

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO QUÍMICO  
DURANTE A FORMAÇÃO DE ANÉIS DE  
CLÍNQUER EM FÁBRICA DE CIMENTO**

**JAILSON MATHIAS DE SOUZA**

**2009**

**JAILSON MATHIAS DE SOUZA**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO QUÍMICO DURANTE A  
FORMAÇÃO DE ANÉIS DE CLÍNQUER EM FÁBRICA DE CIMENTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de “Mestre”.

Orientadora  
Prof.<sup>a</sup> Zuy Maria Magriotis

LAVRAS  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2009

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da  
Biblioteca Central da UFLA**

Souza, Jailson Mathias de.

Estudo do comportamento químico durante a formação de anéis  
de clínquer em fábrica de cimento / Jailson Mathias de Souza. –  
Lavras : UFLA, 2009.

119 p. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2009.

Orientador: Zuy Maria Magriotis.

Bibliografia.

1. Fase líquida. 2. Anel. 3. Colagem. I. Universidade Federal de  
Lavras. II. Título.

CDD – 660.041

– 549.133

**JAILSON MATHIAS DE SOUZA**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO QUÍMICO DURANTE A  
FORMAÇÃO DE ANÉIS DE CLÍNQUER EM FÁBRICA DE CIMENTO**

Dissertação apresentada à universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 19 de fevereiro de 2009

Prof. Dr. José Guilherme Lembi Ferreira Alves UFLA

Prof. Dr. Teodorico de Castro Ramalho UFLA

Prof. Dr. Walclée de Carvalho Melo UFLA

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Zuy Maria Magriotis  
UFLA  
(Orientadora)

LAVRAS  
MINAS GERAIS – BRASIL

A minha esposa, Fernanda, pelo apoio e compreensão.

**OFEREÇO**

A minha filha, Isabela.

**DEDICO**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, pois, a Ele, toda honra, glória e louvor.

À Minha mãe que sempre me incentivou a estudar.

À Minha esposa que, nos momentos difíceis, sempre me apoiou.

À Camargo Corrêa Cimentos, na pessoa do Sr. Marco Aurélio Mairich Ferreira, que não mediu esforços para a realização deste trabalho dentro da Empresa.

À professora Dra. Zuy Maria Magriotis, pela paciência e compreensão.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste.

## SUMÁRIO

	<b>Página</b>
LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE SIGLAS.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	ix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1 Matérias - primas.....	5
2.2 Moagem de cru.....	10
2.3 Clínquerização.....	11
2.3.1 Silicato tricálcico – C <sub>3</sub> S.....	14
2.3.2 Silicato dicálcico – C <sub>2</sub> S.....	16
2.3.3 Aluminato tricálcico – C <sub>3</sub> A.....	19
2.3.4 Ferro aluminato tetracálcico – C <sub>4</sub> AF.....	21
2.3.5 Forno de clínquerização.....	22
2.3.6 Reações termoquímicas dos combustíveis.....	33
2.3.7 Perdas de calor.....	35
2.3.8 Influência da composição química do cru sobre a queima.....	36
2.3.9 Viscosidade e tensão superficial da fase líquida.....	41
2.3.10 Solução sólida.....	44
2.3.11 Formação de colagens e anéis.....	45
2.3.11.1 Colagens no pré-aquecedor (torre).....	45
2.3.11.2 Formação de colagem na zona de queima.....	46
2.3.11.3 Formação de anéis.....	49
2.4 Resfriador.....	55

2.5 Moagem de cimento.....	56
2.5.1 Tipos de aditivos no cimento.....	57
2.5.2 Tipos de cimento.....	60
2.6 Ensacamento.....	62
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	63
3.1 Obtenções das amostras.....	63
3.1.1 Amostras de clínquer.....	63
3.1.2 Amostras de colagens do anel.....	65
3.1.3 Amostras de combustível.....	65
3.2 Análises químicas.....	66
3.2.1 Fluorescência de raios – X (FRX).....	66
3.2.2 Difração de raios – X (DRX).....	66
3.2.3 Determinação de CaO livre.....	67
3.2.4 Determinação de flúor.....	67
3.2.5 Determinação de poder calorífico do combustível.....	67
3.2.6 Determinação de SiO <sub>2</sub> .....	67
3.2.7 Análise química por complexometria.....	68
3.2.8 Determinação de metais pesados (ICP).....	68
3.2.9 Determinação de Na <sub>2</sub> O e K <sub>2</sub> O.....	68
3.2.10 Determinação de SO <sub>3</sub> .....	68
3.2.11 Microscopia do clínquer.....	69
3.3 Análise estatística.....	69
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
4.1 Análise do clínquer.....	70
4.1.1 MgO.....	74
4.1.2 % Flúor.....	74
4.1.3 % de fase líquida.....	74
4.1.4 MS.....	75



4.1.5 MA.....	75
4.1.6 AW.....	76
4.1.7 BF .....	77
4.2 Análise da amostra do anel .....	77
4.3 Difração de raios – X (DRX).....	79
4.4 Microscopia de clínquer.....	81
4.5 Análise do combustível.....	86
4.6 Análise do perfil de temperatura do casco pelo Scanner .....	88
4.6.1 Formação de ligeira colagem no forno entre os dias 03 e 13/09/07.....	89
4.6.2 Queda de colagens do forno no período compreendido entre os dias 28/09 a 11/10/07 .....	93
4.6.3 Colagem formada no período compreendido entre 22 e 26/10/07 com posterior queda de colagem no entre os dias 26/10/07e 30/10/07.....	96
4.6.4 Colagem formada no forno no período compreendido entre os dias 25/01/08 e 30/01/08 com posterior queda de colagem no dia 31/01/08 .....	100
4.7 Espectroscopia de Plasma Induzido (ICP).....	103
5 CONCLUSÕES .....	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	108
ANEXOS.....	114

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
FIGURA 1 Processo de fabricação do cimento .....	4
FIGURA 2 Fábrica de cimento CAUÊ em visão noturna.....	5
FIGURA 3 Distribuição comparativa de alguns metais de transição nos principais minerais do clínquer .....	10
FIGURA 4 Os 14 retículos bravais básicos .....	13
FIGURA 5 Polimorfos do C <sub>3</sub> S e temperatura de transição.....	14
FIGURA 6 Estrutura cristalina do polimorfo romboédrico de alita .....	15
FIGURA 7 Polimorfos do C <sub>2</sub> S e temperatura de transição.....	16
FIGURA 8 Estrutura cristalina de polimorfos de belita .....	17
FIGURA 9 Diagrama de fases do sistema CaO-SiO <sub>2</sub> do clínquer .....	18
FIGURA 10 Diagrama de fase do sistema CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> do clínquer.....	20
FIGURA 11 Esquema do interior de um queimador, com dutos de injeção de combustível e entrada de ar .....	23
FIGURA 12 Circuito de gases e de material no sistema de calcinação .....	25
FIGURA 13 Evolução da temperatura dos gases e do material no interior do forno .....	27
FIGURA 14 Temperaturas na seção transversal da zona de queima.....	29
FIGURA 15 Reações ao longo do forno.....	31
FIGURA 16 Viscosidade do líquido contra relação catiônica carga/raio e contra a energia de ligação entre o cátion e o oxigênio.....	43
FIGURA 17 Sentido do fluxo de calor .....	47
FIGURA 18 Forno sem formação de anel .....	51
FIGURA 19 Forno com colagem normal da zona de queima.....	52
FIGURA 20 Forno com formação de anel.....	53
FIGURA 21 Forno com formação de anel.....	53
FIGURA 22 Resfriador tipo grelha, modelo barras transversais .....	56

FIGURA 23 Difratoograma da amostra de clínquer.....	79
FIGURA 24 Difratoograma da amostra do anel.....	80
FIGURA 25 Fotomicrografia do perfil dos cristais de alita da amostra de clínquer coletada no dia 27/02/07 .....	81
FIGURA 26 Fotomicrografia do perfil dos cristais de belita da amostra de clínquer coletada no dia 27/02/07 .....	82
FIGURA 27 Fotomicrografia do perfil da fase intersticial ( $C_3A$ e $C_4AF$ ) da amostra de clínquer coletada no dia 27/02/07.....	82
FIGURA 28 Fotomicrografia do perfil dos cristais de alita da amostra de clínquer coletada no dia 12/03/07 .....	84
FIGURA 29 Fotomicrografia do perfil dos cristais de belita da amostra de clínquer coletada no dia 12/03/07 .....	84
FIGURA 30 Fotomicrografia do perfil da fase intersticial ( $C_3A$ e $C_4AF$ ) da amostra de clínquer coletada no dia 12/03/07.....	85
FIGURA 31 Escala de temperatura do scanner .....	89
FIGURA 32 Perfil de temperatura do casco do forno entre os dias 03 e 13/09/07 .....	90
FIGURA 33 Tendência de MgO, MS e MA do clínquer entre os dias 3 e 13/09/07.....	92
FIGURA 34 Perfil de temperatura do casco do forno entre os dias 28/09 e 11/10/07.....	93
FIGURA 35 Tendência do MgO, MA e MS do clínquer.....	95
FIGURA 36 Perfil de temperatura do casco do forno entre os dias 22 e 26/10/07 .....	96
FIGURA 37 Perfil de temperatura do casco do forno entre os dias 26 e 29/10/07 .....	98
FIGURA 38 Tendência dos teores de MgO, MA e MS do clínquer.....	99

FIGURA 39 Perfil de temperatura do casco do forno do dia 25/01 a 01/02/08 .....	100
FIGURA 40 Tendência de MgO, MS e MA do clínquer.....	101
FIGURA 41 Resíduo retido na #170 do combustível no período de 24/01 a 01/02/08.....	102

## LISTA DE TABELAS

	<b>Página</b>
TABELA 1 Principais reações ao longo do processo de clínquerização .....	30
TABELA 2 Termoquímica do processo de clínquerização .....	32
TABELA 3 Composição dos principais tipos de cimento .....	61
TABELA 4 Amostras coletadas antes da parada por formação por anel.....	63
TABELA 5 Amostras coletadas depois da partida do forno sem anel.....	64
TABELA 6 Análise química, % fase líquida, Módulo de Sílica (MS), Módulo de Alumina (MA), Fator de colagem (AW) e Fator de Queima (BF) das amostras coletadas antes da parada do forno por formação de anel. ....	71
TABELA 7 Análise química, % fase líquida, Módulo de Sílica (MS), Módulo de Alumina (MA), Fator de colagem (AW) e Fator de Queima (BF) das amostras coletadas depois da partida do forno sem a formação de anel. ....	72
TABELA 8 Médias diárias do teor de MgO, % flúor, % fase líquida, Módulo de Sílica (MS), Módulo de Alumina (MA), Fator de colagem (AW) e Fator de queima (BF) antes da parada do forno por formação de anel .....	73
TABELA 9 Médias diárias do teor de MgO, % flúor, % fase líquida, Módulo de Sílica (MS), Módulo de Alumina (MA), Fator de colagem (AW) e Fator de queima (BF) depois da partida do forno sem formação por anel.....	73
TABELA 10 Análise Química por via úmida de amostras do anel e clínquer do dia 28/02/07.....	78

TABELA 11 Análise de PCI e % de cinzas do mix combustível moído antes da parada por formação de anel e depois da partida sem a formação de anel. ....	86
TABELA 12 Análise do resíduo retido na #170 do mix combustível moído antes da parada por formação de anel e depois da partida sem a formação de anel. ....	87
TABELA 13 Análise de metais pesados do clínquer de fábrica de Ijaci-MG .	103

## LISTA DE SIGLAS

FSC = Fator de saturação do CaO

MS = módulo de sílica

MA = módulo de alumina

$C_3S = (CaO)_3.SiO_2$

$C_2S = (CaO)_2.SiO_2$

$C_3A = (CaO)_3.Al_2O_3$

$C_4AF = (CaO)_4.Al_2O_3.Fe_2O_3$

PCI = Poder calorífico inferior

AW = Fator de aptidão de formação de colagens

BF = Fator de queima

## RESUMO

SOUZA, Jailson Mathias de. **Estudo do comportamento químico durante a formação de anéis de clínquer em fábrica de cimento**. 2009. 119 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras\*.

A formação de colagens espessas na zona de queima de fornos de clínquer em fábricas de cimento, denominados de anéis de clínquer, é um fenômeno que gera transtornos ambientais e econômicos. Para remoção do anel de clínquer resfria-se o forno durante 24 horas e retira-se com máquina rompedora. Este processo, além de perigoso, gera gastos financeiros elevados, uma vez que o forno deixa de produzir por cerca de cinco dias e, após a remoção, é necessário fazer um aquecimento do forno com óleo combustível que tem elevado custo. As causas de formação de anéis são divididas em aspectos químicos e aspectos operacionais, sendo que dentro desses dois grupos existem diversas causas possíveis. Este trabalho tem como foco principal a formação de anéis devido ao aspecto químico. Assim, este trabalho teve como objetivos estudar a formação de anéis de clínquer e propor melhorias no processo de clinquerização, a fim de minimizar e/ou eliminar a formação desses anéis, de forma a obter-se um processo com maior estabilidade operacional, maior sustentabilidade, economia de combustíveis fósseis e ganhos na redução de emissão de CO<sub>2</sub>, grande agravador do efeito estufa. Estudou-se o comportamento químico durante a formação de anéis de clínquer na fábrica de cimento Camargo Corrêa Cimentos, na cidade de Ijaci-MG, na parada do forno entre os dias 02/03/07 e 10/03/07. Foram coletadas amostras de clínquer quatro dias antes da parada por formação de anel e quatro dias depois da partida do forno sem a formação de anel, que foram submetidas a análise de microscopia óptica de luz refletida, análise química por fluorescência de raios-x (FRX) com cálculos de fator de aptidão para formação de colagens (AW), fator de queima (BF), percentual de fase líquida, módulo de sílica (MS) e módulo de alumina (MA). Foram coletadas também amostras de colagens do anel que foram submetidas a análise química por via úmida e difração de (DRX). Foram coletadas, ainda, amostras de combustível que foram submetidas a análises de poder calorífico inferior (PCI), teor de cinzas e granulometria na peneira 170 mesh. Os resultados obtidos permitiram verificar que, no que diz respeito ao aspecto químico, a formação de anel está relacionada à baixa viscosidade da fase líquida do clínquer em formação que, por sua vez, está ligada à relação entre o

---

\* Orientador: Zuy Maria Magriotis - UFLA



óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e o óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), mais conhecida como MA, cujos valores ideais seriam aqueles superiores a 1,80. Os valores encontrados de AW, BF e percentual de fase líquida, citadas na literatura, não se mostraram eficientes como parâmetros para a não formação de anel. A DRX e a análise química por via úmida da colagem do anel mostraram que o anel formado é de clínquer e não de sulfato. Por meio da análise de microscopia foi possível verificar que o forno operou em ambiente oxidante. A análise das amostras de combustíveis sugerem que se opere com um combustível com granulometria inferior a 2,5%.

## ABSTRACT

SOUZA, Jailson Mathias de. **Study of the chemical behavior during the ring formation of clinker in cement plant.** 2009. 119 p. Dissertation (Master in Agrochemistry) Federal University of Lavras, Lavras \*

The formation of thick collages in firing zone furnace of clinker in cement plants, called clinker ring, is a phenomenon that creates economical and environmental disorders. To remove the clinker ring it is necessary to cool up the oven for 24 hours cutting it with a breaking machine. This process is dangerous and highly cost-consuming, since the furnace fails when producing for about five days and, after removal, it is necessary to heat the furnace with expensive fuel oil. The causes of formation of rings are divided into chemical and operational aspects, and there are several possible causes within these two groups. This work is focused on the formation of rings due to the chemical appearance. So, this work aimed to study the formation of clinker rings and propose improvements in order to minimize and / or eliminate the formation of these rings, to obtain a process with improved operational stability, greater sustainability, economy of fossil fuels and gains in reducing CO<sub>2</sub> emissions, the main responsible of the greenhouse effect. The chemical behavior during the formation of clinker rings in the cement factory Camargo Correa Cements, in the Ijaci-MG city during the furnace stop from February 3<sup>rd</sup> to February 10<sup>th</sup> 2007, has been studied. Clinker samples were collected four days before stopping furnace due to the ring formation, and four days after starting the furnace without the ring formation, which were subjected to analysis of the reflected light optical microscopy, chemical analysis by x-ray fluorescence (XRF) with calculations of the fitness factor for collage formation (AW), burning factor (BF), percentage of liquid phase, silica module (MS) and alumina module (MA). Collages ring samples are also been collected. These samples were submitted to wet chemical analysis and x-ray diffraction (XRD). In addition, fuel samples were collected and submitted to analysis of lower calorific value (LCV), ash content and particle size in 170-mesh sieve. The results showed that, with regard to the chemical aspect, the ring formation is related to the low viscosity of the liquid phase of clinker during formation which, in turn, is linked to the relationship between the aluminum oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and iron oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), also known as MA, whose ideal values were those exceeding 1.80. The values found in AW, BF and percentage of liquid phase, described in the literature, were not

---

\* Major Professor: Zuy Maria Magriotis - UFLA

found as efficient parameters for the non-formation of ring. The XRD and wet chemical analysis of the ring showed that the ring formed is a clinker one and not sulfate. Through the analysis of microscopy it was possible to verify that the furnace was operating in an oxidizing environment. The analysis of fuel samples suggest that operates with a fuel with a less than 2.5%.

## 1 INTRODUÇÃO

O cimento é um material de grande importância para o ser humano, uma vez que ele está presente em grande parte das atividades humanas. Seria impossível viver sem este produto que faz parte do cotidiano da nossa vida. Casas, pontes, viadutos, estradas, estádios, pré-moldados, caixas d'água, telhas, barragens são apenas alguns exemplos da utilização do cimento. O processo de fabricação de cimento é longo e complexo, envolvendo processos físicos e químicos. As principais matérias-primas são os óxidos de cálcio, de silício, de alumínio e de ferro que são os elementos mais abundantes na crosta terrestre. Como componentes menores há os óxidos de magnésio, de sódio e de potássio além do trióxido de enxofre. Utiliza-se, ainda, o gesso, que é o principal responsável pelo retardo do endurecimento após a adição de água. Também são utilizados combustíveis como óleo, coque de petróleo, carvão vegetal, carvão mineral, dentre outros. O processo de fabricação de cimento envolve seis etapas básicas que são mineração, moagem de cru, clínquerização, moagem de cimento, ensacamento e expedição. A mineração é responsável pela detonação de material carbonático que, em grande parte das fábricas de cimento, utiliza-se do calcário pela sua abundância na crosta terrestre. Este calcário é a fonte de óxido de cálcio. Juntamente com este calcário utilizam-se argilas e areias como fonte de óxido de silício. Todas estas matérias primas, depois de dosadas estequiometricamente e moídas a uma granulometria desejável, são levadas a um forno rotatório onde os óxidos principais dão origem ao clínquer, cuja composição é, basicamente, silicato tricálcico  $(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$ , silicato bicálcico  $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$ , aluminato tricálcico  $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3$  e ferro aluminato tetracálcico  $(\text{CaO})_4\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Estes quatro componentes são denominados de componentes mineralógicos ou hidráulicos do clínquer, pois são eles os responsáveis pela

resistência do cimento, uns a curto e outros a longo prazo. O clínquer produzido é então levado a um moinho de cimento onde se une a outros aditivos como calcário, gesso, escória, pozolana em proporções apropriadas de acordo com o tipo de cimento, ensacado e expedido.

Devido à complexidade do processo de produção, as indústrias de cimento investem em tecnologias de alto custo para que o processo de fabricação seja o mais eficiente possível a fim de ser uma empresa competitiva no grande mercado cimenteiro. Grandes são os problemas enfrentados pelas indústrias de cimento para manter o processo funcionando de forma estável. Dentre estes problemas o que merece um destaque especial é a formação de anéis no interior do forno, que é um fenômeno de formação de uma colagem espessa impedindo seu funcionamento. Quando ocorre a formação de anel em um forno de clínquer é necessário pará-lo e resfriá-lo por cerca de vinte quatro horas e, dependendo do tamanho do forno, entrar com máquina para remoção do mesmo. Desde a parada do forno até a retomada da produção normal são gastos cinco dias e os prejuízos gerados com a formação de anel são os custos com a remoção, falta do produto, retomada de produção, risco de acidentes materiais e pessoais, dentre outros.

Assim, este trabalho teve por objetivo analisar os aspectos químicos da formação de anéis na fábrica de cimento em Ijaci-MG e propor soluções que possam amenizar e/ou eliminar a formação desses anéis de clínquer.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

O cimento pode ser definido como um pó fino, com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob a ação de água. Na forma de concreto, torna-se uma pedra artificial que pode ganhar formas e volumes, de acordo com as necessidades de cada obra. Graças a essas características, o concreto é o segundo material mais consumido pela humanidade, superado apenas pela água (Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP, 2003). Na prática, cimento é um pó acinzentado que endurece depois de uma hora após adição de água.

Supõe-se que o homem primitivo, da idade da pedra, já conhecia uma forma de material com propriedades aglomerantes. Ao acenderem fogueiras junto às pedras de calcário e gesso, parte das pedras descarbonatava com a ação do fogo, formando um pó que, hidratado pelo sereno da noite, convertia-se novamente em pedra. Posteriormente, os gregos e os romanos passaram a usar um material proveniente da queima de um gesso impuro, composto de calcário calcinado e cinzas vulcânicas. Esse cimento era misturado com areia e cacos de telhas, formando uma argamassa de notável dureza, que os romanos executavam com o cuidado de adensar energicamente, resultando em construções que resistem até os dias de hoje. Por volta de 1756, os ingleses incumbiram o engenheiro John Smeaton de obter um cimento que resistisse à água do mar. Ele desenvolveu um cimento já próximo do que mais tarde, viria a ser o Cimento Portland, só que calcinado ainda em temperaturas relativamente baixas. Coube, entretanto, a um pedreiro de nome Joseph Aspadin patentear a descoberta, batizando seu produto de Cimento Portland, pela semelhança com a cor da ilha de Portland, ao sul da Inglaterra. A patente foi concedida pelo Rei George IV em 1824. Por volta de 1828, uma fábrica de cimento em Wakefield começou a

produzir e comercializar, regularmente, o Cimento Portland. O forno de Cimento Portland utilizado por Aspadin entre o ano de 1847 e 1850 é o mais antigo existente no mundo até hoje, conservado pelos ingleses como marco histórico (Cimento Planalto, 2007).

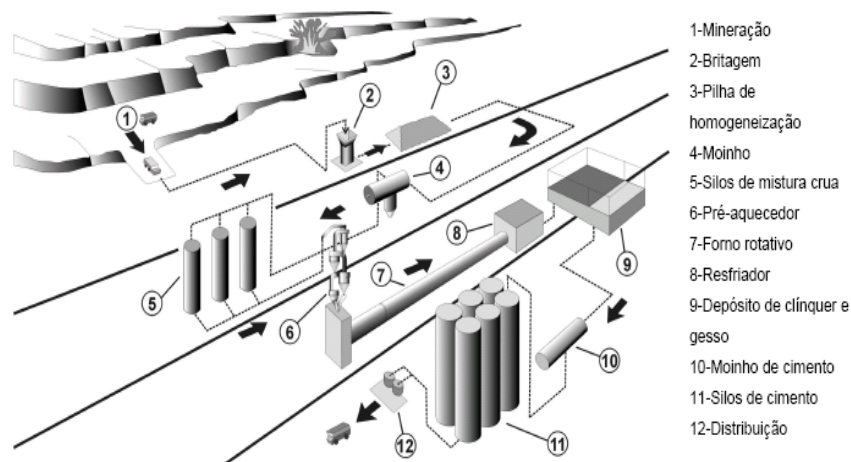


FIGURA 1 Processo de fabricação do cimento (Gobbo, 2003).

Hoje o processo de fabricação de cimento é um processo longo e complexo como é mostrado na Figura 1. A fábrica de cimento da Camargo Corrêa Cimentos instalada na cidade de Ijaci é a fábrica mais moderna da América Latina utilizando alta tecnologia para fabricação do cimento. Na Figura 2 é mostrada a fábrica de cimento CAUÊ em visão noturna.



FIGURA 2 Fábrica de cimento CAUÊ em visão noturna.

## 2.1 Matérias - primas

O cimento Portland é formado pela combinação dos óxidos de cálcio, (CaO), de silício ( $\text{SiO}_2$ ), de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Companhia de Cimento Itambé, 2004). Cálcio, silício, alumínio e ferro são os elementos mais abundantes na crosta terrestre, além do oxigênio, aparecendo na composição de muitos minerais. Há três possibilidades de se produzir uma mistura crua que contenha estes quatro elementos numa proporção adequada.

**1 - Pedra de cimento natural:** os quatro elementos existem em proporções corretas na rocha natural. Este é o caso ideal, porém extremamente raro.

**2 - Mistura em proporção adequada dos quatro componentes:** a homogeneização e queima dos componentes puros consomem muita energia.

**3 - Mistura de diferentes componentes de mesclas cruas:** existe uma variedade de pedras calcária e de argilas. Estas rochas, que contém carbonatos de cálcio e silicatos, são misturadas na proporção correta. O conteúdo de alumínio e ferro é obtido mediante a adição de minerais ricos em alumínio e



ferro. Esta é a forma mais comum de se produzir uma mistura crua de cimento (Duda, 1985).

Os principais componentes do cimento Portland são o silicato tricálcico ( $C_3S$ ) e o silicato dicálcico ( $C_2S$ ). São eles que conferem ao cimento as propriedades hidráulicas e resistência mecânica. O  $C_3S$  e o  $C_2S$  são constituídos por diferentes combinações com o óxido de cálcio ( $CaO$ ) e óxido de silício ( $SiO_2$ ):

silicato tricálcico (alita) =  $C_3S = Ca_3SiO_5$

silicato dicálcico (belita) =  $C_2S = Ca_2SiO_4$

Têm-se ainda como componentes da fase líquida do clínquer:

aluminato tricálcico =  $C_3A = Ca_3Al_2O_6$

ferro aluminato tetracálcico =  $C_4AF = Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$

Desta forma, na fabricação do cimento Portland necessita-se de matérias primas com elevado teor de cálcio e sílica, e em menores proporções, de ferro e de alumínio (Basílio, 1979).

Pela abundância na natureza, são utilizados principalmente o calcário e a argila.

O calcário é a matéria prima básica e contribui com 85 a 90% na fabricação do cimento e é constituído basicamente de ( $CaCO_3$ ) e, dependendo de sua origem geológica, podem conter várias impurezas como magnésio, silício, alumínio e ferro. (Companhia de Cimento Itambé, 2004 p. 4).

O calcário com valor excessivo de óxido de magnésio não é recomendável para a produção de cimento, pois parte do óxido de magnésio não sofre transformações durante o processo de fabricação e causa expansão do cimento quando entra em contato com a água formando  $Mg(OH)_2$ . As outras impurezas não influenciam no processo, pelo fato de fazerem parte das substâncias essenciais à produção do cimento. Quimicamente, o calcário por si só não possui elementos suficientes para se fazer uma mistura de composição

adequada chamada de farinha. Por isso, juntamente com o calcário, adiciona-se matérias primas que sejam fontes de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Por exemplo, a adição de argila ou bauxita contribui com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , areia ou argila silicosa, contribui com  $\text{SiO}_2$  e minério de ferro, contribui com o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Conforme a região em que a fábrica está instalada pode-se encontrar, por exemplo, um calcário mais silicoso, o que extinguiria o uso de areia nesta fábrica, ou uma argila com mais  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , o que eliminaria a utilização do minério de ferro.

Os minerais argilosos mais comumente encontrados como matérias primas na fabricação do cimento são (Votorantim Cimentos, 2007):

**Óxidos simples:** quartzo ( $\text{SiO}_2$ ); tridimita ( $\text{SiO}_2$ ); Cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ); hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); Magnetita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Diferem entre si apenas na estrutura cristalina).

**Feldspatos:** grupo ortoclásios ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), grupo albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), grupo anortita ( $\text{CaAlSi}_2\text{O}_8$ )

**Anfibólios:** actinolita ( $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5(\text{OH})_2\text{Si}_8\text{O}_{22}$ )

**Extratos de Silicatos:** Caulinita ( $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ ), Pirofilita

( $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ ), montmorillonita ( $\text{Al,Mg,Fe})_4(\text{OH})_m(\text{Si,Al,Fe})_8\text{O}_{20-n}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

**Hidróxidos:** Boemita ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ), Goetita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), Hidrargilita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )

**Sulfetos e Sulfatos:** Pirita ( $\text{FeS}_2$ ), Anidrita ( $\text{CaSO}_4$ )

A mistura destas matérias-primas deve ser na proporção que atenda as seguintes relações (Holdercim, 1999):

**Fator de saturação do CaO:**

$$FSC = \frac{100 \times CaO}{2.8 SiO_2 + 1.2 Al_2O_3 + 0.65 Fe_2O_3} \quad (1)$$

O FSC representa o teor de CaO necessário para reagir estequiometricamente com SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Módulo de Sílica:**

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2)$$

No MS tem-se a relação entre elemento não fundente (SiO<sub>2</sub>) e elementos fundentes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**Módulo de alumina:**

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (3)$$

O MA afeta a viscosidade da fase líquida que se formará no processo de clínquerização.

