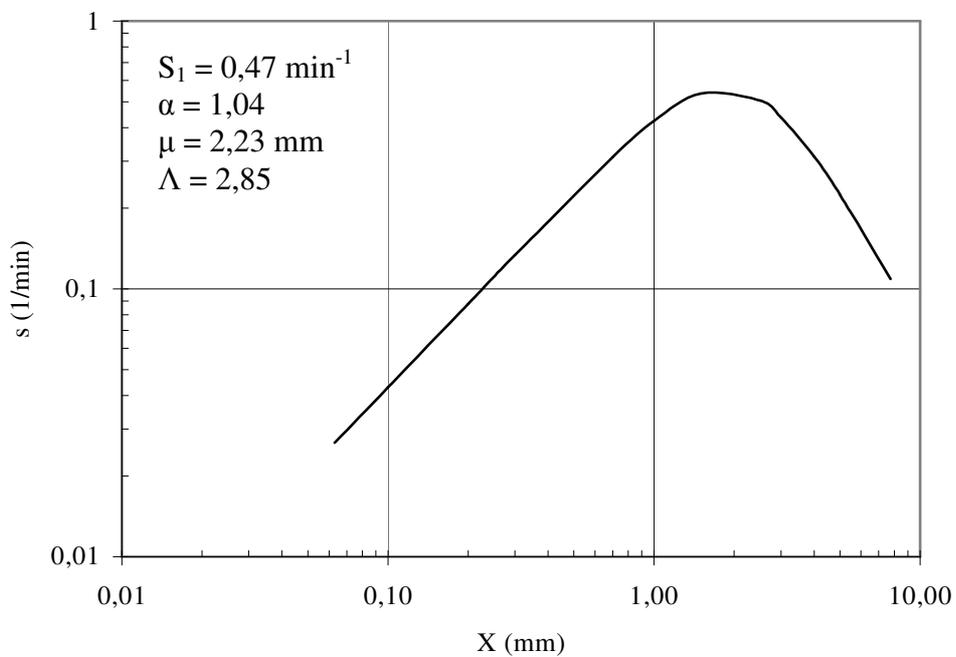


Figura 3.11. Representação da taxa específica de quebra através da relação funcional proposta por Austin (Equação 2.5).

$B_{ij}$  é determinada pela análise granulométrica completa das alíquotas de material retiradas após cada intervalo de moagem. Sugere-se que a moagem em batelada do monotamanho do material (de 3 a 5) seja feita em 4 ou 5 intervalos curtos de tempo, visando a redução do o efeito de eventos secundários de fratura (Austin e Concha, 1993). A Equação 3.19 (Austin et al., 1984) apresenta a correção da Equação 3.18, considerando-se fraturas secundárias.

$$B_{ij} = \frac{\ln \left[ \frac{(1 - m_i(0))}{(1 - m_i(t))} \right]}{\ln \left[ \frac{(1 - m_{j+1}(0))}{(1 - m_{j+1}(t))} \right]} \quad [3.19]$$

Assim como acontece para a função de seleção, a determinação dos parâmetros da função de quebra (Figura 3.12) também é feita por um procedimento de retro-cálculo a partir da distribuição granulométrica de ensaios. Utiliza-se para tanto a solução do modelo de balanço populacional para a moagem descontínua (Tavares, 1998).

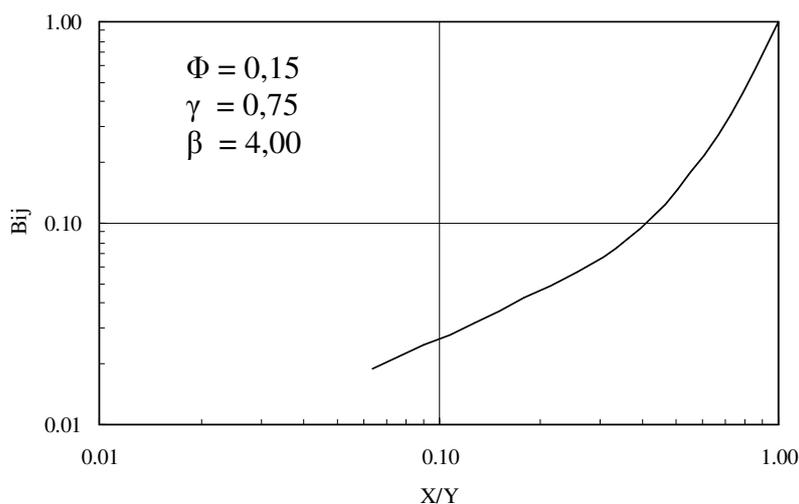


Figura 3.12. Função quebra utilizada na descrição das operações de fragmentação no interior de um moinho de bolas.

### 3.7. Índice de trabalho de Bond ( $W_i$ )

#### 3.7.1. Preparação das amostras

Tomando-se um dos lotes separados anteriormente, procedeu-se a classificação em uma peneira de abertura de 3,35 mm, de modo que o material retido fosse sucessivamente britado em um britador cônico de laboratório Denver nº 12 e classificado usando a mesma peneira até que todo o material se tornasse passante. A densidade aparente da amostra, necessária para o cálculo da massa a ser utilizada no ensaio foi determinada com o auxílio de uma proveta de 1000 ml.

#### 3.7.2. Descrição do equipamento

Os ensaios de moabilidade de Bond foram realizados em um moinho de bolas (Figura 3.13), que apresenta dimensões padronizadas (305 x 305 mm) com revestimento liso e cantos curvados, operando à frequência de 70 +/- 3 rotações por minuto. A Tabela 3.7 apresenta a distribuição da carga moedora utilizada.



Figura 3.13. Moinho de bolas de Bond.

Tabela 3.7. Distribuição dos diâmetros das bolas da carga moedora.

Número de bolas	Diâmetro (mm)
43	36,5
67	30,2
10	25,4
71	19,1
94	15,9

### 3.7.2. Procedimento experimental

Os ensaios foram realizados, segundo a NBR 11376, com três diferentes aberturas de malha de classificação ( $Am = 300, 150$  e  $75 \mu\text{m}$ ).

### 3.7.3. Análise dos resultados

Com o objetivo de avaliar possíveis variações do  $Wi$  (Equação 3.20) com o tamanho de partícula, conforme tem sido observado para materiais reportados na literatura (Smith e Lee, 1968, Morrel, 2004), verificou-se a aderência das amostras à “Lei de Bond” (Equação 3.21). As análises granulométricas da alimentação e do produto dos ensaios foram realizadas por peneiramento a seco até  $106 \mu\text{m}$  e a úmido, com álcool isopropílico PA, para o material passante em  $106 \mu\text{m}$  até  $38 \mu\text{m}$ .

$$Wi = \frac{(1,1)(44,5)}{Am^{0,23} Mob^{0,82} \left( \frac{10}{\sqrt{P}} - \frac{10}{\sqrt{A}} \right)} \quad [3.20]$$

sendo  $Am$  a abertura da malha de classificação do ensaio,  $Mob$  o número de gramas por revolução,  $P$  a abertura da peneira onde 80% da massa do produto é passante e  $A$  a abertura da peneira através da qual 80% da massa da alimentação é passante.

$$W = 10 Wi \left( \frac{1}{\sqrt{P}} - \frac{1}{\sqrt{A}} \right) \quad [3.21]$$

sendo  $W$  o trabalho (em kWh/t) necessário para cominuir a alimentação de um tamanho representativo inicial  $A$  até um tamanho representativo final  $P$ , em  $\mu\text{m}$ .

Com base nos resultados de ensaios de moabilidade de Bond realizados com cerca de 200 clínqueres industriais foram estabelecidos critérios que permitem a classificação de clínqueres, em função dos valores de  $W_i$ , com relação a sua moabilidade (Opoczky e Gavel, 2004). A Tabela 3.8 apresenta tal classificação.

Tabela 3.8. Classificação de clínqueres baseada no índice de trabalho de Bond ( $W_i$ ) (Opoczky e Gavel, 2004).

$W_i$ (kWh/t)	Classificação	Símbolo
> 15	Difícil moabilidade	D
12 – 15	Média moabilidade	M
< 12	Fácil moabilidade	F

### 3.8. Ensaio de abrasividade de Bond ( $A_i$ )

#### 3.8.1. Preparação das amostras

As amostras foram preparadas por britagem estagiada até a massa de 3,2 kg de material contido no intervalo de 19,0 x 12,5 mm. Em seguida foram preparados, para cada amostra, oito lotes de material com massa de  $400 \pm 0,1$  g.

#### 3.8.2. Descrição do equipamento

Ensaio de medida de índice de abrasão foram realizados em aparelho instalado no Laboratório de Tecnologia Mineral da COPPE (Figura 3.14). Esse moinho apresenta dimensões padronizadas (305 mm de diâmetro e 114 mm de comprimento), operando à frequência de 70 +/- 3 rotações por minuto, dentro do qual gira um elemento de desgaste a uma frequência de 632 +/- 10 rotações por minuto.

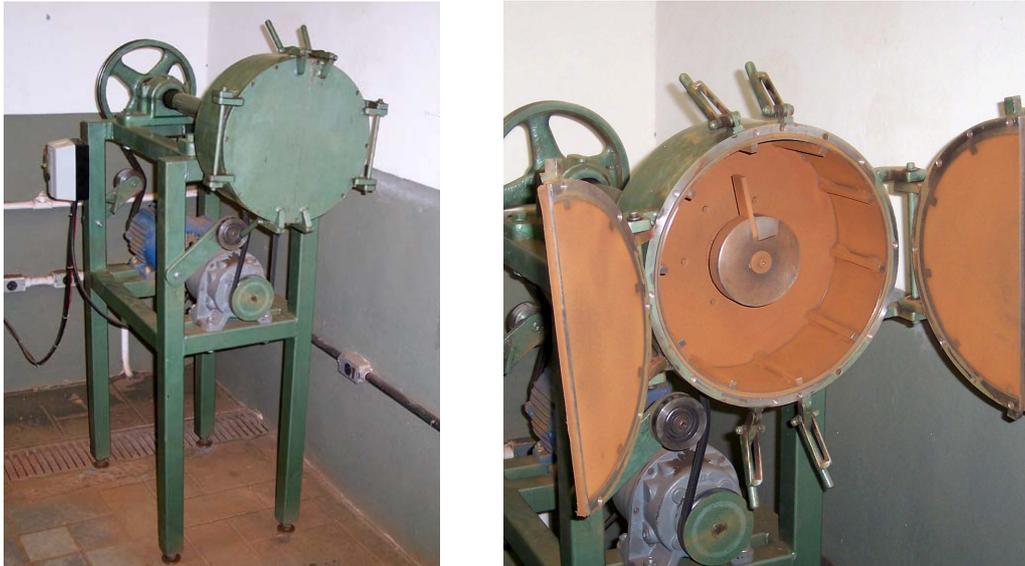


Figura 3.14. Tambor Pennsylvania usado no ensaio de abrasividade de Bond.

### 3.8.3. Procedimento experimental

O procedimento para a execução do ensaio consiste das seguintes etapas (Bergstrom, 1985):

1. Seleção de uma palheta nova (com dureza de  $50 \pm 2$  HRC).
2. Pesagem a palheta, previamente limpa e seca, em uma balança analítica (com precisão de 0,0001 g).
3. Inserção da palheta no rotor do equipamento e fixá-lo no local (Figura 3.15). A face não previamente desgastada, caso a palheta já tenha sido previamente utilizada, deve ser dirigida de maneira que ela sofrerá o impacto dos sólidos no moinho à medida que passa através do leito de partículas.
4. Carregar o equipamento com uma das alíquotas de 400 g de amostra e fechamento das tampas bipartidas.
5. Operação do equipamento por 15 minutos, com controle por meio de temporizador automático da parada.



Figura 3.15. Detalhe do posicionamento da palheta no rotor.

6. Esvaziamento do tambor e substituição do material por uma outra alíquota de 400 g. Operação do equipamento novamente por 15 minutos, repetindo esta etapa para as demais alíquotas. Concluídos os quatro ciclos de operação, as amostras são juntas e guardadas para análise.
7. Remoção da palheta, limpando-a com álcool, e deixando-a secar ao ar ou acetona e secar. Pesar a palheta, já seca, novamente com na balança analítica.
8. A variação no peso da palheta, isto é, o número de gramas de metal removido por abrasão, é definido como o índice de abrasividade ( $A_i$ ) para o material que foi testado.

No caso da amostra I, devido à escassez de material acima de 2,00 mm, o ensaio foi executado com as seguintes alterações em relação ao ensaio padrão:

- Granulometria do material: 5,6 x 3,35 mm.
- O ensaio foi executado apenas para 3 lotes.
- O tempo de ensaio foi reduzido para 10 minutos.
- O valor final de  $A_i$  foi obtido dobrando-se o valor encontrado no ensaio com os 3 lotes.

A validação desse procedimento alternativo foi realizada para a amostra e consistiu nas seguintes etapas:

- Execução do ensaio padrão. Foi obtido como  $A_i$  médio, a partir da média dos valores encontrados para cada um dos lados da palheta, o valor de 0,040 g.
- Preparação de 6 lotes do tamanho 5,6 x 3,35 mm.
- Realização do ensaio com tempos de moagem igual a 10 minutos com três lotes distintos para cada um dos lados da palheta. Foi obtido como  $A_i$  médio o valor de 0,042 g a partir da soma, e não da média, dos valores encontrados para cada um dos lados da palheta.

#### 3.8.4. Análise dos Resultados

O consumo de metais durante o processo de moagem é devido aos esforços no interior do equipamento e à corrosão e provoca um considerável impacto nos custos da moagem.

O índice de abrasão ( $A_i$ ), definido por Bond em 1964, é a perda de massa de um elemento de desgaste padronizado provocada pela abrasão do material ensaiado, sendo característico do material.

Bond procurou relacionar o  $A_i$ , obtido nos ensaios de laboratório, ao desgaste de metal observado na indústria. Sendo assim, baseado no resultados de uma grande quantidade de ensaios, determinou fórmulas empíricas de desgaste para se determinar o consumo de metal, que apesar de serem discutíveis hoje em dia, ainda constituem uma referência para estudos sobre o desgaste de metal em equipamentos de cominuição.

O desgaste tanto de revestimentos quanto de bolas na moagem a seco em moinhos de bolas pode ser estimado respectivamente por (Bond, 1964)

$$q = 2,22(A_i)^{1/2}, \text{ dado em g/kWh} \quad [3.22]$$

$$q = 22,2(A_i)^{1/2}, \text{ dado em g/kWh} \quad [3.23]$$

## 4. Resultados e discussões

### 4.1. Caracterização física, química e mineralógica

#### 4.1.1. Caracterização química

Os resultados das análises químicas por fluorescência de raios-X são apresentados na Tabela 4.1. Comparando-se os valores obtidos aos valores típicos, apresentados na Tabela 2.1, observa-se que os teores de CaO encontrados ficaram um pouco mais altos que aqueles para os clínqueres H e I. Com exceção do clínquer I, os teores de SiO<sub>2</sub> nos clínqueres analisados ficaram abaixo do limite inferior típico (Tabela 2.1), o mesmo acontecendo com relação aos teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para os clínqueres B,C, D, F, G e H. Os teores de SO<sub>3</sub> de todas as amostras situam-se dentro dos valores esperados. O teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou valor abaixo do típico apenas para o clínquer I, o que vem a ser uma característica deste tipo de clínquer, utilizado na fabricação do cimento branco, e o teor de MgO ficou acima do típico nos clínqueres D, E e G.

Tabela 4.1. Análises químicas por fluorescência de raios-X das amostras de clínquer.

Óxido (%)	Clínquer								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
SiO <sub>2</sub>	18,62	18,92	17,79	13,02	14,29	16,46	17,63	16,71	19,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,14	3,74	3,41	3,70	3,92	3,55	3,00	3,16	4,31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,37	3,52	3,73	4,02	3,75	3,82	3,38	4,54	0,29
CaO	66,01	67,10	66,45	65,58	64,08	65,92	63,52	70,51	70,65
MgO	4,09	3,28	4,39	8,11	8,83	5,64	7,95	1,50	0,83
SO <sub>3</sub>	1,43	1,05	1,33	2,39	2,23	1,68	1,25	1,37	2,40
Na <sub>2</sub> O	0,176	0,102	0,249	0,304	0,368	0,291	0,190	0,316	0,071
K <sub>2</sub> O	0,638	0,329	0,986	1,416	1,303	0,844	1,241	0,489	0,014
TiO <sub>2</sub>	0,352	0,310	0,196	0,259	0,266	0,207	0,18	0,192	0,018
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,142	0,308	0,283	0,045	0,049	0,226	0,280	0,301	0,256
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,016	0,014	0,030	0,066	0,066	0,044	0,149	0,072	0,018
SrO	0,034	0,146	0,271	0,133	0,108	0,118	0,039	0,249	0,268
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,064	0,006	0,045	0,077	0,058	0,004	0,003	0,009	0,035
ZnO	0,042	0,004	0,001	0,015	0,011	0,049	0,010	0,019	0,003
Perda ao fogo	0,580	0,820	0,480	0,680	0,580	0,770	0,700	0,320	1,33
Soma	99,70	99,64	99,65	99,81	99,92	99,62	99,52	99,75	99,97

Os resultados apresentados na Tabela 4.1 mostram a grande variabilidade das amostras podendo-se destacar, principalmente após a análise dos óxidos principais (com teores maiores do que 1 %), que o clínquer I apresentou os maiores teores de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SO<sub>3</sub>, e os menores teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de MgO.

As diferenças entre os teores de óxido obtidos para as amostras analisadas e os valores típicos, apresentados na Tabela 2.1, podem ser, pelo menos em parte, explicadas pela diferença entre metodologias de FRX. Enquanto os valores apresentados na Tabela 2.1 foram obtidos pelo método da fusão, os valores no presente trabalho foram obtidos pelo método da prensagem das amostras.

A Tabela 4.2 apresenta os valores obtidos para as relações de proporcionalidade (capítulo 2) que, para a indústria de cimento, caracterizam a qualidade com que as matérias-primas, utilizadas na produção do cimento, foram compostas e misturadas, o que define as características e o comportamento das mesmas durante a clinquerização.

Tabela 4.2. Relações entre os óxidos na composição das farinhas.

Relações de Proporcionalidade	Clínquer								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
MS - Módulo de Sílica	2,48	2,61	2,49	1,69	1,86	2,23	2,76	2,17	4,23
MA - Módulo de Alumina	1,23	1,06	0,914	0,920	1,05	0,929	0,888	0,696	14,9
FSC - Fator de saturação de cal (%)	111	112	118	151	136	124	115	131	118

Os valores de MS obtidos para os clínqueres D, E e I ficaram fora da faixa de valores típicos (2,0 – 3,0), sendo que o alto valor encontrado para o clínquer I se deve ao baixíssimo teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabela 4.1), característico do clínquer para cimento branco, que aparece no denominador da expressão que define o MS (Kihara e Marciano, 1995). Isso novamente pode ser atribuído às diferenças das metodologias de análise química. De forma geral, os valores de MA encontrados ficaram abaixo do valor típico mínimo (entre 1,2 e 3,2), exceção do clínquer I, cujo alto valor de MA se justifica do

mesmo modo como realizado para o alto MS. O FSC, que apresenta valores típicos entre 88 e 98 %, se apresentou bastante elevado em todas as amostras.

#### 4.1.2. Caracterização física

As distribuições granulométricas das amostras de clínquer analisadas são apresentadas na Figura 4.1, a qual mostra que o clínquer F apresenta a granulometria mais grossa, enquanto os clínqueres B e I foram os que apresentaram granulometrias mais finas dentre os vários clínqueres analisados. As amostras apresentaram tamanhos relativos à fração 80% passante variando de 5,1 mm (clínquer B) a 23,8 mm (clínquer F) e tamanhos relativos à fração 95% passante entre 9,3 mm (clínquer I) e 32,9 mm (clínquer F), conforme é apresentado na Tabela 4.3.

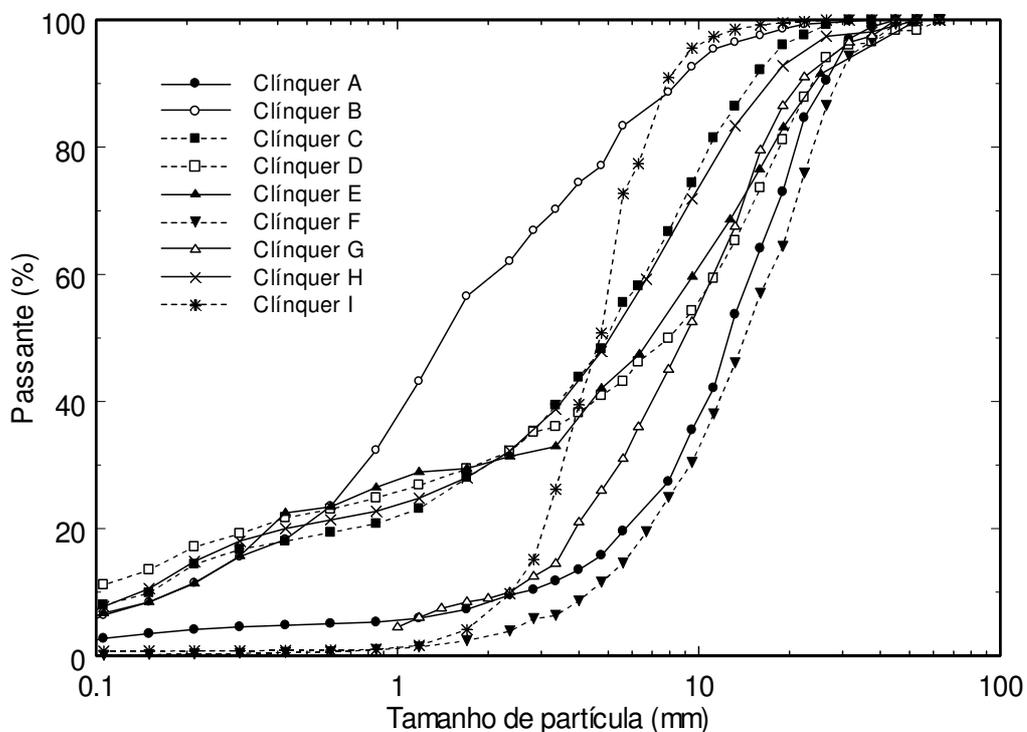


Figura 4.1. Distribuição granulométrica das amostras de clínquer.

Verificou-se elevada proporção da fração de poeira em algumas das amostras de clínquer, o que foi evidenciado pela proporção superior a 20% de partículas menores que 1 mm dos clínqueres B, C, D, E e H, bem como a superior uniformidade da distribuição granulométrica do clínquer I, que contém uma proporção superior a 90% contida no intervalo de 10 e 2 mm.

A Tabela 4.3 ainda compara as massas específicas e colorações das amostras. Os valores das massas específicas dos vários clínqueres se apresentaram muito próximos, variando dentro de uma estreita faixa de  $3,15 \text{ g/cm}^3$  (clínquer I) a  $3,25 \text{ g/cm}^3$  (clínquer A), com desvios baixos  $\leq 0,004$ .

A coloração das amostras variou de branca para o clínquer I, única amostra utilizada na produção de cimento branco, até preta, como é o caso dos clínqueres C e H.

Na indústria de cimento a coloração dos nódulos é utilizada em avaliações qualitativas do processo de queima, conforme discutido no capítulo 2. Com base nisso, as colorações apresentadas sugerem que os clínqueres A, B, E e F, com nódulos cinza escuro, teriam sido adequadamente queimados. Já a coloração do clínquer C, com nódulos que apresentam superfície externa de coloração preta, com um interior amarronzado, sugere que o ferro presente tenha sido parcialmente reduzido, seguido de uma subsequente reoxidação (Tabela 4.1), a qual não teria penetrado além da superfície. A partir das colorações dos clínqueres D e H, com nódulos que também apresentam superfície de coloração escura e interiores amarelados, pode-se sugerir que tenha ocorrido queima a temperaturas excessivamente elevadas, o que resulta no aumento do teor de óxido ferroso (Tabelas 4.1). Por fim, foi verificada, para o clínquer G, a presença de óxido de manganês em teor superior aos encontrados nas demais amostras (Tabela 4.1), o que pode justificar a coloração marrom observada nos nódulos dessa amostra.

A Tabela 4.3 também apresenta um resumo dos parâmetros utilizados para caracterizar a forma dos nódulos de clínquer. Para as amostras analisadas, a esfericidade variou de 0,824 (clínquer B) a 0,948 (clínquer I), enquanto a razão de aspecto variou entre 1,15 (clínqueres I) e 1,42 (clínquer B). Alguns estudos (Gonçalves et al., 2007) apresentam valores de esfericidade entre 0,664 e 0,723 e valores de razão de aspecto entre 1,405 e 1,534 para materiais britados. Os valores apresentados, de forma geral, foram coerentes com as descrições visuais das amostras, que se apresentaram bastante arredondadas, principalmente o clínquer I, a amostra que apresentou a maior esfericidade (Figura 4.2).

Uma outra informação apresentada na Tabela 4.3 diz respeito à porosidade das amostras. Os valores apresentados foram obtidos a partir da técnica desenvolvida no LTM, conforme detalhado no capítulo 3, variando entre 25,2 % (clínquer G) e 34,5 % (clínquer B).

A Figura 4.3 apresenta as imagens de partículas do clínquer I, que foram submetidas à picnometria à água, revestidas com Teflon®. É observada a integridade do interior das partículas após o ensaio, verificando-se que a água não penetrou nos poros, o que indica o bom funcionamento do revestimento de Teflon®.

Tabela 4.3. Características físicas das amostras.

