

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DE
CLÍNQUER PRODUZIDO EM INDÚSTRIAS BRASILEIRAS**

AFONSO RODRIGUES DE AQUINO

TESE DE DOUTORADO

ORIENTADOR: Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

**SÃO PAULO
1996**

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DE
CLÍNQUER PRODUZIDO EM INDÚSTRIAS BRASILEIRAS**

AFONSO RODRIGUES DE AQUINO

TESE DE DOUTORADO

Orientador: Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

São Paulo
1996



**“Caracterização e Estudo Termoanalítico de Clínquer
Produzido em Indústrias Brasileiras”**

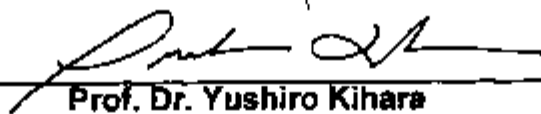
AFONSO RODRIGUES DE AQUINO

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Analítica.

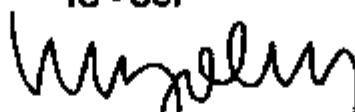
Aprovada por:



Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos
IQ - USP
(Orientador e Presidente)



Prof. Dr. Yushiro Kihara
IG - USP



Prof. Dr. Vanderley Moacyr John
EP - USP



Prof. Dr. Massao Ionashiro
IQ-UNESP-Araraquara



Prof. Dr. José Marques Luiz
IQ - UNESP - Guaratinguetá

SÃO PAULO
11 DE JULHO DE 1996

RECONHECIMENTOS

Ao Professor Doutor IVO GIOLITO, meu orientador, por ter dado forma e organização a *Análise Térmica no Brasil* (*in memoriam*).

Ao Professor Doutor JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS, meu orientador, por ajudar a consolidar, com seu incansável trabalho, a *Análise Térmica no Brasil*.

Os dois, uma vez terminado este trabalho, permanecem como referenciais, exemplos de vida pessoal e profissional, para serem adotados em qualquer circunstância.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo - IQUSP pela oportunidade.

Ao IPEN por permitir e incentivar o trabalho em conjunto com o IQUSP.

Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos pela orientação.

Aos colegas do Laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito - LATIG pela convivência amistosa.

Aos colegas da MQP/IPEN pelo constante apoio.

A NETZSCH do Brasil Ind. Com. Ltda., na pessoa do Eng^o. João Yazaki Mesquita, pelo acesso ao equipamento STA-409 C3E para obtenção das curvas DTA.

A SINC do Brasil Ltda. pelo acesso ao equipamento DSC-50 Shimadzu para obtenção das curvas DSC.

Aos Drs. José Augusto Jorge Rodrigues, Maria José Aguirre Armelin e Humberto Gracher Riella e aos MSc. Soraia Maria Rizzo da Rocha, Vera Lúcia Ribeiro Salvador, Maricel Elena Barbosa Cotrim e Nelma Elisa Albanez pela ajuda na realização dos ensaios químicos, físicos e físico-químicos.

Aos meus pais, Arlindo e Margarida, minha sogra Jandyra e, aos irmãos Dalva, Ricardo, Teresa e Lúcio pelo amor dispensado.

Aos amigos Walmir, Hamilton, Josemar, Elias, Jeovani, Júlio, Wagner, Lobão, Jamil, Victor, Adriano e Thiers por se fazerem sempre presentes.

Aos amigos Miguel, Gilberto, Henrique, Wilton, Reynato, Arildo, Sílvio, Mauro, Cláudio, Manoel, Henrique Cota e César de quem esta Tese me afastou do convívio.

Aos meus cunhados, sobrinhos e afilhados pelo incentivo e camaradagem.

Aos companheiros experientes Bertha Floh de Araújo, Alcidio Abrão, Carlos Octávio de Freitas, Paulo Íris Ferreira, José Adroaldo de Araújo e Harko Tamura Matsuda pela acolhida e reconhecimento.

SUMÁRIO

RESUMO	xx
ABSTRACT	xxi
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVO	2
CONSIDERAÇÕES GERAIS	4
CONSIDERAÇÕES SOBRE O CLÍNQUER	4
CONSIDERAÇÕES SOBRE A ANÁLISE TÉRMICA	8
TERMOGRAVIMETRIA E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA	8
ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	9
ANÁLISE TÉRMICA APLICADA A CLÍNQUER E CIMENTO	10
PARTE EXPERIMENTAL	12
PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	12
AMOSTRAS	13
REAGENTES UTILIZADOS	14
PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	14
Preparação das amostras concentradas na fase silicato (dissolução tipo I)	15
Preparação das amostras concentradas na fase aluminato (dissolução tipo II)	16
Preparação das amostras hidratadas	17
CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	18
CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA	18
Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia-EDXRF	18

Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda-WDXRF	18
Espectrometria de absorção atômica	19
Espectrografia de emissão ótica	19
Análise por ativação com nêutrons	19
Iodometria	19
Extração com etileno glicol	20
CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	20
Calorimetria de condução	20
Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	20
CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	21
Porosimetria por intrusão de mercúrio	21
Determinação de tamanho de partícula	21
Área específica por método BET	21
Área específica por método Blaine	21
Massa específica por frasco de Le Chatelier	21
Densidade por picnometria	22
ESTUDOS TERMOANALÍTICOS	22
Termogravimetria e Termogravimetria derivada	22
Análise térmica diferencial	22
Calorimetria exploratória diferencial	23
RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
APRECIÇÕES INICIAIS	24
COMPORTAMENTO TÉRMICO	25
Aspectos gerais	25

Amostras conforme recebidas	43
Amostras submetidas a dissolução tipo I	57
Amostras submetidas a dissolução tipo II	66
Amostras submetidas a hidratação	75
CALOR DE HIDRATAÇÃO	89
Calorimetria de condução	89
CALOR DE DESIDRATAÇÃO	91
Calorimetria exploratória diferencial	91
CONSIDERAÇÕES FINAIS	103
SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
APÊNDICE	115
ESPECTROS DE ABSORÇÃO DAS AMOSTRAS DE CLÍNQUER NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	115

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01: Diagrama esquemático de uma fábrica de cimento	06
FIGURA 02: Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra A conforme recebida	50
FIGURA 03: Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra A conforme recebida	50
FIGURA 04: Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra B conforme recebida	51
FIGURA 05: Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra B conforme recebida	51
FIGURA 06: Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra C conforme recebida	52
FIGURA 07: Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra C conforme recebida	52
FIGURA 08: Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra D conforme recebida	53
FIGURA 09: Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra D conforme recebida	53
FIGURA 10: Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra E conforme recebida	54

FIGURA 11: Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra E conforme recebida	54
FIGURA 12: Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra F conforme recebida	55
FIGURA 13: Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra F conforme recebida	55
FIGURA 14: Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra G conforme recebida	56
FIGURA 15: Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra G conforme recebida	56
FIGURA 16: Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra A tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I)	59
FIGURA 17: Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra A tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I)	59
FIGURA 18: Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra B tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I)	60
FIGURA 19: Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra B tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I)	60

- FIGURA 20:** Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra C tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I) 61
- FIGURA 21:** Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra C tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I) 61
- FIGURA 22:** Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra D tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I) 62
- FIGURA 23:** Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra D tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I) 62
- FIGURA 24:** Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra E tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I) 63
- FIGURA 25:** Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra E tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I) 63
- FIGURA 26:** Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra F tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I) 64

- FIGURA 27:** Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra F tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I) 64
- FIGURA 28:** Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra G tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I) 65
- FIGURA 29:** Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra G tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I) 65
- FIGURA 30:** Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra A tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II) 68
- FIGURA 31:** Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra A tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II) 68
- FIGURA 32:** Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra B tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II) 69
- FIGURA 33:** Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra B tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II) 69

- FIGURA 34:** Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra C tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo I) 70
- FIGURA 35:** Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra C tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II) 70
- FIGURA 36:** Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra D tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II) 71
- FIGURA 37:** Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra D tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II) 71
- FIGURA 38:** Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra E tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo I) 72
- FIGURA 39:** Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra E tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II) 72
- FIGURA 40:** Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra F tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II) 73

- FIGURA 41:** Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra F tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II) 73
- FIGURA 42:** Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra G tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II) 74
- FIGURA 43:** Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra G tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II) 74
- FIGURA 44:** Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra A hidratada 76
- FIGURA 45:** Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra A hidratada 76
- FIGURA 46:** Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra B hidratada 78
- FIGURA 47:** Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra B hidratada 78
- FIGURA 48:** Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra C hidratada 80
- FIGURA 49:** Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra C hidratada 80

FIGURA 50: Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra D hidratada	82
FIGURA 51: Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra D hidratada	82
FIGURA 52: Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra E hidratada	84
FIGURA 53: Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra E hidratada	84
FIGURA 54: Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra F hidratada	86
FIGURA 55: Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra F hidratada	86
FIGURA 56: Curva TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra G hidratada	88
FIGURA 57: Curva TG-DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) da amostra G hidratada	88
FIGURA 58: Evolução total do calor de hidratação nas amostras de clínquer conforme recebido	90
FIGURA 59: Taxa de evolução do calor de hidratação nas amostras de clínquer conforme recebido	90

FIGURA 60: Curva DSC da amostra B hidratada sob atmosfera estática	92
FIGURA 61: Curva DSC da amostra B hidratada sob atmosfera de N ₂ (10 mL/min)	92
FIGURA 62: Curva DSC da amostra A conforme recebida sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min)	93
FIGURA 63: Curva DSC da amostra A hidratada sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min)	93
FIGURA 64: Curva DSC da amostra B conforme recebida sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min)	94
FIGURA 65: Curva DSC da amostra B hidratada sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min)	94
FIGURA 66: Curva DSC da amostra C conforme recebida sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min)	95
FIGURA 67: Curva DSC da amostra C hidratada sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min)	95
FIGURA 68: Curva DSC da amostra D conforme recebida sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min)	96
FIGURA 69: Curva DSC da amostra D hidratada sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min)	96

FIGURA 70: Curva DSC da amostra E conforme recebida sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min)	97
FIGURA 71: Curva DSC da amostra E hidratada sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min)	97
FIGURA 72: Curva DSC da amostra F conforme recebida sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min)	98
FIGURA 73: Curva DSC da amostra F hidratada sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min)	98
FIGURA 74: Curva DSC da amostra G conforme recebida sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min)	99
FIGURA 75: Curva DSC da amostra G hidratada sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min)	99

LISTA DE TABELAS

TABELA 01: Constituintes principais das amostras conforme recebidas	26
TABELA 02: Constituintes menores das amostras conforme recebidas	27
TABELA 03: Constituintes principais das amostras tratadas com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I)	28
TABELA 04: Constituintes menores das amostras tratadas com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I)	29
TABELA 05: Constituintes principais das amostras tratadas com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II)	30
TABELA 06: Constituintes menores das amostras tratadas com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II)	31
TABELA 07: Propriedades físicas das amostras conforme recebidas	32
TABELA 08: Propriedades físicas das amostras após hidratação (34 dias submersas)	33
TABELA 09: Parâmetros químicos das amostras de clínquer	34
TABELA 10: Composição mineralógica potencial das amostras de clínquer conforme recebidas	35

TABELA 11: Substâncias identificadas com espectroscopia de infravermelho nas amostras de clínquer	42
TABELA 12: Calor de hidratação determinado com calorímetro de condução	89
TABELA 13: Comparação dos valores do calor de hidratação medidos em DSC e em calorímetro de condução	102

LISTA DE ABREVIATURAS

C = CaO

A = Al₂O₃

F = Fe₂O₃

S = SiO₂

M = MgO

\bar{S} = SO₃

H = H₂O

C₃S = 3CaO.SiO₂

C₂S = 2CaO.SiO₂

C₃A = 3CaO.Al₂O₃

C₄AF = 4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃

C₄A₃ \bar{S} = 4CaO.3Al₂O₃.SO₃

C₃S₂H₃ = 3CaO.2SiO₂.3H₂O

C \bar{S} H₂ = CaSO₄.2H₂O

TG = termogravimetria

DTG = termogravimetria derivada

DTA = análise térmica diferencial

DSC = calorimetria exploratória diferencial

RESUMO

Neste trabalho é apresentado o estudo de caracterização, por diversas técnicas analíticas, e do comportamento térmico utilizando-se das técnicas Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), de sete diferentes amostras de clínqueres produzidos em indústrias brasileiras.

As amostras conforme recebidas foram caracterizadas e, posteriormente, submetidas a três tratamentos químicos distintos para concentra-las na fase silicato e na fase aluminato e, também, para obtenção das amostras hidratadas.

Para todas as amostras investigou-se a composição química, mediram-se algumas propriedades físicas e o comportamento térmico foi estudado a partir das curvas TG/DTG e DTA. Os resultados foram analisados, separadamente e em conjunto, e possibilitaram a identificação do CaO e do MgO hidratados, do CaO carbonatado, da fusão do ferro-aluminato tetracálcico e do grau de hidratação de cada amostra. Observou-se acima de 1300°C perda de massa, possivelmente, devido a reações de redução e/ou processo de volatilização.

As curvas DSC das amostras não tratadas e hidratadas foram usadas para determinação do calor de desidratação que está relacionado à reatividade dos clínqueres. Observa-se que a técnica DSC, além de permitir investigar o calor de hidratação de cimentos com qualquer idade de aplicação, pode ainda ser adotada como um método normalizado e adequado, com algumas vantagens, em relação Calorimetria de Condução para determinação da reatividade de outros tipos de clínquer.

O conhecimento adquirido com o estudo termoanalítico sugere o desenvolvimento de um estudo sistemático voltado para utilização do forno de clínquerização na incineração de rejeitos químicos e, posterior incorporação dos produtos do processo térmico na matriz do clínquer. A imobilização de rejeitos adicionados junto com a água de amassamento também pode ser avaliada com o uso das técnicas termoanalíticas.

ABSTRACT

This work describes a thermal analytical study of seven different Brazilian clinker samples, using the Thermogravimetry(TG), Derivative Thermogravimetry(DTG), Differential Thermal Analysis(DTA) and Differential Scanning Calorimetry(DSC) techniques.

The raw samples were submitted to three different chemical treatments in order to concentrate them in the aluminate phase, silicate phase and hydrated samples.

The chemical composition and some physical properties of the samples were determined. The TG/DTG and DTA curves of all samples and treated samples were obtained.

The results were compared and enabled the identification of the CaO and MgO hydrates, CaO carbonates, ferrite phase fusion and the hydration degree in each sample.

The thermal behaviour of aluminate and silicate phase in each sample was studied.

DSC curves of raw and hydrated samples were used to determine the clinker reactivity. The DSC technique showed that it is possible to determine hydration heat of cements or clinkers for any application period, and yet it showed to be more appropriate for this purpose than conduction calorimeter.

The knowledge acquired with the thermal analytical study suggests the development of a systematic study towards the use of clinker rotary kiln in the calcination of chemical residues and afterwards the incorporation of products from thermal process in the main clinker. The immobilization of residues added together with mixed water can also be evaluated through thermal analytical techniques.

CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DE CLÍNQUER PRODUZIDO EM INDÚSTRIAS BRASILEIRAS

INTRODUÇÃO

Historicamente, o Brasil produz anualmente de 25 a 28 milhões de toneladas de cimento, no entanto, pouco investimento tem sido destinado à pesquisa e desenvolvimento do produto sob o ponto de vista da estrutura cristalina, da composição química e das propriedades físicas [01].

Desde o início da década de 80, os países desenvolvidos têm aumentado de forma significativa os investimentos nesta área, visando conhecer melhor as propriedades físicas e químicas do cimento, haja visto os três últimos congressos internacionais de química do cimento, realizados em 1980 em Paris, 1986 no Rio de Janeiro e em 1992 em Nova Deli. Este fato pode ser melhor evidenciado pelo grande número de publicações, cerca de 1000 anualmente, indexadas no Cements Research Progress.

As matérias-primas comumente usadas na fabricação do cimento são a argila e o calcário. A fusão incipiente, em temperatura de 1450°C, de uma mistura íntima de argila e calcário em proporções adequadas leva à obtenção do clínquer, que durante o processo de moagem recebe a adição de 3 a 5%, em massa, de sulfato de cálcio (CaSO_4) para correção do tempo de pega [02,03]. A composição média típica de um clínquer produzido no Brasil [04] é :

CaO	-----	58,9 a 66,8%
SiO ₂	-----	19,0 a 24,2%
Al ₂ O ₃	-----	3,9 a 7,3%
Fe ₂ O ₃	-----	1,8 a 5,0%
MgO	-----	0,5 a 6,3%
SO ₃	-----	0,9 a 3,0%

A argila é a fonte da sílica (SiO₂), da alumina (Al₂O₃) e do óxido de ferro (Fe₂O₃), enquanto o calcário é a fonte do óxido de cálcio (CaO), ainda sob a

forma de carbonato de cálcio (CaCO_3). O teor de ferro pode ser ajustado com a adição de escória de alto forno [05,06].

A aplicação da Análise Térmica Diferencial DTA no estudo da química do cimento já havia sido iniciada por Henry Le Chatelier (1850-1936), um dos pioneiros em DTA e em química do cimento, e teve suas possibilidades apresentadas de forma organizada por Ramachandran [07].

O estudo termoanalítico de diferentes clínqueres, usando as técnicas TG/DTG, DTA e DSC, apoiado no conhecimento da composição química e composição mineralógica permite conhecer o comportamento térmico, fenômenos de hidratação e carbonatação e reações específicas que ocorrem em temperaturas superiores a 1000°C . A reatividade de amostras de clínqueres pode ser avaliada a partir do DSC e comparada com as determinações obtidas por calorímetros de condução.

OBJETIVO

Considerando que o cimento continua sendo um dos mais importantes materiais de construção, com seu campo de aplicação em contínua expansão, apesar do uso milenar enquanto aglomerante hidráulico, e dos quase dois séculos do pedido de patente feito por Joseph Aspdin para o produto que nomeou *Cimento Portland* [08].

Este trabalho tem por objetivo o estudo termoanalítico de amostras de clínqueres produzidas em indústrias brasileiras com diferentes composições químicas e propriedades físicas. Os estudos foram desenvolvidos com amostras conforme recebidas e com os produtos destas, obtidos nos processos de dissolução seletiva para concentrá-las nas fases silicato e aluminato. As amostras foram hidratadas para medidas de calor de hidratação a partir dos dados de DSC. Utilizou-se as técnicas TG/DTG e DTA para avaliar o comportamento térmico, transições de fases, identificação das etapas de

termodecomposição devido a processos de hidratação e carbonatação e reações específicas acima de 1000°C. A técnica DSC foi utilizada para determinar a reatividade das amostras de clínquer, a partir das medidas do calor de hidratação independente das condições em que foram estocadas e manuseadas e, os valores encontrados foram correlacionados com aqueles obtidos por calorimetria de condução. Os resultados podem ser utilizados para avaliar a utilização do clínquer como matriz na dispersão e imobilização de rejeitos químicos.

CONSIDERAÇÕES GERAIS

CONSIDERAÇÕES SOBRE O CLÍNQUER

De acordo com Bogue[08], a primeira pedra de alvenaria poderia perfeitamente ter sido formada em uma cavidade feita em uma rocha calcária ou contendo gipsita para proteção de uma fogueira. O orvalho ou a chuva provocaria a hidratação e cimentação do material pulverizado. Desde a história remota até os tempos atuais, todas as civilizações fizeram uso de aglomerantes, seja a argila, a cal ou o gesso[06].

A invenção do cimento Portland é atribuída a Joseph Aspdin que requereu sua patente em 1824.

No Brasil, a primeira tentativa de se fabricar cimento foi feita em 1888, na cidade de Santo Antônio, estado de São Paulo. Outras tentativas foram feitas até que em 1924 foi implantada uma fábrica de cimento em Perus, estado de São Paulo, pela Companhia Brasileira de Cimento Portland[09].

O clínquer de cimento Portland é o material sinterizado e peletizado, resultante da calcinação até aproximadamente 1450°C de uma mistura adequada de calcário e argila e, eventualmente de componentes corretivos de natureza silicosa, aluminosa e mesmo ferrífera, empregados de modo a garantir a composição química da mistura dentro de limites específicos[10].

Os principais constituintes mineralógicos de um clínquer são:

- os silicatos cálcicos formados nas temperaturas mais altas e não sofrendo fusão durante sua formação.
- a fase intersticial, constituída por aluminatos e ferroaluminatos. É a fase fundida na temperatura de clínquerização.
- componentes menos freqüentes como o periclásio- MgO, cal livre- CaO, langbeinita- $K_2Ca_2(SO_4)_3$, aphisitalita- $K_3Na(SO_4)_2$, arcanita- K_2SO_4 , ferro metálico- Fe⁰ e a wustita- FeO.

A fabricação do clínquer é composta de um conjunto de operações que podem ser listadas da seguinte forma:

- Extração e britagem do calcário e argila
- Preparação da farinha (mistura crua)
- Clinquerização

Para a obtenção do cimento ainda é necessário a adição de sulfato de cálcio. O diagrama esquemático de uma fábrica de cimento é mostrado na Figura 1.

Os processos de fabricação do clínquer Portland é realizado hoje em dia em fornos rotativos, com a farinha entrando na forma de pó seco[11].

Em função da temperatura o forno pode ser dividido em cinco zonas principais[12]:

- Zona de Calcinação - nesta zona ocorre a descarbonatação e formação de grande quantidade de belita. A temperatura chega a 900°C.

- Zona de Transição - nesta zona ocorre formação de parte da fase líquida. A temperatura chega a 1300°C.

- Zona de Fase Líquida - nesta zona ocorre a nodulização do clínquer, um pequeno aumento da fase líquida e a formação dos cristais de alita.

- Zona de Temperatura Máxima - nesta zona ocorre formação e crescimento dos cristais de alita.

- Zona de Resfriamento - nesta zona ocorre a solidificação da fase líquida. Os resfriadores, acoplados ao forno de clinquerização, são trocadores de calor que fazem uso dos gases gerados no próprio processo para acelerar o abaixamento da temperatura do material, com o objetivo de estabilizar as fases mineralógicas formadas.

Após o resfriamento o clínquer é armazenado em silos para, posteriormente, na etapa de moagem, ser misturado com o sulfato de cálcio para obtenção do cimento.

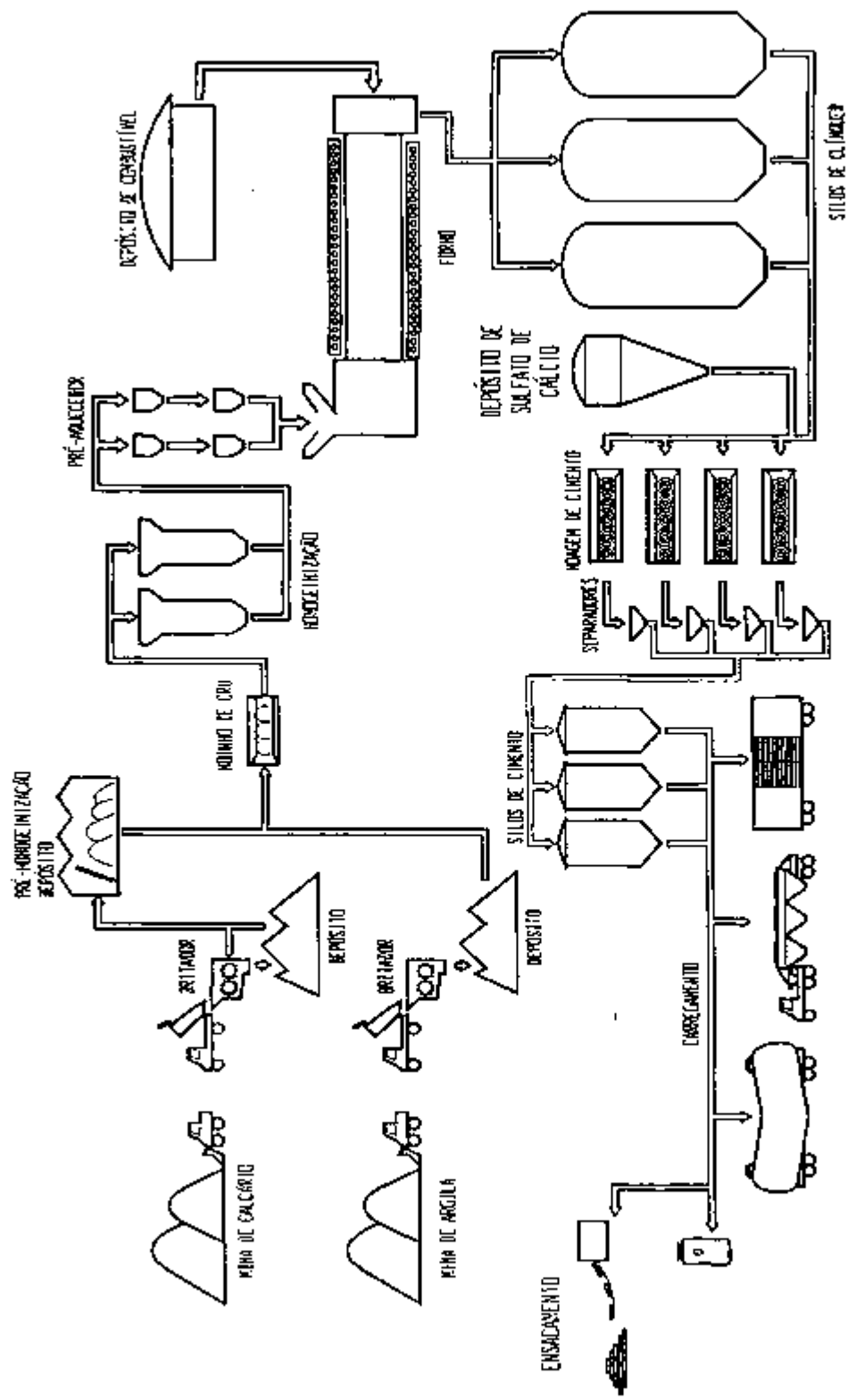


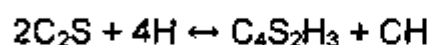
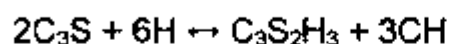
FIGURA 01: Diagrama esquemático de una fábrica de cemento

O cimento Portland é um aglomerante hidráulico, isto é, reage com a água aumentando sua resistência mecânica e, apresenta a peculiaridade de resistir à ação da água.

O cimento Portland é constituído de vários compostos de cálcio e expresso em termos dos óxidos dos elementos presentes. É comum expressar os compostos individuais dos óxidos presentes no clínquer usando-se as abreviações mostradas a seguir:

óxido	abreviação	composto	abreviação
CaO	C	3CaO.SiO ₂	C ₃ S
SiO ₂	S	2CaO.SiO ₂	C ₂ S
Al ₂ O ₃	A	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A
Fe ₂ O ₃	F	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF
MgO	M	4CaO.3Al ₂ O ₃ .SO ₃	C ₄ A ₃ S̄
SO ₃	S̄	3CaO.2SiO ₂ .3H ₂ O	C ₃ S ₂ H ₃
H ₂ O	H	CaSO ₄ .2H ₂ O	CŠH ₂

As reações de hidratação do cimento podem ser representadas pelas equações a seguir:



Os silicatos hidratados são representados por C-S-H e o CH é a portlandita-Ca(OH)₂[11].

CONSIDERAÇÕES SOBRE A ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura[13,14].

Le Chatelier em 1887 foi o primeiro a estudar as variações de entalpia que podem ocorrer durante o aquecimento das substâncias. Nos seus estudos sobre a composição de argilas introduzia a ponta de um termopar na amostra e o ligava a um galvanômetro. Este método deu origem a análise térmica diferencial[15].

Nemst e Riesenfeld em 1903 equiparam sua microbalança de quartzo com um forno elétrico criando a primeira termobalança e Brill em 1905 registrou o aquecimento contínuo até 1200°C, a primeira curva de termodecomposição, usando uma amostra de carbonato de cálcio. Honda em 1915, publicou o primeiro trabalho sobre termogravimetria e criou a palavra termobalança[15].

TERMOGRAVIMETRIA - TG E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA - DTG

Na termogravimetria, mede-se a variação de massa de uma amostra, perda ou ganho, em função do tempo a uma temperatura constante ou em função da temperatura, quando ela é submetida a um aquecimento ou resfriamento linear.

A curva TG é um registro da variação de massa, em função do tempo ou temperatura, devido às modificações na amostra, e permite obter informações quanto à estabilidade térmica da amostra, dos produtos intermediários e dos produtos volatilizados ou incorporados do ambiente por termodecomposição, oxidação ou redução.

A curva DTG é a derivada primeira da curva TG e fornece as mesmas informações porém com maior resolução, pois expressa a variação da massa em função da temperatura (dm/dT) ou em função do tempo (dm/dt).

A resolução das curvas TG/DTG pode ser afetada por fatores instrumentais ou relacionados a características da amostra, por exemplo, massa e empacotamento da amostra, tamanho das partículas, condutividade térmica, razão de aquecimento e natureza do gás de purga, etc.

ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL - DTA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - DSC

Análise térmica diferencial é a técnica na qual a diferença de temperatura, entre a amostra e um material de referência termoestável, é medida e registrada em função da temperatura, enquanto a amostra e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura[13].

Em 1964, um novo método, denominado calorimetria exploratória diferencial foi desenvolvido a partir da técnica DTA. Este método possibilitou executar medidas quantitativas de variação de energia para os processos de aquecimento e resfriamento aos quais é submetido um dado material. O sistema DSC mede a diferença de energia necessária para manter a amostra na mesma temperatura da referência durante o aquecimento ou resfriamento linear de ambas. Quando a amostra sofre algum tipo de mudança de estado físico ou quando sofre reação química, ocorre liberação ou absorção de calor. Os equipamentos medem o fluxo de calor necessário para manter em equilíbrio as temperaturas da amostra e do material de referência.

Uma discussão detalhada sobre as técnicas TG/DTG, DTA e DSC abordando o desenvolvimento, instrumentação e aplicações encontra-se nos artigos publicados por Wendlandt[16], Giolito[17], Keatch e Dollimore[18-21] e Cammenga e Epple[22].

ANÁLISE TÉRMICA APLICADA A CLÍNQUER E CIMENTO

Indicações mais recentes sobre os avanços na análise térmica, áreas de aplicação destas técnicas e os mais relevantes artigos, que foram publicados em diferentes campos, podem ser encontradas nas edições dos anos pares, mês de junho, do periódico *Analytical Chemistry*. Estas revisões vem sendo apresentadas por Dollimore desde 1988[23-27].

Na análise térmica de clínquer, uma dificuldade levantada para o uso das técnicas simultâneas TG-DTA é o programa de temperatura, que deveria ter uma pequena razão de aquecimento para a TG, menor do que 10°C/min, e uma grande razão para a DTA, maior do que 10°C/min, devido ao caráter refratário da amostra[28]. A técnica simultânea TG-DTA foi usada para avaliação das matérias-primas calcárias e argilosas. Experimentos mostraram que, conhecendo-se o grau de pré-hidratação, é possível prever mudanças no desenvolvimento da resistência à compressão de um cimento, cujas perdas chegam a 30%[29].

A DTA foi usada para investigar a formação dos produtos hidratados no cimento[30,31] e até na identificação das fases constituintes[32-34].

A determinação do hidróxido de cálcio já foi feita, usando a técnica DTA associada com TG, difração de raios-X e extração com solventes[35] e usando somente a técnica DSC[36].

A última revisão apresentada por Dollimore[27], na parte abrangida pelos tópicos energia e minerais, citou um artigo sobre cinética da hidratação de sulfoaluminatos[37], um artigo sobre a cinética e mecanismo da desidratação do hidróxido de cálcio[38], ambos fazendo uso da técnica TG. Foram citados artigos que abordam as variações no modelo cinético para a reação de formação do hidróxido de cálcio decorrentes da mudança de substrato[39] ou da adição de sal de cálcio[40], estudadas com as técnicas TG e DTA embora no estudo da influência do tipo de substrato a técnica DSC também tenha sido usada. Foi citado um artigo em que o autor fez uso da técnica TG para estudar a influência

da temperatura na estabilidade de cimentos supersulfatados[41], a mesma técnica foi usada por outro autor[42] para estudar o comportamento de um cimento Portland resistente a sulfato durante a sua hidratação. Seguiram-se várias citações sobre artigos que tratavam do estudo do comportamento térmico de diferentes tipos de carbonatos de cálcio e/ou magnésio, além de estudos termoanalíticos de gipsita, hemidrato e argilas.

Artigos recentes do *Journal of Thermal Analysis* referem-se ao uso da técnica TG no estudo de cinzas volantes[43] e a aplicação da técnica DTA na caracterização térmica de misturas com diferentes teores relativos de cal e sílica[44]. A *Thermochimica Acta* apresentou no primeiro semestre de 1996 um artigo em que a técnica DSC foi usada pelo autor para estudar as transformações devidas ao polimorfismo do carbonato de cálcio[45].

No ano de 1995 o periódico *Cement and Concrete Research* publicou vários artigos em que foi usada a análise térmica. A técnica DTA foi usada no estudo da hidratação de cimentos do tipo cinza volante/fosfogesso[46] e, em conjunto com a técnica TG na investigação do envelhecimento de pastas de silicato de cálcio hidratado e de cimento Portland[47]. As técnicas TG e DSC foram usadas no estudo do efeito da temperatura e da umidade relativa sobre a estrutura do gel de silicato de cálcio hidratado[48], na caracterização físico-química da formação de cinzas volantes[49] e no estudo da influência do óxido de cádmio na hidratação do aluminato tricálcico[50]. A técnica TG, associada com a DTG, foi usada na análise microestrutural de concreto reativo em pó[51].

PARTE EXPERIMENTAL

1: PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para o desenvolvimento de um estudo termoanalítico, é necessário o conhecimento do histórico, composição química e algumas propriedades da amostra. O comportamento da amostra, quando submetida a diferentes tratamentos térmicos, serve para sua identificação e caracterização quando correlacionado com as propriedades físicas e químicas.

Para uma melhor interpretação dos resultados termoanalíticos, utilizou-se a análise química dos principais constituintes das amostras usando as técnicas de fluorescência de raios-X para determinação dos teores de cálcio, silício, ferro, alumínio, estrôncio, manganês e fósforo; absorção atômica para determinação do teor de magnésio; iodometria para determinação do teor de enxôfre e ativação com nêutrons para determinação dos teores de potássio, sódio e titânio. Os constituintes menores das amostras foram determinados com o uso da técnica de espectrografia de emissão e abrange os elementos boro, cromo, níquel, zinco, chumbo, estanho, bismuto, vanádio, cobre, bário, cobalto e antimônio.

Com o intuito de auxiliar na interpretação dos resultados termoanalíticos, foram registrados os espectros de absorção na região do infravermelho das diferentes amostras e dos produtos obtidos nos diferentes tratamentos. O calor de hidratação foi avaliado com o uso de calorímetro de condução, a área específica, pelo método Blaine; a densidade, pelo uso do frasco de Le Chatelier e picnômetro de hélio; a porosidade com o uso de porosímetro de intrusão de mercúrio; e o tamanho de partícula com o uso de sedígrafo.

O conhecimento da composição química dos diferentes clínques permitiu, usando os cálculos propostos por Bogue[08], recompor os teores das seis principais fases mineralógicas, respectivamente, *Alita* $\{3\text{CaO}+\text{SiO}_2\}$, *Belita* $\{2\text{CaO}+\text{SiO}_2\}$, C_3A $\{3\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3\}$, C_4AF $\{4\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3\}$, *Cal Livre* $\{\text{CaO}\}$, e *Periclásio* $\{\text{MgO}\}$ que constituem as diferentes amostras. Este conhecimento

ainda possibilitou calcular os principais parâmetros químicos adotados na indústria cimenteira, ou seja, equivalente alcalino $\{Na_2O + 0,65 K_2O\}$, fator de saturação de cal $\{100CaO / 2,8 SiO_2 + 1,2 Al_2O_3 + 0,65 Fe_2O_3\}$, módulo de sílica $\{SiO_2 / Al_2O_3 + Fe_2O_3\}$ e módulo de alumina $\{Al_2O_3 / Fe_2O_3\}$.

Adotando os métodos para dissolução seletiva das diferentes fases mineralógicas de um clínquer, preconizados pelos laboratórios Martin Marietta [52], as amostras foram subdivididas em duas fases principais: a fase silicato e a fase aluminato. As amostras geradas pelas dissoluções seletivas foram analisadas quimicamente para determinação de seus componentes principais e constituintes menores, da mesma forma que as amostras conforme recebidas. A partir das curvas TG/DTG e DTA, pode-se verificar que as amostras têm comportamento diferenciado.

As amostras de clínquer foram hidratadas e o seu comportamento térmico avaliado a partir das curvas TG/DTG e DTA, quanto ao grau de hidratação e carbonatação. Novamente determinou-se a área específica pelo método BET, o ganho de massa por gravimetria e a porosidade com o uso de porosímetro de intrusão de mercúrio.

As amostras conforme recebidas e as hidratadas foram usadas para a determinação dos calores de hidratação, obtidos a partir das respectivas curvas DSC. Conseguiu-se avaliar a perda de reatividade da amostra decorrente da armazenagem mal feita ou da manipulação inadequada, tomando-se por base as amostras conforme recebidas e a reatividade absoluta das amostras hidratadas.

2: AMOSTRAS

Foram usadas neste trabalho sete amostras de clínquer, sendo que as amostras CLÍNQUER 1 e CLÍNQUER 2 foram procedentes da mesma fábrica e entregues separadas por fração granulométrica. As amostras 34260, 33591, 31742, 31853 e 31188 foram fornecidas pela Associação Brasileira de Cimento Portland - ABCP e entregues sem separação por fração granulométrica.

Quando recebidas, em 1993, todas as amostras haviam sido produzidas há cerca de um ano.

Para facilitar a apresentação e discussão dos resultados, as amostras serão renomeadas, a partir deste ponto, como listadas a seguir:

Clinker 1 Amostra A
 Clinker 2..... Amostra B
 34260..... Amostra C
 33591..... Amostra D
 31742..... Amostra E
 31853..... Amostra F
 31188..... Amostra G

3: REAGENTES UTILIZADOS

Reagente	Utilização	Especificação	Fabricante
Álcool Metílico	dissolução tipo I e II	grau analítico	Merck
Ácido Nítrico	dissolução tipo I	grau analítico	Merck
Ácido Salicílico	dissolução tipo II	grau analítico	Nuclear

4: PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de clínquer, conforme recebidas da fábrica, foram moídas em moinho tipo martelo até passarem na peneira de 80 mesh, ou seja, que pelo menos uma dimensão do grão obtido não excedesse 0,177 mm.

4.1: PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS CONCENTRADAS NA FASE SILICATO (DISSOLUÇÃO TIPO I)

O procedimento adotado para a concentração da fase silicato (dissolução tipo I), consoante Satou e Tamura [53], foi:

massa de clínquer	10 g
volume da solução	500 mL
preparo da solução	Diluir, sob agitação constante, 35 mL de HNO_3 em 465 mL de metanol.
procedimento	Pesar 10 g de clínquer e adicionar à solução. Manter a solução a 30°C, por 30 minutos sob constante agitação. Filtrar, sob vácuo, em papel <i>Whatman</i> nº 40, lavar com metanol e secar a 100°C, por 30 minutos. Pesar e guardar em frasco hermeticamente fechado.

4.2: PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS CONCENTRADAS NA FASE ALUMINATO (DISSOLUÇÃO TIPO II)

O procedimento adotado para a concentração da fase aluminato (dissolução tipo II), consoante Takashima [54], foi:

massa de clínquer	4 g
volume da solução	100 mL
preparo da solução	Dissolver, sob agitação constante, 20 g de ácido salicílico com 100 mL de metanol.
procedimento	Pesar 4 g de clínquer e adicionar à solução. Manter a solução a 30°C, por 30 minutos sob constante agitação. Filtrar, sob vácuo, em papel <i>Whatman</i> nº 40, lavar com metanol e secar a 100°C por 30 minutos. Pesar e guardar em frasco hermeticamente fechado.

4.3: PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS HIDRATADAS

O procedimento adotado para a hidratação das amostras foi:

massa de clínquer	50 g
água de amassamento	23 mL
relação água/cimento (m/v)	0,46
preparo da amostra	Usando espátula preparar, no próprio frasco de pesagem, uma pasta homogênea com o clínquer e a água de amassamento.
procedimento	Medir, em proveta, 23 mL de água destilada e misturar com os 50 g de clínquer moído até formar uma pasta homogênea. Usar frasco plástico de massa conhecida, do tipo boca larga sem tampa. Pesas e guardar em frasco dessecador, com atmosfera saturada em vapor d'água, durante 34 dias. Após os 34 dias retirar as amostras e deixar 48 horas ao ar livre, temperatura entre 22°C e 30°C para equilibrar naturalmente as pressões parciais de vapor. Pesas a amostra e, por diferença, determinar a quantidade total de água retida.

obs.: É usual a adoção de intervalos de 1(um), 7(sete) e 28(vinte e oito) dias nos ensaios de hidratação de clínqueres e cimentos.

5: CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para facilitar a identificação da técnica analítica adotada, assim como do equipamento usado para a caracterização das amostras de clínquer, nas tabelas e textos aparece uma letra, indicada entre parêntesis, idêntica à que sucede sua apresentação. São também indicados os erros das medidas efetuadas para determinação dos diferentes compostos. Os erros das técnicas analíticas adotadas, normalmente uma ordem de grandeza menor, não são significativos para os resultados apresentados.

5.1: CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

5.11: ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS- X POR DISPERSÃO DE ENERGIA - EDXRF (a)

Foi usado um espectrômetro Philips modelo PV 9550 para determinação do CaO, SiO₂ e Fe₂O₃, Al₂O₃, SrO e MnO.