Valores ótimos para FSC encontram-se no intervalo de 88 a 98, MS de 2,0 a 3,0 ficando mais freqüentemente entre 2,4 a 2,7 e MA de 1,2 a 3,2, variando de maneira geral em intervalo mais restrito, entre 1,4 a 1,6 (Kihara et al., 1983).

Embora CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> perfaçam normalmente 96 - 97% da composição de matérias primas utilizadas para produção de clínquer, as rochas aportam uma extensa gama de outros elementos químicos. Sendo assim, o C<sub>3</sub>S, o C<sub>2</sub>S, o C<sub>3</sub>A e o C<sub>4</sub>AF no clínquer portland industrial, de forma similar aos minerais naturais não são puros, mostrando consideráveis variações na composição como resultado de substituições nas estruturas cristalinas de íons ou grupos iônicos por outros íons ou grupos iônicos. Este fenômeno é conhecido como solução sólida (Maringolo, 2001).

Os principais componentes do cimento portland, CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, são responsáveis pela composição das principais fases do clínquer, alita (C<sub>3</sub>S), belita (C<sub>2</sub>S), aluminato (C<sub>3</sub>A) e ferrita (C<sub>4</sub>AF). Componentes menores como MgO, SO<sub>3</sub>, álcalis e elementos traços como os metais pesados têm influência na formação do clínquer, no processo de queima e no processo de hidratação do cimento. Elementos traços como Hg, Pb e Tl que são mais voláteis e precipitam-se nas zonas frias do forno podem ainda ser incorporados ao clínquer quando são menos voláteis durante o processo de queima (Sprung & Rechenberg 1994; Stephan et al., 1999b).

O comportamento dos elementos de transição titânio, vanádio, cromo, manganês, cobalto, níquel, cobre e zinco foi investigado em detalhes por Hornain (1971), em clínqueres sintéticos por meio da adição de 0,5% dos óxidos de TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO, CuO e ZnO a uma farinha de produtos puros. Observou-se que V e Cr favorecem o crescimento dos cristais de alita, sendo os elementos mais ativos do conjunto em função das valências múltiplas, dimensões pequenas, cargas elevadas e eletronegatividade. À exceção desses dois elementos, que entram preferencialmente na estrutura da belita, Ti, Mn, Co, Ni, Cu e Zn encontram-se essencialmente em C<sub>4</sub>AF, embora a alita os contenha em proporções consideráveis como é mostrado na Figura 3. A preferência por C<sub>4</sub>AF provavelmente está relacionada com a semelhança desses elementos com o Fe. Maringolo (2001) observou que Ni, Zn e Cu apresentam grande dificuldade de entrar no retículo de belita e V, Cr e Mn, em C<sub>3</sub>A. Trezza & Scian (2007) estudou os efeitos do cromo no clínquer de cimento portland e verificou que o Cr incorpora-se mais especificamente no βC<sub>2</sub>S. A preferência pela incorporação de elementos nas estruturas dos componentes do clínquer depende de características destes elementos quando comparado com o substituinte, como raio atômico ou iônico, carga do elemento, dentre outras.

Depende também de características da estrutura em que o elemento irá se alojar, como quantidade e tamanho de espaços vazios (Hornain, 1971).

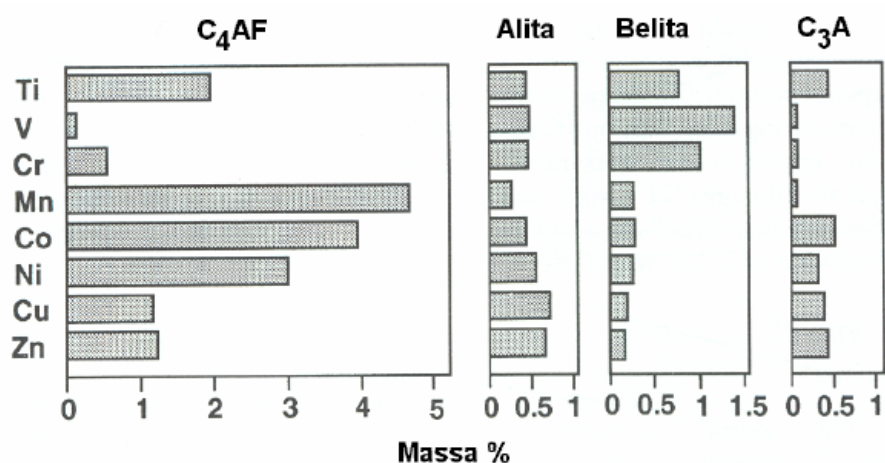


FIGURA 3 Distribuição comparativa de alguns metais de transição nos principais minerais do clínquer (Hornain, 1971).

Kolovos et al. (2005), estudaram a incorporação de Li e Sn no clínquer e relataram que estes metais modificam consideravelmente a textura da alita e da belita, tendo um efeito forte no crescimento de seus cristais.

## 2.2 Moagem de cru

Na moagem de cru se dá o acerto final dos parâmetros fator de saturação (FSC), módulo de sílica (MS) e módulo de alumina (MA) da farinha. Normalmente utiliza-se calcário de alto teor em CaO para corrigir o fator de saturação (FSC), areia ou bauxita para corrigir o MS, e hematita ou magnetita (minério de ferro), para corrigir o MA.

Portanto, a moagem de cru tem duas funções importantes:

1 - Corrigir as características químicas da farinha para obter o clínquer / cimento desejado.

2 - Moagem desse material a uma granulometria adequada ao processo de clínquerização.

Na maioria das fábricas esse controle é feito com base em amostras horárias. No entanto, fábricas de última geração como a Camargo Corrêa Cimentos, em Ijaci-MG, dispõem de automatismo para coleta, transporte, preparação das amostras e análises a cada 5 minutos. Tudo isto para obter-se uma farinha, após o silo de homogeneização, com baixo desvio padrão nos módulos químicos.

### **2.3 Clínquerização**

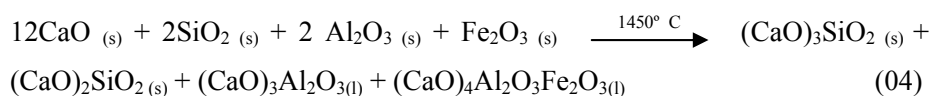
No processo de clínquerização a farinha produzida no moinho de cru passa por transformações químicas que levam à formação de um produto que se chama clínquer, principal componente do cimento.

Os combustíveis mais utilizados para obtenção da temperatura de clínquerização (~1450°C) são óleo pesado, coque de petróleo, carvão mineral ou vegetal. Dentre estes combustíveis, os mais utilizados são o coque de petróleo e o carvão mineral (Basílio, 1979). Recentemente tem sido utilizado também o gás natural, devido a seu baixo custo. Outra forma alternativa para elevação da temperatura do forno é a queima de resíduos combustíveis provenientes de indústrias que, em seus processos, geram, como rejeito, materiais que tenham poder calorífico. Um exemplo de queima de resíduos em fornos de cimento é a queima de pneus usados, que tem elevado poder calorífico. O Sindicato Nacional das Indústrias do Cimento (2004) relatou que os fornos de clínquer são reconhecidamente adequados à destruição de resíduos de forma ambientalmente segura. A incineração, a altas temperaturas, de refugos de outras indústrias e materiais de difícil decomposição – como pneus usados – transforma-os em

energia, enquanto as cinzas e parte dos gases produzidos na queima são absorvidos no processo.

A natureza do sólido depende do tipo de forças que mantém os átomos, íons ou moléculas juntos. Dentre a classificação de sólidos, temos basicamente quatro tipos de sólidos, sendo eles: sólidos metálicos, iônicos, moleculares e reticulares (Atkins & Jones, 2001). O clínquer caracteriza-se como um sólido reticular, tendo como características ligações intramoleculares do tipo covalentes, alto ponto de fusão e ebulição, duro, rígido, quebradiço e insolúvel em água.

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



A maioria destes compostos não tem uma estrutura única e definida. Segundo Atkins & Jones (2001) existem basicamente 14 formas de empilhamento de átomos em arranjos tridimensionais regulares para formar os cristais de um determinado composto, chamados de retículos de bravais, que são mostrados na Figura 4.

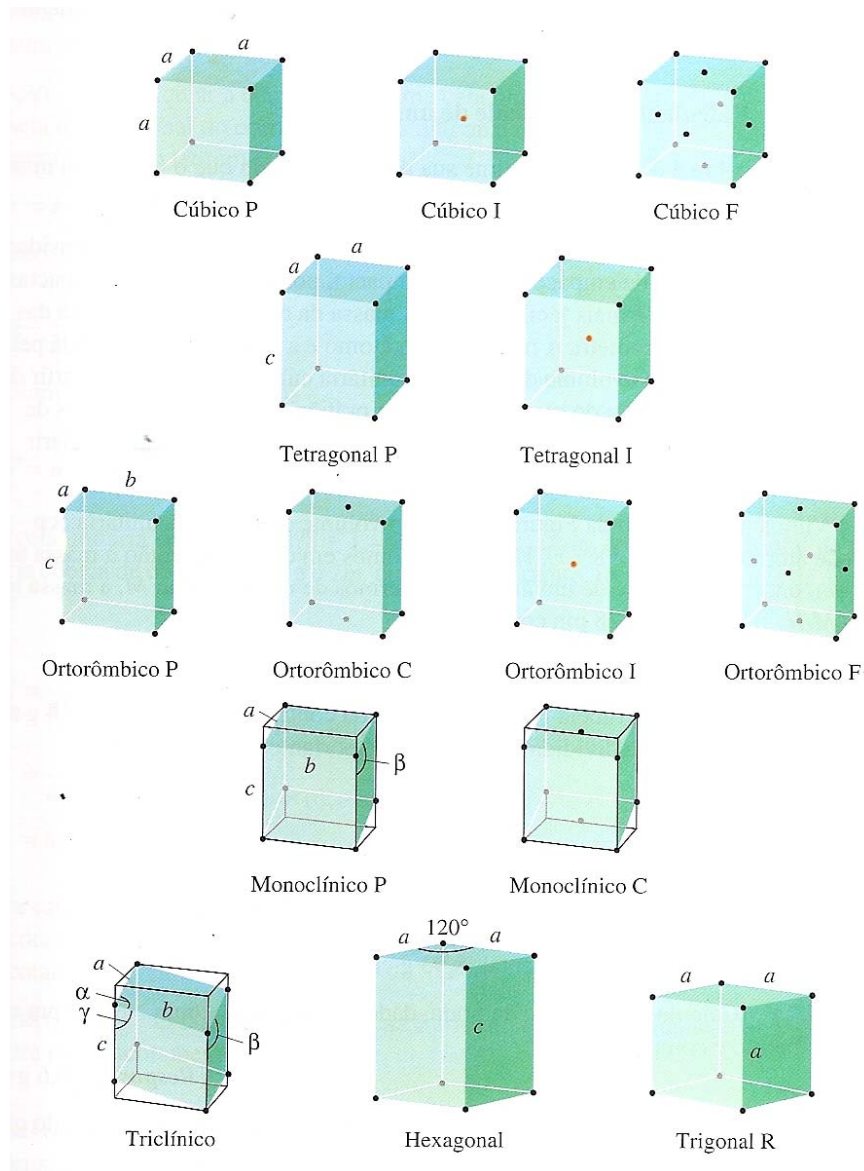


FIGURA 4 Os 14 retículos bravais básicos (Atkins & Jones, 2001). P= Primitiva I= Corpo centrado F= Faces centradas C= Com um ponto reticular em duas faces opostas R= Romboédrico



As formas básicas dos compostos do clínquer são a cúbica, ortorrômbica, monoclínica, romboédrica e triclínica (Taylor, 1998).

### 2.3.1 Silicato tricálcico – C<sub>3</sub>S

“O silicato tricálcico é um dos constituintes essenciais do clínquer ( 40 a 70%) com importante papel no endurecimento e na resistência mecânica do cimento” (Gobbo, 2003, p. 8).

O C<sub>3</sub>S é de grande importância pois o aumento no seu percentual no clínquer ajuda a melhorar a moabilidade e, conseqüentemente, o consumo de energia no moinho de cimento. O C<sub>3</sub>S possui sete polimorfos conhecidos que diferem entre si principalmente pelo tamanho das ligações químicas como é mostrado na Figura 5.

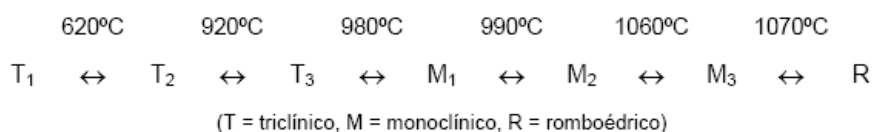


FIGURA 5 Polimorfos do C<sub>3</sub>S e temperatura de transição (Guinier & Regourd, 1968).

Os polimorfos T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> e T<sub>3</sub> são de estrutura triclínica, o M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> e M<sub>3</sub> monoclínicos e R é uma estrutura romboédrica. Os polimorfos são dependentes não só da temperatura mas também das impurezas contida neles. Os polimorfos M<sub>1</sub> e M<sub>3</sub> são os mais frequentemente observados em clínqueres industriais (Dunstettera et al., 2006). Maki & Goto (1982), estudando a incorporação de íons magnésio e/ou sulfatos no clínquer, relataram que estes íons estabilizam os polimorfos M<sub>1</sub> e/ou M<sub>3</sub>. Katyal et al. (1999), estudaram os efeitos que o TiO<sub>2</sub>

tem no polimorfismo do  $C_3S$ . Eles observaram que, quando a concentração de  $TiO_2$  é de até 2% , o  $C_3S$  tem tendência para as formas triclínicas, 4 - 5% monoclínicas e 6% romboédrica.

As estruturas polimórficas do  $C_3S$  são similares no que se refere as posições de  $Ca^{+2}$  ,  $O^{-2}$  e Si, diferindo no entanto nas posições dos tetraedros de  $SiO_4^{-4}$ . Para cada polimorfo há posições cristalográficas de Ca com coordenações diferentes influenciadas pela desordem dos tetraedros vizinhos. Isso torna a definição do número de coordenação de Ca um tanto arbitrária em função do comprimento de ligação (Taylor, 1964). Na Figura 6 é mostrada a estrutura cristalina do polimorfo romboédrico da alita.

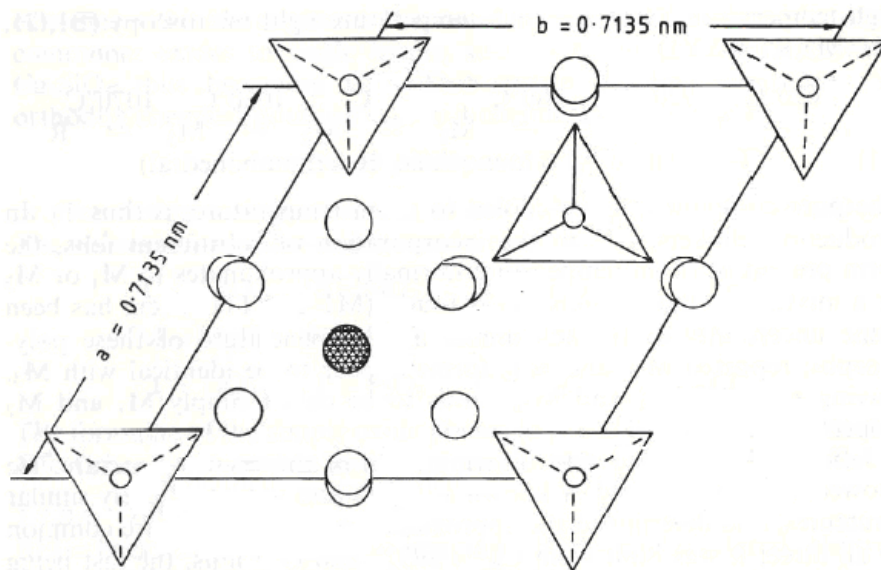


FIGURA 6 Estrutura cristalina do polimorfo romboédrico de alita (Taylor, 1998). Mostrando átomos de Ca (Círculos abertos grandes), átomos de Si (círculos abertos pequenos), íons de óxido (círculo preenchido) e tetraedro de oxigênio (triângulos). Alturas dos átomos são em milésimos da altura da cela ( $c=2,5586nm$ ) e linhas tracejadas indicam alternativas estatísticas.

### 2.3.2 Silicato dicálcico – C<sub>2</sub>S

Segundo Gobbo (2003), embora o silicato dicálcico esteja em proporções menores do que o silicato tricálcico, ele é um dos componentes principais do cimento portland, com contribuições significativas na resistência às idades mais avançadas.

No moinho, o silicato dicálcico é prejudicial pois quando seu teor é elevado a moabilidade é prejudicada fazendo com que se gaste mais energia.

Assim como o C<sub>3</sub>S, o C<sub>2</sub>S também possui seus polimorfos, sendo conhecidos basicamente cinco tipos como é mostrado na Figura 7.

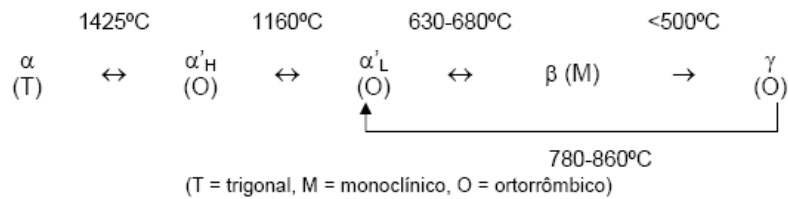


FIGURA 7 Polimorfos do C<sub>2</sub>S e temperatura de transição (Regourd & Guinierd, 1976).

Na Figura 8, é mostrada a estrutura cristalográfica de polimorfos de belita (C<sub>2</sub>S).

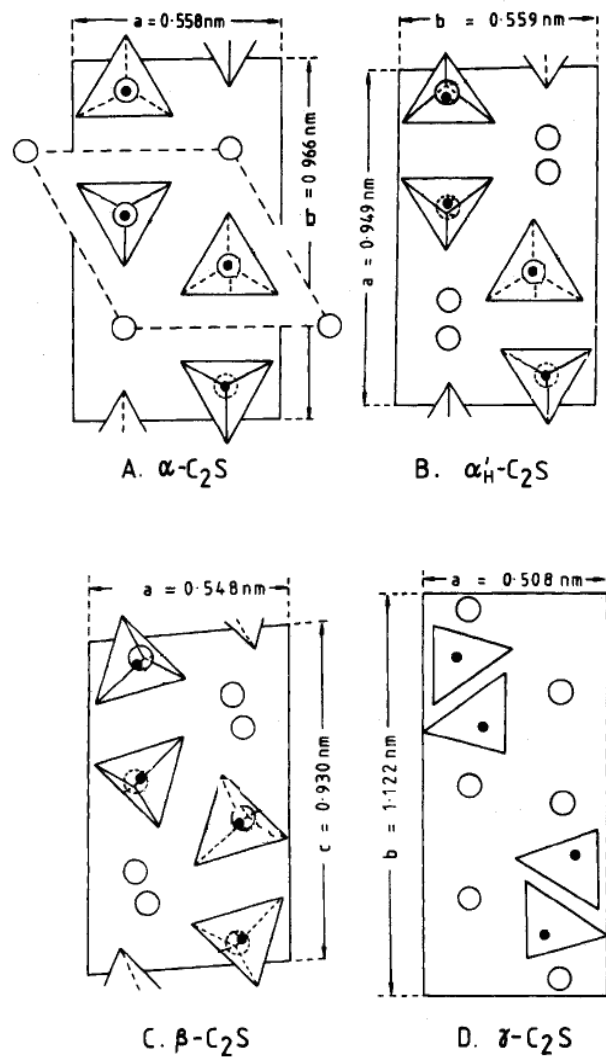


FIGURA 8 Estrutura cristalina de polimorfos de belita (Taylor, 1998). Circulos grandes, abertos representam átomos de Ca, circulos pequenos, fechados, átomos de Si, e triângulos, tetraedros de oxigênio. Alturas dos átomos são dadas em centésimos da altura da cela (0,68 – 0,71 nm)



Pode-se visualizar na Figura 9 um ponto eutético a 1464°C em que deve estar situada a composição química da farinha, uma vez que este ponto apresenta as melhores condições para uma clínquerização eficiente.

Nas fábricas de cimento existe uma observação empírica de que quando o MS do clínquer se eleva, o forno necessita de mais combustível para formação do C<sub>3</sub>S. Similarmente, quando o teor de CaO se eleva, acontece o mesmo. Este fato empírico pode ser explicado quando se analisa o ponto eutético de formação do C<sub>3</sub>S, uma vez que quando se sai do ponto eutético, a temperatura de formação do C<sub>3</sub>S também é mais alta, e esse fato é possível, tanto com o aumento da concentração de CaO, como com o aumento da concentração de SiO<sub>2</sub>.

### 2.3.3 Aluminato tricálcico – C<sub>3</sub>A

O C<sub>3</sub>A é um dos compostos do cimento portland formado a partir da cristalização do material que se funde durante o processo de clínquerização. A quantidade deste material varia normalmente entre 0 e 15% (Gobbo, 2003; Pereira, 2006).

O aluminato tricálcico (C<sub>3</sub>A) reage muito rapidamente com água para dar forma a hidroaluminatos de cálcio que induz o endurecimento da pasta. Para evitar este fenômeno, o sulfato de cálcio é adicionado, conduzindo à formação do trissulfoaluminato de cálcio, etringita (Ca<sub>6</sub>Al<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>.26H<sub>2</sub>O) com um processo mais lento. Conseqüentemente, a reatividade do sistema tricálcico de sulfato de aluminato-cálcio é de grande importância, pois influencia na manipulação da pasta do cimento (Pereira, 2006).

Na Figura 10 é mostrado o diagrama de fases do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do clínquer, em que se pode observar a síntese de formação dos principais compostos aluminosos. O aluminato tricálcico (C<sub>3</sub>A) possui simetria cúbica e a célula unitária compreende íons Ca<sup>2+</sup> e anéis com seis tetraedros de AlO<sub>4</sub>. Neste composto não ocorrem modificações polimórficas por variação de temperatura,

mas apenas por alterações composicionais (Taylor, 1964). De fato, a estrutura cristalina pode conter óxidos como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  em proporções de até 10% em peso. Com a incorporação de elementos alcalinos a simetria estrutural pode sofrer alterações (para as formas ortorrômbica ou mesmo monoclinica). A reatividade e hidráulicidade dependem da concentração e natureza das espécies dopantes ou impurezas (Pereira, 2006).

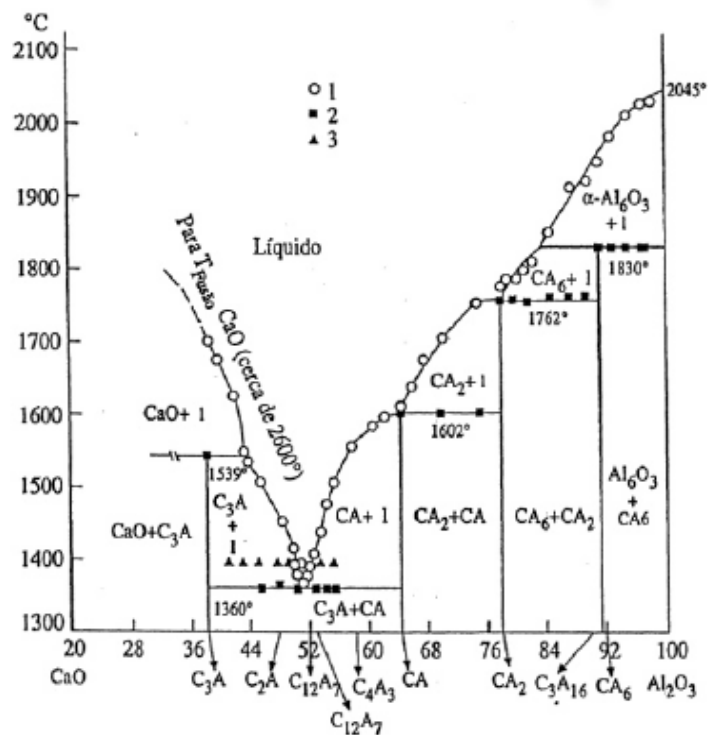


FIGURA 10 Diagrama de fase do sistema  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  do clínquer (Pereira, 2006).

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

Em clínqueres com elevados teores de  $Al_2O_3$  há uma tendência de formação de  $C_{12}A_7$  (Gobbo et al., 2004). Isto é explicado quando se analisa a Figura 10 onde é mostrado o deslocamento do  $C_3A$  à formação do composto denominado maienita ( $C_{12}A_7$ ). A formação da maienita é resultado do tipo de resfriamento do clínquer no forno. Pode-se observar que, para a formação da maienita, é necessário que o  $C_3A$  sofra processo de resfriamento e passe por outras fases intermediárias até chegar a formação de  $C_{12}A_7$ . A formação de maienita no clínquer pode ser evidenciada por meio de microscopia e a sua formação pode indicar que a fase líquida está muito viscosa, dificultando assim, o processo de granulação do clínquer.

#### **2.3.4 Ferro aluminato tetracálcico – $C_4AF$**

Entre os componentes mais comuns de clínqueres de tipo Portland está, ainda, o  $C_4AF$  (conhecido como brownmélite, usualmente chamada de ferrita). Esta fase resulta da formação de solução sólida entre as fases  $C_2F$   $(CaO)_2.Fe_2O_3$  e  $C_2A$   $(CaO)_2.Al_2O_3$  e assume morfologia tabular. A sua simetria é ortorrômbica e não sofre mudanças estruturais severas mesmo quando aloja outros elementos, tais como Mg, Si, Ti, Mn e Cr (Stephan et al., 1999a). Este composto é considerado de baixa reatividade hidráulica e tem como propriedade principal imprimir resistência à corrosão química do cimento. Também confere ao cimento uma cor acinzentada devido à presença de ferro em sua constituição (Gobbo, 2003).



### **2.3.5 Forno de clínquerização**

Os primeiros fornos utilizados na produção de clínquer eram verticais, semelhantes aos fornos ainda hoje usados para a produção de cal. Fornos como estes, sem ao menos a recuperação do calor do clínquer, seriam economicamente inviáveis na atualidade. Todos os esforços devem ser concentrados no uso eficiente do combustível, reduzindo ao mínimo as perdas de calor do sistema (Peray & Waddell, 1972).

Os fornos de cimento têm sido constantemente aperfeiçoados no sentido de economizarem energia térmica. Isto torna-se crítico a cada dia, devido ao elevado custo dos combustíveis e sua escassez. Os mais modernos fornos da atualidade, equipados com pré-calcinador não conseguem um consumo específico inferior a 700 kcal/kg de clínquer, quando o calor teórico necessário seria 410 kcal/kg (Peray & Waddell, 1972). O consumo específico de calor na fábrica de Ijaci-MG está entre 700 a 720 kcal/kg de clínquer.

As principais fontes geradoras de calor em fornos de cimento são provenientes dos queimadores principal e secundário, quando o forno é dotado de um calcinador. O combustível é atomizado, sob alta pressão no bico do queimador, em partículas menores – quanto menor a partícula, melhor a combustão - e injetado no forno junto com o ar primário pelo mesmo bico ou por bicos diferentes. O ar primário é necessário para que a queima seja completa, tendo ainda as funções de resfriar o duto do queimador, iniciar e estabilizar a ignição do combustível e auxiliar a formação da chama. À pressão de atomização, a proporção de ar primário é baixa, cerca de 3% do total de ar de combustão (Duda, 1985). Na Figura 11 é mostrado o esquema do interior de um queimador.

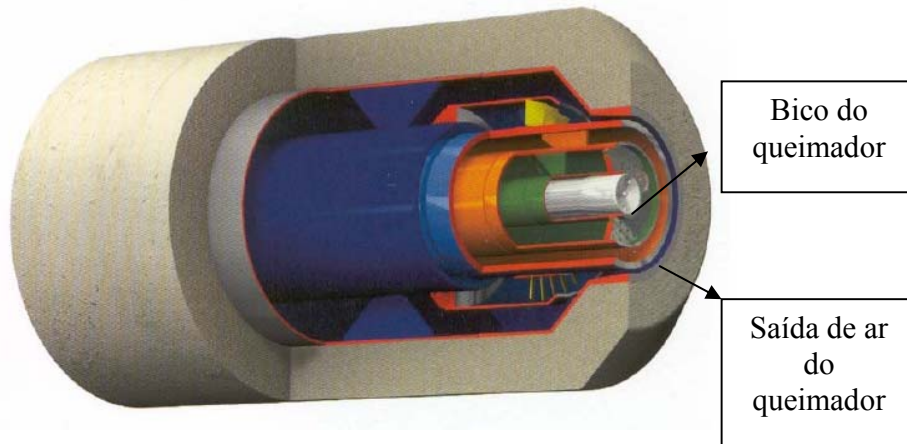


FIGURA 11 Esquema do interior de um queimador, com dutos de injeção de combustível e entrada de ar (Flsmidth, 1999a).