Clínquer	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>	d95 (mm)	d80 (mm)	Porosidade (%) <sup>b</sup>	Razão de aspecto <sup>b</sup>	Esfericidade <sup>b</sup>	Coloração
A	3,246 (0,004)	29,4	20,9	28,10 (0,33)	1,32	0,843	Cinza escuro
B	3,227 (0,003)	19,1	5,1	34,53 (4,26)	1,42	0,824	Cinza escuro
C	3,221 (0,003)	18,0	10,8	27,44 (1,99)	1,27	0,869	Preta <sup>d</sup>
D	3,201 (0,003)	28,6	18,5	30,94 (1,68)	1,28	0,884	Cinza <sup>c</sup>
E	3,204 (0,002)	30,3	17,5	31,16 (5,85)	1,31	0,857	Cinza escuro
F	3,203 (0,002)	32,9	23,8	30,71 (1,47)	1,24	0,917	Cinza escuro
G	3,230 (0,003)	28,1	17,3	25,17 (1,47)	1,31	0,862	Marrom
H	3,196 (0,002)	21,7	11,9	28,56 (0,12)	1,30	0,867	Preta <sup>c</sup>
I	3,150 (0,002)	9,3	6,5	34,04 (1,58)	1,15	0,948	Branco esverdeado

<sup>a</sup> Medido em picnômetro a hélio na fração passante em 0,075 mm.

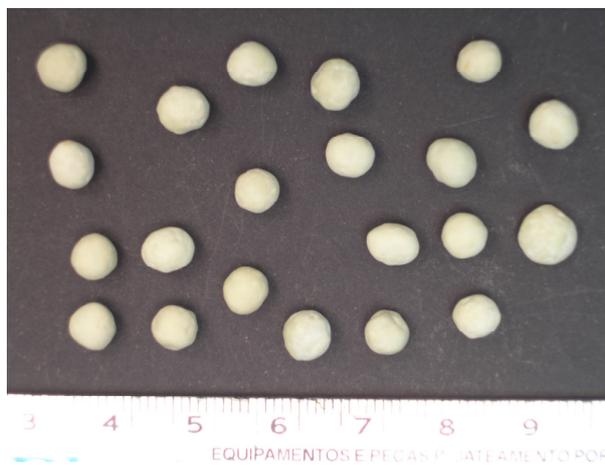
<sup>b</sup> Medidos na faixa de 5,6 x 4,75 mm.

<sup>c</sup> Parte externa escura e interna amarelada.

<sup>d</sup> Parte externa escura e interna marrom.



(a)



(b)

Figura 4.2. Amostras de tamanho 2,83 x 2,36 mm: (a) Clínquer A e (b) Clínquer I.

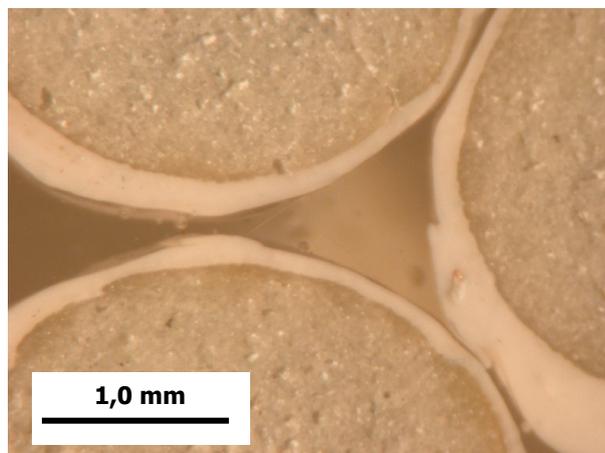


Figura 4.3. Partículas de clínquer I com tamanho de 2,83 x 2,36 mm revestidas com Teflon<sup>®</sup>, após picnometria a água (aumento de 10X).

A Tabela 4.4 apresenta os valores de porosidade de algumas amostras obtidos por microscopia ótica. Verifica-se que os valores de porosidade, apresentados na Tabela 4.4, são superiores aos apresentados na Tabela 4.3, o que pode ser atribuído ao arrancamento de material que ocorre durante a etapa de polimento da amostra, que precede a análise no microscópio, o que em certo grau pode descaracterizar a amostra original. Contudo, comparando os valores obtidos com ambas as técnicas, verifica-se uma boa coerência e correspondência na ordem de grandeza dos valores encontrados. Isto é mais uma evidência da utilidade da técnica desenvolvida no LTM, principalmente quando aplicada a materiais com alta porosidade, que são passíveis de deterioração durante seu preparo para a investigação microscópica.

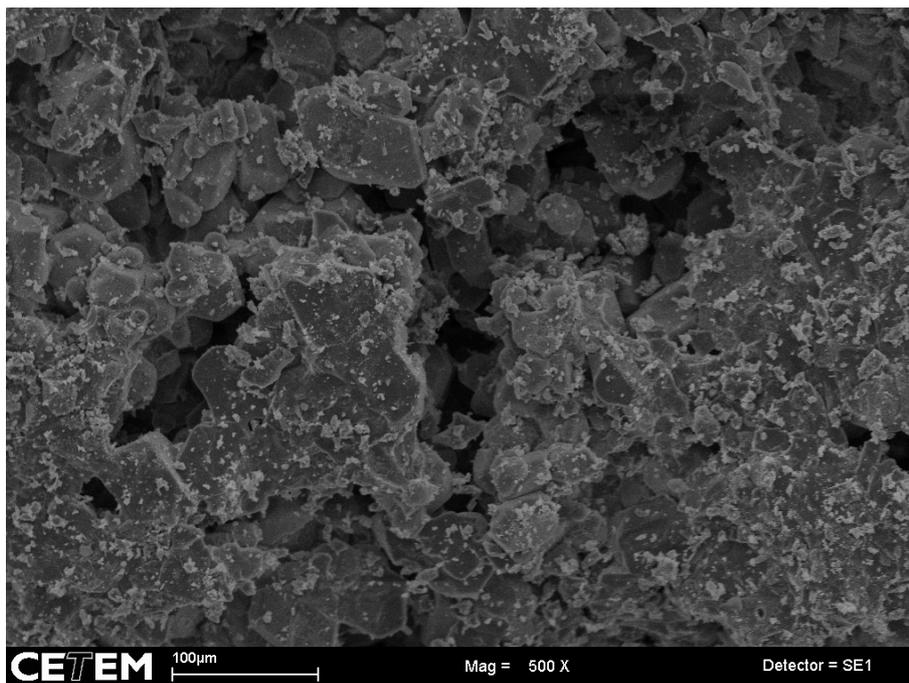
Tabela 4.4. Comparação entre medidas de porosidade das amostras de clínquer.

Clínqueres	Porosidade (%)	
	Microscopia ótica <sup>a</sup>	Picnometria <sup>b</sup>
C	30-45	27,4
E	35-40	31,2
F	20	30,7
I	45	34,0

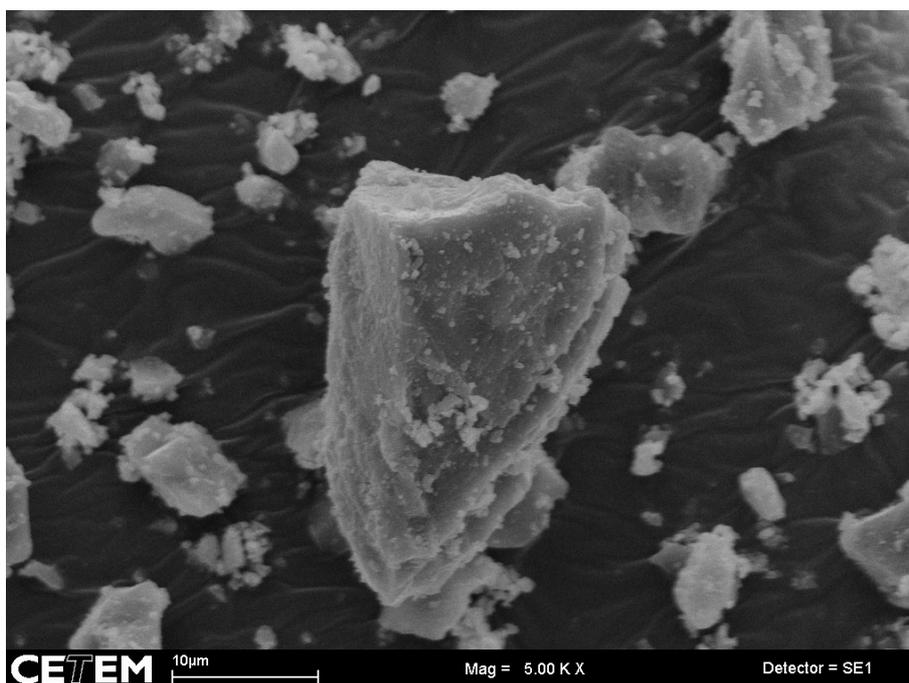
<sup>a</sup>Medidas na faixa de 9,5 x 4,75 mm realizadas no CT – VC.

<sup>b</sup>Medidas na faixa de 5,6 x 4,75 mm realizadas no LTM

A Tabela 4.5 apresenta o resultado da comparação entre duas técnicas de determinação da massa específica, a picnometria a água e a picnometria a hélio. Para cada uma das amostras de clínquer as técnicas foram aplicadas a um mesmo monotamanho (faixa estreita de tamanhos classificada por peneiramento). Também foi realizado, para cada amostra, um ensaio adicional com material menor de que 75 µm, tamanho no qual se acredita não existirem mais poros (Figura 4.4) de tamanhos significativos (Tabela 4.7). Como eram esperados, os valores obtidos para este ensaio adicional se apresentaram superiores aos obtidos na picnometria a hélio com partículas com tamanhos na faixa de 2,83 x 2,36 mm (Tabela 4.5), sendo considerados como os valores reais das massas específicas das amostras.



(a)



(b)

Figura 4.4. Imagens de MEV do clínquer A com aumento de 500 x: (a) 2,83 x 2,36 mm e (b) < 0,075 mm.

Tabela 4.5. Determinação das massas específicas por picnometria.

Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	Clínqueres								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Picnometria a hélio (-75 μm)	3,246 (0,004)	3,227 (0,03)	3,221 (0,003)	3,201 (0,003)	3,204 (0,002)	3,203 (0,002)	3,230 (0,003)	3,196 (0,002)	3,150 (0,002)
Picnometria a hélio (2,83 x 2,36 mm)	3,170 (0,004)	3,196 (0,004)	3,144 (0,003)	3,192 (0,002)	3,182 (0,003)	3,151 (0,001)	3,072 (0,002)	3,163 (0,002)	3,130 (0,003)
Picnometria a água (2,83 x 2,36 mm)	3,026 (0,018)	3,040 (0,056)	2,973 (0,004)	2,932 (0,002)	2,974 (0,018)	2,881 (0,062)	2,955 (0,003)	2,896 (0,038)	2,911 (0,009)

Observando-se os valores obtidos pelas duas técnicas com o tamanho de partícula na faixa 2,83 x 2,36 mm, pode-se verificar que a picnometria a hélio apresenta os valores mais elevados de massa específica. Tais resultados podem ser atribuídos à maior acessibilidade aos poros pelo gás hélio do que a apresentada pela água, que, devido à sua tensão superficial e a efeitos de capilaridade, apresenta um acesso mais limitados aos poros, tanto aos de menores dimensões, quanto aos interconectados. A Tabela 4.6 apresenta um resumo das acessibilidades aos poros calculadas para as técnicas de picnometria a água e a hélio com partículas de tamanho 2,83 x 2,36 mm.

Tabela 4.6 ainda apresenta informações sobre o grau de interconexão dos poros dentro das partículas, à medida que os valores de porosidade acessível à água são comparados aos valores obtidos com o gás hélio, que como dito anteriormente admite-se ter alto poder de penetração, preenchendo todos os poros acessíveis. Desse modo verifica-se que o menor valor de porosidade acessível pela água para o clínquer F, sugere que essa amostra seja a que apresenta menor porosidade conectada, enquanto o maior valor, encontrado para o clínquer B, sugere que essa amostra apresente a maior porosidade conectada.

Tabela 4.6. Acessibilidade dos poros para partículas de tamanho 2,83 x 2,36 mm.

Poros acessados (%)	Clínqueres								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Pela água	93,2	94,2	92,3	91,6	92,8	89,9	91,5	90,6	92,4
Pelo gás hélio	97,7	99,0	97,6	99,7	99,3	98,4	95,1	99,0	99,4

A Figura 4.5 apresenta uma comparação entre as distribuições de tamanhos de poros medidos, em partículas de um mesmo monotamanho. Os tamanhos médios de poros são apresentados na Tabela 4.7, que apresenta a estatística descritiva dos valores referentes aos tamanhos de poros obtidos no LTM. O tamanho médio dos poros das amostras variou dentro de uma faixa relativamente estreita de valores desde 0,121 mm (clínquer B) até 0,193 mm (clínquer H). Apesar da análise dos valores dos tamanhos médios de poros não fazer muito sentido em termos absolutos, devido aos elevados valores obtidos para o desvio padrão e para o coeficiente de variação, em termos relativos, porém, quando comparamos os clínqueres uns com os outros, tal análise é bastante viável.

Tabela 4.7. Estatística descritiva da distribuição do tamanho de poros.

Tamanho de poros (mm)	Clínquer								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Média	0,157	0,121	0,173	0,178	0,182	0,169	0,144	0,193	0,183
Desvio Padrão	0,121	0,130	0,152	0,172	0,167	0,149	0,135	0,232	0,184
Coef. Variação (%)	77,2	107,6	88,2	96,8	91,6	88,3	93,8	120,1	100,3
Mediana	0,125	0,094	0,125	0,129	0,133	0,109	0,102	0,117	0,125
Mínimo	0,008	0,031	0,039	0,014	0,008	0,023	0,016	0,023	0,023
Máximo	1,039	1,438	1,109	1,361	1,188	1,070	1,227	2,344	1,797
Intervalo	1,031	1,406	1,070	1,347	1,180	1,047	1,211	2,320	1,773

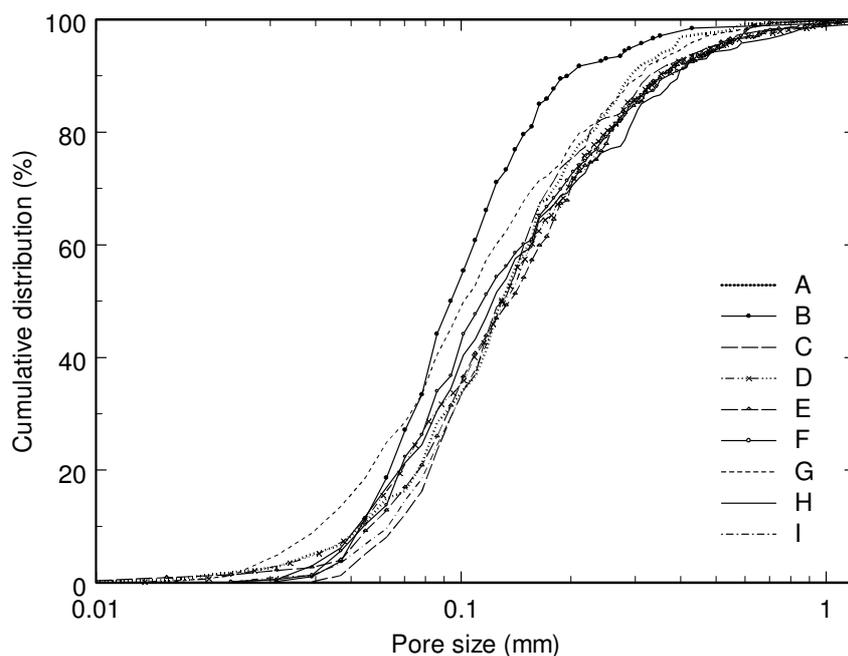


Figura 4.5. Distribuição de tamanhos de poros em número (partículas com tamanho na faixa 5,6 x 4,75 mm).

#### 4.1.3. Caracterização mineralógica

Resultados das análises mineralógicas quantitativas (espectros de difração de raios-X com refinamento de Rietveld) obtidos para as amostras analisadas são apresentados na Tabela 4.8 e os difratogramas, no Anexo I.

Os teores de alita encontrados para as amostras analisadas variaram de 59,2 % a 71,6 %. Os clínqueres A, B e C foram os que apresentaram os teores mais baixos (59,2 %, 60,7 % e 59,2 %, respectivamente), enquanto os clínqueres H e I, os teores mais elevados (71,6 % e 70,0 %). Por outro lado, os teores de belita foram mais elevados nos clínqueres A, B e C (22,3 %, 20,4 % e 20,7 %), enquanto o clínquer H apresentou o teor mais baixo (7,6 %). Os clínqueres D, E, F, G e H apresentaram teores de belita abaixo do limite inferior (10 %) da faixa típica de teores desta fase (Tabela 2.8).

Exceção feita ao clínquer I, nas demais amostras, os teores de  $C_3A$  ficaram marginalmente abaixo do limite inferior da faixa típica (Tabela 2.8), com teores variando entre 1,4 % (clínquer H) e 4,9 % (clínqueres D e E). Em contrapartida, excetuando o clínquer I, utilizado na fabricação de cimento branco, os teores de  $C_4AF$

das demais amostras ficaram dentro da faixa típica de valores (Tabela 2.8), variando entre 7,6 %, para o clínquer E, e 16,8 %, para o clínquer H, valor apenas ligeiramente superior ao típico.

Os teores de CaO se apresentaram superiores a faixa típica (2,0-0 %) nos clínqueres A (apenas marginalmente), B, F e G. Enquanto os teores de periclásio (MgO) se apresentaram dentro da faixa típica de valores (> 1,5 %) para os clínqueres C, D e E.

Cabe destacar, entretanto, que informações geralmente mais úteis a respeito do comportamento esperado na moagem estão relacionadas à textura e à associação dos grãos minerais, analisados em maior detalhe com o auxílio de estudos de microscopia ótica de luz refletida.

Tabela 4.8. Principais fases mineralógicas das amostras.

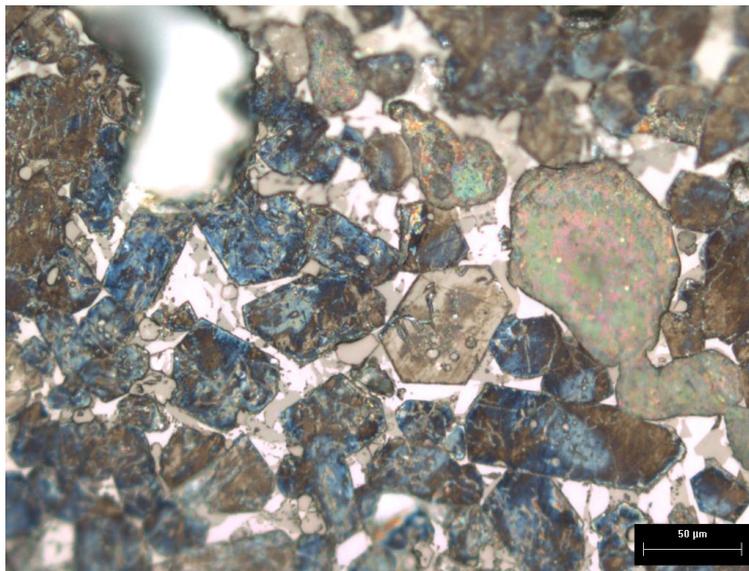
Teores das fases (%)	Clínquer								
	A <sup>b</sup>	B <sup>b</sup>	C <sup>a</sup>	D <sup>a</sup>	E <sup>a</sup>	F <sup>b</sup>	G <sup>b</sup>	H <sup>b</sup>	I <sup>b</sup>
C <sub>3</sub> S (Alita)	59,2	60,7	59,2	67,3	66,6	65,3	66,2	71,6	70,0
C <sub>2</sub> S (Belita)	22,3	20,4	20,7	9,8	12,3	8,8	8,4	7,6	17,0
C <sub>3</sub> A	2,5	2,4	3,3	4,9	4,9	3,7	3,6	1,4	11,2
C <sub>4</sub> AF	13,6	11,8	11,4	10,9	7,6	13,7	11,9	16,8	0,56
CaO livre	2,15	4,17	0,9	0,8	1,7	7,61	8,24	1,35	0,51
Periclásio (MgO)	0,25	0,4	2,1	6,4	6,4	0,34	1,42	0,83	0,63

<sup>a</sup>Resultados de difração de raios-X, com refinamento pelo método de Rietveld no CT-VC (programa TOPAS<sup>®</sup>).

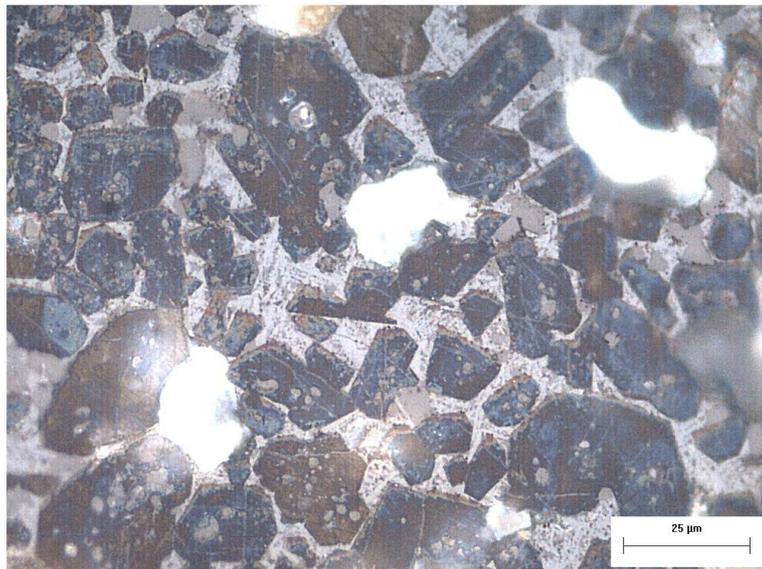
<sup>b</sup> Resultados de difração de raios-X, realizados no CETEM (com 120 pontos de contagem) e refinamento pelo método de Rietveld, realizado no CT-VC (programa TOPAS<sup>®</sup>).

Uma síntese das análises mineralógicas é apresentada nas Tabelas 4.10 e 4.11, mas os pontos mais relevantes são apresentados a seguir:

- Os tamanhos médios dos cristais de alita (Figura 4.6) são ligeiramente mais grossos (27 – 27,5  $\mu\text{m}$ ) nos clínqueres E e F do que nos demais clínqueres (Tabelas 4.9 e 4.10).



(a)



(b)

Figura 4.6. Cristais de alita ( $\text{C}_3\text{S}$ ), predominantemente subidiomórficos. (a) Clínquer E e

(b) Clínquer F.

- Os cristais de alita em todos os clínqueres analisados apresentam bordas corroídas. A Figura 4.7 apresenta a microscopia para o clínquer D.

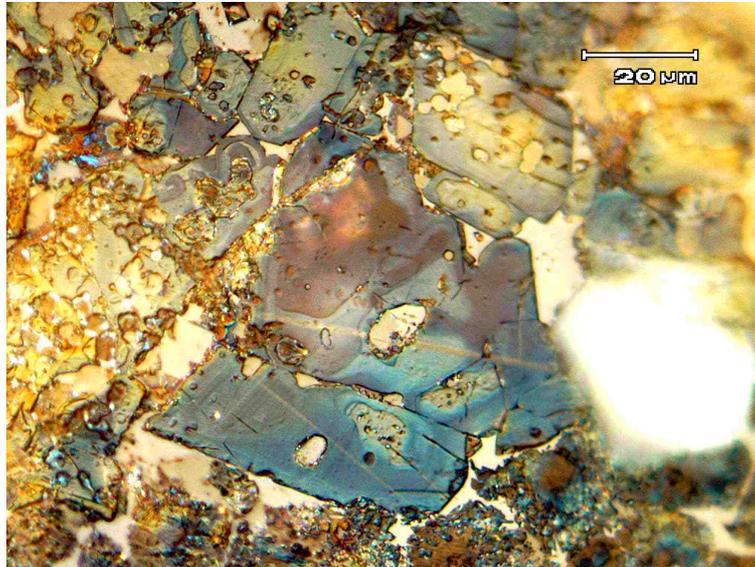


Figura 4.7. Cristais de alita (maior no centro, com 55 μm), com microfissuras, bordas de corrosão e muitas inclusões (aumento 1000x) (Clínquer D).

- Os clínqueres C e I (Figura 4.8) apresentam agrupamentos de belita mais grossos (aproximadamente 300 μm) que para os demais clínqueres analisados (da ordem de 200 μm). Nódulos de clínquer I apresentam zonas medindo até 850 μm.

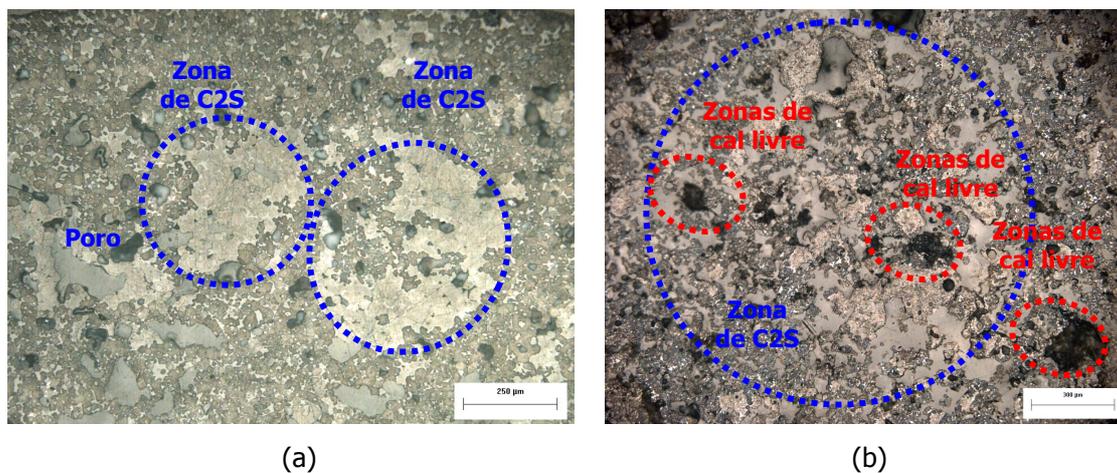


Figura 4.8. Zonas regulares e irregulares de belita (C<sub>2</sub>S) em meio a matriz constituída por alita (cristais de cor marrom escura). (a) Clínquer C e (b) Clínquer I.