5.12: ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS- X POR DISPERSÃO DE COMPRIMENTO DE ONDA - WDXRF (b)

Foi usado um espectrômetro Rigaku modelo 3063 P para determinação do P₂O₅.

5.13: ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (c)

Foi usado um espectrômetro Perkin-Elmer modelo 500 para a determinação do MgO.

5.14: ESPECTROGRAFIA DE EMISSÃO ÓTICA (d)

Foi usado um espectrógrafo Jarrell Ash modelo 19-300 para a determinação do B, Cr, Ni, Zn, Pb, Sn, Bi, V, Cu, Ba, Co e Sb.

5.15: ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS (e)

Foi usado um fluxo de nêutrons de 5×10^{11} n/cm², por 4 minutos, para a determinação do K₂O, Na₂O e do TiO₂, que foram contados após resfriamento mínimo de 3 minutos.

5.16: IODOMETRIA (f)

Foi usado o método ABNT MB - 512 para a determinação do SO₃.

5.17: EXTRAÇÃO COM ETILENO GLICOL (g)

Foi usado o método de extração à quente com etileno glicol e titulação com HCl usando fenolftaleína como indicador, para a determinação do CaO livre.

5.2: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

5.21: CALORIMETRIA DE CONDUÇÃO (h)

Foi usado um calorímetro da Wexham tipo JAF para a determinação do calor de hidratação das amostras de clínquer.

5.22: ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (i)

Foi usado um espectrofotômetro Bomem modelo MB - 102 para registrar espectros de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 270 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram registrados para amostras preparadas em pastilhas de KBr na concentração de 3% (m/m). É sabido que o KBr absorve abaixo de 400 cm^{-1} .

5.3: CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

5.31: POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO (j)

Foi usado um porosímetro Micromeritics modelo AUTOPORE II 9220 para a determinação do volume de poros das amostras de clínquer.

5.32: DETERMINAÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA (k)

Foi usado um sedígrafo Micromeritics modelo SEDIGRAPH 5000 ET para determinação do diâmetro médio dos grãos de clínquer.

5.33: ÁREA ESPECÍFICA POR MÉTODO BET (l)

Foi usado um medidor Ströhlein modelo AREAMETER II para a determinação da área específica das amostras de clínquer.

5.34: ÁREA ESPECÍFICA POR MÉTODO BLAINE (m)

Foi usado o método ABNT MB - 348 para a determinação da finura Blaine das amostras de clínquer.

5.35: MASSA ESPECÍFICA POR FRASCO DE LE CHATELIER (n)

Foi usado o método ABNT NBR 6474/84 para a determinação da massa específica das amostras de clínquer.

5.36: DENSIDADE POR PICNOMETRIA (o)

Foi usado o picnômetro de hélio Micromeritics modelo AccuPyc-1330 para a determinação da densidade das amostras de clínquer.

6: ESTUDOS TERMOANALÍTICOS

6.1: TERMOGRAVIMETRIA E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (p)

As curvas TG-DTG foram obtidas no intervalo entre a temperatura ambiente e 1400°C, empregando-se a termobalança TGA 7 HT da Perkin-Elmer, cadinho de platina, razão de aquecimento de 10°C/min, atmosfera dinâmica de ar sintético (vazão de 50 mL/min) e massa de amostra de aproximadamente 30 mg.

6.2: ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (q)

As curvas DTA foram obtidas no intervalo da temperatura ambiente até 1450°C \pm 50°C, empregando-se sistema STA - 409 C3E da Netzsch. Utilizou-se cadinho aberto de platina, razão de aquecimento de 15°C/min, alumina como material de referência, atmosfera dinâmica de ar (vazão de 15 mL/min) e massa variável de amostra. As curvas DTA foram obtidas simultaneamente com as curvas TG, porém os resultados de TG foram usados apenas qualitativamente, uma vez que já haviam sido obtidas com as respectivas DTG.

6.3: CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (r)

As curvas DSC foram obtidas no intervalo da temperatura ambiente até 550°C, empregando-se o equipamento DSC-50 da Shimadzu. Utilizou-se cadinho aberto de alumínio, razão de aquecimento de 10°C/min, atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL/min) e massa de amostra entre 8 e 9 mg. O equipamento foi calibrado antes e verificado depois das análises com índio metálico de 99,99% de pureza, valor da massa igual a 6,811 mg, onde os valores de ΔH e temperatura de fusão (T_f) foram iguais a 28,5 J/g, 156,5°C e 28,6 J/g e 156,9°C, respectivamente, estando próximo aos valores padrões de 28,58 J/g e 156,6°C.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

APRECIÇÕES INICIAIS

Antes de iniciar os ensaios propriamente ditos, as amostras foram moídas em moinho tipo martelo até passarem na peneira 80 mesh (0,177 mm). A escolha deste tamanho de grão foi feita para facilitar a homogeneização das amostras, ensaios termoanalíticos e minimizar a hidratação, carbonatação e contaminação durante a moagem.

Após a moagem foram feitas observações ao microscópio. As superfícies planas e lisas e os cantos em ângulos vivos serviram para indicar que não houve hidratação significativa nas amostras.

Para o estudo dos clínqueres foi realizada uma série de investigações analíticas chamada de ensaios exploratórios.

O intuito destes ensaios foi o de verificar a possibilidade da aplicação de algumas técnicas analíticas como suporte para o estudo termoanalítico de diferentes clínqueres, assim como avaliar previamente o material e definir os melhores parâmetros operacionais para os experimentos de análise térmica.

COMPORTAMENTO TÉRMICO

ASPECTOS GERAIS

As amostras, conforme descrito na parte experimental deste trabalho, foram submetidas a diferentes tratamentos químicos para originarem outras que fossem concentradas nas fases silicato, concentradas nas fases aluminato e hidratadas. Feito isto, as amostras conforme recebidas e nomeadas como amostras A, B, C, D, E, F e G , após os tratamentos químicos chamados de dissolução tipo I, por dissolver preferencialmente a fase aluminato, dissolução tipo II, por dissolver preferencialmente a fase silicato e hidratação por reagir o clínquer com água, geraram três novas amostras.

As Tabelas de 1 a 6 mostram a composição química do conjunto das amostras conforme recebidas, a das concentradas nas fases silicato e concentradas nas fases aluminato nas Tabelas 7 e 8. São mostradas algumas das propriedades físicas das amostras conforme recebidas e das amostras após hidratação.

A partir dos dados de composição química, Tabelas 1 e 2, foi possível calcular os parâmetros químicos usados na indústria cimenteira[05] Tabela 9.

A composição química também foi usada para, a partir das equações de Bogue[08], calcular a composição mineralógica potencial das amostras conforme recebidas, Tabela 10.

TABELA 1 : CONSTITUINTES PRINCIPAIS DAS AMOSTRAS CONFORME RECEBIDAS

AMOSTRA	CaO (a) %	SiO ₂ (a) %	Fe ₂ O ₃ (a) %	Al ₂ O ₃ (a) %	MgO (c) %	SO ₃ (f) %	Cal Livre (g) %	P ₂ O ₅ (b) %	SrO (a) %	K ₂ O (e) %	Na ₂ O (e) %	MnO (a) %	TiO ₂ (e) %
A	67,4±0,7	21,5±0,2	3,72±0,04	4,96±0,07	0,27±0,01	0,70±0,02	2,61±0,07	0,25±0,01	0,33±0,005	0,51±0,03	0,07±0,0010	0,07±0,0010	0,22±0,01
B	67,3±0,7	22,4±0,2	3,57±0,04	5,05±0,07	0,40±0,02	0,60±0,01	2,10±0,05	0,24±0,01	0,32±0,005	0,36±0,02	0,04±0,0006	0,05±0,0007	0,23±0,01
C	67,4±0,7	23,1±0,2	3,52±0,03	4,54±0,07	5,27±0,26	1,00±0,02	1,40±0,03	0,27±0,01	0,06±0,001	0,76±0,05	0,06±0,0009	0,03±0,0004	0,32±0,02
D	65,7±0,7	22,6±0,2	3,68±0,04	4,83±0,07	2,92±0,15	1,03±0,03	1,87±0,05	0,26±0,01	0,36±0,005	0,81±0,05	0,22±0,0033	0,16±0,0024	0,27±0,01
E	64,9±0,6	22,3±0,2	4,23±0,04	3,90±0,06	5,04±0,25	0,88±0,02	1,08±0,03	0,24±0,01	0,39±0,006	1,08±0,06	0,15±0,0022	0,07±0,0010	0,24±0,01
F	67,2±0,7	18,8±0,2	4,49±0,04	3,45±0,06	3,88±0,19	1,20±0,03	2,34±0,06	0,26±0,01	0,05±0,001	0,46±0,03	0,31±0,0046	0,03±0,0004	0,28±0,01
G	65,4±	21,9±0,2	4,27±0,04	3,95±0,06	3,07±0,15	1,48±0,04	1,40±0,03	0,26±0,01	0,07±0,001	0,54±0,03	0,29±0,0043	0,06±0,0009	0,16±0,01

TABELA 2: CONSTITUINTES MENORES DAS AMOSTRAS CONFORME RECEBIDAS

AMOSTRA	B (d) %	Cr (d) %	Ni (d) %	Zn (d) %	Pb (d) %	Sn (d) %	Bi (d) %	V (d) %	Cu (d) %	Ba (d) %	Co (d) %	Sb (d) %
A	<0,003	0,0045	<0,0045	<0,15	<0,0045	<0,003	<0,0015	0,005	<0,0045	0,1	<0,0045	<0,0045
B	<0,003	0,0045	<0,0045	<0,15	<0,0045	<0,003	<0,0015	0,005	<0,0045	0,05	<0,0045	<0,0045
C	<0,003	0,0045	<0,0045	<0,15	0,0045	<0,003	<0,0015	0,005	0,005	0,02	<0,0045	<0,0045
D	<0,003	0,0045	0,0045	<0,15	0,0045	<0,003	<0,0015	0,005	<0,0045	0,05	0,0045	<0,0045
E	<0,003	0,0045	<0,0045	<0,15	0,0045	<0,003	<0,0015	0,005	0,005	0,04	<0,0045	<0,0045
F	<0,003	0,0045	<0,0045	<0,15	<0,0045	<0,003	<0,0015	0,005	<0,0045	0,03	<0,0045	<0,0045
G	<0,003	0,0045	0,0045	<0,15	<0,0045	<0,003	<0,0015	0,005	<0,0045	0,05	<0,0045	<0,0045

obs.: análise semi-quantitativa com erros de medida variando entre 10 e 100%

TABELA 3: CONSTITUINTES PRINCIPAIS DAS AMOSTRAS TRATADAS COM ÁCIDO NÍTRICO/METANOL (DISSOLUÇÃO TIPO I)

AMOSTRA	CaO (a) %	SiO ₂ (a) %	Fe ₂ O ₃ (a) %	Al ₂ O ₃ (a) %	MgO (c) %	P ₂ O ₅ (b) %	SiO (a) %	K ₂ O (e) %	Na ₂ O (e) %	MnO (a) %	TiO ₂ (e) %
A	41,6±0,4	5,6±0,06	27,7±0,3	15,9±0,2	1,09±0,05	0,20±0,01	0,27±0,004	0,73±0,04	0,04±0,0006	0,60±0,009	0,57±0,03
B	39,7±0,4	6,9±0,07	26,1±0,3	17,0±0,2	1,51±0,07	0,22±0,01	0,17±0,002	0,54±0,03	0,05±0,0007	0,40±0,006	0,76±0,04
C	36,1±0,4	3,4±0,03	22,5±0,2	9,6±0,1	25,87±1,29	0,20±0,01	0,12±0,001	0,81±0,05	0,11±0,0016	0,12±0,002	0,65±0,03
D	42,0±0,4	22,2±0,22	15,2±0,1	13,0±0,2	3,96±0,20	0,24±0,01	0,37±0,005	n. d.	0,17±0,0025	0,66±0,010	0,29±0,01
E	40,5±0,4	6,1±0,06	27,2±0,3	13,4±0,2	11,64±0,58	0,21±0,01	0,45±0,006	0,73±0,04	0,08±0,0013	0,39±0,006	0,85±0,04
F	45,3±0,4	3,7±0,04	29,9±0,3	11,3±0,2	16,48±0,82	0,30±0,01	0,09±0,001	0,67±0,04	0,22±0,0033	0,15±0,002	0,62±0,03
G	43,8±0,4	4,2±0,04	26,9±0,3	11,5±0,2	7,89±0,39	0,29±0,01	0,15±0,002	0,92±0,05	0,29±0,0043	0,23±0,003	0,55±0,03

n. d. = não detectado

TABELA 4: CONSTITUINTES MENORES DAS AMOSTRAS TRATADAS COM ÁCIDO NÍTRICO/METANOL (DISSOLUÇÃO TIPO I)

AMOSTRA	B (d) %	Cr (d) %	Ni (d) %	Zn (d) %	Pb (d) %	Sn (d) %	Bi (d) %	V (d) %	Cu (d) %	Ba (d) %	Co (d) %	Sb (d) %
A	<0,003	0,0045	0,005	<0,15	<0,0045	<0,003	<0,0015	0,005	<0,0045	0,1	<0,0045	<0,0045
B	<0,003	0,0045	0,0045	<0,15	<0,0045	<0,003	<0,0015	0,005	<0,0045	0,07	<0,0045	<0,0045
C	<0,003	0,006	0,01	<0,15	<0,0045	<0,003	<0,0015	0,005	<0,0045	0,015	<0,0045	<0,0045
D	<0,003	0,0045	0,0045	<0,15	<0,0045	<0,003	<0,0015	0,005	<0,0045	0,1	<0,0045	<0,0045
E	<0,003	0,0045	0,005	<0,15	<0,0045	<0,003	<0,0015	0,005	<0,0045	0,1	<0,0045	<0,0045
F	<0,003	0,006	0,0045	<0,15	<0,0045	<0,003	<0,0015	0,005	<0,0045	0,2	<0,0045	<0,0045
G	<0,003	0,006	0,006	<0,15	0,0045	<0,003	<0,0015	0,005	0,01	0,15	<0,0045	<0,0045

obs.: análise semi-quantitativa com erros de medida variando entre 10 e 100%

TABELA 5: CONSTITUINTES PRINCIPAIS DAS AMOSTRAS TRATADAS COM ÁCIDO SALICÍLICO/METANOL (DISSOLUÇÃO TIPO II)

AMOSTRA	CaO (a) %	SiO ₂ (a) %	Fe ₂ O ₃ (a) %	Al ₂ O ₃ (a) %	MgO (c) %	P ₂ O ₅ (b) %	SrO (a) %	K ₂ O (e) %	Na ₂ O (e) %	MnO (a) %	TiO ₂ (e) %
A	45,8±0,46	2,5±0,02	21,3±0,21	17,8±0,3	0,63±0,03	0,22±0,01	0,34±0,0051	6,22±0,37	0,10±0,0015	0,42±0,0063	0,48±0,02
B	45,5±0,45	4,1±0,04	18,1±0,18	20,6±0,3	0,83±0,04	0,18±0,01	0,34±0,0051	3,54±0,22	0,10±0,0015	0,22±0,0033	0,53±0,03
C	41,7±0,42	3,6±0,04	15,7±0,16	19,1±0,3	15,34±0,77	0,18±0,01	0,05±0,0007	2,59±0,15	0,16±0,0024	0,12±0,0018	0,57±0,03
D	45,5±0,45	3,8±0,04	20,0±0,20	18,0±0,3	7,76±0,39	0,23±0,01	0,38±0,0058	1,77±0,11	0,59±0,0088	0,75±0,0112	0,40±0,02
E	51,9±0,52	12,2±0,12	12,2±0,12	10,2±0,1	8,67±0,43	0,21±0,01	0,48±0,0072	1,47±0,09	0,17±0,0025	0,19±0,0028	0,32±0,02
F	44,7±0,45	2,2±0,02	24,7±0,25	10,5±0,2	10,84±0,54	0,25±0,01	0,06±0,0009	1,30±0,08	0,71±0,0108	0,12±0,0018	0,45±0,02
G	46,0±0,46	3,2±0,03	21,6±0,22	14,3±0,2	7,18±0,36	0,26±0,01	0,08±0,0013	2,06±0,12	0,68±0,0102	0,12±0,0018	0,39±0,02

TABELA 6: CONSTITUINTES MENORES DAS AMOSTRAS TRATADAS COM ÁCIDO SALICÍLICO/METANOL (DISSOLUÇÃO TIPO II)

AMOSTRA	B (d) %	Cr (d) %	Ni (d) %	Zn (d) %	Pb (d) %	Sn (d) %	Bi (d) %	V (d) %	Cu (d) %	Ba (d) %	Co (d) %	Sb (d) %
A	<0,003	0,006	<0,008	<0,15	<0,0045	<0,003	<0,0015	0,005	0,0045	0,1	<0,0045	<0,0045
B	<0,003	0,006	<0,006	<0,15	<0,0045	<0,003	<0,0015	0,005	0,0045	0,1	<0,0045	<0,0045
C	<0,003	0,006	0,008	<0,15	<0,0045	<0,003	<0,0015	0,005	0,0045	0,4	<0,0045	<0,0045
D	<0,003	0,0045	0,006	<0,15	<0,0045	<0,003	0,003	0,005	0,0045	0,15	<0,0045	<0,0045
E	<0,003	0,0045	<0,0045	<0,15	<0,0045	<0,003	<0,0015	0,005	<0,0045	0,045	<0,0045	<0,0045
F	<0,003	0,005	0,0045	<0,15	<0,0045	<0,003	<0,0015	0,005	<0,0045	0,1	<0,0045	<0,0045
G	<0,003	0,006	0,0045	<0,15	0,0045	0,003	<0,0015	0,005	0,03	0,15	<0,0045	<0,0045

obs.: análise semi-quantitativa com erros de medida variando entre 10 e 100%

TABELA 7: PROPRIEDADES FÍSICAS DAS AMOSTRAS CONFORME RECEBIDAS

AMOSTRA	CALOR (h) HIDRATAÇÃO (J/g)	FINURA (m) BLAINE (cm ² /g)	DENSIDADE (n) Le CHATELIER (g/cm ³)	DENSIDADE (o) PICNÔMETRO (g/cm ³)	POROSIDADE (j) PIM (cm ³ /g)	DIÂMETRO (k) PARTÍCULA (µm)
A	280,54	2789	3,13	3,17	0,011	81,01
B	255,13	2789	3,14	3,18	0,017	80,69
C	190,12	2645	3,18	3,19	0,023	22,69
D	174,97	2969	3,19	3,20	0,018	24,66
E	107,85	2816	3,16	3,20	0,016	16,44
F	76,38	2333	3,15	3,16	0,012	17,10
G	210,27	2444	3,17	3,18	0,015	15,12

TABELA 8: PROPRIEDADES FÍSICAS DAS AMOSTRAS APÓS HIDRATAÇÃO (34 DIAS SUBMERSAS)

AMOSTRA	ÁREA ESPECÍFICA (i) m ² /g	GANHO DE MASSA %	POROSIDADE (i) mL/g
A	2,90	27,57	0,1751
B	2,90	27,96	0,1088
C	4,64	21,94	0,1278
D	8,02	25,37	0,1164
E	2,64	25,73	0,1752
F	1,71	24,89	0,2008
G	1,73	24,16	0,1157

TABELA 9 : PARÂMETROS QUÍMICOS DAS AMOSTRAS DE CLINQUER

	amostra A	amostra B	amostra C	amostra D	amostra E	amostra F	amostra G
Equivalente Alcalino (*)	0,40	0,27	0,55	0,75	0,85	0,61	0,64
Fator de Saturação de Cal (**)	92,44	83,16	87,17	85,97	86,94	106,21	90,14
Módulo de Silica (***)	2,48	2,55	2,67	2,46	2,62	2,22	2,56
Módulo de Alumina (****)	1,32	1,54	1,42	1,30	0,89	0,69	0,63

(*) Equivalente Alcalino em $\text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + 0,65 \text{K}_2\text{O}$ (***) $\text{MS} = \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$

(**) $\text{FSC} = 100 \text{CaO} / 2,8 \text{SiO}_2 + 1,2 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{Fe}_2\text{O}_3$ (****) $\text{MA} = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$

TABELA 10 : COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA POTENCIAL DAS AMOSTRAS DE CLÍNQUER CONFORME RECEBIDAS

Fase Mineralógica	amostra A	amostra B	amostra C	amostra D	amostra E	amostra F	amostra G
C ₃ S	41,0	22,9	39,1	32,3	41,1	83,1	48,6
C ₂ S	31,0	48,9	37,1	40,4	32,9	----	26,4
C ₃ A	6,9	8,6	7,4	7,0	3,0	0,6	2,4
C ₄ AF	11,5	10,8	11,0	12,2	5,1	15,5	14,3

Na aplicação das equações de Bogue o teor de CaO deve estar subtraído do teor de cal livre

$$C_3S = 4,0710CaO - 7,6024SiO_2 - 6,7187Al_2O_3 - 1,4297Fe_2O_3$$

$$C_2S = - 3,0710CaO + 8,6024SiO_2 + 5,0683Al_2O_3 + 1,0785Fe_2O_3$$

$$= 2,8675SiO_2 - 0,7544C_3S$$

$$C_3A = 2,6504Al_2O_3 - 1,6920Fe_2O_3$$

$$C_4AF = 3,0432Fe_2O_3$$

Durante o desenvolvimento da parte experimental da sua dissertação de mestrado, Centurione[12], fez uso de algumas mesmas amostras, fornecidas pela ABCP e usadas neste trabalho, para o correlacionamento da composição química com parâmetros industriais e composição mineralógica. A falta de informação sobre os erros associados às medidas, sobre os métodos analíticos adotados e, em última instância, sobre o laboratório executor, impediu que os seus resultados fossem usados como referência para esta tese.

Portanto, conforme mostrado no início deste trabalho, a composição média de um clínquer produzido no Brasil é:

CaO	-----	58,9 a 66,8%
SiO ₂	-----	19,0 a 24,2%
Al ₂ O ₃	-----	3,9 a 7,3%
Fe ₂ O ₃	-----	1,8 a 5,0%
MgO	-----	0,5 a 6,3%
SO ₃	-----	0,9 a 3,0%

Comparando os valores dos teores dos diferentes constituintes das amostras conforme recebidas, Tabelas 1 e 2, com os valores médios de um clínquer brasileiro observa-se que as amostras A, B, C e F apresentam teores de cálcio maiores.

Os teores de sílica -SiO₂, com exceção do determinado para a amostra F, que é menor, estão de acordo com os valores médios.

Os teores de alumina - Al₂O₃, com exceção do determinado para a amostra F, que é menor, estão de acordo com os valores médios.

Os teores de Fe₂O₃ estão todos de acordo com a média.

Os teores de MgO e SO₃, exceto as amostras A e B, que apresentam valores abaixo da média, em todas as outras são condizentes com os níveis encontrados nos materiais produzidos em indústrias brasileiras.

Uma pequena atualização nos valores médios da composição pode ser feita aumentando a amplitude na faixa do teor de CaO em 0,6%, do SiO₂ em 0,2%, do Al₂O₃ em 0,5%, do MgO em 0,2% e do SO₃ em 0,3%. Todas as modificações são no sentido de diminuir o valor mínimo, com exceção do cálcio que deve ser aumentado o valor máximo da faixa. Desta forma todas as amostras estudadas neste trabalho se encontrarão dentro da composição média de um clínquer produzido no Brasil.

Segundo diversos autores[05,06,08,11] os teores de K₂O+Na₂O variam entre 0,2 e 1,3% e os teores de TiO₂ entre 0,1 e 0,4%. O MnO pode estar presente com teores de até 1% quando se usa escória de alto forno como matéria-prima. Caso contrário, normalmente apresenta valores menores do que 0,1%. Os teores de BaO e SrO são geralmente abaixo de 0,05% e de 0,2%, respectivamente, embora tenham sido encontrados casos com até 0,2% de BaO e 0,5% de SrO. Os teores de Cr₂O₃ são normalmente abaixo de 0,01%. O teor comum para P₂O₅ é de 0,2% e o de SO₃ varia entre 0,1 e 0,5%, antes da adição do sulfato de cálcio. A relação SO₃/(K₂O+Na₂O) para as amostras de clínquer foi:

Amostra	SO ₃ /(K ₂ O+Na ₂ O)
A	1,3
B	1,7
C	1,4
D	1,1
E	0,8
F	1,5
G	1,8

de acordo com Taylor[05] para valores da razão SO₃/(K₂O+Na₂O) maiores do que 1 considerável parte do SO₃ não é solúvel em água, concentrando-se nas fases silicato e aluminato ou ocorrendo como anidrita insolúvel -CaSO₄. Razões

menores do que 1 acarretam em excesso de sódio e potássio que, na forma de óxido ou hidróxido entram em ebulição entre 1275 e 1325°C. Os sulfatos de sódio e potássio podem ser volatilizados em temperaturas superiores a 1000°C[55]. O sódio e o potássio também podem sofrer carbonatação e os respectivos carbonatos supostamente sofrem decomposição em temperaturas da ordem de 900°C[56-58]. Alguns autores admitem a reação dos carbonatos com óxidos de metais de transição[59] e outros a ocorrência de fusão e volatilização[60]. Em trabalho laboratorial recente[61], foi observado que, em temperaturas superiores a 1000°C, ocorre simultaneamente a fusão, a volatilização e, em menor proporção, a decomposição do carbonato de sódio. Existe ainda a possibilidade de formação de fosfatos de sódio e de potássio que, em temperaturas entre 1000 e 1100°C, dão origem aos pirofosfatos com perda de massa que supera os 6%.

Os teores de bário e estrôncio um pouco elevados podem ter sua origem na dispersão de rejeitos químicos no forno de clínquerização. Os metais alcalino-terrosos reagem com CO_2 formando os respectivos carbonatos, que sofrem decomposição térmica a 1289°C o de estrôncio e, 1360°C o de bário[62]. Para os respectivos sulfatos de bário e estrôncio somente o primeiro sofre decomposição abaixo de 1400°C[62].

O manganês também pode formar o sulfato correspondente e, a partir de 940°C, sofre termodecomposição formando óxidos. O Mn_2O_3 pode estar acompanhado dos íons K^+ e Ba^{2+} . O óxido de manganês MnO_2 pode ser reduzido a Mn_3O_4 quando submetido a temperaturas da ordem de 1000°C, chegando a perder 12% de massa[63].

O ferro, sob a forma de Fe_2O_3 pode sofrer redução quando submetido a temperaturas da ordem de 1400°C[63]. A perda de massa associada a redução eletro-química do Fe_2O_3 , na formação do Fe_3O_4 e do FeO , chega a 3,3 e 10,0%, respectivamente. Obviamente a oxidação que o FeO é capaz de sofrer em

temperaturas mais baixas, pode acarretar na recuperação desta mesma porcentagem de massa no processo de esfriamento do clínquer.

Pelos valores médios apresentados, o único constituinte que extrapola os limites é o SO_3 , que nas amostras varia entre 0,60 e 1,48%. A explicação para os elevados teores de SO_3 é o fato do carvão brasileiro e o óleo combustível tipo 7A, usados na indústria cimenteira, serem, reconhecidamente, de alto teor de enxôfre, teor maior do que 2%.

A composição química das amostras tratadas com ácido nítrico/metanol, dissolução do tipo I, que dissolve preferencialmente as fases aluminato, é mostrada nas Tabelas 4 e 5. O elevado teor de Fe_2O_3 favorece a perda de massa, devido ao processo de redução que ocorre a 1400°C . O mesmo processo de perda pode ser associado à formação dos pirofosfatos de sódio e potássio, devido à maior concentração desses metais na dissolução tipo I. A perda de massa também pode ser favorecida pela maior concentração de manganês que, além da perda no processo de redução do MnO_2 a Mn_3O_4 , ainda pode estar acompanhado do K^+ e do Ba^{2+} .

Pela comparação da composição química das amostras de clínquer antes, Tabela 1, e depois da dissolução tipo I, Tabela 3, pode ser verificada a diminuição nos teores proporcionais de cálcio e silício. Após a dissolução seletiva, a quantidade de ferro disponível, quando associada à do alumínio e do cálcio, é suficiente para a formação da fase ferrita, C_4AF , e de alguma quantidade de silicato de cálcio, que pela análise química não é possível ser identificado como di ou tricálcico. Esta recomposição teórica das fases mineralógicas indica a dissolução preferencial da fase C_3A nas amostras.

A composição química das amostras tratadas com ácido salicílico/metanol, dissolução do tipo II, que dissolve preferencialmente as fases silicato é mostrada nas Tabelas 5 e 6. O aumento das concentrações do Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , K_2O , Na_2O , MnO e TiO_2 levam ao favorecimento da formação de compostos que podem exibir perda de massa nas temperaturas superiores a 1000°C . Conforme

visto anteriormente a formação de óxidos reduzidos de ferro e manganês, a volatilização e decomposição dos compostos de sódio e de potássio, isoladamente ou distribuídos pelas fases aluminato e silicato são fenômenos químicos passíveis de ocorrerem em temperaturas superiores a 1000°C. O titânio é reconhecido pela sua capacidade de formar sais, óxidos e hidróxidos duplos com outros metais, principalmente os alcalinos e alcalinos-terrosos, a decomposição desses compostos ocorre normalmente em temperaturas superiores a 1200°C. O óxido de magnésio é termicamente estável, funde a 2800°C[62].

Pela comparação da composição química das amostras de clínquer antes, Tabela 1, e depois da dissolução tipo II, Tabela 5, pode ser verificada uma redução média de 80% no teor de sílica e de 30% no de óxido de cálcio. O teor disponível de sílica revela que houve uma modificação na composição das fases mineralógicas, com evidente redução da quantidade relativa de silicatos e o conseqüente aumento dos aluminatos.

As propriedades físicas das amostras de clínquer apresentadas na Tabela 7 quando comparadas com valores citados na literatura mostram sua coerência. A densidade medida em frasco de Le Chatelier variou, para as diferentes amostras, entre 3,13 e 3,19 g/cm³ e com picnômetro de hélio variou entre 3,16 e 3,20 g/cm³ enquanto o valor da densidade teórica é de 3,20 g/cm³ [05]. Os valores próximos ao da densidade teórica indicam um material bem sinterizado, sem vazios, mostrando que houve, durante o processo de clínquerização, formação da fase líquida e temperatura suficiente para garantir a formação da fase alita. O diâmetro médio de partícula variou, para as diferentes amostras, entre 15,12 e 81,01µm, enquanto na literatura[05] varia entre 2 e 90µm. A finura Blaine nas amostras de clínquer ficou entre 2333 e 2969 cm²/g, enquanto para os diferentes tipos de cimento nacional varia entre 2400 e 3000 cm²/g [64]. A porosidade nas amostras de clínquer variou entre 0,011 e 0,023 cm³/g valores que indicam a existência de um sólido compacto, já esperado pelo valor medido

das densidades. Embora seja dito que os cimentos nacionais apresentem valores para calor de hidratação menor do que 260 J/g, para ensaios de 72 horas em Calorímetro de Condução[65], a amostra clínquer 1 apresentou valor de 280,54 J/g. Um outro valor discrepante foi o exibido pela amostra C, de apenas 76,38 J/g, muito abaixo do esperado para um cimento Portland comum.

A Tabela 9 apresenta parâmetros químicos das amostras de clínquer. O equivalente alcalino segundo Lea[06] pode normalmente variar entre 0,2 e 1,3%, faixa que contém os valores obtidos para as amostras estudadas neste trabalho que variam entre 0,27 e 0,85%. O Módulo de Sílica nas amostras de clínquer variou entre 2,22 e 2,67 para uma tolerância entre 2,0 e 3,0, segundo Taylor[05]. O módulo de sílica diz respeito à proporção da fase silicato no clínquer, e o seu aumento diminui a proporção da fase líquida no forno de clínquerização, tornando a queima mais difícil. O módulo de alumina nas amostras de clínquer esteve compreendido entre 0,69 e 1,54 para valores esperados, de acordo com Taylor, entre 1,0 e 4,0. O módulo de alumina se refere a relação das fases aluminato e ferrita no clínquer e tem importantes efeitos nas propriedades do cimento; além disso determina a quantidade de líquido formado em temperaturas relativamente baixas. O fator de saturação de cai, que na maioria dos cimentos modernos oscila entre 92 e 98 pode ser aceitável para valores maiores do que 102[05], variou nas diferentes amostras de clínquer entre 83,16 e 108,21.

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de clínquer conforme recebido, dissolução tipo I e dissolução tipo II são mostradas nas Figuras I a XXI. A Tabela 11 apresenta as substâncias identificadas nas amostras de clínquer e as respectivas frequências características, encontradas nos espectros de absorção na região do infravermelho, que possibilitaram a identificação.

As bandas de absorção na região do infravermelho de cada espécie foram obtidas da literatura específica sobre cimento[05] e sobre espectroscopia de infravermelho [66].

O pequeno grau de hidratação das amostras fez com que nem sempre a técnica de espectroscopia de infravermelho fosse capaz de registrar as bandas de absorção características da água em 1650 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} .

A banda característica do carbonato em 1430 cm^{-1} , por ser de natureza muito intensa, foi identificada algumas vezes sem que as correspondentes bandas características da água tivessem suas presenças registradas.

TABELA 11 : SUBSTÂNCIAS IDENTIFICADAS, COM O USO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO, NAS AMOSTRAS DE CLÍNQUER (número de onda em cm^{-1})

Amostra	Conforme recebida	Dissolução tipo I	Dissolução tipo II
A	Alita- 532 e 921	Água- 1619 Carbonato- 1430 Alita- 928 Ferrita- 722 e 831 S-O- 1155	Água- 1654 e 3466 Carbonato- 1471 Alita- 521 e 920 Ferrita- 724 e 864 S-O- 1107
B	Água- 3468 Carbonato- 1421 Ferrita- 711 e 874	Água- 1622 e 3579 Carbonato- 1475 Alita- 925 Ferrita- 775 e 846 S-O- 475 e 1157	Carbonato- 1413 Alita- 912 Ferrita- 722 e 858 S-O- 1110
C	Água- 1638 e 3414 Carbonato- 1477 Alita- 519 e 918 S-O- 1145	Água-1620 Carbonato- 1429 Alita- 924 Ferrita-658,727e856 S-O- 1157	Carbonato- 1473 Alita- 924 Ferrita- 741 e 874 S-O- 1140
D	Carbonato- 1414 Ferrita- 661 e 916 S-O- 467 e 1141	Água- 1632 e 3479 Carbonato- 1431 Alita- 918 Ferrita-658,721e860 S-O- 457 e 1146	Carbonato- 1464 Alita- 524 e 920 Ferrita- 729 e 860 S-O- 1126
E	Água- 1617 e 3416 Carbonato- 1408 Alita- 524 e 919 S-O- 464 e 1115	Água- 1637 e 3466 Carbonato- 1412 Alita- 530 e 920 Ferrita- 864 S-O- 461 e 1149	Água- 1636 e 3412 Carbonato- 1418 Alita- 521 e 919 Ferrita- 756 e 875 S-O- 459 e 1140
F	Água- 1627 e 3438 Carbonato- 1420 Alita- 521 e 920 Ferrita- 879 S-O-458,1129e1148	Água- 1622 e 3554 Carbonato- 1383 Alita- 924 Ferrita-660,722e847 S-O-475 e 1152	Água- 1622 e 3534 Carbonato- 1429 Alita- 509 e 920 Ferrita-655,720e872 S-O- 1140
G	Água- 1618 e 3414 Carbonato- 1467 Alita- 522 e 911 Ferrita- 883 S-O- 457 e 1142	Água- 1621 Carbonato- 1421 Alita- 925 Ferrita-659,724e845 S-O- 474 e 1159	Água- 1622 e 3435 Carbonato- 1465 Alita- 515 e 919 Ferrita-656,728e856 S-O- 1144

A carbonatação natural do clínquer para ocorrer precisa que tenha existido um processo de hidratação, com formação da portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [06].

Pode ser observado que as bandas características da fase alita em 525 cm^{-1} e 925 cm^{-1} aparecem em quase todas as amostras, fazendo supor que os processos de dissolução seletiva usados neste trabalho, quando dissolvem a fase silicato, dissolvem preferencialmente a fase belita.

A fase ferrita foi identificada pelas bandas de absorção em 660, 715, 755, 790-800, 850, 870 e 900 cm^{-1} . A ligação S-O foi identificado pelas bandas de absorção em 460, 670, 680, 1125 e 1150 cm^{-1} .

As curvas TG/DTG e as curvas TG-DTA das amostras de clínquer conforme recebidas e, daquelas da dissolução tipo I, dissolução tipo II e hidratadas são mostradas nas Figuras 2 a 57.

De acordo com Blazek[67], entre os vários fatores que podem afetar uma curva TG podem ser citados o tamanho da partícula e a condutividade térmica da amostra. No caso das amostras de clínquer todas foram moídas até passar na peneira com 0,177 mm de tamanho interno de malha e todas possuem a mesma composição básica.

AMOSTRAS CONFORME RECEBIDAS

As curvas TG/DTG da amostra A conforme recebida, Figura 2, apresentam duas etapas distintas de perda de massa. A primeira de 0,5% entre 320 e 730°C , com temperatura de pico na DTG em 380°C , pode ser atribuída à desidratação da portlandita - $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Este evento está em concordância com o pico endotérmico, em 473°C , observado na curva DTA, Figura 3, confirmando o processo de desidratação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A segunda, de 1,5% entre 1000 e 1445°C , com temperatura de pico na DTG de 1340°C , pode ser atribuída à volatilização de materiais que estão relacionados ao processo de fabricação do clínquer. O processo com certeza faz uso da recirculação de parte da corrente

gasosa, gerada na própria produção do clínquer e que inclui alguns voláteis constituídos principalmente por potássio, sódio, enxofre e cloro, para o resfriamento rápido do material retirado do forno rotativo. Este tipo de otimização térmica é acompanhada, no final do processo, da absorção de algumas substâncias volatilizadas durante a produção do clínquer. A perda de massa nesta faixa de temperatura também pode ser observada na curva TG de um trabalho publicado por Cheyreyz[51], porém, o autor não faz comentários sobre a causa do evento térmico.

Uma outra explicação plausível para a perda de massa é a redução do ferro e do manganês presentes na amostra. A curva DTA, Figura 3, mostra entre 1200 e 1400°C, dois picos endotérmicos que são atribuídos ao processo de fusão seguido de outros eventos que ocorrem com perda de massa.

As curvas TG/DTG da amostra B conforme recebida, Figura 4, apresentam duas etapas distintas de perda de massa e uma grande similaridade com a da amostra A conforme recebida. Entre a temperatura de 300 e 550°C a perda de massa é de aproximadamente 0,2%. A temperatura de pico na DTG em 380°C pode ser atribuída a decomposição da portlandita- $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Esse evento também é observado na curva DTA da Figura 5 por um pico endotérmico em 501°C. Apesar da similaridade entre as curvas TG/DTG das amostras A e B, as curvas DTA são diferentes. A curva DTA da amostra B apresenta um pico endotérmico em 757°C característico da termodecomposição do CaCO_3 , que não se observa para a amostra A. Este evento pode estar relacionado com um processo prévio de carbonatação sofrido pela amostra B antes da obtenção da curva DTA. Outra indicação da ocorrência de carbonatação pode ser obtida da curva DTA, pelo pico endotérmico em 1036°C, em concordância com a perda de massa contínua no intervalo entre 900 e 1200°C, sugerindo a volatilização e decomposição dos carbonatos de sódio e potássio. No intervalo de temperatura entre 1000 e 1450°C, a variação de massa é de aproximadamente 1,7% que pode ser atribuída ao processo de volatilização do que foi absorvido no processo

de resfriamento do clínquer. A presença da banda de absorção da ferrita no espectro de infravermelho reforça a possibilidade da perda de massa apresentada ser devida a redução do ferro presente na amostra, embora o teor de 10,8% mostrado na Tabela 10, por si só não justifica uma perda de 1,7%. Outros processos de redução a altas temperaturas, como os dos manganatos e a formação dos pirofosfatos, devem estar associados à perda de massa do material. O excesso de sulfato em relação ao total de álcalis presente pode ter levado à formação de alguns produtos que se volatilizem ou decomponham em temperaturas superiores a 1150°C. A curva DTA mostra dois picos endotérmicos nessa faixa de temperatura que podem ser atribuídos à ocorrência de fusão e de volatilização.

As curvas TG/DTG da amostra C conforme recebida, Figura 6, apresentam três etapas distintas de perda de massa. A primeira menor do que 0,1% entre 320 e 460°C, com temperatura de pico na DTG de 380°C, pode ser atribuída à desidratação da portlandita. Este evento está em concordância com o pico endotérmico, em 480°C, observado na curva DTA da Figura 7, confirmando o processo de desidratação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A segunda etapa de perda de massa, evidenciada por um pequeno pico na curva DTG, em 580°C pode ser atribuída a decomposição da calcita- CaCO_3 , cuja presença foi confirmada com o auxílio da espectroscopia de infravermelho, vide Tabela 11, e pode ser associada na curva DTA ao pico endotérmico em 750°C. A terceira, de 1,3%, entre 1150 e 1440°C, com temperatura de pico na DTG em 1350°C, pode ser atribuída ao processo de volatilização do material que foi absorvido durante o resfriamento do clínquer ou, a processos de redução e outros associados à perda de massa que, conforme já descrito, podem ocorrer na temperatura de estudo da amostra. Um pico endotérmico na curva DTA em 1495°C confirma a perda de massa por volatilização. A etapa compreendida entre 640 e 1150°C apresenta um ganho de massa de 0,4% que pode ser decorrência de algum processo oxidativo sofrido pela amostra nas condições do experimento.