O calor pode ser transferido de um corpo a outro desde que entre eles exista uma diferença de temperatura. A diferença de temperatura representa para a transmissão de calor o mesmo que a diferença de concentração para a transferência de massa. A direção do fluxo de calor é sempre da maior para a menor temperatura, ou seja, do corpo quente para o corpo frio. A transferência de calor pode ser feita por três os mecanismos:

**Condução:** transferência de calor de um corpo a outro por contato.

**Convecção:** transferência de calor dominante em fluidos por meio das correntes de convecção.

**Radiação:** transferência de calor de um corpo a outro por meio de ondas de calor sem necessidade de um meio material entre eles, ou seja, sem contato. Esta é a principal forma de transferência de calor em fornos (Peray & Waddell, 1972).

Na prática, encontram-se sempre os três mecanismos de transferência de calor envolvidos em uma mesma troca térmica podendo, entretanto, haver uma

grande predominância de um dos mesmos. A transferência de calor por radiação é proporcional à diferença entre as quartas potências das temperaturas do corpo quente e do corpo frio ( $T_q^4 - T_f^4$ ). Isto explica porque é importante operar o forno com a chama de mais alta temperatura possível (Flsmidth, 1995). Para uma temperatura constante de clínquerização do material, quanto maior a temperatura da chama, mais facilmente se dará a transferência de calor entre ela e o talude de material. Como consequência, obtém-se uma temperatura mais baixa nos gases que deixam o sistema de calcinação para uma mesma produção, ou a mesma temperatura para uma produção mais elevada, ou seja, maior eficiência no uso do combustível.

Na Figura 12 é mostrada uma configuração esquemática do circuito de gases e de material no sistema de calcinação desde a alimentação no pré-aquecedor até a recuperação do calor do clínquer no resfriador. Observa-se que os gases e o material movem-se em direções opostas, ou seja, em contra corrente.

A farinha entra no ciclone I (1) e encontra a corrente de ar produzida por um ventilador fazendo o efeito de ciclonagem, melhorando a troca térmica entre a farinha e o gás quente. Depois de ciclonar a farinha desce para o duto de gás do ciclone onde a troca térmica é mais eficiente, passando para o ciclone II (2). Isto é repetido até o ciclone IV (4), quando a farinha passa por uma válvula divisora (6) que divide o material para o calcinador (7) e para o forno (10). Do calcinador a farinha vai para o ciclone V (5). Neste ponto a farinha estará quase totalmente descarbonatada e entrará no forno (10). Ao passar pelo forno a farinha se transforma em clínquer e vai para o resfriador (11).

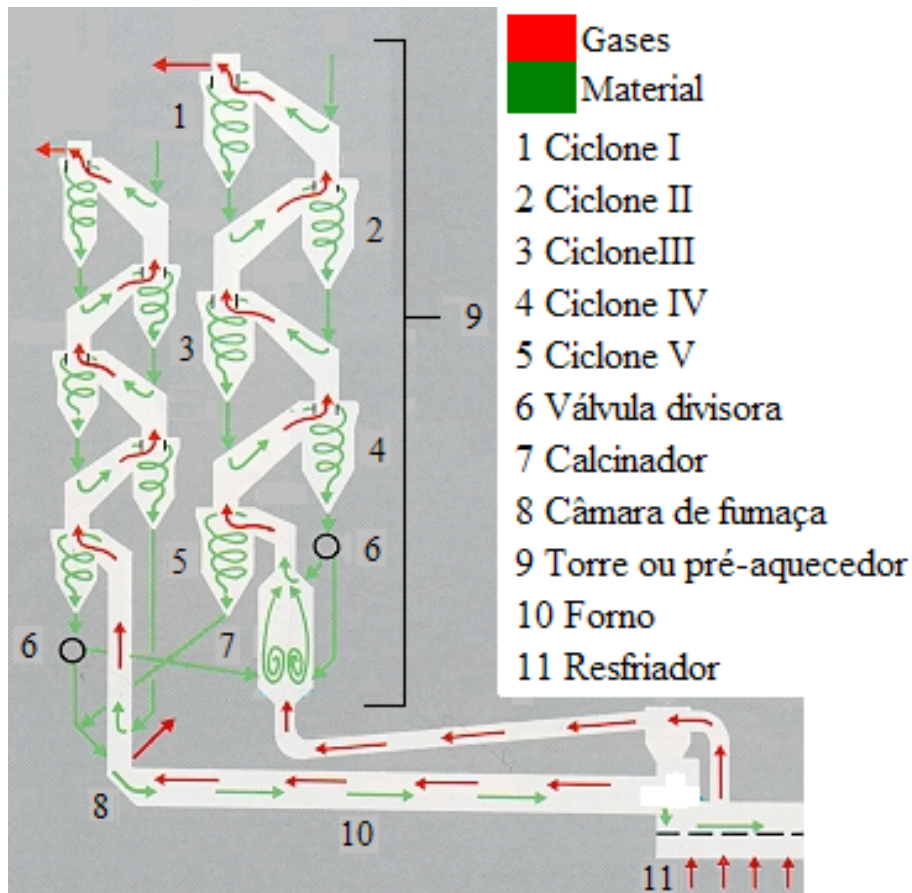


FIGURA 12 Circuito de gases e de material no sistema de calcinação (Peray & Waddell, 1972).

É importante observar que a transferência de calor entre os gases e o material é muito mais efetiva nos dutos do pré-aquecedor (9) que na maior parte dos ciclones. Na torre (9) a troca de calor entre a farinha e os gases é obtida por um contato íntimo do material com os gases quentes em zonas de grande turbulência, devido às constantes mudanças de direção sofridas pelos gases, à medida que sobem através do ciclone V (5) para o ciclone I (1). Isto explica a

diferença relativamente pequena de temperatura entre os gases e o material na torre. Os ciclones (I a V) promovem, também, a separação entre os gases e a farinha permitindo que esta última alcance o forno e os gases que deixam o sistema não contenha pó em excesso. Os ciclones da parte superior da torre são mais eficientes na coleta do pó contido nos gases. A farinha deixa a torre com uma descarbonatação da ordem de 41% penetrando na câmara de fumaça (8) a uma temperatura entre 800 e 830°C. O valor limite para a descarbonatação em pré-aquecedores (9) convencionais é de 45%. Em valores superiores a temperatura dos gases que saem do sistema seria excessivamente alta e a perda de calor tornaria o processo anti-econômico. Além disso, seriam necessárias temperaturas superiores a 1200°C para os gases penetrantes na torre, acarretando sérios problemas de colagens. Acoplado à torre encontra-se o pré-calcinador ou calcinador (7) onde se processa a queima secundária recebendo em torno de 65% da farinha do ciclone IV (4), onde a farinha é arrastada pelos gases e levada ao ciclone V (5). O calcinador (7) está provido de um queimador secundário com capacidade para a combustão de 60% do combustível necessário ao processo de clinquerização. No calcinador a descarbonatação da farinha é superior a 90% (Flsmidth, 1995). No forno existem várias zonas porém distinguem-se duas zonas principais: a zona de calcinação e a zona de clinquerização.

Na zona de calcinação a farinha avança em “ziguezagues” devido à rotação com tombamento muito pequeno. O leito de material desliza no revestimento do forno devido à sua rotação. Nessa zona a transferência de calor para o material é muito lenta e à medida que este avança maior se torna a diferença entre a sua temperatura e a dos gases, ou seja, à medida que o material avança há um ganho de temperatura deste e um decréscimo de temperatura dos gases que transmite calor para a carcaça do forno e este transmite calor para o material por condução. Pouco calor é transmitido diretamente dos gases ao material por radiação sendo a principal transferência a de condução da carcaça

do forno para o material havendo a necessidade de longos períodos de aquecimento para a alimentação do forno após uma parada prolongada. É preciso que o pré-aquecimento do forno seja lento de forma a se estabelecer o equilíbrio entre a temperatura dos gases e o revestimento da zona.

Na Figura 13 pode-se avaliar como evolui a temperatura dos gases e do material no interior do forno. O calor absorvido pelo material na zona de calcinação é utilizado para complementar a descarbonatação e o pré-aquecimento até a temperatura de clinquerização (Diogo, 2002).

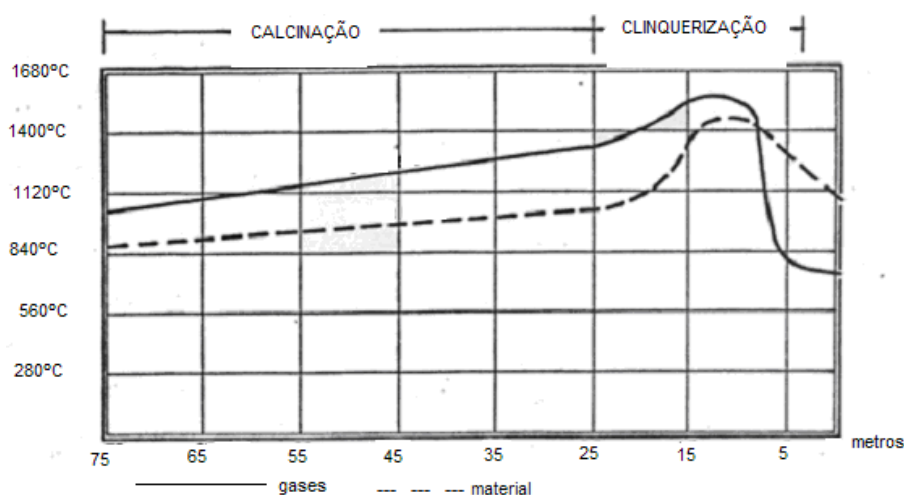


FIGURA 13 Evolução da temperatura dos gases e do material no interior do forno (Diogo, 2002).

Observa-se na Figura 13 que a farinha entra no forno, com uma temperatura de 880° C e neste ponto a temperatura dos gases está em 1020°C. À medida que se avança para o interior do forno a temperatura dos gases vai se elevando pelo fato de estar se aproximando cada vez mais da fonte de calor do

forno que é o queimador principal. Este, por sua vez, transmite por radiação calor para a carcaça do forno que irá transmitir calor para o material elevando a sua temperatura. A 25 metros da descarga do material há uma elevação abrupta tanto da temperatura da farinha como dos gases. Este ponto é a divisão entre a zona de calcinação e a zona de clinquerização. A explicação é que a reação de clinquerização se passa com liberação de calor pois a formação do  $C_3S$  é uma reação exotérmica. Este calor é absorvido pelo material, elevando-se sua temperatura.

Na zona de clinquerização o calor é transmitido à carga essencialmente por radiação da chama e da crosta. Aqui o material torna-se “pegajoso” e granulado devido à formação de líquido provocando o tombamento do material, expondo, sucessivamente, superfícies diferentes à radiação da chama. A reação exotérmica torna possível a operação do forno porém a passagem de uma reação endotérmica (calcinação) para outra exotérmica (clinquerização) torna esse ponto essencialmente delicado para o controle da operação. Se houver falha na obtenção do ponto correto da temperatura mínima para que se inicie a clinquerização e da liberação de calor o material avançará incontrolavelmente através da zona de clinquerização.

Após atingir uma temperatura máxima em torno de  $1450^{\circ}C$  o clínquer formado esfria-se até cerca de  $1250^{\circ}C$  e cai no resfriador. O calor transferido ao material na zona de queima é usado principalmente para pré-aquecimento até a temperatura de clinquerização.

Na Figura 14 é mostrada a seção transversal do forno na zona de clinquerização com as temperaturas em diversos pontos da colagem e do talude do material. Observa-se que a superfície livre e a parte inferior do talude apresentam a temperatura mais elevada.

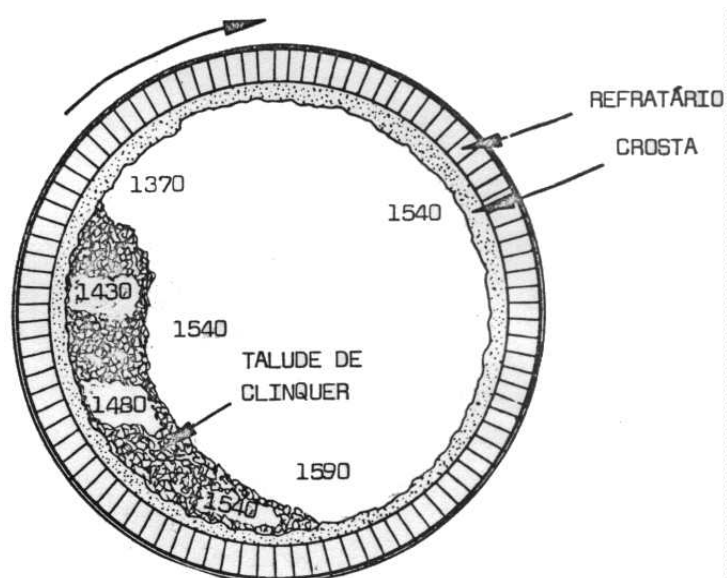


FIGURA 14 Temperaturas na seção transversal da zona de queima (Peray & Waddell, 1972).

A crosta troca calor com o talude de material quando passa sob o mesmo, esfriando-se. Ao sair de sob o talude a crosta fica exposta à radiação da chama e se aquece até o talude cair novamente sobre ela. Nesse ponto a crosta atinge a temperatura mais elevada. Nota-se, na Figura 14, que a diferença de temperatura atinge 200°C entre o ponto mais quente e mais frio da crosta. Esta diferença de temperatura depende do grau de enchimento e da velocidade do forno. Velocidades de rotação do forno mais elevadas são mais propícias à transferência de calor e por consequência há maior eficiência no uso do combustível.

Durante o processo de clinquerização ocorrem várias reações de alta complexidade. A seqüência dos principais eventos que ocorrem na clinquerização e as suas respectivas temperaturas são representados na Tabela 1.



TABELA 1 Principais reações ao longo do processo de clínquerização

Temp. °C	Processo
<b>Aquecimento</b>	
<200	Evaporação de água livre
100 - 400	Perda de água adsorvida
400 - 900	Remoção de água combinada
>500	Mudança e decomposição das estruturas dos minerais de argila com a formação de uma mistura de óxidos reativos Ex: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
600 - 900	Decomposição dos carbonatos de cálcio e magnésio $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ Formação de belita e produtos intermediários, aluminatos e ferrita
> 800	$\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightarrow (\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2$ $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
>1250	Início de formação da fase líquida
1450	Formação de alita em meio da fase líquida $(\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightarrow (\text{CaO})_3 \cdot \text{SiO}_2$
<b>Resfriamento</b>	
1300 - 1240	Cristalização da fase líquida em aluminatos e principalmente ferrita

Fonte: (Votorantim Cimentos, 2007)

Na Figura 15 são mostradas as perdas de massa e as transformações sofridas pela farinha ao longo do processo de clinquerização.

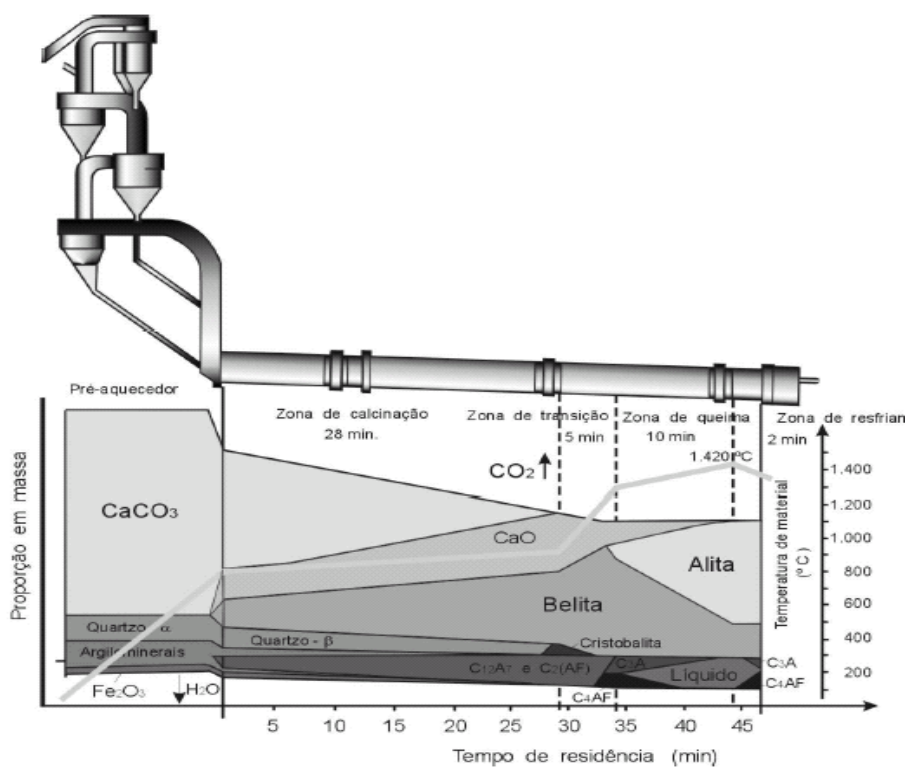


FIGURA 15 Reações ao longo do forno (Gobbo, 2003).

Na Figura 15 é mostrado que na torre de ciclones tem-se, na composição química, elevado teor de carbonato de cálcio juntamente com quartzo e argilominerais, porém à medida que se avança para o interior do forno há perda de  $\text{CO}_2$  pela elevação da temperatura com geração de  $\text{CaO}$  que reagirá com  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  formando os principais compostos do clínquer.

A Tabela 2 mostra a termoquímica durante as reações ao longo do forno em cada uma das etapas do processo de clinquerização.

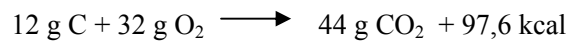
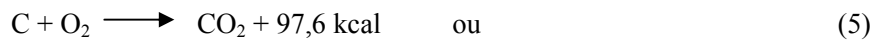
TABELA 2 Termoquímica do processo de clinquerização.

<b>Reações Endotérmicas</b>	<b>Kcal.kg<sup>-1</sup></b>
Aquecimento da matéria prima de 20°C a 450°C	170
Desidroxilação de Argilas a 450°C	40
Aquecimento do material de 450°C a 900°C	195
Decomposição do material carbonático	475
Aquecimento do material carbonático de 900°C a 1400°C	125
Calor de Fusão	25
Sub Total	1.030
<b>Reações Exotérmicas</b>	
Cristalização Exotérmica de argilas desidratadas	-10
Calor Exotérmico da formação de componentes do clínquer	-100
Resfriamento de 1400°C a 20°C	-360
Resfriamento de CO <sub>2</sub> de 900°C a 20°C	-120
Vapor de resfriamento de 450°C a 20°C, incluindo a condensação da água.	-20
Sub Total	-610
Calor líquido	420

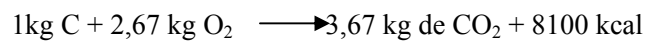
### 2.3.6 Reações termoquímicas dos combustíveis

Segundo Duda (1985), as reações termoquímicas de combustão de C, H e S são:

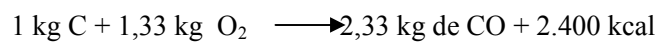
#### a) Carbono



Convertendo as unidades temos:

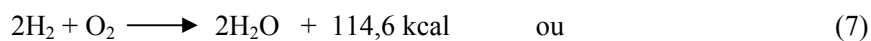


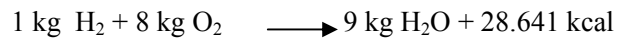
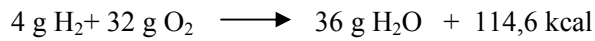
Com insuficiência de oxigênio a combustão de carbono produz monóxido de carbono conforme a equação:



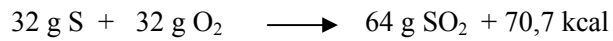
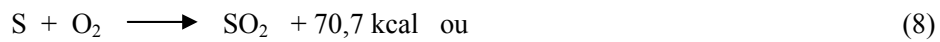
O resultado é uma baixa taxa de aquecimento, ou seja,  $8.100 - 2.400 = 5700 \text{ kcal.kg}^{-1}$  de C

#### b) Hidrogênio

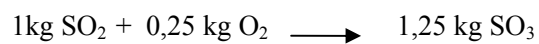




**c) Enxofre**



Em temperaturas entre 400 – 1200 °C , cerca de 1 – 5% de SO<sub>2</sub> são oxidados a SO<sub>3</sub>



O calor necessário para clinquerização vem das reações acima. Assim os diversos combustíveis apresentam poderes caloríficos distintos devido às concentrações destes elementos (C, H, S). O parâmetro de quantidade de calor liberada durante a combustão dos diversos combustíveis é denominado de Poder calorífico inferior (PCI), que nas fábricas de cimentos é dado por kcal.kg<sup>-1</sup>.

### 2.3.7 Perdas de calor

Na transferência de energia mecânica consegue-se facilmente eficiências na ordem de 90% ou superior. Porém, é muito difícil alcançar uma boa eficiência quando se trabalha com energia sob a forma de calor porque a mesma tende a dissipar-se (Flsmidth, 1997). As máquinas térmicas muitas vezes apresentam rendimentos inferiores a 20%. A eficiência de utilização da energia calorífica no forno de Ijaci - MG é da ordem de 57% comparando-se o valor teórico de energia calorífica necessário com o valor real (720 kcal/kg), efetivamente consumido. Os 43% restantes correspondem às perdas de calor do sistema, distribuídas da seguinte forma:

1	Perdas por radiação .....	20%
2	Perdas com os gases que deixam o sistema .....	19%
3	Perda com o clínquer .....	04%
	Sub total.....	43%
4	Calor teórico para clinquerização .....	57%
Total	.....	100%

Fonte: (Flsmidth, 1995).

A eficiência dos fornos mais modernos dotados de pré-calcinador atinge 57/58%. As perdas de calor em um processo de fabricação constituem um problema de engenharia envolvendo o projeto original ou modificações posteriores nos equipamentos. Entretanto, uma fábrica bem projetada e construída, se não for operada corretamente, não terá eficiência, não atingindo o máximo de que é capaz.

### 2.3.8 Influência da composição química do cru sobre a queima

Quando se fala do proporcionamento da mistura crua faz-se a correlação entre a composição desta e as propriedades apresentadas pelos clínqueres e, em consequência, pelos cimentos. Levam-se em conta aqueles fatores que influenciam decisivamente as propriedades do cimento e, ao mesmo tempo, vê-se como afeta a operação de calcinação. Dentre os fatores que influenciam a operação do conjunto de calcinação, forno e resfriador destacam-se a fase líquida, a viscosidade da fase líquida, o fator de queima (BF) e o fator de colagem (AW) (Lara & Lima, 2007).

#### Fator de queima (BF)

A busca de um valor que arbitrariamente definisse a facilidade ou dificuldade relativa de queima que permitisse comparar misturas cruas ou clínqueres de composições químicas das mais diversas levou à utilização do “Fator de Queima”, definido como (Lara & Lima, 2007):

$$BF = FSC + 10 MS - 3 \times (MgO + \text{Álcalis Totais}) \quad (10)$$

Obs.: MgO, considerado até o máximo de 2%, Álcalis totais = % Na<sub>2</sub>O + 0,658 x % K<sub>2</sub>O

O BF não deriva de nenhuma correlação química ou qualquer outra. É simplesmente um valor numérico derivado de observações práticas sendo a mais importante que 1% de variação no conteúdo de álcalis ou MgO na mistura afeta a queima desta na mesma proporção que uma variação de 3,0 no FSC ou 0,3 no MS.

Pode-se entender da definição do BF que quanto mais alto seu valor mais difícil torna-se a queima. Observações práticas levaram às seguintes conclusões:

1 - Variações do BF até 1,0 não resultam modificações sensíveis na queima da mistura.

2 - Variações maiores que 2,0 resultam em mudanças na queima que podem ser claramente detectadas.

3 - Variações maiores que 3,0 implicam no ajuste do fluxo de combustível para o forno de forma a preparar-se a zona de queima para as novas condições de operação.

É importante fazer uma distinção entre misturas que tendem a apresentar uma melhor visibilidade na zona de queima e misturas que requerem menos combustível para a queima. Certas misturas tendem a apresentar uma zona de queima “empoeirada” que pode levar o operador do forno à conclusão errada de que a zona de queima está esfriando. A ação de aumentar a vazão de combustível para “clarear” a zona de queima resulta em clínquer requeimado. Misturas ricas em CaO e SiO<sub>2</sub> e com baixo teor em MgO e álcalis tendem a apresentar uma zona de clinquerização clara, sem poeiras ou vapores (Lara & Lima, 2007).

#### **Fator de colagem (AW)**

O Fator de Colagem (AW) também chamado de “Fator de Aptidão para Crostas” é uma relação que permite comparar misturas cruas de composições químicas das mais diversas com respeito à tendência de formação de colagens na zona de clinquerização e, também, à formação de bolas e anéis de clínquer.

O AW é definido por:

$$AW = C_3A + C_4AF + 0,2 C_2S + 2 \times Fe_2O_3 \quad (11)$$

Da relação acima se deduz facilmente que:



- 1 O AW será tanto mais elevado quanto mais elevada for a fase líquida ( $C_3A$  e  $C_4AF$ ).
- 2 O AW será tanto mais elevado quanto alto for o  $C_2S$  (FSC baixo).
- 3 O AW será tanto mais elevado quanto mais baixo for o MA
- 4 Quanto mais elevado o AW de uma mistura maior a sua aptidão para formação de colagens, bolas e anéis de clínquer.

Como o BF, o AW também deriva de observações práticas. O ponto ótimo para o AW é aquele que permite a formação de uma colagem estável na zona de queima evitando o consumo excessivo de tijolos refratários e que, ao mesmo tempo, não acarrete os indesejáveis anéis de clínquer e bolas. Assim, AW menor que 30, resulta em uma difícil formação de colagem. AW igual ou próximo a 33 em uma boa formação de colagem e AW próximo ou superior a 40, em formação de bolas e anéis de clínquer (Lara & Lima, 2007).

### **Fase líquida**

A fase líquida do clínquer é formada por aluminoferrosilicatos fundidos altamente alcalinos que possuem baixo grau de polimerização confirmado pelos baixos valores de viscosidade e pela dependência exponencial em relação à temperatura.

O arranjo estrutural da fase líquida é composto por radicais de silício-oxigênio na forma de complexos  $SiO_4^{-4}$ , íons  $Ca^{+2}$  e íons anfóteros ( $Al^{+3}$  e  $Fe^{+3}$ ), que entram na composição dos grupos  $[MeO_4]^{-5}$  e  $[MeO_6]^{-9}$ , onde Me pode ser um substituinte catiônico, como por exemplo  $Al^{+3}$  e  $Fe^{+3}$  (Timashev, 1980).

O  $C_3A$  e o  $C_4AF$  representam quase a totalidade da fase líquida, porém, outros compostos também estão presentes sendo os mais importantes o  $Na_2O$ ,  $K_2O$  e  $MgO$ .

A maioria das misturas cruas apresentam o início de formação de líquido na faixa de 1250 a 1280°C sendo que a quantidade de líquido formado depende

da sua composição química. Barros et al. (2004) estudaram o efeito do NiO sobre a temperatura de formação do líquido nas concentrações de 0,05, 0,10, 0,30, 0,50, 0,80 e 1,0% e relatou que o NiO abaixa a temperatura de formação da fase líquida pois o NiO se incorpora preferencialmente no  $C_4AF$  e no  $C_3A$ . Por outro lado, observou também que o  $Cr_2O_3$ , nas mesmas concentrações, não tem efeito significativo sobre a temperatura de formação do líquido. Já Kolovos et al. (2002), observaram que o Cr em concentração de 1% tem efeitos negativos, chegando a aumentar o teor de CaO livre do clínquer pois o Cr se incorpora preferencialmente na belita e desestabiliza a formação de  $C_3S$ , que é a reação entre  $C_2S$  e CaO livre. Eles relataram também que a adição de W, Ta, Cu, Ti e Mo nas mesmas concentrações tem efeitos positivos sobre a fase líquida diminuindo o teor de CaO livre do clínquer de 30 a 60%, quando comparado com o clínquer puro. Estes elementos se incorporam na fase líquida e diminuem a sua viscosidade facilitando a reação de formação do  $C_3S$ , o que diminui a concentração de CaO livre. Suhua et al. (2006) observaram que a adição de CuO nas concentrações de 0,1, 0,3, 0,5 e 1,0%, no clínquer abaixa a temperatura de formação da fase líquida bem como o teor de CaO livre além de melhorar a queimabilidade da farinha pelo mesmo efeito citado por Kolovos et al. (2002).