- O grau de cristalização da fase intersticial varia desde vítrea para o clínquer D, passando por semi-cristalizada para os clínqueres E e F (Figura 4.9), a cristalizada, para o clínquer I. Nos casos dos clínqueres C, E e F a fase intersticial é composta predominantemente por  $C_4AF$ , enquanto a mesma é composta apenas por  $C_3A$  no caso do clínquer I., característico de clínqueres utilizados na fabricação do cimento branco.

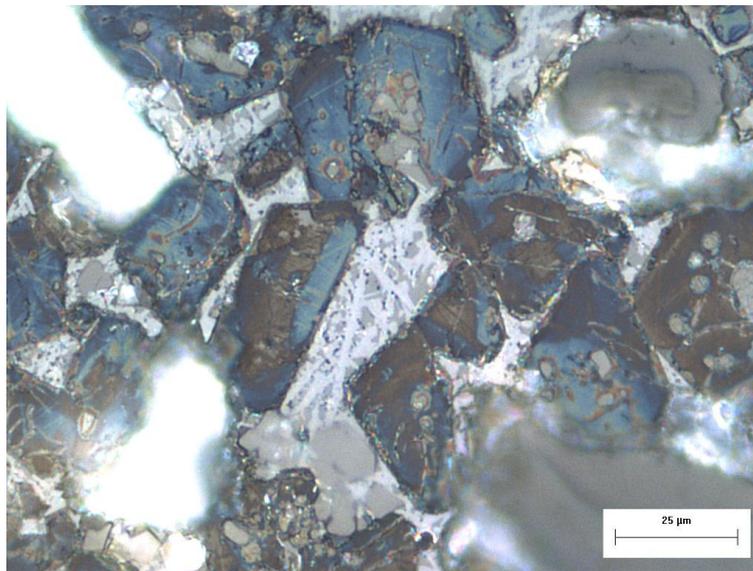


Figura 4.9. Detalhe da fase intersticial semi-cristalizada, com predominância de  $C_4AF$ , do clínquer E.

- As zonas regulares de cal livre apresentam maior granulometria (na faixa de 140 a 180  $\mu m$ ) no caso dos clínqueres C e E (Figura 4.8).
- Periclásio e ferroaluminato tetracálcico se encontram praticamente ausentes no clínquer I.

- A presença de ferro metálico (Figura 4.10) – o qual indica a existência de atmosfera redutora durante o processo de clinquerização – é observada nos clínqueres C, F e I.

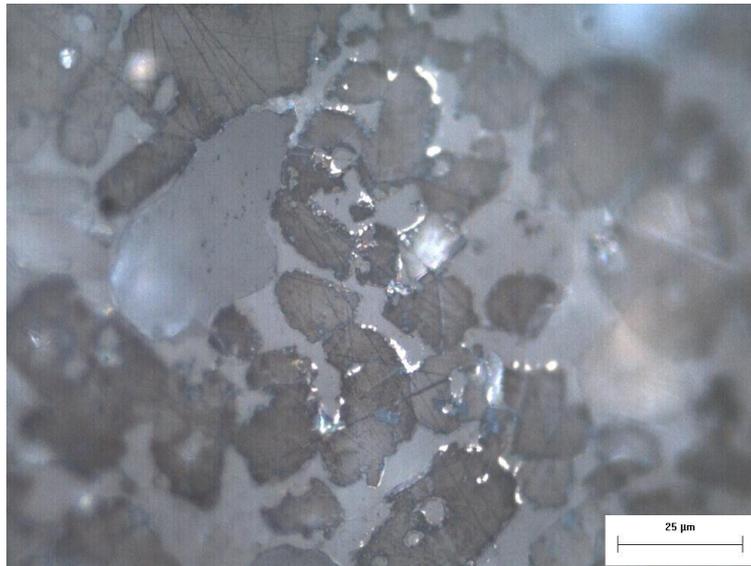


Figura 4.10. Cristais de Ferro metálico ( $Fe^0$  – cristais em cor branca, com alta refletância) nas bordas dos cristais de alita. Feição indicativa da ocorrência de atmosfera redutora (clínquer I).

Tabela 4.9. Resumo das análises mineralógicas das amostras de clínquer.

Clínquer	Fases mineralógicas												
	Alitas				Belitas			Fase Intersticial		Cal Livre		Periclásio	
	Forma	Dimensão Média	Grau de decomposição	Inclusões	Forma	Distribuição	Dimensão média das Zonas	Grau de cristalização	Tipo	Distribuição	Dimensão média das zonas regulares	Forma	Distribuição
A	crístais pseudo-hexagonais, subdiomórficos	~ 25 µm	crístais com bordas bastante corroídas	crístais de C2S e MgO	crístais com bordas digitadas	Zonas regulares	220 µm (máx: 640 µm)	Cristalizada a semicristalizada	Maior quantidade de C4AF sobre C3A	Zonar regulares	120 µm (máx: 350 µm)	-	-
B	crístais pseudo-hexagonais, subdiomórficos	~ 25 µm	crístais com bordas bastante corroídas	crístais de C2S e MgO	crístais bordas digitadas	Zonas regulares	200 µm (máx: 480 µm)	Cristalizada a semicristalizada	Maior quantidade de C4AF sobre C3A	Zonar regulares	210 µm (máx: 640 µm)	-	-
C	crístais pseudo-hexagonais, subdiomórficos	~ 22 µm (máx 65 µm)	crístais com bordas arredondadas a pouco corroídas	crístais de C2S	crístais principalmente com bordas em início de digitação; mas observa-se uma grande quantidade de crístais com bordas digitadas	principalmente em Zonas regulares, localmente irregulares; frequência moderada a alta; presença de algumas zonas compactas - com pouca ou nenhuma fase intersticial	280 µm (máx: 550 µm)	cristalizada a semicristalizada	Maior quantidade de C4AF sobre C3A	zonas regulares; localmente associada à Zonas de periclásio	180 µm (máx: 500 µm)	crístais subdiomórficos, pseudo-hexagonais	como crístais dispersos; também presente em pequenas zonas regulares associadas a CaO livre
D	Crístais predominantemente subdiomórficos, presença de crístais pseudo-hexagonais	~ 22 µm (máx 70 µm)	bordas subretilíneas; maior parte apresenta bordas corroídas (quebras angulosas). Presença de crístais com zoneamento	principalmente de C2S e MgO	crístais com estrutura lamelar, em início de digitação; alguns crístais apresentam núcleo com características diferentes da borda	crístais preferencialmente em zonas regulares	200 µm (máx: 400 µm)	Vítrea	-	Zonas regulares	60 µm (máx 250 µm); às vezes associada à Zonas de Periclásio	Crístais preferencialmente sub-hexagonais, subdiomórficos; às vezes como seções quadradas e triangulares	Crístais dispersos (diâmetro médio 7 µm), mas também ocorrem como inclusões nas alitas da ordem de 3 a 5 µm (máx 10 µm) e pequenas e poucas zonas associadas a CaO Livre (~ 50 µm)

Tabela 4.10. Resumo das análises mineralógicas das amostras de clínquer (continuação).

Clínquer	Fases Mineralógicas												
	Alita				Belita			Fase Intersticial		Cal Livre		Periclásio	
	Forma	Dimensão média	Graus de decomposição	Inclusões	Forma	Distribuição	Dimensão das zonas	Graus de cristalização	Tipo	Distribuição	Dimensão das zonas regulares	Forma	Distribuição
E	Cristais pseudo-hexagonais, predominantemente subidiomórficos	~ 27 $\mu\text{m}$ (máx 72 $\mu\text{m}$ )	Bordas corroídas	principalmente de C2S	cristais com inícios de digitação	cristais principalmente em zonas regulares, com poucos cristais individualizados e dispersos na matriz	180 $\mu\text{m}$ (máx 390 $\mu\text{m}$ )	Semicristalizada, com predomínio de C4AF	-	Zonas Regulares	143 $\mu\text{m}$ (máx 320 $\mu\text{m}$ ); freqüentemente associadas a Zonas de Periclásio	cristais preferencialmente sub-hexagonais, subidiomórficos	cristais dispersos (diâmetro médio ~ 7 $\mu\text{m}$ ); poucas zonas e geralmente associadas a CaO Livre (diâmetro médio das zonas ~ 95 $\mu\text{m}$ )
F	cristais pseudo-hexagonais, subidiomórficos	~ 27,5 $\mu\text{m}$	cristais com bordas sub-retilíneas a pouco corroídas	principalmente de C2S	cristais preferencialmente com bordas em início de digitação	em Zonas regulares, com freqüência moderada a baixa	180 $\mu\text{m}$ (máx: 550 $\mu\text{m}$ )	Semicristalizada	Predominância de C4AF sobre C3A	Zonas regulares	102 $\mu\text{m}$ (máx: 260 $\mu\text{m}$ )	cristais pseudo-hexagonais, subidiomórficos	preferencialmente dispersos; também ocorre em Zonas regulares, muitas vezes associadas às zonas de CaO livre
G	Cristais pseudo-hexagonais subidiomórficos	~22 $\mu\text{m}$	Cristais com bordas corroídas	C2S e MgO	Cristais com bordas digitadas	Zonas regulares a irregulares	140 $\mu\text{m}$ (máx: 600 $\mu\text{m}$ )	Semicristalizada a cristalizada	Maior quantidade de C4AF sobre C3A	Zonas regulares	110 $\mu\text{m}$ (máx: 360 $\mu\text{m}$ )	-	-
H	Cristais pseudo-hexagonais subidiomórficos	~ 24 $\mu\text{m}$	Cristais com bordas corroídas	C2S	Cristais com bordas digitadas	Zonas regulares	150 $\mu\text{m}$ (máx:450 $\mu\text{m}$ )	cristalizada	Maior quantidade de C4AF sobre C3A	Zonas regulares	80 $\mu\text{m}$ (máx: 280 $\mu\text{m}$ )	-	-
I	cristais pseudo-hexagonais a irregulares (subidiomórficos a xenomórficos)	~ 23 $\mu\text{m}$ (máx 70 $\mu\text{m}$ )	cristais com bordas corroídas e arredondadas	abundantes, de cristais de C2S	cristais preferencialmente arredondados e com bordas em início de digitação	em Zonas regulares a irregulares, com freqüência moderada; zonas compactas, geralmente com pouca ou nenhuma fase intersticial	280 $\mu\text{m}$ (máx: 850 $\mu\text{m}$ )	Cristalizada	Presença somente de C3A	Zonas regulares	112 $\mu\text{m}$ (máx: 200 $\mu\text{m}$ )	não observado – ausente	-

#### 4.1.4. Considerações finais

- As dimensões médias das zonas de CaO livre (Figura 4.11) variaram entre 60  $\mu\text{m}$  (clínquer D) e 210  $\mu\text{m}$  (clínquer B), de forma que, segundo critérios utilizados pela ABCP, pode-se classificar a moagem de grãos calcários variando desde insatisfatória (Clínquer B), passando por insatisfatória tendendo a deficiente (clínquer C) até satisfatório (clínqueres A, D, E, F e H).

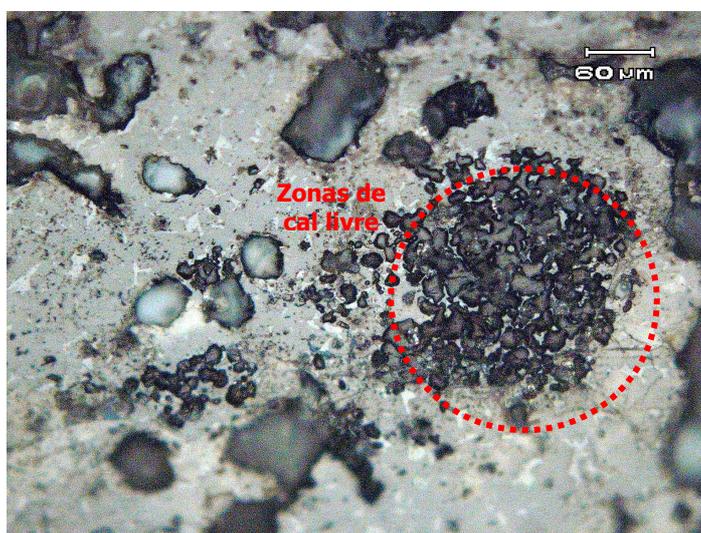


Figura 4.11. Zona de cal livre (aumento 200x) (clínquer D):.

- As dimensões médias das zonas de belita variaram entre 140  $\mu\text{m}$  (clínquer G) e 280  $\mu\text{m}$  (clínquer I), o que, segundo os critérios da ABCP (valores inferiores a 300  $\mu\text{m}$ ), classificaria a moagem da sílica como satisfatória. Contudo, verificando-se os teores desta fase nas amostras verifica-se que os clínqueres A, B e C apresentaram teores de belita superiores a 20 % (Tabela 4.9) caracterizando a moagem insatisfatória de grãos silicosos.
- Nenhuma consideração conclusiva pode ser feita com relação ao grau de homogeneização das farinhas a partir da análise microscópica das amostras.

- Os cristais de alita dos clínqueres analisados se apresentaram como cristais subidiomórficos, equidimensionais, e com dimensão média estimada variando entre 22  $\mu\text{m}$  (clínqueres C, D e G) e 27,5  $\mu\text{m}$  (clínquer F), indicando temperaturas normais de clínquerização e tempos de queima variando entre normal a curto (clínqueres C, D, G, I e H) e normal (clínqueres A, B, E, e F). Tais verificações não estão inteiramente consistentes com a análise das cores dos nódulos de clínquer, que apesar de também indicar que os clínqueres A, B, E e F tenham sido adequadamente queimados, sugere que os clínqueres D e H sofreram aquecimento excessivo, o que não é confirmado pelo tamanho dos cristais de alita. Essa inconsistência expõe a fragilidade da análise de cor dos nódulos de clínquer.
- Para todas as amostras o primeiro resfriamento foi avaliado como normal a lento, tendo em vista a presença de cristais de belita com bordas em início de digitação (Figura 4.10) e cristais de alita com certo grau de decomposição, bordas pouco arredondadas (irregulares) e corroídas. (Figura 4.11)

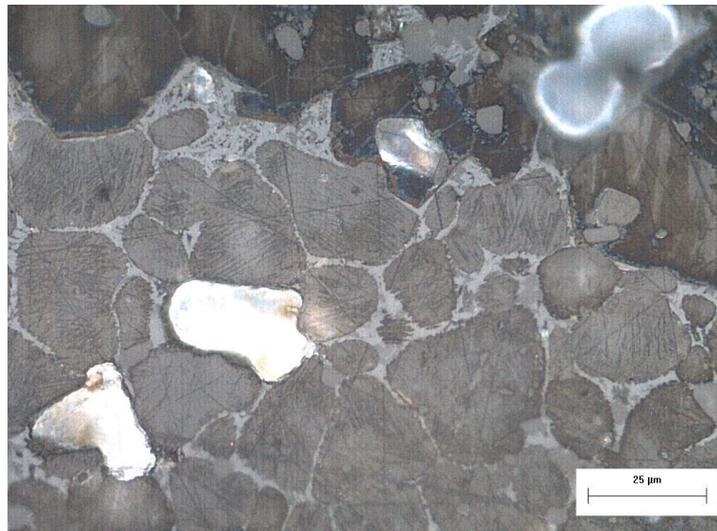


Figura 4.10. Cristais de  $\text{C}_2\text{S}$  do clínquer F com bordas em início de digitação.

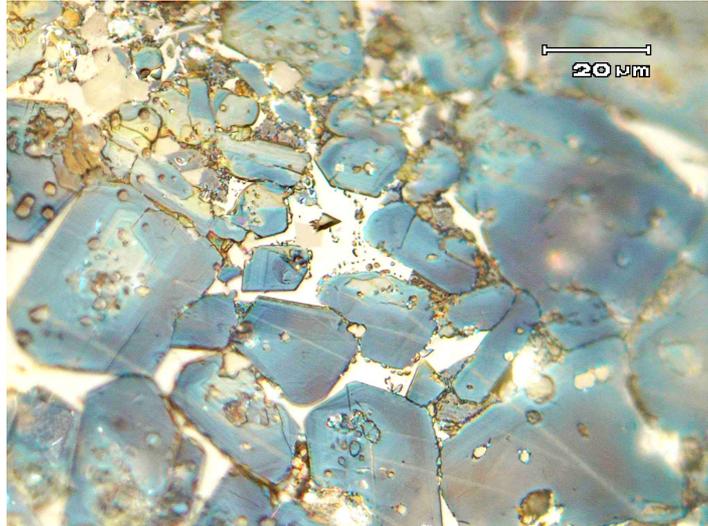


Figura 4.11. Cristais de alita do clínquer D com inclusões, microfissuras e bordas arredondadas e corroídas.

- O segundo resfriamento foi considerado lento para as amostras que apresentaram fase intersticial cristalizada (clínqueres H e I); normal a lento para as amostras com fase intersticial variando entre cristalizada e semi-cristalizada (clínqueres A, B, C e G), normal, para os clínquer E e F, com fases intersticiais semi-cristalizadas e rápido para o clínquer D, que apresentou fase intersticial vítrea.
- A atmosfera do forno foi classificada como redutora para o clínquer I devido à presença de cristais de ferro metálico (em quantidade muito pequena). O ambiente redutor do forno para a produção de cimento branco é uma condição normal de fabricação que visa manter o eventual conteúdo de Fe na forma reduzida, e não como  $C_4AF$ , garantindo assim um maior índice de brancura para o clínquer produzido. Também foi classificada como redutora para o clínquer D, devido a tendência dos cristais de alita de apresentarem bordas angulosas. Para todos os outros clínqueres a atmosfera do forno foi classificada como oxidante.
- Observou-se a tendência ao aumento da porosidade com o aumento do teor de  $Al_2O_3$  (Figura 4.10). Esse aumento da porosidade pode ser atribuído à contração do  $C_3A$  que ocorre durante o resfriamento da fase líquida (García-Marquez et al., 2003).

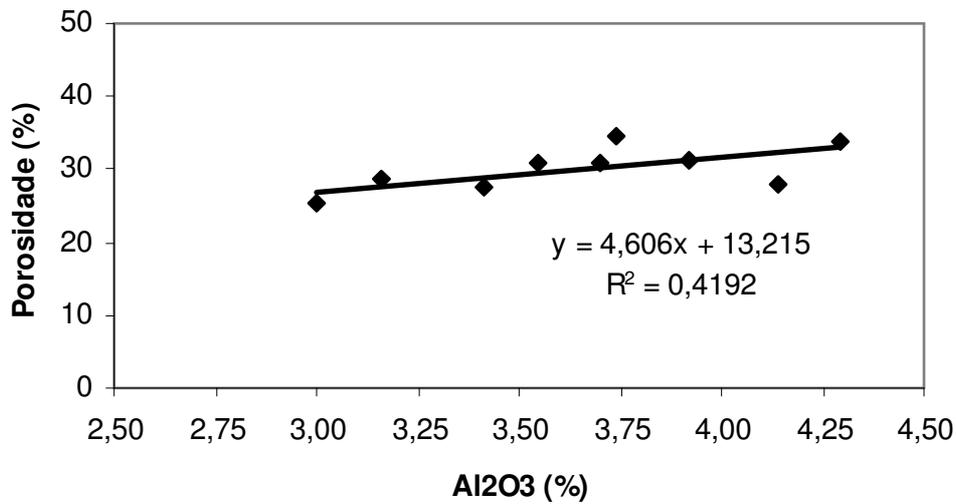


Figura 4.10. Influência do teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na porosidade.

- De forma geral, as amostras apresentaram poros irregulares e interconectados, com porosidade (Tabela 4.3) variando entre 25,2 % (clínquer G) e 34,5 % (clínquer B), o que pode dificultar (porosidade baixa) ou facilitar (porosidade alta) a moagem.
- Analisando a distribuição de tamanhos de poros (Figura 4.4) verifica-se que o clínquer B foi a amostra que apresentou a maior quantidade de poros de grandes dimensões, enquanto o clínquer C, apresentou a maior quantidade de poros com pequenas dimensões.
- De modo geral os clínqueres analisados são de boa qualidade, com boas quantidades de C<sub>3</sub>S. Porém os clínqueres A, B e C podem ser classificados como de qualidade moderada, devido aos teores relativamente baixos de C<sub>3</sub>S (Tabela 4.9).

## 4.2. Fratura e fragmentação de partículas

### 4.2.1. Fratura de partículas

Ensaio de fratura de partículas individuais dos tamanhos disponíveis na faixa de tamanhos de 1,18 a 53 mm das amostras analisadas foram realizados, sendo um resultado típico de um ensaio apresentado na Figura 4.14. A curva de força-tempo mostra a história do carregamento da partícula e é usada para avaliar o comportamento da partícula durante todo o evento de impacto, que normalmente dura menos que 1 ms. A partícula usada na Figura 4.14 foi carregada até a fratura por um peso de 2,82 kg em queda a partir de uma altura líquida de 1,19 m. A ruptura da mesma aconteceu à força mais alta, destacada na figura (aprox. 13,2 kN). Após a ruptura (fratura primária) a força exercida sobre a partícula cai, até que a bola em queda novamente carregue os fragmentos, resultando em picos adicionais no gráfico. A energia de fratura foi de 3,52 J, ou 23,6 J/kg.

Nem todas as curvas força-deformação medidas apresentavam um evento tão distinto de fratura primária. Muito frequentemente muitos eventos de fratura podem ser observados e, além disso, nem sempre a fratura primária ocorre à força mais elevada. Assim, um certo grau de subjetividade é frequentemente necessário na análise das curvas para determinar a fratura realmente primária. Quando isso realmente não pode ser feito de forma satisfatória, o traço é rejeitado.

A partir do cálculo da energia de fratura de cada partícula individual pela Equação 3.4 e, dividindo-se pela massa da partícula tem-se a energia específica de fratura. Distribuições de energias específicas de fratura e de resistência de partícula do clínquer F são apresentadas nas Figuras 4.15 e 4.16, respectivamente, junto ao ajuste à distribuição log-normal (Equação 3.9).

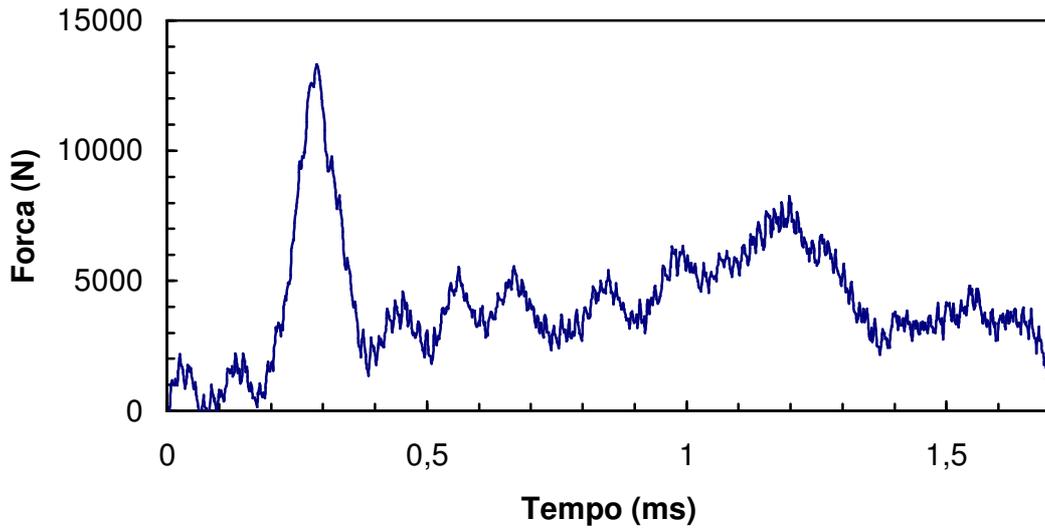


Figura 4.14. Resultado típico de ensaio de impacto na CCI de 63 mm com partícula do clínquer E de 53 x 45 mm.

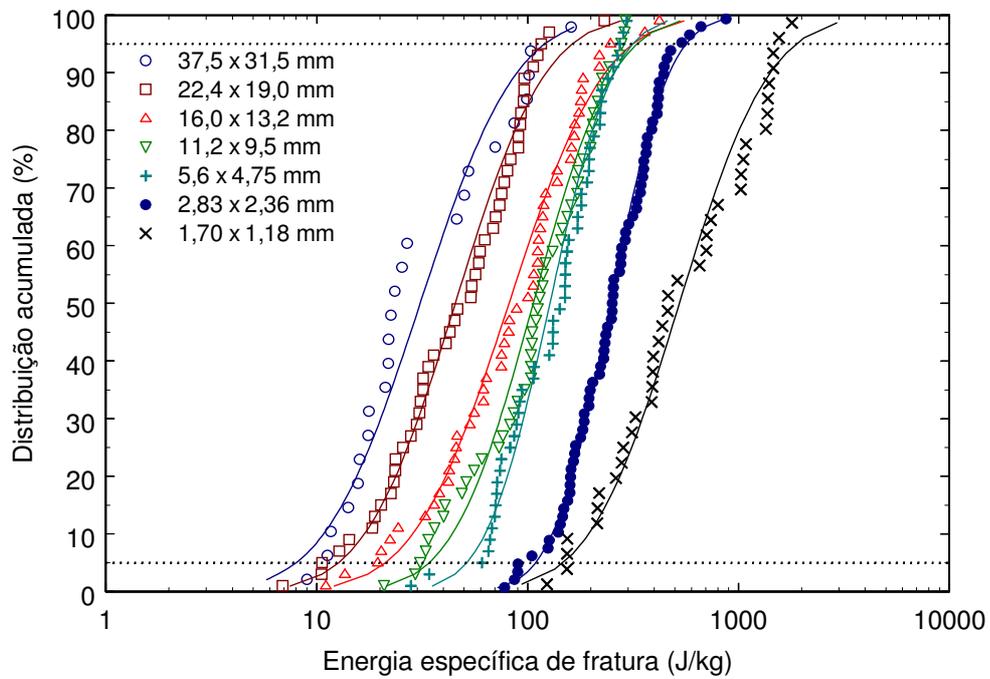


Figura 4.15. Distribuição de energias de fratura da amostra de clínquer F.