As curvas TG/DTG da amostra D conforme recebida, Figura 8, apresentam duas etapas distintas de perda de massa. A primeira, menor do que 0,2% entre 320 e 500°C, com temperatura de pico na DTG em 390°C, pode ser atribuída à desidratação da portlandita- $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A segunda, de 1,2% entre 1020 e 1440°C, com temperatura de pico na DTG de 1340°C, pode ser atribuída à volatilização de material que foi absorvido durante o resfriamento do clínquer. A curva DTA, Figura 9, apresenta um pico endotérmico em 461°C referente ao primeiro evento de perda de massa e um segundo em 1310°C, também endotérmico, que pelo formato é característico da fusão do material. No entanto, não se observa na curva DTA indicação do processo de perda de massa. Esse fato pode estar associado à massa da amostra, 500 mg, muito grande, que desloca o evento para temperaturas mais altas. O valor da relação $\text{SO}_3/\text{álcalis}$ muito próximo de 1 indica que quase todo o óxido de enxôfre se encontra ligado aos álcalis. Os sulfatos de sódio e potássio são volatilizados em temperaturas superiores a 1000°C. O fato de existirem voláteis nesta faixa de temperatura, em um produto que foi fabricado a 1450°C, é indicativo de que deve ter havido absorção de algumas substâncias químicas no processo de resfriamento do clínquer. É importante frisar que o teor de C_3S na amostra é de 32,3% e isto somente pode ser conseguido em temperaturas superiores a 1350°C. Resta, ainda, a possibilidade da perda de massa, associada a um processo de redução em alta temperatura de alguns metais, que podem anteriormente ter sido oxidados durante o resfriamento e/ou armazenamento.

A curva TG/DTG da amostra E conforme recebida, Figura 10, apresentam quatro etapas distintas de perda de massa e uma de ganho de massa. A primeira, de 0,1% entre 320 e 460°C, com temperatura de pico na DTG em 380°C, pode ser atribuída à desidratação da portlandita- $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A segunda, de 0,1% compreendida entre 460 e 700°C, com temperatura de pico na DTG em 590°C, pode ser atribuída à decomposição da calcita- CaCO_3 cuja presença foi evidenciada com a espectroscopia de infravermelho, vide Tabela 11. A curva

DTA da Figura 11 mostra indícios da formação de picos endotérmicos característicos de desidratação e descarbonatação. Na curva TG da Figura 10 observa-se um ganho de massa de aproximadamente 0,2% entre 700 e 870°C e uma perda de massa de 0,1% entre 870 e 1080°C. Estes eventos podem estar associados a processos de oxidação e redução de algum óxido metálico. A quarta perda de massa, de 1,6% no intervalo compreendido entre 1080 e 1440°C, com temperatura de pico na DTG em 1340°C, pode ser atribuída à volatilização de material que foi absorvido no processo de resfriamento do clínquer. A curva DTA mostra um pico endotérmico que pode ser associado à fusão e ao início do processo de volatilização. O baixo valor da razão entre $\text{SO}_3/\text{álcalis}$ faz supor que a principal causa da perda de massa nas altas temperaturas é a redução do ferro presente na amostra. O fósforo, formando o pirofosfato, e o manganês dando origem ao Mn_3O_4 , também podem contribuir para aumentar a perda de massa. Algum carbonato de bário e estrôncio pode ter sido formado e decomposto nas temperaturas mais altas.

As curvas TG/DTG da amostra F conforme recebida, Figura 12, apresentam quatro etapas distintas de perda de massa. A primeira, a partir da temperatura ambiente até 150°C, corresponde à libertação da água adsorvida. A segunda, de 0,8% de 330 até 480°C, com temperatura de pico na DTG em 380°C, pode ser atribuída à desidratação da portlandita- $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A terceira, de 0,5% compreendida entre 480 e 700°C, com temperatura de pico na DTG em 610°C, pode ser atribuída à decomposição da calcita- CaCO_3 , cuja presença foi evidenciada pela espectroscopia de infravermelho, vide Tabela 11. A quarta, de 1,5% compreendida entre 1180 e 1440°C, com temperatura de pico na DTG em 1350°C, pode ser atribuída à volatilização de material absorvido no processo de esfriamento do clínquer. A curva DTA da Figura 13 confirma os quatro eventos de perda de massa, com picos endotérmicos em 103, 479, 766 e 1322°C, respectivamente. No entanto, o último pico indica unicamente a fusão do material. Porém, a curva DTA não deixa dúvidas quanto ao processo de

volatilização, onde o início do evento aparece indicado em partir de 1350°C. O excesso de SO_3 em relação à quantidade de álcalis, o teor de Fe_2O_3 de 4,49%, Tabela 1, e a composição mineralógica em que a fase C_3S representa a totalidade do silicato, Tabela 10, evidenciam que o clínquer F foi fabricado em alta temperatura, e que os voláteis presentes devem ter sido absorvidos no processo de resfriamento, preferencialmente na fase silicato. Um ganho de massa de 0,1%, no intervalo compreendido entre 700 e 1186°C, pode ser consequência de algum processo oxidativo sofrido pela amostra nas condições do experimento. A curva DTA, em função da amorficidade da amostra, não foi capaz de indicar o evento.

As curvas TG/DTG da amostra G conforme recebida, Figura 14, apresentam três etapas distintas de perda de massa. A primeira, de 0,3% entre 320 e 470°C, com temperatura de pico na DTG em 380°C, pode ser atribuída à desidratação da portlandita- $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A segunda, de 0,3% compreendida entre 470 e 690°C, com temperatura de pico na DTG em 610°C pode ser atribuída a decomposição da calcita- CaCO_3 cuja presença foi evidenciada com o uso da técnica de espectroscopia de infravermelho, vide Tabela 11. A terceira, de 1,8% compreendida entre 1150 e 1440°C, com temperatura de pico na DTG em 1370°C, pode ser atribuída à volatilização de material que foi absorvido no processo de resfriamento do clínquer. A curva DTA da Figura 15 mostra indícios de formação dos picos característicos dos dois primeiros eventos térmicos. Exibe, ainda, um pico endotérmico e simétrico em 1320°C, devido à ocorrência de fusão na amostra, e, em seguida, o início do pico endotérmico que indica um processo de volatilização. A razão entre os teores de SO_3 e dos álcalis presentes é de 1,8 mostrando que pode ocorrer a formação de outros tipos de sulfato na amostra. A banda de absorção na região do infravermelho da ligação S-O está bem evidente e se encontra indicada na Tabela 11.

A perda de massa de 1,8% entre 1150 e 1440°C pode ser resultado da redução dos óxidos de ferro e manganês presentes na amostra, assim como da

decomposição térmica do sulfato de bário porventura existente. Entre os carbonatos indicados pela espectroscopia de infravermelho, também podem estar presentes os de sódio e potássio, que sofrem volatilização e decomposição parcial em aproximadamente 1000°C. Por fim, também pode ter havido a formação de pirofosfatos e a conseqüente perda de massa associada a essa reação química.

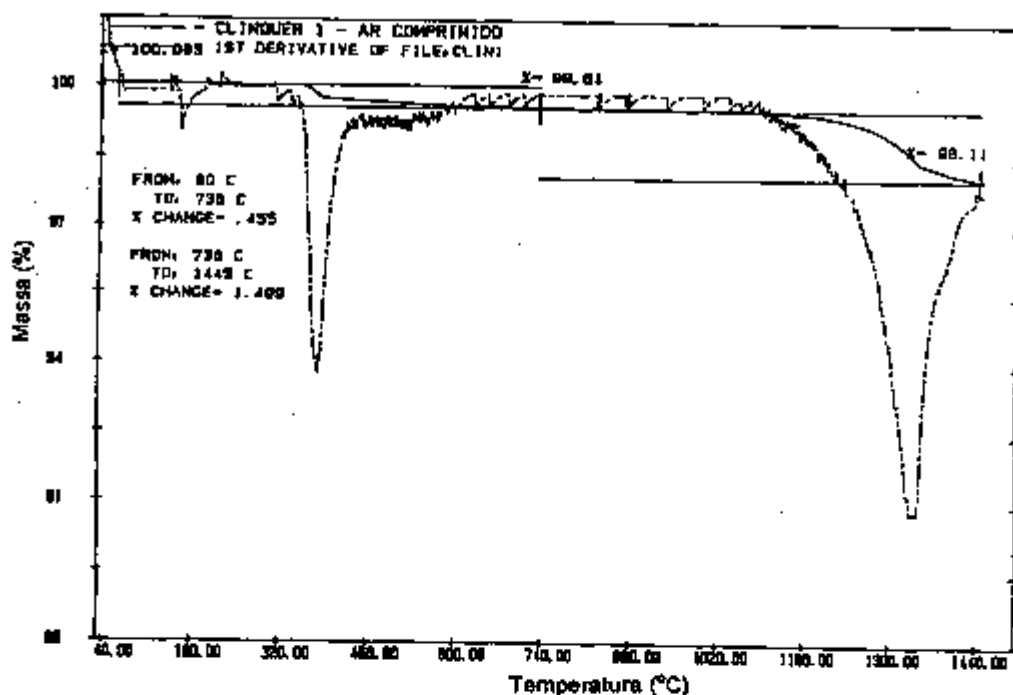


FIGURA 2: Curva TG/DTG(p), aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50\text{ mL}/\text{min}$), da amostra A conforme recebida ($m=29,277\text{ mg}$).

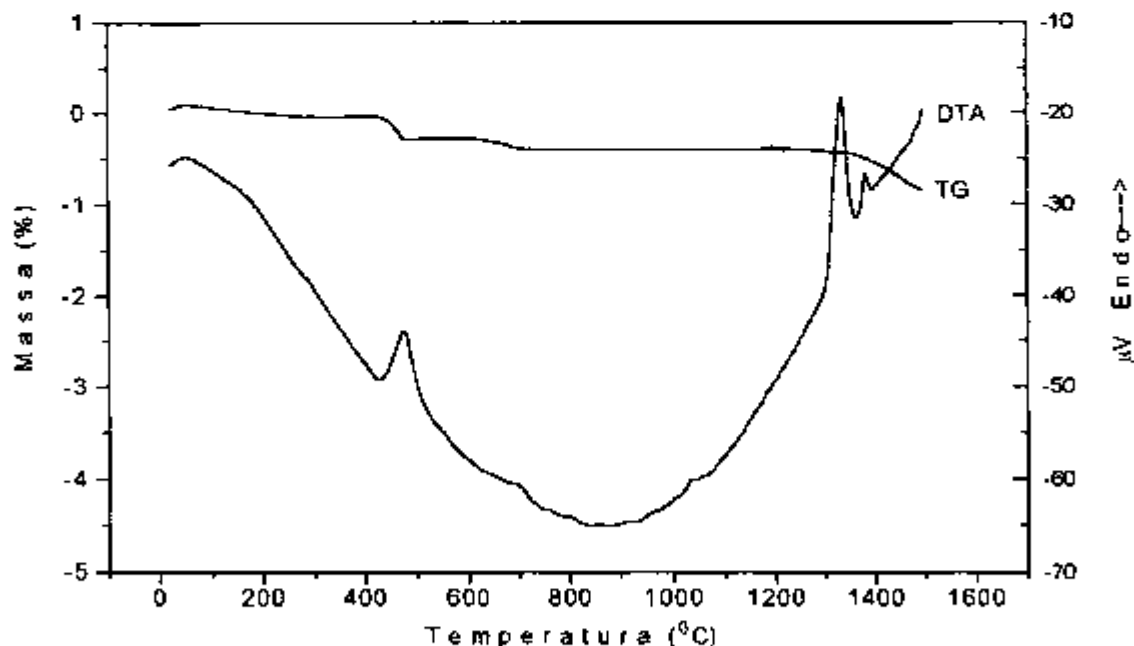


FIGURA 3: Curva TG-DTA (q) da amostra A conforme recebida, razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($15\text{ mL}/\text{min}$) massa da amostra $428,10\text{ mg}$.

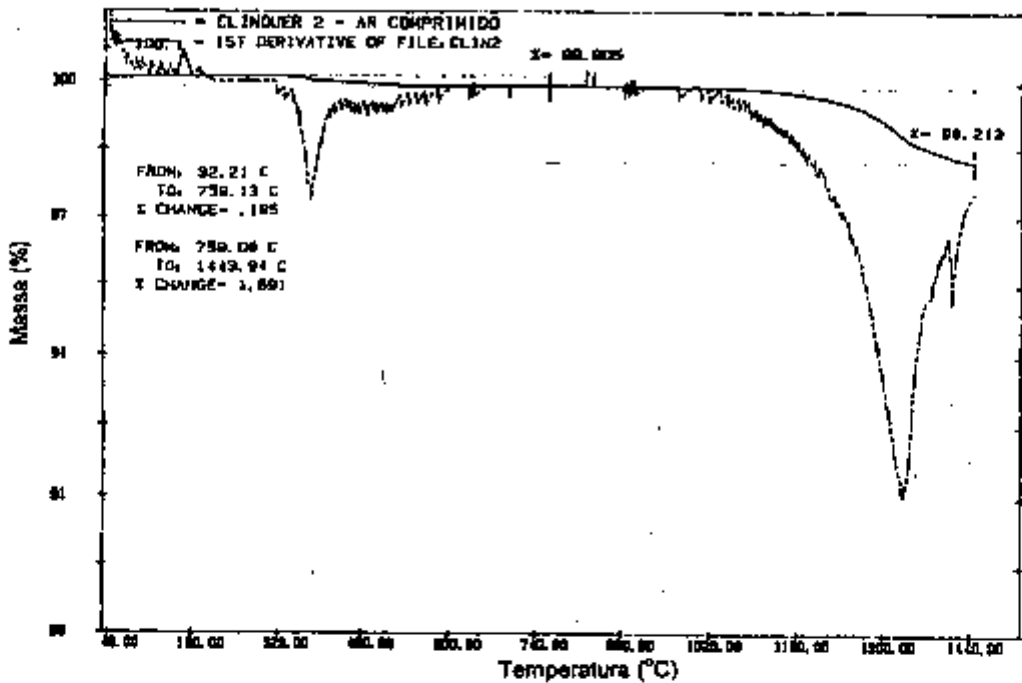


FIGURA 4: Curva TG/DTG(p), aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50\text{ mL}/\text{min}$), da amostra B conforme recebida ($m=29,573\text{ mg}$).

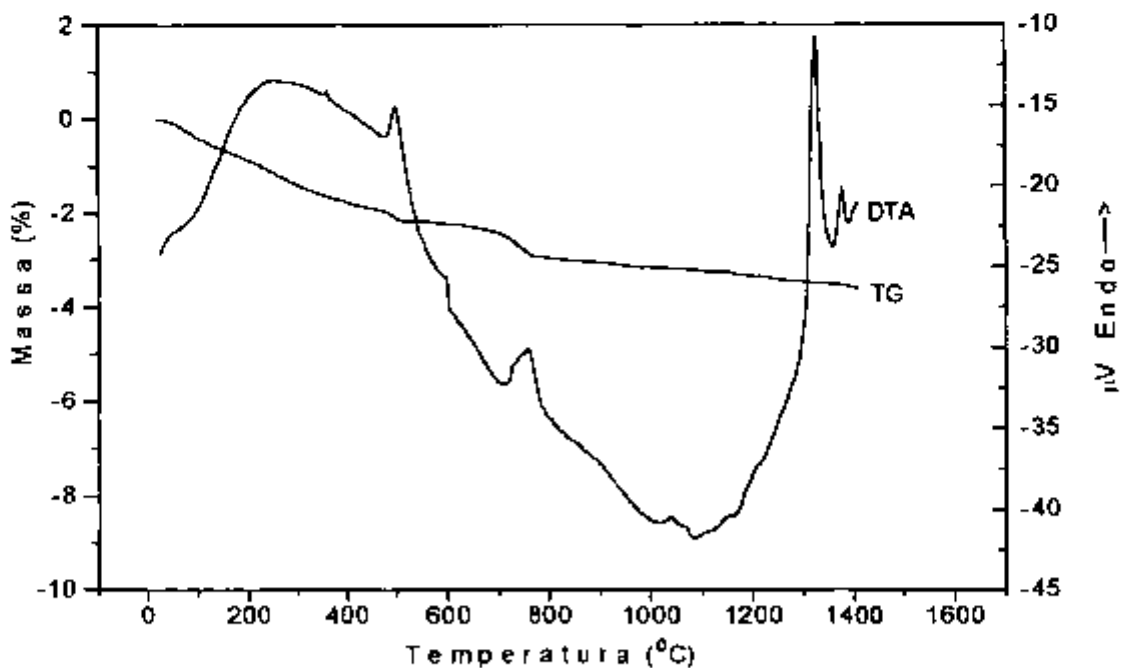


FIGURA 5: Curva TG-DTA (q) da amostra B conforme recebida, razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($15\text{ mL}/\text{min}$) massa da amostra $229,70\text{ mg}$.

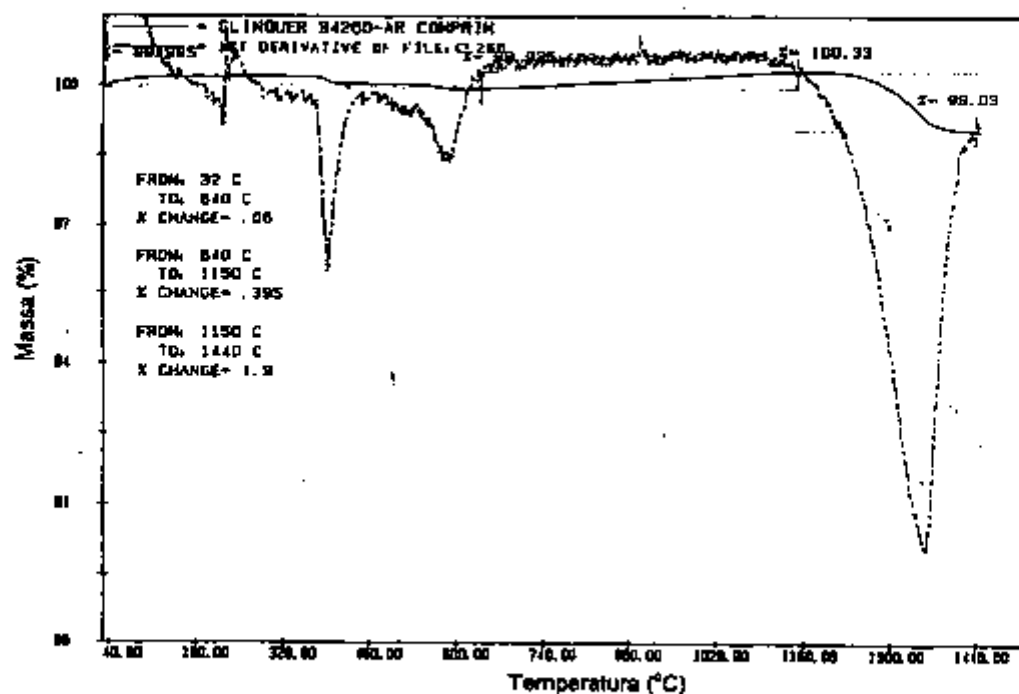


FIGURA 6: Curva TG/DTG(p), aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50\text{ mL}/\text{min}$) da amostra C conforme recebida ($m=30,518\text{ mg}$).

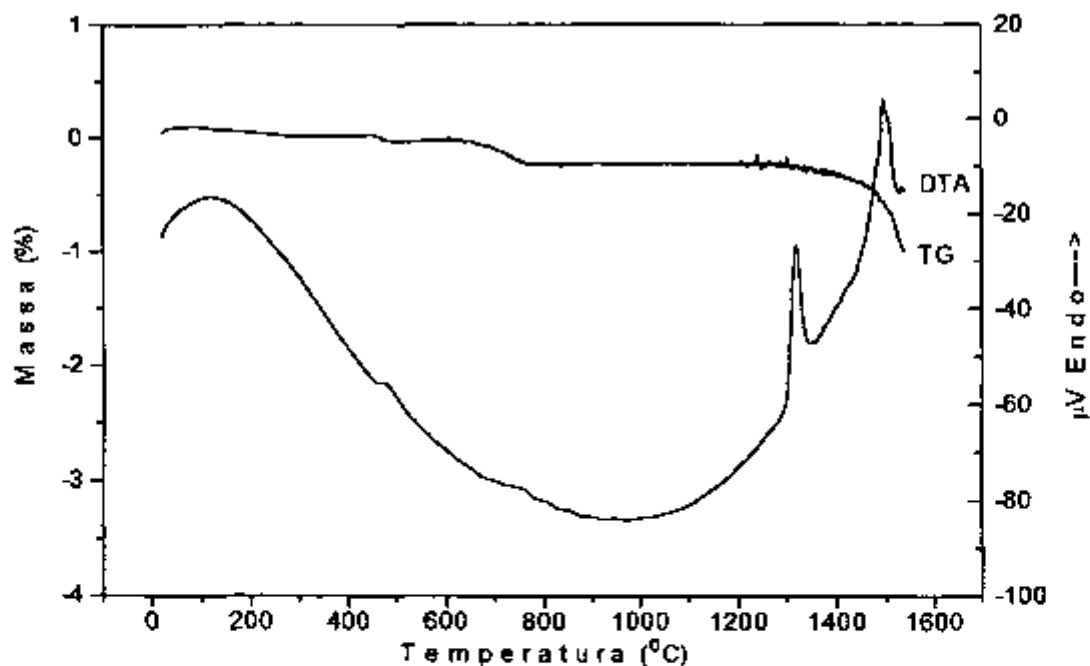


FIGURA 7: Curva TG-DTA (q) da amostra C conforme recebida, razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($15\text{ mL}/\text{min}$) massa da amostra $500,00\text{ mg}$.

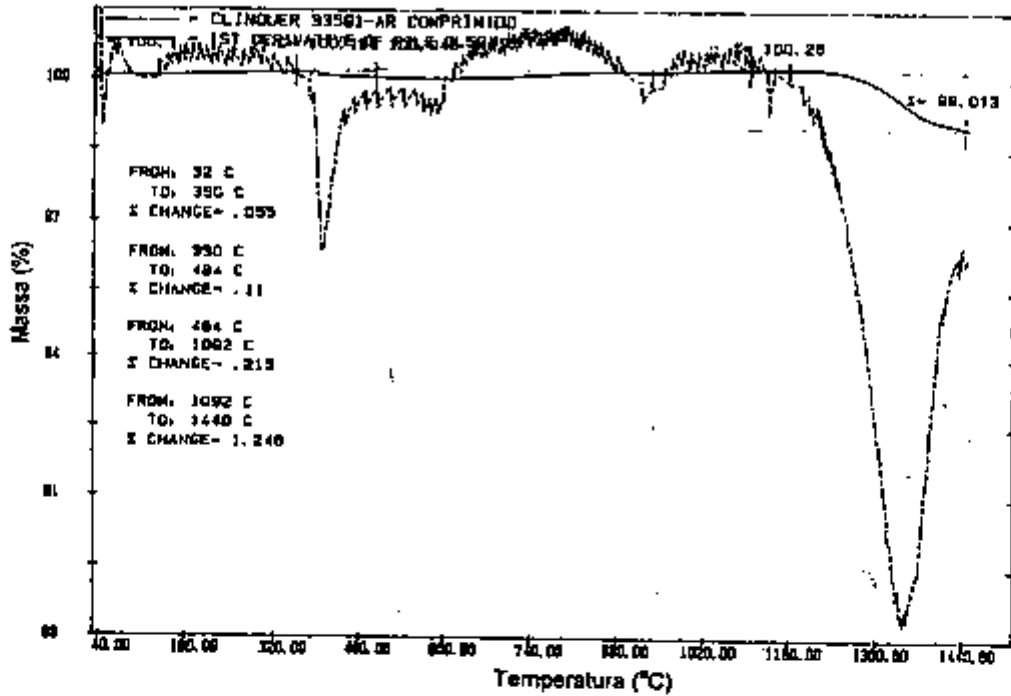


FIGURA 8: Curva TG/DTG(p), aquecimento 10°C/min sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra D conforme recebida (m=27,713 mg).

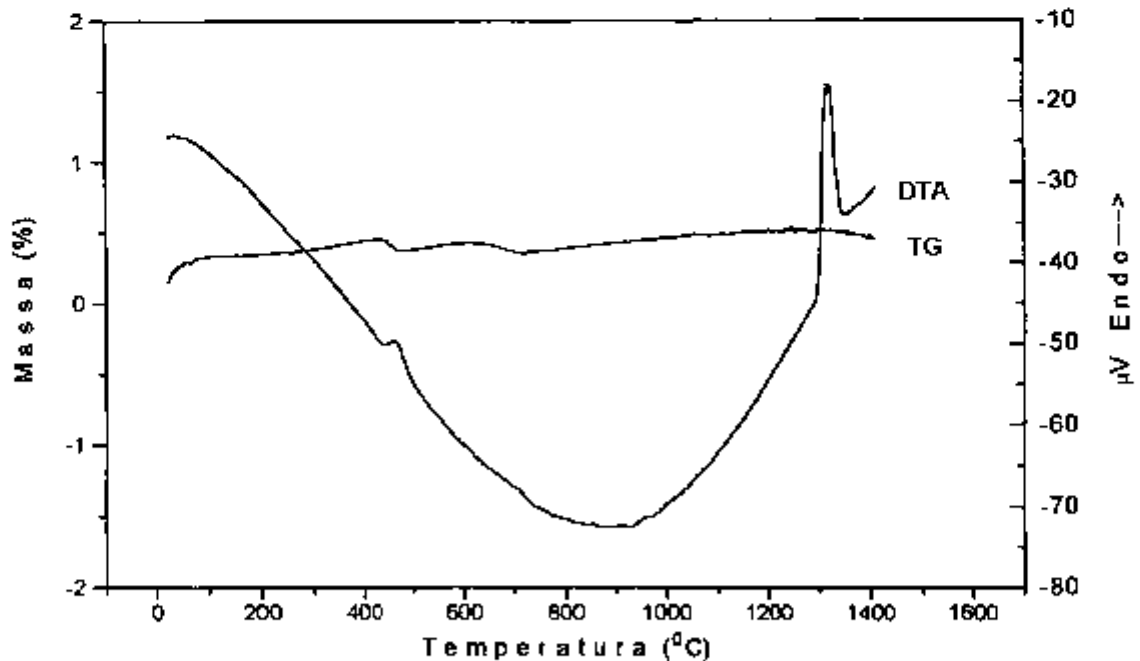


FIGURA 9: Curva TG-DTA (q) da amostra D conforme recebida, razão de aquecimento 15°C/min, sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) massa da amostra 298,90 mg.

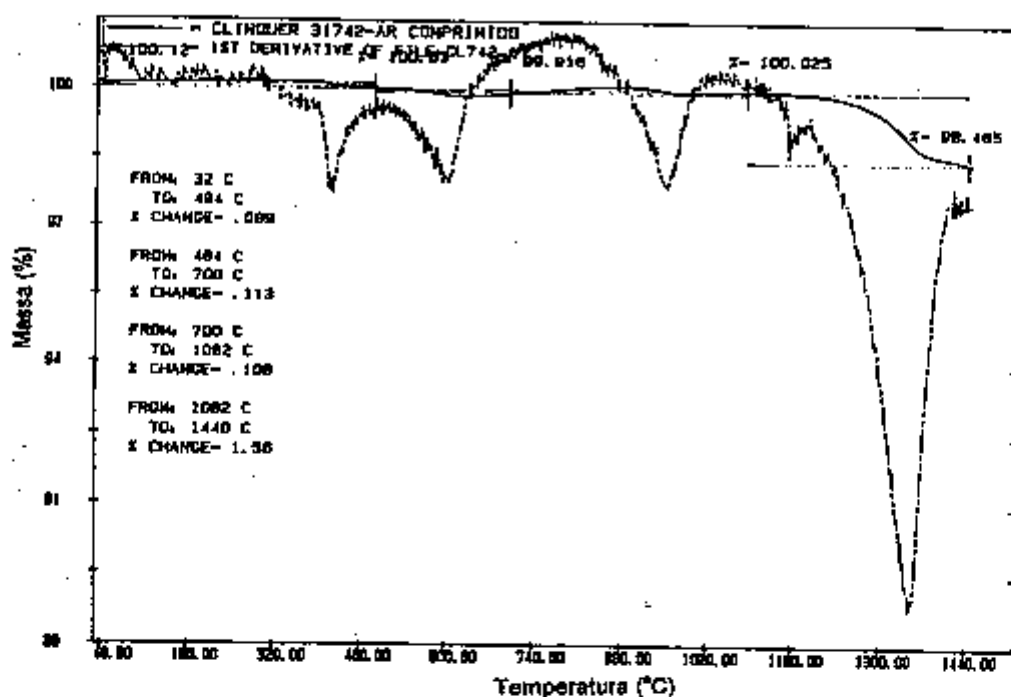


FIGURA 10: Curva TG/DTG(p), aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra E conforme recebida ($m=28,061$ mg).

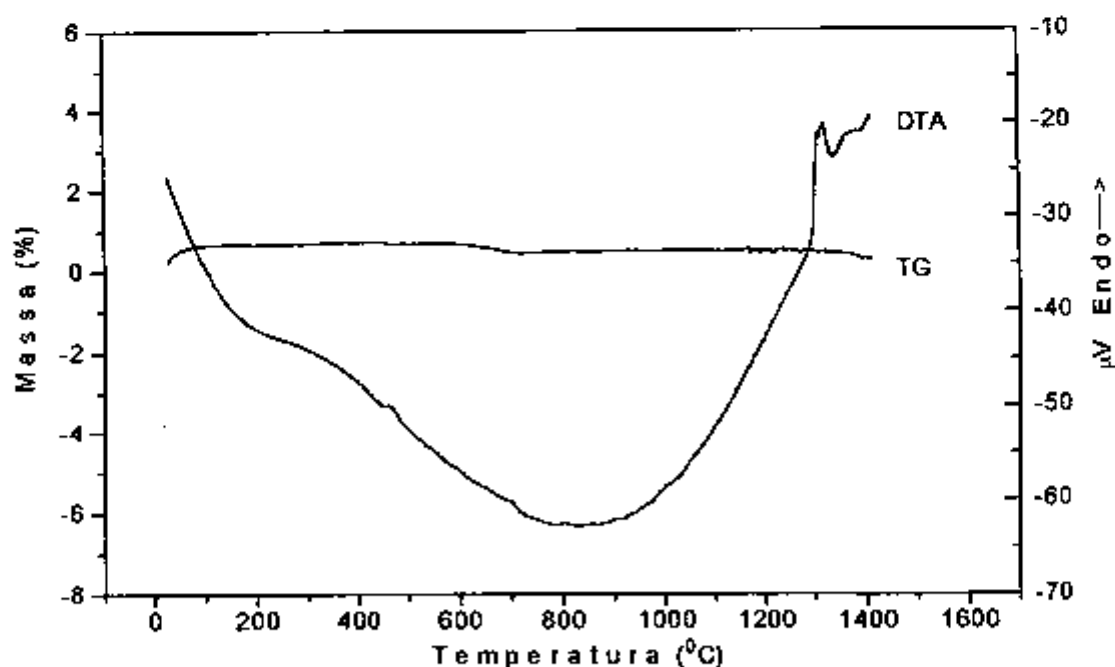


FIGURA 11: Curva TG-DTA (q) da amostra E conforme recebida, razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min), massa da amostra 91,90 mg.

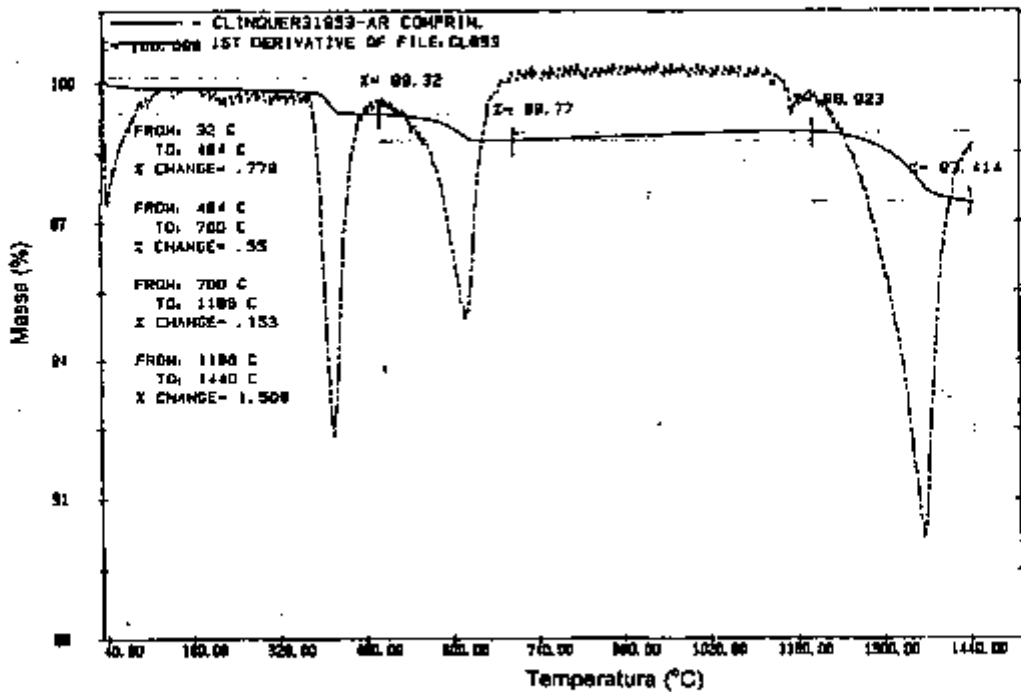


FIGURA 12: Curva TG/DTG(p), aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50\text{ mL}/\text{min}$) da amostra F conforme recebida ($m=29,470\text{ mg}$).

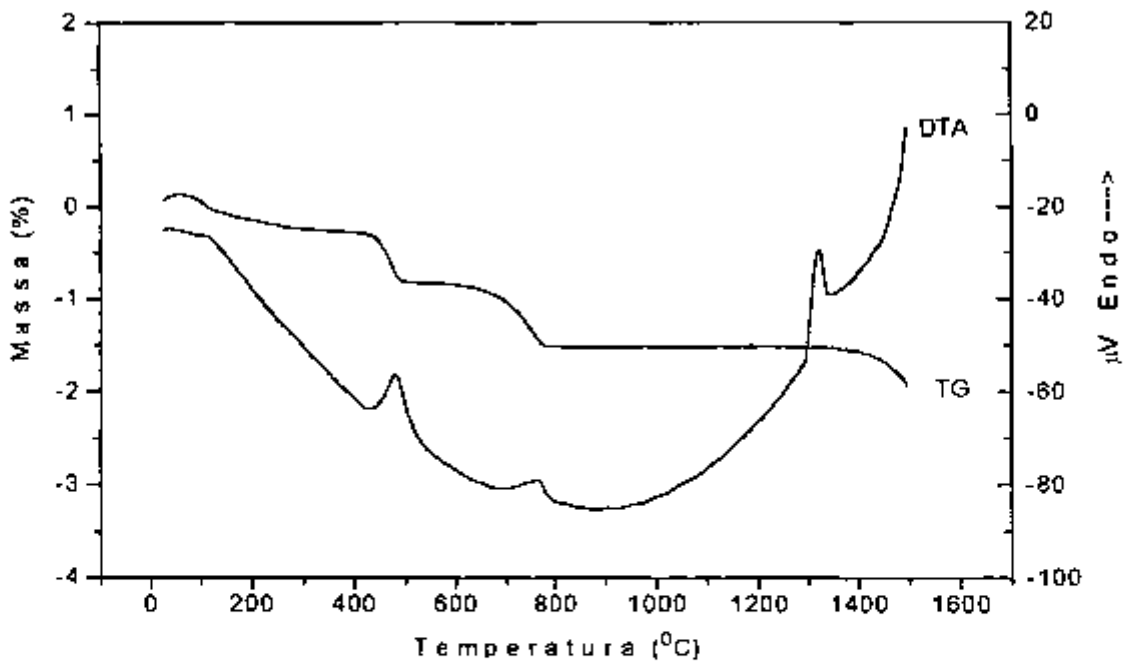


FIGURA 13: Curva TG-DTA (q) da amostra F conforme recebida, razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($15\text{ mL}/\text{min}$) massa de amostra de $365,70\text{ mg}$.

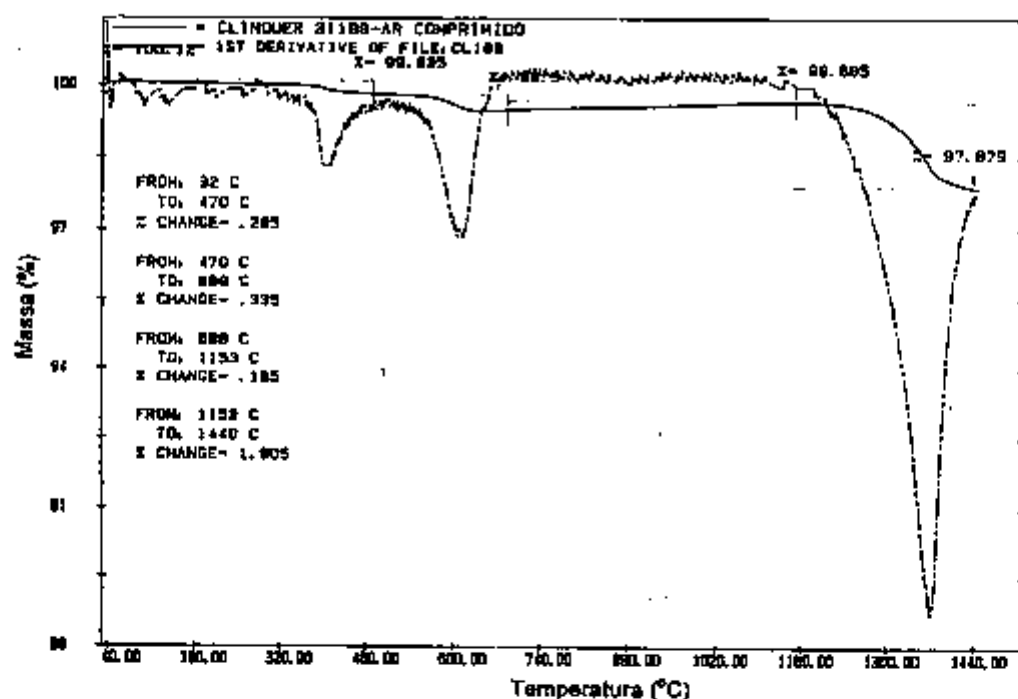


FIGURA 14: Curva TG/DTG(p), aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50\text{ mL}/\text{min}$) da amostra G conforme recebida ($m=29,232\text{ mg}$).

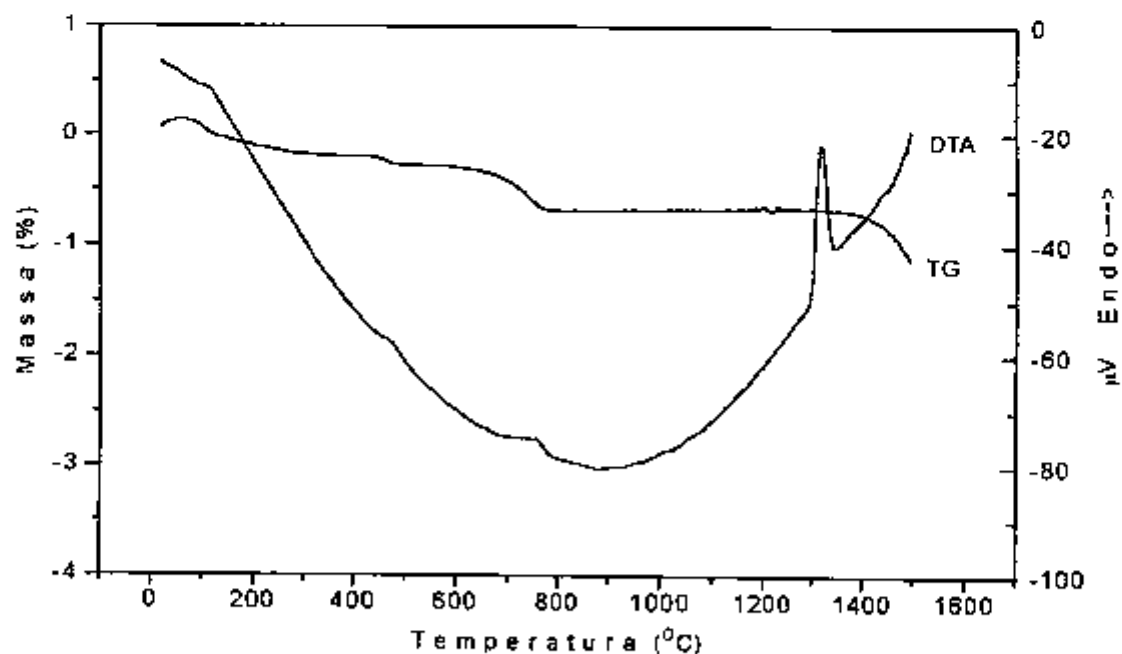


FIGURA 15: Curva TG-DTA (q) da amostra G conforme recebida, razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($15\text{ mL}/\text{min}$) massa de amostra $391,70\text{ mg}$.