A temperatura de clinquerização varia largamente de mistura para mistura. Cada faixa de temperatura corresponde uma faixa de fase líquida que varia desde um mínimo necessário para completar as reações de clinquerização até um máximo em que começam a ocorrer sérios problemas como bolas e anéis de clínquer. Em um clínquer normal a percentagem de líquido presente durante a clinquerização está entre 20 e 30%, o que pode ser confirmado com precisão por meio do estudo microscópico do clínquer (Keil, 1973). A velocidade da reação de clinquerização não depende apenas da quantidade de líquido formado mas também da sua viscosidade e tensão superficial. A quantidade de líquido

formado a várias temperaturas pode ser calculada por meio das equações 12 a 14, com valores característicos para o clínquer (Keil, 1973).

$$\% \text{ de líquido a } 1340^{\circ}\text{C} = 6,1 y + a + b \quad (12)$$

$$\% \text{ de líquido a } 1400^{\circ}\text{C} = 2,95 x + 2,2 y + a + b \quad (13)$$

$$\% \text{ de líquido a } 1450^{\circ}\text{C} = 3,0 x + 2,25 y + a + b \quad (14)$$

Em que:

$x$  = % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no clínquer

$y$  = % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no clínquer

$a$  = % de  $\text{MgO}$  no clínquer

$b$  = % de Álcalis totais em  $\text{Na}_2\text{O}$

As equações 12 a 14 permitem calcular a quantidade de líquido que está sendo formado durante o processo de clínquerização levando-se em conta a particularidade de cada processo uma vez que, quando se tem elementos que abaixam a temperatura de clínquerização, o líquido será formado a temperaturas mais baixas que a usual ( $1450^{\circ}\text{C}$ ).

O máximo valor considerado para “a” nas equações de 1 a 3 é de 2%. Esta restrição deve-se ao limite de solubilidade do  $\text{MgO}$  na fase líquida, uma vez que o restante não será incorporado à fase líquida (Xiaocun & Yanjun, 2005).

A formação de anéis de clínquer e bolas, bem como a formação de crostas na zona de queima, são conseqüências da fase líquida.

A quantidade de fase líquida no clínquer tem efeitos significativos sobre a quantidade de energia elétrica gasta durante a moagem de cimento. Tokyay (1999) estudou o efeito da quantidade de fase líquida sobre a energia gasta durante a moagem de cimento e observou que há uma diminuição da energia requerida quando se aumenta a quantidade de fase líquida do clínquer pois o clínquer com mais fase líquida tem sua moabilidade aumentada, reduzindo, assim, a energia de moagem.

### 2.3.9 Viscosidade e tensão superficial da fase líquida

Uma das propriedades características de um líquido é a habilidade de fluir. Uma medida desta habilidade é a viscosidade, a resistência para fluir: quanto mais viscoso é o líquido mais lento é o seu fluir. Outra propriedade é a rigidez do filme da superfície denominada tensão superficial que é a tendência das moléculas da superfície serem puxadas para dentro do líquido. Quanto maior a tensão superficial mais rígido é o filme da superfície. Tanto a viscosidade quanto a tensão superficial provém das forças intermoleculares do líquido sendo que quanto maiores estas forças intermoleculares maiores serão a viscosidade e também a tensão superficial (Atkins & Jones, 2001).

Grande parte da fase líquida do clínquer contém  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  sendo que nos complexos que estes elementos formam com poucos átomos de oxigênio como, por exemplo,  $[\text{AlO}_4]^{-5}$  e  $[\text{FeO}_4]^{-5}$ , a ligação Me-O é mais estável que nos grupamentos octaédricos com mais átomos de oxigênio,  $[\text{AlO}_6]^{-9}$  e  $[\text{FeO}_6]^{-9}$ . Como conseqüência, os compostos  $[\text{AlO}_4]^{-5}$  e  $[\text{FeO}_4]^{-5}$  movem-se na fase líquida predominantemente na forma não dissociada enquanto que os complexos  $[\text{AlO}_6]^{-9}$  e  $[\text{FeO}_6]^{-9}$  se dissociam em  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  e  $6 \text{O}^{-2}$ , que apresenta mobilidade elevada contribuindo, desta forma, para a redução da viscosidade da fase líquida. Existe uma relação linear entre a viscosidade e a eletronegatividade dos elementos “s” e “p” (Timashev, 1980). Assim, as alterações na viscosidade da fase líquida do clínquer é uma conseqüência de elementos formarem complexos estáveis ou instáveis.

O processo de clinquerização é um processo sujeito tanto à variação da pressão e temperatura, bem como à mudança de composição química devido às diversas substituições intermoleculares, o que faz com que a viscosidade e a tensão superficial do líquido mudem constantemente.

A viscosidade da fase líquida se reduz de forma exponencial com o aumento da temperatura. A 1400°C pode ser reduzida pela presença adicional de

Na<sub>2</sub>O, CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnO, em ordem crescente de influência. Por outro lado, quando se aumenta o teor de SiO<sub>2</sub>, aumenta a viscosidade da fase líquida, o mesmo ocorrendo, em menor grau, quando se aumenta o teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Peray & Waddell, 1972).

A fluorita (CaF<sub>2</sub>) reduz também a tensão superficial e a viscosidade da fase. A viscosidade baixa tem um efeito positivo nas reações de formação dos silicatos, porém afeta a distribuição de calor ao longo do forno. A adição de CaF<sub>2</sub> muda os constituintes do clínquer. Alita com fluorita, podem formar fases intermediárias como pseudoalita (3C<sub>3</sub>S.CaF<sub>2</sub>) e fluoro-espurrita (2C<sub>2</sub>S.CaF<sub>2</sub>). Tais compostos aceleram a ligação indireta da cal pelo efeito do abaixamento da viscosidade da fase líquida, o que facilita a reação de clínquerização (Pohlmann & Zur, 1986). Kolovos et al. (2001) observaram que a adição de fluorita no forno reduz drasticamente a CaO livre do clínquer uma vez que esta age como fundente abaixando a viscosidade da fase líquida. O MgO também diminui a viscosidade da fase líquida e fornece a formação do líquido à temperaturas mais baixas além de aumentar a quantidade de líquido formado. Estes são fatores importantes no processo de aceleração da formação das fases do clínquer. Geralmente, a quantidade de MgO que se incorpora na fase líquida é de até 2% no clínquer (Akin, 1999). CaF<sub>2</sub> e MgO são substâncias inorgânicas que aceleram o processo de reação em fase sólida, fase líquida e interface sólido-líquida tendo maior efeito na temperatura de queima e na taxa de formação dos componentes do clínquer, chamados de mineralizadores. Os mineralizadores facilitam o processo de clínquerização e alteram os seus pontos eutéticos (Larbi et al., 2006).

A viscosidade da fase líquida na presença de elemento do grupo “s” (alcalinos e alcalinos terrosos) decresce com a redução das propriedades básicas na ordem K > Ba > Na > Sr > Ca > Mg. Para os elementos “p”, a viscosidade decresce com o aumento da acidez na ordem Al > P > B > S > Cl > F. Os metais

de transição (grupo “d”) tem habilidades de modificar as propriedades da fase líquida relacionada à eletronegatividade dos íons. A viscosidade e tensão superficial da fase líquida diminuem à medida que o estado de oxidação dos elementos aumenta, na ordem  $Cd > Zn > Ni > Cu > Co > Fe > Mn > Ti > Cr > V > W > Mo$ , correspondendo também a um enfraquecimento do caráter ácido dos elementos e fortalecimento da ligação metal-oxigênio. Quanto maior a energia da ligação metal-oxigênio ou maior potencial iônico do íon, maior é a redução na viscosidade do líquido, como mostrado na Figura 16 (Timashev, 1980).

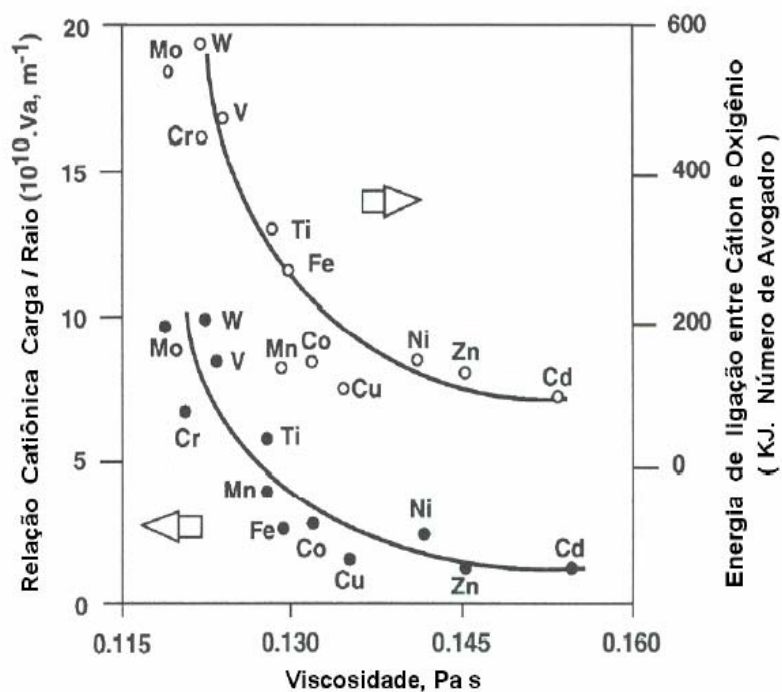


FIGURA 16 Viscosidade do líquido contra relação catiônica carga/raio e contra a energia de ligação entre o cátion e o oxigênio (Timashev, 1980).

Na prática, a importância dessa Figura em uma fábrica de cimento é que há uma grande tendência de se achar que apenas o módulo de alumina (MA) afeta a viscosidade da fase líquida porém existem outros metais que podem afetar drasticamente esta viscosidade. É bem verdade que a concentração desses metais é muito baixa mas o somatório deles juntos podem representar um problema para o forno. A queima de resíduos no forno pode ser a principal fonte desses metais.

### **2.3.10 Solução sólida**

A capacidade dos compostos de clínquer de distribuir, em seus retículos cristalinos, impurezas provenientes das matérias primas está relacionada ao isomorfismo dos minerais (Boikova, 1986). Grupos de minerais isomórficos ou isoestruturais são aqueles cujos centros dos átomos constituintes ocupam posições geometricamente similares, independente do tamanho dos átomos ou das dimensões absolutas da estrutura. Os minerais estão relacionados um ao outro pela estrutura análoga geralmente tendo um ânion comum e frequentemente apresentando extensa substituição iônica (Maringolo, 2001).

Cálcio, silício, alumínio e ferro são os principais elementos estruturais dos minerais de clínquer, assim como os dos minerais naturais formadores de rochas comuns. Esses elementos são, comparativamente a outros elementos da tabela periódica, os que apresentam maior facilidade de realizar substituições isomórficas, o que se explica pelas propriedades químicas similares a de outros átomos. A família de elementos isomórficos do cálcio (elementos de transição) é mais numerosa, seguida daquelas com alumínio, ferro e silício (Maringolo, 2001). A proporção de substituição é tanto maior quanto menor for a diferença de tamanho entre os íons. Diferenças de cerca de 15% possibilita ampla substituição. Entre 15% e 30% a substituição é limitada e maior que 30%, rara. Em relação às cargas, se são as mesmas, a estrutura permanece eletricamente

neutra. Se as cargas não são as mesmas como no caso de  $Al^{+3}$  e  $Si^{+4}$ , outras substituições adicionais devem ocorrer para manter a neutralidade eletrostática (Klein & Hurlbut, 1999).

As soluções sólidas podem ser de substituição, intersticial ou de omissão (Klein & Hurlbut, 1999).

**Solução sólida de substituições:** ocorre quando, nas estruturas cristalinas do clínquer, há troca catiônicas ou aniônicas simples do tipo  $A^+X^- \leftrightarrow B^+Y^-$  (por exemplo,  $K^+$  por  $Rb^+$  e  $Cl^-$  por  $Br^-$  em KCl), ou em par, representadas por  $2A^{+2} \leftrightarrow 1B^{+3} + 1C^+$ . Com carga total igual dos dois lados a estrutura permanece neutra.

**Solução sólida intersticial:** ocorre quando, nas estruturas cristalinas do clínquer, há uma ocupação de outros átomos nos interstícios vazios entre átomos, ou íons ou grupos iônicos de uma estrutura cristalina.

**Solução sólida de omissão:** ocorre quando, nas estruturas cristalinas do clínquer, um cátion de carga mais alta substitui dois ou mais cátions para balanço de carga. A substituição pode ocorrer somente em uma posição atômica, deixando outras posições vazias ou omitidas (por exemplo, substituição de  $K^+$  por  $Pb^{+2}$  em microclínio  $KAlSi_3O_6$ ,  $K^+ + K^+ \leftrightarrow Pb^{+2} + \square$ , criando vacância no retículo).

### 2.3.11 Formação de colagens e anéis

#### 2.3.11.1 Colagens no pré-aquecedor (torre)

A formação de líquido nas misturas cruas de qualquer composição inicia-se entre 1250 e 1280°C. Portanto a fase líquida nada tem a ver com incrustações na torre quando operada em condições normais.

O mecanismo de formação de colagens nas torres está fundamentado na condensação de álcalis e sua tendência é reagir quimicamente com o  $SO_3$  proveniente da combustão do enxofre presente nos combustíveis e nas matérias



primas (Flsmidth, 1997). A formação de colagens na torre de ciclones ocorre devido à volatilização de enxofre, cloretos e óxidos de enxofre no interior do forno e posterior condensação/solidificação na torre com formação de cloretos alcalinos, com KCl e NaCl, sulfatos alcalinos, como  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  e  $CaSO_4$  e eventualmente espurrita e espurrita sulfatada (Riboldi et al., 1995).

#### **2.3.11.2 Formação de colagem na zona de queima**

A colagem é uma massa de clínquer e partículas de poeira que adere ao revestimento refratário tendo passado do estado líquido ou viscoso para o estado sólido. Enquanto a temperatura da superfície da crosta for inferior à temperatura de solidificação mais crosta se formará. À medida que a crosta se forma diminui o fluxo de calor para fora do forno pelo efeito isolante da própria crosta formada. Nessa situação a temperatura da superfície livre da crosta iguala-se à temperatura de solidificação e nenhuma crosta mais é formada, atingindo o estado de equilíbrio. A temperatura de um dado ponto da superfície da crosta varia com a rotação do forno. Assim, numa mesma volta a temperatura alcança valores superiores e inferiores à temperatura de fusão, estabelecendo-se um equilíbrio dinâmico. Diz-se que o equilíbrio é dinâmico porque a qualquer instante a crosta forma-se e dissolve-se, sem, entretanto, alterar sua espessura. Isto se passa na superfície da crosta. Como a crosta consiste em partículas que passaram do estado líquido para o estado sólido a quantidade de fase líquida formada na temperatura de clinquerização tem um papel muito importante na formação da crosta. Assim, uma mistura que origine maior percentagem de fase líquida na temperatura de clinquerização será mais efetiva para a formação de colagem (Peray & Waddell, 1972).

Na Figura 17 é mostrado o sentido do fluxo de calor à medida que a crosta se forma.

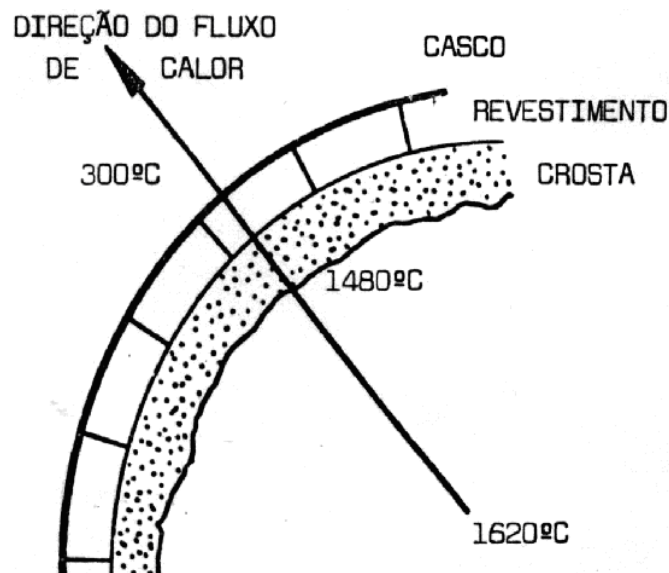


FIGURA 17 Sentido do fluxo de calor (Peray & Waddell, 1972).

Segundo Lara & Lima (2007), como a temperatura da superfície da crosta é o fator mais importante para sua manutenção, é óbvio que a chama tem um efeito muito significativo na formação da crosta. A forma da chama governa diretamente a temperatura da superfície interna do forno em qualquer ponto da zona de clinquerização. Desta forma, uma chama curta demais, ou excessivamente grossa pode destruir a crosta porque transmitirá grande quantidade de calor em uma pequena área. Por outro lado, uma chama longa é mais favorável à formação da crosta. Tem-se, então, que as condições de operação do forno tem grande influência na formação da crosta e podem-se ressaltar duas condições extremas:

- **Forno excessivamente frio:** nessa situação quase nenhuma crosta poderá ser formada porque a temperatura do material penetrando na zona de

clinkerização está muito baixa para produzir a quantidade necessária de material líquido.

▪ **Forno excessivamente quente:** devido às temperaturas excessivamente elevadas da crosta e do material muito líquido é formado. Porém a temperatura da superfície da crosta estará, todo o tempo, acima da temperatura de solidificação. Esta é uma condição muito perigosa para o refratário e para o forno. A crosta fundir-se-á rapidamente e o clínquer aumentará de tamanho, formando bolas.

Em resumo, os fatores que governam a formação ou perda de crosta são:

- Composição química da farinha;
- Temperatura do material quando ele entra em contato com a crosta;
- Temperatura da superfície da crosta quando ela entra em contato com o material;
- Forma, temperatura e direção da chama.

Segundo Peray & Waddell (1972), as condições mais favoráveis à formação da crosta são:

- 1 Mistura crua com elevada percentagem de líquido na temperatura de clinkerização.
- 2 Temperatura normal na zona de queima evitando operar o forno excessivamente “quente” ou “frio”.
- 3 Bom posicionamento da chama (centro do forno, ou ligeiramente deslocada para o talude).
- 4 Ajustagens nos circuitos de ar primário e combustível de forma a obter-se uma chama firme e mais alongada possível desde que não tenha contato direto com a crosta ou refratário.
- 5 Operar o forno com percentagem de oxigênio elevada, o que corresponde à baixa temperatura de chama.
- 6 Operar o forno nas condições mais estáveis possíveis.

### 2.3.11.3 Formação de anéis

No processo de fabricação de cimento anéis podem ser definidos como uma formação anormal de colagens chegando a interromper o funcionamento do forno por obstrução no seu interior. Existem três espécies distintas de anéis:

Anéis de boca ou anéis de pó: são os anéis que se formam na descarga do forno e cujas formações estão relacionadas com quatro fatores:

**1 - Posicionamento do maçarico:** o maçarico mais para dentro ou para fora do forno define a temperatura em que o clínquer alcança a descarga do forno e, portanto, a tendência a agregar-se formando anéis.

**2 - Retorno de pó do resfriador:** a espessura do leito de clínquer, a ventilação adequada por câmara do resfriador e finalmente a área da seção de estreitamento do resfriador definem o arrastamento de partículas finas de clínquer do leito de material e a possibilidade desse pó retornar ao forno. Desta forma, deve-se operar o resfriador de tal maneira que o retorno de pó para o forno seja o mínimo possível e evitar misturas cruas que originem clínquer mais pulverulento aumentando, assim, o retorno de pó do resfriador.

**3 - Revestimento da descarga do forno:** o tipo de revestimento na descarga do forno pode favorecer ou evitar a formação de anéis de boca. Tijolos do tipo magnésiano que sofrem escorificações facilitam a aderência do clínquer e crescimento de anéis. Por outro lado, revestimentos em concreto à base de carbetto de silício e com alto teor alumínio são muito pouco penetrados pelo material fundido e apresentam sempre uma superfície lisa dificultando o aparecimento de anéis.

**4 - Segregação da fase líquida:** Pode-se levar uma fração ainda líquida à boca do forno que, recebendo o clínquer fino proveniente do resfriador rapidamente aglutinam-se, formando os anéis de boca.

**Anéis de sulfato:** são anéis formados numa zona de baixa temperatura (fundo do forno).

As principais causas de sua formação são a presença de elementos com baixa temperatura de vaporização na mistura crua. Notadamente sódio e potássio, sob a forma de óxidos, cloretos ou sulfatos, e um elevado teor de enxofre no combustível ou na matéria prima (Peray & Waddell, 1972).

Pode-se atuar indiretamente sobre o anel de sulfato devendo evitar-se a sua formação por meio de um balanço favorável de enxofre/álcalis e granulação adequada do clínquer.

**Anéis de clínquer:** são anéis que se formam após a chama. Muitas causas foram identificadas para formação destes anéis e a combinação de duas ou mais delas leva a milhares de possibilidades para explicar a formação de um único anel (Duda, 1985).

A ocorrência de anéis é menor em fornos de grande diâmetro por falta de apoio suficiente pois esse anel tende a crescer irregularmente e desaba antes de chegar a constituir um problema.

Dentre as principais causas para aparecimento de anéis de clínquer tem-se:

- 1 - Combustão ou distribuição de calor deficiente ao longo do forno.
- 2 - Operação irregular do forno com sucessivos superaquecimentos e esfriamentos da zona de queima.
- 3 - Operação do forno com temperaturas elevadas na zona de queima por longos períodos.
- 4 - Composição da farinha crua propícia a apresentar elevada percentagem de fase líquida na temperatura de clínquerização.

Em fornos com produção forçada é mais freqüente a presença de anéis de clínquer porque nessa situação ocorrem muitos fatores que favorecem sua formação.

Os anéis de clínquer influem no nível de produção do forno pelo estrangulamento da tiragem e na duração do revestimento refratário. Devido à

turbulência nos gases, motivada pela presença do anel, acelera-se a troca térmica entre os gases e o revestimento refratário na zona imediatamente antes e depois do anel.

Na Figura 18 é mostrado o forno da fábrica de Ijaci sem a formação de anel com seu diâmetro interno de aproximadamente 5 metros.



FIGURA 18 Forno sem formação de anel

Na Figura 19 é mostrada uma formação de colagem normal na zona de queima de aproximadamente 200 mm.



FIGURA 19 Forno com colagem normal da zona de queima

Nas Figuras 20 e 21 é mostrada a formação de colagem anormal no interior do forno que é o fenômeno conhecido como anel, pois a colagem fecha o diâmetro interno do forno.



FIGURA 20 Forno com formação de anel

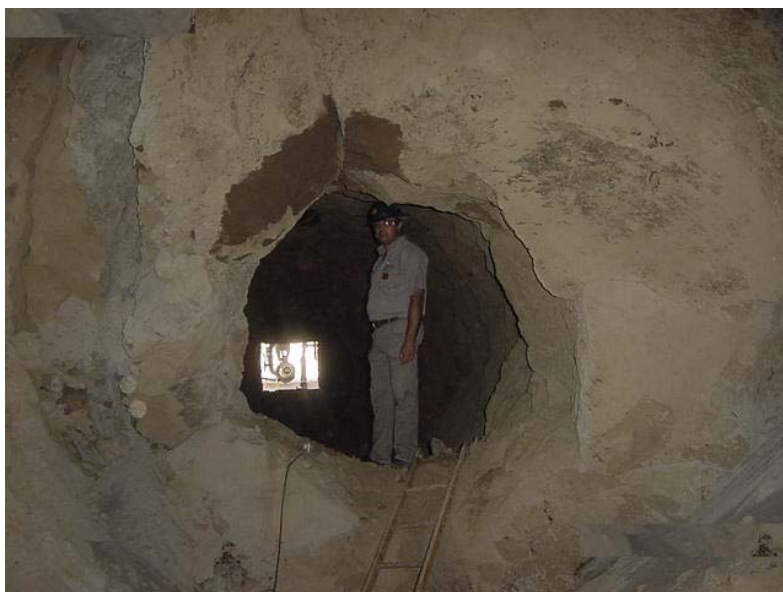
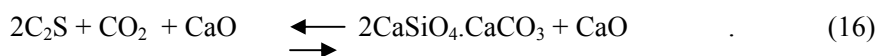
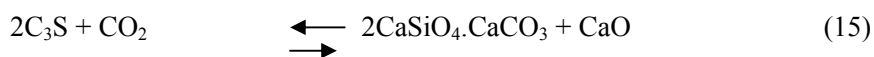


FIGURA 21 Forno com formação de anel



Na Figura 21 pode-se visualizar o fenômeno da formação de anel dentro do forno, o que reduz o diâmetro de 5,0 m para 1,75 m.

Segundo Riboldi et al. (1995), a formação de colagens excessivas está também relacionada à queima de clínquer com chama redutora que reduz a viscosidade da fase líquida pela passagem de  $Fe^{+3}$  para  $Fe^{+2}$ , provocando a infiltração da mesma no revestimento e aglutinação da carga. Outra possibilidade é a formação de espurrита pela recarbonatação dos silicatos de cálcio ( $C_2S$  e  $C_3S$ ) em anéis de pó de clínquer que ocorre por deposição de partículas do clínquer no revestimento mais frio. À medida que ocorre o resfriamento progressivo das camadas, o  $C_2S$  e o  $C_3S$  reagem com  $CO_2$  ( $900^\circ C$ ), segundo as equações químicas 15 e 16:



Outro fator importante, segundo Riboldi et al. (1995) é a queima das cinzas do carvão, uma vez que suas cinzas são amolecidas e fundidas, incorporadas na carga e uma parte depositada na superfície do revestimento, formando colagens e anéis, principalmente com carvão de granulometria grossa e queima deficiente de ar. Desta forma, cria-se uma atmosfera redutora que aumenta a fluidez e a quantidade de fase líquida, condições necessárias para formação de anéis.

Para o acompanhamento da formação de anel no forno utiliza-se a medição de temperatura do casco do forno utilizando-se um scanner. Este faz a medição de temperatura baseado na radiação infravermelha emitida pela chapa do forno.

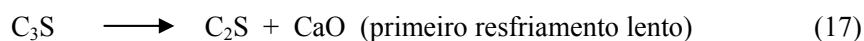
Quando o anel está formando durante a operação do forno existem procedimentos baseados em mudanças bruscas de temperatura para fragmentar o anel e derrubá-lo. Procura-se desagregá-lo com as seguintes medidas:

- Intercalar períodos sem chama com períodos de operação normal ou com forno ligeiramente superaquecido.
- Alternar períodos de chama mais longa possível e tiragem elevada com períodos de chama mais curta possível e tiragem reduzida.
- Alternar períodos de operação com a tubeira na posição mais retirada do forno com períodos de operação com a tubeira o máximo possível posicionada para dentro do forno.

Caso o anel não caia será preciso parar o forno para remoção por meio de máquinas rompedoras de colagens.

#### **2.4 Resfriador**

Ainda dentro do forno, após passar pela chama, o clínquer é resfriado para 1300°C a 1200°C, atinge a descarga do forno e cai no resfriador. Isto é conhecido como primeiro resfriamento (após a chama) e segundo resfriamento (resfriador) e influencia a qualidade do clínquer, favorecendo o congelamento do equilíbrio químico deslocado para formação do C<sub>3</sub>S na zona de clinquerização evitando sua decomposição em C<sub>2</sub>S secundário e cal livre.



Após sofrer o primeiro resfriamento o clínquer cai no resfriador e é resfriado bruscamente de 1200° C a 100 a 150° C após passar completamente pelo resfriador que tem como função principal a recuperação de calor do clínquer proveniente do forno.

Na Figura 22 é apresentado um resfriador do tipo grelha, modelo barras transversais utilizado na fábrica de cimento de Ijaci.

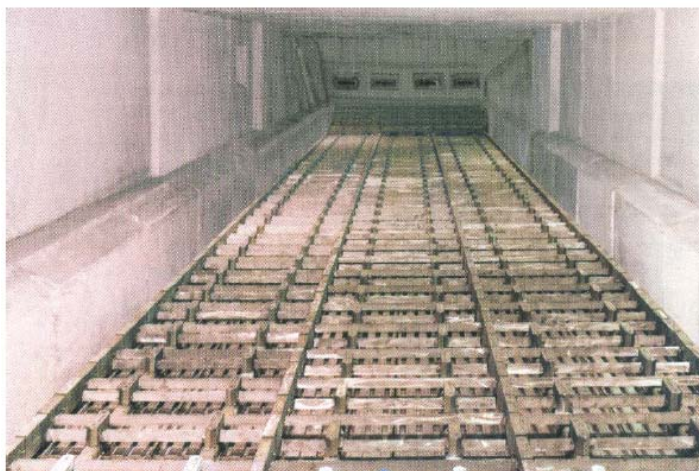


FIGURA 22 Resfriador tipo grelha, modelo barras transversais (Flsmidth, 1999b).

### **2.5 Moagem de cimento**

No moinho de cimento, o clínquer, juntamente com calcário, gesso e escória ou pozolana, são submetidos a operações de cominuição para atingirem uma determinada granulometria pois é necessário que as partículas tenham um diâmetro suficientemente pequeno para que facilite a ocorrência das reações químicas.