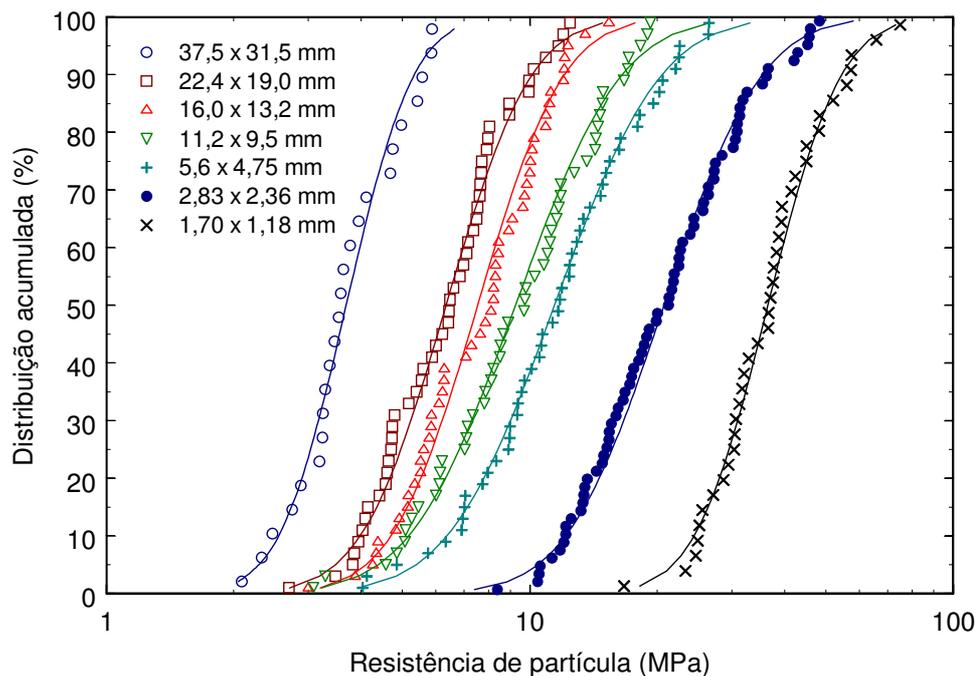


Figura 4.16. Distribuição de resistência de partícula da amostra do clínquer F.

Os resultados experimentais dos ensaios para algumas amostras selecionadas são apresentados na Figuras 4.17. Tais resultados mostram que a energia mediana de fratura das partículas diminui com o tamanho de partícula. Dentre as amostras analisadas o clínquer I foi a que apresentou energia de fratura sistematicamente mais baixa.

A Figura 4.18 apresenta os dados experimentais referentes à resistência mediana a fratura das amostras. Pode-se observar um comportamento inverso ao verificado nas Figuras 4.17. À medida que o tamanho das partículas diminui a resistência média à fragmentação aumenta. Novamente temos o clínquer I apresentando sistematicamente resistência à fratura mais baixa.

Por fim, temos a Figura 4.19 apresentando os dados referentes à rigidez mediana de amostras selecionadas. Destaca-se a alta rigidez apresentada pelo clínquer I, onde para os vários tamanhos de partículas ensaiados foi verificada rigidez superior a de todas as demais amostras.

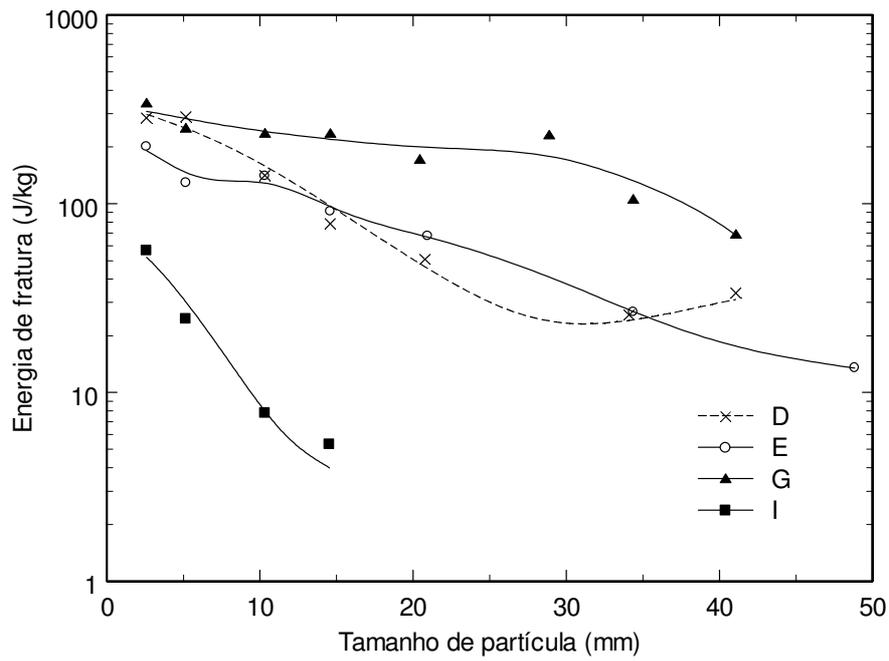


Figura 4.17. Influência do tamanho de partícula na energia mediana de fratura para os clínqueres D, E, G e I.

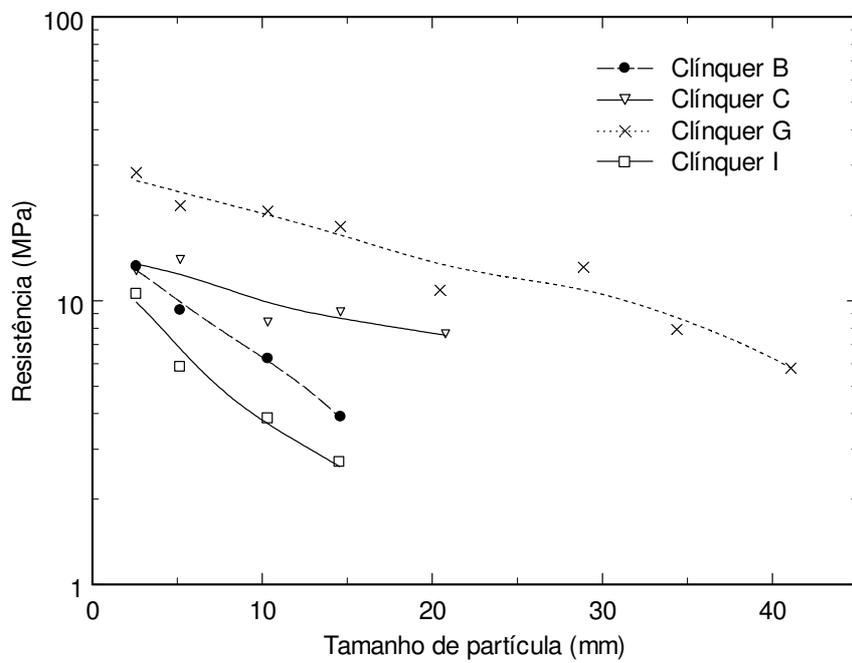


Figura 4.18. Influência do tamanho de partícula na resistência mediana a fratura para os clínqueres B, C, G e I.

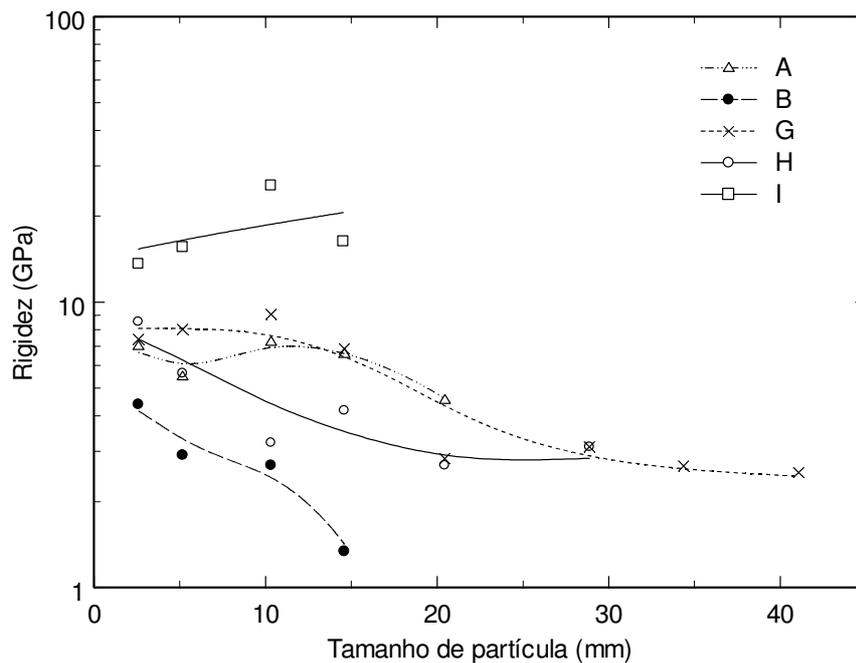


Figura 4.19. Influência do tamanho de partícula na rigidez mediana para os clínqueres A, B, G, H e I.

#### 4.2.2. Fratura por impactos sucessivos

Conforme analisado anteriormente, a resistência de partículas à fratura e a energia consumida para a fratura primária são importantes propriedades que caracterizam a resposta da partícula aos esforços aplicados no interior de equipamentos de cominuição. Na prática, entretanto, é freqüente que partículas (sobretudo as de maior granulometria) sejam sujeitas a impactos de magnitudes insuficientes para causar fratura primária. No caso do primeiro compartimento de um moinho de bolas, esses podem corresponder a impactos resultantes do movimento de cascata dos corpos moedores, por exemplo. Ainda que não causem a sua ruptura, impactos de baixa magnitude aplicados de forma repetida podem causar dano à partícula, fazendo com que a fratura possa ocorrer eventualmente a um nível de energia muito menor que aquele que seria necessário quando a partícula se encontrava íntegra.

Portanto, embora a taxa de quebra de partículas no interior do moinho seja determinada predominantemente pela sua resistência (energia de fratura), a

suscetibilidade do material à fratura por impactos repetidos de baixa magnitude também deve ser levada em consideração.

Um modelo matemático que descreve o aumento da probabilidade de quebra de partículas sujeita a impactos repetidos de baixa magnitude foi desenvolvido baseado na mecânica do dano (Tavares e King, 2002). A Figura 4.20 apresenta uma comparação entre os dados experimentais e os simulados a partir do modelo para uma das amostras. A Tabela 4.11 sintetiza os valores da suscetibilidade ao impacto ( $\gamma$ ) para as amostras analisadas.

Os valores da Tabela 4.11 mostram que as amostras apresentam suscetibilidades ( $\gamma$ ) variadas à fratura por impactos repetidos. Os ensaios foram executados fixando-se o tamanho de partículas das amostras em 16 x 13,2 mm, exceção feita ao clínquer I devido a falta de material. Os clínqueres analisados apresentaram valores entre 2,9 e 10,2. O clínquer F se destaca por apresentar a maior suscetibilidade à fratura por impactos sucessivos, caracterizada pelo menor valor de  $\gamma$ (2,9), enquanto o clínquer A foi o que apresentou menor suscetibilidade à fratura, apresentando o maior valor de  $\gamma$  (10,2).

Tabela 4.11. Síntese dos parâmetros de quebra por impactos sucessivos dos materiais analisados.

Clínqueres	Parâmetro de quebra por impactos repetidos ( $\gamma$ )
A	10,2
B	3,2
C	3,1
D	5,9
E	6,4
F	2,9
G	3,8
H	3,5
I <sup>a</sup>	3,0

<sup>a</sup>Devido a falta de material, foi utilizada a classe de tamanho 5,6 x 4,75 mm.

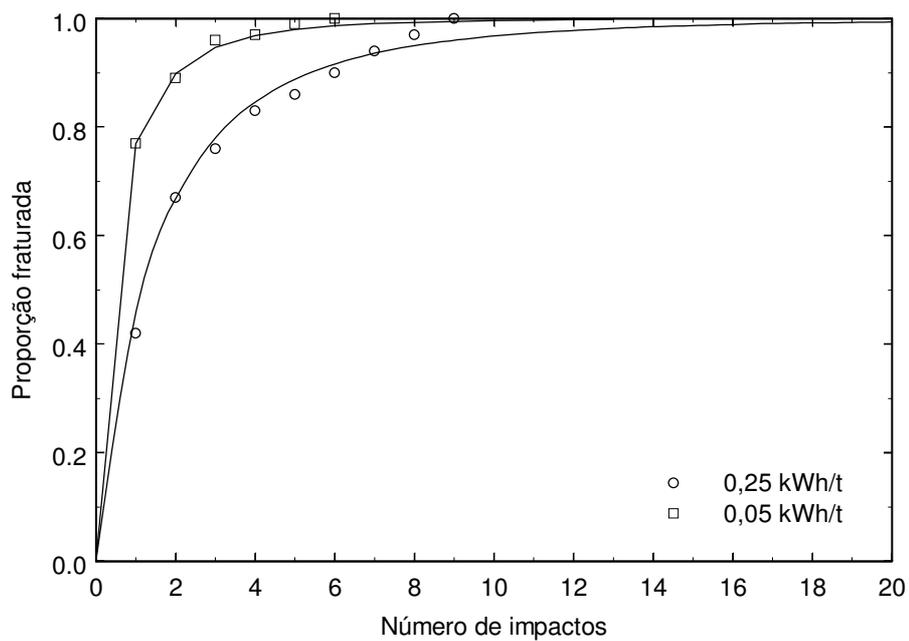
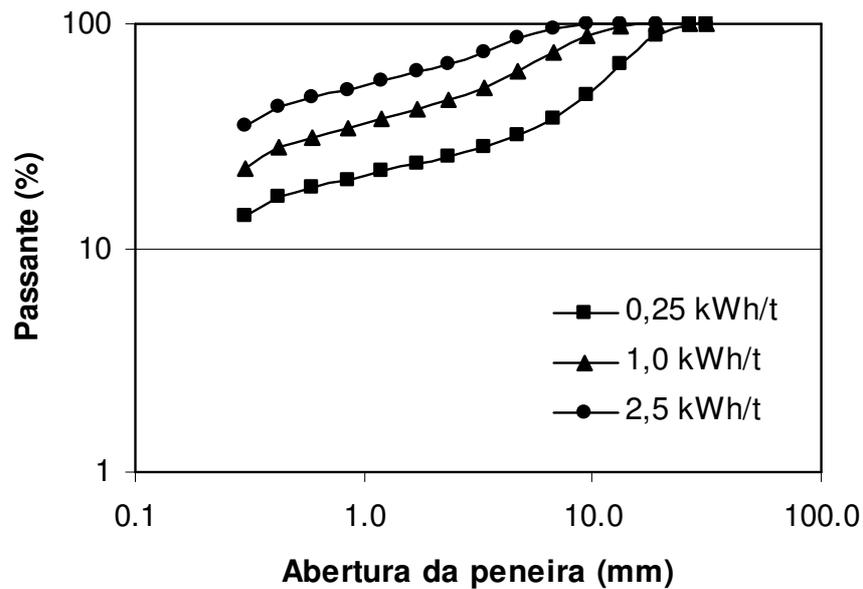


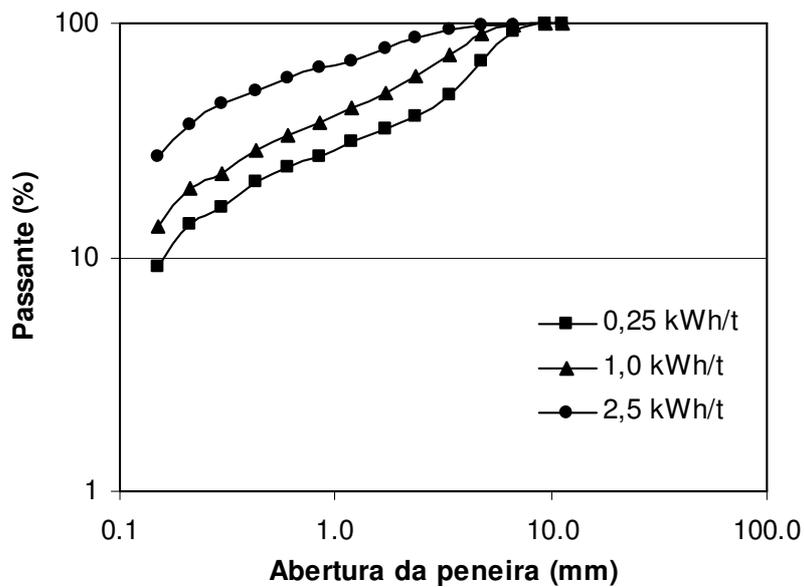
Figura 4.20. Proporção de partículas fraturadas após impactos sucessivos em partículas do clínquer F (16 x 13,2 mm) às energias de impacto de 0,025 e 0,050 kWh/t.

### 4.2.3. Determinação da função quebra dependente da energia

A Figura 4.21 apresenta resultados experimentais selecionados de ensaios de quebra de partículas individuais, realizados na Célula de Carga de Impacto. Observa-se que as curvas apresentam pontos de inflexão em, aproximadamente, 0,6 mm e 0,43 mm, o que sugere que a partir desses tamanhos a função deixa de ser normalizável (Figura 4.22).

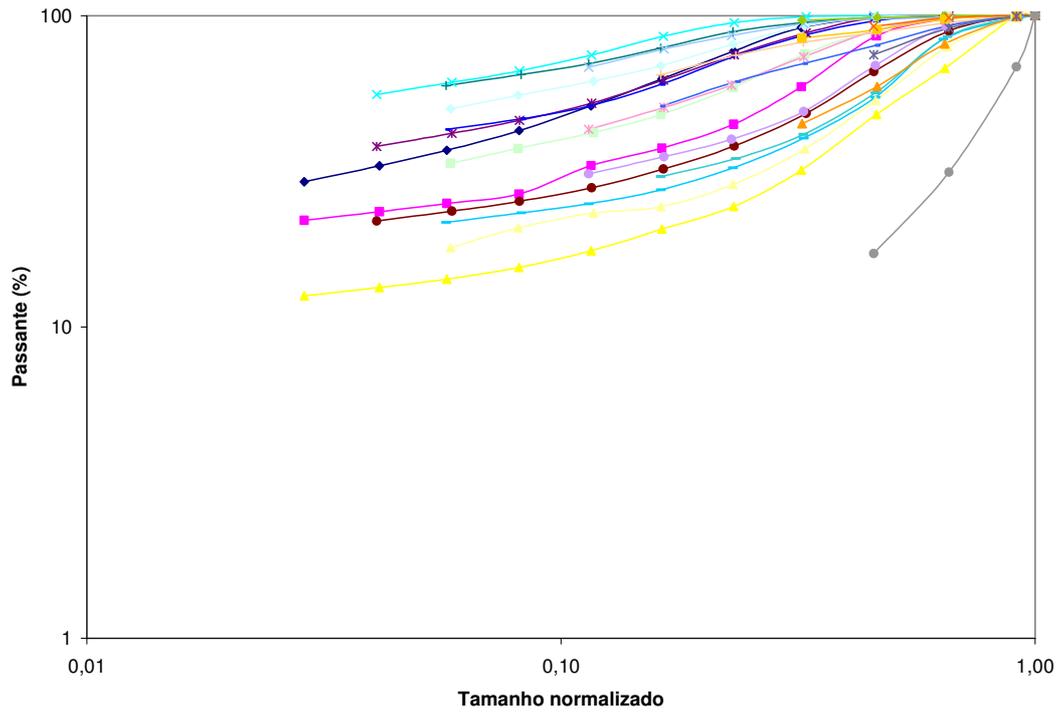


(a)

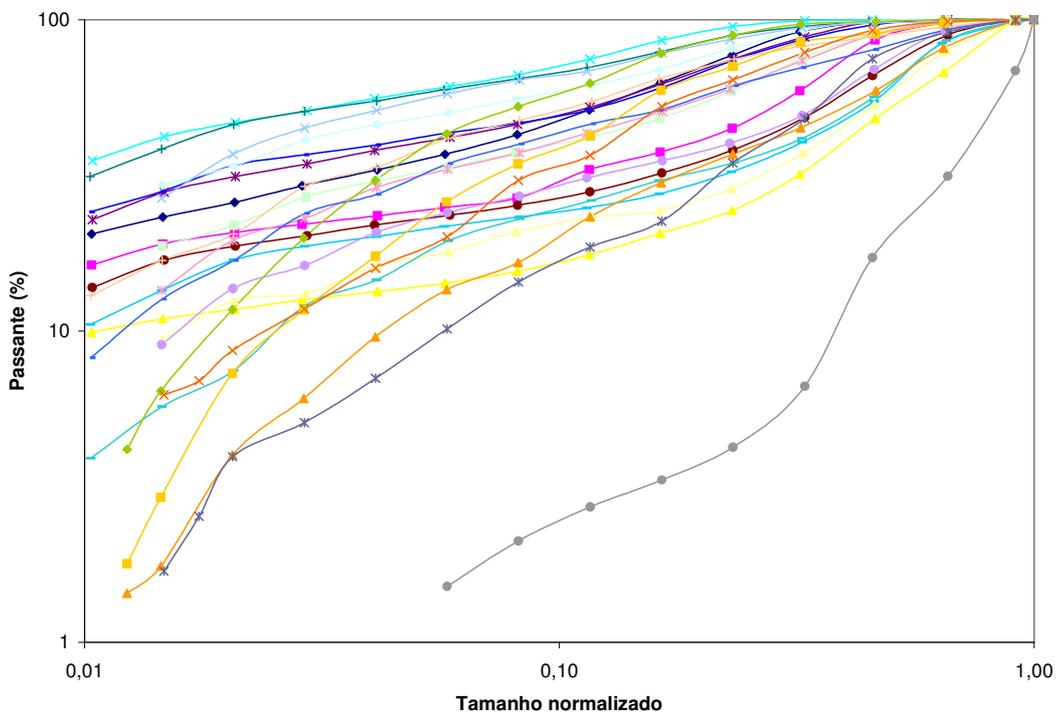


(b)

Figura 4.21. Função quebra em função de energia da fração 31,5 x 26,5 mm (a) e 11,2 x 9,5 mm (b) para o clínquer E.



(a)



(b)

Figura 4.22. Regiões de fratura normalizável (a) e não normalizável (b) do clínquer E.

Resultados de quebra dos monotamanhos são utilizados na determinação dos parâmetros  $A$  e  $b$  que caracterizam a quebra de partículas por impacto. Esses parâmetros podem ser utilizados diretamente no simulador de processos JKSimMet<sup>®</sup>. Um resumo dos resultados para as partículas de tamanhos entre 16 e 9,5 mm é apresentado na Tabela 4.12, resultando em índices de quebra ( $A*b$ ) que variam de 28,2 (clínquer G) a 111,6 (clínquer E), que caracterizam os materiais como apresentando resistências desde muito baixa até muito alta (Tabela 3.5). A Figura 4.23 apresenta o padrão de fragmentação (relação entre  $t_{10}$  e  $t_n$ s) de uma amostra selecionada.

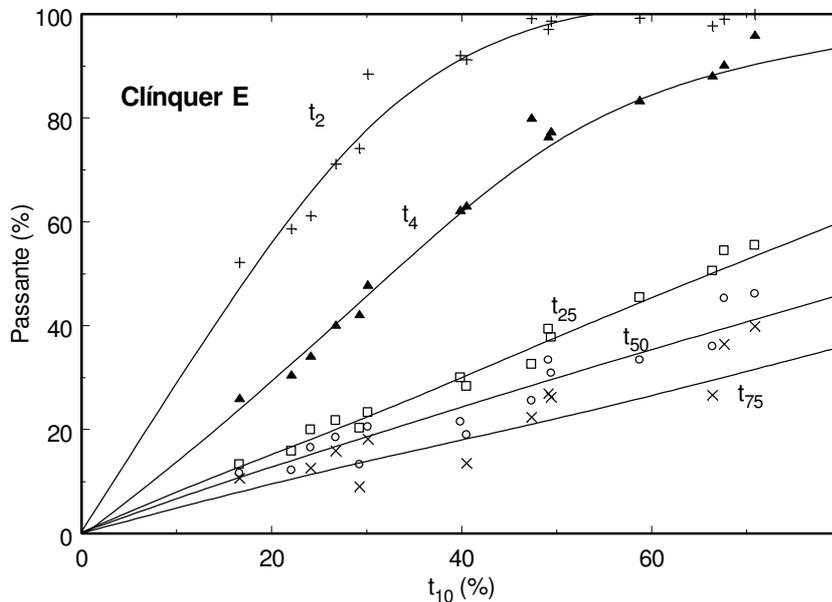


Figura 4.23. Relação entre os valores do parâmetro  $t_{10}$  e os vários  $t_n$ s para o clínquer E.

A principal limitação do cálculo do parâmetro  $A*b$  determinado segundo o padrão adotado pelo JKMRRC está associada ao fato que a resistência ao impacto das partículas varia com o tamanho de partícula (Tavares e King, 1998). Isso é ilustrado na Figura 4.24, que sintetiza todos os valores de  $t_{10}$  obtidos nos ensaios com partículas de tamanhos variados para duas amostras selecionadas.

Tabela 4.12. Valores dos parâmetros de quebra das amostras para partículas com tamanhos entre 16 mm e 9,5 mm.

Clínqueres	$A$ (%)	$b$	$A*b$	Classificação com relação à resistência à fragmentação
A	29,6	1,228	36,3	Alta
B	47,9	2,134	102,3	Muito Baixa
C	40,5	1,882	76,3	Baixa
D	43,4	2,229	96,8	Muito baixa
E	56,2	1,985	111,6	Muito baixa
F	47,0	1,150	54,1	Média
G	48,0	0,587	28,2	Muito Alta
H	28,9	1,886	54,4	Média
I	56,2	1,448	81,4	Baixa

Conforme pode ser observado na Figura 4.25, existe um efeito significativo do tamanho de partícula na fragmentação, dentro do intervalo estudado para várias das amostras. Isso demonstra a importância de levar em consideração esse efeito na modelagem matemática da cominuição, sobretudo no que diz respeito a primeira câmara de moinhos de cimento. Dentre as amostras, os clínqueres D, E e F, foram os que apresentaram maior efeito de tamanho de partícula na resistência à fragmentação. O efeito do tamanho de partícula foi apenas modesto no caso dos demais clínqueres. Para algumas amostras há, portanto, uma aparente contradição entre as observações de resistência à fratura e os resultados de fragmentação. Exemplos são os clínqueres C e I que apresentaram efeito significativo do tamanho de partícula na resistência, o mesmo não ocorrendo nos resultados de fragmentação. Essa aparente contradição pode ser explicada, em parte, pela variação do padrão de fragmentação dos materiais dentro do intervalo de tamanhos estudado.