AMOSTRAS SUBMETIDAS A DISSOLUÇÃO TIPO I

As curvas TG/DTG, apresentadas nas Figuras 16, 18, 20, 22, 24, 26 e 28, são relativas as amostras que foram submetidas a dissolução tipo I. Todas as amostras sofreram uma diminuição nos teores de cálcio e silício, mantiveram constante os teores de sódio e potássio e aumentaram a concentração de ferro, alumínio, magnésio, fósforo, estrôncio, manganês e titânio, de acordo com as Tabelas 1 e 3. Considerando-se que toda a sílica esteja sob a forma de silicato de cálcio e todo o óxido de ferro como ferrita - C_4AF , não existe óxido de cálcio disponível para a formação da fase C_3A . Assim é possível concluir que houve dissolução preferencial da fase C_3A e de boa parte das fases silicato. O exame da Tabela 11 mostra a identificação das fases alita e ferrita em todas as amostras, além da ligação S-O.

As perdas de massa exibidas pelas amostras são muito parecidas, porém a curva DTG da amostra B evidencia um maior número de eventos em relação as outras amostras. Todas exibem perda de água adsorvida, com temperatura de pico na DTG entre 70 e 80°C. As perdas de massa, na região compreendida entre 200 e 700°C, apresentam eventos térmicos relativos à desidratação da portlandita - $Ca(OH)_2$ em todas as amostras, com temperatura de pico na DTG ao redor de 390°C, com exceção da amostra G que ocorre em 350°C. As curvas DTA das Figuras 17, 19, 21, 23, 25, 27 e 29 exibem, para o fenômeno de desidratação, picos endotérmicos em 140°C, ainda que apenas delineados, para todas as amostras. A decomposição térmica da calcita - $CaCO_3$ é observada nas curvas DTG por um pico na DTG em 580°C para as amostras A e B, 600°C para as amostras C, D, E e F e 460°C para a amostra G. A curva DTG da amostra B exhibe também um pico em 280°C, que pode ser atribuído à desidratação do silicato de cálcio. A carbonatação natural do clínquer é precedida do processo de hidratação. Por apresentar banda de absorção mais intensa na região do infravermelho, foi possível identificar a presença de carbonato em todas as amostras de clínquer dissolução tipo I. A perda de massa associada à água

adsorvida variou entre 0,1 e 1,4%. As curvas DTA de todas as amostras exibem um pico endotérmico entre 1318 e 1365°C. São picos largos que correspondem a dois eventos térmicos, ou seja, fusão e volatilização.

A concentração de Fe_2O_3 , que nas amostras variou de 15,2 a 29,9%, assim como a de Al_2O_3 , P_2O_5 , SrO e MnO , talvez seja a explicação para a perda de massa na região entre 1000 e 1440°C, que ocorreu em todas as amostras, com variações de massa entre 2,8 e 8,0%. Os processos de redução dos óxidos e formação dos pirofosfatos, assim como a decomposição térmica de alguns carbonatos e óxidos mistos, já discutidos anteriormente, poderiam justificar as perdas de massa ocorridas nestas temperaturas. Convém observar, pelas Tabelas 1 e 3, que a concentração da fase ferrita nas amostras de clínquer, ou melhor, o aumento da concentração do Fe_2O_3 , leva à conclusão de que os materiais voláteis se concentram preferencialmente na fase ferrita. As curvas DTA de todas as amostras apresentam acentuada concavidade que se deve ao amorficismo característico do clínquer.

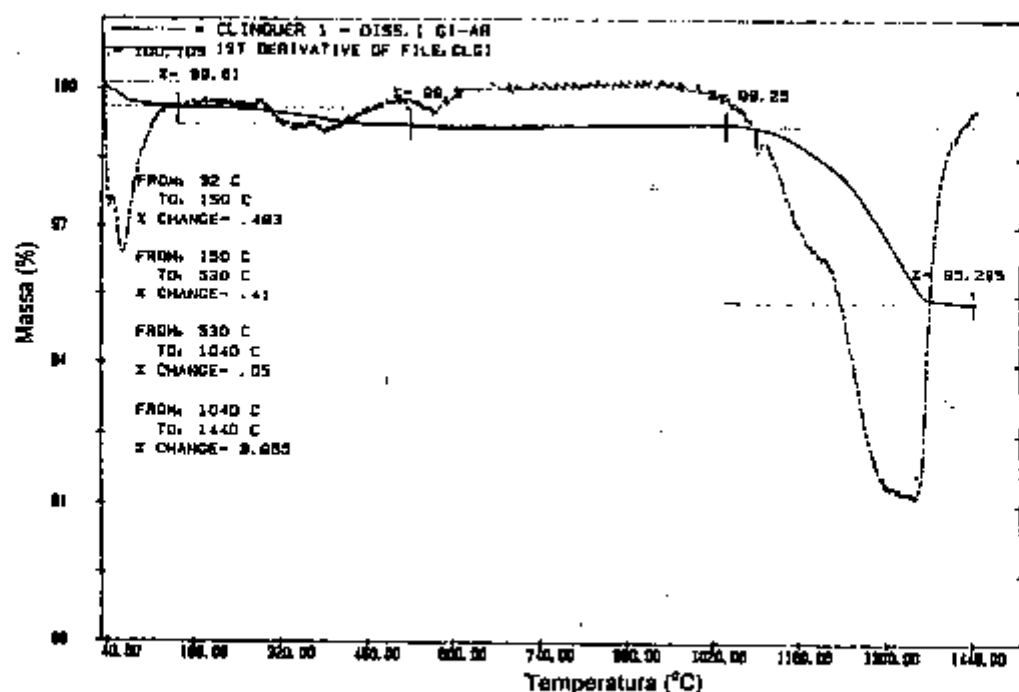


FIGURA 16 : Curva TG/DTG (p), aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50\text{ mL}/\text{min}$) da amostra A tratada com ácido nítrico/metanol - dissolução tipo I ($m=23,505\text{ mg}$).

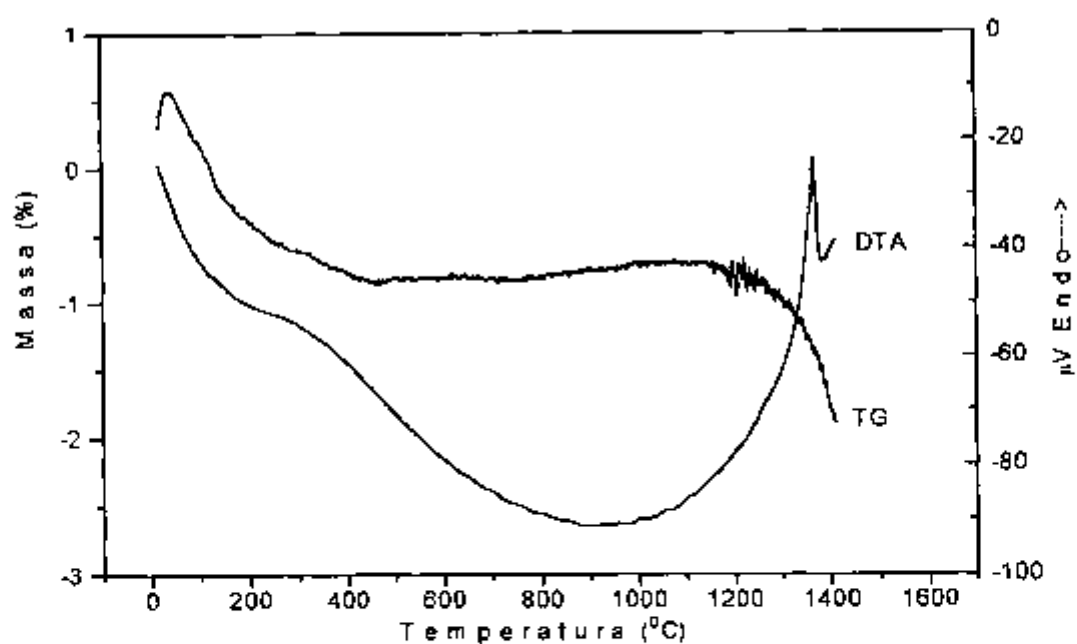


FIGURA 17: Curva TG-DTA (q) da amostra A tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I), razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($15\text{ mL}/\text{min}$), massa de amostra $68,50\text{ mg}$.

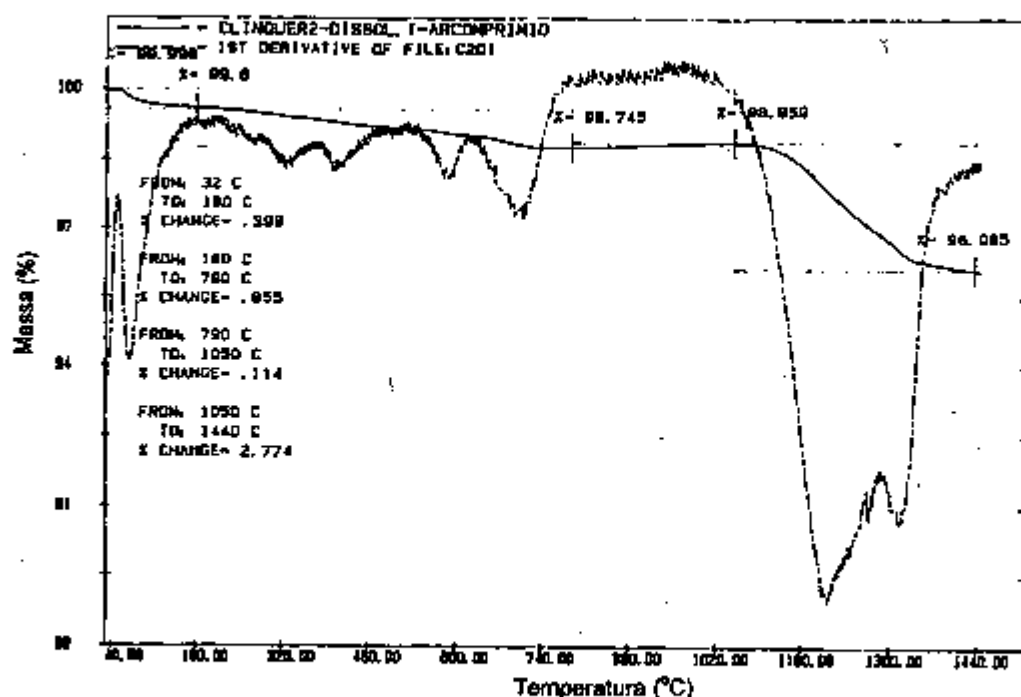


FIGURA 18: Curva TG/DTG (p), aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50\text{ mL}/\text{min}$) da amostra B tratada com ácido nítrico/metanol - dissolução tipo I ($m=23,662\text{ mg}$).

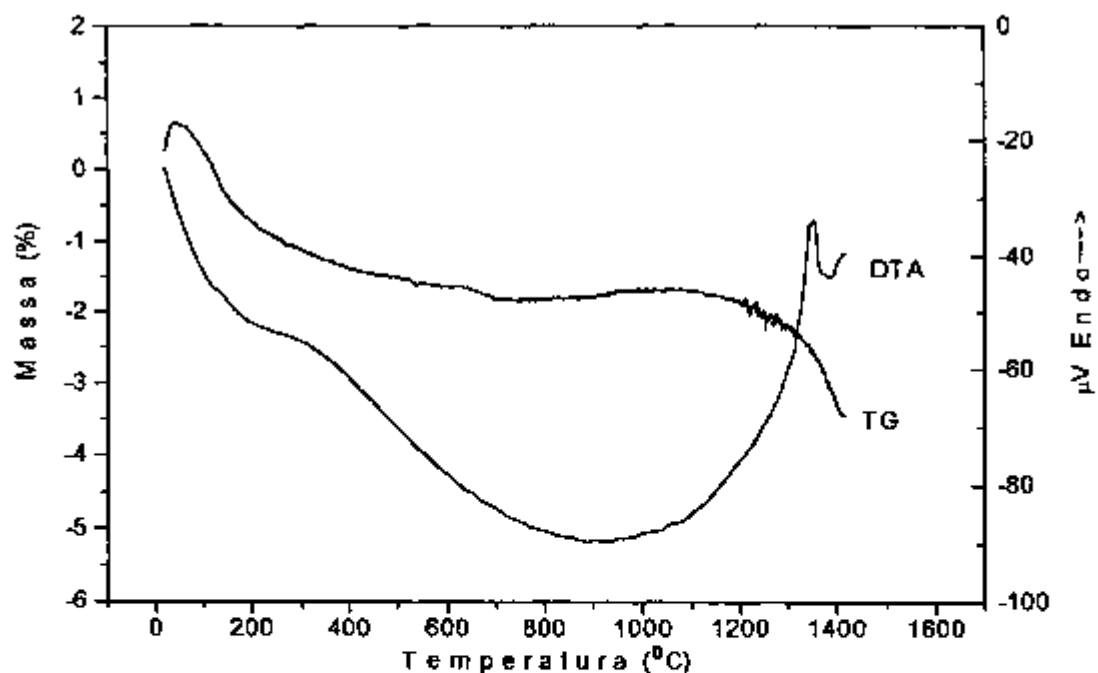


FIGURA 19: Curva TG-DTA (q) da amostra B tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I), razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($15\text{ mL}/\text{min}$) massa da amostra $48,20\text{ mg}$.

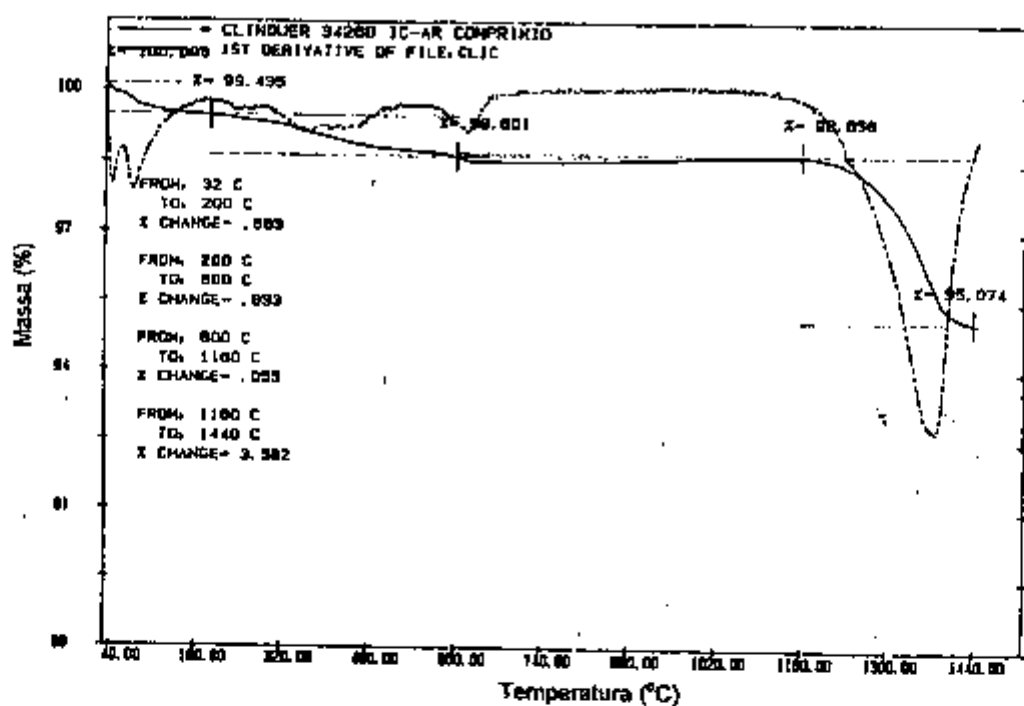


FIGURA 20: Curva TG/DTG (p), aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50\text{ mL}/\text{min}$) da amostra C tratada com ácido nítrico/metanol - dissolução tipo I ($m=27,301\text{ mg}$).

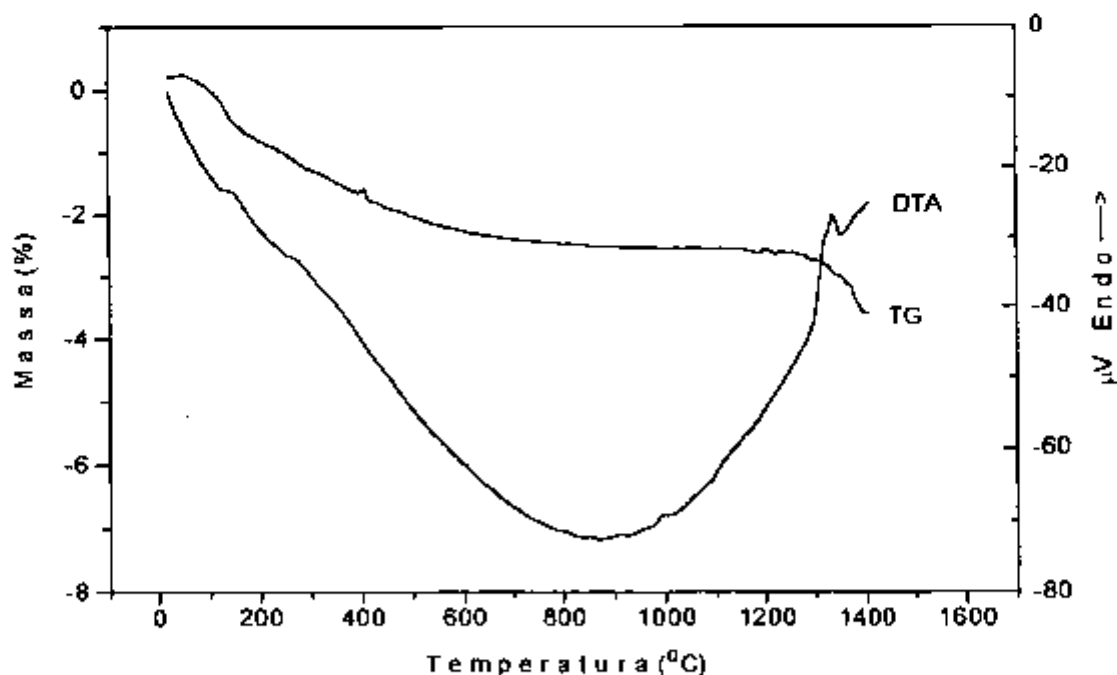


FIGURA 21: Curva TG-DTA (q) da amostra C tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I), razão de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($15\text{ mL}/\text{min}$) massa da amostra $98,40\text{ mg}$.

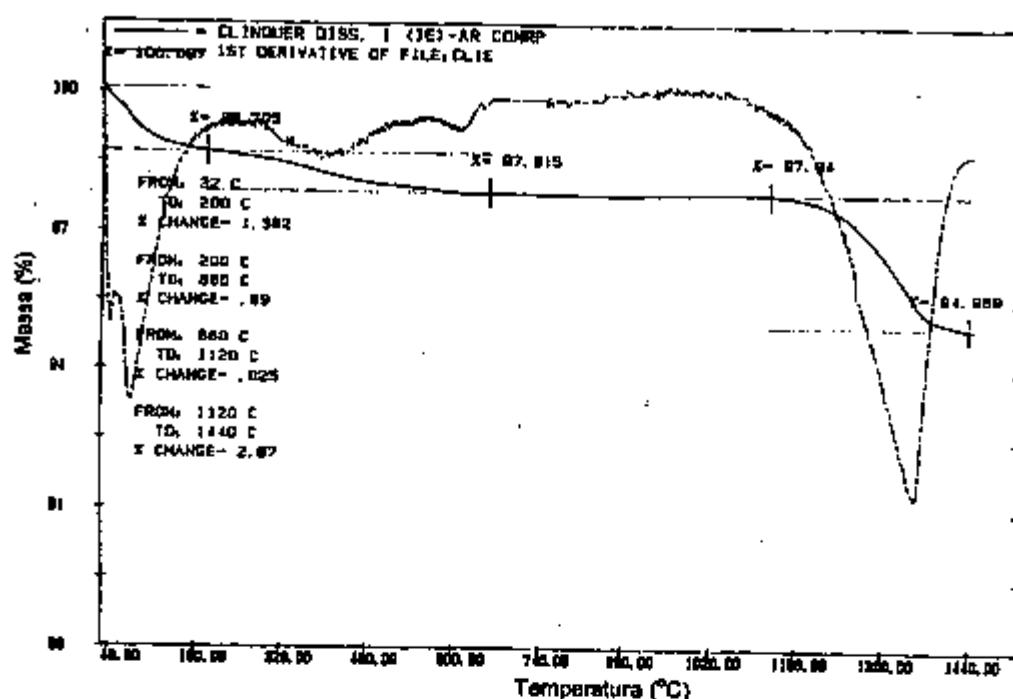


FIGURA 22: Curva TG/DTG (p), aquecimento 10°C/min sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra D tratada com ácido nítrico/metanol - dissolução tipo I (m=29,369 mg).

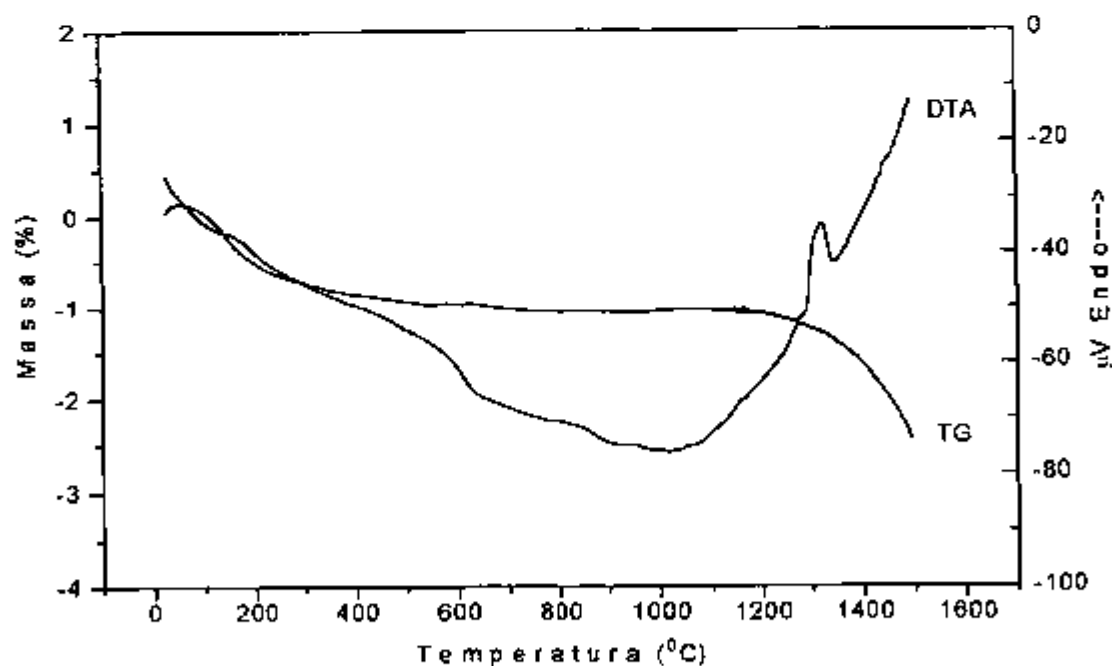


FIGURA 23: Curva TG-DTA (q) da amostra D tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I), razão de aquecimento 15°C/min, sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) massa da amostra 219,10 mg.

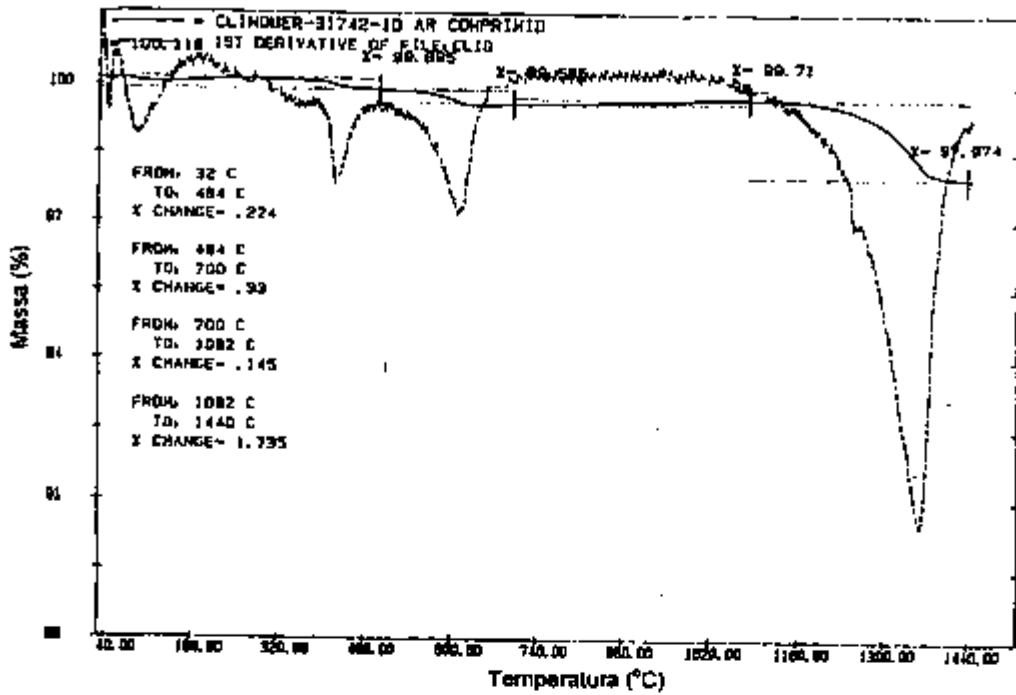


FIGURA 24: Curva TG/DTG (p), aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50\text{ mL}/\text{min}$) da amostra E tratada com ácido nítrico/metanol - dissolução tipo I ($m=30,341\text{ mg}$).

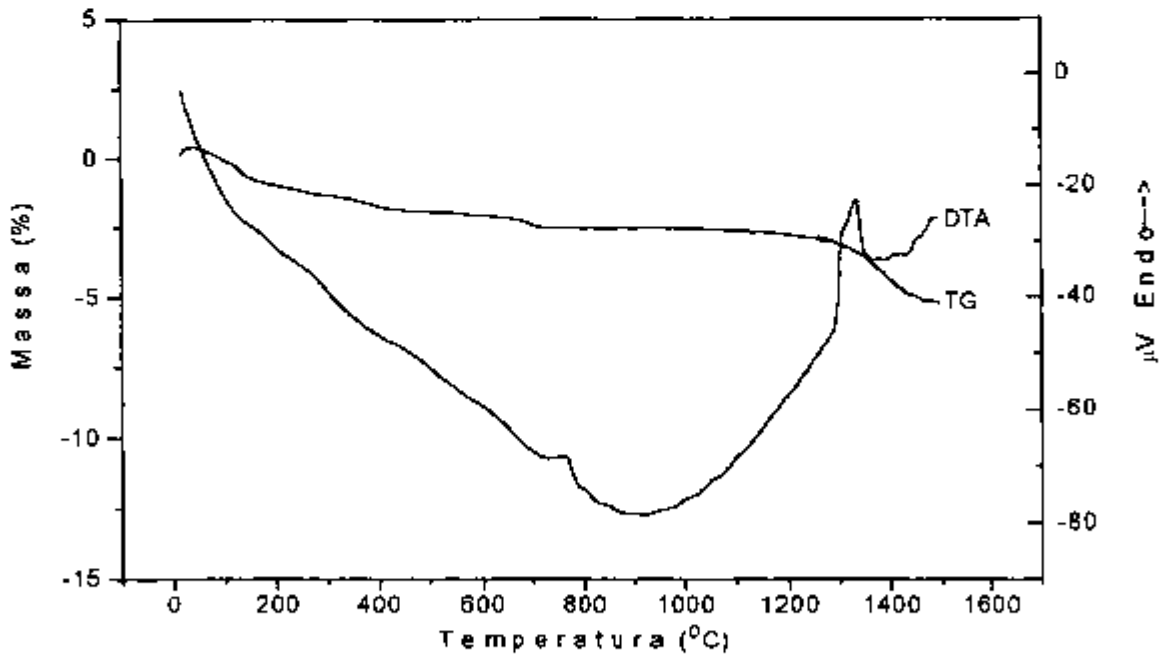


FIGURA 25: Curva TG-DTA (q) da amostra E tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I), razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($15\text{ mL}/\text{min}$) massa da amostra $88,20\text{ mg}$.

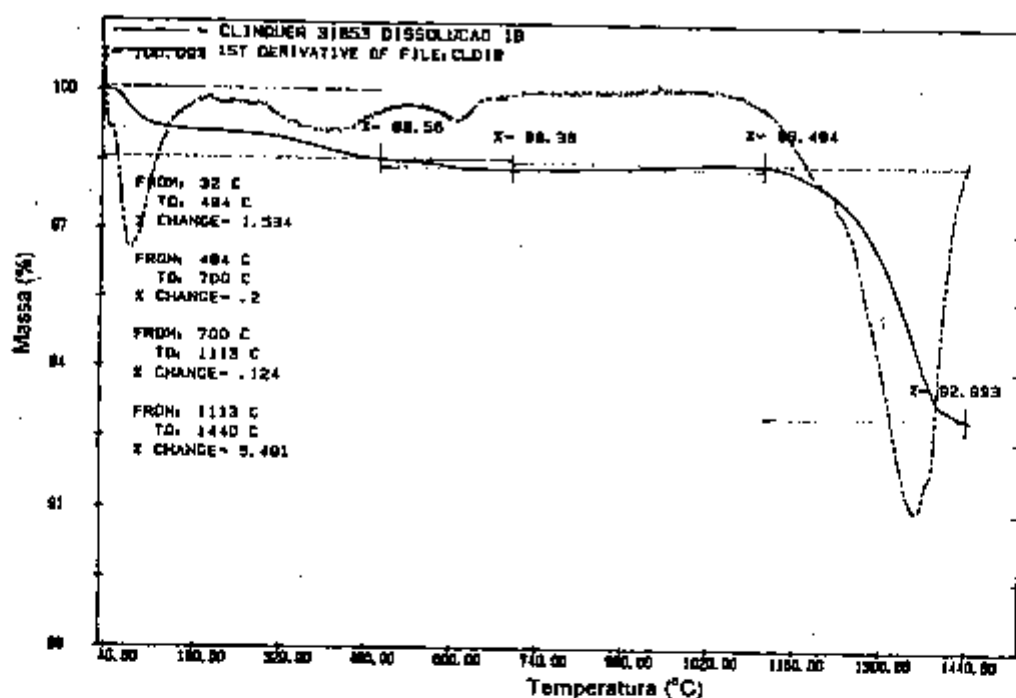


FIGURA 26: Curva TG/DTG (p), aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50\text{ mL}/\text{min}$) da amostra F tratada com ácido nítrico/metanol - dissolução tipo I ($m=27,991\text{ mg}$).

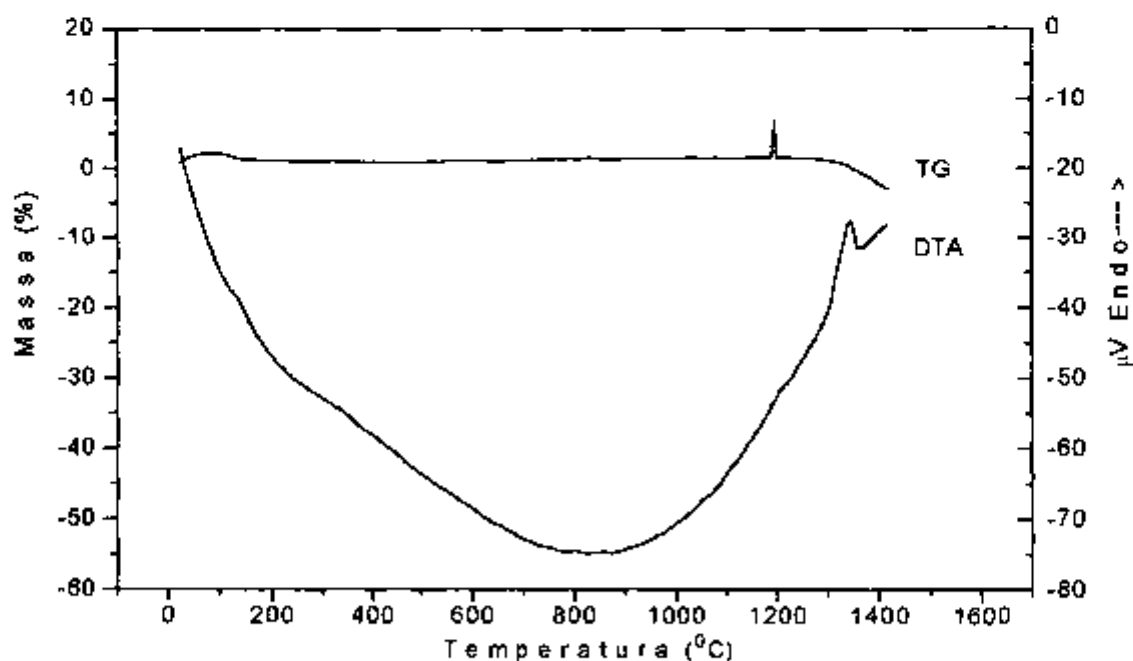


FIGURA 27: Curva TG-DTA (q) da amostra F tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I), razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($15\text{ mL}/\text{min}$) massa da amostra $26,70\text{ mg}$.

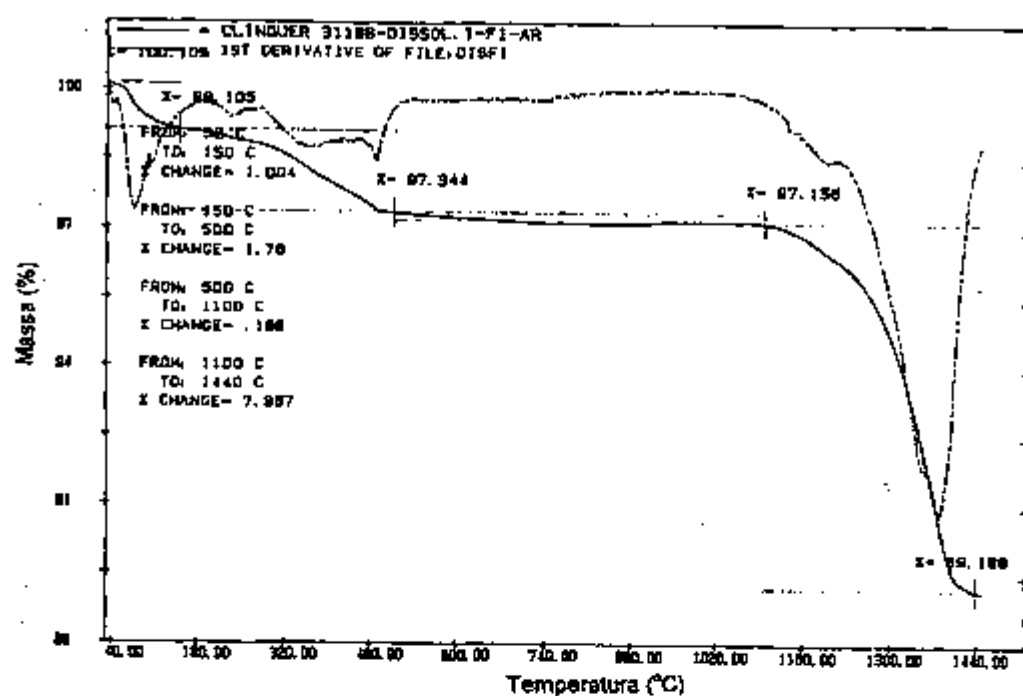


FIGURA 28: Curva TG/DTG (p), aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50\text{ mL}/\text{min}$) da amostra G tratada com ácido nítrico/metanol - dissolução tipo I ($m=27,195\text{ mg}$).

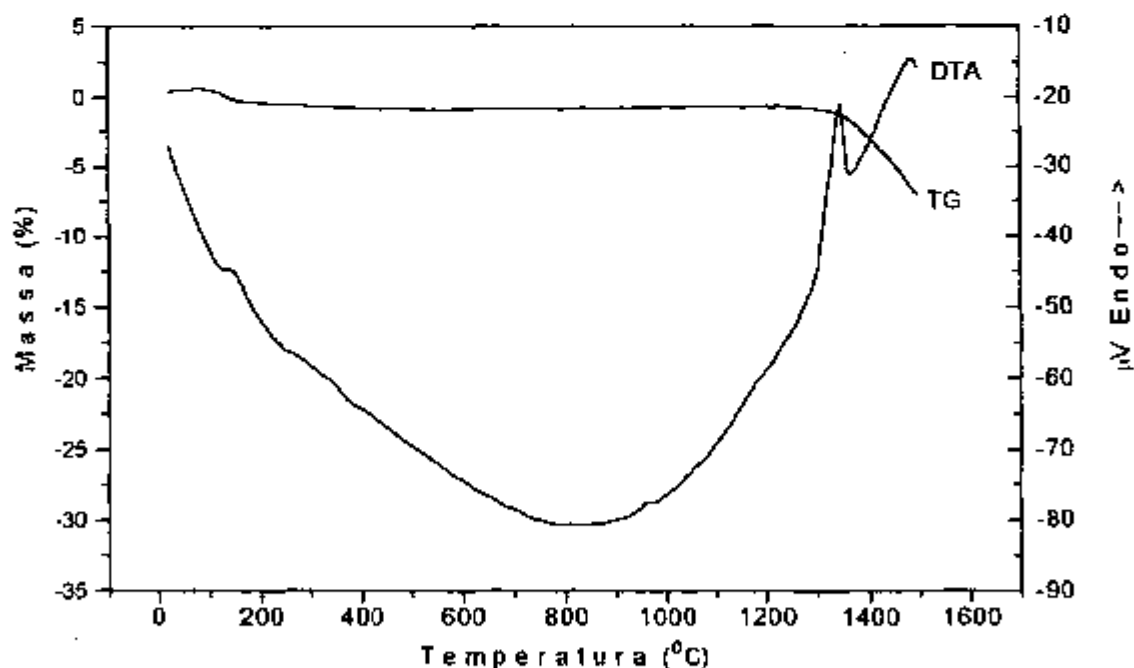


FIGURA 29: Curva TG-DTA (q) da amostra G tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I), razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($15\text{ mL}/\text{min}$) massa da amostra $81,80\text{ mg}$.

AMOSTRAS SUBMETIDAS A DISSOLUÇÃO TIPO II

As curvas TG/DTG, apresentadas nas Figuras 30, 32, 34, 36, 38, 40 e 42, são relativas às amostras que foram submetidas à dissolução tipo II. Todas as amostras sofreram uma diminuição nos teores de cálcio e silício e mantiveram os teores de chumbo e estrôncio na mesma ordem de grandeza. As concentrações de ferro, alumínio, magnésio, titânio, manganês, sódio e potássio aumentaram. Os aumentos dos teores de sódio e potássio foram os mais expressivos, e a perda de massa ocorrida na faixa de temperatura compreendida entre 1100 e 1440°C variou entre 2,7 e 7,4%, tendo sido maior do que para as mesmas amostras submetidas a dissolução tipo I. As curvas TG-DTA, Figuras 31, 33, 35, 37, 39, 41 e 43, indicam o evento da perda de massa com um pico endotérmico, que variou entre 1314 e 1348°C. A amostra E exibe mais um pico endotérmico, em 1454°C, também associado com perda de massa. Este fato corrobora com a hipótese de volatilização, nas temperaturas mais altas do ensaio térmico, de sais e óxidos de sódio e potássio que foram absorvidos no processo de resfriamento durante a produção do clínquer. Uma outra possibilidade para justificar a perda de massa, diz respeito à redução dos óxidos de ferro e manganês e à formação dos pirofosfatos de sódio e potássio, além da termodecomposição de carbonatos de bário, estrôncio e manganês formados após o resfriamento do clínquer.

As curvas TG/DTG exibem, para todas as amostras, uma perda de água adsorvida, indicada com temperatura de pico na DTG em 100°C. A perda de massa correspondente à desidratação da portlandita é evidenciada em todas as amostras por um pico na DTG em 240°C, enquanto que nas curvas DTA o mesmo evento é caracterizado por um pico endotérmico em aproximadamente 300°C. A espectroscopia de infravermelho não acusou a presença de água nas amostras B, C e D.

Analisando as curvas TG/DTG, observa-se que, no intervalo de temperatura entre 700 e 1100°C as amostras E e G apresentaram ganho de

massa de 0,1 e 0,2%, respectivamente. Esta ocorrência, típica de uma oxidação, ajuda a explicar a existência de reações de redução no processo de produção de clínquer. O ganho de massa foi consequência da oxidação de alguns sais e óxidos que ainda se encontravam no estado reduzido. A ocorrência de carbonatação fica explícita para todas as amostras pelo exame das curvas TG/DTG, onde a perda de massa devido à termodecomposição da calcita pode ser identificada por um pico na DTG entre 600 e 660°C, embora para a amostra B este evento esteja embutido em uma perda global de massa de 0,5%, até a temperatura de 700°C. Nas curvas DTA, para todas as amostras exceto a D, um pico endotérmico, que variou entre 698 e 760°C, indica a termodecomposição da calcita - CaCO_3 . Essa faixa de temperatura na DTA é maior em relação à influência da maior massa empregada nos ensaios. A carbonatação também foi evidenciada pela espectroscopia na região do infravermelho, com a identificação de bandas de absorção características em todas as amostras.

Uma perda de massa, exibida por todas as amostras nas correspondentes curvas TG/DTG, com temperatura de pico em 250°C, evidencia uma perda de água ligada, provavelmente do aluminato hidratado.

A banda de absorção característica da ligação S-O, apresentada por todas as amostras no espectro de infravermelho, sugere a presença de sulfato em todas elas, provavelmente de sódio e potássio.