Para a fabricação de cimento normalmente utiliza-se o moinho de bolas que consiste em um moinho giratório que tem duas câmaras dotadas de bolas de aço de tamanhos diferentes; as bolas da primeira câmara tem diâmetro de 90 a 60 mm (Magoteaux, 2002) e tem como função dar o impacto inicial para diminuição do tamanho das partículas da matéria prima e a segunda câmara tem

bolas de 60 a 17 mm (Magoteaux, 2002), que completa a moagem propriamente do material. Posteriormente, o cimento, ainda com uma granulometria não suficiente, entra no separador que é constituído de venezianas que servem como passagem de material fino para o produto final e retorno para dentro do moinho para aquelas partículas que ainda não estão na granulometria adequada. As propriedades do cimento estão intrinsecamente relacionadas com a composição do seu principal componente, o clínquer.

Para verificar se o cimento está dentro dos parâmetros de granulometria necessária, são feitas análises de 2 em 2 horas. Dentre os principais parâmetros de controle da qualidade do cimento pode-se destacar: a granulometria, o “blaine” ( superfície específica do cimento dada por  $\text{cm}^2/\text{g}$ ), teor de  $\text{SO}_3$ , perda por calcinação, o que representa o percentual de impurezas contidas no cimento, tempo de pega ( tempo de endurecimento do cimento após adição de água) e a resistência à compressão. Estando o cimento nos parâmetros de qualidade ideais é estocado no silo de cimento, ensacado, ou destinado para carregamento à granel.

### **2.5.1 Tipos de aditivos no cimento**

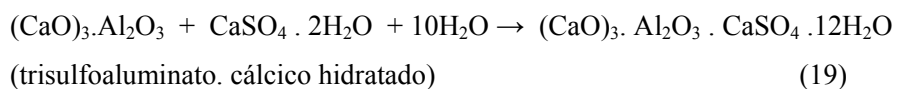
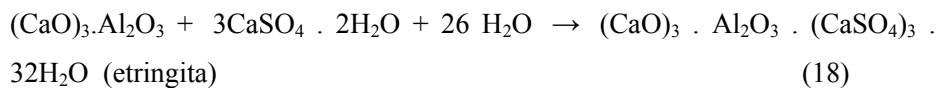
São 4 os tipos de aditivos usados no moinho de cimento: gesso, calcário, pozolana e escória.

#### **a) Gesso**

A gipsita, sulfato de cálcio di-hidratado, é comumente chamado de gesso. É adicionado na moagem final do cimento com o intuito de controlar o tempo de pega, permitindo que o cimento permaneça trabalhável por pelo menos uma hora, conforme ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Sem a adição de gipsita, o cimento tem início de pega de 15 minutos, o que tornaria difícil a

sua utilização em concretos (Companhia de Cimento Itambé, 2004, p. 9).

As reações de retardo do endurecimento do cimento, utilizando-se o gesso, são descritas abaixo (equações 18 e 19).



Minard et al. (2007) estudaram o retardo da hidratação do C<sub>3</sub>A e relataram que o retardo não se deve a formação de etringita e sim à absorção de íons sulfato e/ou cálcio na superfície do C<sub>3</sub>A impedindo a dissolução deste.

O gesso também é responsável pelo melhoramento da moabilidade do cimento e pela durabilidade do concreto. Ajuda ainda no aumento do “blaine” do cimento, no melhor controle da temperatura do moinho, dentre outras vantagens. O gesso tem tamanha importância que o moinho de cimento não pode operar sem ele por muito tempo.

#### **b) Filer calcário**

Filer em inglês significa preenchimento e é justamente esta a função do calcário no cimento: fazer um preenchimento nos espaços vazios existentes entre as suas estruturas moleculares, o que ajuda no manejo, no acabamento e em pouca proporção na resistência inicial do cimento. A adição de calcário no cimento é economicamente viável pelo seu baixo preço em relação ao clínquer.

#### **c) Pozolana**

Pozolana é o material silicoso ou sílico aluminoso que por si só possui pouco ou nenhuma atividade hidráulica mas em presença de água e hidróxido de cálcio à temperatura normal forma compostos com características propriedades hidráulicas (Basílio, 1979).

Existem dois tipos de pozolana: a pozolana natural e a artificial.

A pozolana natural é proveniente de rochas vulcânicas e as artificiais da queima de certos tipos de argilas à temperaturas de cerca de 1000°C e derivados da queima de carvão mineral, dentre outras. A pozolana reage com o hidróxido de cálcio liberado na hidratação do clínquer e confere ao cimento propriedades impermeabilizantes (Petrucci, 1987).

Segundo Pekmezci & Akyuz (2004), a pozolana natural é encontrada em poucas regiões do mundo e a suas propriedades químicas dependem da região de origem.

Adição de pozolana de 35 e 45% pode ter o efeito de aumentar o tempo de pega do cimento porém com a adição de 55% de pozolana este tempo é diminuído. A pozzolana produz cimentos com maior granulometria quando comparado com os cimentos sem a adição de pozolana. A resistência dos cimentos pozolânicos quando comparadas à resistência de cimentos sem a adição de pozolana é menor, principalmente em idades iniciais (Turanli et al., 2005).

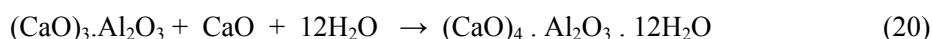
#### **d) Escória**

A escória é obtida durante a produção de ferro gusa. A descoberta de suas propriedades aglomerantes, semelhantes às do clínquer, tornou possível a sua adição na moagem de cimento, que, guardadas certas proporções, melhoram a durabilidade e a resistência final do cimento (ABCP, 2003).

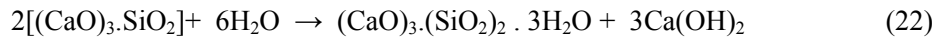
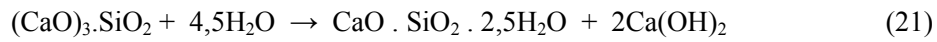
#### **Reações de hidratação do cimento**

Os compostos anidros do cimento portland reagem com a água, por hidrólise, dando origem a numerosos compostos hidratados. Em forma abreviada são indicadas algumas das principais reações de hidratação:

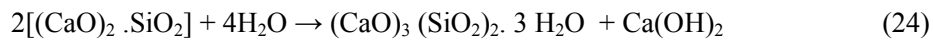
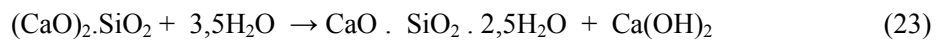
O C<sub>3</sub>A é o primeiro a reagir, da seguinte forma:



O C<sub>3</sub>S reage a seguir:



O C<sub>2</sub>S reage muito mais tarde, do seguinte modo:



Quando se adiciona água ao cimento os silicatos de cálcio anidros dão origem a silicatos monocálcicos hidratados e ao hidróxido de cálcio, que cristaliza em escamas hexagonais, dando origem à portlandita. O silicato de cálcio hidratado apresenta-se com semelhança ao mineral denominado tobermorita e como se parece com um gel é denominado gel de tobermorita. Mas a composição do silicato hidratado depende da concentração em cal da solução com a qual ele está em contato (Taylor, 1967).

### 2.5.2 Tipos de cimento

Segundo ABCP (2003), os tipos de cimento diferem entre si principalmente devido à sua composição, sendo os mais empregados:

- a) Cimento portland comum,
- b) Cimento portland composto,
- c) Cimento portland de alto-forno,
- d) Cimento portland pozolânico.

Em menor escala, por ter características especiais, os seguintes tipos:

- a) Cimento portland de alta resistência inicial,
- b) Cimento portland resistente a sulfatos,

- c) Cimento portland branco,
- d) Cimento portland de baixo calor de hidratação,
- e) Cimento portland para poços petrolíferos.

Na Tabela 3 são apresentadas as composições aproximadas dos principais tipos de cimento.

TABELA 3 Composição dos principais tipos de cimento

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
	CPI-S	99-95		1-5		5732
Composto	CPII-E	94-56	6-34	-	0-10	NBR
	CPII-Z	94-76	-	6-14	0-10	11578
	CPII-F	94-90	-	-	6-10	
Alto-Forno	CPIII	65-25	35-70	-	0-5	NBR 5735
Pozolânico	CPIV	85-45	-	15-50	0-5	NBR 5736
Alta Resistência Inicial	CPV	100-95	-	-	0-5	NBR 5733

Fonte: (ABCP, 2003)



## **2.6 Ensacamento**

Depois de produzido o cimento é estocado em silos de cimento onde, posteriormente, será ensacado e transportado, podendo ser em paletes, big bag ou a granel. O ensacamento da Camargo Corrêa Cimentos é de última geração, onde o enchimento do saco de cimento e a confecção de paletes são feitas de forma automatizada.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado em condições de campo industrial, no setor de produção da Camargo Corrêa Cimentos S.A. na fábrica de Ijaci, MG, tendo como referência a parada do forno no dia 02/03/07 devido à formação de anel de clínquer.

#### 3.1 Obtenções das amostras

##### 3.1.1 Amostras de clínquer

Para o estudo do fenômeno de formação de anel foram coletadas 28 amostras de clínquer na saída do resfriador nos quatro dias que antecederam a parada do forno devido à formação de anel e 25 amostras nos quatro primeiros dias após a partida do forno, onde não houve formação de anel. A identificação das amostras encontra-se nas Tabelas 4 e 5.

TABELA 4 Amostras coletadas antes da parada por formação por anel

PARADA POR FORMAÇÃO DE ANEL		
Amostra	Data	Hora
CA27-1	27/2/2007	05:00
CA27-2	27/2/2007	09:00
CA27-3	27/2/2007	13:00
CA27-4	27/2/2007	17:00
CA27-5	27/2/2007	19:00
CA27-6	27/2/2007	21:00
CA27-7	27/2/2007	23:00
CA28-1	28/2/2007	01:00
CA28-2	28/2/2007	05:00
CA28-3	28/2/2007	09:00
CA28-4	28/2/2007	13:00

...continua...

TABELA 4, Cont.

CA28-5	28/2/2007	17:00
CA28-6	28/2/2007	21:00
CA01-1	1/3/2007	01:00
CA01-2	1/3/2007	03:00
CA01-3	1/3/2007	05:00
CA01-4	1/3/2007	07:00
CA01-5	1/3/2007	09:00
CA01-6	1/3/2007	11:00
CA01-7	1/3/2007	13:00
CA01-8	1/3/2007	15:00
CA01-9	1/3/2007	17:00
CA01-10	1/3/2007	19:00
CA01-11	1/3/2007	21:00
CA02-1	2/3/2007	01:00
CA02-2	2/3/2007	05:00
CA02-3	2/3/2007	07:00
CA02-4	2/3/2007	09:00

TABELA 5 Amostras coletadas depois da partida do forno sem anel

PARTIDA SEM FORMAÇÃO DE ANEL		
Amostra	Data	Hora
SA10-1	10/3/2007	17:00
SA10-2	10/3/2007	19:00
SA10-3	10/3/2007	21:00
SA11-1	11/3/2007	01:00
SA11-2	11/3/2007	03:00
SA11-3	11/3/2007	05:00
SA11-4	11/3/2007	09:00
SA11-5	11/3/2007	11:00
SA11-6	11/3/2007	13:00
SA11-7	11/3/2007	17:00
SA11-8	11/3/2007	19:00

...continua...

TABELA 5, Cont.

SA11-9	11/3/2007	21:00
SA12-1	12/3/2007	01:00
SA12-2	12/3/2007	05:00
SA12-3	12/3/2007	09:00
SA12-4	12/3/2007	11:00
SA12-5	12/3/2007	13:00
SA12-6	12/3/2007	17:00
SA12-7	12/3/2007	21:00
SA13-1	13/3/2007	01:00
SA13-2	13/3/2007	05:00
SA13-3	13/3/2007	09:00
SA13-4	13/3/2007	13:00
SA13-5	13/3/2007	17:00
SA13-6	13/3/2007	21:00

### 3.1.2 Amostras de colagens do anel.

Após parada do forno por formação de anel entre os dias 02 e 10/03/07 foram coletadas amostras de colagens do anel no dia 05/03/07 nos 39, 40 e 41 metros dentro do forno, contados a partir da descarga do material do forno para o resfriador. As amostras foram coletadas nestes pontos porque a formação de anel foi exatamente nestes metros sendo que o comprimento total do forno é de 62 m.

### 3.1.3 Amostras de combustível

As amostras de combustível para determinação da granulometria na peneira de #170, do poder calorífico e do teor de cinzas, foram coletadas na saída do material para o silo de estocagem entre os dias 27/02 e 02/03/07 período este que corresponde aos quatro dias antes da parada do forno por formação de anel. Foram coletadas também amostra entre os dias 10 e 13/03/07

período este correspondente aos quatro primeiros dias depois da partida do forno sem a formação de anel.

### **3.2 Análises químicas**

Para verificar as causas da formação de anel no forno foram feitas análises químicas do clínquer e, baseando-se nestas análises, foram feitos os cálculos de AW, BF e quantidade de fase líquida para comparação com os valores de literatura. Os teores dos principais elementos presentes nas amostras iniciais e nos produtos foram determinados por fluorescência de raios-X sendo que das amostras de colagens foram feitas análises por via úmida pelos métodos de complexometria, fotometria de chama e determinação de anidrido sulfúrico por infravermelho usando aparelho Leco. Duas das amostras de clínquer foram submetidas à análise de microscopia de luz refletida e uma amostra de colagem e uma de clínquer foram submetidas à análise de Difração de raios - X sendo que todas estas análises seguiram as normas determinadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas. As amostras de combustíveis foram submetidas às análises de poder calorífico e teor de cinzas.

#### **3.2.1 Fluorescência de raios – X (FRX)**

Os elementos químicos de maior importância (Ca, Si, Al, Fe, Mg) em uma fábrica de cimento foram determinados via FRX.

As amostras de clínquer antes e depois da formação de anel foram analisadas no FRX modelo Phillips CUBIX 3600.

#### **3.2.2 Difração de raios – X (DRX)**

Uma amostra de colagem do anel no metro 39 e uma amostra de clínquer do dia 28/02/07 foram analisadas em aparelho de difração de RX

modelo Phillips MPD 1880 no laboratório de caracterização tecnológica da USP na cidade de São Paulo.

### **3.2.3 Determinação de CaO livre**

A CaO livre se forma no processo de clinquerização devido a condições de insuficiência de queima ou excesso de material carbonático na composição da farinha com elevado teor de FSC. A determinação de CaO livre é um método simples por titulação com ácido clorídrico em meio de etileno glicol. O procedimento segue norma da (Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, 2004a) (ANEXO 1A).

### **3.2.4 Determinação de flúor**

A determinação de flúor foi feita por potenciometria com um fluorímetro Orion 720A com eletrodo de íon seletivo para flúor.

### **3.2.5 Determinação de poder calorífico do combustível**

O combustível usado para elevação da temperatura para o processo de clinquerização é uma mistura de pet-coque e carvão mineral (moinha). A determinação do seu poder calorífico foi feito por calorimetria por meio de uma bomba calorimétrica modelo C2000 control IKA WERKE utilizando 0,5000 g de amostra. Para a determinação do teor de hidrogênio para cálculo do poder calorífico inferior (PCI), foi utilizado também um aparelho CHN modelo Truspec – Leco.

### **3.2.6 Determinação de SiO<sub>2</sub>**

A determinação do teor de SiO<sub>2</sub> foi feita pelo método de gravimetria (ANEXO 2A).

### **3.2.7 Análise química por complexometria**

As amostras de colagens coletadas no interior do forno foram analisadas por complexometria com EDTA-Na para determinação de CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO. A titulação foto-colorimétrica foi realizada com um espectrofotômetro 662 Metrohm. As análises de determinação desses elementos seguem normas da ABNT (2004c, d). Estas análises foram feitas pelo método de complexometria pois as curvas de calibração da FRX, foram preparadas com concentrações de elementos para a análise de clínquer ou farinha. Portanto, não foi possível a análise da colagem por FRX, porque as concentrações dos elementos da colagem não são conhecidos e não estão dentro da faixa de concentração específica para o clínquer ou farinha (ANEXOS 3A a 6A).

### **3.2.8 Determinação de metais pesados (ICP)**

Os metais pesados presentes na amostra foram determinados utilizando um espectrômetro de plasma induzido (ICP) Perkim Elmer 4300DV.

### **3.2.9 Determinação de Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O**

Os teores de Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O das colagens coletadas no interior do forno foram determinados por fotometria de chama com um fotômetro de chama Micronal modelo B462 e as análises seguem conforme procedimento NBRNM 17 (ABNT, 2004 b) (ANEXO 7A).

### **3.2.10 Determinação de SO<sub>3</sub>**

O teor de SO<sub>3</sub> das colagens coletadas no interior do forno foram analisadas por um aparelho Leco S-144 DR que se baseia na conversão de S em SO<sub>3</sub>, por análise de infravermelho utilizando-se 0,150 g de amostra.

### **3.2.11 Microscopia do clínquer.**

Foram feitas análises de microscopia de clínquer antes da parada por formação de anel e depois da partida do forno sem a formação de anel em um microscópio óptico de luz refletida OLIMPUS modelo BX51.

### **3.3 Análise estatística**

Para a análise estatística foram feitos testes de t student para as variáveis de AW (Fator de Colagem) e MA (Módulo de Alumina).



## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Análise do clínquer**

Nas Tabelas 6 e 7 são apresentados a análise química dos principais elementos do clínquer e os valores calculados de percentual de fase líquida, MS, MA, AW e BF, antes da parada do forno por formação de anel e depois da partida do forno sem a formação de anel. As médias diárias dos quatro últimos dias de operação do forno antes da parada por anel e os quatro primeiros dias depois da partida do forno sem a formação de anel dos principais parâmetros que influenciam na formação de anel foram reunidos nas Tabelas 8 e 9.

TABELA 6 Análise química, % fase líquida, Módulo de Sílica (MS), Módulo de Alumina (MA), Fator de colagem (AW) e Fator de Queima (BF) das amostras coletadas antes da parada do forno por formação de anel.

Amostra	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CaO	% MgO	% CaO L	% Flúor	% Fase Líquida	MS	MA	AW	BF
CA27-1	20,91	4,43	2,49	65,62	2,16	1,55	0,24	24,63	3,02	1,78	22,67	123,72
CA27-2	20,97	4,37	2,44	65,82	2,13	0,60	0,23	24,08	3,08	1,79	21,57	124,63
CA27-3	21,00	4,52	2,52	65,54	2,09	0,65	0,15	24,69	2,98	1,79	22,66	122,89
CA27-4	21,02	4,64	2,60	65,61	2,15	0,60	0,21	25,25	2,90	1,78	23,33	121,63
CA27-5	21,09	4,64	2,55	65,84	2,15	0,60	0,22	25,02	2,93	1,82	23,08	122,03
CA27-6	21,00	4,49	2,45	65,76	2,09	0,75	0,20	24,31	3,03	1,83	22,17	123,76
CA27-7	21,05	4,56	2,50	65,78	2,11	0,56	0,20	24,77	2,98	1,82	22,61	122,89
CA28-1	21,07	4,63	2,54	66,01	2,09	0,70	0,19	24,77	2,94	1,82	22,91	122,67
CA28-2	21,30	4,59	2,54	65,56	2,06	0,55	0,19	24,86	2,99	1,81	23,40	121,66
CA28-3	20,70	4,60	2,48	65,24	2,34	1,14	0,23	25,11	2,92	1,85	22,79	122,26
CA28-4	21,00	4,67	2,57	65,57	2,04	0,58	0,19	25,13	2,90	1,82	23,30	121,93
CA28-5	21,14	4,51	2,45	65,88	2,09	0,94	0,20	24,55	3,04	1,84	22,61	123,43
CA28-6	21,16	4,46	2,42	65,73	2,04	0,82	0,19	24,18	3,08	1,84	22,32	123,77
CA01-1	21,26	4,60	2,55	65,13	2,08	0,52	0,20	24,87	2,97	1,80	23,63	120,94
CA01-2	21,18	4,39	2,50	65,65	2,06	0,67	0,19	24,13	3,07	1,76	22,32	123,53
CA01-3	21,03	4,54	2,62	65,38	2,07	0,45	0,19	24,95	2,94	1,73	23,11	121,98
CA01-4	20,92	4,55	2,58	64,81	2,07	0,47	0,19	24,59	2,93	1,76	23,05	121,57
CA01-5	21,10	4,58	2,75	65,38	2,14	0,70	0,18	25,38	2,88	1,67	23,97	120,69
CA01-6	21,25	4,49	2,69	64,90	2,14	1,61	0,18	24,85	2,96	1,67	24,48	120,37
CA01-7	21,06	4,54	2,67	65,21	2,15	0,88	0,18	25,10	2,92	1,70	23,69	121,14
CA01-8	21,11	4,51	2,74	65,23	2,15	0,53	0,18	25,13	2,91	1,65	23,67	120,86
CA01-9	21,09	4,50	2,72	65,65	2,15	0,45	0,21	24,95	2,92	1,65	23,18	121,70
CA01-10	21,15	4,41	2,71	65,38	2,10	0,50	0,21	24,67	2,97	1,63	23,14	121,86
CA01-11	20,67	4,49	2,66	65,42	2,15	1,10	0,21	25,10	2,89	1,69	22,88	122,92
CA02-1	21,03	4,61	2,75	65,50	2,16	0,51	0,20	25,38	2,86	1,68	23,73	120,84
CA02-2	21,14	4,50	2,60	65,21	2,15	0,46	0,19	24,64	2,98	1,73	23,10	121,51
CA02-3	21,22	4,60	2,63	64,91	2,14	1,50	0,19	25,22	2,93	1,75	24,62	120,13
CA02-4	21,18	4,69	2,66	64,80	2,18	0,67	0,26	25,80	2,88	1,76	24,63	119,28

CA = Com anel

TABELA 7 Análise química, % fase líquida, Módulo de Sílica (MS), Módulo de Alumina (MA), Fator de colagem (AW) e Fator de Queima (BF) das amostras coletadas depois da partida do forno sem a formação de anel.

Amostra	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CaO	% MgO	% CaO L	% Flúor	% Fase Líquida	MS	MA	AW	BF
SA10-1	21,03	4,31	2,49	65,73	2,23	0,64	0,16	23,97	3,09	1,73	21,70	123,4
SA10-2	21,11	4,30	2,31	66,05	2,19	0,84	0,16	23,52	3,19	1,86	21,05	124,8
SA10-3	20,97	4,36	2,54	65,62	2,19	0,90	0,20	24,30	3,04	1,72	22,18	122,8
SA11-1	20,87	4,50	2,62	65,27	2,22	0,50	0,23	24,93	2,93	1,72	22,78	121,2
SA11-2	20,96	4,43	2,60	65,24	2,18	0,88	0,23	24,53	2,98	1,70	22,80	121,6
SA11-3	20,94	4,42	2,58	65,35	2,23	0,73	0,21	24,52	2,99	1,71	22,52	121,8
SA11-4	20,84	4,47	2,63	65,13	2,25	0,94	0,22	24,93	2,94	1,70	23,00	122,0
SA11-5	20,71	4,43	2,54	65,13	2,22	1,20	0,21	24,73	2,97	1,74	22,56	123,2
SA11-6	20,98	4,43	2,59	65,35	2,21	0,60	0,19	24,61	2,99	1,71	22,60	122,5
SA11-7	20,61	4,59	2,69	65,13	2,26	0,79	0,17	25,32	2,83	1,71	23,10	121,6
SA11-8	20,67	4,57	2,64	65,17	2,25	0,64	0,18	25,25	2,87	1,73	22,92	121,9
SA11-9	20,77	4,62	2,65	65,33	2,29	0,61	0,18	25,34	2,86	1,74	23,14	121,4
SA12-1	20,74	4,62	2,57	65,22	2,31	0,64	0,20	25,27	2,88	1,80	22,94	121,6
SA12-2	20,44	4,56	2,52	64,64	2,77	0,79	0,20	25,41	2,89	1,81	22,45	120,8
SA12-3	20,25	5,72	2,42	64,28	2,24	2,77	0,27	28,03	2,49	2,36	27,40	116,7
SA12-4	20,66	4,78	2,53	65,21	2,30	1,96	0,27	25,70	2,83	1,89	24,07	121,2
SA12-5	20,53	4,68	2,46	65,21	2,27	0,93	0,21	25,15	2,88	1,90	22,58	122,6
SA12-6	20,29	4,71	2,55	65,10	2,29	1,05	0,20	25,58	2,79	1,85	22,78	122,4
SA12-7	20,35	4,64	2,49	65,32	2,27	1,34	0,20	25,13	2,85	1,86	22,43	123,4
SA13-1	20,32	4,56	2,42	64,94	2,27	1,05	0,22	24,92	2,91	1,88	21,96	123,7
SA13-2	20,23	4,70	2,47	64,71	2,32	1,35	0,22	25,31	2,82	1,90	22,74	122,4
SA13-3	20,00	4,78	2,56	64,66	2,36	1,55	0,20	26,08	2,72	1,87	23,24	122,0
SA13-4	20,43	4,73	2,51	64,73	2,32	1,34	0,22	25,46	2,82	1,88	23,31	121,4
SA13-5	20,25	4,65	2,36	64,74	2,27	1,40	0,21	24,87	2,89	1,97	22,22	123,4
SA13-6	20,33	4,62	2,35	65,03	2,33	1,08	0,19	24,81	2,92	1,97	21,83	123,6

SA = Sem anel

TABELA 8 Médias diárias do teor de MgO, % flúor, % fase líquida, Módulo de Sílica (MS), Módulo de Alumina (MA), Fator de colagem (AW) e Fator de queima (BF) antes da parada do forno por formação de anel

Média Diária	MgO	% Flúor	% Fase Líquida	MS	MA	AW	BF
CA27	2,13	0,21	24,68	2,99	1,80	22,58	123,08
CA28	2,11	0,20	24,77	2,98	1,83	22,89	122,62
CA01	2,11	0,19	24,88	2,94	1,70	23,38	121,60
CA02	2,16	0,21	25,26	2,91	1,73	24,02	120,44
Média Geral	2,13	0,20	24,90	2,96	1,77	23,22	121,93

TABELA 9 Médias diárias do teor de MgO, % flúor, % fase líquida, Módulo de Sílica (MS), Módulo de Alumina (MA), Fator de colagem (AW) e Fator de queima (BF) depois da partida do forno sem formação por anel

Média Diária	MgO	% Flúor	% Fase Líquida	MS	MA	AW	BF
SA10	2,20	0,17	23,93	3,11	1,77	21,64	123,68
SA11	2,23	0,20	24,91	2,93	1,72	22,82	121,91
SA12	2,35	0,22	25,75	2,80	1,92	23,52	121,24
SA13	2,31	0,21	25,24	2,85	1,91	22,55	122,74
Média Geral	2,27	0,20	24,96	2,92	1,83	22,63	122,39

Comparando os valores das Tabelas 6 e 7 pode-se verificar que os principais parâmetros relacionados à formação de anéis estão dentro das faixas normais de operação dos diversos fornos bem como dos valores propostos pela literatura. Lara & Lima, (2007) verificaram que o AW quando menor que 30 torna difícil formação de colagens e Keil (1973) verificou que o percentual de líquido de um clínquer normal, está entre 20 e 30%.

#### **4.1.1 MgO**

Os valores de MgO apresentados nas Tabelas 6 e 7 mostram que os teores de MgO no clínquer não sofreram alterações bruscas que justificariam a formação de anel no forno. Na Tabela 8 pode-se verificar que os valores de MgO nos quatro dias antes da parada por formação de anel mantiveram-se estáveis, variando de 2,11 a 2,16, com média de 2,13, sendo que na Tabela 9 os valores de MgO nos quatro primeiros dias de operação do forno sem a formação de anel variaram de 2,20 a 2,35 (média de 2,27), resultado este contrário ao esperado para a formação de anel.

Assim, destes resultados obtidos, pode-se concluir que a formação de anel na fábrica de Ijaci não está relacionada com o teor de MgO no clínquer.

#### **4.1.2 % Flúor**

Segundo Timashev (1980), o flúor é o elemento que diminui em maior grau a viscosidade da fase líquida, que é fator que antecede a formação de anel de clínquer. As Tabelas 8 e 9 mostram que o percentual de flúor no clínquer manteve-se em média de 0,20, tanto antes da parada do forno por formação de anel quanto depois da partida sem a formação de anel.

Pode-se concluir, então, que a formação de anel na fábrica de Ijaci também não está relacionada com o teor de flúor no clínquer.

#### **4.1.3 % de fase líquida**

O percentual de fase líquida do clínquer manteve-se abaixo de 25% tanto antes da parada do forno por formação de anel quanto depois da partida sem a formação de anel, valores dentro da faixa de trabalho sugerida por Keil (1973) (20 a 30%). Quando se analisa as Tabelas 8 e 9 observa-se que o percentual de fase líquida está em média maior quando houve a formação de anel (24,96%), e depois da partida sem a formação de anel este valor abaixou

para 24,90. Valores aproximadamente iguais e situação contrária ao esperado para formação de anel.

Pode-se concluir, com base nos resultados obtidos, que a formação de anel da fábrica de Ijací não está relacionada ao percentual de fase líquida.