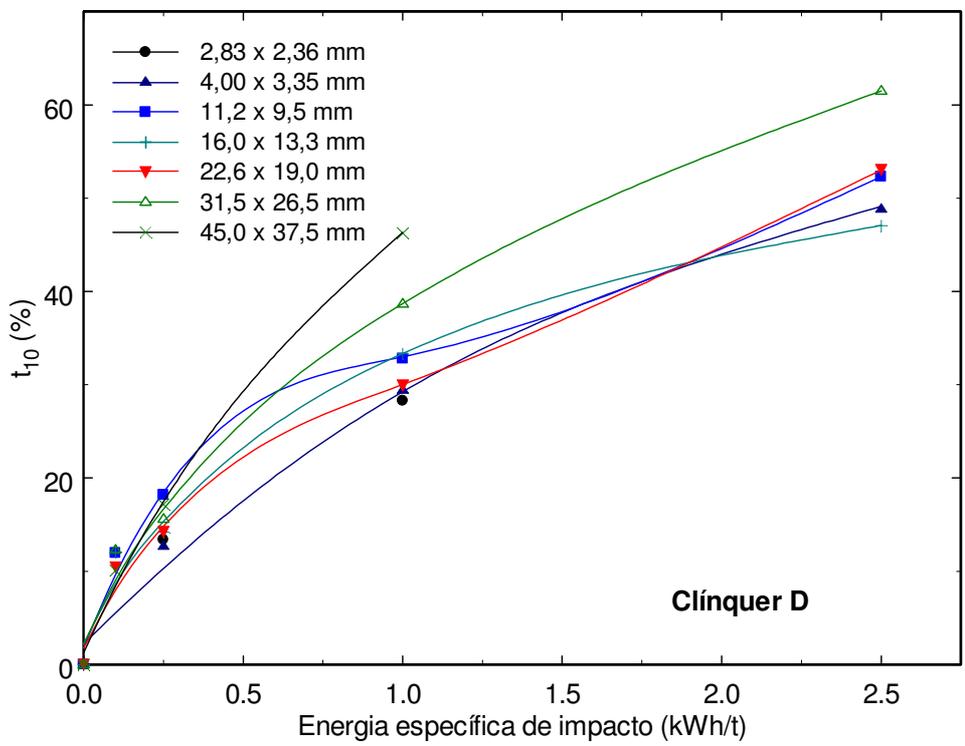
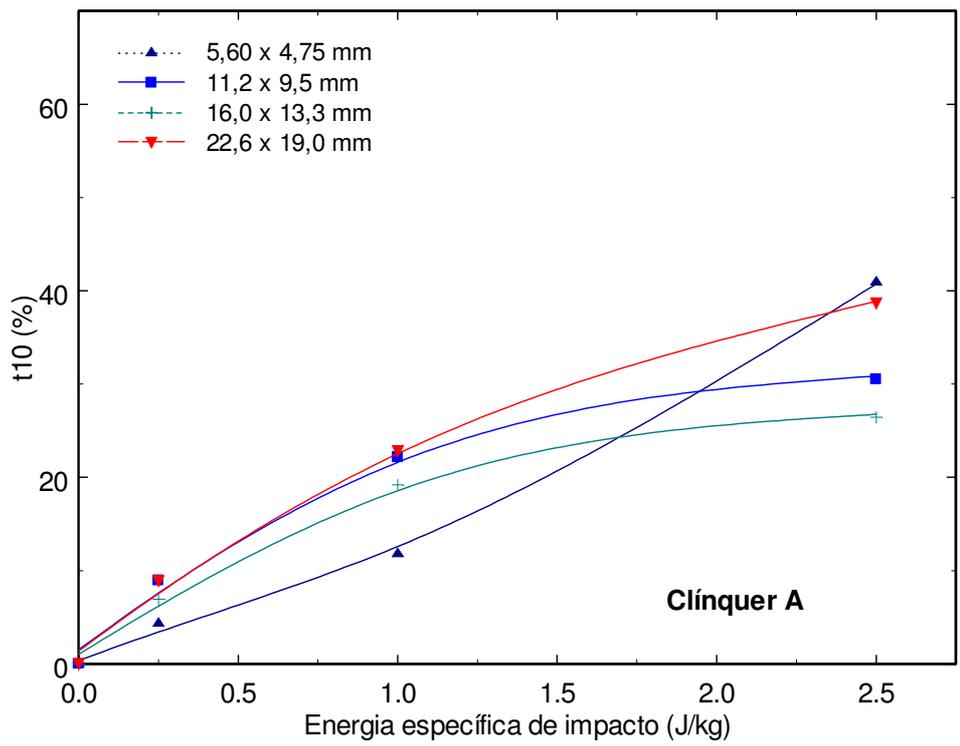


Figura 4.24. Efeito da energia de impacto e tamanho de partícula nos valores de  $t_{10}$  para os clínqueres A e D.

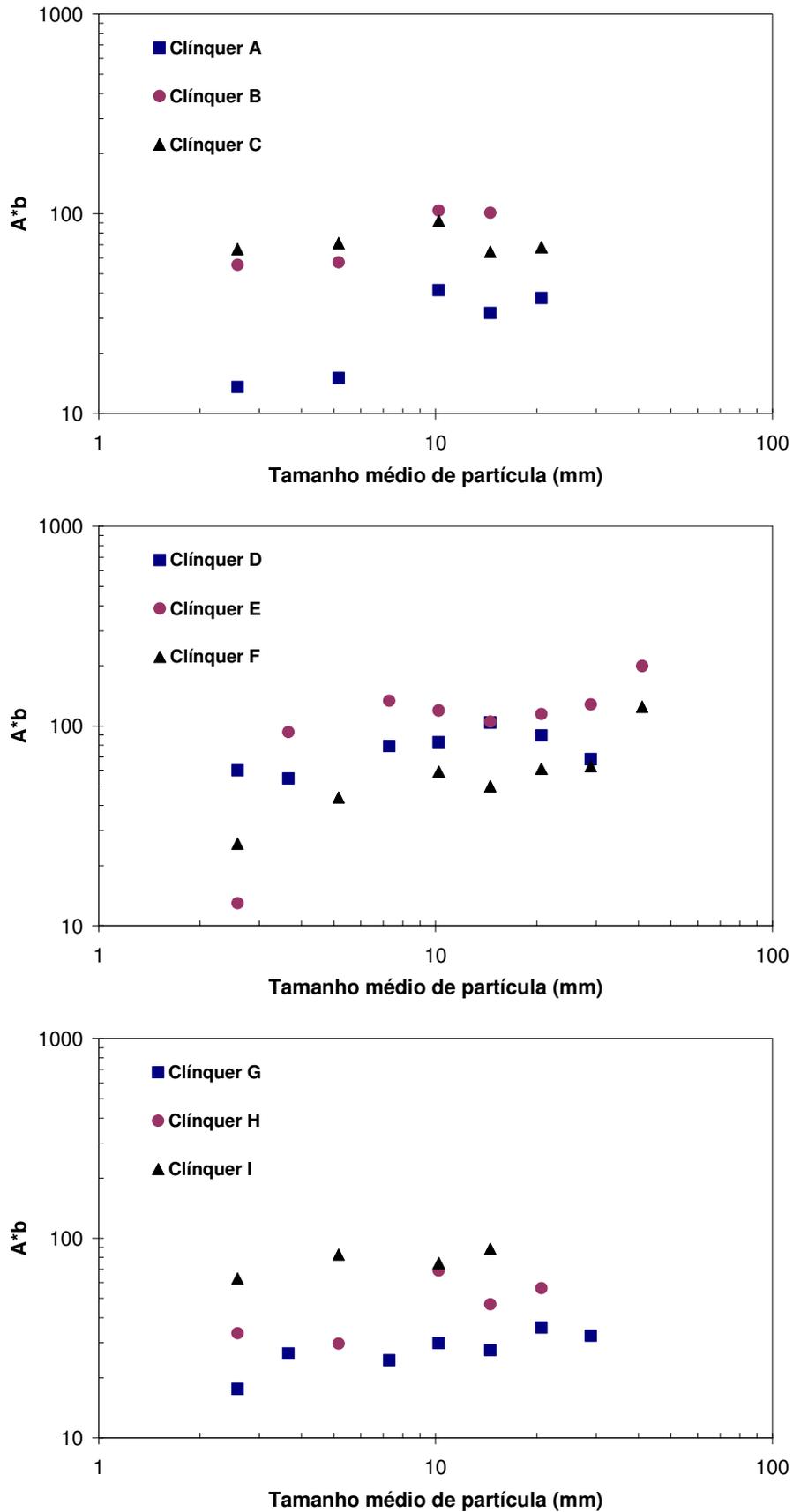


Figura 4.25. Influência do tamanho de partícula nos valores de A\*b.

#### 4.2.4. Considerações finais

- Foi observada uma aparente inconsistência para o clínquer I no ensaio para a determinação da função quebra dependente da energia, onde o mesmo apresentou resistência à fratura (Tabela 4.12) superior a esperada em função dos resultados no ensaio para a determinação da energia específica de fratura. Contudo, tal inconsistência pode ser explicada se for levado em conta o efeito da esfericidade das partículas dessa amostra, que apresentou o maior valor dentre as amostras analisadas (Tabela 4.3).
- Foi verificado (Figura 4.26) que a rigidez está relacionada à porosidade (Bevilacqua e Ferrara, 1996). Contudo, a mesma também está relacionada à forma da partícula (Tavares e King, 1998), de forma que, a alta esfericidade também pode ser a responsável pela elevada rigidez do clínquer I (ponto fora da reta), apesar de sua alta porosidade (Figura 4.26).

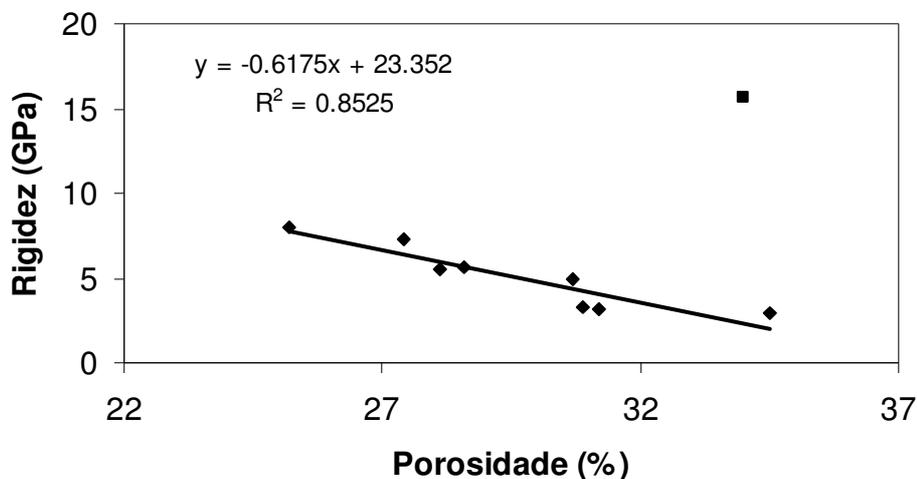


Figura 4.26. Relação entre a porosidade e a rigidez nos clínqueres.

- Também foi verificada a relação entre a resistência à fratura dos clínqueres e sua porosidade. Há tendência na redução da resistência à fratura com o aumento da porosidade (Figura 4.27) em função do auxílio que os poros prestam na propagação das trincas que levam à fratura.

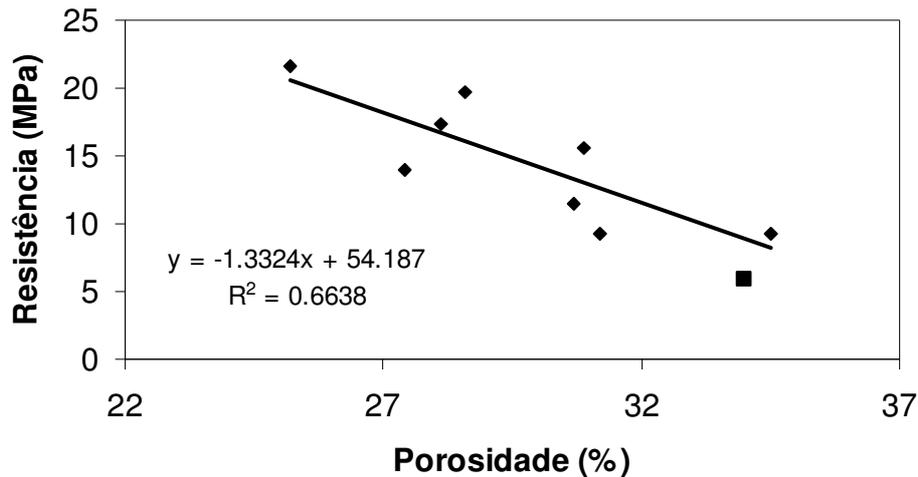


Figura 4.27. Relação entre a porosidade e a resistência mediana a fratura dos clínqueres.

- Nenhuma relação quantitativa bem definida foi encontrada entre os resultados dos ensaios de impactos sucessivos e os valores obtidos para as porosidades e tamanho de poros e para os teores das fases mineralógicas.
- Os pontos de inflexão observados nos resultados referentes aos ensaios para a determinação da função quebra dependente da energia para algumas amostras (Figura 4.21) pode ser justificado, como sugere a literatura (Bevilacqua e Ferrara, 1996 e Tavares e Cerqueira, 2006) considerando-se o efeito da porosidade na resistência a fragmentação. A inflexão, que representa um aumento na resistência à fragmentação, acontece quando o tamanho da partícula submetida aos esforços de compressão se aproxima da distância média entre os poros presentes na partícula mais grosseira, ou seja, à medida que há uma significativa redução na porosidade da partícula. Tal explicação também pode auxiliar no entendimento da aparente contradição entre as observações de resistência à fratura e os resultados de fragmentação dos clínqueres C e I que apresentaram efeito significativo do tamanho de partícula na resistência (Figura 4.27), o mesmo não ocorrendo nos resultados de fragmentação.
- A resistência à fragmentação muito alta apresentada pelo clínquer G, caracterizada pelo mais baixo valor de  $A*b$  (Tabela 4.12), pode ser relacionada à sua baixa porosidade e ao pequeno tamanho médio de poro.

### 4.3. Moagem

#### 4.3.1. Moabilidade de Bond

O primeiro passo para a determinação do índice de trabalho de moabilidade de Bond corresponde às análises da amostra da alimentação do ensaio, tanto no que diz respeito à distribuição granulométrica quanto à massa específica aparente. Os resultados para as várias amostras analisadas são apresentados de forma sintética nas Tabelas 4.13 e 4.14.

A Tabela 4.13 apresenta os valores de compacidade das amostras alimentadas ao moinho de Bond, estimadas pela razão entre a massa específica aparente e a massa específica real, determinada por picnometria a hélio (Tabela 4.3). Os valores variaram de 48,0 % (clínquer E) a 57,8 % (clínquer G). As baixas compacidades observadas para as amostras se devem, em parte, à contribuição da porosidade interna das partículas no empacotamento da mistura granular.

Os valores de peso litro obtidos para as amostras também são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13. Resumo das alimentações dos ensaios de moabilidade de Bond.

Clínquer	Peso Litro (g)	Massa específica aparente (g/L)	A80 (µm)	Compacidade (%)
A	1328	1,769	2137	54,5
B	1270	1,815	1022	56,2
C	1173	1,676	2167	52,0
D	1153	1,648	2265	51,5
E	1077	1,539	2108	48,0
F	1140	1,629	2459	50,9
G	1308	1,868	2735	57,8
H	1244	1,777	2187	55,6
I	1078	1,539	2180	48,9

A partir dos valores de A80 (Tabela 4.13) e P80 (Tabela 4.14), obtidos para as diferentes análises granulométricas das alimentações e dos produtos obtidos com as diferentes aberturas de peneiras de separação, e da moabilidade (Tabela 4.15), foram

determinados, utilizando-se a Equação 3.20, os valores dos índices de trabalho de Bond ( $W_i$ ) para cada uma das amostras (Tabela 4.15). Análises granulométricas da alimentação e do produto de ensaios de moabilidade de Bond são apresentadas na Figura 4.28 para amostras selecionadas. Vale lembrar que o índice de trabalho de Bond ( $W_i$ ) não representa o consumo de energia na moagem das amostras, o que envolve considerações sintetizadas nos fatores de correção de Rowland e é dado por  $W$  (Equação 3.21). Ele representa o consumo de energia para moer determinado material, independente de considerações de processo.

Tabela 4.14. Resumo dos resultados dos ensaios de moabilidade de Bond.

Clínquer	Mob (g/ciclo)			P80 ( $\mu\text{m}$ )			Wi (kWh/t)		
	300 $\mu\text{m}$	150 $\mu\text{m}$	75 $\mu\text{m}$	300 $\mu\text{m}$	150 $\mu\text{m}$	75 $\mu\text{m}$	300 $\mu\text{m}$	150 $\mu\text{m}$	75 $\mu\text{m}$
A	1,81	1,41	0,83	228	122	47	18,20	16,94	16,92
B	2,53	1,51	0,76	247	123	54	16,07	18,79	21,65
C	3,24	2,02	1,21	227	112	55	11,20	11,91	13,72
D	2,62	1,74	0,86	199	98	49	12,02	12,30	16,88
E	3,60	1,70	0,74	284	113	49	10,00	13,85	19,19
F	3,17	1,75	1,15	223	114	55	11,06	13,29	14,10
G	1,79	1,48	1,01	211	113	52	16,41	14,97	14,98
H	2,52	1,81	0,92	164	95	52	10,88	11,76	16,49
I	5,06	3,39	1,76	224	113	61	7,68	7,84	10,77

Conforme é observado com alguma frequência (Smith e Lee, 1968; Austin e Concha, 1993), o valor do  $W_i$  é influenciado pela abertura da malha de separação  $A_m$ . A Figura 4.27 mostra que, para a maioria dos clínqueres analisados, o valor de  $W_i$  aumentou com a diminuição de  $A_m$ , sobretudo abaixo de 150  $\mu\text{m}$ , sugerindo que, no intervalo estudado, o consumo energético na moagem das amostras de clínquer estudadas aumenta mais significativamente que o previsto pela lei de Bond.

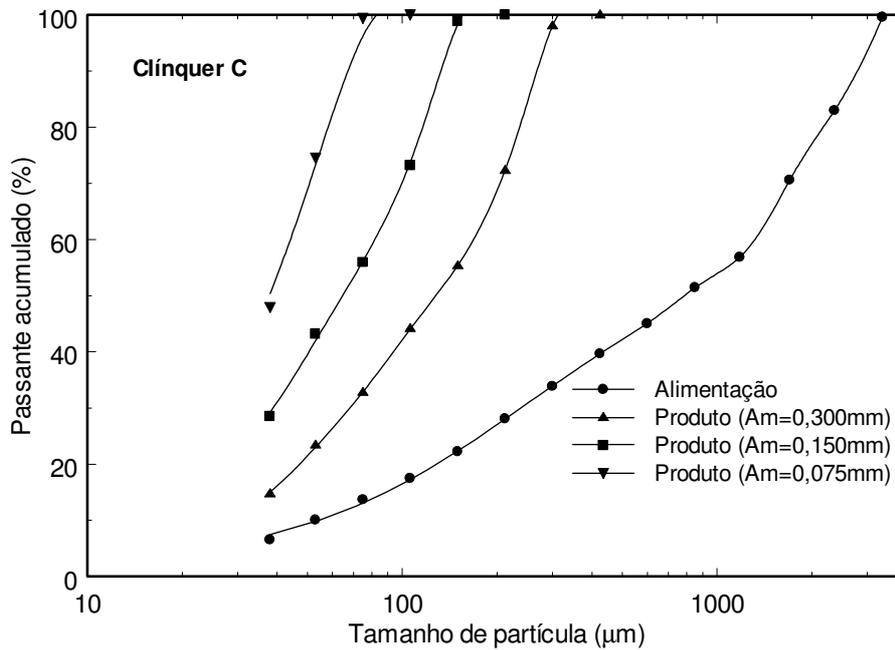
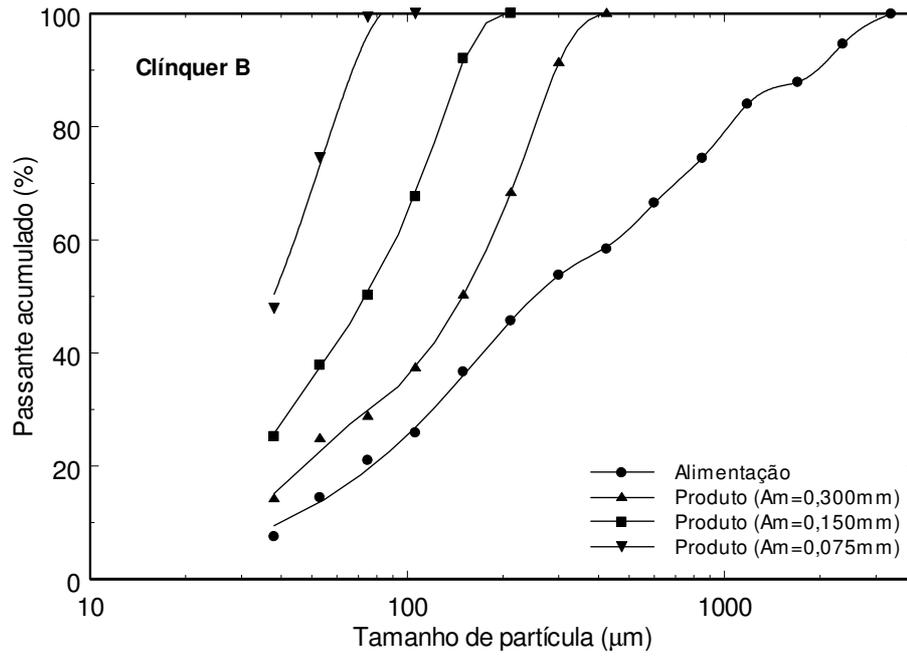


Figura 4.28. Análises granulométricas da alimentação e dos produtos dos ensaios de moabilidade de Bond com os clínteres B e C.

A influência da abertura da malha de separação varia para as diferentes amostras de clínquer. Enquanto a amostra do clínquer E apresenta o menor valor de  $Wi$  para  $Am = 300 \mu\text{m}$  dentre todos os clínqueres estudados (com a exceção do clínquer I), ela passa a apresentar o maior valor de  $Wi$  quando  $Am = 75 \mu\text{m}$  (Figura 4.29). Com isso verifica-se a importância da medida do índice de trabalho a uma malha o mais próxima possível daquela utilizada na separação industrial. No caso da moagem de cimento essa seria, no mínimo, a de  $75 \mu\text{m}$ , uma vez que o valor da granulometria 80% passante obtido nos ensaios foi da ordem de  $40$  a  $60 \mu\text{m}$ , o que é superior à granulometria do produto de moinhos de cimento.

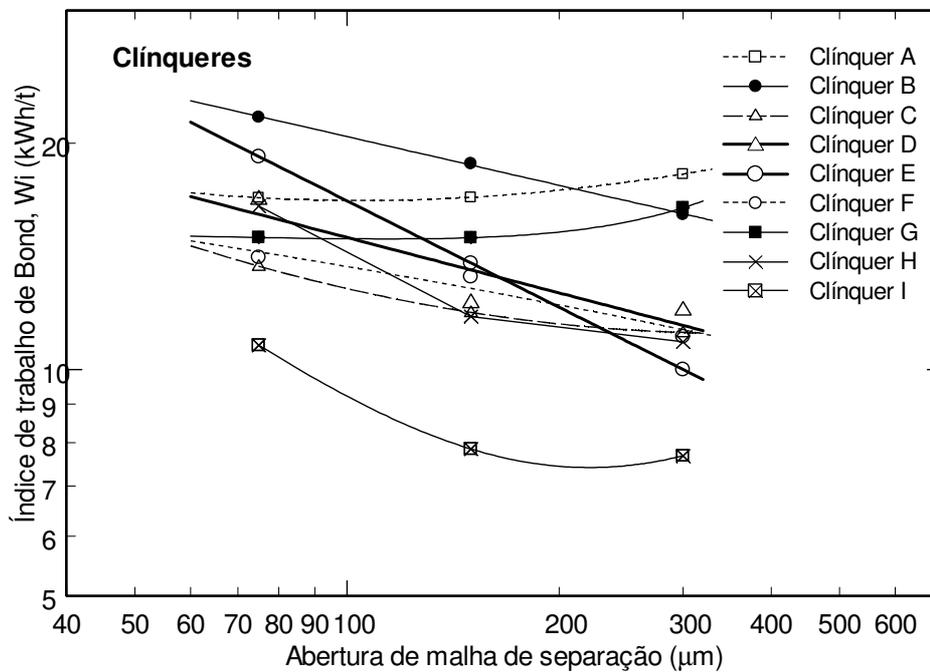


Figura 4.29. Efeito da abertura da malha de separação ( $Am$ ) no valor de  $Wi$  para as amostras de clínquer analisadas.

É ainda útil comparar os valores de  $Wi$  obtidos para as amostras analisadas àqueles apresentados na literatura. A partir da análise de quase duzentas amostras, foi observado (Rowland e Kjos, 1978) que o índice de trabalho de Bond de clínqueres de cimento variou de  $7,5$  a  $85 \text{ kWh/t}$ , apresentando valor médio  $15 \text{ kWh/t}$ . Experimentalmente, foi observado que o erro associado ao ensaio é de

aproximadamente 1,0 kWh/t, de modo que os resultados obtidos são coerentes com o valor médio da literatura.