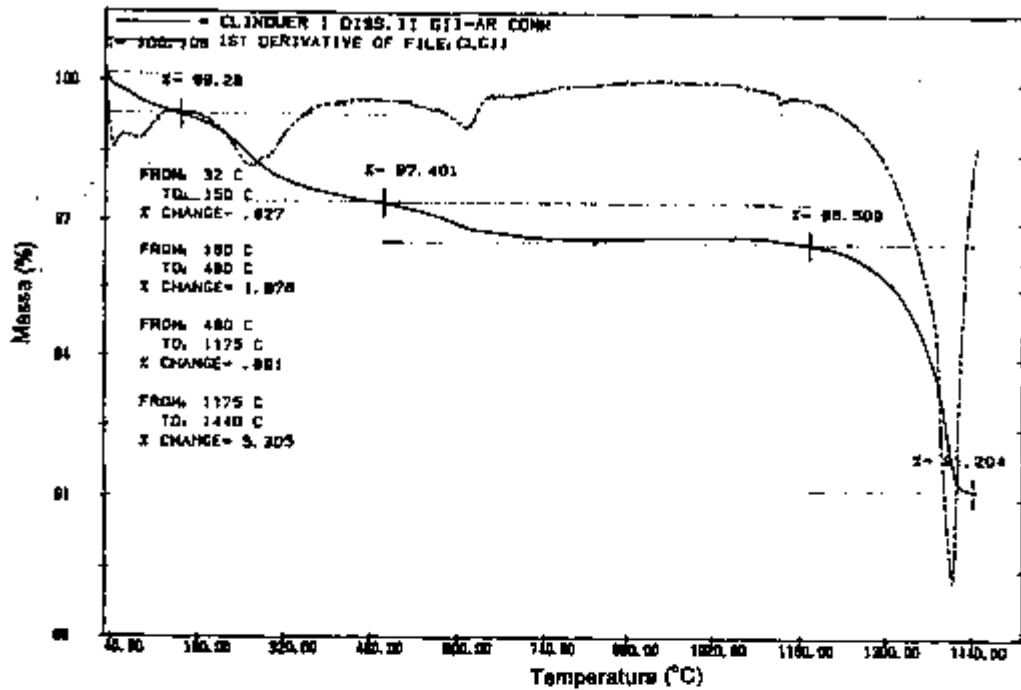


FIGURA 30: Curva TG/DTG (p), aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50\text{ mL}/\text{min}$) da amostra A tratada com ácido salicílico/metanol - dissolução tipo II ($m=25,564\text{ mg}$).

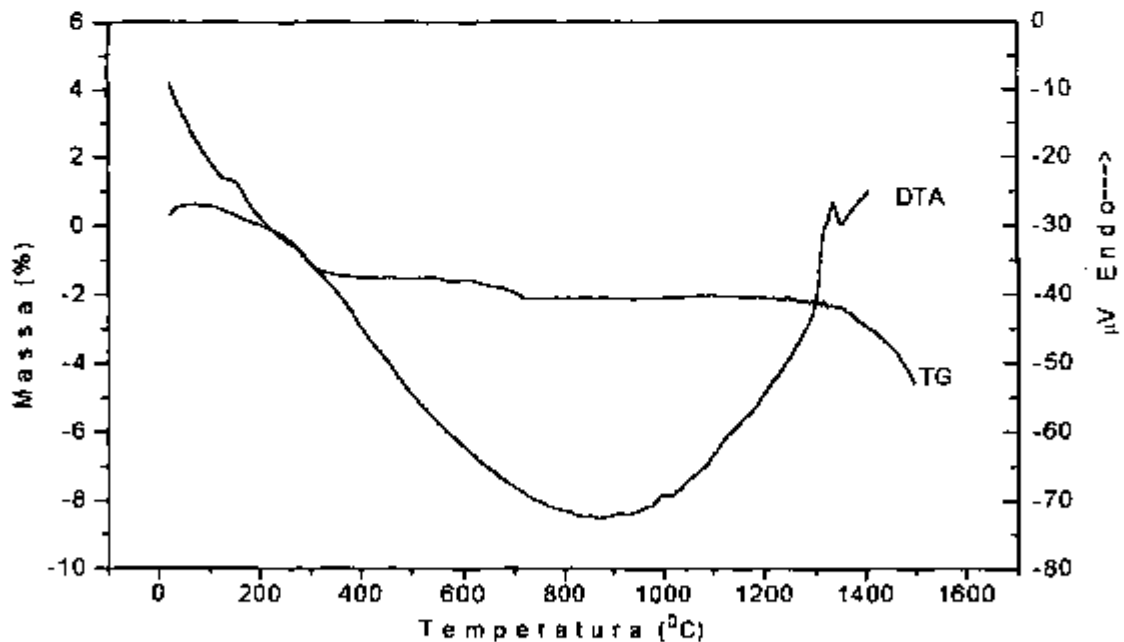


FIGURA 31: Curva TG-DTA (q) da amostra A tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II), razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($15\text{ mL}/\text{min}$) massa da amostra $75,30\text{ mg}$.

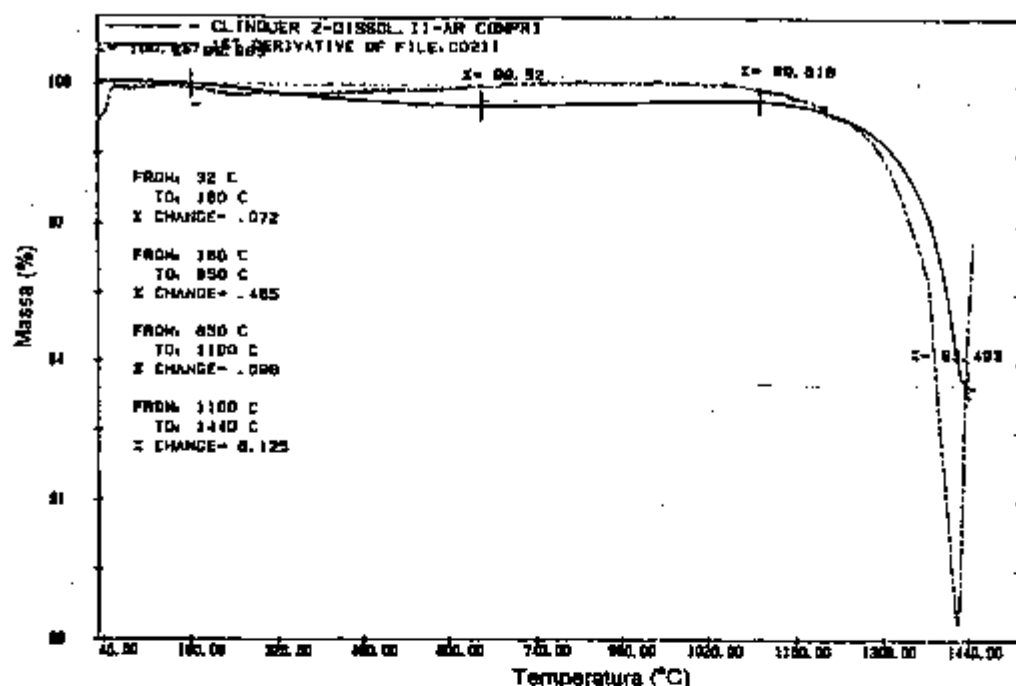


FIGURA 32: Curva TG/DTG (p), aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50\text{ mL}/\text{min}$) da amostra B tratada com ácido salicílico/metanol - dissolução tipo II ($m=27,654\text{ mg}$).

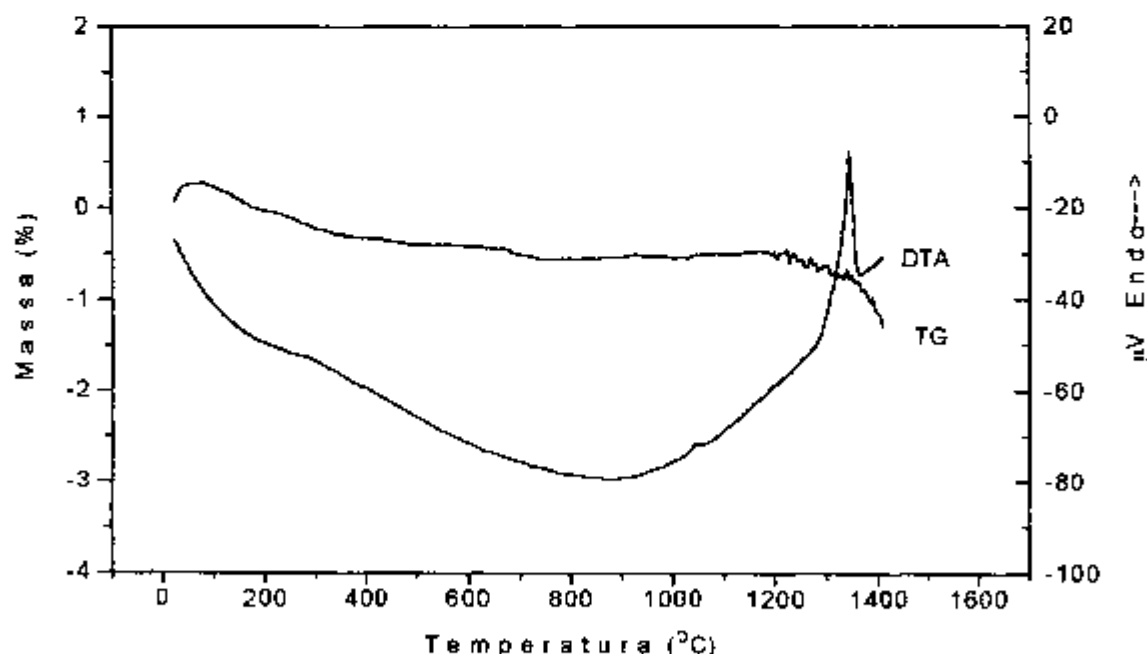


FIGURA 33: Curva TG-DTA (q) da amostra B tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II), razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($15\text{ mL}/\text{min}$) massa da amostra $88,60\text{ mg}$.

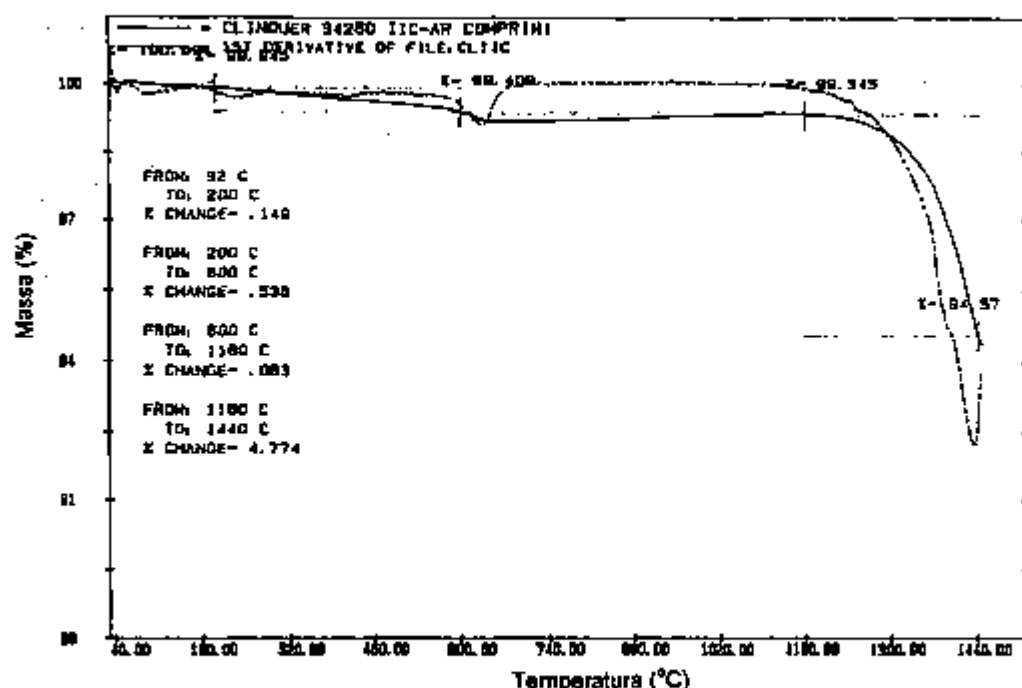


FIGURA 34: Curva TG/DTG (p), aquecimento 10°C sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra C tratada com ácido salicílico/metanol - dissolução tipo II ($m=30,768$ mg).

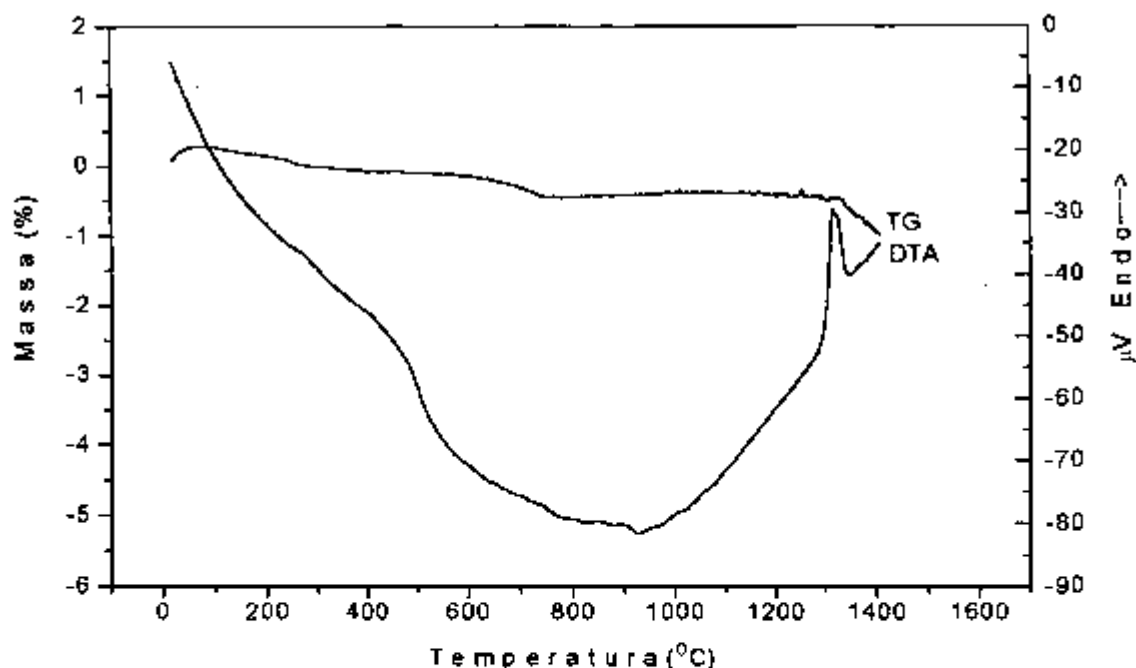


FIGURA 35: Curva TG-DTA (q) da amostra C tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II), razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) massa da amostra 144,70 mg.

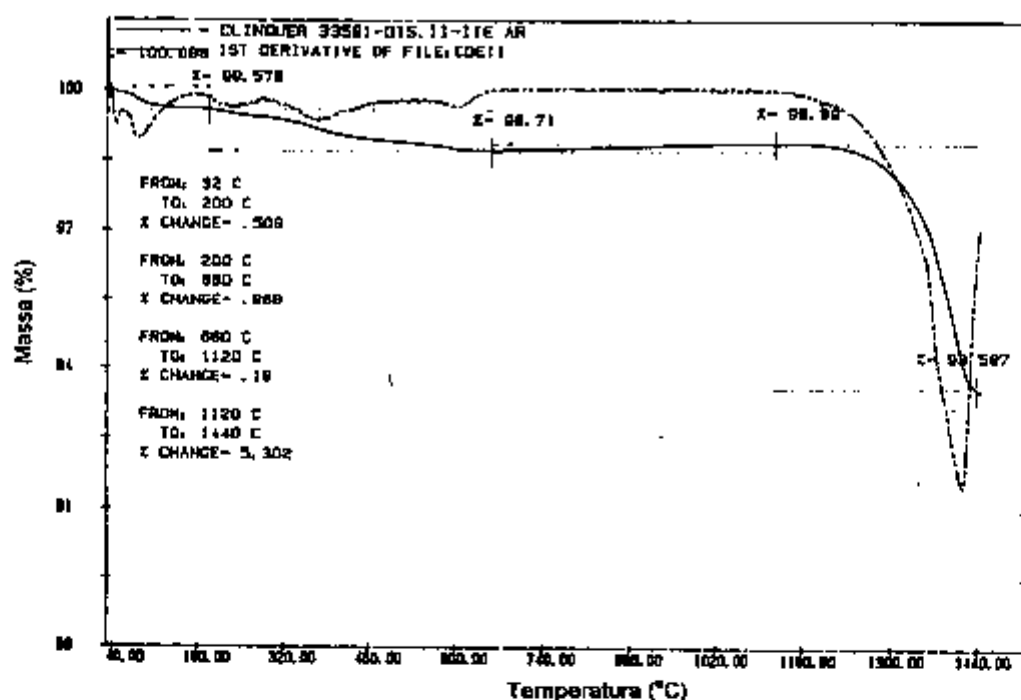


FIGURA 36: Curva TG/DTG (p), aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50\text{ mL}/\text{min}$) da amostra D tratada com ácido salicílico/metanol - dissolução tipo II ($m=29,119\text{ mg}$).

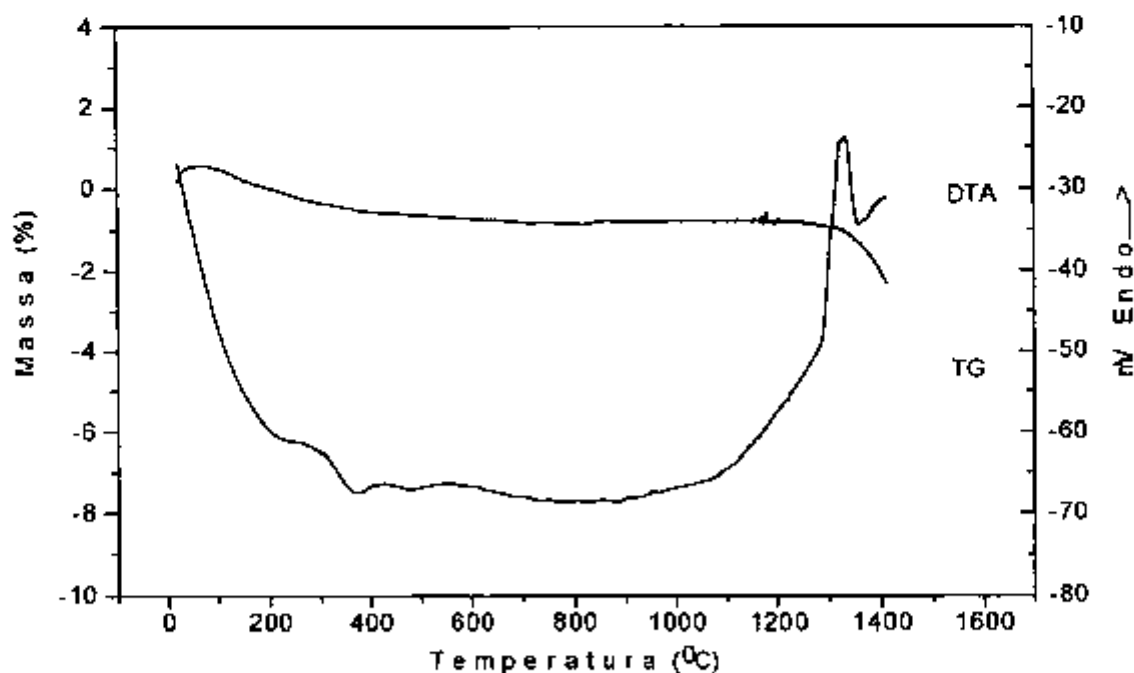


FIGURA 37: Curva TG-DTA (q) da amostra D tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II), razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($15\text{ mL}/\text{min}$) massa da amostra $89,80\text{ mg}$.

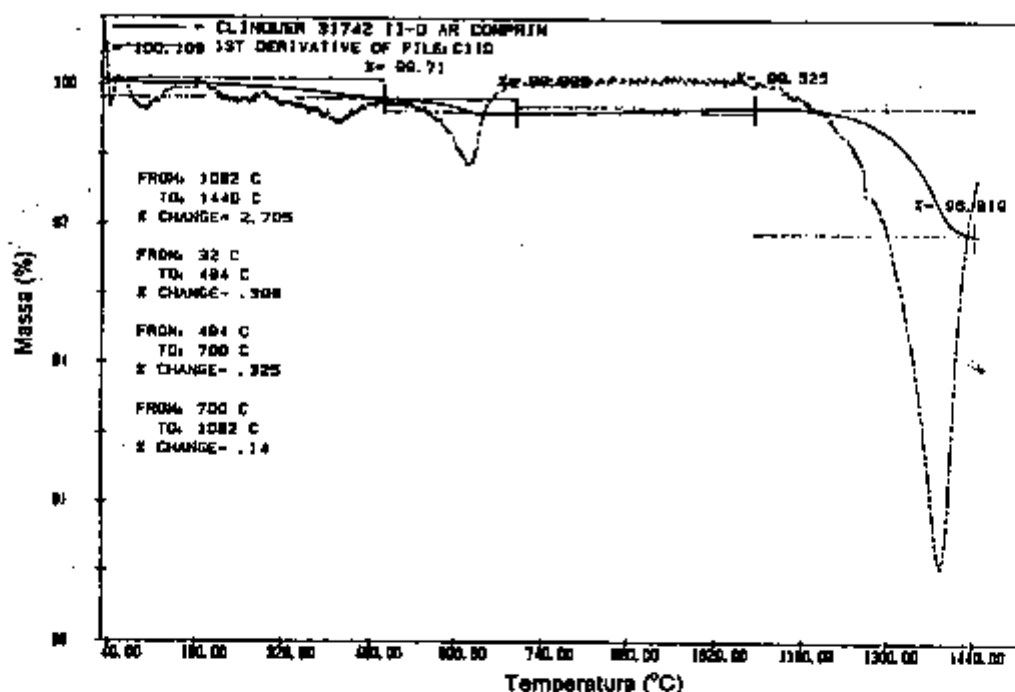


FIGURA 38: Curva TG/DTG (p), aquecimento 10°C/min sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra E tratada com ácido salicílico/metanol - dissolução tipo II (m=30,463 mg).

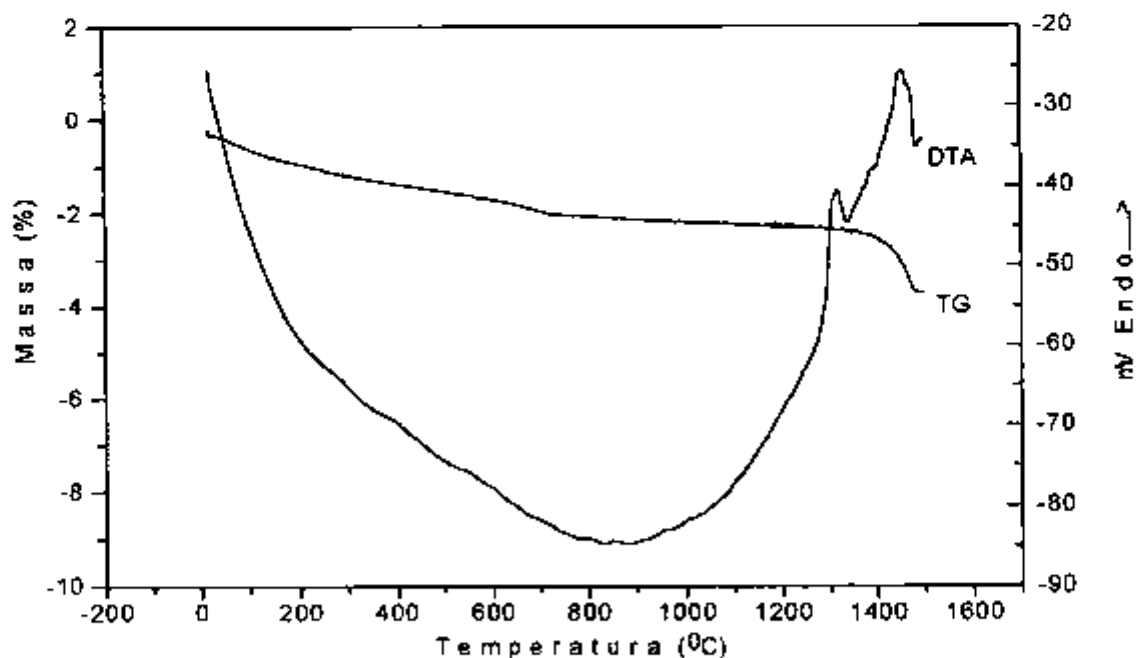


FIGURA 39: Curva TG-DTA (q) da amostra E tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II), razão de aquecimento 15°C/min, sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) massa da amostra 179,70 mg.

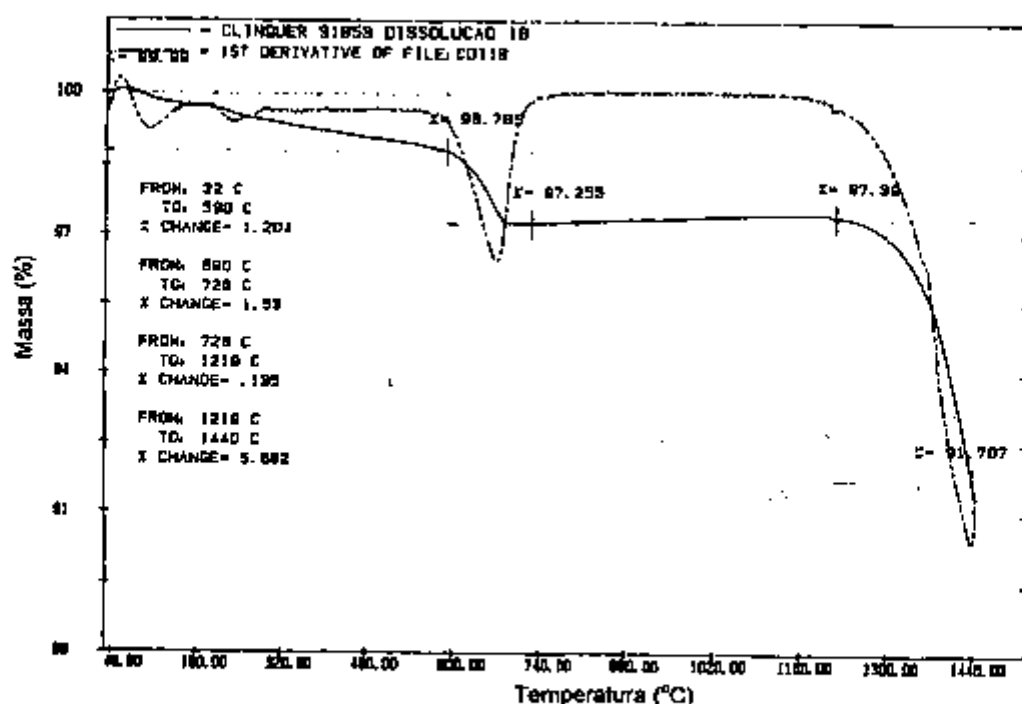


FIGURA 40: Curva TG/DTG (p), aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50\text{ mL}/\text{min}$) da amostra F tratada com ácido salicílico/metanol - dissolução tipo II ($m=27,756\text{ mg}$).

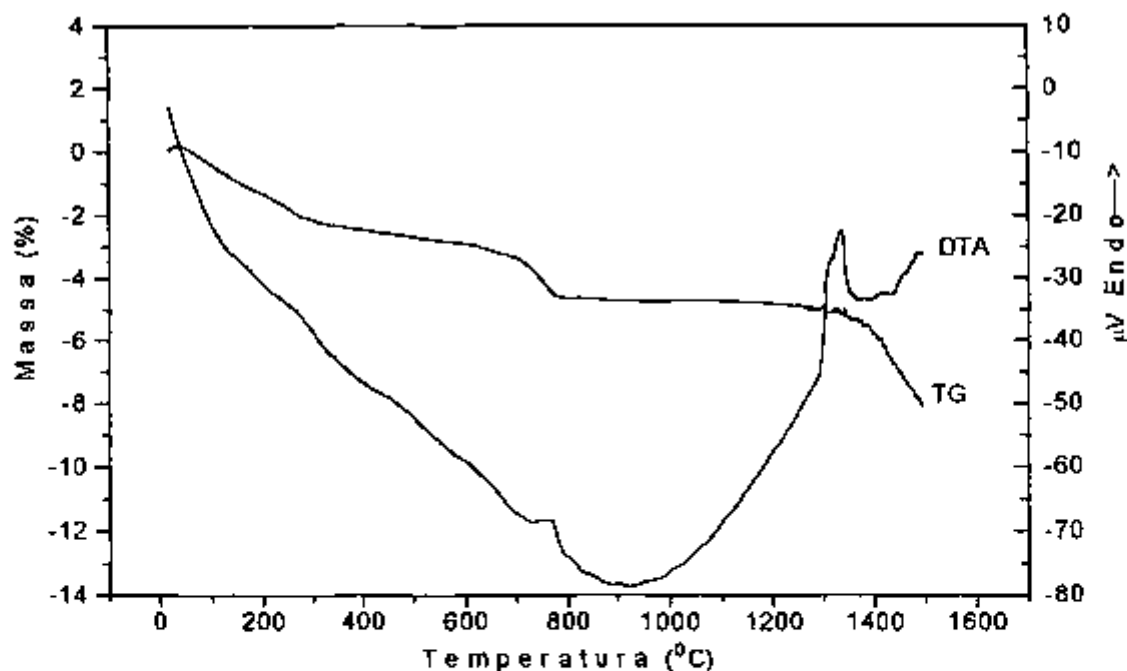


FIGURA 41: Curva TG-DTA (q) da amostra F tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II), razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($15\text{ mL}/\text{min}$) massa da amostra $132,50\text{ mg}$.

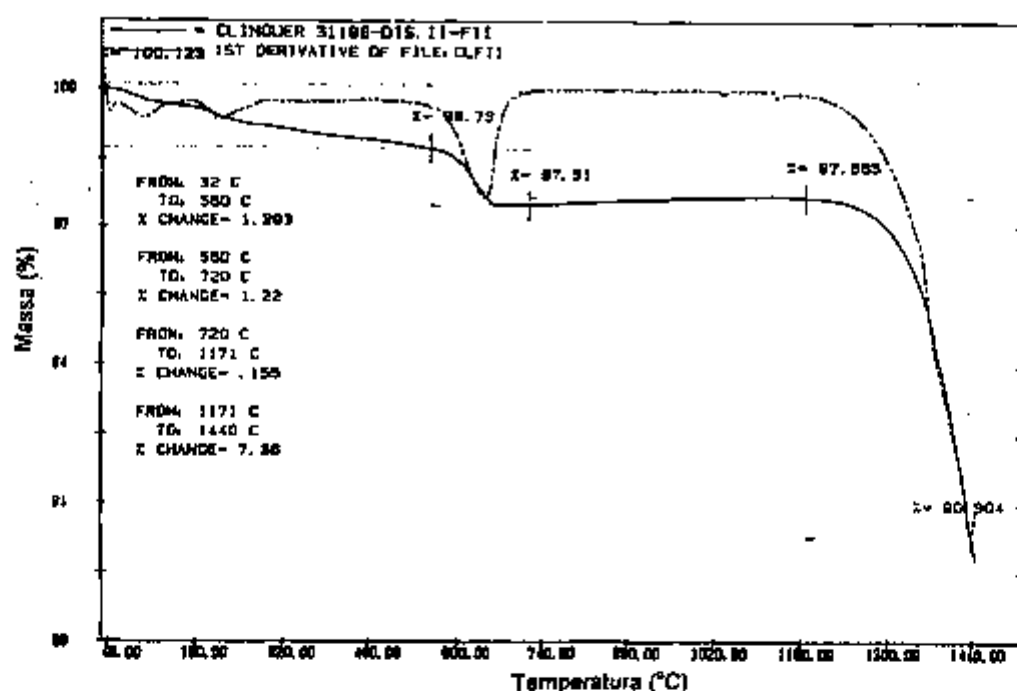


FIGURA 42: Curva TG/DTG (p), aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50\text{ mL}/\text{min}$) da amostra G tratada com ácido salicílico/metanol - dissolução tipo II ($m=26,159\text{ mg}$).

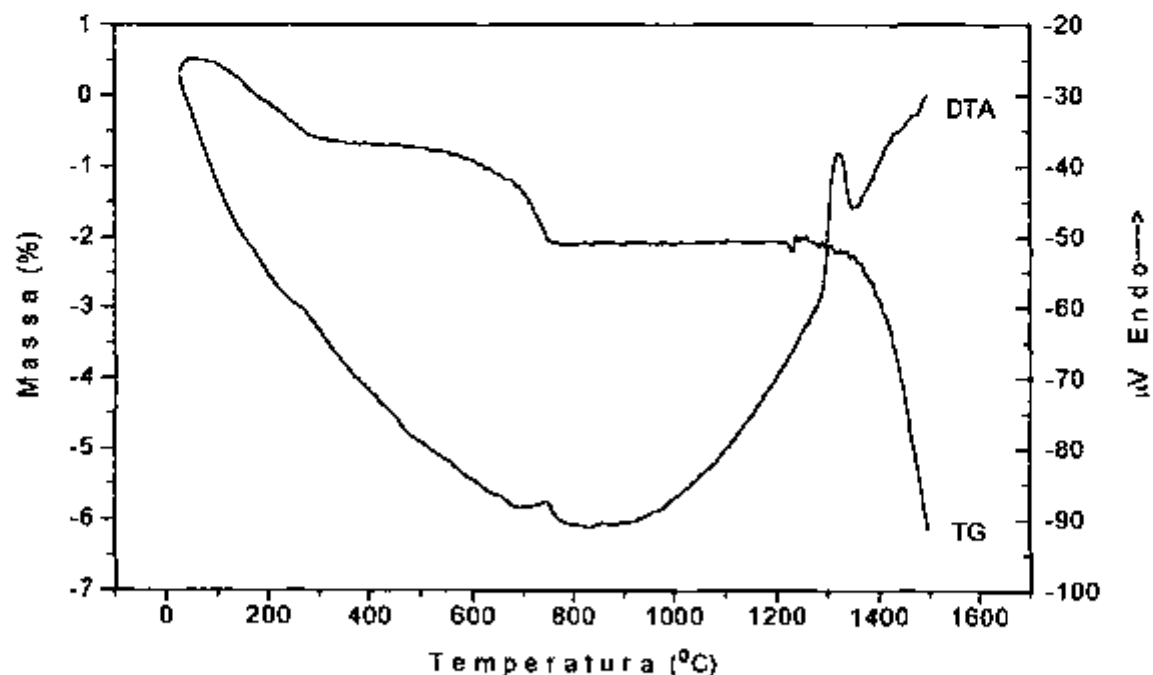


FIGURA 43: Curva TG-DTA (q) da amostra G tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II), razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($15\text{ mL}/\text{min}$) massa da amostra $98,40\text{ mg}$.

AMOSTRAS SUBMETIDAS A HIDRATAÇÃO

As curvas TG/DTG e TG-DTA apresentadas nas Figuras 44 a 57 são relativas às amostras que foram hidratadas. Todos os programas de temperaturas usados na termogravimetria foram de aproximadamente 32 até cerca de 1400°C, com exceção do adotado para obtenção das curvas TG/DTG da amostra C, que, em virtude de defeito no equipamento de alta temperatura, foi somente até 900°C.

As curvas TG/DTG da amostra A hidratada, Figura 44, apresentam sete etapas de perda de massa. A primeira, com temperatura de pico na DTG em 90°C, está associada com a perda de água adsorvida, ocasionada pela desidratação do silicato de cálcio. O mesmo evento pode ser identificado na curva DTA da Figura 45, pelo pico endotérmico em 155°C. A segunda, ocasionada pela desidratação do aluminato de cálcio, pode ser observada na curva TG, com temperatura de pico na DTG em 270°C. O mesmo evento está relacionado na curva DTA por um pico endotérmico em 380°C. A terceira, relacionada com a desidratação da portlandita, aparece na curva TG, indicada por um pico na DTG em 430°C, enquanto o mesmo evento na curva DTA é atribuído a um pico endotérmico que ocorre em 549°C. A quarta perda de massa, atribuída à decomposição térmica da calcita, aparece na curva TG, indicada por um pico na DTG em 620°C e na curva DTA por um pico endotérmico em 759°C. As quinta e sexta perdas de massa, com picos na DTG em 870 e 920°C, são eventos atribuídos à volatilização e parcial decomposição térmica dos carbonatos de sódio e potássio. Esses eventos não são apontados na curva DTA. A sétima perda de massa indicada na curva TG, que ocorre com temperatura de pico na DTG em 1220°C, pode ser atribuída à volatilização dos óxidos e sulfatos de sódio e potássio, decomposição do carbonato de bário ou de estrôncio, formação de pirofosfatos ou redução do óxido de ferro presente na amostra. A curva DTA apresenta um pico endotérmico em 1334°C, assimétrico e com ombro, que pode ser atribuído aos eventos citados anteriormente juntamente com a fusão da amostra.

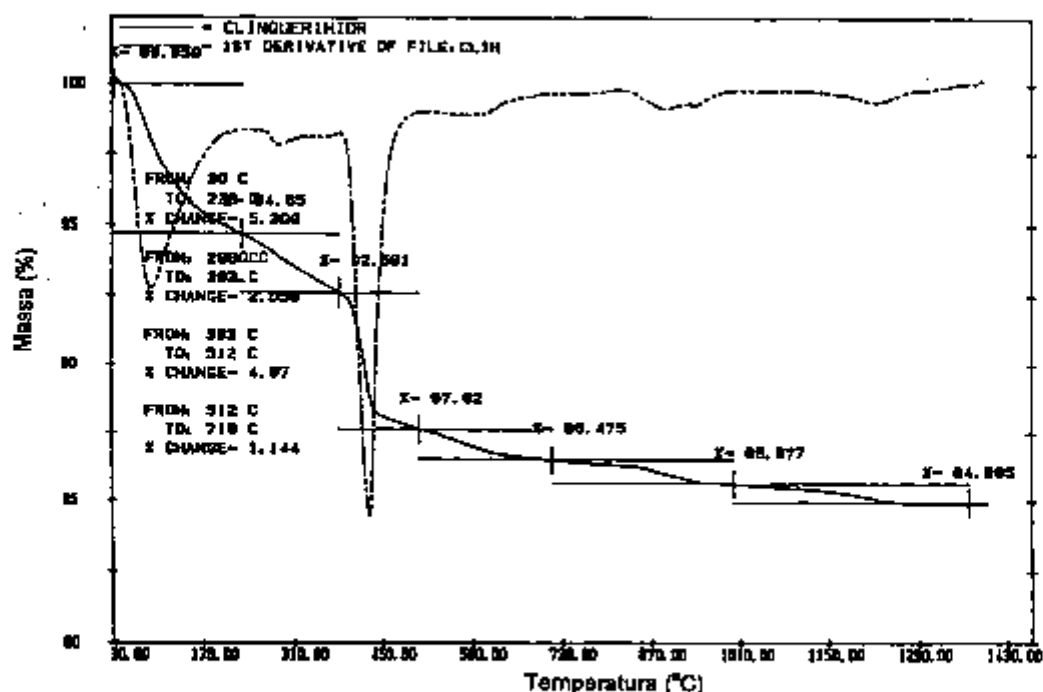


FIGURA 44: Curva TG/DTG (p), aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50\text{ mL}/\text{min}$) da amostra A hidratada ($m=30,350\text{ mg}$).

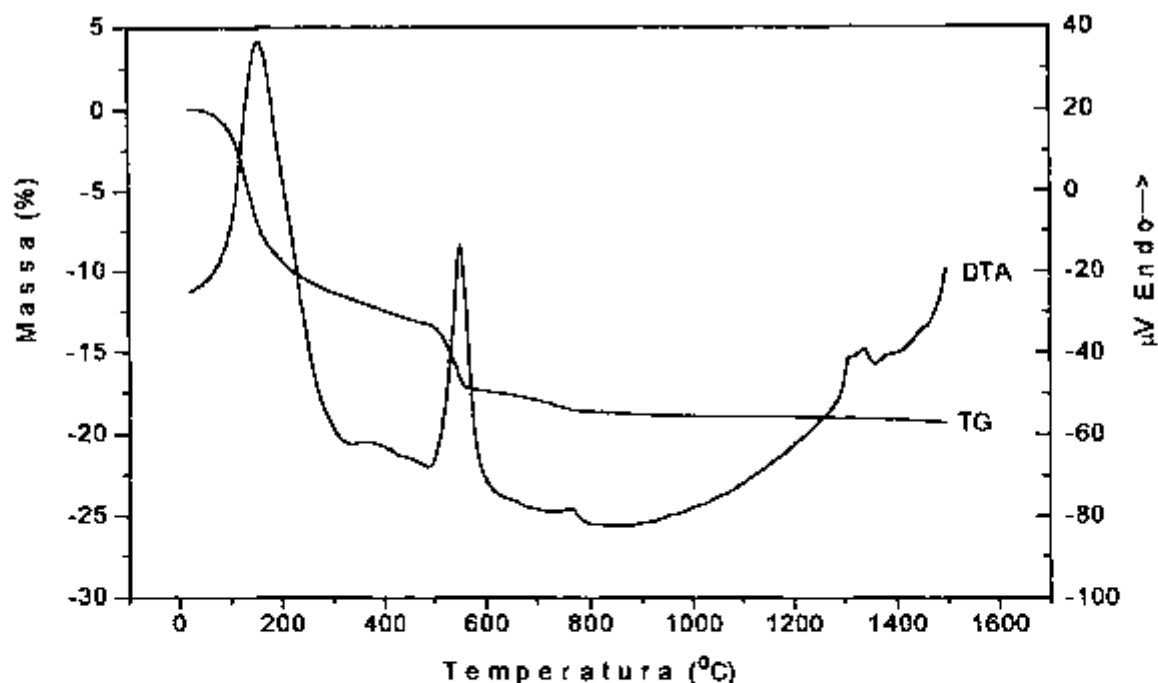


FIGURA 45: Curva TG-DTA (q) da amostra A hidratada, razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($15\text{ mL}/\text{min}$) massa da amostra $277,80\text{ mg}$.