#### **4.1.4 MS**

O módulo de sílica do clínquer manteve-se acima dos valores normais de trabalho descrito por Kihara et al. (1983), que propõe um valor de MS entre 2,3 a 2,7, sendo que antes da parada por formação de anel o valor de MS estava, em média, 2,96, conforme mostrado na Tabela 8 e, quando o forno funcionou sem a formação de anel, o valor de MS estava em 2,92, como é mostrado na Tabela 9, situação contrária ao esperado, pois com o MS mais alto a tendência é de não se formar anel, uma vez que quando vai aumentando-se o MS a quantidade de elementos fundentes ( $Fe_2O_3$  e  $Al_2O_3$ ) vai diminuindo.

Os resultados mostram que a formação de anel não está relacionada ao MS do clínquer. É importante salientar que valores de MS muito altos podem levar o forno a gerar uma elevada quantidade de pó o que irá contribuir negativamente para a formação de anel. Portanto recomenda-se que o MS do clínquer trabalhe na faixa de 2,60 a 2,80.

#### **4.1.5 MA**

Os valores do módulo de alumina estavam mais baixos antes da parada por formação de anel, em média de 1,77, conforme mostrado na Tabela 8 do que os valores quando o forno parou sem a formação de anel mostrado na Tabela 9 (valores estatisticamente diferentes pelo teste t). Comparando-se a Tabela 8 com a Tabela 9 verifica-se que antes da parada do forno por formação de anel houve queda brusca do MA nos dois últimos dias sendo que quando o forno funcionou sem a formação de anel a situação foi contrária, ou seja, houve

uma elevação do MA no terceiro e quarto dia depois da partida, o que provavelmente não deixou o forno parar por formação de anel.

Assim, com base nesses resultados, pode-se concluir que a formação de anel na fábrica de cimentos de Ijaci, pode estar relacionada com a baixa viscosidade da fase líquida pois o MA é diretamente proporcional à viscosidade da fase líquida. Esta baixa viscosidade pode estar relacionada a diversos fatores operacionais como: deficiência de queima no queimador do forno, forno operando com temperatura elevada, forno operando em ambiente redutor. Dentre estes fatores, o único que não pode ser evidenciado por meio de análises químicas é a deficiência de queima do queimador porque para determinar se o forno está operando com temperatura elevada pode-se verificar o resultado do BF e para determinar se o forno está operando em ambiente redutor pode-se verificar o resultado da microscopia de clínquer.

#### **4.1.6 AW**

De acordo com Lara & Lima (2007), outro fator que mede a tendência de formação de anel é o AW. Valores menores que 30 indicam uma difícil formação de colagem, valores iguais ou próximos de 33, boa formação de colagem e valores próximos ou superiores a 40, formação de bolas e anéis de clínquer. Pela Tabela 8 verifica-se que o valor médio de AW do clínquer estava em 23,22, ou seja, uma situação de difícil formação de anel. O mesmo acontece quando se verifica o valor de AW na Tabela 9 de 22,63, sendo estes valores estatisticamente iguais, pelo teste t.

Pode-se concluir, com base nos resultados, que a formação de anel também não deve ser atribuída ao AW.

#### **4.1.7 BF**

O fator de queima ( BF) auxilia o diagnóstico de forno operando com temperatura elevada quando se compara duas situações em que uma ocorre a formação de anel. Porém, antes da parada por formação de anel, o BF estava em 121,93 e depois que o forno funcionou sem a formação de anel o valor deste parâmetro estava em 122,39, sugerindo que o forno estava mais propício à formação de anel.

Assim, esses resultados mostram que o forno não estava operando com temperaturas altas para justificar uma formação de anel.

Para confirmação da suposição de que a viscosidade da fase líquida é o principal responsável pela formação de anel é necessário que o anel formado seja um anel de clínquer. Assim, para evidenciar esta suposição, foram feitas as análises de colagens coletadas dentro do forno no ponto mais alto do anel.

#### **4.2 Análise da amostra do anel**

Na Tabela 10 são mostrados os resultados das análises químicas por via úmida das amostras de colagens do anel coletadas nos 39, 40 e 41 metros e amostra de clínquer do dia 28/02/07 (03 dias antes da parada do forno). Estas análises servem para classificação do tipo de anel formado no forno podendo ser um anel de clínquer ou de sulfato.



TABELA 10 Análise Química por via úmida de amostras do anel e clínquer do dia 28/02/07.

Metro	39	40	41	clínquer dia 28/02/07
% SiO <sub>2</sub>	19,53	21,42	19,2	21,12
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,33	4,19	4,25	4,66
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,10	2,18	2,50	2,86
% CaO	63,06	65,56	61,74	64,79
% MgO	2,49	2,03	2,04	1,62
% SO <sub>3</sub>	2,93	1,99	2,73	2,31
% Na <sub>2</sub> O	0,32	0,33	0,32	0,65
% K <sub>2</sub> O	1,75	1,84	1,90	1,23
FSC	102	98,83	102,22	97,44
MS	2,63	3,36	2,84	2,81
MA	1,40	1,92	1,70	1,63
C <sub>3</sub> S	60,16	64	55,68	61,19
C <sub>2</sub> S	10,93	13,48	13,35	14,72
C <sub>3</sub> A	6,24	7,42	7,04	7,52
C <sub>4</sub> AF	9,42	6,63	7,60	8,69
% Fase Líquida	23,4	21,0	21,9	23,9
AW	24,0	21,1	22,3	24,9

Analisando os parâmetros mostrados na Tabela 10 observa-se que os teores de SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O não apresentam valores que poderiam indicar a formação de um anel de sulfato, sugerindo que o anel formado no interior do forno seja de clínquer. Os resultados são típicos de um clínquer normal. Os valores de % de fase líquida e AW encontram-se dentro das faixas normais de trabalho sugeridos por Lara & Lima (2007), para o AW Keil (1973), para o percentual de fase líquida, bem como os valores de FSC e MS. Por outro lado, os valores de MA das amostras 39 e 41 estão muito baixos pois como mostrou-se nos dados de formação de anel apresentados nas Tabelas 8 e 9 o valor ideal para

trabalho do MA é de 1,80, sendo que tanto no metro 39 como no metro 41 estes valores estão em 1,40 e 1,70, respectivamente. A amostra do dia 28/02/07 também está com o MA baixo (1,63), o que pode ser a causa de parada do forno no dia 02/03/07 por formação de anel.

Conclui-se, pelas análises das colagens coletadas dentro do forno, que o anel formado é de clínquer, o que evidencia ainda mais o problema da baixa viscosidade da fase líquida. Caso houvesse evidência de que o anel fosse de sulfato a viscosidade da fase líquida não seria a causa fundamental da formação de anel. Assim, na tentativa de confirmar esta suposição, foram feitas análises de DRX.

#### 4.3 Difração de raios – X (DRX)

Os resultados das análises de DRX de uma amostra de clínquer coletada no dia 28/02/07 e de uma amostra de colagem no metro 39 do forno, ponto mais alto da formação de anel, são mostrados nas Figuras 23 e 24, respectivamente.

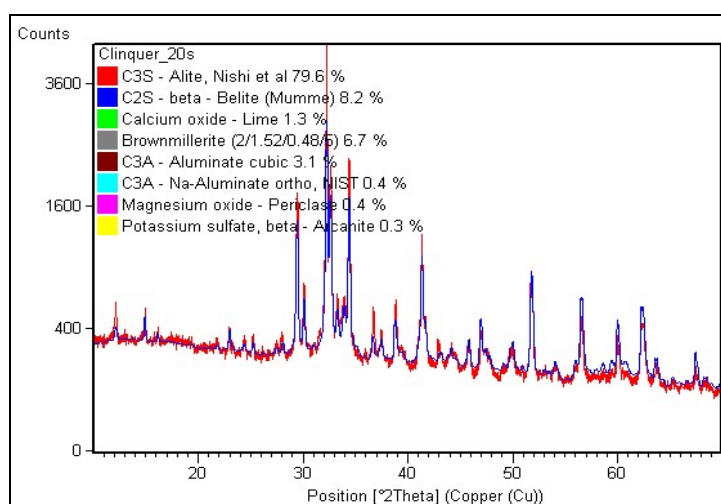


FIGURA 23 Difratoograma da amostra de clínquer

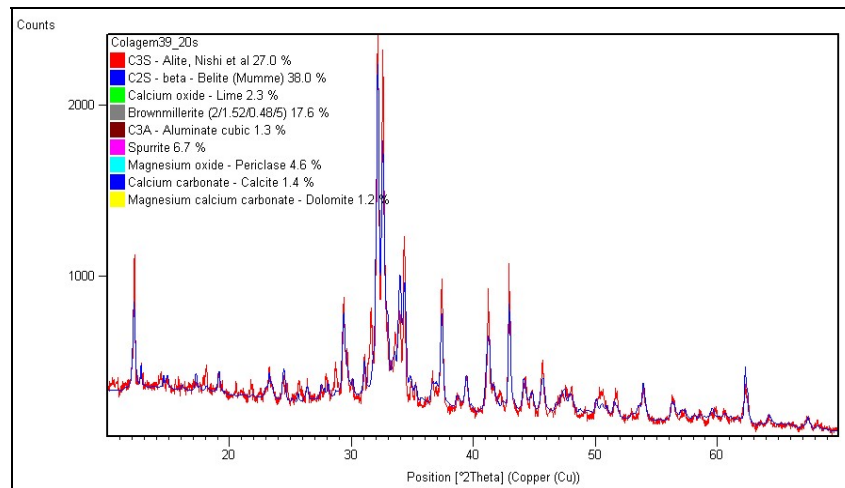


FIGURA 24 Difratograma da amostra do anel.

A análise de DRX confirma a FRX que indicou que não há diferença significativa entre o clínquer e a colagem do anel. Não há formação de outro composto que justificaria a formação de anel. As diferentes concentrações de  $C_3S$  e  $C_2S$  mostrados na difração são justificadas porque uma amostra é o clínquer pronto e a outra é um clínquer em formação durante o processo de clinquerização, visto que a amostra foi coletada no metro 39 do forno, sendo que neste metro, o material percorreu 23 metros, faltando ainda 39 metros para completar a clinquerização. Há uma pequena formação de espurrita que pode estar relacionada com um forno com maior circulação de pó com posterior reação com o  $CO_2$  proveniente da combustão do processo. Porém, valor insuficiente para formação de um anel de espurrita.

Pode-se concluir, com base nas análises de DRX, que o anel formado é de clínquer, uma vez que não foi evidenciada a presença de sulfatos o que indicaria a formação de um anel de sulfato.

#### 4.4 Microscopia de clínquer

Os minerais do clínquer, com exceção de periclásio e CaO livre, têm poder refletor muito próximo. Por isso é possível a análise ao microscópio óptico de luz refletida por meio da utilização de reagentes químicos que colorem seletivamente os cristais (Maringolo, 2001).

Nas Figuras 25 a 27 são mostradas as análises por microscopia de uma amostra de clínquer coletada no dia 27/02/07 antes da parada do forno por formação de anel.

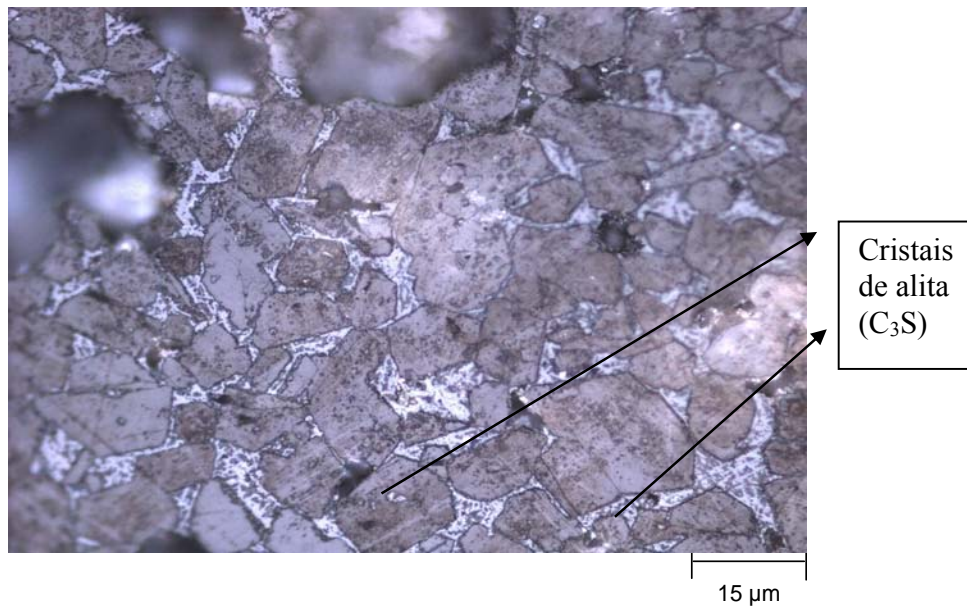
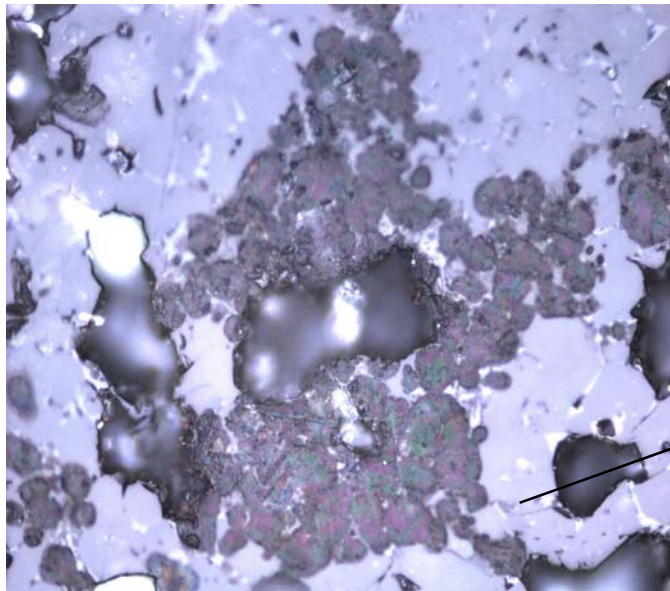
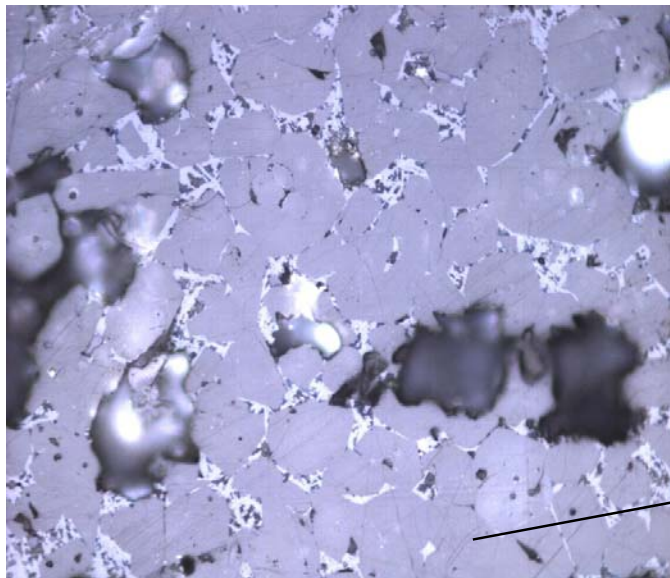


FIGURA 25 Fotomicrografia do perfil dos cristais de alita da amostra de clínquer coletada no dia 27/02/07 (500 vezes)



Cristais  
de belita  
(C<sub>2</sub>S)

FIGURA 26 Fotomicrografia do perfil dos cristais de belita da amostra de clínquer coletada no dia 27/02/07 (500 vezes)



Fase  
intersticial

FIGURA27 Fotomicrografia do perfil da fase intersticial (C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF da amostra de clínquer coletada no dia 27/02/07 (500 vezes)

A análise de microscopia do clínquer antes da parada do forno por formação de anel mostra um clínquer de boa qualidade, com alto percentual de alitas (acima de 75%). A observação de belitas dispersas e em zonas irregulares indicam que moagem de sílica foi insatisfatória. Não foram observados cristais de CaO livre, o que indica que a moagem de calcário foi classificada como satisfatória pois quando a moagem de calcário é feita de forma ineficiente os cristais de CaO livre tornam-se visíveis no microscópio. Pequenas ocorrências de zonas de belita e com cristais dispersos indicam uma homogeneização satisfatória da farinha. O tamanho médio dos cristais de alita de 26,90  $\mu\text{m}$  classifica o tempo de queima de normal a curto e também a atividade hidráulica como boa. A temperatura máxima de queima está normal devido à formação de cristais equidimensionais. Cristais de alita sub-idiomórfica indicaram o primeiro resfriamento de normal a lento. A fase intersticial semi-cristalizada também indica o segundo resfriamento normal. A atmosfera foi considerada oxidante pois não foi observado ferro metálico (ex-soluções) na amostra analisada.

Nas Figuras 28 a 30 são mostradas as análises por microscopia de uma amostra de clínquer coletada no dia 12/03/07 depois do funcionamento do forno sem a formação de anel.

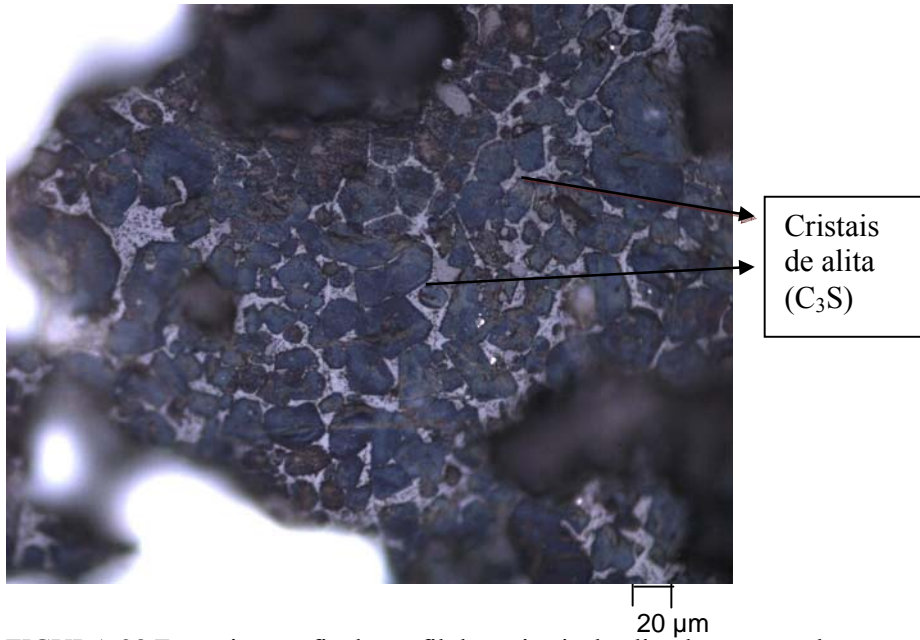


FIGURA 28 Fotomicrografia do perfil dos cristais de alita da amostra de clínquer coletada no dia 12/03/07 (200 vezes)

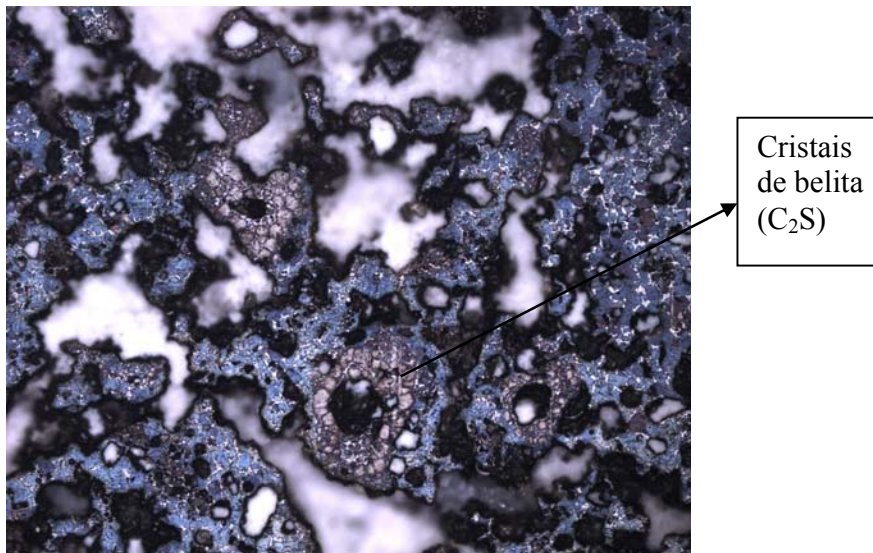


FIGURA 29 Fotomicrografia do perfil dos cristais de belita da amostra de clínquer coletada no dia 12/03/07 (200 vezes)

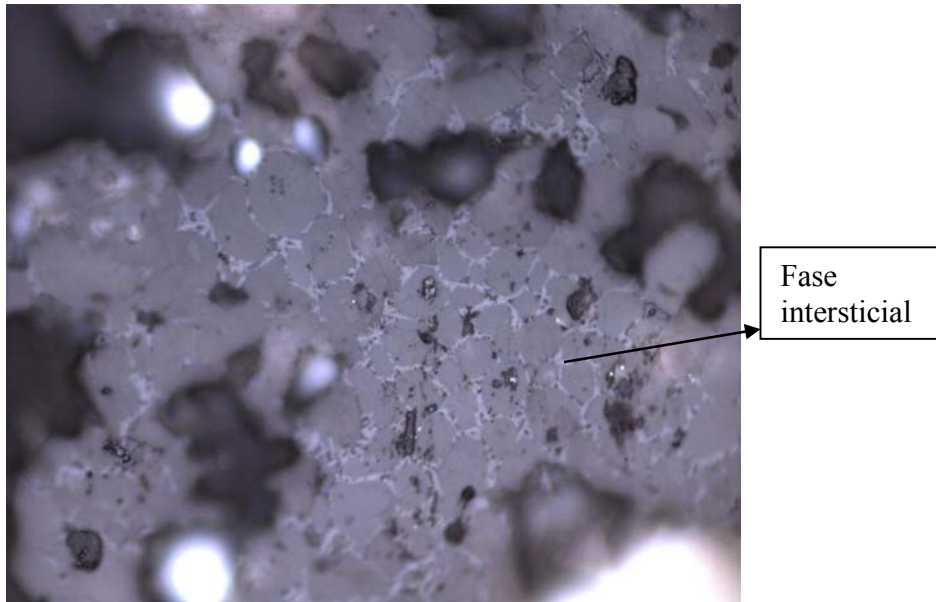


FIGURA 30 Fotomicrografia do perfil da fase intersticial ( $C_3A$  e  $C_4AF$ ) da amostra de clínquer coletada no dia 12/03/07 (200 vezes)

A análise de microscopia do clínquer depois da formação de anel no forno mostra um clínquer de boa qualidade, com zonas irregulares de belitas classificando a moagem de sílica como insatisfatória. Neste dia a utilização de areia na moagem de cru estava baixa, com aproximadamente 0,50%, porém estava sendo injetada areia in natura via co-processamento. Cristais de cal livre em zonas regulares e percentual acima de 2% indicam moagem de calcário também insatisfatória. Cristais de alitas com dimensão média em  $20,2 \mu\text{m}$  indicam o tempo de clínquerização de normal a curto prevendo uma atividade hidráulica boa. A temperatura máxima de queima foi considerada normal devido à formação de cristais de alitas equidimensionais. A ausência de ex-soluções nas alitas e ferro reduzido indicam uma atmosfera oxidante no interior do forno. Alitas subdiomórficas e belitas em início de digitação indicam o primeiro



resfriamento de normal a lento. A fase intersticial semi-cristalizada caracteriza o segundo resfriamento como normal.

Pode-se concluir, pela análise de microscopia, que não foi possível identificar diferenças significativas na microestrutura do clínquer que justifiquem a formação de anel no forno, mesmo porque o principal parâmetro, que é a fase intersticial, apresenta-se semi-cristalizada nas duas amostras e não há presença de metais que indiquem um ambiente redutor para a formação de anel. Esta análise confirma mais uma vez que o problema de formação de anel está relacionado com a viscosidade baixa.

#### **4.5 Análise do combustível**

O mix combustível utilizado para elevação da temperatura do clínquer na unidade da Camargo Corrêa Cimentos em Ijaci-MG, é uma mistura de 75% pet-coque e 25% de carvão vegetal, que são moídos em um moinho vertical para que fiquem com granulometria suficiente para a queima e boa atomização da chama.

As Tabelas 11 e 12 mostram a análise do mix combustível antes e depois da formação do anel no forno

TABELA 11 Análise de PCI e % de cinzas do mix combustível moído antes da parada por formação de anel e depois da partida sem a formação de anel.

<b>Data</b>	<b>PCI (kcal.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Cinzas (%)</b>
<b>27/02 a 02/03/07</b>	6292	20,59
<b>10 a 13/03/07</b>	6339	22,89

TABELA 12 Análise do resíduo retido na #170 do mix combustível moído antes da parada por formação de anel e depois da partida sem a formação de anel.

Amostra	Resíduo #170
CA27-1	1,54 %
CA27-2	1,74 %
CA27-4	1,68 %
CA28-2	1,73 %
CA01-2	1,56 %
CA01-4	1,36 %
CA01-8	1,56 %
CA02-2	1,62 %
CA02-4	1,86 %
SA11-1	1,52 %
SA12-3	1,74 %
SA12-6	1,86 %
SA13-1	1,45 %
SA13-3	1,58 %
SA13-6	2,4 %

A análise do combustível mostra que a formação do anel não está relacionada com o combustível, visto que as análises antes e depois da formação de anel estão com valores de PCI e teor de cinzas com valores muito próximos. Segundo Riboldi et al. (1995), a granulometria do combustível é um fator fundamental para a formação de anel, pois o combustível com granulometria alta faz com que algumas partículas não queimem de forma eficiente, caindo sobre a carga do material e criando um ambiente redutor transformando o  $Fe^{+3}$  em  $Fe^{+2}$ , o que gera a formação de FeO que reduz drasticamente a viscosidade da fase líquida, formando, assim, o anel. Porém, os valores de granulometria estão baixos tanto antes como depois da formação de anel, como mostra a Tabela 12, o que propicia uma boa atomização do combustível na chama diminuindo a

chance de uma possível queima incompleta na carga do material do forno devido a partículas grossas.

Pode-se concluir, diante das análises do clínquer antes e depois da parada por formação de anel, análise da colagem do anel, análise de microscopia de clínquer e análise de combustível que o principal problema da formação de anel na fábrica de Ijaci é a baixa viscosidade da fase líquida causada provavelmente por alguma deficiência do queimador pois, apesar da viscosidade estar baixa, valores de MA em torno de 1,77 não são baixos o suficiente para a formação de anéis. Os resultados de BF não indicam forno trabalhando em altas temperaturas e a microscopia de clínquer não indicou ambiente redutor nem a granulometria do combustível apresentou alteração significativa. Aumento do MA acima de 1,80, para não se formar o anel pode estar remediando um problema do queimador do forno.

Depois das evidências apresentadas após a parada por formação de anel em março/07, e da conclusão de que o principal problema da formação de anel é a baixa viscosidade foram feitos acompanhamentos dos principais parâmetros que afetam a viscosidade da fase líquida, comparando-os com os perfis de temperaturas do casco do forno para evidenciar ainda mais o problema.

#### **4.6 Análise do perfil de temperatura do casco pelo Scanner**

O acompanhamento da tendência de formação de anel é feito através da temperatura do casco do forno, onde quanto mais baixa a temperatura do casco, mais colagem está se formando dentro do forno, sendo críticos valores próximos de 100°C (cor azul escuro). Na Figura 31 é mostrada uma escala de temperatura com base nas cores do scanner que servirá de consulta para as análises das tendências de formação de colagem no forno.

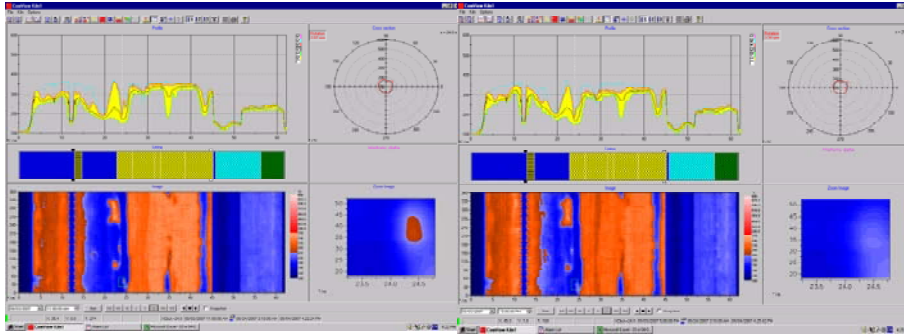


FIGURA 31 Escala de temperatura do scanner

#### 4.6.1 Formação de ligeira colagem no forno entre os dias 03 e 13/09/07

Na Figura 32 é mostrado o perfil de temperatura do casco do forno entre os dias 03 e 13 de setembro/07.