A Figura 4.30 compara os valores de  $W_i$  para ensaios em uma situação típica da indústria, onde os ensaios de moabilidade de Bond são realizados tomando-se como malha de trabalho a peneira de 75  $\mu\text{m}$ , próxima ao tamanho do produto final e que possibilita, sem grandes dificuldades, a operação de peneiramento inerente ao ensaio.

Conforme apresentado no capítulo 3 (Tabela 3.8), os clínqueres ainda podem ser classificados, quanto à sua moabilidade, em função dos valores de  $W_i$  (Figura 4.30).

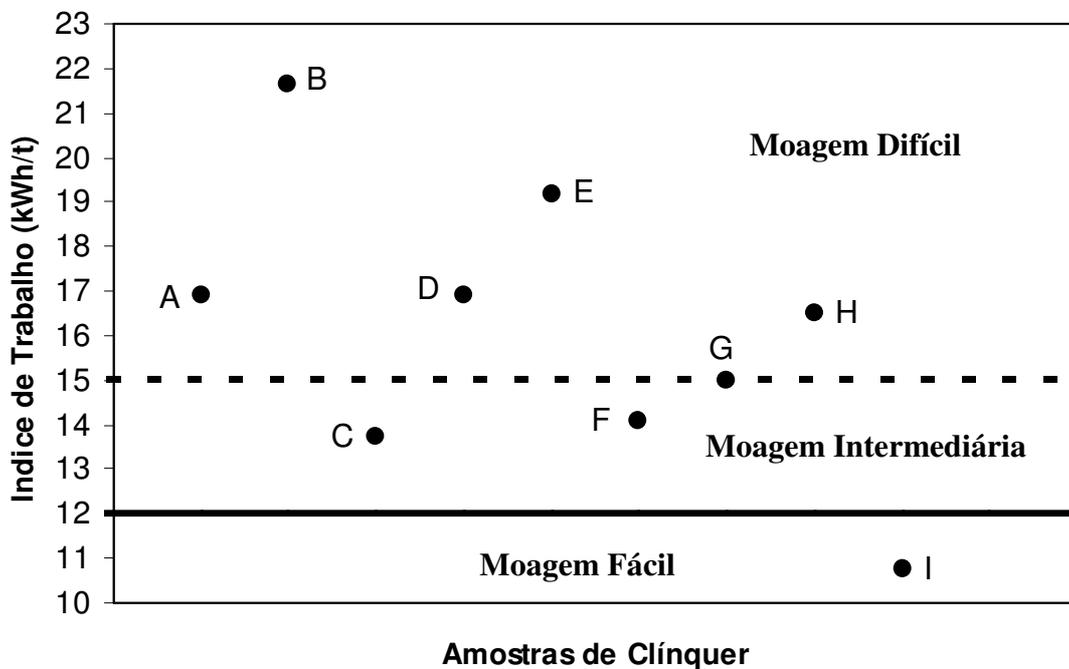


Figura 4.30. Comparação dos valores de índice de trabalho dos clínqueres estudados, para a abertura de peneira de fechamento ( $A_m$ ) de 75  $\mu\text{m}$ .

### 4.3.2. Funções taxa e distribuição de quebra no moinho de bolas

A fim de descrever quantitativamente os resultados experimentais de moagem, o modelo do balanço populacional da moagem descontínua é utilizado. Considerando o moinho como um reator de mistura perfeita e a validade da hipótese de desaparecimento de primeira ordem, tem-se (Austin et al., 1984)

$$\frac{dp_i(t)}{dt} = -S_i p_i(t) + \sum_{j=1}^{i-1} b_{ij} S_j p_j(t), \quad [4.1]$$

sendo  $p_i(t)$  a fração em massa presente no intervalo de tamanhos  $i$  após um tempo  $t$  de moagem,  $S_i$  a função taxa de quebra – invariável com o tempo – e  $b_{ij}$  a função densidade distribuição de quebra. Por convenção, considera-se  $i = 1$  para o intervalo mais grosso presente na alimentação.

Para a classe de tamanhos mais grossa da alimentação ( $i = 1$ ) a solução da Equação (4.1) é dada por

$$p_1(t) / p_1(0) = \exp(-S_1 t) \quad [4.2]$$

sendo a razão  $p_1(t) / p_1(0)$  definida como a fração restante no monotamanho original.

Diferentes formulações têm sido propostas para o modelo do balanço populacional da moagem descontínua quando ocorrem desvios da cinética de primeira ordem devido a efeitos de material (Austin et al., 1973; 1982).

Resultados experimentais de moagem são apresentados na Figura 4.31 para ensaios realizados com a faixa de tamanhos de 1,7 x 1,18 mm do clínquer F. A partir da variação de massa remanescente no monotamanho original com o tempo de moagem, a taxa de desaparecimento foi calculada. Uma síntese dos resultados de desaparecimento de material em cada monotamanho estudado é apresentada na Figura 4.32 para o clínquer H. Observa-se que, neste caso, as curvas são adequadamente descritas segundo o modelo de quebra de primeira ordem. Para algumas amostras, entretanto, e em especial na faixa de tamanhos mais grossa (9,5 x 6,7 mm) e a mais fina (0,075 x 0,053

mm) observou-se algum desvio em relação àquele esperado para a taxa de quebra de primeira ordem (Equação 4.2). Esse desvio da linearidade observado na quebra de partículas grossas está relacionado à sua baixa probabilidade de quebra, tendo em vista o reduzido tamanho dos corpos moedores em relação à granulometria do material. No caso da fração mais fina de tamanhos, o desvio está associado a efeitos de retardamento de taxa de quebra, comumente observado na moagem a seco de frações finas (Austin et al., 1982).

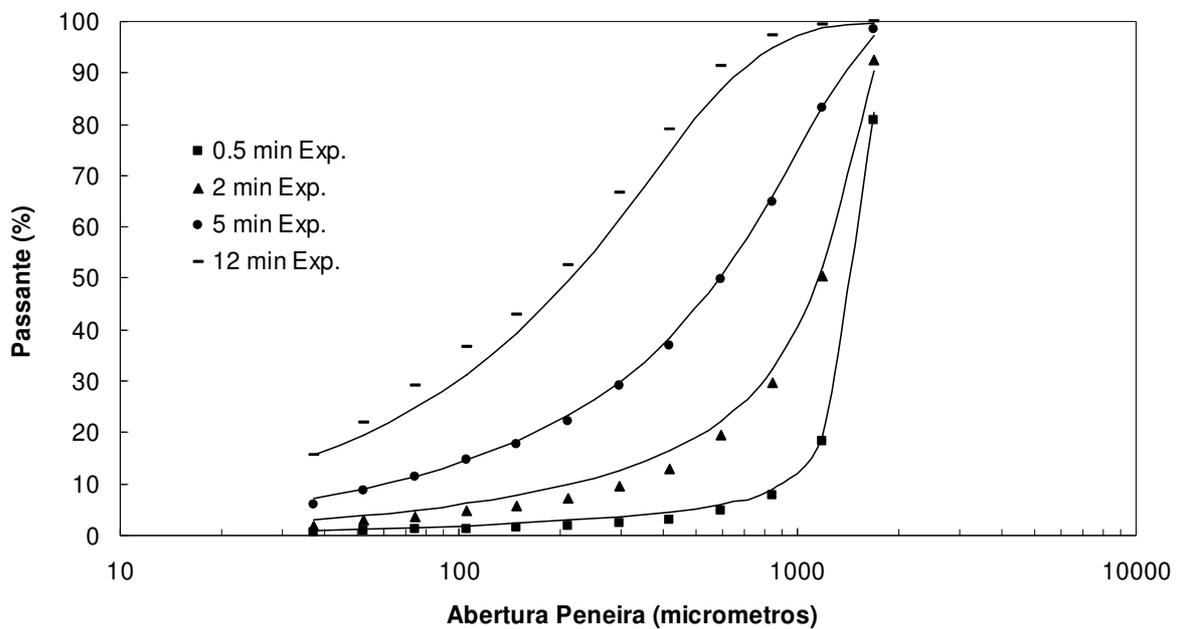


Figura 4.31. Resultados de moagem no moinho de torque de partículas na faixa de 1,7 x 1,18 mm do clínquer F. Símbolos representam os valores experimentais obtidos a diferentes tempos de moagem e linhas o ajuste de acordo com o MBP (Equação 4.1).

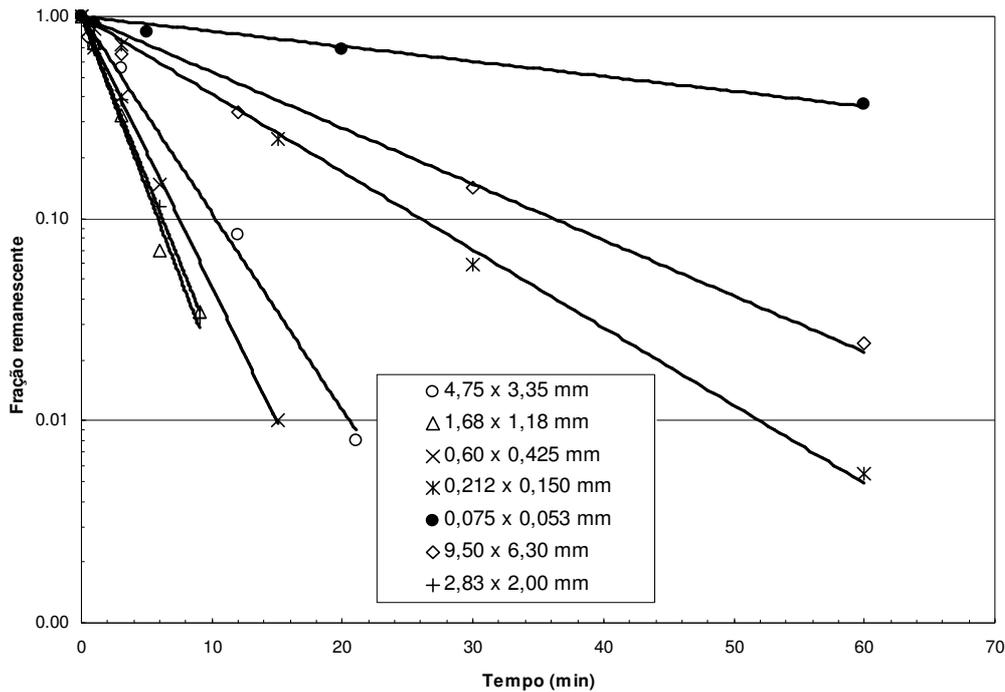


Figura 4.32. Efeito do tempo de moagem na fração restante nos monotamanhos originais em ensaios no moinho de torque com a amostra do clínquer H.

Os valores de taxa de quebra para os diferentes tamanhos são apresentados de forma sintética na Tabela 4.15. Conforme é usual (Austin e Concha, 1993), observa-se um valor máximo da taxa de quebra (em torno de 1 a 3 mm), com redução significativa com o aumento do tamanho de partícula acima desse ponto. Essa é a chamada região de “fratura anormal” (Austin e Concha, 1993). Nessa região a função distribuição de quebra é dominada pelo mecanismo da abrasão e as taxas de quebra tendem a se tornar não-lineares. Abaixo desse valor máximo, tem-se a região de “fratura normal”, onde a fratura é dominada pelo estilhaçamento e as taxas de quebra se aproximam da linear.

Algumas formas funcionais têm sido consagradas na literatura pela sua capacidade em descrever efetivamente dados experimentais como aqueles apresentados na Figura 4.33. Uma delas, proposta por Austin e colaboradores, é dada por (Austin et al., 1984), foi apresentada no capítulo 2 (Equação 2.5).

Tabela 4.15. Taxas de quebra dos monotamanhos das amostras.

Faixa de tamanhos (mm)	Taxas de quebra (1/min)								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
9,5-6,7	0,042	0,060	0,0924	0,050	0,112	0,075	0,032	0,064	0,716
4,75-3,35	0,147	0,390	0,246	0,248	0,291	0,247	0,153	0,224	0,798
2,83-2,00	0,293	0,551	0,338	0,400	0,456	0,406	0,214	0,372	0,592
1,68-1,18	0,319	0,474	0,370	0,440	0,589	0,424	0,344	0,428	0,548
0,600-0,425	0,188	0,201	0,197	0,211	0,213	0,212	0,143	0,309	0,290
0,212-0,150	0,066	0,074	0,071	0,067	0,070	0,081	0,064	0,089	0,104
0,075-0,053	0,027	0,019	0,029	0,023	0,028	0,030	0,032	0,017	0,054

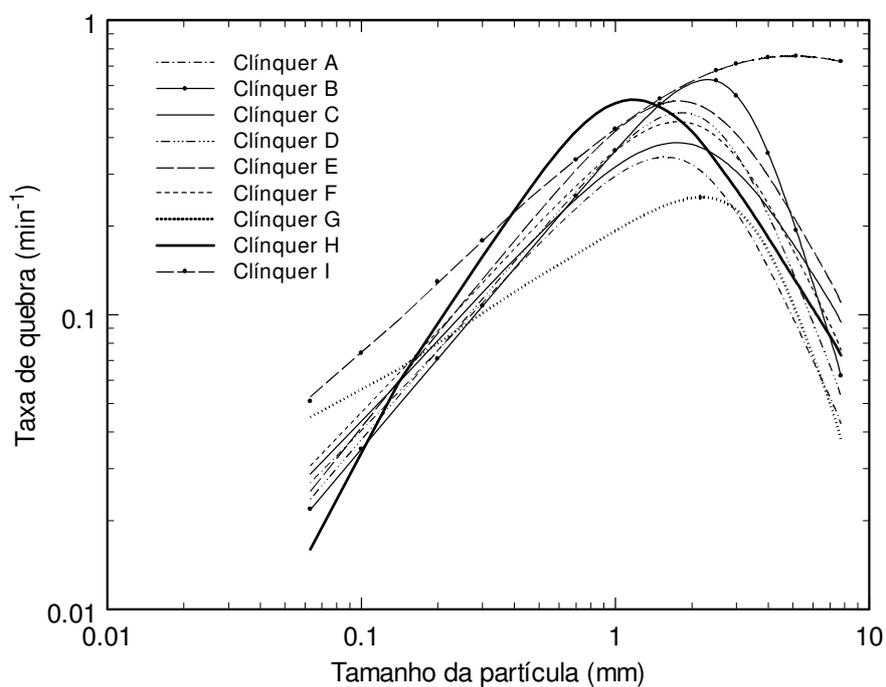


Figura 4.33. Efeito do tamanho de partícula na taxa de quebra específica das amostras de clínquer analisadas.

Um resumo desses parâmetros para os materiais estudados (e determinados usando o método de Levenberg-Marquardt com o auxílio do software Statistica®) é apresentado na Tabela 4.16. Os valores da função taxa de quebra de uma amostra selecionada ajustados à Equação 2.5 são apresentados na Figura 4.34, em comparação aos valores experimentais obtidos no ensaio. Pode-se verificar o bom ajuste do modelo aos resultados experimentais.

A função distribuição de fratura primária, também chamada de função de distribuição de quebra ou simplesmente função quebra – a qual representa a distribuição de tamanhos média resultante da fratura primária de partículas individuais dentro do moinho – pode ser descrita usando a soma de duas funções potência (Austin e Concha, 1993). A Tabela 4.16 também apresenta uma síntese dos parâmetros da função quebra, a qual é dada pela Equação 2.6.

Em diversas situações observa-se que a função quebra de materiais varia com o tamanho de partícula (Figura 4.35). Observa-se claramente que as distribuições de quebra das frações mais grossas se distinguem daquelas dos finos, o que pode ser explicado considerando-se o fato de que o mecanismo de quebra predominante nos primeiros é a abrasão.

Tabela 4.16. Propriedades de fratura das amostras de clínquer analisadas.

Características de fratura	Parâmetros	Clínquer								
		A	B	C	D	E	F	G	H	I
Taxa de fratura Eq. 2.5	$\alpha$	0,916	1,018	0,925	1,004	1,058	0,927	0,545	1,378	0,819
	$a$ (min <sup>-1</sup> )	0,332	0,364	0,365	0,380	0,475	0,393	0,195	0,842	0,492
	$\mu$ (mm)	2,038	2,989	2,153	2,348	2,088	2,291	3,538	1,193	3,863
	$\Lambda$	2,928	4,029	2,503	3,362	2,749	2,887	3,449	2,814	1,394
Função quebra para a fração fina	$\gamma$	0,786	0,679	0,687	0,645	0,459	0,607	0,350	0,756	0,510
	$\beta$	6,684	4,523	5,050	5,000	5,081	2,297	2,777	10,00	6,105
	$\Phi$	0,613	0,452	0,348	0,486	0,691	0,322	0,200	0,640	0,339
	$\delta$	-	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,000	0,000	0,064
		0,070			0,049					
	K (mm)	0,080	0,080	0,080	0,080	0,080	0,080	1	0,080	0,080
	$\omega$	0,491	1	0,999	0,456	0,423	0,093	0	0,556	0,548
Condições experimentais	Massa de amostra	4,50	4,51	4,56	4,54	4,49	4,43	4,52	4,43	4,44
	$M$ (kg)									
	Potência média $P$ (W)	157	153	151,4	153,9	147,2	153,2	-	-	153,2

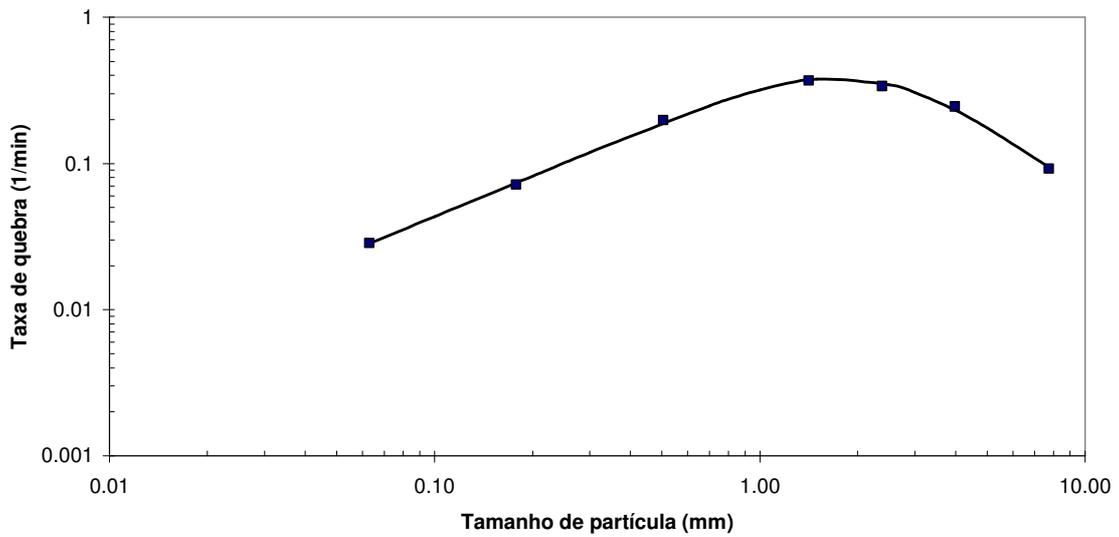


Figura 4.34. Influência do tamanho da partícula na taxa específica de quebra para o clínquer C.

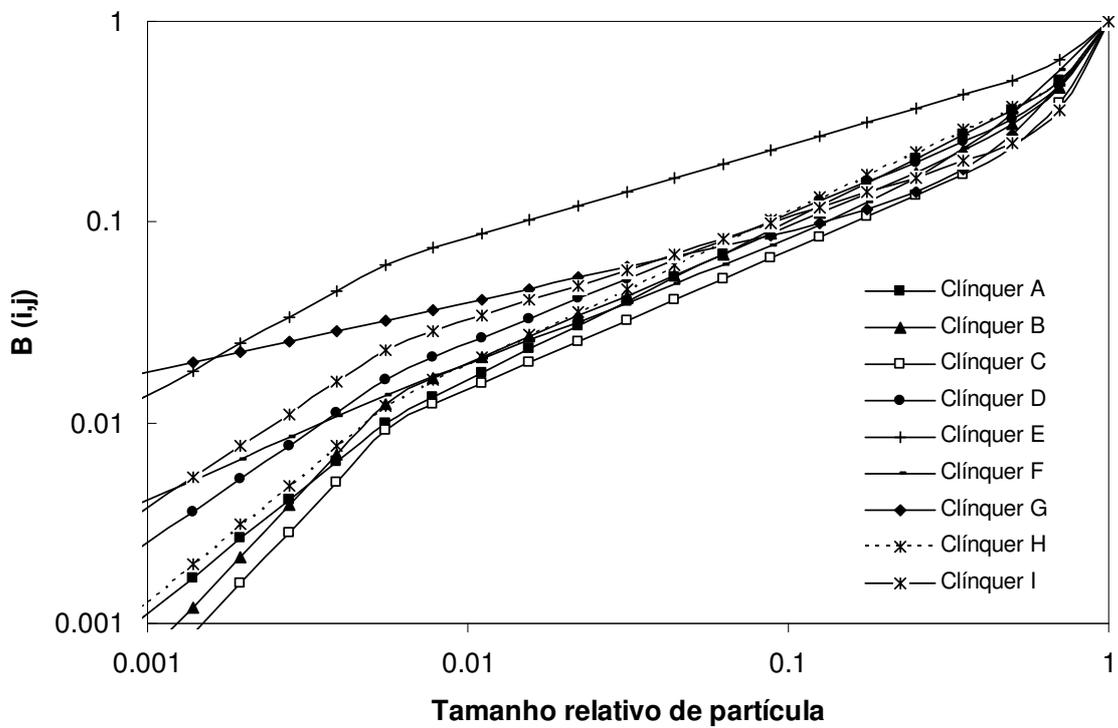


Figura 4.35. Valores experimentais de  $B$  para as amostras de clínquer para o tamanho de 13,2 x 9,5 mm.

### 4.3.3. Abrasividade de Bond (Ai)

A Tabela 4.17 apresenta um resumo dos resultados encontrados nos ensaios de abrasividade de Bond. Os valores para o índice de abrasão de Bond (Ai) variaram de 0,040 (clínquer F) a 0,108 (clínquer H).

A partir dos valores encontrados para o Ai foram previstos os desgastes de metal esperados no interior dos moinhos de bolas, tanto referente à perda de massa associada aos corpos moedores, quanto à perda de massa associada ao revestimento. Os desgastes previstos para os corpos moedores variaram de entre 2,39 g/kWh (Clínquer I) e 7,30 g/kWh (clínquer H), enquanto os previstos para os revestimentos, variaram de 0,24 g/kWh (clínquer I) a 0,73 g/kWh (clínquer H).

Tabela 4.17. Resumo dos resultados dos ensaios de abrasividade de Bond.

Clínqueres	Ai	Desgaste em moinho de bolas (g/kWh)	
		bolas	revestimentos
A	0,075	6,07	0,61
B	0,075	6,08	0,61
C	0,063	5,59	0,56
D	0,057	5,30	0,53
E	0,081	6,31	0,63
F	0,040	4,44	0,44
G	0,077	6,14	0,61
H	0,108	7,30	0,73
I	0,012	2,39	0,24

### 4.3.4. Considerações finais

- Apesar de terem apresentado colorações características de um aquecimento a temperaturas mais elevadas do que no caso das demais amostras, os clínqueres D e H não apresentaram, como esperado (Masaki et al., 2002), valores significativamente baixos de moabilidade. Os resultados do ensaios de moabilidade de Bond são coerentes ao esperado ao analisarmos os cristais de alita dessas amostras, que sugerem uma temperatura de clinquerização normal e um tempo de cozimento variando de normal a curto.

- Não foram verificadas, para as amostras analisadas, as seguintes relações apresentadas na literatura:
  1. Reduções no consumo específico de energia ( $W_i$ ) com o aumento nos teores de  $K_2O$ ,  $MgO$  e  $C_4AF$ , conforme sugerido por Frigione et al. (1983).
  2. Aumento na moabilidade com a redução do módulo de sílica, nem com a redução nos teores de  $Al_2O_3$  e de  $Fe_2O_3$ , conforme sugerido por Tokyay (1999).
  3. Aumento na moabilidade com a elevação no teor de  $C_3S$  e reduções na moabilidade com a elevação do teor de  $C_2S$ , conforme sugerido por Duda et al. (1977).
  4. Aumento na moabilidade com o aumento no teor de cal livre, conforme verificado na literatura (Deckers et al., 1972).
  
- Por outro lado foram verificadas algumas relações a partir da combinação de algumas variáveis:
  1. Foi verificado algum efeito da porosidade e o teor de alita sobre o  $W_i$  das amostras, determinado usando a malha de fechamento de  $300\ \mu m$  (Figura 4.36).
  2. Foi verificada alguma relação entre os teores de  $C_3A$  e  $C_4AF$  com o valor de  $W_i$  (Figura 4.37) determinado usando a peneira de  $75\ \mu m$ .

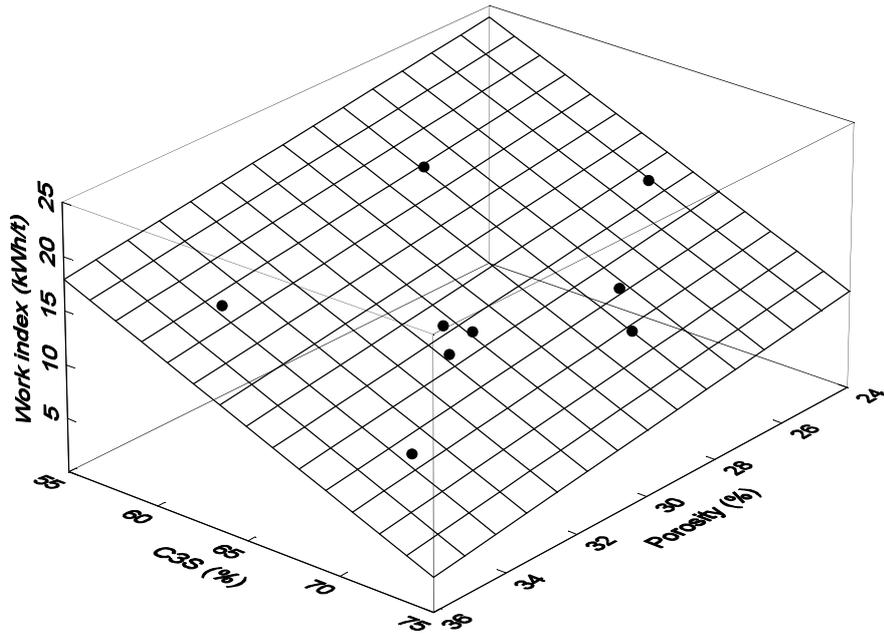


Figura 4.36. Relação entre porosidade, teor de alita e Wi ( $A_m = 300\mu\text{m}$ ).