As curvas TG/DTG da amostra B hidratada, Figura 46, exibem sete etapas de perda de massa. A primeira, com temperatura de pico na DTG em 90°C, está associada com a perda de água do silicato de cálcio. Este evento está em concordância com o pico endotérmico, em 149°C, observado na curva DTA, Figura 47. A segunda etapa de perda de massa é mostrada na curva TG, com temperatura de pico na DTG em 270°C, sendo atribuída à desidratação do aluminato de cálcio. Este evento térmico também é confirmado na curva DTA, por um pico endotérmico em 361°C. A terceira etapa é observada nas curvas TG/DTG, com temperatura de pico na DTG em 430°C, característica da desidratação da portlandita. Este evento é confirmado por um pico endotérmico, na curva DTA, em 545°C. A quarta etapa ocorre, com temperatura de pico na curva DTG, em 590°C, sendo típica da decomposição térmica da calcita. O mesmo evento pode ser observado na curva DTA por um pico endotérmico em 765°C. As quinta e sexta perdas de massa, com temperatura de pico na DTG em 870 e 920°C, são eventos atribuídos à volatilização e decomposição térmica dos carbonatos de sódio e potássio. A curva DTA não exibe picos relativos a esses eventos térmicos. A sétima perda de massa indicada na curva TG, com temperatura de pico na DTG em 1220, pode ser atribuída a volatilização dos óxidos de sódio e potássio, decomposição do carbonato de bário ou de estrôncio ou redução do óxido de ferro presente na amostra. A curva DTA apresenta um pico endotérmico em 1340°C, assimétrico e com ombro, que pode ser atribuído aos eventos citados anteriormente simultâneos com a fusão da amostra.

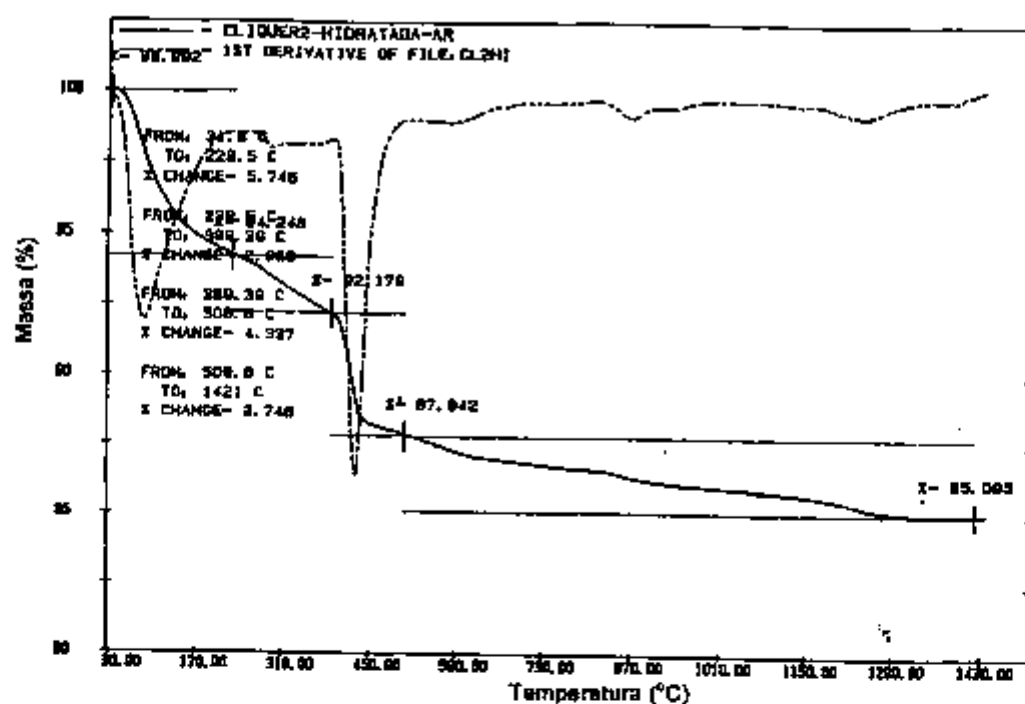


FIGURA 46: Curva TG/DTG (p), aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50\text{ mL}/\text{min}$) da amostra B hidratada ($m=29,702\text{ mg}$).

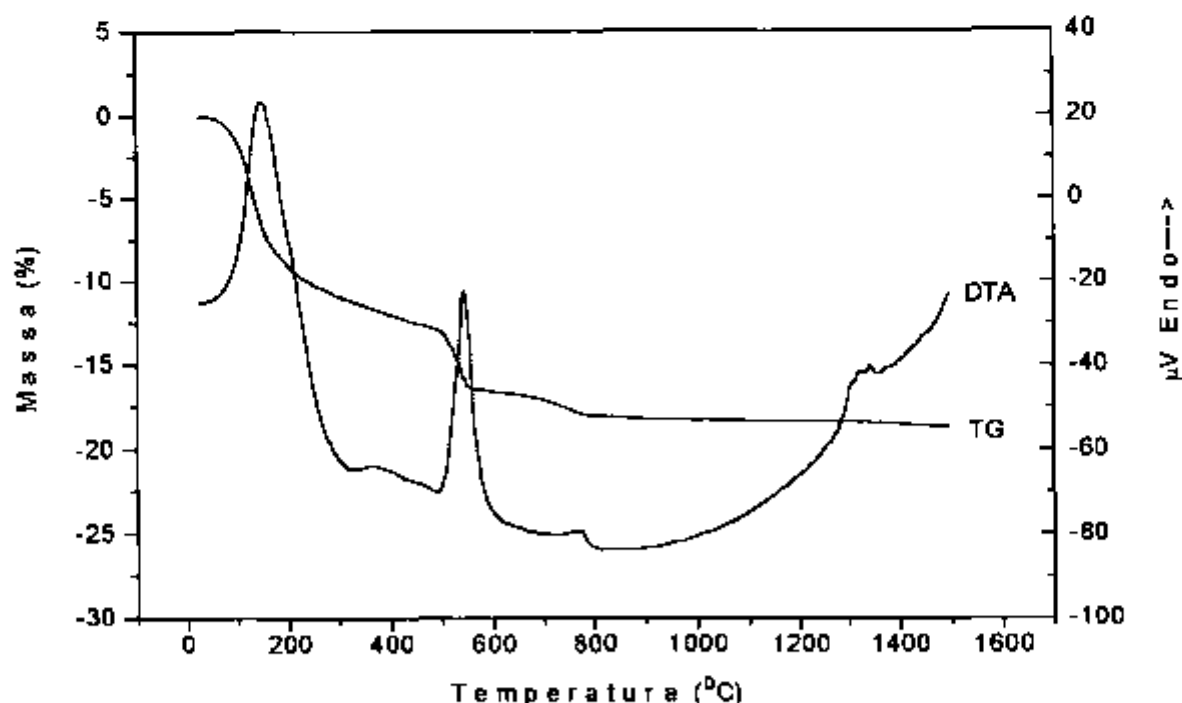


FIGURA 47: Curva TG-DTA (q) da amostra B hidratada, razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($15\text{ mL}/\text{min}$) massa da amostra $247,50\text{ mg}$.

As curvas TG/DTG da amostra C hidratada, Figura 48, foram obtidas até a temperatura de 900°C e exibem quatro etapas de perda de massa. A primeira etapa de perda de massa, atribuída à desidratação do silicato de cálcio, ocorre com temperatura de pico na DTG em 90°C, sendo confirmada na curva DTA, Figura 49, por um pico endotérmico em 142°C. A segunda etapa, com pico na DTG em 380°C, é atribuída à desidratação do hidróxido de magnésio. Porém, a perda contínua que ocorre, sem apresentar pico na DTG no intervalo entre 220 e 350°C, corresponde à desidratação do aluminato de cálcio. A curva DTA, ao contrário da curva DTG, exibe o pico endotérmico em 408°C, correspondente a desidratação do aluminato de cálcio. A terceira perda observada na curva TG apresenta temperatura de pico na DTG em 470°C e foi atribuída à desidratação da portlandita. O mesmo evento é registrado na curva DTA por um pico endotérmico em 535°C. A quarta perda de massa na curva TG é típica da decomposição térmica da calcita, caracterizada por temperatura de pico na DTG em 600°C. O mesmo evento é indicado na curva DTA por um pico endotérmico em 763°C. A curva DTA ainda exibe um pico endotérmico em 1312°C, indicando a ocorrência de fusão na amostra.

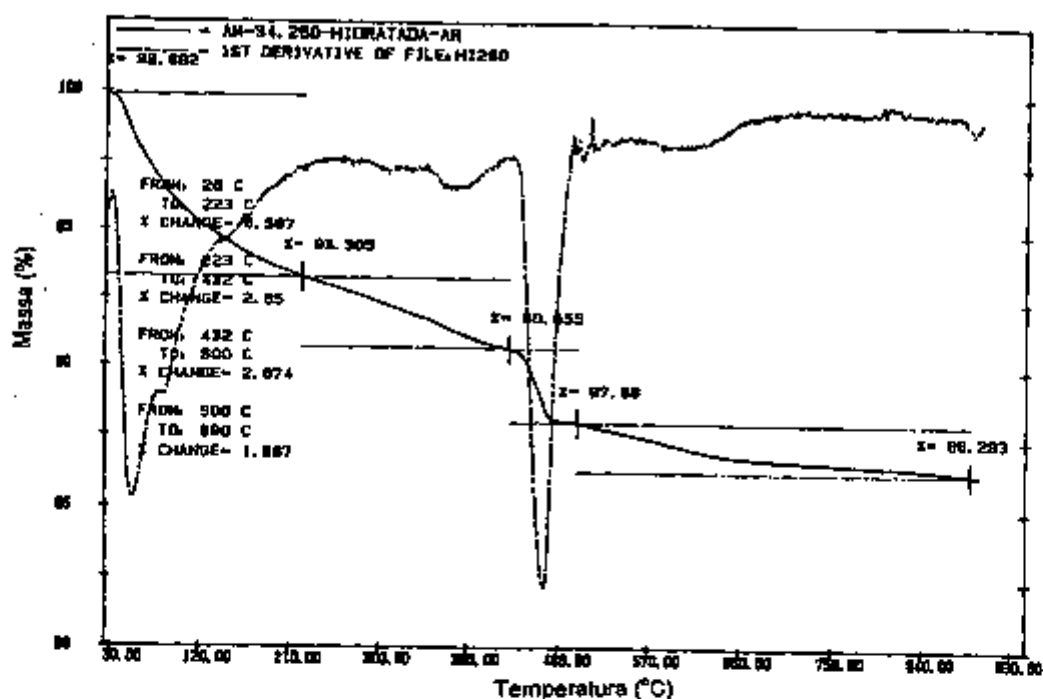


Figura 48: Curva TG/DTG (p), aquecimento 10°C/min sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra C hidratada (m=5,003 mg)

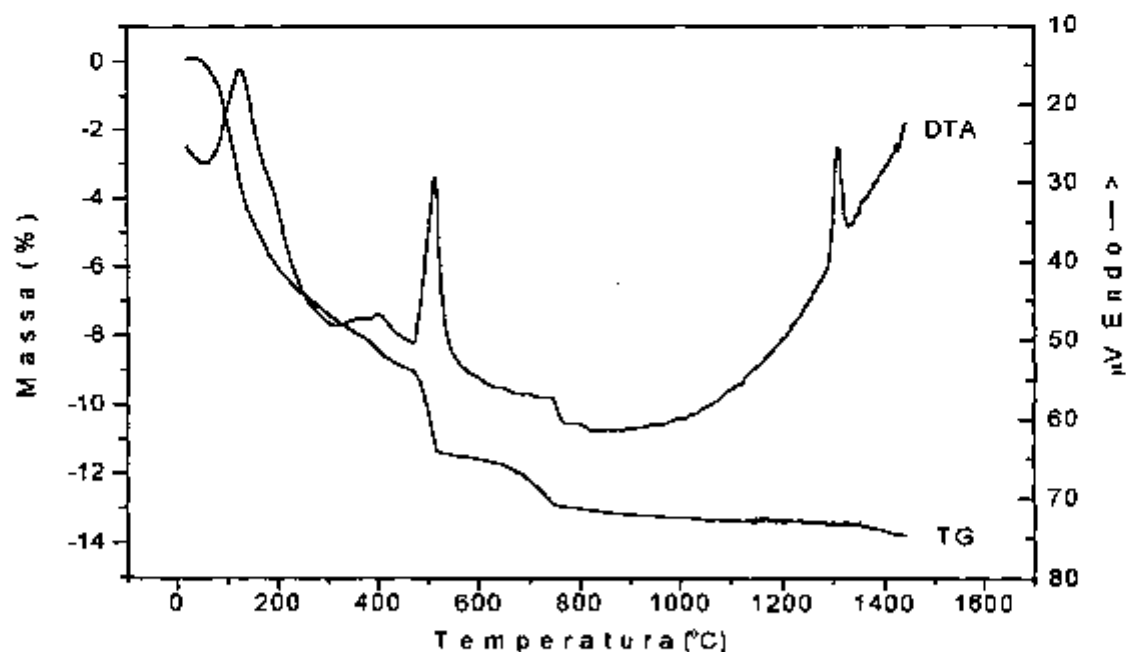


Figura 49: Curva TG-DTA (q) da amostra C hidratada, razão de aquecimento 15°C/min, sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min), massa da amostra 160 mg.

As curvas TG/DTG da amostra D hidratada, Figura 50, exibem oito etapas de perda de massa. A primeira ocorre com temperatura de pico na DTG em 90°C e corresponde à desidratação do silicato de cálcio. O mesmo evento é indicado na curva DTA, Figura 51, por um pico endotérmico em 149°C. A segunda ocorre com temperatura de pico na DTG em 270°C e corresponde à desidratação do aluminato de cálcio. O mesmo evento é indicado na curva DTA por um pico endotérmico em 402°C. A terceira perda de massa, com temperatura de pico na DTG em 350°C, corresponde à desidratação do hidróxido de magnésio. A quarta perda ocorre com temperatura de pico na DTG em 410°C e corresponde à desidratação da portlandita. O mesmo evento é indicado na curva DTA por um pico endotérmico em 541°C. O quinto evento de perda de massa ocorre com temperatura de pico na DTG em 590°C e corresponde à termodecomposição da calcita. Um pico endotérmico em 766°C na curva DTA indica a ocorrência do mesmo evento. A sexta perda de massa exibida pela curva TG, apresenta temperatura de pico na DTG em 870°C e corresponde à volatilização e decomposição térmica dos carbonatos de sódio e potássio. A sétima e a oitava perdas de massa se dão com temperaturas de pico, na DTG, em 1250 e 1350°C, respectivamente, correspondendo à volatilização dos óxidos e sulfatos de sódio e potássio, decomposição térmica dos carbonatos de bário e estrôncio, formação de pirofosfatos e/ou redução do óxido de ferro presente na amostra. A curva DTA apresenta um pico endotérmico em 1318°C assimétrico que pode ser atribuído aos eventos citados anteriormente juntamente com a fusão da amostra.

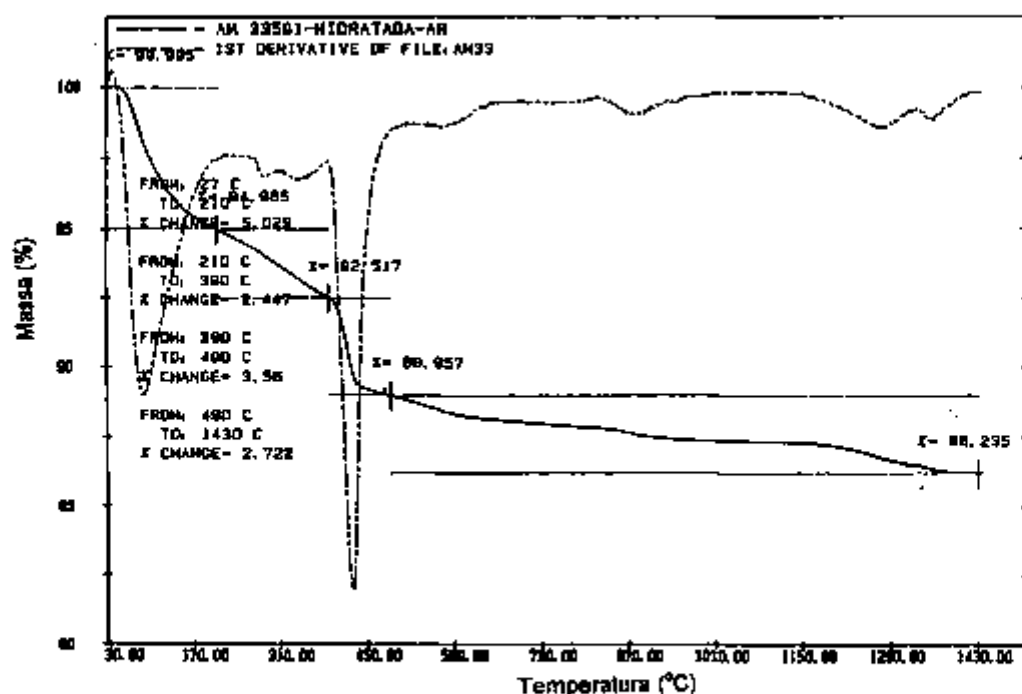


FIGURA 50: Curva TG/DTG (p), aquecimento 10°C/min sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra D hidratada (m=31,005 mg).

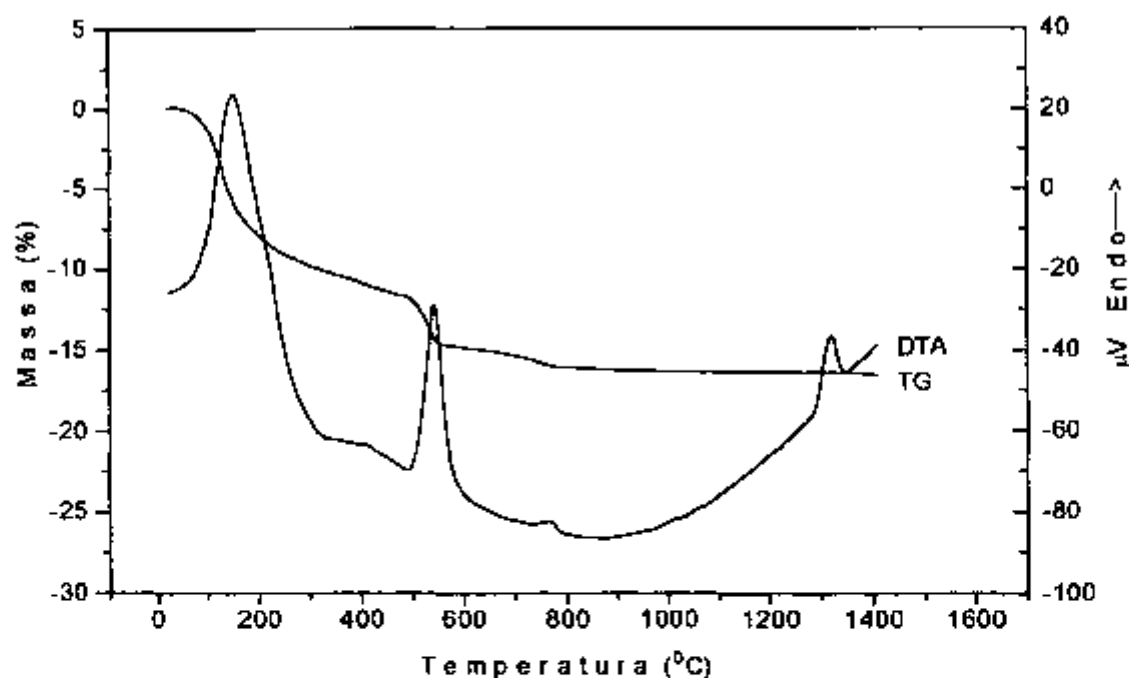


FIGURA 51: Curva TG-DTA (q) da amostra D hidratada, razão de aquecimento 15°C/min, sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) massa da amostra 262,10 mg.

As curvas TG/DTG da amostra E hidratada, Figura 52, exibem sete etapas de perda de massa. A primeira perda ocorre com temperatura de pico na DTG em 90°C e corresponde à desidratação do silicato de cálcio. O mesmo evento é indicado na curva DTA, Figura 53, por um pico endotérmico em 146°C. A segunda perda ocorre com temperatura de pico na DTG em 380°C e corresponde à desidratação do hidróxido de magnésio. A desidratação do aluminato de cálcio se apresenta na curva TG de forma contínua, não exibindo pico na DTG no intervalo entre 90 e 300°C, região de temperatura onde ocorre o evento. Na curva DTA a desidratação do aluminato de cálcio está indicada por um pico endotérmico em 414°C. A terceira perda, com temperatura de pico na DTG em 430°C, corresponde a desidratação da portlandita. O mesmo evento é indicado na curva DTA por um pico endotérmico em 534°C. A quarta perda de massa ocorre com pico na DTG em 600°C e corresponde a termodecomposição da calcita. Na curva DTA o evento é indicado por um pico endotérmico em 807°C. A quinta etapa de perda de massa, registrada na curva TG, acontece com temperatura de pico na DTG em 840°C e corresponde à volatilização e decomposição térmica dos carbonatos de sódio e potássio. A sexta e sétima perda de massa ocorrem com temperatura de pico na DTG em 1270 e 1350°C, respectivamente, correspondendo à volatilização dos óxidos de sódio e potássio, decomposição dos carbonatos de bário e estrôncio, formação de pirofosfatos ou redução do óxido de ferro presente na amostra. A curva DTA exibe um pico endotérmico em 1317°C, assimétrico, que pode ser atribuído aos eventos citados anteriormente juntamente com a fusão da amostra.

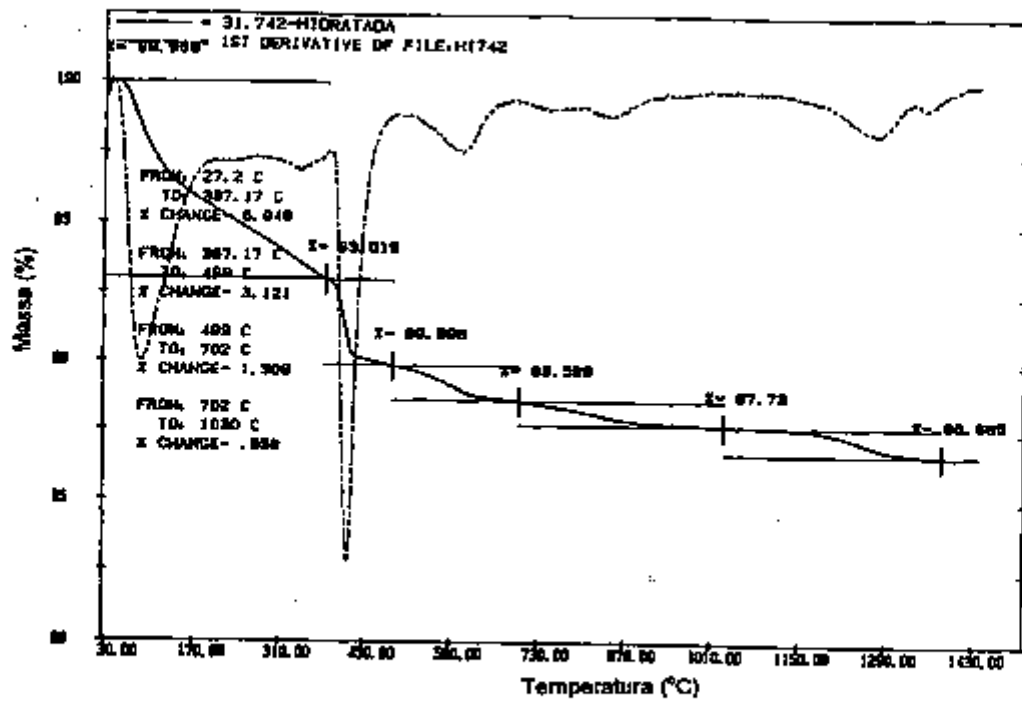


FIGURA 52: Curva TG/DTG (p), aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) da amostra E hidratada ($m=30,112$ mg).

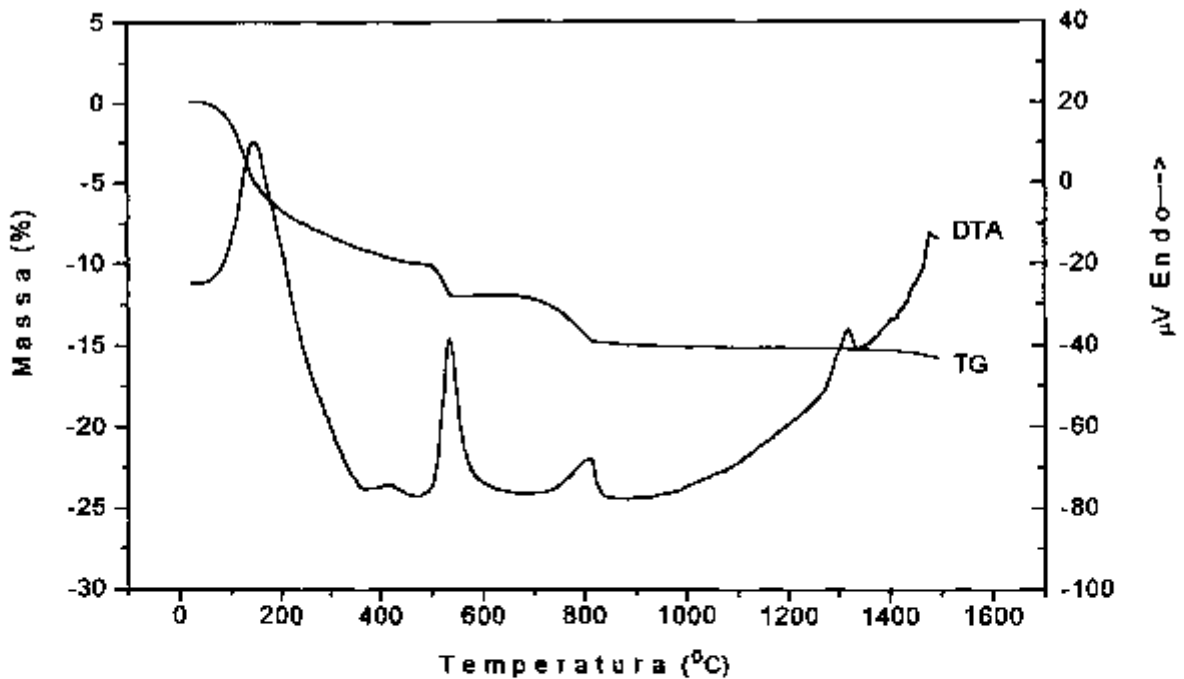


FIGURA 53: Curva TG-DTA (q) da amostra E hidratada, razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético (15 mL/min) massa da amostra 230,00 mg.

As curvas TG/DTG da amostra F hidratada, Figura 54, exibem seis etapas de perda de massa. A primeira ocorre com temperatura de pico na DTG em 90°C e corresponde a desidratação do silicato de cálcio. O mesmo evento é indicado na curva DTA, Figura 55, por um pico endotérmico em 147°C. A segunda perda ocorre com temperatura de pico na DTG em 240°C e corresponde à desidratação do aluminato de cálcio. O pico endotérmico na curva DTA que corresponde a este evento ocorre em 415°C. A terceira perda ocorre com pico na DTG em 430°C e corresponde à desidratação da portlandita. A curva DTA exibe para o mesmo evento um pico endotérmico em 534°C. A quarta perda de massa é indicada por um pico na DTG em 600°C e está associada com a termodecomposição da calcita. O evento de termodecomposição da calcita, na curva DTA, é indicado por um pico endotérmico em 821°C. O quinto e o sexto eventos de perda de massa, com temperaturas de pico na DTG em 1270 e 1350°C, respectivamente, correspondem à volatilização dos óxidos e sulfatos de sódio e potássio, decomposição dos carbonatos de bário e estrôncio, formação de pirofosfatos e/ou redução do óxido de ferro presentes na amostra. A curva DTA exibe um pico endotérmico em 1319°C, assimétrico, que pode ser atribuído aos eventos citados anteriormente juntamente com a fusão da amostra.

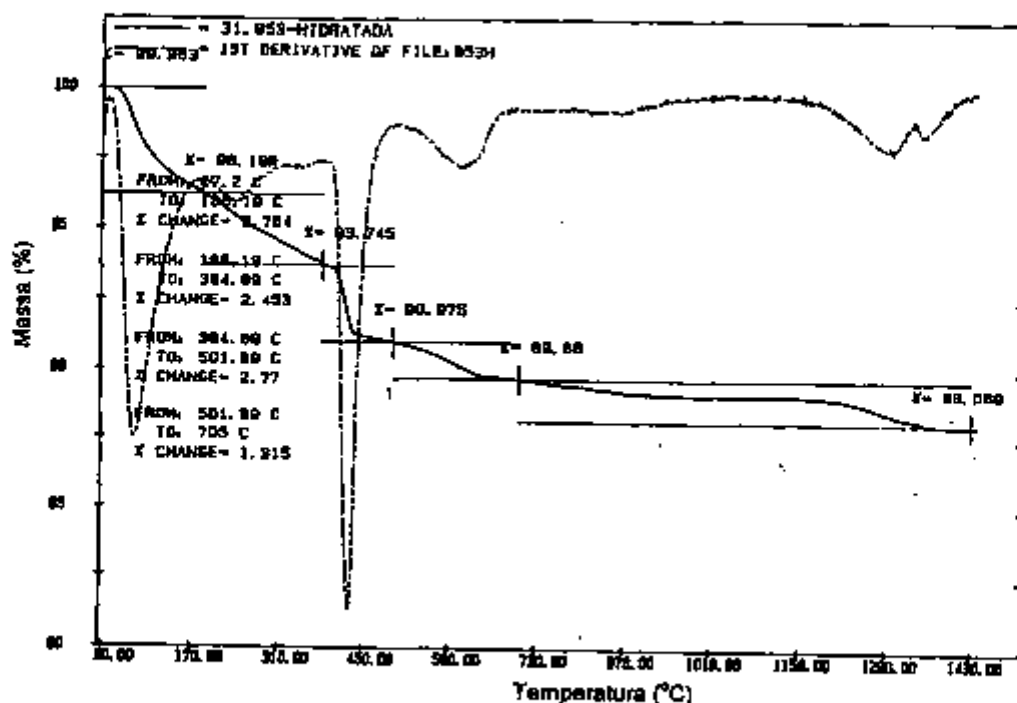


FIGURA 54: Curva TG/DTG (p), aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50\text{ mL}/\text{min}$) da amostra F hidratada ($m=30,675\text{ mg}$).

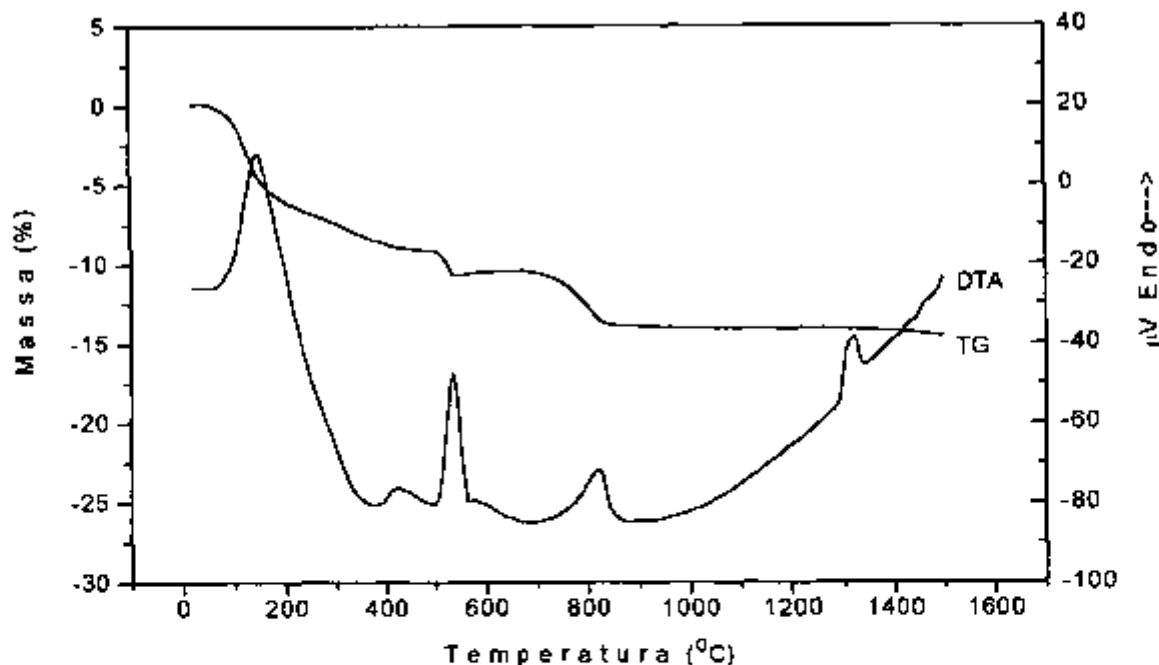


FIGURA 55: Curva TG-DTA (q) da amostra F hidratada, razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($15\text{ mL}/\text{min}$) massa da amostra $249,60\text{ mg}$.

As curvas TG/DTG da amostra G hidratada, Figura 56, exibem sete etapas de perda de massa. A primeira perda de massa ocorre com temperatura de pico na DTG em 90°C e corresponde à desidratação do silicato de cálcio. O mesmo evento é indicado na curva DTA, Figura 57, por um pico endotérmico em 149°C. A segunda perda ocorre com temperatura de pico na DTG em 340°C e corresponde à desidratação do hidróxido de magnésio. A curva DTA não apresenta pico correspondente, porém apresenta um pico endotérmico em 450°C, indicando a desidratação do aluminato de cálcio. Pela largura do pico pode-se supor que ocorra simultaneamente a desidratação do hidróxido de magnésio. A terceira etapa de perda ocorre com temperatura de pico na DTG em 430°C, correspondendo à desidratação da portlandita. O mesmo evento é indicado na curva DTA por um pico endotérmico em 530°C. A quarta perda de massa, com temperatura de pico na DTG em 600°C, corresponde à termodecomposição da calcita. Na curva DTA, a termodecomposição da calcita é indicada por um pico endotérmico em 800°C. A quinta perda ocorre com temperatura de pico na DTG em 860°C e corresponde a volatilização e decomposição térmica dos carbonatos de sódio e potássio. A sexta e a sétima perdas de massa ocorrem com temperatura de pico na DTG em 1280 e 1320°C, respectivamente, correspondendo à volatilização dos óxidos e sulfatos de sódio e potássio, decomposição dos carbonatos de bário e estrôncio, formação de pirofosfatos e/ou redução do óxido de ferro presentes na amostra. A curva DTA exibe um pico endotérmico, em 1310°C, assimétrico, que pode ser atribuído aos eventos citados anteriormente juntamente com a fusão da amostra.

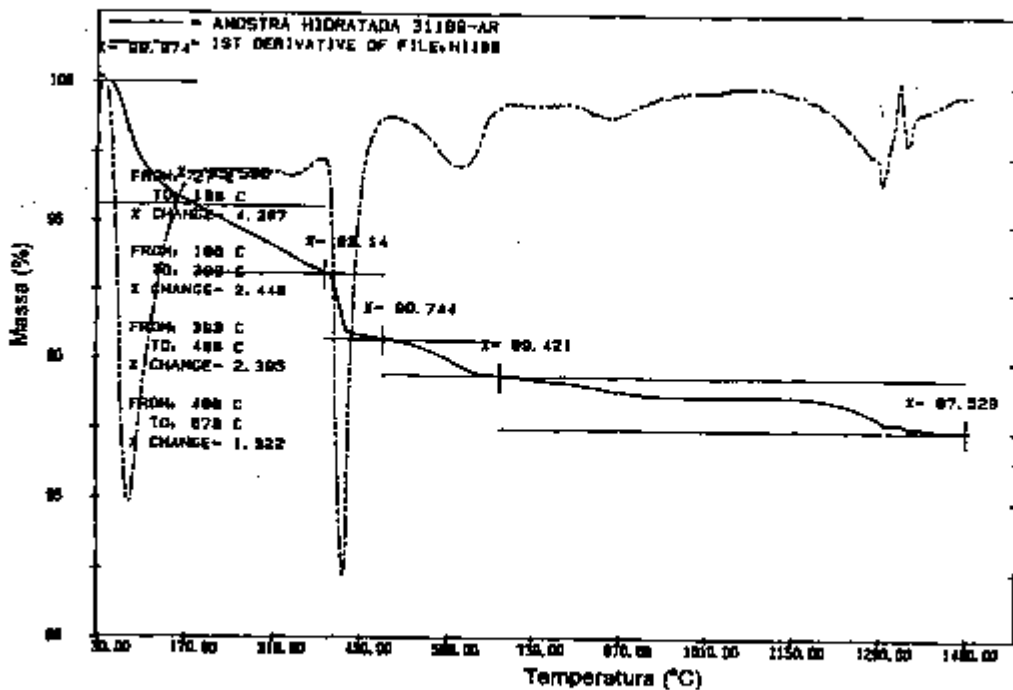


FIGURA 56: Curva TG/DTG (p), aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50\text{ mL}/\text{min}$) da amostra G hidratada ($m=30,830\text{ mg}$).

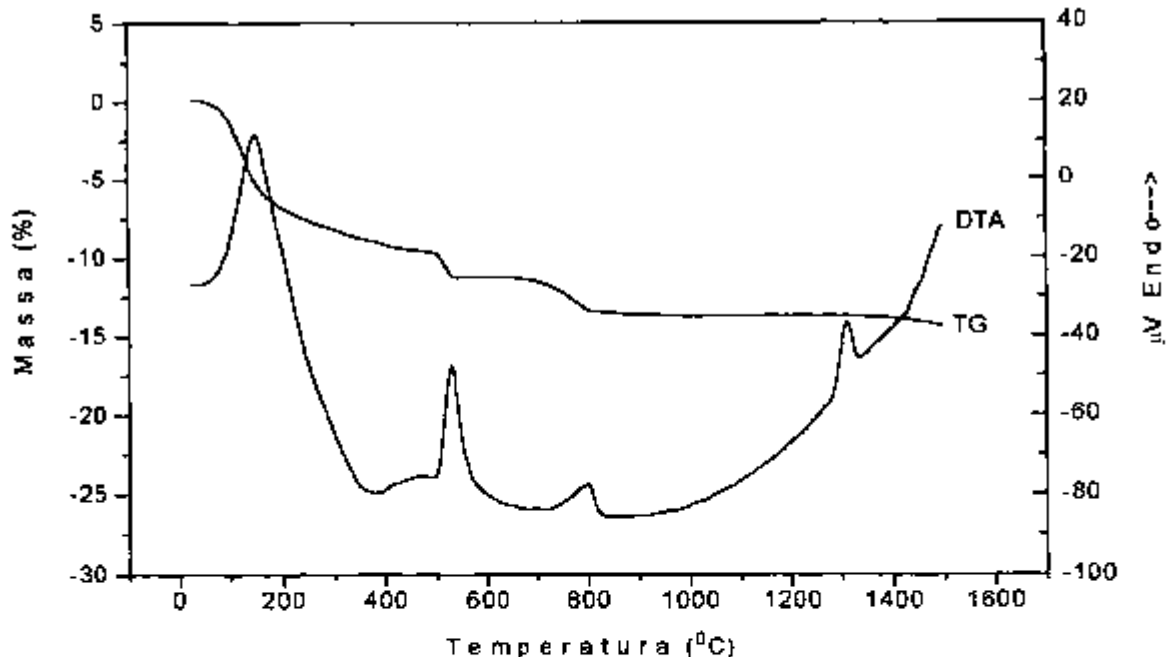


FIGURA 57: Curva TG-DTA (q) da amostra G hidratada, razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($15\text{ mL}/\text{min}$) massa da amostra $245,40\text{ mg}$.

CALOR DE HIDRATAÇÃO

CALORIMETRIA DE CONDUÇÃO

O calor de hidratação das amostras de clínquer foi determinado com o uso de calorímetro de condução e os valores estão apresentados na Tabela 12.

TABELA 12: CALOR DE HIDRATAÇÃO DETERMINADO COM CALORÍMETRO DE CONDUÇÃO

AMOSTRA	CALOR DE HIDRATAÇÃO (h) (J/g)
A	280,54
B	255,13
C	190,12
D	174,97
E	107,85
F	76,38
G	210,27

O calor de hidratação das amostras foi avaliado com o uso do calorímetro de condução, em relação à evolução total de calor, Figura 58, e à taxa de evolução de calor, Figura 59. Pode-se observar que a amostra A é a que apresenta maior calor de hidratação enquanto, estranhamente, a amostra F apresenta um valor muito baixo para calor de hidratação de um clínquer e o pior desempenho em relação à taxa de evolução de calor. A composição mineralógica potencial confere à amostra F a menor concentração da fase C_3A entre as sete amostras. Esta pode ser uma das razões para a baixa reatividade. Outra possibilidade seria a amostra ter sofrido previamente um processo de hidratação natural. Isso pode ser confirmado pelas curvas DTA, Figura 13, e DSC, Figura 72. A partir dos valores de ΔH , obtidos em DSC para as amostras conforme recebidas, observa-se que a amostra F é a que apresenta maior valor de entalpia. Isso parece explicar o baixo valor de ΔH encontrado por calorimetria de condução.