3/9/2007



4/9/2007

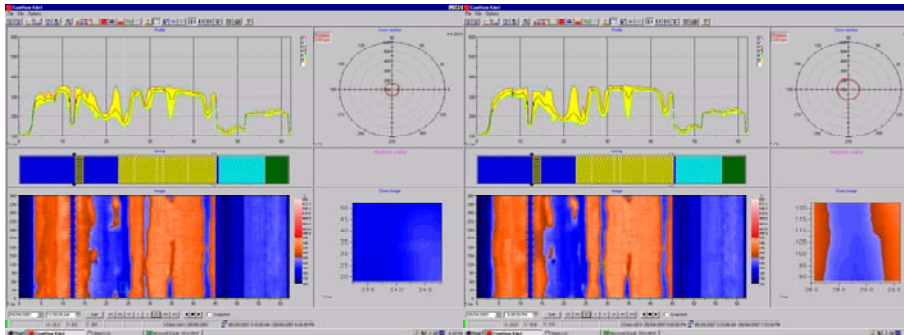
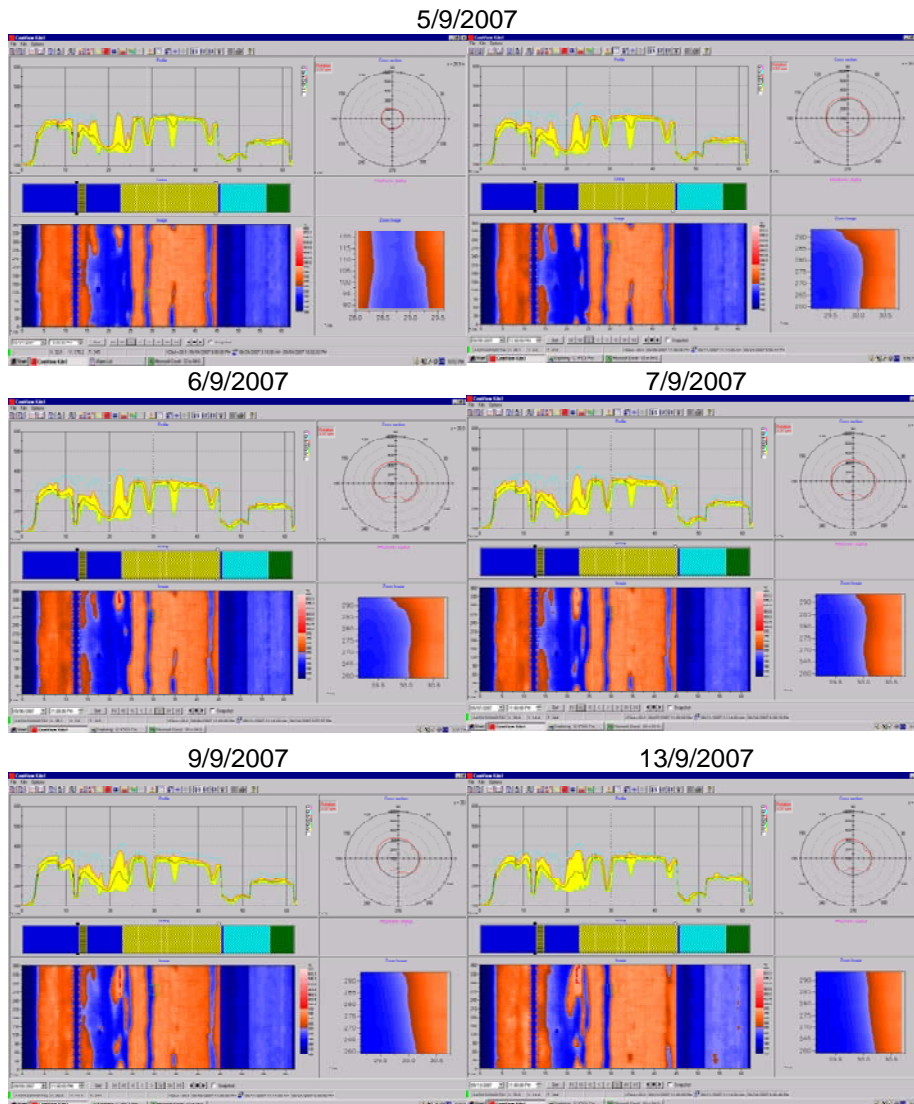


FIGURA 32 Perfil de temperatura do casco do forno entre os dias 03 e 13/09/07.  
(...continua...)

FIGURA 32, Cont.



Na Figura 33 é mostrada a tendência dos teores de MgO, MS e MA do clínquer no período.

### MS, MA e MgO do clínquer

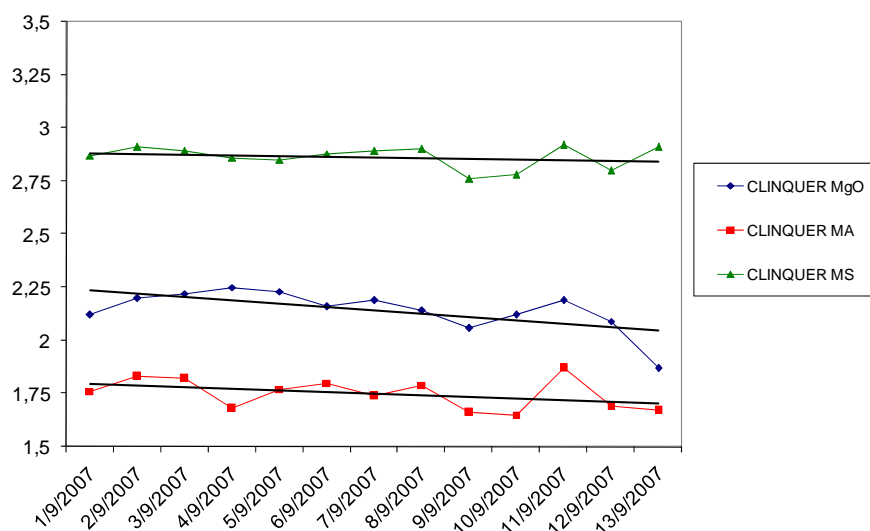


FIGURA 33 Tendência de MgO, MS e MA do clínquer entre os dias 3 e 13/09/07

Analisando o perfil de temperatura do casco do forno mostrado na Figura 32 e a tendência do MS, MA e MgO do clínquer, apresentada na Figura 32, pode-se sugerir que o principal fator para a queda de temperatura do casco do forno pode ser atribuído ao MA que estava em valores inferior a 1,80, chegando a valores de 1,67, sendo que o MS manteve-se estável por volta de 2,85 e MgO com diminuição, o que favorece a não formação de colagem. Os resultados confirmam a hipótese de que o problema de formação de anel na fábrica de Ijaci está relacionado com a viscosidade da fase líquida pois o MA baixo afeta a viscosidade da fase líquida. Com isso há uma maior adesão do líquido com o tijolo refratário, tendo como consequência a infiltração deste líquido no refratário, formando as colagens. Sabe-se que este valor de MA é considerado alto para uma operação normal do forno, porém nesta fábrica

especificamente, faz-se necessário trabalhar com o MA mais elevado para evitar a formação de anel no forno.

#### 4.6.2 Queda de colagens do forno no período compreendido entre os dias 28/09 a 11/10/07

Na Figura 34 é mostrado o perfil de temperatura do casco entre os dias 28/09 a 11/10/07.

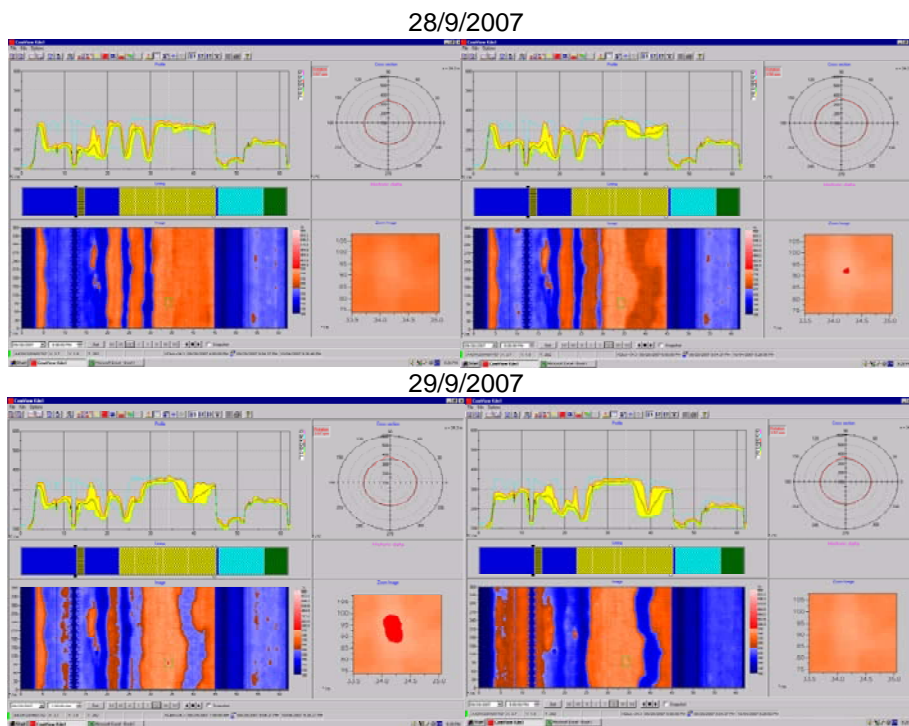


FIGURA 34 Perfil de temperatura do casco do forno entre os dias 28/09 e 11/10/07

(...continua...)



FIGURA 34, Cont.

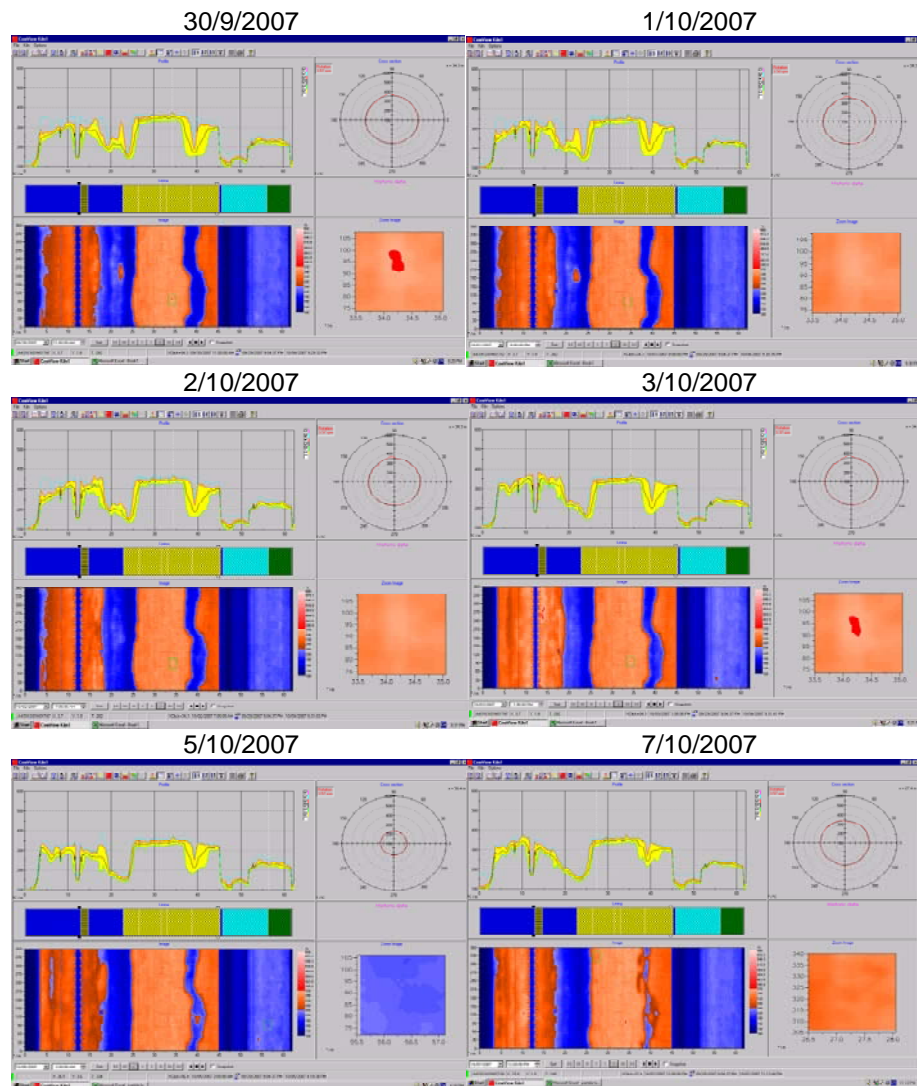
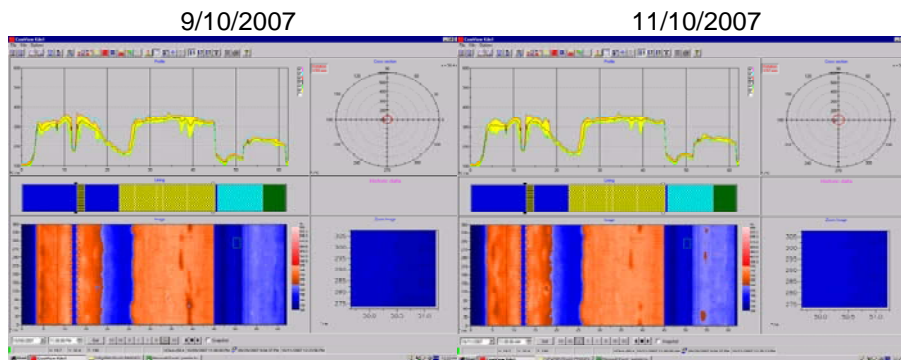


FIGURA 34 (...Continua...)

FIGURA 34, Cont.



Na Figura 35 é mostrada a tendência dos teores de MgO, MA e MS do clínquer no período.

**MS, MA e MgO do clínquer**

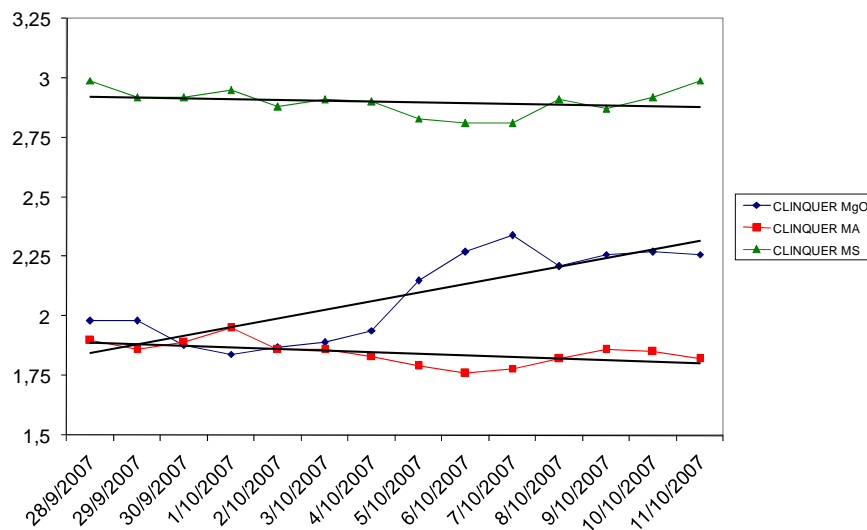


FIGURA 35 Tendência do MgO, MA e MS do clínquer

Pela análise dos fatores que explicam a formação de colagem pode-se sugerir a queda de colagens ao valor de MA que se manteve acima de 1,80, mesmo com a elevação dos teores de MgO, visto que esses teores de MgO não são considerados críticos para formação de colagens.

#### 4.6.3 Colagem formada no período compreendido entre 22 e 26/10/07 com posterior queda de colagem no entre os dias 26/10/07e 30/10/07

Na Figura 36 é mostrado o perfil de temperatura do casco do forno entre os dias 22 e 26 de outubro/07, chegando a haver um vazamento de material pelo selo do forno indicando o início de formação de anel.

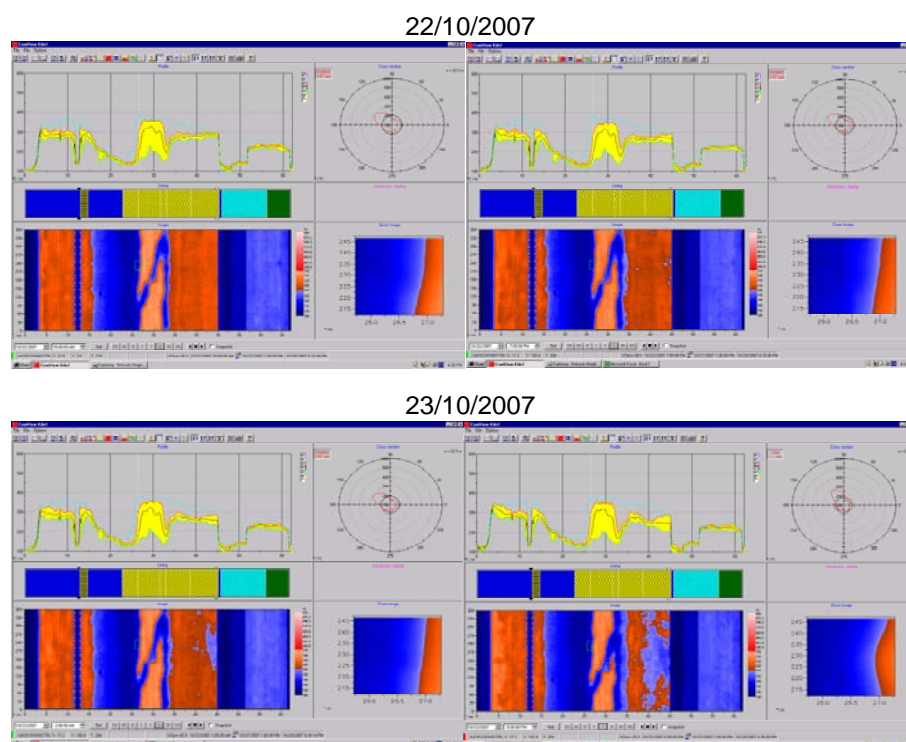
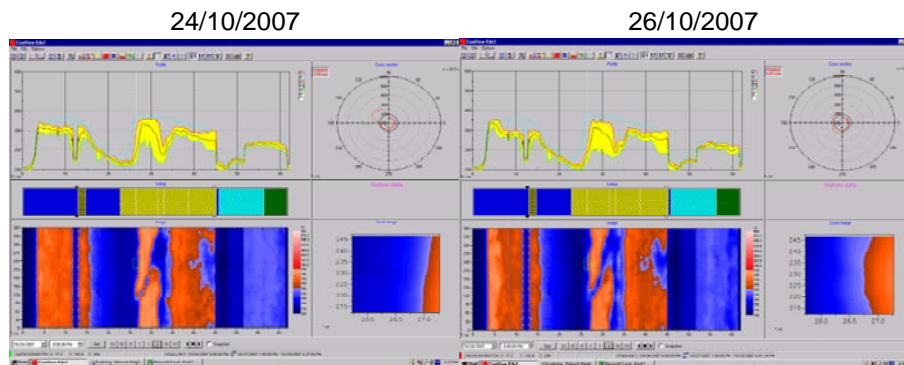


FIGURA 36 Perfil de temperatura do casco do forno entre os dias 22 e 26/10/07 (...continua...)

FIGURA 36, Cont.



Na Figura 37 é mostrada a melhora no perfil de temperatura do scanner do forno após o início de vazamento mostrado na Figura 36 depois da queda do teor de MgO.

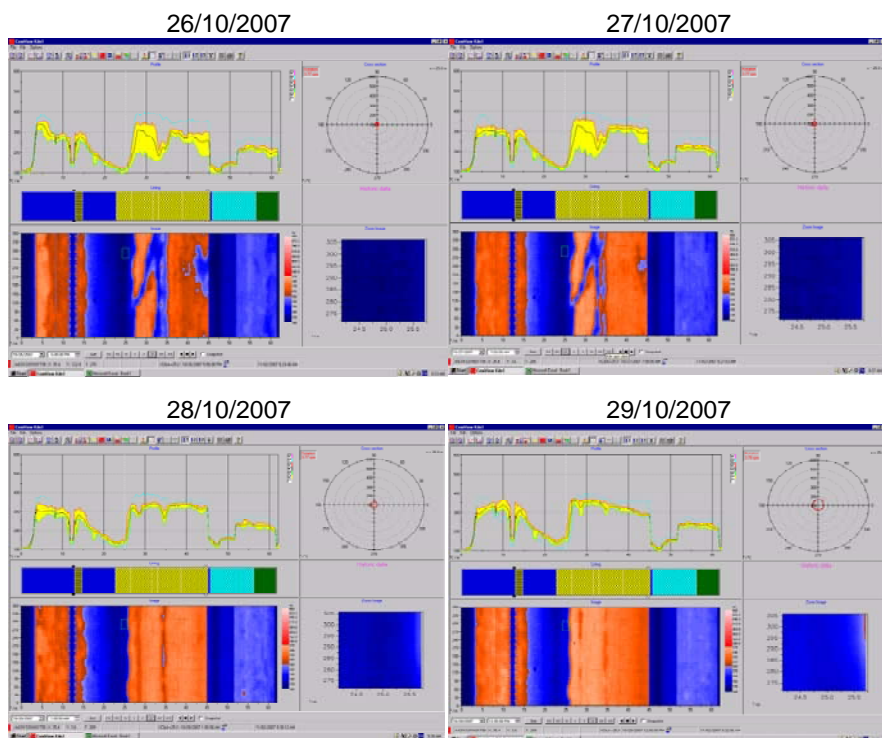


FIGURA 37 Perfil de temperatura do casco do forno entre os dias 26 e 29/10/07

A Figura 38 mostra a tendência do MgO, MS e MA do clínquer no período.

### MS, MA e MgO do clínquer

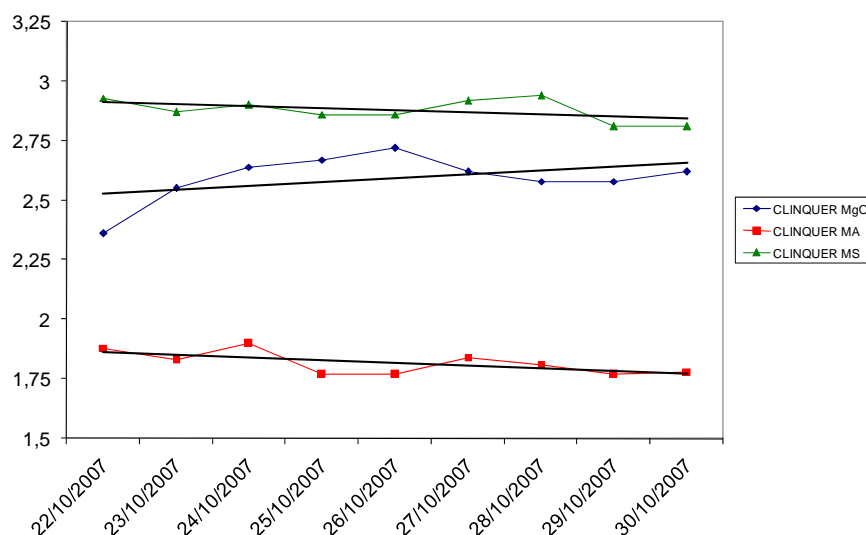


FIGURA 38 Tendência dos teores de MgO, MA e MS do clínquer

Pela análise das Figuras 36 e pela tendência do MS, MA e MgO mostrada na Figura 38 pode-se sugerir que a principal causa da formação de colagem neste período foi a elevação do teor de MgO de 2,36 até o valor de 2,72, com uma ajuda da queda do MA de 1,90 no dia 24/10 para 1,77 no dia 25/10/07. O MS não teve efeito considerável sobre esta formação de anel, uma vez que estava por volta de 2,90 e manteve-se neste valor inclusive com queda para 2,81 em um período que o forno estava com queda de colagens. Após a queda do teor de MgO do clínquer e contribuição do MA que estava em média acima de 1,80, o forno começou a soltar colagens, como mostra a Figura 37. Estes valores de MgO não são considerados críticos para os fornos de maneira geral, porém, nesta fábrica, teores de MgO acima de 2,50 já mostram uma tendência de formação de colagens no forno. Os resultados confirmam a

hipótese de que o problema da formação de anel está relacionada com a viscosidade da fase líquida, uma vez que o MgO afeta esta viscosidade e quando ele foi aumentado o forno teve início de formação de colagem e quando houve a diminuição do seu teor o forno começou a soltar as colagens formadas.

#### 4.6.4 Colagem formada no forno no período compreendido entre os dias 25/01/08 e 30/01/08 com posterior queda de colagem no dia 31/01/08

Na Figura 39 é mostrado o perfil de temperatura do casco do forno desde a partida no dia 25/01/08 até a queda de colagens no dia 01/02/08.

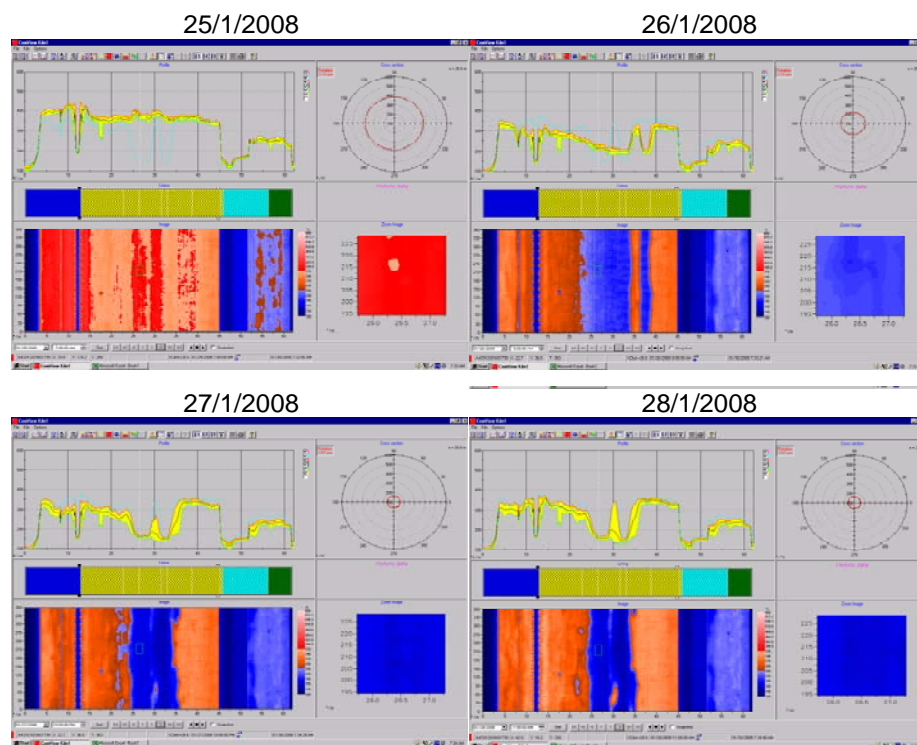
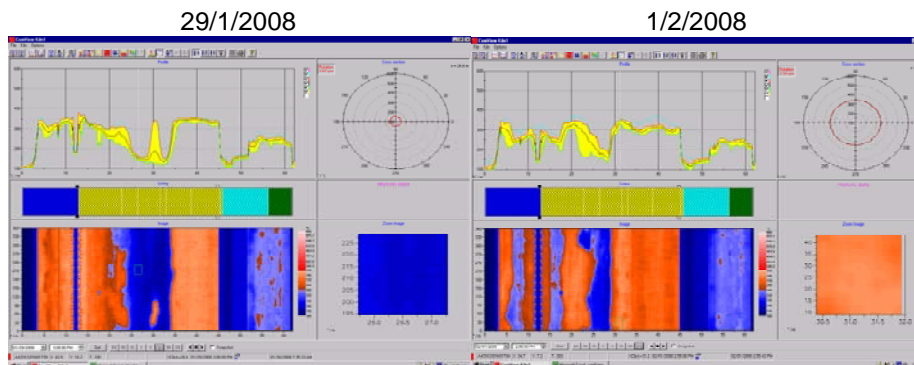


FIGURA 39 Perfil de temperatura do casco do forno do dia 25/01 a 01/02/08  
(...continua...)

FIGURA 39, Cont.



Na Figura 40 são mostrados os teores de MgO, MS e MA do clínquer no período

**MS, MA e MgO do clínquer**

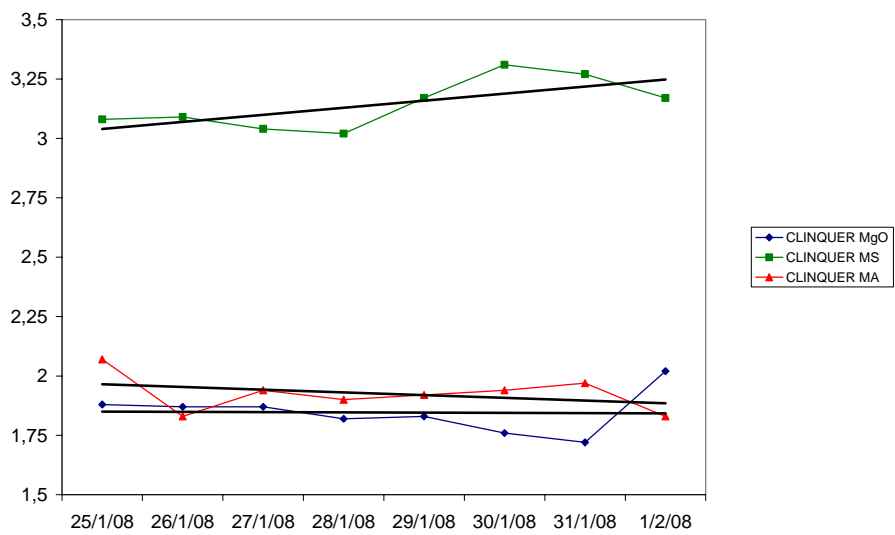


FIGURA 40 Tendência de MgO, MS e MA do clínquer



Na Figura 41 é mostrado o resíduo do mix combustível no período.