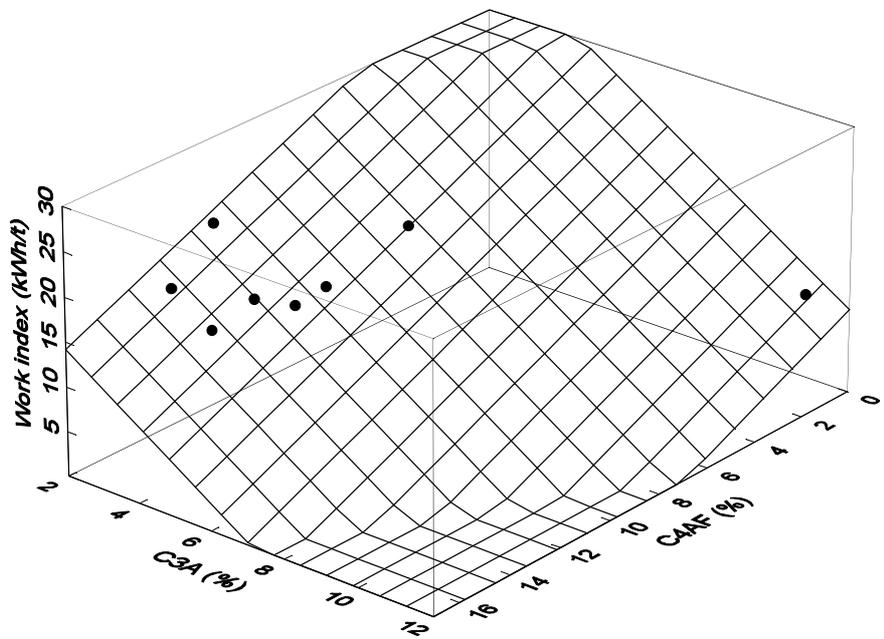


Figura 4.37. Relação entre os teores de  $C_3A$  e  $C_4AF$  e o Wi ( $A_m = 75\mu\text{m}$ ).

- Foi verificada a influência da relação entre silicatos e aluminatos e o índice de trabalho de Bond (Tokyay, 1999). Foi observada a tendência ao aumento no valor de  $W_i$  com o aumento da razão  $(C_3S + C_2S) / (C_3A + C_4AF)$ , conforme apresentado na literatura (Figura 4.38). O ponto referente ao clínquer I foi excluído devido a sua característica de teor de  $C_4AF$  praticamente nulo (0,56 %).

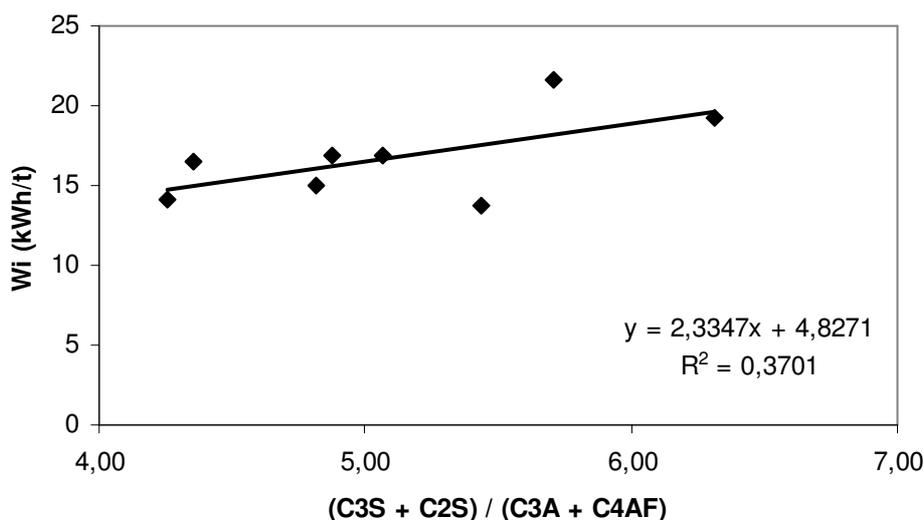


Figura 4.38. Relação entre a razão entre silicatos e aluminatos e o  $W_i$  para  $A_m = 75 \mu m$ .

- A tendência ao aumento da moabilidade com o aumento da porosidade (Tavares e Cerqueira, 2006) foi verificada apenas para o ensaio de moabilidade de Bond executado com a malha de trabalho de  $300 \mu m$  (Figura 4.36). Isto sugere a existência de poros (Tabela 4.3) com tamanhos (Tabela 4.7) grandes o suficiente para influenciarem a moagem. A não observação da tendência para os ensaios de Bond realizados com as malhas de trabalho mais fechadas reforça a idéia de que para materiais mais finos, em torno do tamanho médio de poros (Tabela 4.7) a porosidade não se relaciona à moabilidade (e conseqüentemente ao  $W_i$ ), devido à ausência de poros com tamanhos significativos (Figura 4.3).
- Os clínqueres A e G apresentaram resultados diferentes dos demais clínqueres. O clínquer A apresentou uma inversão na relação entre  $W_i$  e  $A_m$ , de forma que o valor de  $W_i$  diminuiu com a redução de  $A_m$ , enquanto o clínquer G apresentou

um valor maior de  $W_i$  para a maior  $A_m$ . Comparando o comportamento desses clínqueres nos ensaios com as diferentes aberturas de trabalho, temos que os valores de  $W_i$  mais altos encontrados nos ensaios com  $A_m = 300 \mu\text{m}$  podem ser atribuídos às baixas porosidades dessas amostras (Tabela 4.3) e aos pequenos tamanhos médios de poros. Nos resultados encontrados para o clínquer A, pode-se ainda considerar a possibilidade de microfissuras nos cristais de belita para justificar os valores de  $W_i$  mais baixos para as aberturas de 150 e 75  $\mu\text{m}$ .

- Foi verificada uma forte relação ( $R^2 = 0,82$ ) onde o aumento da porosidade é acompanhado pelo aumento da taxa de quebra máxima (Figura 4.39) do ensaio de moagem descontínua para determinação das funções quebra e seleção. O que mais uma vez comprova a relevância da porosidade na moagem de partículas mais grossas, principalmente com tamanhos superiores a 1 mm.

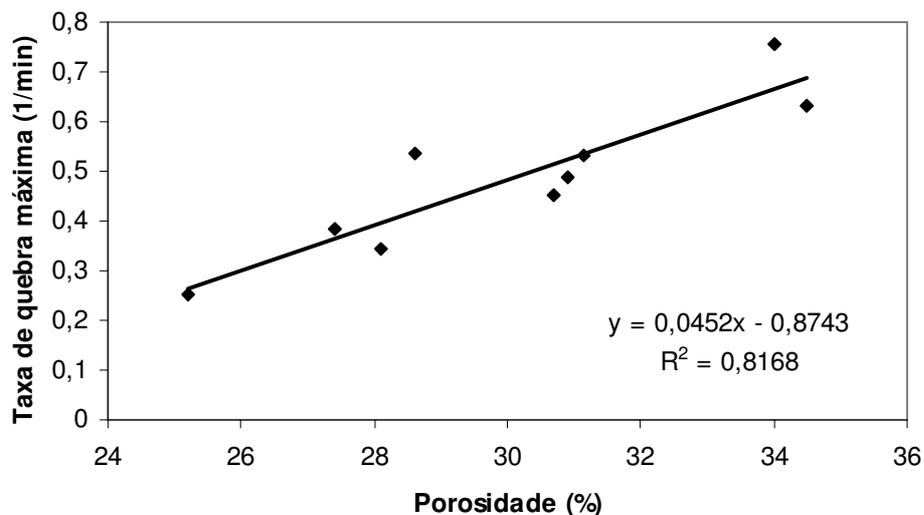


Figura 4.39. Relação entre a porosidade e a taxa máxima de quebra ( $s_{m\acute{a}x}$ ).

- Os valores de baixa resistência à fragmentação, alta moabilidade ( $W_i$  baixo) e altas taxas de quebras observadas para o clínquer I podem ser atribuídos à ausência de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em teores suficientes à formação da fase intersticial que fixa

os cristais de alita e belita, contribuindo para a resistência da estrutura como um todo.

- Não foram verificadas as relações propostas na literatura (Deniz, 2004) entre a moabilidade (Mob) dos ensaios para a determinação do índice de trabalho de Bond e os parâmetros de quebra ( $S_i$ ,  $a$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) dos ensaios para determinação das funções quebra e seleção.
- A Figura 4.40 apresenta a tendência ao aumento no valor do índice de trabalho de Bond ( $W_i$ ), para ensaios com  $A_m = 75 \mu\text{m}$ , com o aumento no valor do índice de abrasão de Bond ( $A_i$ ) verificada para as amostras analisadas. Essa relação indica que os materiais que se mostraram mais abrasivos também foram aqueles que mostraram mais difícil moabilidade, apresentando  $W_i$  mais elevados.

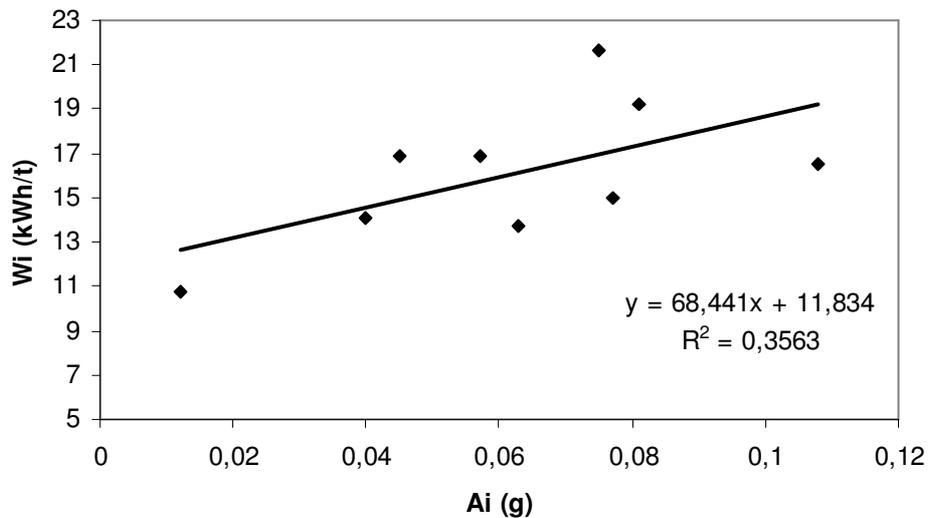


Figura 4.40. Relação entre os índices de abrasão ( $A_i$ ) e de trabalho ( $W_i$ ) de Bond.

## 5. Conclusões

O estudo das características das amostras de clínquer permitiu concluir que:

- De modo geral, os clínqueres analisados são de boa qualidade, apresentando teores de alita ( $C_3S$ ) satisfatórios. Contudo, os clínqueres A, B e C apresentaram qualidade moderada, devido aos teores relativamente baixos de  $C_3S$ .
- Os clínqueres analisados apresentaram a tendência ao aumento da porosidade com o aumento do teor de  $Al_2O_3$ , o que pode ser explicado pela contração do  $C_3A$  que ocorre durante o resfriamento da fase líquida.
- Para os clínqueres analisados foi verificada a tendência à diminuição da resistência à fratura mediana e da rigidez mediana (exceto para o clínquer I) com o aumento da porosidade. No primeiro caso, a diminuição da porosidade reduz a facilidade da propagação das trincas ao longo da partícula, enquanto no segundo caso, a redução da porosidade diminui a capacidade da partícula se deformar acomodando as tensões provenientes dos impactos durante o processo de cominuição.
- O ponto de inflexão observado nos resultados dos ensaios para a determinação da função quebra dependente da energia para algumas representam um aumento na resistência à fragmentação, o que acontece quando o tamanho da partícula submetida aos esforços de compressão se aproxima da distância média entre os poros presentes na partícula mais grosseira.
- Para os clínqueres analisados, não foram verificadas relações entre o consumo específico de energia ( $W_i$ ) e os teores de  $K_2O$ ,  $MgO$  e  $C_4AF$ . Também não foram verificadas relações entre a moabilidade e o módulo de sílica, nem com os teores de  $Al_2O_3$ , de  $Fe_2O_3$ , de alita ( $C_3S$ ), de belita ( $C_2S$ ) e de cal livre.
- Por outro lado, foi verificado efeito da porosidade, sugerindo a existência de poros com tamanhos grandes o suficiente para influenciar a moagem, e o teor de

alita sobre o índice de trabalho de Bond ( $W_i$ ), para a abertura de trabalho de 300  $\mu\text{m}$ , bem como dos teores de  $C_3A$  e  $C_4AF$  sobre índice de trabalho de Bond ( $W_i$ ), para a malha de trabalho de 75  $\mu\text{m}$ .

- Foi verificada a influência da relação entre silicatos e aluminatos ( $(C_3S + C_2S) / (C_3A + C_4AF)$ ) sobre o índice de trabalho de Bond ( $W_i$ ).
- Foi verificada uma forte relação entre a porosidade e a taxa de quebra máxima do ensaio de moagem descontínua para determinação das funções quebra e seleção. O que mais uma vez comprova a relevância da porosidade na moagem de partículas mais grosseiras, principalmente com tamanhos superiores a 1 mm.
- Os valores de baixa resistência à fragmentação, alta moabilidade ( $W_i$  baixo) e altas taxas de quebras observadas para o clínquer I podem ser atribuídos à ausência de  $Fe_2O_3$  em teores suficientes à formação da fase intersticial que fixa os cristais de alita e belita, contribuindo para a resistência da estrutura como um todo.
- O clínquer I, o mais distinto dos clínqueres, empregado na fabricação de cimento branco, se destacou apresentando a maior esfericidade, o que sugere um bom processo de formação evidenciado pelo tamanho médio dos cristais de alita e pela grande dimensão das zonas de belita. Contudo a sua alta porosidade, o elevado tamanho médio dos poros, o baixíssimo teor de  $Fe_2O_3$  e a fase intersticial cristalizada, composta apenas de  $C_3A$ , são responsáveis pelas baixas resistências à fragmentação e valores de  $W_i$ , pelas altas taxas de quebra e pelo baixo índice de abrasão observada. A rigidez, um pouco acima do esperado para essa amostra, provavelmente está associada à alta esfericidade.
- Para a maioria dos clínqueres analisados, foi verificado o aumento no valor do índice de trabalho de Bond ( $W_i$ ) com a diminuição do tamanho da partícula, representado pela redução da abertura de trabalho ( $A_m$ ).

## **6. Referências bibliográficas**

**ABCP – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. 1984.** Caracterização mineralógica por microscopia de luz transmitida, difratometria de raio X e análises termodiferencial e termogravimétrica. Relatório n° 1266. São Paulo.

**ABCP – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. 1994.** Microscopia de clínquer de cimento Portland. Método de ensaio. Rio de Janeiro.

**ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 1991.** NBR 5735: Cimento Portland de Alto forno.

**ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 1991.** NBR 5732: Cimento Portland Comum.

**ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 1991.** NBR 5737: Cimento Portland resistente aos Sulfatos.

**ASTM C – 150. 1999.** Standard Specification for Portland Cement. Annual Book of ASTM Standards, v. 04.01, Cement, Lime and Gypsum, American Society for Testing and Materials, West Conshohoven, PA.

**AUSTIN, L.G. 2002.** A treatment of impact breakage of particles. Powder Technology, v. 126, p. 85-90.

**AUSTIN, L.G.; CONCHA, F. 1993.** Diseño y simulacion de circuitos de molyenda y clasificación. CYTED, Curso, 392 p.

**AUSTIN, L.G.; KLIMPEL, R.R.; LUCKIE, P.T. 1984.** Process Engineering of Size Reduction, AIME – SME.

**AUSTIN, L.G.; SHOJI, K.; EVERELL, M.D. 1973.** An explanation of abnormal breakage of large particle sizes in laboratory mills. Powder Technology, v. 7, p. 3-8.

**AUSTIN, L.G.; SHOJI, K.; BELL, D. 1982.** Rate equations for non-linear breakage in mills due to material effects. *Powder Technology*, v. 31, p. 127-133.

**BENZER H.; ERGUN L.; LYNCH A. J.; ÖNER M.; GUNGLU A.; CELIK I. B. AND AYDOGAN N. 2001.** Modelling cement grinding circuits. *Minerals Engineering*, v. 14, p. 1469-1482.

**BERALDO, J. L. 1987.** Moagem de minérios em moinhos tubulares. Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 143 p.

**BERGSTROM, B.H. 1985.** Crushability and grindability, In: *SME Mineral Processing Handbook* (N.L. Weiss, Ed.), p. 30-65 to 30-68.

**BEVILACQUA, P.; FERRARA G. 1996.** Comminution of porous materials. *International Journal of Mineral Processing*, v. 44-45, p. 117-131.

**BOGUE, R.H. 1929.** Calculation of the Compounds in Portland Cement. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 1, p. 192-197.

**BOGUE, R.H. 1947.** The chemistry of Portland cement. New York: Reinhold Publishing, 572 p.

**BOND, F.C. 1952.** The third theory of comminution. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, v. 193, p. 484-494.

**BUTT, Y. M.; TIMASHEV, V. V. 1974.** The mechanism of clinker formation processes and the modification of its structure. In: *International Congress on the Chemistry of Cement*, Moscow.

**CARVALHO, E.A. 2003.** Modelagem do britador cônico a partir de estudos de quebra de partículas individuais e em leitos. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Rio de Janeiro.

**CELIK I. B.; ONER, O. 2006.** The influence of grinding mechanism on the liberation characteristics of clinker minerals. Cement and Concrete Research.

**CENTURIONE, S.L. 1993.** Influência das características das matérias primas no processo de sinterização do clínquer Portland. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências. São Paulo.

**CENTURIONE, S.L. 1999.** Mineralização do clínquer de cimento Portland e seus benefícios tecnológicos. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências. São Paulo.

**CHIEREGATI, A.C. 2001.** Novo Método de caracterização tecnológica para cominuição de minérios. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo. São Paulo.

**CULLITY, B.D. 1978.** Elements of X-ray diffraction. 2. ed. Addison Wesley Publishing Co., Inc., New York, 555p.

**DECKERS, M. 1972.** Zement-Kalk-Gips 25, 445.

**DENIZ, V. 2004.** Relationships between Bond grindability ( $G_{bg}$ ) and breakage parameters of grinding kinetic on limestone. Powder Technology, v. 139, p. 208-213.

**DENIZ, V. 2004.** The effect of mill speed on kinetic breakage parameters of clinker and limestone. Cement and Concrete Research, v. 34, p. 1365-1371.

**DIETER, G.E. 1961.** Metalurgia Mecânica. Editora Guanabara Koogan S.A. 2ª edição. Rio de Janeiro.

**DUDA, W. H. 1977.** Cement Data Book, Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin. p. 173-176.

**FRIGIONE, G.; ZENONE, F.; ESPOSITO, V. 1983.** The effect of chemical composition on Portland cement grindability, *Cement and Concrete Research*, v. 13, p. 483-392.

**GARCIA-MÁRQUEZ, J. M.; ANTÓN, N.; GAMBOA, R.; MARTINEZ, M. A.; VELASCO, F. 2003.** Automatic quantification of phases and mechanical characterization of materials base don Pórtland clinker modified with silica anda lumina additions. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 143-144, p. 286-289.

**GÁVEL, V.; OPOCZKY, L.; SAS, L. 2000.** A technológiai paraméterek és a klinker szövetszerkezete, valamint orölhetosége közötti összefüggések. *Építőanyag* v. 52, p. 34-39.

**GOBBO, L. A. 2003.** Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de Raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld. *Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo.*

**GÓES, M. A.; LUZ, A. B.; POSSA, M. V. 2004.** Amostragem. In: *Tratamento de Minérios* (LUZ, A. B.; POSSA, M. V.; ALMEIDA, S. A. L., Eds). 4ª edição, CTEM/MCT, p. 19-54.

**GOLDSMITH, W.; LYMAN, P.T. 1960.** The penetration of hard-steel spheres into plane metal surfaces. *J. Appl. Mech.*, v. 27, p. 717-724.

**GONÇALVES, J.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R.; TAVARES, L. M. 2007.** Comportamento da argamassa contendo areia de britagem. In: *VII Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. Recife. Anais do VII Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas*, v. 1, p. 1–13.

**GOUDA, R. G. 1979.** Effect of clinker composition on grindability. *Cement and Concrete Research*, v. 9, issue 2, p. 209-218.

**GRADY, D.E.; KIPP, M.E. 1987.** Dynamic rock fragmentation. In: *Fracture Mechanics of Rock*. London. B.K. Atkinson Academic Ed. Cap. 10, p. 429-475.

**HERBST, J.A.; FUERSTENAU, D.W. 1980.** Scale-up procedure for continuous grinding mill design using population balance models, *International Journal of Mineral Processing*, v.7, p. 1-31.

**HILLS, L.M. 1999.** Under the microscope - An introduction to clinker microscopy. Cement Americas.

**HOGG, R. 1999.** Breakage mechanisms and mill performance in ultrafine grinding. *Powder Technology*, v.105, p.135-140.

**HONG, H.; FU, Z. ; MIN, X. 2001.** Effect of Cooling Performance on the Mineralogical Character of Portland cement Clinker. *Cement and Concrete Research*, v. 31, p. 287-290.

**INOUE, T.; OKAYA, K. 1995.** Analysis of Grinding Actions of Ball Mills by Discrete Element Method. *Proceeding of XIX International Mineral Processing Congress. Comminution and Simulation and Control*, v. 1, chapter 34, p. 192-201.

**JANKOVIC, A.; VALERY, W.; DAVIS, E. 2004.** Cement grinding optimization, *Minerals Engineering*, v. 17, p. 1075-1081.

**KELLY, E.G.; SPOTTISWOOD, D.J. 1982.** Crushing and grinding. In.: *Introduction to Mineral Processing*. New York. John Wiley & Sons. Cap. 8, p. 127-165.

**KEMAL, Y.; CHO, H.; AUSTIN, L. G. 1999.** The modelling of dry grinding of quartz in tumbling media mills. *Powder Technology*, v. 105, p. 210-221.

**KIHARA, Y. 1973.** Estudo mineralógico de clínquer de cimento Portland. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências. São Paulo.

**KIHARA, Y. 1983.** Aptidão à clínquerização de farinhas de cimento: fator de controle de qualidade do cimento. São Paulo: ABCP (ET-48).

**KIHARA, Y. 1987.** Thallium cycles and thallium emissions in cement clinker burning. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, n. 3, p. 134-144.

**KIHARA, Y.; BATTAGIN, A. F.; ZAMPIERI, V. A. ; CENTURIONE, S. L. ; PECCHIO, M. 2003.** Microscopia do clínquer Portland e seus benefícios tecnológicos. Associação Brasileira de Cimento Portland, São Paulo.

**KIHARA, Y.; MARCIANO JR, E. 1995.** Qualidade e produtividade na Indústria de Cimento. Informativo ABESC, p. 14-20.

**KIHARA, Y.; UCHIKAWA, H. 1986.** A formação de C<sub>2</sub>S (shanonita) em clínqueres de cimento Portland. Cerâmica, v. 32, n. 200, p. 207-210. São Paulo.

**KING, R.P. 2001.** Modeling and simulation or mineral processing systems. Butterworth-Heinemann.

**LAWRENCE, C. D. 1998.** The Constitution and Specification chemistry of Portland Cement. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. New York: Chemical Publishing Co. 4th edition, p. 131 -193.

**LIMA, A.S. 2005.** Calibração da célula de carga de impacto e aplicação na investigação da fratura de materiais particulados. Projeto Final de Curso. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Rio de Janeiro.

**MAKI I.; TANIOKA T.; ITO S.; MAEDA K. AND FUKUDA K. 1993.** Texture and grindability of the dust component in Portland cement clinker. Cement and Concrete Research, v. 24, n. 3, p. 497–502.

**MAKI I.; TANIOKA T.; ITO S.; MAEDA K. AND FUKUDA K. 1992** Clinker grindability and textures of alite and belite. Cement and Concrete Research, v. 23, n. 5, p. 1078–1084.

**MARCIANO JR, E.; ZAMPIERI, V.A.; CENTURIONE, S.L. 1987.** Considerations about the quantitative study of the Portland cement clinker through reflected light microscopy. In: International Conference on Cement Microscopy, v. 9, p. 175-182.

**MARÍNGOLO, V. 2001.** Clínquer coprocessado: produto de tecnologia integrada para sustentabilidade e competitividade da indústria de cimento. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências. São Paulo.

**MASAKI K.; SUZUKI M.; MAKI I. 2002.** Burning and nodulization process of clinker in the rotary kiln as viewed from the fine textures of the constituent minerals. Cement and Concrete Research, v. 32, n. 7, p. 1039 – 1044.

**MIDDLEMISS, S.; KING, R.P. 1996.** Microscale fracture measurements with application to comminution. International Journal of Mineral Processing. v. 44-45, 43-58.

**MORREL, S. 2004.** An alternative energy-size reduction relationship to that proposed by Bond for the optimization of grinding circuits. International Journal of Mineral Processing, v. 74, p. 133-141.

**NAPIER-MUNN, T.J.; MORREL, S.; MORRISON, R.D.; KOJOVIC, T. 1996.** Mineral Comminution Circuits: Their Operation and Optimization. JKMRRC Monograph Series in Mining and Mineral Processing, n. 2.