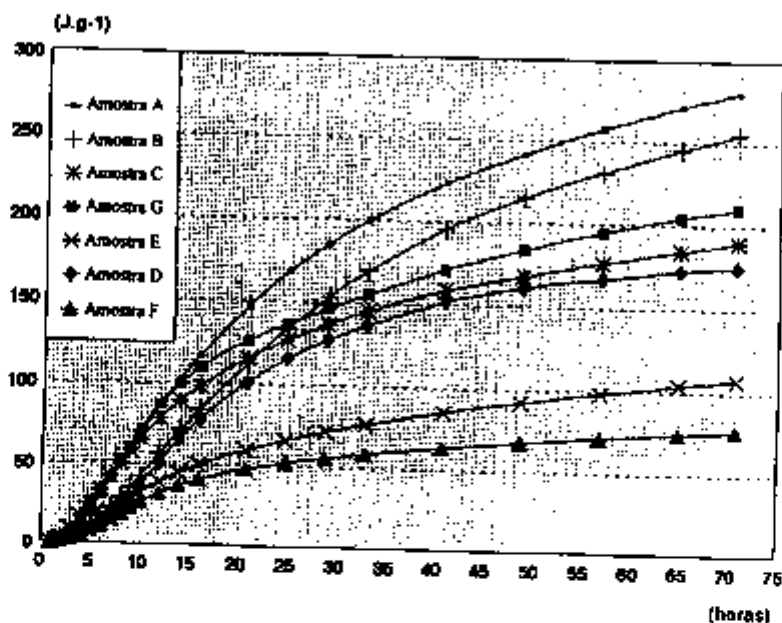


FIGURA 58: Evolução total do calor de hidratação nas amostras de clínquer conforme recebido.

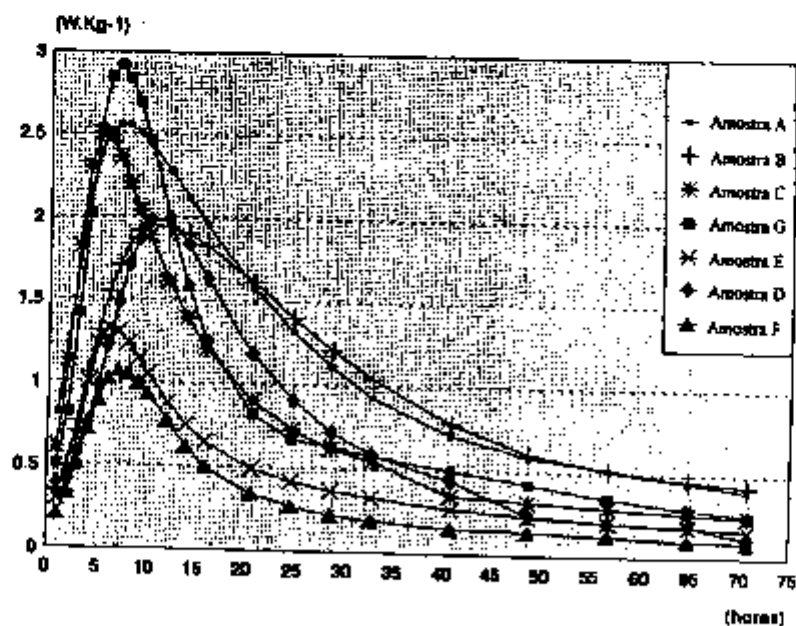


FIGURA 59: Taxa de evolução do calor de hidratação nas amostras de clínquer conforme recebido.

CALOR DE DESIDRATAÇÃO

CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Para os experimentos de calorimetria exploratória diferencial foram utilizadas amostras conforme recebidas, com tamanho de grão menor do que 0,177 mm. Essas amostras foram hidratadas, submetidas à secagem ao ar e armazenadas em frascos de vidro, selados com rolha de borracha e fechados com tampa plástica com rosca. Quantidades de amostras de aproximadamente 8 mg foram empregadas para as medidas em DSC.

Inicialmente foram executados alguns ensaios, objetivando definir as melhores condições para obtenção das curvas DSC. Uma vez que se tratava de um processo de desidratação, a utilização de cápsula de amostra totalmente aberta deve ser escolhida. O fluxo de gas de purga sobre a amostra é outro fator que influencia nos resultados, portanto, especulou-se quanto à execução dos experimentos sob atmosfera estática e dinâmica de N₂ (10 mL/min). As curvas obtidas e apresentadas nas Figuras 60 e 61, respectivamente, não se mostraram adequadas para o cálculo dos valores de ΔH , uma vez que, após o processo de desidratação da portlandita, mostram uma mudança drástica da linha base dificultando a interpretação dos resultados. Esse problema foi resolvido quando se trabalhou utilizando atmosfera dinâmica de N₂, com vazão de 50 mL/min e, portanto, esta foi a condição escolhida.

Para uma melhor avaliação, além das amostras hidratadas, também para as amostras conforme recebidas foram obtidas as curvas DSC, objetivando verificar-se a hidratação natural que poderia ter ocorrido com as amostras antes do tratamento de hidratação propriamente dito. Em todos os casos, observou-se uma prévia hidratação em maior ou menor extensão.

As Figuras 62 a 75 apresentam as curvas DSC das amostras conforme recebidas e hidratadas. Em todos os casos, optou-se por deixar indicado nas próprias curvas os valores de ΔH e temperaturas dos picos dos eventos.

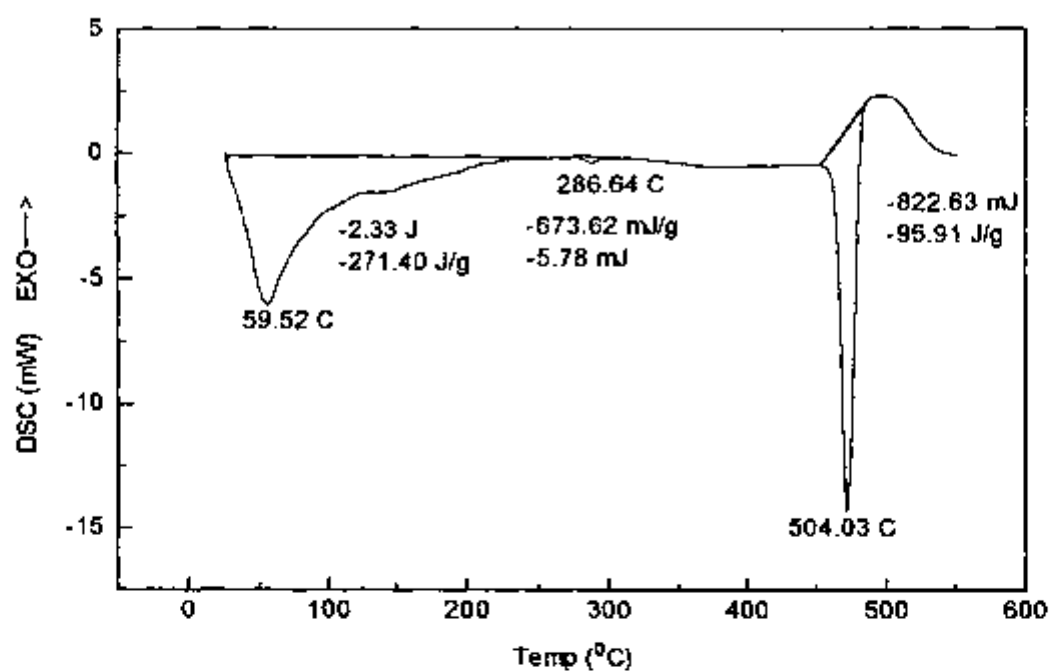


FIGURA 60: Curva DSC(r) da amostra B hidratada, sob atmosfera estática, razão de aquecimento de 10°C/min e massa de 8,6 mg.

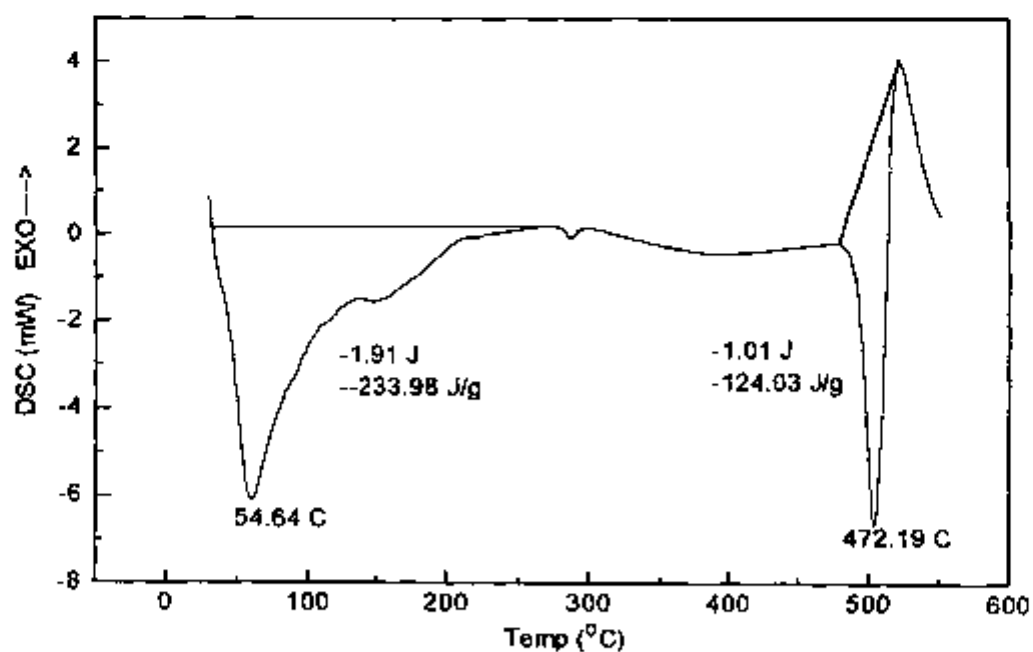


FIGURA 61: Curva DSC(r) da amostra B hidratada, sob atmosfera dinâmica de N₂ (10 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min e massa de 8,2 mg.

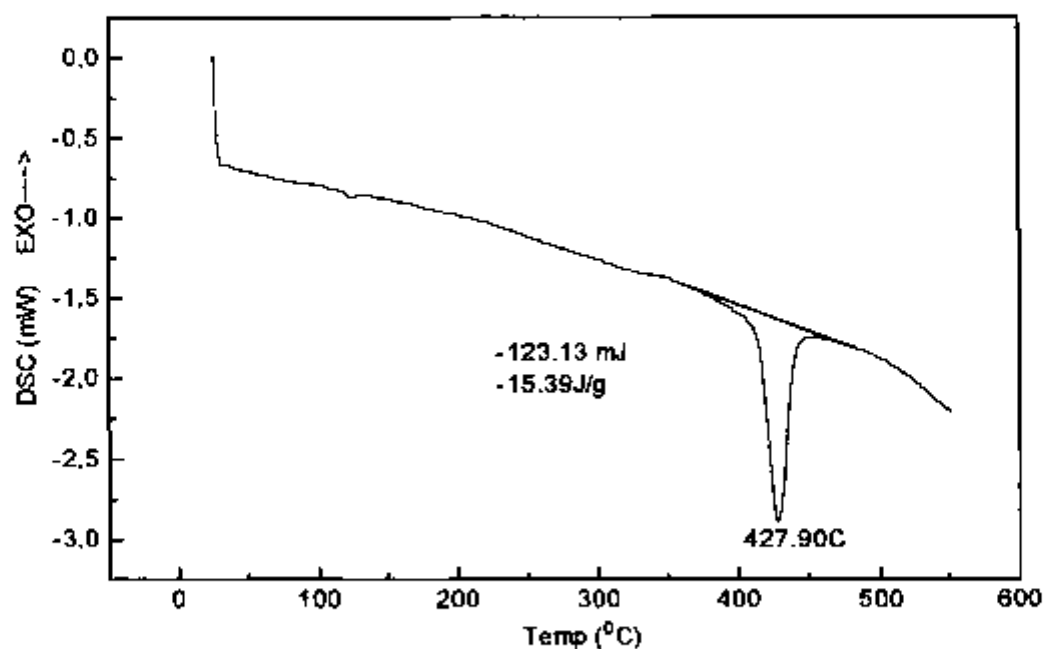


FIGURA 62: Curva DSC(r) da amostra A conforme recebida, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min e massa de 8,0 mg.

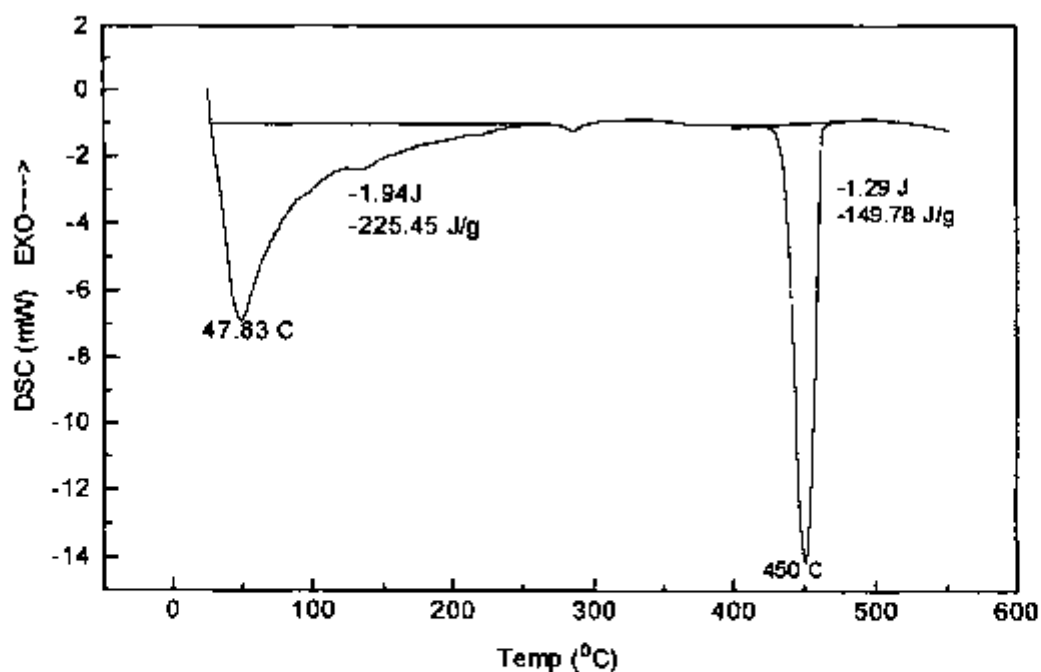


FIGURA 63: Curva DSC(r) da amostra A hidratada, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min e massa de 8,6 mg.

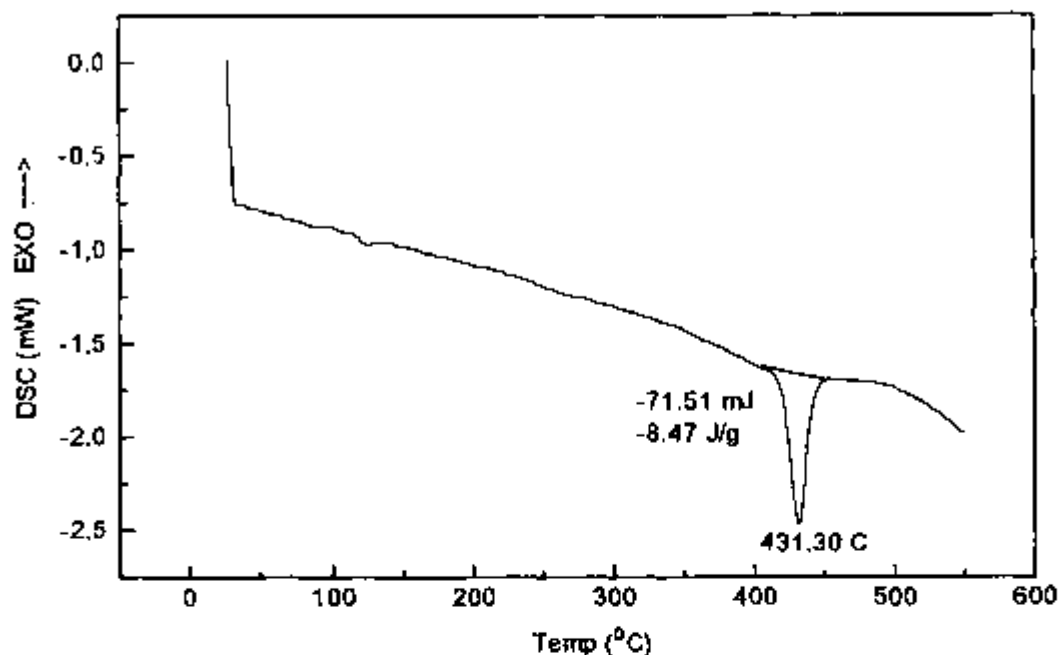


FIGURA 64: Curva DSC(r) da amostra B conforme recebida, sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL/min), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e massa de 8,4 mg.

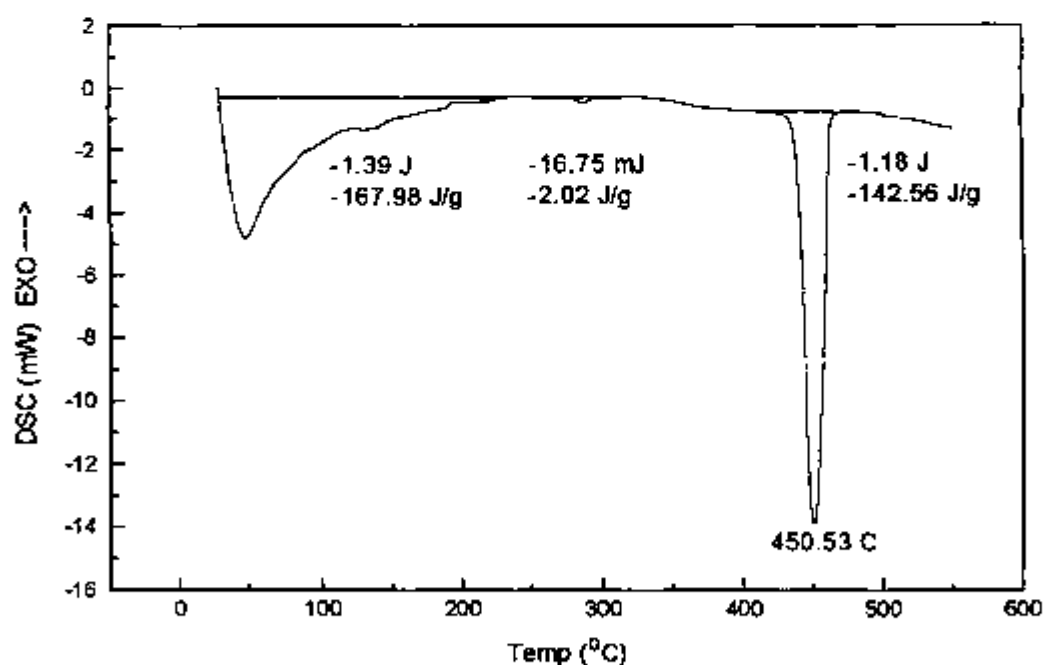


FIGURA 65: Curva DSC(r) da amostra B hidratada, sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL/min), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e massa de 8,3 mg.

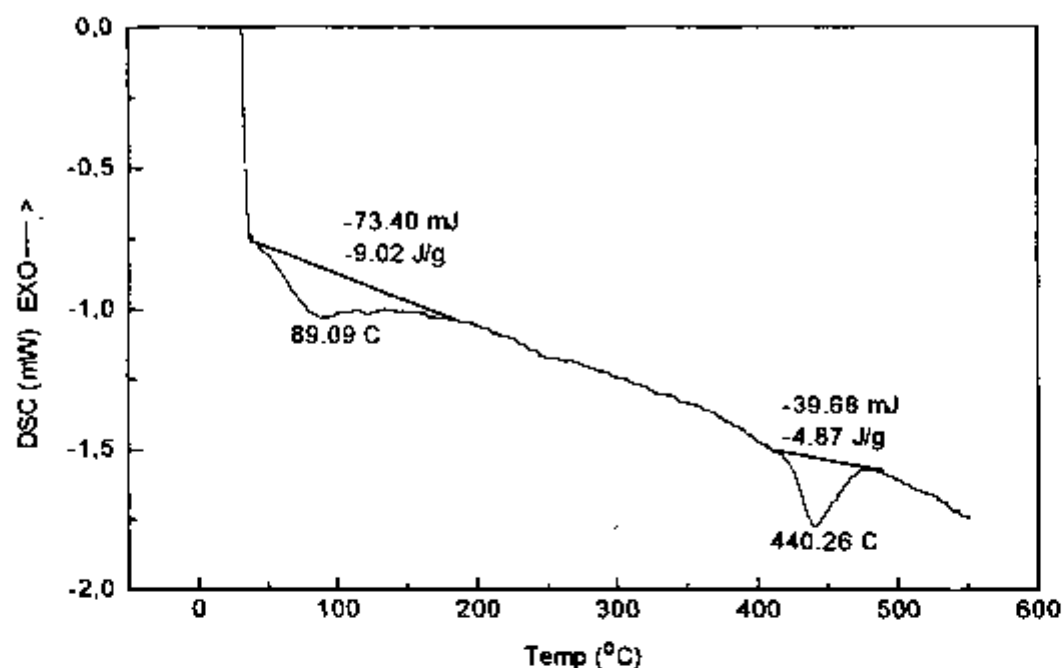


FIGURA 66: Curva DSC(r) da amostra C conforme recebida, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min, e massa de 8,1 mg.

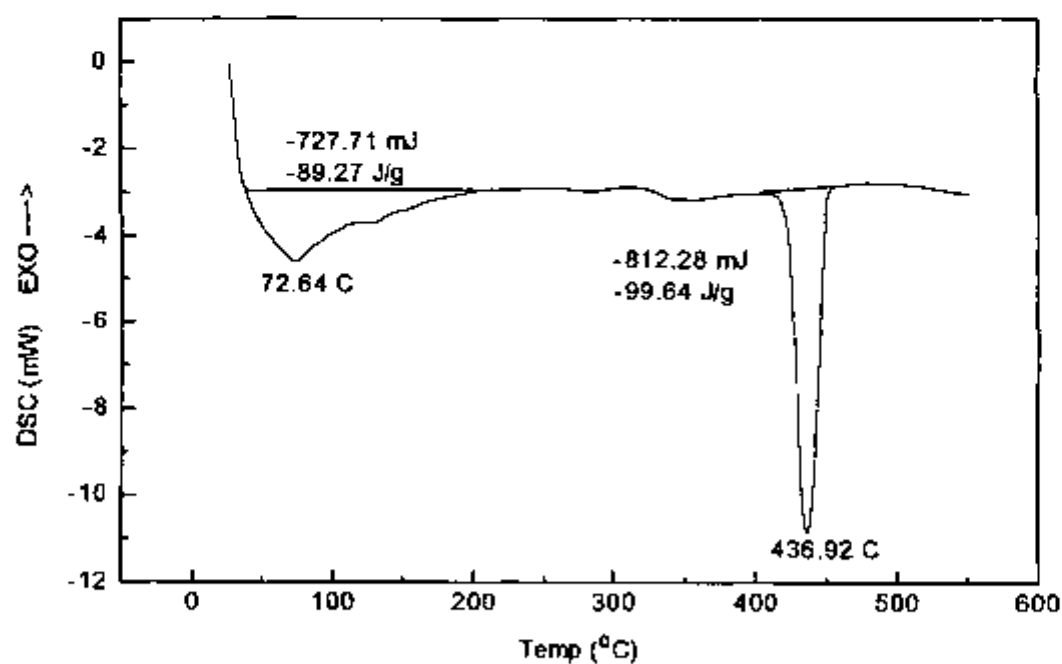


FIGURA 67: Curva DSC(r) da amostra C hidratada, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min e massa de 8,2 mg.

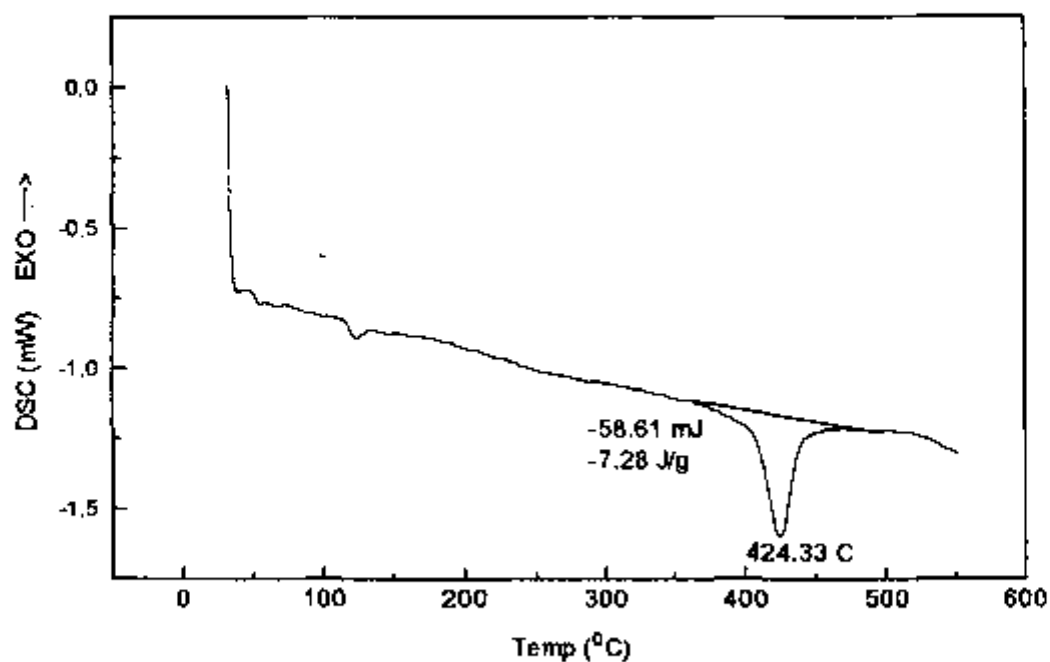


FIGURA 68: Curva DSC(r) da amostra D conforme recebida, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min e massa de 8,1 mg.

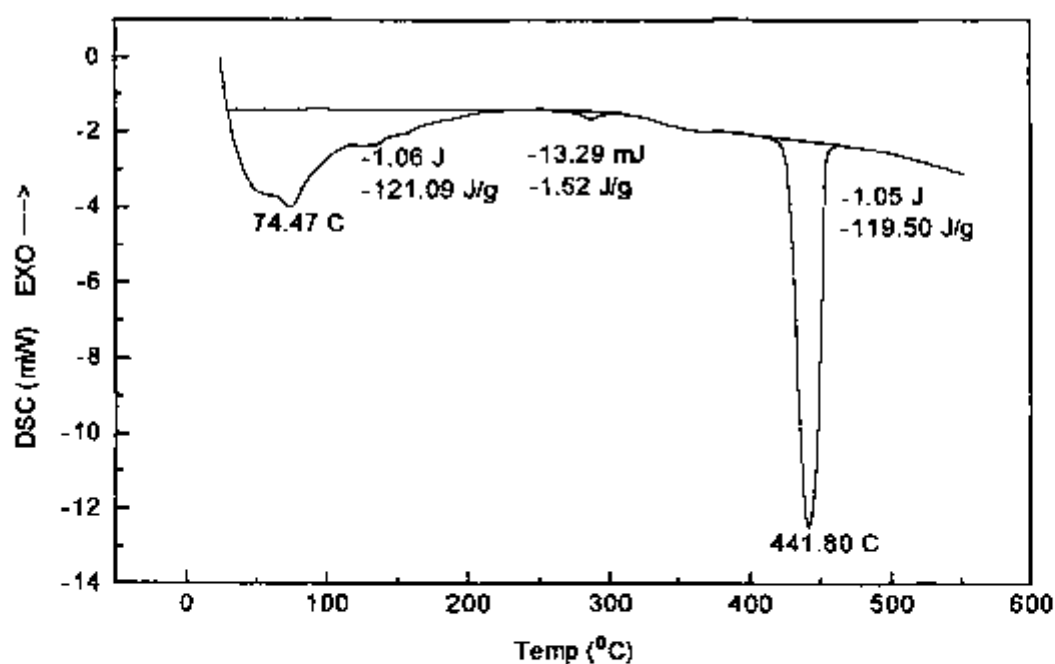


FIGURA 69: Curva DSC(r) da amostra D hidratada, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min e massa de 8,8 mg.

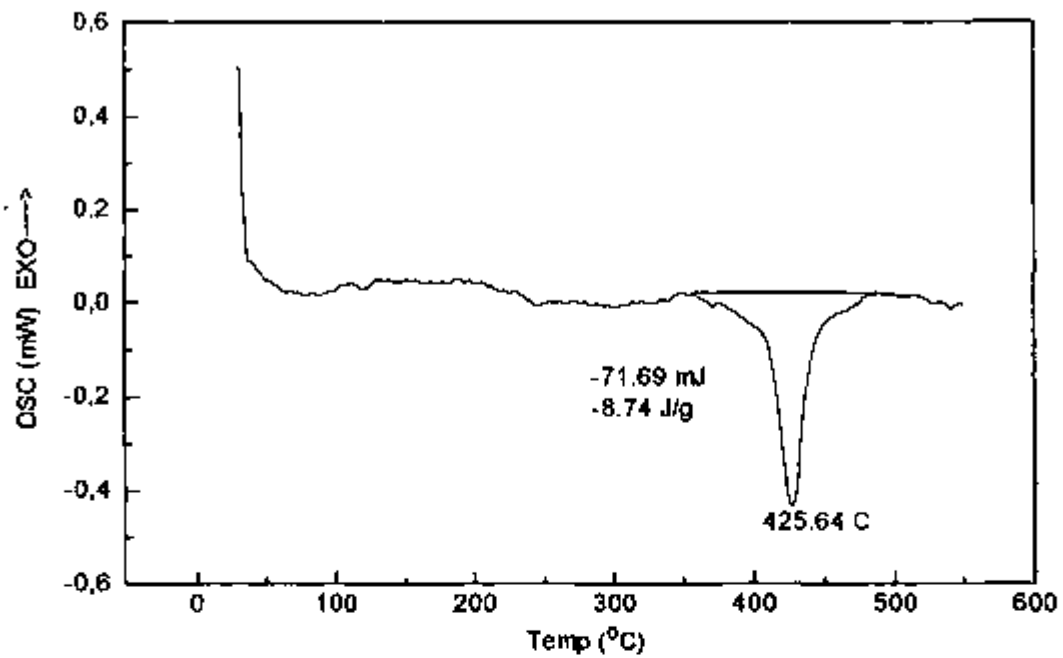


FIGURA 70: Curva DSC(r) da amostra E conforme recebida, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min e massa de 8,2 mg.

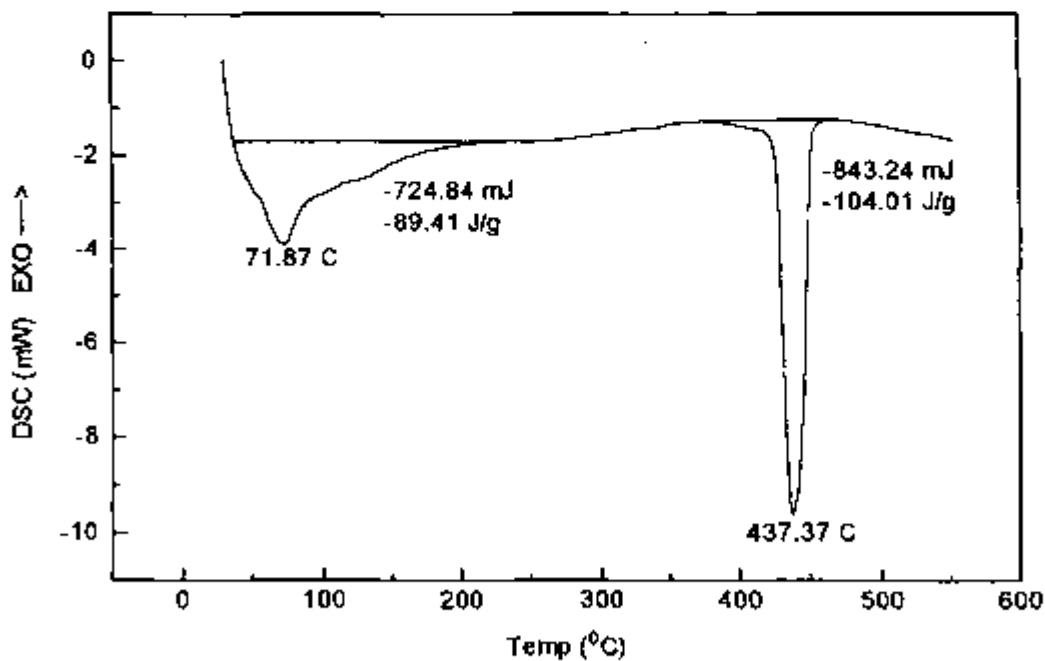


FIGURA 71: Curva DSC(r) da amostra E hidratada, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min e massa de 8,1 mg.

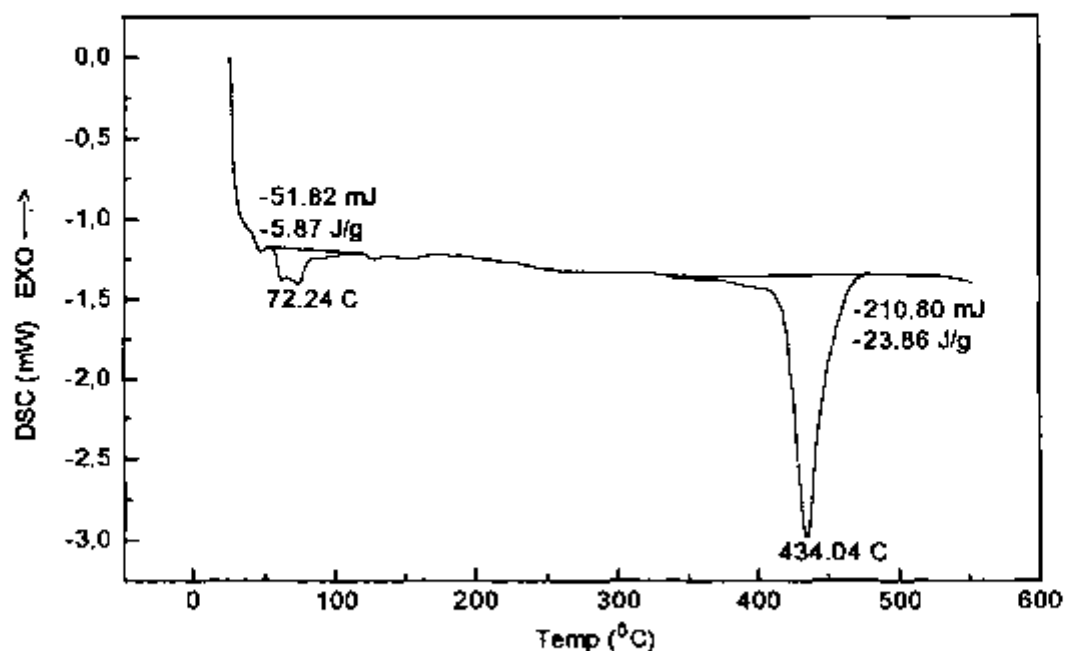


FIGURA 72: Curva DSC(r) da amostra F conforme recebida, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min e massa de 8,8 mg.

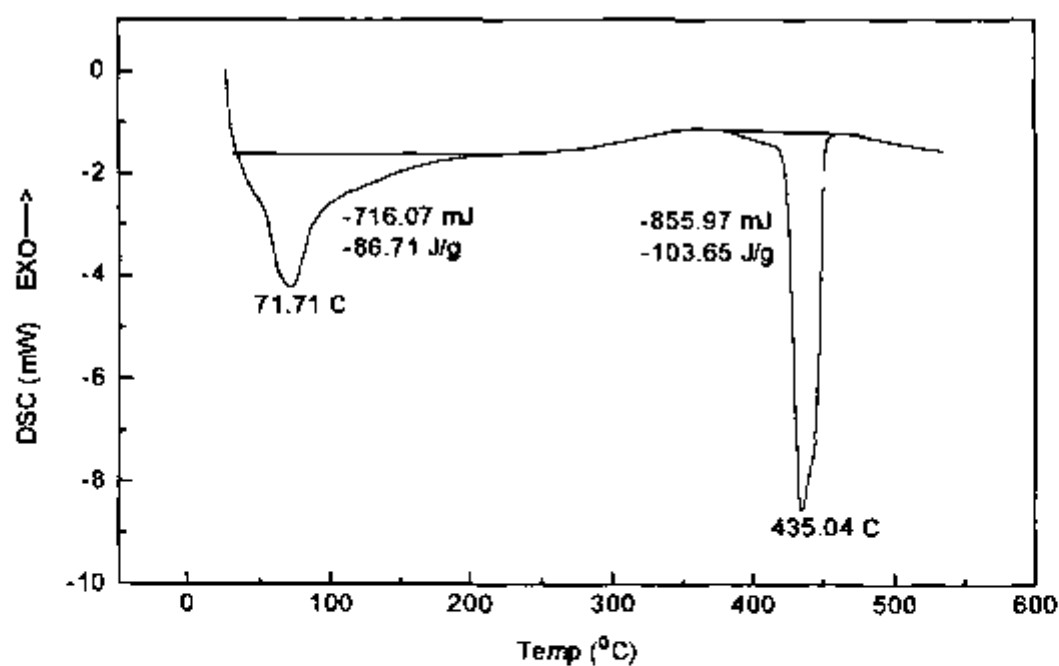


FIGURA 73: Curva DSC(r) da amostra F hidratada, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min e massa de 8,3 mg.

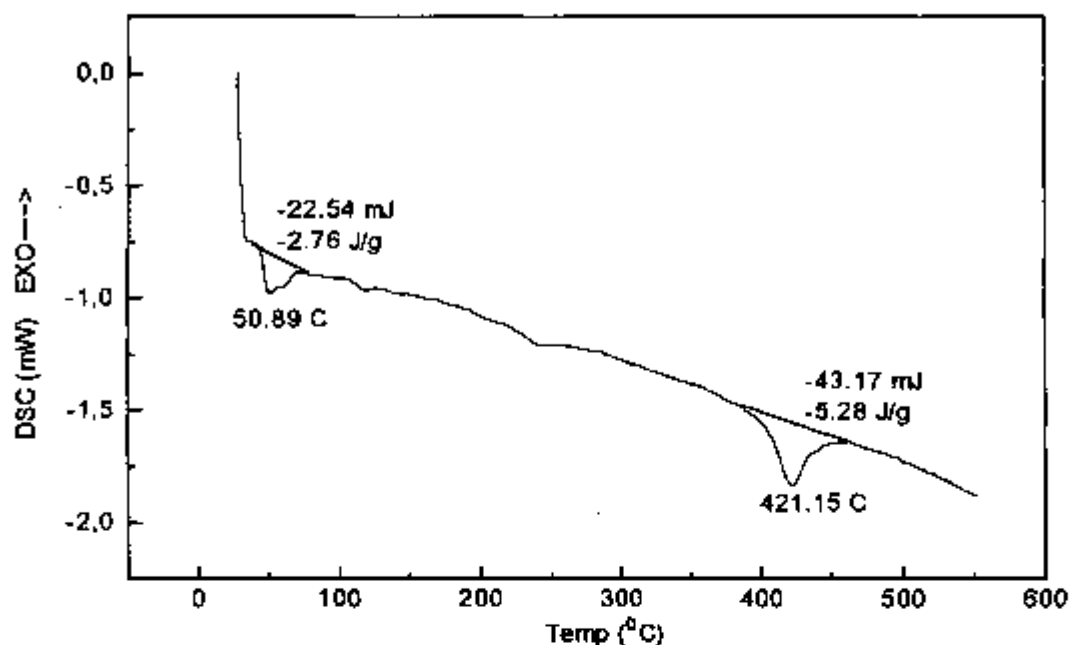


FIGURA 74: Curva DSC(r) da amostra G conforme recebida, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min e massa de 8,2 mg.