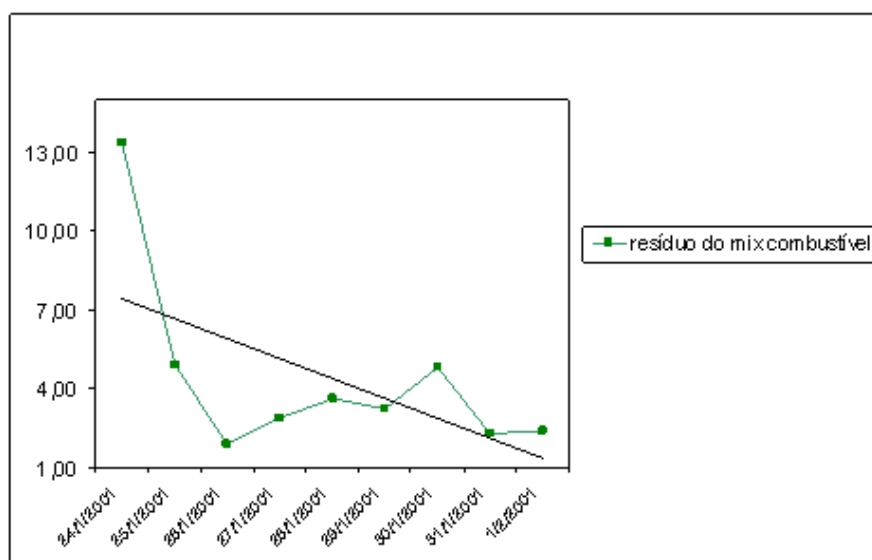


FIGURA 41 Resíduo retido na #170 do combustível no período de 24/01 a 01/02/08.

Analisando o perfil de temperatura do casco mostrado na Figura 39 a tendência dos valores de MS, MA e MgO do clínquer mostrado na Figura 40 e o resíduo do combustível, a queda da temperatura do casco neste período se deu principalmente pelo resíduo do combustível, visto que os valores de MgO, MS e MA do clínquer estava em faixas apropriadas. A granulometria do combustível no início da operação do forno estava muito acima do ideal para que a queima do mix combustível fosse eficiente. A granulometria alta faz com que algumas partículas não queimem de forma eficiente, caindo sobre a carga do material e criando um ambiente redutor e transformando o  $Fe^{+3}$  em  $Fe^{+2}$ , o que diminui drasticamente a viscosidade da fase líquida. Este fato é confirmado com a queda

de colagens no dia 01/02/08 chegando a melhorar o perfil de temperatura com o resíduo do coque voltando às faixas normais de trabalho.

#### 4.7 Espectroscopia de Plasma Induzido (ICP)

Devido à influência de alguns metais pesados na viscosidade da fase líquida o clínquer foi submetido à análise de metais pesados no plasma, sendo coletadas 06 amostras no ano de 2007 para acompanhamento da tendência dos valores, mostrados na Tabela 13.

TABELA 13 Análise de metais pesados do clínquer de fábrica de Ijaci-MG.

Parâmetro	unidade	Data da coleta					
		17/4/07	7/5/07	26/6/07	24/7/07	27/8/07	9/10/07
Cádmio	mg/kg	0,40	0,40	0,40	0,50	0,40	0,50
Cobalto	mg/kg	3,10	2,20	3,20	3,10	0,30	2,10
Manganês	mg/kg	234,00	181,00	122,00	220,00	240,00	174,00
Cromo	mg/kg	12,00	6,00	14,00	7,40	9,60	12,00
Chumbo	mg/kg	0,40	0,40	0,40	1,70	0,40	4,50
Cobre	mg/kg	5,40	5,30	4,40	13,00	4,60	6,30
Vanádio	mg/kg	85,00	73,00	87,00	90,00	111,00	69,00

Timashev (1980) estudou os efeitos de alguns metais pesados sobre a viscosidade da fase líquida chegando à conclusão de que a viscosidade e tensão superficial da fase líquida diminuem à medida que o estado de oxidação dos elementos aumenta, na ordem  $Cd > Zn > Ni > Cu > Co > Fe > Mn > Ti > Cr > V > W > Mo$ . A Tabela 13 mostra que não existem concentrações elevadas de metais pesados que justifiquem a formação de anel no forno. Pode-se dizer que

eles podem contribuir com uma parcela muito pequena para tal. Dentre os metais que abaixam a viscosidade da fase líquida o que tem maior concentração no clínquer de Ijaci é o Mn que está em uma concentração baixa de 200 ppm, o que não afeta consideravelmente esta viscosidade.

## 5 CONCLUSÕES

Diante dos dados analisados podemos concluir que quanto ao comportamento químico:

1 – O problema de formação de anéis na fábrica de cimento em Ijaci-MG está relacionado grande parte à viscosidade da fase líquida durante o processo de clínquerização devido à alteração do diagrama de fases do clínquer especificamente nos pontos eutéticos da formação do líquido por meio de elementos que abaixam este ponto. Com viscosidade baixa, a fase líquida tem maior facilidade de penetração no tijolo refratário devido a um aumento das forças de adesão do líquido com o refratário e/ ou colagem pré-formada, o que facilita a aglutinação da carga neste, uma vez que os elementos constituintes do refratário estão também presentes no clínquer, ou seja, composição química semelhante. Dentre os elementos que abaixam a viscosidade da fase líquida destacam-se neste estudo o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sendo este diretamente proporcional ao MA e MgO.

2 – Os valores de trabalho sugeridos para estes elementos no clínquer são: valores de MA superior a 1,80 não ultrapassando 2,0 para não comprometer a granulação do clínquer, MgO limitado a 2,50, sendo ideal 2,0%.

3 – Recomendam-se pontos de atenção para os metais pesados principalmente o Mn que hoje está em valores médios de 200 ppm. Porém, caso este valores aumentem muito, deverão ser tomadas ações para minimizar a ação deste na fase líquida. O teor de flúor no clínquer também é um ponto de atenção, visto que o mesmo tem efeito similar ao magnésio, mas com maior intensidade, recomendando-se trabalhar com um percentual de flúor de 0,18 a 0,24%.

4 – Para uma melhor condição de queima do forno e maior sustentabilidade quanto à queimabilidade da farinha, economizando assim combustíveis fósseis, recomenda-se que o MS do clínquer fique entre 2,60 a 2,80 sendo necessário para isto obedecer aos valores de referências já citados para o não comprometimento da viscosidade da fase líquida. O MS mais baixo além das vantagens citadas irá diminuir a concentração de pó dentro do forno e uma operação mais estável com menores teores de lançamentos de material particulado pela atmosfera. Deve-se tomar o cuidado para que este valor não baixe muito para não comprometer também a viscosidade da fase líquida, fator preponderante para a formação do anel.

5 – Os valores de referências citados na literatura de quantidade de fase líquida e AW não se mostraram eficientes para avaliação da formação de anéis na planta de Ijaci, visto que os valores estavam dentro dos limites pré-estabelecidos e mesmo assim houve formação de diversos anéis na fábrica.

6 – Caso haja alteração de matérias-primas e produtos intermediários durante o processo de fabricação de cimento, antes da clínquerização recomenda-se a avaliação das quantidades de Mo, W, V, Cr, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Zn, Cd para avaliação dos impactos dessas quantidades na viscosidade da fase líquida do clínquer.

7 – A estabilidade operacional do forno e não operar o forno com temperaturas elevadas é uma prática que irá contribuir para a não formação de anéis no forno, visto que a temperatura é fator preponderante para diminuição da viscosidade da fase líquida. Ou seja, caso se trabalhe com os valores de referência dentro das faixas pré-estabelecidas sem observar o fator “forno quente demais” poderá ocorrer uma formação de anel indesejada.

8 – Atualmente, o percentual de carvão vegetal utilizado na composição do mix combustível deve ser controlado por ter elevado percentual de cinzas que contém alto teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Estas, ao atingir a chama que está a  $2000^\circ\text{C}$ , se fundem, apresentando uma viscosidade muito baixa aumentando a fluidez e as forças de adesão do material com o tijolo, com posterior aglutinação, agravando ainda mais a formação de colagens no forno.

9 – Trabalhar com o forno em ambiente redutor, ou seja, com falta de oxigênio, é fator preponderante para formação de colagens, visto que em ambiente redutor o  $\text{Fe}^{+3}$  é reduzido a  $\text{Fe}^{+2}$ , o que gera a formação de  $\text{FeO}$  que reduz drasticamente a viscosidade da fase líquida.

10 – Viu-se que trabalhar com a granulometria do combustível com valores superiores a 2,5% retido na peneira #170 tende a aumentar a formação de colagens no forno e, conseqüentemente, formar anéis, porque as partículas grossas não queimam adequadamente e, com isso, cria-se um ambiente redutor pontual no líquido, abaixando a sua viscosidade pelo efeito citado no item 9.

A formação de anéis em fábricas de cimento é um processo de alta complexidade. As possibilidades envolvem diversos fatores e são próprios a cada processo, uma vez que alguns elementos químicos podem agravar ou atenuar o efeito maléfico ou benéfico causado por outros elementos dentro do processo de formação de anel. Outro fator importante é que os valores citados neste trabalho podem ser alterados, uma vez que está se falando de viscosidade da fase líquida. A elevação do teor de algum elemento pode ser contrabalanceada com a diminuição da viscosidade da fase líquida, o que nos leva a concluir que as análises feitas neste trabalho são intrínsecos à planta da Camargo Corrêa Cimentos S.A. em Ijaci-MG, podendo servir este estudo de base para outros trabalhos, porém com correções de valores citados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKIN, A. I. Effect of  $\text{CaF}_2$  and  $\text{MgO}$  on sintering of cement clinker. **Cement and Concrete Research**, Afyon, v. 29, n. 11, p. 1847-1850, Nov. 1999.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Guia básico de utilização do cimento Portland**. 6. ed. São Paulo, 2003. 28 p. (Boletim técnico, 106).
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland** - Análise química - Determinação de óxido de cálcio livre: NBRNM12. Rio de Janeiro, 2004a. 6 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland** - Análise química - Método de arbitragem para a determinação de óxido de sódio e óxido de potássio por fotometria de chama: NBRNM17. Rio de Janeiro, 2004b. 4 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland** - Análise química - Método optativo para determinação de óxidos principais por complexometria - Parte 1: Método ISO: NBRNM11-1. Rio de Janeiro, 2004c. 5 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland** - Análise química - Método optativo para determinação de óxidos principais por complexometria - Parte 2: Método ISO: NBRNM11-2 Rio de Janeiro, 2004d. 6 p.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookaman, 2001. 914 p.
- BARROS, A. M.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{NiO}$  additions on the phase transformations at high temperature in Portland cement. **Cement and Concrete Research**, Afyon, v. 34, n. 10, p. 1795-1801, Oct. 2004.
- BASÍLIO, F. de A. **Cimento Portland**. 4. ed. rev. atual. São Paulo: ABCP, 1979. 34 p. (ET, 28).

BOIKOVA, A. I. Chemical composition of raw materials as the main factor responsible for the composition, structure and properties of clinker phases. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 8., 1986, Rio de Janeiro. **Proceedings**... Rio de Janeiro: ISCC, 1986. v. 1, p. 1-15.

CIMENTO PLANALTO. **Apresenta informações sobre história do cimento.** Disponível em: < [http://www.ciplan.com.br/producao\\_hist\\_cimento.cfm](http://www.ciplan.com.br/producao_hist_cimento.cfm)>. Acesso em: 10 ago. 2007.

COMPANHIA DE CIMENTO ITAMBÉ. **Cimento Portland:** fabricação e características. 2. ed. Curitiba: Cimento Itambé, 2004. 21 p.

DIOGO, F. F. **Treinamento processo de fabricação de cimento.** Lavras: Camargo Corrêa Cimentos, 2002. 254 p. Apostila.

DUDA, W. H. **Cement data book:** international process engineering in the cement industry. 3. ed. Berlin: Wiesbaden, 1985. 560 p.

DUNSTETTERA, F.; NOIRFONTAINEA, M. N. de; COURTIA, M. Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker 1: structural data: review and unified analysis. **Cement and Concrete Research**, Afyon, v. 36, n. 1, p. 39-53, Jan. 2006.

FLSMIDTH. **Operação de forno:** curso prático e teórico. Lavras: Camargo Corrêa Cimentos, 1995. 190 p.

FLSMIDTH. Training. In: THE INTERNATIONAL CEMENT PRODUCTION SEMINAR, 3., 1997, Valby. **Proceedings**... Dinamarca, 1997. p. 195-257.

FLSMIDTH. Duoflex. In: THE INTERNATIONAL CEMENT PRODUCTION SEMINAR, 4., 1999, Valby. **Proceedings**... Dinamarca, 1999a. p. 1-15. (Catálogo técnico comercial).

FLSMIDTH. Emission from cement kilns of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>. In: THE INTERNATIONAL CEMENT PRODUCTION SEMINAR, 4., 1999, Valby. **Proceedings**... Dinamarca, 1999b. p. 16-28. (Course – Lecture 5.12).

GOBBO, L. A. **Os compostos do Clínquer Portland:** sua caracterização por difração de raio-X e quantificação por refinamento de reitveld. 2003. 157 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo.



- GOBBO, L.; LILIA, S.; GARCEZ, L. C<sub>3</sub>A polymorphs related to industrial clinker alkalies content. **Cement and Concrete Research**, Afyon, v. 34, n. 4, p. 657-664, Apr. 2004.
- GUINIER, A.; REGOURD, M. Structure of Portland cement minerals. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5., 1968, Tokyo. **Proceedings...** Tokyo: ISCC, 1968. v. 1, p. 7-11.
- HOLDERCIM. **Cimento Portland**. 4. ed. Belo Horizonte: R<sub>2</sub>M, 1999. 43 p.
- HORNAIN, H. Sur la répartition des éléments de transition et leur influence sur quelques propriétés du clinker et du ciment. **Revue des Matériaux de Construction**, Lafayette, Paris, France, n. 671-672, p. 203-218, Sept.1971.
- KATYAL, N. K.; PARKASH, R.; AHLUWALIA, S. C.; SAMUEL, G. Influence of titania on the formation of tricalcium silicate. **Cement and Concrete Research**, Afyon, v. 29, n. 3, p. 355-359, Mar. 1999.
- KEIL, F. **Cemento**: fabricación, propiedades, aplicaciones. Barcelona, España: Editores Técnicos Asociados, 1973. 483 p.
- KIHARA, Y.; BATTAGIN, A. F.; MARCIANO, E.; SHUKUZAWA, J. K. Aptidão à clinquerização de farinhas de cimento. **Bulletin Analytique**, Paris, v. 16, n. 11, p. 12-13, Mar. 1983.
- KLEIN, C.; HURLBUT, J. R. C. S. **Manual of mineralogy**. 21 ed. New York: J. Wiley, 1999. 681 p.
- KOLOVOS, K.; LOUTSI, P.; TSIVILIS, S.; KAKALI, G. The effect of foreign ions on the reactivity of the CaO - SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system: part I. anions. **Cement and Concrete Research**, Afyon, v. 31, n. 3, p. 425-429, Mar. 2001.
- KOLOVOS, K.; LOUTSI, P.; TSIVILIS, S.; KAKALI, G. The effect of foreign ions on the reactivity of the CaO - SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system: part II. cations. **Cement and Concrete Research**, Afyon, v. 32, n. 3, p. 463-469, Mar. 2002.
- KOLOVOS, K.; TSIVILIS, S.; KAKALI, G. SEM examination of clinkers containing foreign elements. **Cement & Concrete Composites**, Athenas, v. 27, n. 2, p. 163-170, Feb. 2005.

LARA, A. C.; LIMA, J. G. **Treinamento tecnologia de processo de fabricação de cimento.** São Paulo: Refrasul, 2007. 198 p.

LARBI, K.; ANGÉLIQUE, S. M.; ABDELHAMID, G.; ZOUBIR, D. Influence of NaF, KF and CaF<sub>2</sub> addition on the clinker burning temperature and its properties. **Comptes Rendus Chimie**, Oran, v. 9, n. 1. p. 154-163, Jan. 2006.

MAKI, I.; GOTO, K. Factors influencing the phase constitution of alite in Portland cement clinker. **Cement and Concrete Research**, Afyon, v. 12, n. 3, p. 301-308, Mar. 1982.

MAGOTEAUX. **Seminário técnico:** como cuidar dos moinhos de bolas. Pedro Leopoldo: Camargo Corrêa Cimentos, 2002. 43 p.

MARINGOLO, V. **Clínquer co-processado:** produto de tecnologia integrada para sustentabilidade e competitividade da indústria de cimento. 2001. 174 p. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

MINARD, H.; GARRAUL, T. S.; REGNAUD, L.; NONAT, A. Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. **Cement and Concrete Research**, Afyon, v. 37, n. 10, p.1418-1426, Oct. 2007.

PEKMEZCI, B, Y.; AKYUZ, S. Optimum usage of a natural pozzolan for the maximum compressive strength of concrete. **Cement and Concrete Research**, Afyon, v. 34, n. 12, p. 2175-2179, Dec. 2004.

PERAY, K. E.; WADDELL, J. J. **The rotary cement Kiln.** New York: Chemical, 1972. 194 p.

PEREIRA, F. R. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral:** composições cerâmicas e cimentíceas. 2006. 267 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade de Aveiro Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Portugal.

PETRUCCI, E. R. G. **Concreto de cimento Portland.** 11. ed. Rio de Janeiro: Globo, 1987. 120 p.

PÖHLMANN, R.; ZUR, B. V. P. **Dissertation, rheinisch westfaelische technische hochschule.** Aachen, Germany: [s.n.], 1986. 90 p.

REGOURD, M.; GUINIER, A. **Structure of Portland cement minerals**. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 6., 1976, Sebben, Moscow. **Proceedings...** Sebben, Moscow: ISCC, 1976. v. 1.

RIBOLDI, A.; PEREIRA, B. G.; MAGALHÃES, C. A. A.; FERNANDES, I. D.; MARTINS NETO, M. L.; CRUZ, M. C.; TAVEIRA JÚNIOR, M. TSUTSUMI, N. M.; MANSANARES, V. E. **Manual de cimento, cal e concreto**. São Paulo: Votorantim Cimentos, 1995. 330 p.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. **Co-processamento**. Rio de Janeiro, 2004. 44 p.

SPRUNG, S.; RECHENBERG, W. Levels of heavy-metals in Clinker and cement. **ZKG International**, Wiesbaden, Alemanha, v. 47, p. 258-263, Mar.1994.

STEPHAN, D.; MALEKI, H.; KNÖFEL D.; EBER, B.; HÄRDTL, R. Influence of Cr, Ni, and Zn on the properties of pure clinker phases: part I. C3S. **Cement and Concrete Research**, Afyon, v. 29, n. 4, p. 545-552, Apr. 1999a.

STEPHAN, D.; MALLMANN, R.; KNÖFEL D.; HÄRDTL, R. High intakes of Cr, Ni, and Zn in clinker, influence on burning process and formation of phases. **Cement and Concrete Research**, Afyon, v. 29, n. 12, p. 1949-1957, Dec. 1999b.

SUHUA, M. A.; XIAODONG, F. S.; XUEPING, G.; BAIQIAN, Z. Influence of CuO on the formation and coexistence of  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  and  $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$  minerals. **Cement and Concrete Research**, Afyon, v. 36, n. 9, p. 1784-1787, Sept. 2006.

TAYLOR, H. F. W. **The chemistry of cement**. London: Academic, 1964.

TAYLOR, H. F. W. **Enciclopedia de la química industrial**: la química de los cementos. Bilbao, Espanha: URMO, 1967. v. 1, 861 p.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2. ed. London: T. Telford, 1998. 459 p.

TIMASHEV, V. V. The kinetics of clinker formation: the structure and composition of clinker and its phases. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 7., 1980, Paris. **Proceedings...** Paris: ISCC, 1980. v.1, p. 1-3.

TOKYAY, M. Effect of chemical composition of clinker on grinding energy requirement. **Cement and Concrete Research**, Afyon, v. 29, n. 4, p. 531-535, Apr. 1999.

TREZZA, M. A., SCIAN, A. N. Waste with chrome in the Portland cement clinker production. **Journal of Hazardous Materials**, Buenos Aires, v. 147, n. 1/2, p. 188-196, Ago. 2007.

TURANLI, L.; UZAL, B.; BEKTAS, F. Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements. **Cement and Concrete Research**, Afyon, v. 35, n. 6, p. 1106-1111, June 2005.

VOTORANTIM CIMENTOS. **Programa de trainees de processos**. Lavras, 2007. 50 p. Apostila.

XIAOCUN, L.; YANJUN, L. Effect of MgO on the composition and properties of alite-sulphoaluminate cement. **Cement and Concrete Research**, Afyon, v. 35, n. 9, p. 1685-1687, Sept. 2005.

## ANEXOS

<b>ANEXO A</b>	<b>Página</b>
ANEXO 1A Procedimento para determinação de CaO livre.....	115
ANEXO 2A Procedimento para determinação de SiO <sub>2</sub> .....	115
ANEXO 3A Procedimento para determinação de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	116
ANEXO 4A Procedimento para determinação de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	116
ANEXO 5A Procedimento para determinação de CaO .....	116
ANEXO 6A Procedimento para determinação de MgO.....	117
ANEXO 7A Procedimento para determinação de Na <sub>2</sub> O e K <sub>2</sub> O por fotometria de chama .....	117

### **ANEXO 1A Procedimento para determinação de CaO livre**

Pulverizar amostra de clínquer utilizando o gral de porcelana, passando toda amostra pulverizada na peneira de #200. Pesou-se (1,000 + 0,005)g de amostra passante na peneira de # 200. Transferir para um erlenmeyer de 250 mL limpo e seco, verificando se não ficou resíduo na barca. Adicionar 30 mL de etilenoglicol neutralizado na proveta de limpeza e mais 30 mL no erlenmeyer com a amostra. Homogeneizar até desfazer os grumos. Aquecer o erlenmeyer e a proveta de limpeza no microondas por 45 segundos, potência 5. Filtrar a solução para um kitassato de 250 mL com um funil de vidro haste longa, provido de papel de filtro faixa branca usando a bomba de vácuo; lavar o erlenmeyer por duas vezes com o etilenoglicol neutralizado da proveta de limpeza; titular o filtrado com agitação constante, no agitador magnético, usando uma solução HCl – (ácido clorídrico) 0,1 M até o ponto de viragem rosa persistente por mais de 20 segundos,

### **ANEXO 2A Procedimento para determinação de SiO<sub>2</sub>**

Pesar 1,0000 g de amostra e transferir para um bécker de 250 mL, adicionando 10 mL de ácido perclórico e agitando com o auxílio de um bastão de vidro para desfazer os grumos, cobrindo com vidro de relógio. Aquecer o bécker até próximo à ebulição em chapa aquecedora e após desprendimento de fumos brancos digerir por 40 minutos, deixando esfriar a temperatura ambiente. Adicionar 10 mL de ácido clorídrico 1:1 e 1 mL de ácido nítrico concentrado e aquecer na chapa por 1 minuto com agitação constante. Filtrar a quente para um balão volumétrico de 250 mL, com papel de filtração média. Lavar 2 vezes o béquer e o filtro com solução quente de ácido clorídrico 1:99 e em seguida com água quente, até eliminação de cloretos, sendo realizado o teste de cloretos após 10 lavagens. Colocar o precipitado de SiO<sub>2</sub> em um cadinho tarado queimando o

papel de filtro, lentamente sem inflamar e calcinar a 1100°C por 45 minutos. Após esfriamento do cadinho pesar o material, com posterior determinação da porcentagem de SiO<sub>2</sub>

#### **ANEXO 3A Procedimento para determinação de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Pipetar 20 mL do filtrado de SiO<sub>2</sub> transferindo para o copo de titulação, adicionando 1 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, deixando em repouso por 5 min. Acrescentar 40 mL de água quente e introduzir, no copo de titulação, o eletrodo do pH-metro e a haste do agitador de propulsão. Sob agitação, adicionar gota a gota, solução de acetato de amônio até obter o pH entre 1,5 e 2,0. Adicionar 4 a 6 gotas de ácido sulfossilicólico e titular no foto-colorímetro a 510 nm com agitação constante com solução de DCTA-Na.

#### **ANEXO 4A Procedimento para determinação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Tomar o béquer em que se titular o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aquecendo a 95° C e nesta temperatura acertar o pH entre 3,2 a 3,5, com solução de acetato de amônio. Acrescentar 10 gotas de indicador PAN e oito gotas de solução de complexo de cobre. Sob agitação adicionou-se 90% do volume esperado para titulação e aquecer novamente a 95°C e titular a 570 nm com agitação constante.

#### **ANEXO 5A Procedimento para determinação de CaO**

Pipetar 20mL do filtrado da SiO<sub>2</sub> transferindo para o copo de titulação. Adicionar 1 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado deixando em repouso por 5 min. Adicionar 5 mL de trietanolamina e 50 mL de água, homogeneizando a solução. Adicionar KOH 10% até pH entre 12,5 – 13,0. Adicionar 15 gotas de solução de azul de Hidroxinaftol. Titular no foto-colorímetro a 660 nm.

### **ANEXO 6A Procedimento para determinação de MgO**

Pipetar 20 mL do filtrado de SiO<sub>2</sub> transferindo para o copo de titulação e acrescentado 10 mL de trietanolamina e 50 mL de água, ajustando o pH para 10,1 ± 0,1 com NH<sub>4</sub>OH 10%. Adicionar o volume de EDTA-Na gasto na titulação do CaO. Adicionar 12 gotas de indicador misto e titular no fotocalorímetro a 570 nm

### **ANEXO 7A Procedimento para determinação de Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O por fotometria de chama**

Pesar 1,0000 g da amostra e transferir para uma cápsula ou becker, adicionando 10 mL de H<sub>2</sub>O, e 5 mL de HCl (ácido clorídrico) concentrado e desfazendo completamente os grumos com auxílio do bastão de vidro, evaporar até secagem em banho de areia ou chapa quente de 130 °C, adicionar 3 mL de HCl concentrado deixando digerir por alguns segundos, adicionando 20 mL de H<sub>2</sub>O, cobrindo a cápsula ou becker e deixando em banho-maria ou de areia por, no mínimo, 10 minutos, Filtrar em papel de filtração média para um becker de 250 mL e lavar a cápsula ou becker e resíduo com água quente até um volume de 100 mL, dessecando o resíduo. Aquecer o filtrado à ebulição, adicionar 3 a 5 gotas de solução vermelho de metila (0,2 %) e neutralizar com NH<sub>4</sub>OH (hidróxido de amônio) 1:1, até mudança do vermelho para amarelo laranja, Adicionar 45 mL de solução saturada e quente de NH<sub>4</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (oxalato de amônio) 60 g.L<sup>-1</sup>, deixando a solução em repouso por, no mínimo, 30 minutos, agitando ocasionalmente nos primeiros quinze minutos. Filtrar em papel de filtração lenta para um balão volumétrico de 250 mL, lavar o becker e o precipitado com água quente até volume um pouco abaixo do menisco, esfriar à temperatura ambiente, completar o volume e homogeneizar.



<b>ANEXOB</b>	<b>Página</b>
TABELA 1B Teste de t student para os valores de MA.....	119
TABELA 2B Teste de t student para os valores de AW.....	119

TABELA 1B. Teste de t student para os valores de MA

amostra	1	2	3	4
antes	1,80	1,83	1,70	1,73
depois	1,77	1,72	1,92	1,91
di	0,03	0,11	-0,22	-0,18
di <sup>2</sup>	0,0009	0,0121	0,0484	0,0324
Diferença de médias		-0,065		
Desvio padrão da diferença de médias		0,026		
t crítico tabelado		-3,75		
t calculado		-5,07		
Grau de liberdade		3		

\* teste de t student realizado com 1% de significância

TABELA 2B. Teste de t student para os valores de AW

amostra	1	2	3	4
antes	22,58	22,89	23,38	24,02
depois	21,64	22,82	23,52	1,91
di	0,94	0,07	-0,14	22,11
di <sup>2</sup>	0,8836	0,0049	0,0196	488,852
Diferença de médias		-0,585		
Desvio padrão da diferença de médias		0,994		
t crítico tabelado		-3,75		
t calculado		-1,17		
Grau de liberdade		3		

\* teste de t student realizado com 1% de significância