**NEVES, P.B.; TAVARES, L.M. 2004a.** Racionalização do uso de energia na britagem com auxílio de simulação computacional. Tecnologia em Metalurgia e Materiais. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. São Paulo. v.1, n. 2, p. 53-58.

**ODIGURE, J.O. 1999.** Grindability of cement clinker from raw mix containing metallic particles. Cement and Concrete Research, v. 29, n. 3, p. 303-307.

**OPOCZKY, L. 1996.** Grinding technical questions of producing composite cement. International journal of mineral processing, v. 44-45, p. 395-404.

**OPOCZKY, L.; GAVEL, V. 2004.** Effect of certain trace elements on the grindability of cement clinkers in the connection with the use of wastes. *International Journal of Mineral Processing*, v. 74S, p. S129-S136.

**PEREIRA V.F.; VASQUES, C.M.; NEVES, P.B.; TAVARES, L.M. 2004.** Fragmentação de partículas de grande diâmetro por impacto. In.: XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Santa Catarina. v.1, , p. 33-40.

**POTAPOV, A.V.; CAMPBELL, C.S. 1994.** Computer simulation of impact-induced particle breakage. *Powder Technology*. v. 81, p. 207-216.

**PRASHER, C.L. 1987.** *Crushing and Grinding Process Handbook*. Chichester. John Wiley & Sons.

**RIETVELD, H. M. 1967.** Line profile of neutron powder diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, v. 22, p. 151-152.

**RIETVELD H. M. 1967.** A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, p. 65-71.

**ROWLAND, C.A.; KJOS, D.M. 1978.** Rod and ball mills, *Mineral Processing Plant Design* (Mular e Bapphu, Eds.), AIME, New York.

**ROWLAND, C.A., 1975.** The tools of power: How to evaluate grinding mill performance using Bond Work Index to measure grinding efficiency. *AIME Annual Meeting*. Tucson, Arizona.

**SAS, L. 1997.** Effects of coarse quartz and limestone grains on the properties of raw meal, clinker and cement. 10th ICCG, Gothenburg. 1i048-8 pp.

**SAS, L.; OPOCZKY, L. ; GÁVEL, V. 2000.** Knowing clinker microstructure – a possibility to influence grindability through technology. 22nd Intern. Conf. on Cement Microscopy (ICM), p. 215-225. Montreal, Quebec.

**SCHÖNERT, K.; 1988.** Fundamentals of particle breakage. Course notes, University of the Witwatersrand, Division of Continuing Engineering Education, Johannesburg, Section F6.

**SMITH, R.W.; LEE, K.H. 1968.** Transactions AIME., p. 91-99.

**TAVARES, L.M. 1997.** Microscale investigation of particle breakage applied to the study of thermal and mechanical predamage. Doctor of Philosophy thesis. University of Utah. Salt Lake City.

**TAVARES, L.M. 1998.** Energy absorbed in breakage of single particles in drop weight testing. Minerals Engineering. v. 12, n.1, p. 43-50.

**TAVARES, L.M., 1999.** Energy absorbed in breakage of single particles in drop weight testing. Minerals Engineering, v. 12, n. 1, p.43-50.

**TAVARES, L.M. 2004.** Optimum routes for particle breakage by impact. Powder Technology. v. 142, p. 81-91.

**TAVARES, L. M. 2007.** Breakage of particles: Quasi-Static. In: Agba D. Salman; Michael J. Houslow; Mojtaba Ghadiri. (Org.). Handbook of Powder Technology: Particle Breakage. Amsterdam: Elsevier B. V., v. 12, p. 1-83.

**TAVARES, L.M.; CERQUERA, M.C. 2006.** Statistical analysis of impact-fracture characteristics and microstructure of industrial Portland cement clinkers. Cement and Concrete Research, v. 36, p. 409-415.

**TAVARES, L.M.; KING, R.P. 1996.** Comminution Studies of Cement Clinker on the Ultrafast Load Cell, Utah Comminution Center, Relatório Interno, 16 p.

**TAVARES, L.M.; KING, R.P. 1998a.** Single-particle fracture under impact loading. International Journal of Mineral Processing, v. 54, p. 12-28.

**TAVARES, L.M.; KING, R.P. 1998b.** Estudo de Quebra de partículas na célula de carga ultra-rápida aplicados a cominuição industrial. XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v. 1, p. 115-134. São Paulo.

**TAVARES, L.M.; KING, R.P. 2002.** Modeling of particle fracture by repeated impacts using continuum damage mechanics. Powder Technology, v. 123, p. 138-146.

**TAVARES, L.M.; LIMA, A.S. 2006.** Célula de carga de impacto na caracterização de materiais para cominuição. Parte 1: calibração, Revista da Escola de Minas.

**TOKYAY, M. 1999.** Effect of chemical composition of clinker on grinding energy requirement. Cement and Concrete Research, v. 29, p. 531-535.

**TOUIL, D.; BELAADI, S.; FRANCES, C. 2006.** Energy efficiency of cement finish grinding in a dry batch ball mill. Cement and Concrete Research, v. 36, p. 416-421.

**VELEZ, K.; MAXMILIEN, S.; DAMIDOT, D.; FANTOZZI, G.; SORRENTINO, F. 2001.** Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of Portland cement clinker. Cement and Concrete Research, v. 31, p. 555-561.

**VERVOORN, P.M.M.; AUSTIN, L.G. 1990.** The analysis of repeated breakage events as an equivalent rate process. Powder Technology. v. 63, p. 141-147.

**VOTORANTIM CIMENTOS. 2000.** Programa de trainee 2000: Moagem de cru – Módulo teórico.

**YANG, D. C.; MEMPEL, G.; FUERSTENAU, D. W. 1967.** A laboratory mill for batch grinding experimentation. Transactions AIME, v. 128, p. 273-275.

[www.abcp.org.br](http://www.abcp.org.br)

[www.cimento.com.br](http://www.cimento.com.br)

[www.magotteaux.com](http://www.magotteaux.com)

## Anexo I – Difractogramas

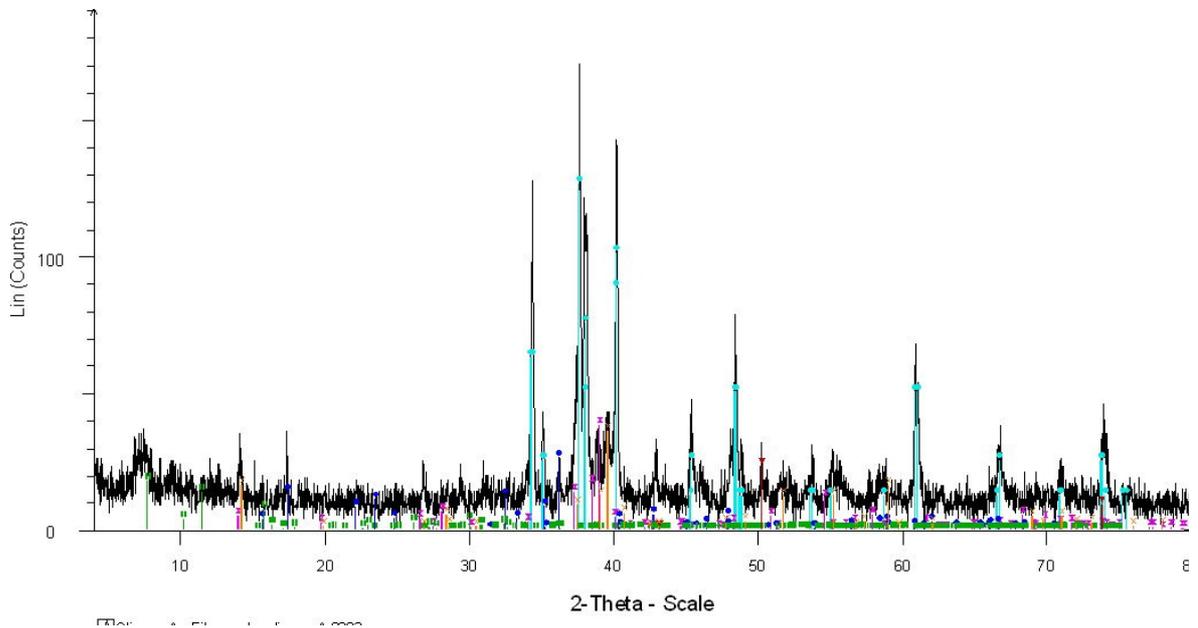


Figura 1. Difractograma de raios-X do Clínquer A.

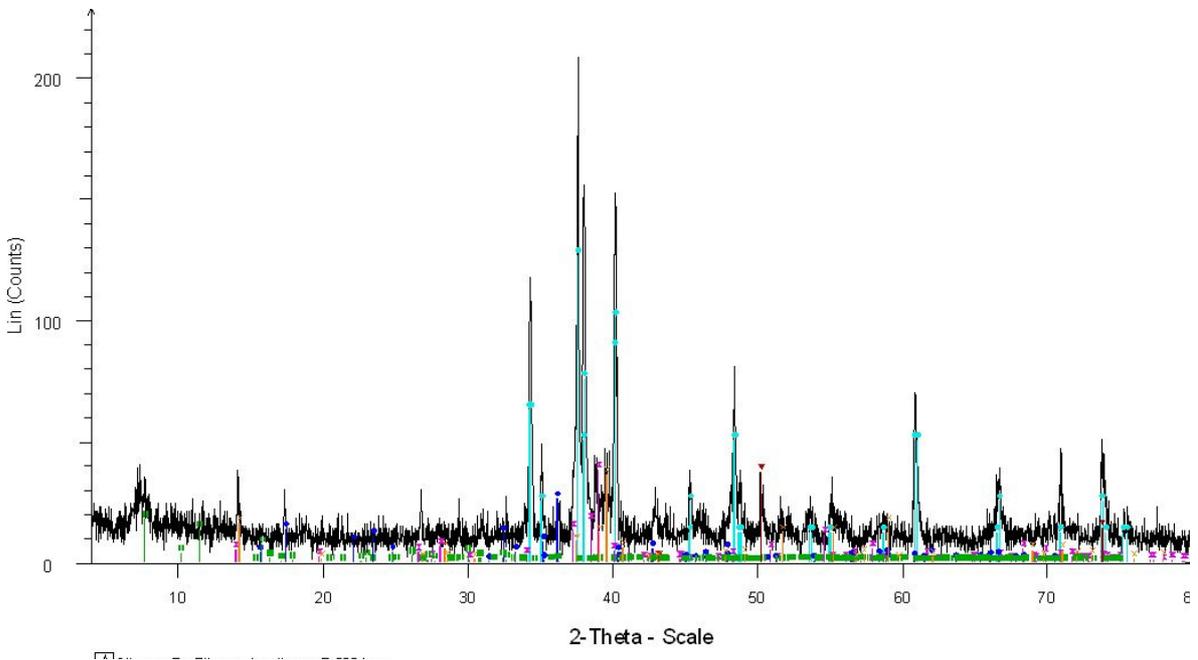


Figura 2. Difractograma de raios-X do Clínquer B.

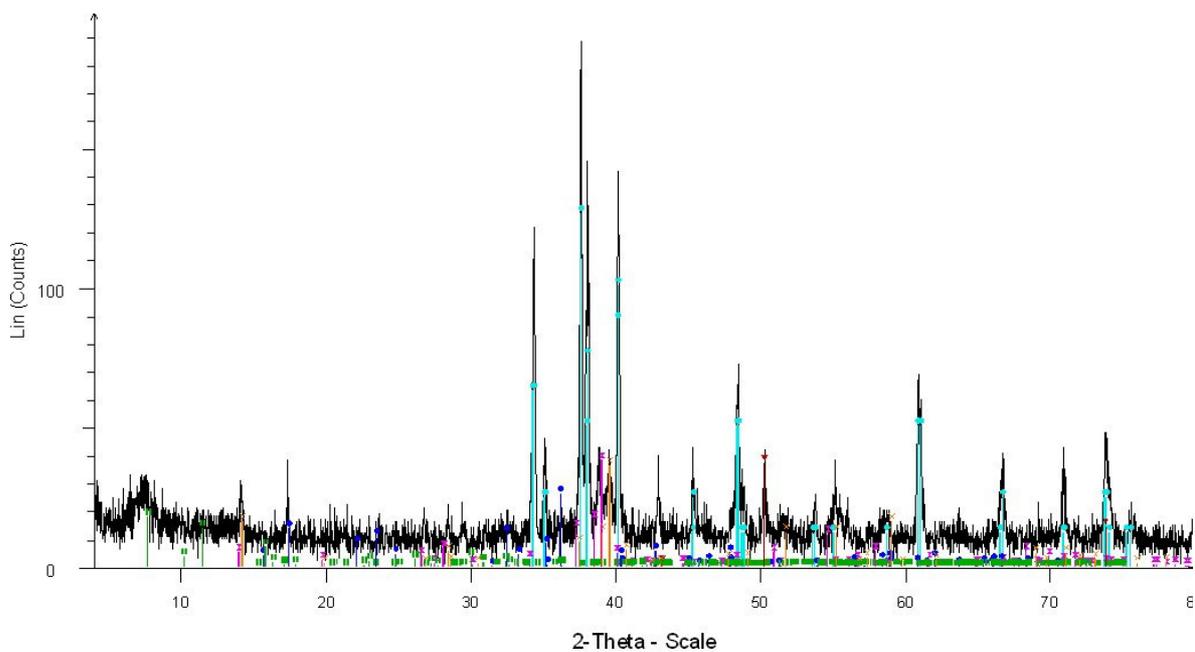


Figura 3. Difratoograma de raios-X do Clinquer C.

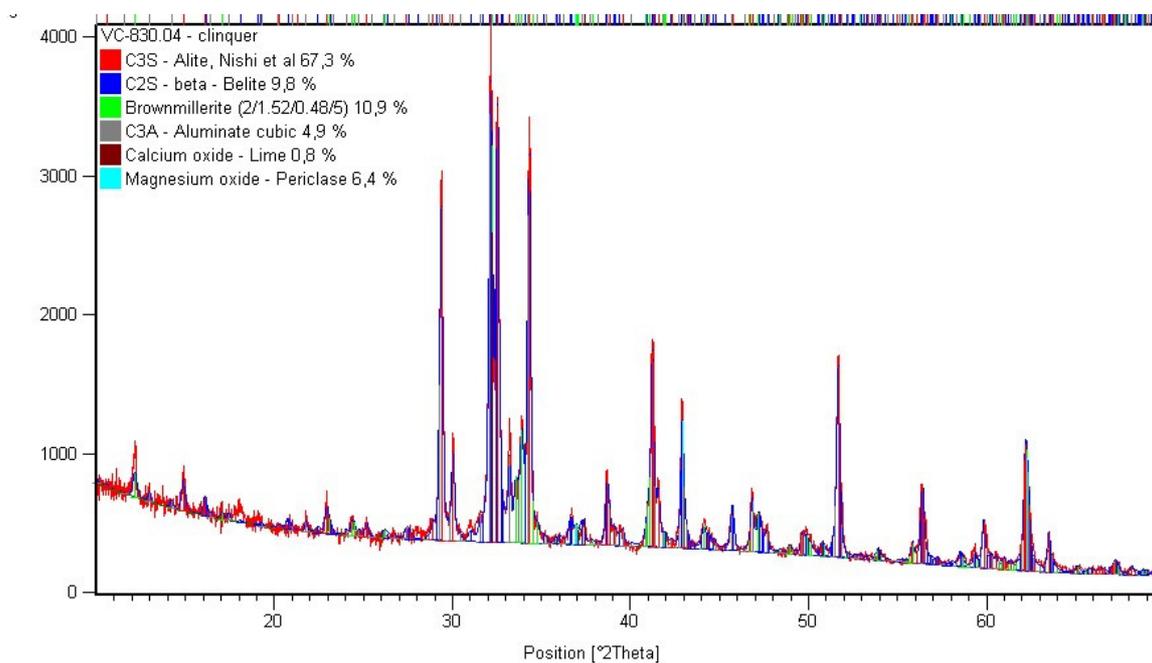


Figura 4. Difratoograma de raios-X do clínquer D.

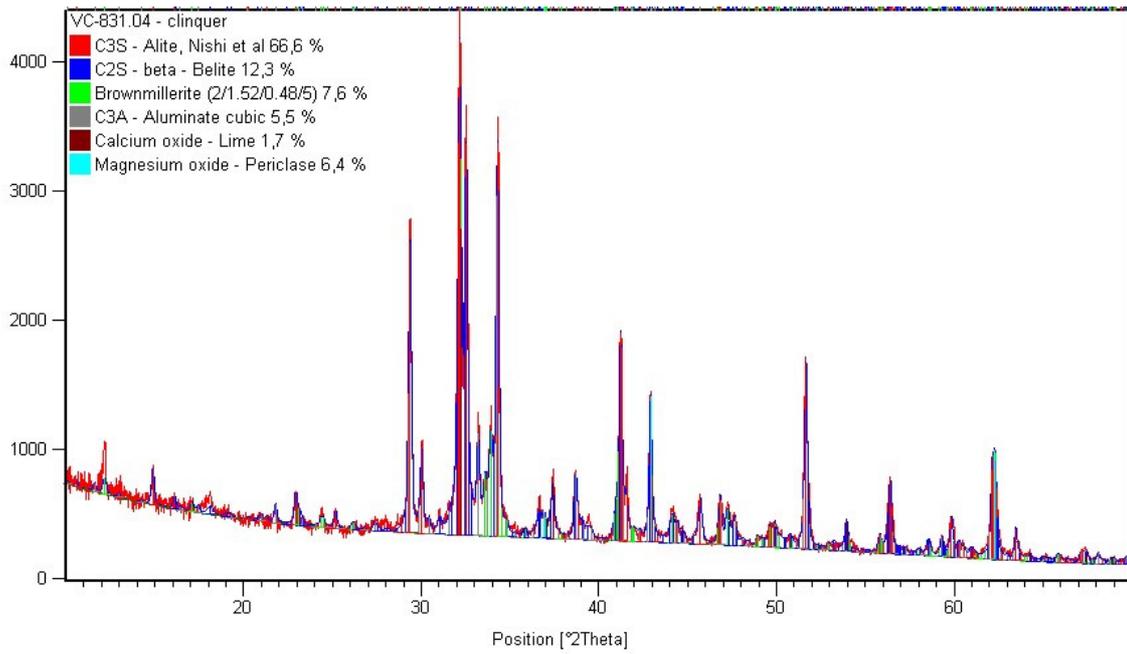


Figura 5. Difratoograma de raios-X do clínquer E

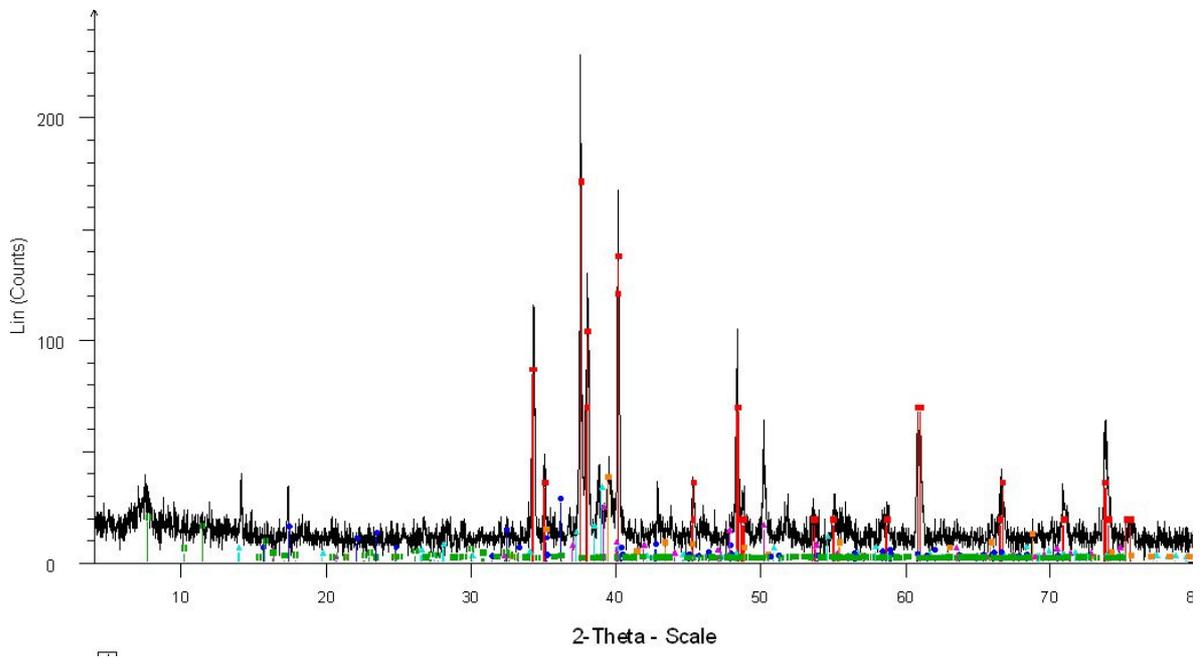


Figura 6. Difratoograma de raios-X do Clínquer F.

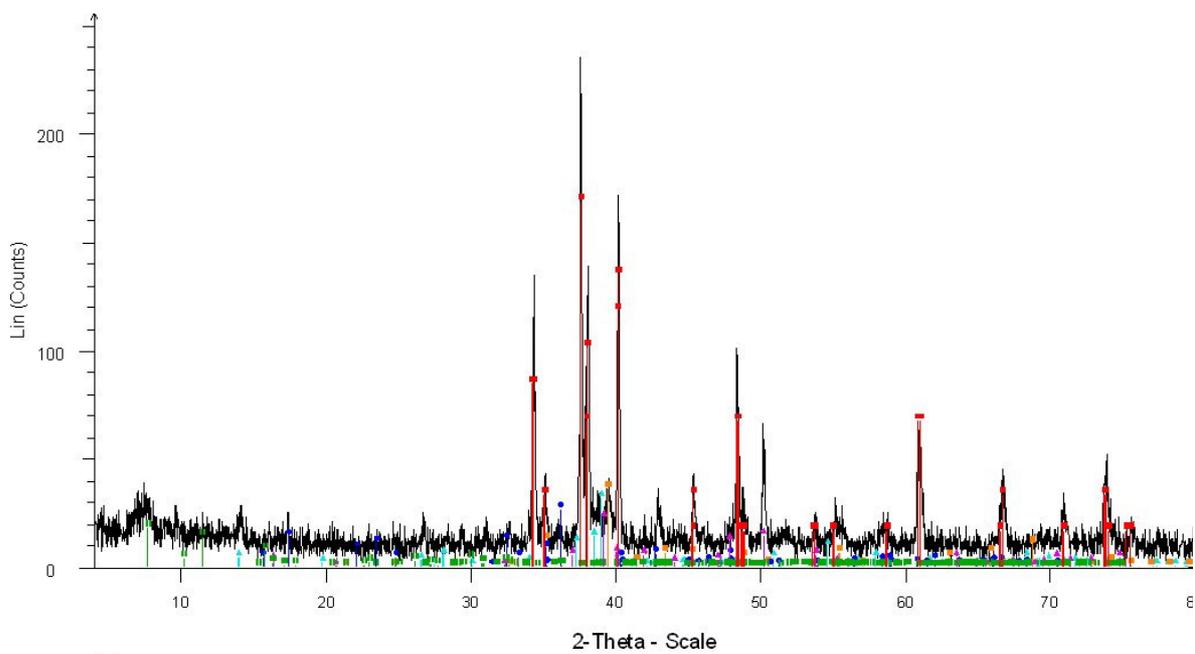


Figura 7. Difratoograma de raios-X do Clinquer G.

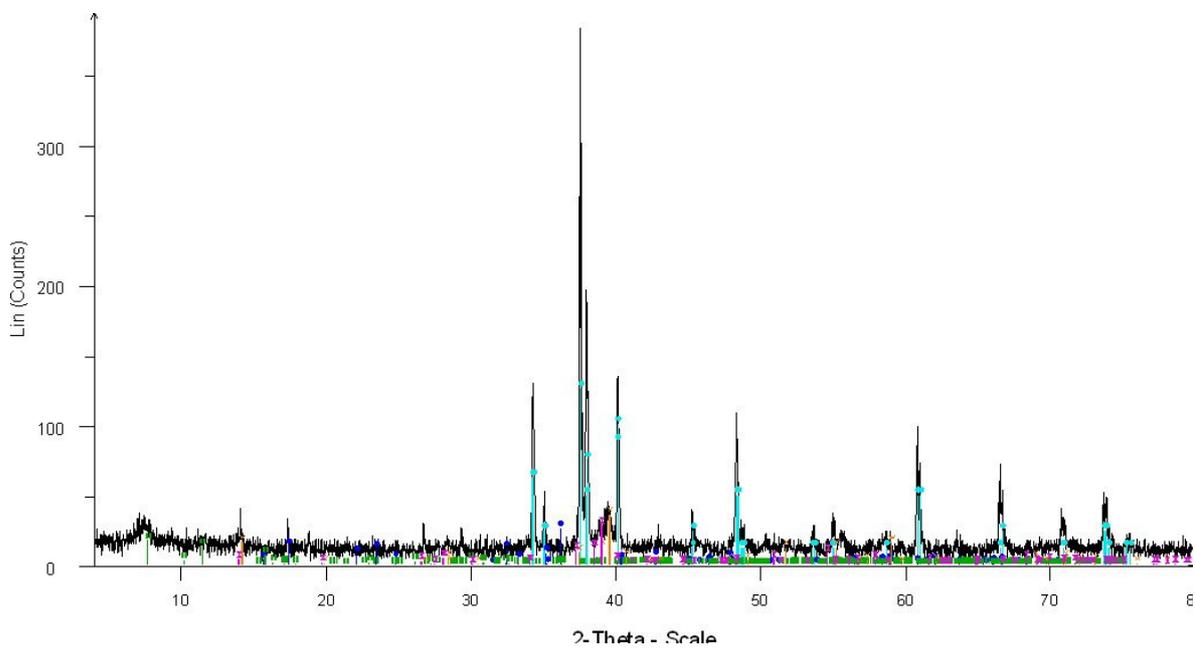


Figura 8. Difratoograma de raios-X do Clínquer H.