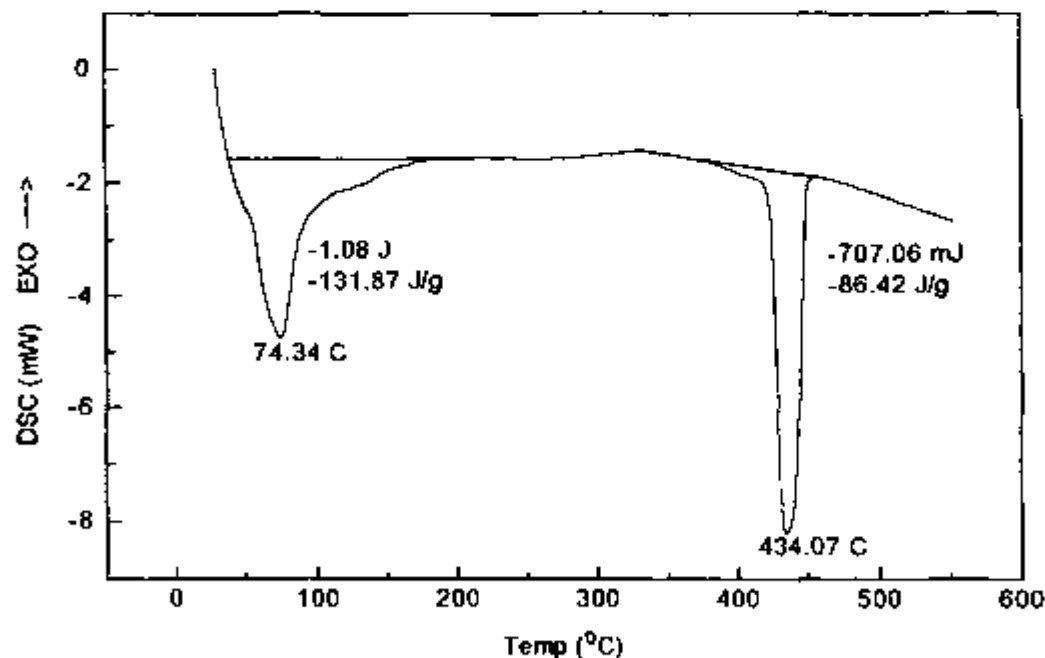


FIGURA 75: Curva DSC(r) da amostra G hidratada, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min e massa de 8,2 mg.

As curvas DSC das amostras hidratadas mostram invariavelmente dois eventos principais. O primeiro corresponde à quantidade de calor necessário para a remoção da água associada ao silicato; o segundo, à quantidade de calor consumido na desidratação da portlandita- Ca(OH)_2 . As amostras A, B e D exibem um terceiro evento, associado à desidratação do aluminato e/ou Mg(OH)_2 .

A partir dos dados de DSC de uma amostra do clínquer hidratado e daqueles da mesma amostra conforme recebida, ou seja, sem ter sofrido qualquer outro processo químico, pode-se propor forma de estimar o calor total associado ao processo de hidratação. Isto pode ser feito medindo-se o calor necessário para a desidratação de uma amostra de clínquer hidratado e aquele envolvido na desidratação da amostra do mesmo clínquer conforme recebido. A diferença entre esses valores corresponde ao calor envolvido na hidratação, que pode ser correlacionado ao valor obtido em calorímetro de condução.

O calorímetro de condução permite medir o calor total liberado na hidratação momentos após a mistura da amostra com a água, enquanto a partir do DSC, pode-se determinar, separadamente, o calor necessário para desidratação referente à água associada à fase silicato e aquele empregado na desidratação do Ca(OH)_2 , bem como da fase aluminato e Mg(OH)_2 .

O valor do calor de hidratação determinado pelo DSC para a amostra hidratada foi considerado absoluto, e aquele obtido da diferença entre o da amostra hidratada e da amostra conforme recebida foi considerado relativo.

O valor absoluto do calor de hidratação é relacionado à REATIVIDADE DO MATERIAL e permite a investigação de clínqueres e cimentos de qualquer idade. Pode ser empregado na determinação da reatividade de um cimento usado há milhares de anos.

O valor relativo do calor de hidratação é relacionado à REATIVIDADE DA AMOSTRA e permite saber o quanto será liberado de calor pelo material no estado em que se encontra. Permite avaliar se um cimento é ou não utilizável enquanto aglomerante hidráulico, isto é, se sofreu um processo de pré-

hidratação. Desse modo, as medidas de DSC permitem inferir se um cimento está sendo estocado em condições apropriadas, se houve contato com água e em que condições esse contato se deu.

Os valores da Tabela 13 quando comparados com os das Tabelas 8 e 10 servem para avaliar o tipo de mecanismo predominante no processo de hidratação sofrido pela amostra.

A predominância do mecanismo de hidratação tipo dissolução/precipitação é evidente para a amostra D que apresenta maior área específica e menor porosidade para a amostra hidratada, Tabela 8, menor ΔH de hidratação, Tabela 13, e um dos maiores teores de C_3A , Tabela 10, para a amostra conforme recebida.

A predominância do mecanismo de hidratação do tipo topoquímico é evidente para a amostra F que apresenta a menor área específica e a maior porosidade para a amostra hidratada, Tabela 8, maior ΔH de hidratação, Tabela 13, e o menor teor de C_3A , Tabela 10, para a amostra conforme recebida.

Os ganhos de massa em função da hidratação das amostras, Tabela 8, são equivalentes.

É sabido que o mecanismo do tipo dissolução/precipitação predomina nos estágios iniciais da hidratação[11] sendo, portanto, o que ocorre principalmente com as amostras que não sofreram pré-hidratação. O outro mecanismo, ou seja, o topoquímico se faz sentir após a primeira hora[11] e predomina com as amostras que sofreram pré-hidratação.

Na medida em que a amostra é misturada com água e medido o calor liberado em calorímetro de condução, não se tem informação do grau de hidratação sofrido pela amostra durante a moagem, estocagem e manuseio. O calorímetro de condução mede somente a reatividade da amostra, não permitindo avaliar o estado de conservação do material, a menos que esta se encontre com um avançado grau de hidratação.

Para ser significativa, a calorimetria de condução depende da etapa de amostragem e de cuidados especiais no manuseio e estocagem das amostras.

Os resultados podem ser influenciados por diversos fatores, entre eles a granulometria e quantidade da amostra.

O cálculo da reatividade da amostra ou do material, com o uso do DSC, para ser representativo depende somente da homogeneidade da amostra no lote que está sendo avaliado. Porém, para medidas de DSC as amostras devem ter sido hidratadas previamente e submetidas à secagem ao ar.

O parâmetro mais importante, uma vez que se disponha das amostras, é o tempo de obtenção dos resultados e a massa da amostra. O calorímetro de condução demanda 72 horas de análise, enquanto o DSC demanda 1(uma) hora entre pesagem da amostra, alimentação da célula DSC, leitura e interpretação dos resultados, considerando o aquecimento a 10°C/min e trabalhando-se com massa de amostra aproximadamente 3000 vezes menor.

A Tabela 13 permite observar a viabilidade do uso da técnica DSC para avaliação do calor de hidratação de clínqueres.

TABELA 13: COMPARAÇÃO DOS VALORES DO CALOR DE HIDRATAÇÃO MEDIDO EM DSC E EM CALORÍMETRO DE CONDUÇÃO

AMOSTRA	a	b	c	d
A	376,52	15,39	361,13	280,54
B	312,56	8,47	304,09	255,13
C	188,91	13,89	175,02	190,12
D	240,59	7,28	233,31	174,97
E	193,42	8,74	184,68	107,85
F	190,36	29,73	160,43	76,38
G	218,29	8,04	210,25	210,27

a - ΔH obtido por DSC para a amostra hidratada

b - ΔH obtido por DSC para a amostra conforme recebida

c - ΔH obtido a partir da diferença a - b

d - ΔH obtido por calorímetro de condução

obs.: valores em Joule/grama

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho sete diferentes amostras de clínquer foram estudadas com três diferentes técnicas termoanalíticas. As análises de composição química e algumas medidas físicas serviram para caracterizar as amostras e ajudar a interpretar a origem dos eventos térmicos ocorridos em cada uma delas. Os resultados mais significativos obtidos por técnica termoanalítica foram:

Termogravimetria - TG e Termogravimetria Derivada - DTG

- Identificação da reação de desidratação da portlandita, decomposição da calcita, sugerir possível reação de redução do Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , formação de pirofosfatos e volatilização ocorrida nas temperaturas mais altas dos ensaios, por exemplo, em todos os casos as curvas TG/DTG indicaram perda de massa entre 1300 e 1400°C, temperaturas em que o material foi obtido.

Análise Térmica Diferencial -DTA

- Identificação da portlandita, calcita além de outros carbonatos. Identificação dos fenômenos de fusão e volatilização ocorridos com as amostras de clínquer, acima de 1300°C.

Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

- Determinação da reatividade de clínqueres

O estudo com Calorimetria Exploratória Diferencial possibilitou a apresentação de um método para determinação da reatividade de um clínquer, com algumas vantagens sobre os atualmente existentes. Além da reatividade,

pode-se saber com que qualidade o clínquer foi produzido, não importando quanto tempo tenha transcorrido desde sua fabricação.

A técnica TG/DTG permitiu saber se um determinado composto, ou o produto da sua decomposição, pode ser volatilizado nas condições operacionais da produção de um clínquer, servindo para avaliar a possibilidade de se dispersar um rejeito químico no forno de clínquerização, sem correr o risco da disseminação do poluente por outras matrizes. Este aspecto se torna mais importante quando é sabido que desde 1990 é feito, no Brasil, o co-processamento de resíduos químicos em fornos de cimento. Outro aspecto que deve ser ressaltado é que sempre o co-processamento é abordado levando em consideração a substituição de uma parte do combustível utilizado na fabricação do cimento[68,69]. A necessidade da permanente associação entre queima de resíduos químicos e economia de energia, dificulta que aqueles em concentrações de alto risco e sob forma não combustível sejam processados em fornos de clínquerização por não resultarem em créditos energéticos. É preciso se abordar o problema do ponto de vista ambiental para que sejam esgotadas todas as possibilidades do uso de fornos de clínquerização no tratamento de resíduos químicos. O tratamento, seja como combustível ou adicionado nas misturas calcário/argila, requer um laboratório com equipamentos sofisticados, entre os quais se incluem as termobalanças, para caracterização dos resíduos[70].

A técnica DSC permitiu conhecer o quanto de portlandita pode ser produzida nas primeiras horas de hidratação de um clínquer ou cimento. Esta informação serve para avaliar o quanto da solução ácida de um rejeito químico pode ser neutralizada e imobilizada junto com a água de amassamento, sem comprometer a integridade do clínquer ou cimento.

Os resultados mostraram que existe a possibilidade de alguns voláteis, gerados nas altas temperaturas do forno de clínquerização, voltarem a ser incorporados à massa de clínquer, no processo de resfriamento. Os gases,

recirculados com o propósito de melhorar as condições de resfriamento do clínquer, podem trazer consigo os voláteis oriundos do forno de clínquerização.

Uma vez que o desempenho de um clínquer é função de sua constituição química e estrutural, o estudo das condições de resfriamento pode trazer grande contribuição para melhoria da qualidade final do material, sem necessidade de alterações no fluxograma do processo. Atuar na zona de resfriamento para a otimização do processo não implica em dispêndios adicionais com energia.

SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES

Este trabalho cria novas possibilidades de estudos envolvendo a aplicação das técnicas termoanalíticas na investigação de aglomerantes hidráulicos. A continuação do trabalho iniciado com esta Tese será feita com:

- a) O estudo da reatividade das amostras de clínquer concentradas nas fases silicato e aluminato.

- b) Os estudos de reprodutibilidade na determinação da reatividade de um clínquer Portland, com o uso da Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC, para normalização do método. Uma vez aceito como método rotineiro para determinação do calor de hidratação de clínquer, devem ser iniciados estudos similares com outros aglomerantes hidráulicos e aéreos.

- c) A caracterização química e o estudo do comportamento termoanalítico de outros tipos de clínquer além do Portland.

- d) A utilização do sistema analítico acoplado Termogravimetria/Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (TG-CG/MS), que possibilitará especular quanto à identificação e quantificação do material que se volatiliza nas amostras de clínquer em baixa, média e alta temperatura. A análise dos voláteis permitirá identificar a fase que é preferencialmente decomposta nas temperaturas de estudo. Será ainda possível conhecer com precisão em que fase são absorvidas as impurezas que se adicionam ao clínquer.

e) A utilização de nova macrotermobalança, que permite trabalhar com até 2 g de material e sensibilidade de μg , abre possibilidades para o desenvolvimento de estudos mais rigorosos de caracterização de amostras de materiais de construção, especialmente cimentos. Quando se trabalha com material de grande heterogeneidade nas microtermobalanças, que operam com massas entre 5 e 10 mg, nem sempre se consegue resultados com nível de precisão elevado devido à pouca representatividade da amostra. Uma alternativa para a homogeneização é moer as amostras. Entretanto, as moagens podem e levam à contaminação ou alteração da composição das amostras, pela reação com os componentes da atmosfera ou com material desprendido do próprio moinho.

f) A utilização do forno de clinquerização para incineração de rejeitos químicos exige o conhecimento do comportamento térmico do material, das características dos voláteis formados e se o produto final, sólido, pode ser disperso na quantidade planejada na matriz do clínquer, sem provocar alterações indesejáveis das propriedades físicas ou químicas. A volatilização dos rejeitos químicos, na temperatura de operação do forno de clinquerização, amplia sua ação deletéria para as matrizes ar, água e solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01- SOUZA, R. ; SILVA, M. A. C. ; AGOPYAN, V. ; MENEZES, M. A. **Estudo da competitividade da indústria brasileira - Competitividade da indústria do cimento**. Instituto de Economia / UNICAMP, 1993.
- 02- SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas**. v.1, São Paulo: Edgard Blücher, 1975.
- 03- NORTON, F. H. **Introdução à tecnologia cerâmica**. São Paulo: Edgard Blücher, 1973.
- 04- BASÍLIO, F. A. **Cimento portland**. São Paulo: ABCP, 1983.
- 05- TAYLOR, H. F. H. **Cement chemistry**. London: Academic Press, 1992.
- 06- LEA, F. M. **The chemistry of cement and concrete**. London: Edward Arnold, 1983.
- 07- RAMACHANDRAN, V. S. **Applications of differential thermal analysis in cement chemistry**. New York, N. Y.: Chemical Publishing, 1969.
- 08- BOGUE, R. H. **The chemistry of portland cement**. New York, N. Y.: Reinhold, 1947.
- 09- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND **A indústria de cimento no Brasil**. São Paulo, 1970. (Boletim de Informação ABCP nº 65)

- 10- KIHARA, Y.; BATTAGIN, A. F.; ZAMPIERI, V. A.; CENTURIONE, S. L.; PECCHIO, M. A microscopia do clínquer portland e seus benefícios tecnológicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO, 2º, São Paulo, 1990.
- 11- METHA, P. K. ; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto, estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo, Pini, 1994.
- 12- CENTURIONE, S. L. **Influência das características das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer portland**. São Paulo : 1993. Dissertação(Mestrado) - Instituto de Geociências - USP.
- 13- IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v. 26, n.17, 1980.
- 14- GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A nomenclatura em análise térmica - parte II. **Cerâmica**, v. 34, n. 163, 1988.
- 15- DUVAL, C. **Inorganic thermogravimetric analysis**. New York, N. Y.; Elsevier, 1963.
- 16- WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. New York, N. Y.: John Wiley, 1986.
- 17- GIOLITO, I. **Apostila de métodos termoanalíticos**. v. I e II, IQ - USP, 1987.
- 18- KEATTCH, C. J.; DOLIMORE, D. J., Studies in the history and development of thermogravimetry - part I. **J. Thermal Anal.**, v. 37, p. 2089, 1991.
- 19- KEATTCH, C. J.; DOLIMORE, D. J., Studies in the history and development of thermogravimetry - part II, **J. Thermal Anal.**, v. 37; p. 2103, 1991.

- 20- KEATTCH, C. J.; DOLIMORE, D. J., Studies in the history and development of thermogravimetry - part III. *J. Thermal Anal.*, v. 39, p. 697, 1993.
- 21- KEATTCH, C. J.; DOLIMORE, D. J., Studies in the history and development of thermogravimetry - part IV, *J. Thermal Anal.*, v. 39, p. 755, 1993.
- 22- GAMMENGA, H. K.; EPPLE, M. Basic principles of thermoanalytical techniques and their applications in preparative chemistry. *Chem. Int. Ed. Engl.* v. 34, p. 1171, 1995.
- 23- DOLLIMORE, D. Thermal analysis. *Anal. Chem.* v. 60, p. 274R, 1988.
- 24- DOLLIMORE, D. Thermal analysis. *Anal. Chem.* v. 62, p. 44R, 1990.
- 25- DOLLIMORE, D. Thermal analysis. *Anal. Chem.* v. 64, p. 147R, 1992.
- 26- DOLLIMORE, D. Thermal analysis. *Anal. Chem.* v. 66, p. 17R, 1994.
- 27- DOLLIMORE, D. Thermal analysis. *Anal. Chem.* v. 68, p. 63R, 1966.
- 28- GARN, P. D. Thermal analysis - a critique. *Anal. Chem.*, v. 33, n. 9, p. 1247, 1961.
- 29- BAKER, K. F. Evaluation of cements and alloys by high temperature thermal analysis. *Am. Lab.*, p. 51, 1978.
- 30- KALOUSEK, G. L.; DAVIS, C. W.; SCHMERTZ, W. E. An investigation of hydrating cements and related hydrous solids by differential thermal analysis. *J. Am. Concr. Inst.*, v. 45, n. 42, p. 693, 1949.

- 31- KALOUSEK, G. L.; ADAMS, M. Hydration products formed in cement pastes at 25 to 75 C. *J. Am. Concr. Inst.*, v. 48, n. 7, p. 77, 1951.
- 32- KALOUSEK, G. L. Analysing SO₃-bearing phases in hydrating cements. *Mater. Res. Stand.*, p. 292, 1965.
- 33- MAKI, I.; KATO, K. Phase identification of alite in portland cement clinker. *Cem. Concr. Res.*, v. 12, p. 93, 1982.
- 34- MAKI, I.; OGIWARA, T.; CHROMÝ, S. Differential thermal analysis of portland cement clinker and phase constitution of alite. *II Cemento*, v. 2, p. 53, 1981.
- 35- MIDGLEY, H. G. The determination of calcium hydroxide in set portland cements. *Cem. Concr. Res.*, v. 9, p. 77, 1979.
- 36- MOUKWA, M.; FARRINGTON, S.; YOUN, D. Determination of Ca(OH)₂ in hydrated cement paste by differential scanning calorimetry. *Thermochim. Acta*, v. 195, p. 231, 1992.
- 37- HU, S.; YANG, H.; LIU, S.; CHEN, D.; DOLLIMORE, D. *Thermochim. Acta*, v. 246, p. 129, 1994.
- 38- GALWEY, A. K.; LAVERTY, G. M. *Thermochim. Acta*, v. 228, p. 359, 1993.
- 39- SAWADA, Y.; ITO, Y. *Thermochim. Acta*, v. 232, p. 47, 1994.
- 40- CHEN, D.; DOLLIMORE, D. *J. Thermal Anal.* v. 44, p. 1001, 1995.

- 41- GROUNDS, T.; NOWELL, D. V.; WILBURN, F. W. *J. Thermal Anal.* v. 41, p. 687, 1994.
- 42- GOLLOP, R. S.; TAYLOR, H. F. W. *Cem. Concr. Res.* v. 24, p. 1347, 1994.
- 43- ADONYI, Z.; MÉSZÁROS SZÉCSÉNYI, K. *J. Thermal Anal.* v. 46, p. 139, 1996.
- 44- A ABO-EL-ENEIN, S.; ABOU-GAMRA, Z. M.; EL-HOSINY, F. I.; EL-GAMAL, S. M. *J. Thermal Anal.* v. 46, p. 275, 1996.
- 45- PERIĆ, J.; VUCAK, M.; KRSTULOVIC, R.; BRECEVIC, L. J.; KRALJ, D. *Thermochim. Acta* v. 277, p. 175, 1996.
- 46- SINGH, M.; GARG, M. *Cem. Concr. Res.* v. 25, p. 752, 1995.
- 47- ODLER, I.; CHEN, Y. *Cem. Concr. Res.* v. 25, p. 919, 1995.
- 48- CONG, X.; KIRKPATRICK, R. J. *Cem. Concr. Res.* v. 25, p. 1237, 1995.
- 49- PAYÉR, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; PERIS-MORA, E. *Cem. Concr. Res.* v. 25, p. 1469, 1995.
- 50- TUMIDAJSKI, P. J.; THOMSON, M. L. *Cem. Concr. Res.* v. 25, p. 1679, 1995.
- 51- CHEYREZY, M.; MARET, V.; FROUIN, L. *Cem. Concr. Res.* v. 25, p. 1491, 1995.

- 52- KLEMM, W. A. ; SKALNY, J. **Selective dissolution of clinker minerals and its applications**. Baltimore, Md.: Martin Marietta ,May 1977. (MML T.R. 77-32).
- 53- SATOU, S. ; TAMURA, T. **Review of the twenty-third general meeting**. Tokyo. Cement Association of Japan, 1969. p. 42, apud KLEMM, W. A. ; SKALNY, J. **Selective dissolution of clinker minerals and its applications**. Baltimore, Md.: Martin Marietta, May 1977. (MML T. R. 77-32).
- 54- TAKASHIMA, S. **Review of the twelfth general meeting**. Tokyo. Cement Association of Japan, 1958. p. 12, apud KLEMM, W. A. ; SKALNY, J. **Selective dissolution of clinker minerals and its applications**. Baltimore, Md.: Martin Marietta, May 1977. (MML T. R. 77-32).
- 55- TROTMAN-DICKENSON, A. F. **Comprehensive inorganic chemistry**. v. 1, Oxford, Pergamon Press, 1973.
- 56- OHLWEILER, O. A. **Química inorgânica**. v. 1, São Paulo, Edgard Blücher, 1971.
- 57- LIPTAY, G. **Atlas of thermoanalytical curves**. v. 2, Budapest : Heyden and Son, 1973
- 58- NEWKIRK, A. E.; ALIFERIS, I. Drying and decomposition of sodium carbonate. **Anal. Chem.** v. 30, p. 982, 1958.
- 59- COLOVIC, N.; ANTONIJEVIC, M.; MILIC, S. Investigation of the kinetics of the reactions between sodium carbonate and oxides of transition metals. **Thermochim. Acta.** v. 223, p. 113, 1994.
- 60- ERDEY, L.; GÁL, S. Thermoanalytical investigations of high temperature fusion reactions. **Talanta.** v. 10, p. 23, 1963.

- 61- MIYANO, M. H.; AQUINO, A. R.; MATOS, J. R. Estudo termoanalítico dos carbonatos de sódio e potássio. São Paulo, 1996 - Instituto de Química , USP (trabalho em andamento).
- 62- OHLWEILER, O. A. *Química inorgânica*. v. 2, São Paulo, Edgard Blücher, 1971.
- 63- TROTMAN-DICKENSON, A. F. *Comprehensive inorganic chemistry*. v. 3, Oxford, Pergamon Press, 1973.
- 64- BASÍLIO, F. A. *Cimento portland*. São Paulo : 1993 (ABCP-Estudo Técnico 28)
- 65- NAKAKURA, E. H. ; INDUE, G. Automação do ensaio de calor de hidratação e calibração de garrafas de Langavant. Em: 3º CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO, nov. 8-12, 1993, São Paulo. *Anais...*São Paulo: ABCP, 1993. p. 77.
- 66- MILLER, F. A.; WILKINS, C. H. Infrared spectra and characteristics frequencies of inorganic ions. *Anal. Chem.* v. 24, n. 8, p. 1253, 1952.
- 67- BLAZEK, A. *Thermal analysis*. London, Reinhold, 1972.
- 68- BÊNDIT, M. R.; HAMEL, B. B. *Rev. Bras. Eng. Quim.* v. 13, p. 10, 1993.
- 69- BARELLA JR., S. *Rev. Bras. Eng. Quim.* v. 13, p. 22, 1993.
- 70- MORAES, S. *Rev. Bras. Eng. Quim.* v. 13, p. 19, 1993.

APÊNDICE

ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS CONFORME RECEBIDAS, DISSOLUÇÃO TIPO I E DISSOLUÇÃO TIPO II (FIGURAS I A XXI).

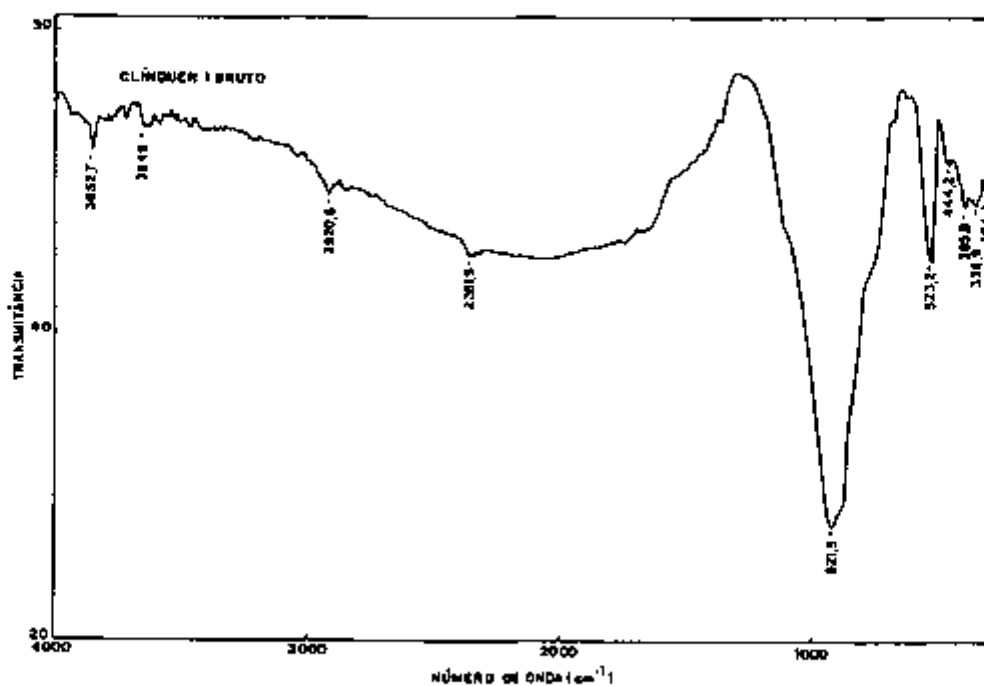


FIGURA I : Espectro de absorção na região do infravermelho (i) da amostra A conforme recebida.

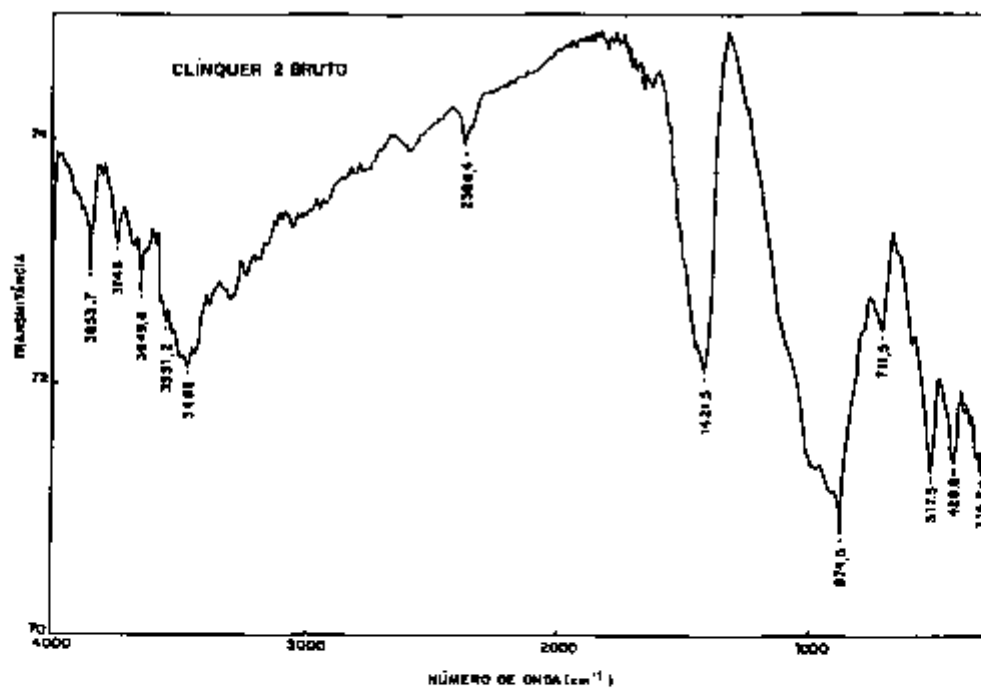


FIGURA II : Espectro de absorção na região do infravermelho (i) da amostra B conforme recebida.

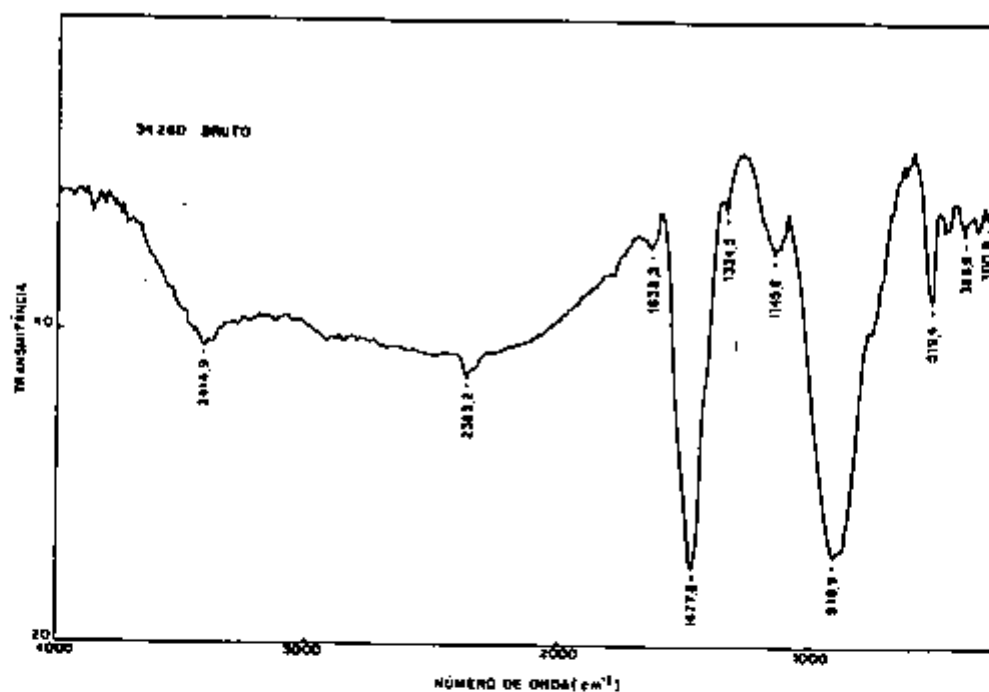


FIGURA III : Espectro de absorção na região do infravermelho (i) da amostra C conforme recebida.

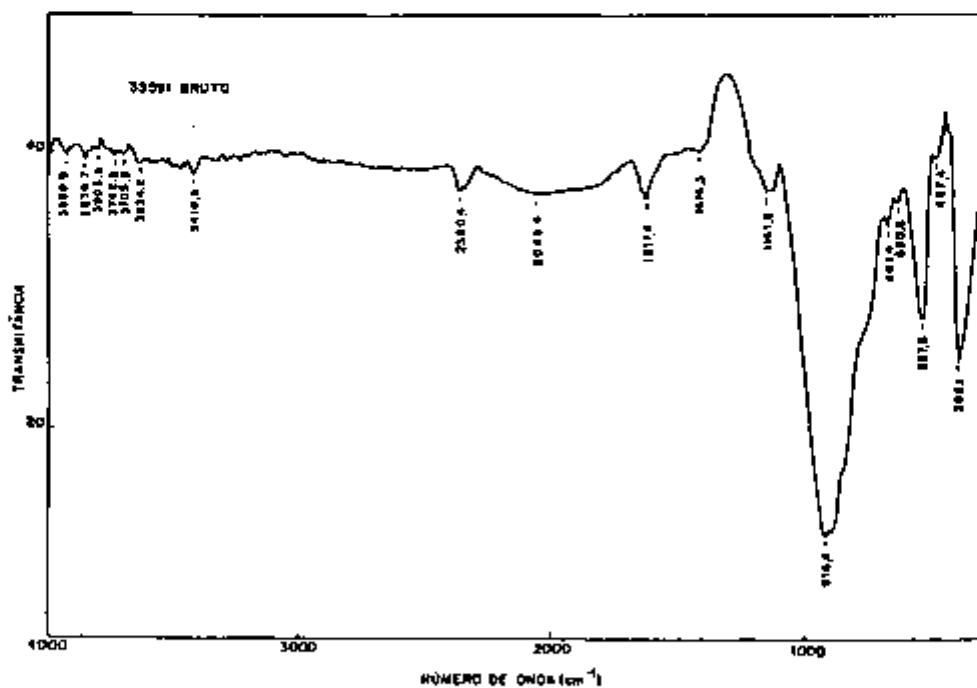


FIGURA IV : Espectro de absorção na região do infravermelho (i) da amostra D conforme recebida.

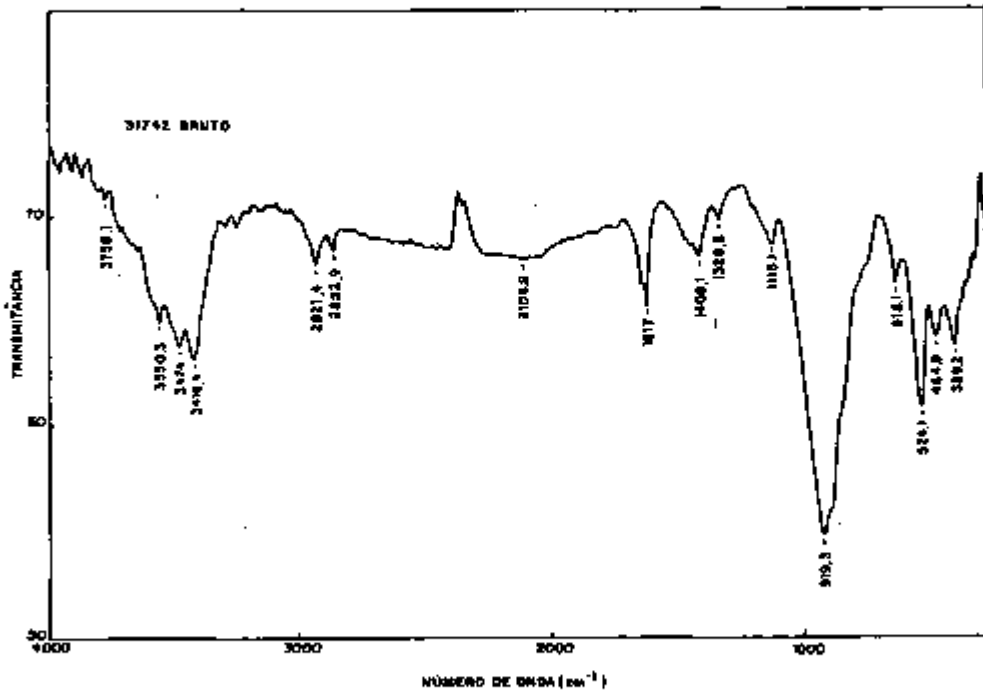


FIGURA V : Espectro de absorção na região do infravermelho (i) da amostra E conforme recebida.

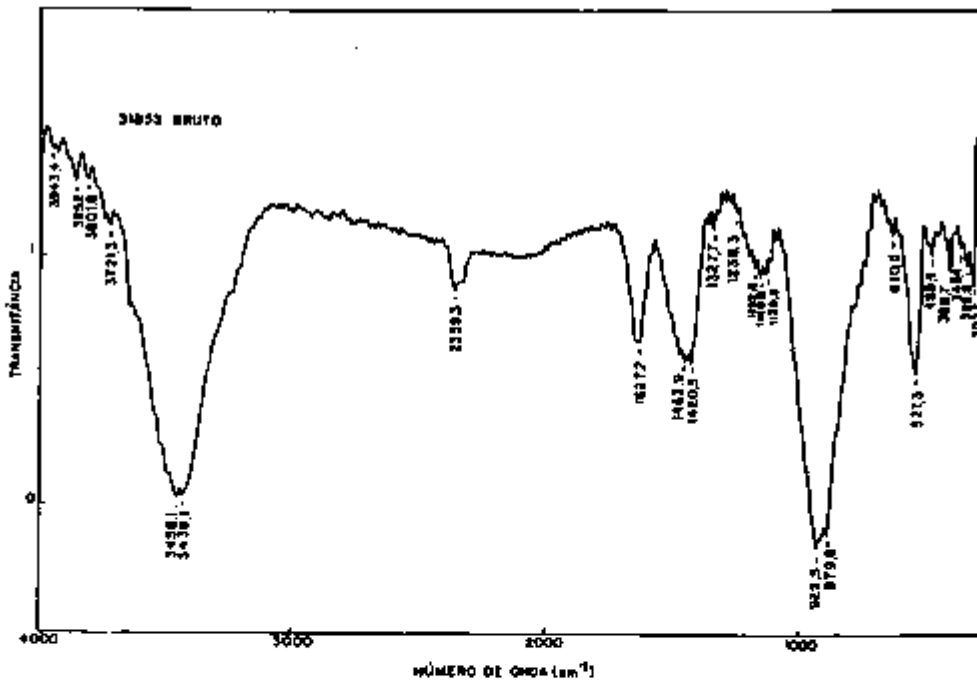


FIGURA VI : Espectro de absorção na região do infravermelho (i) da amostra F conforme recebida.

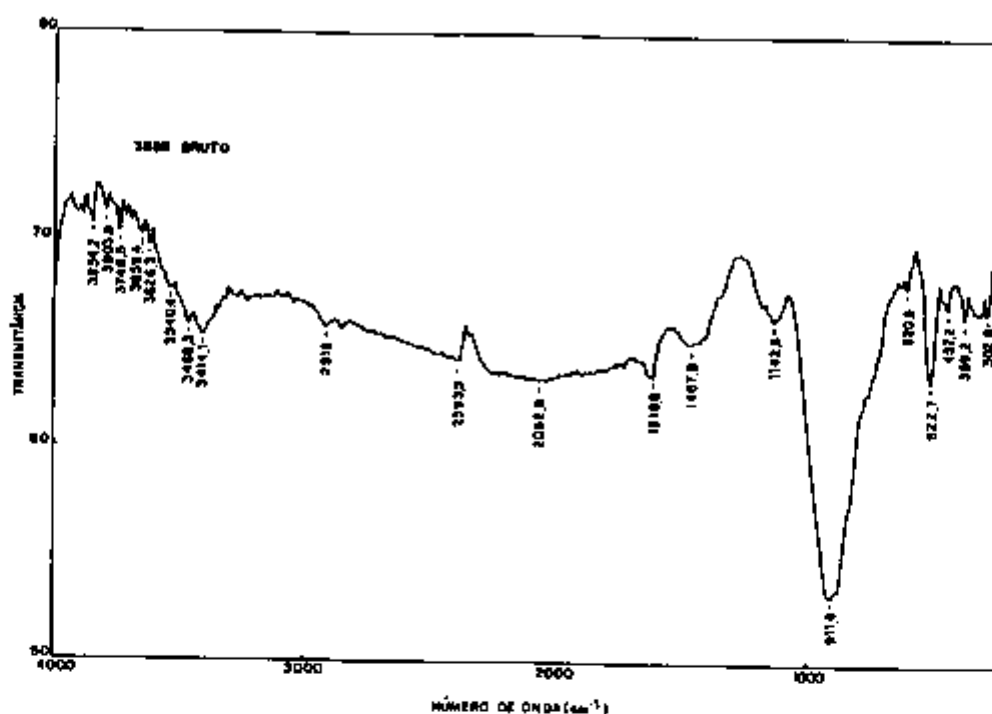


FIGURA VII : Espectro de absorção na região do infravermelho (i) da amostra G conforme recebida.

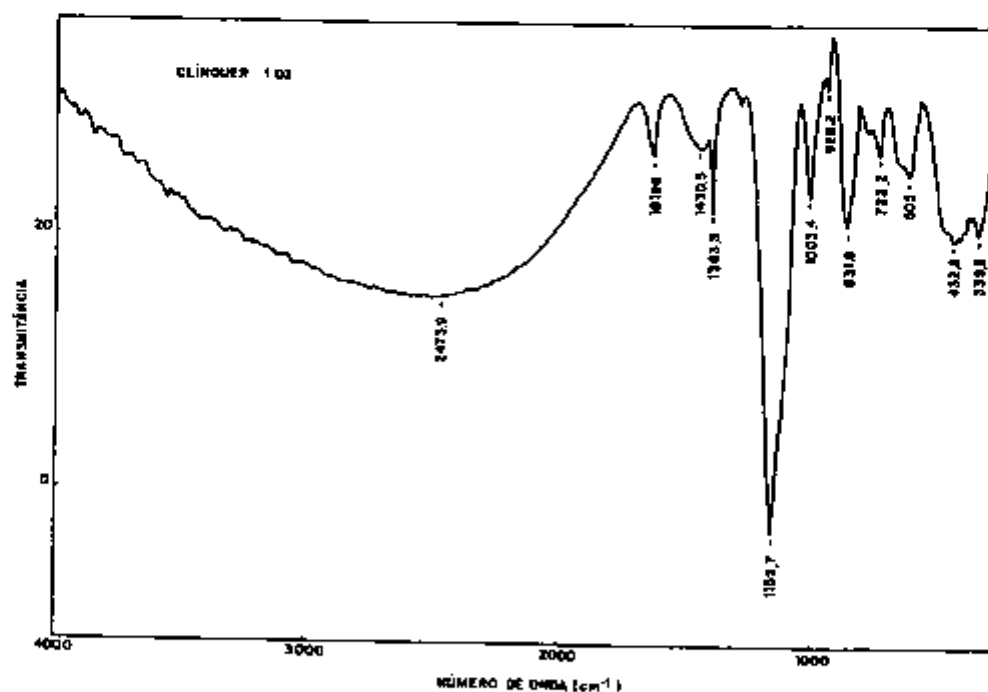


FIGURA VIII : Espectro de absorção na região do infravermelho (i) da amostra A tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I).

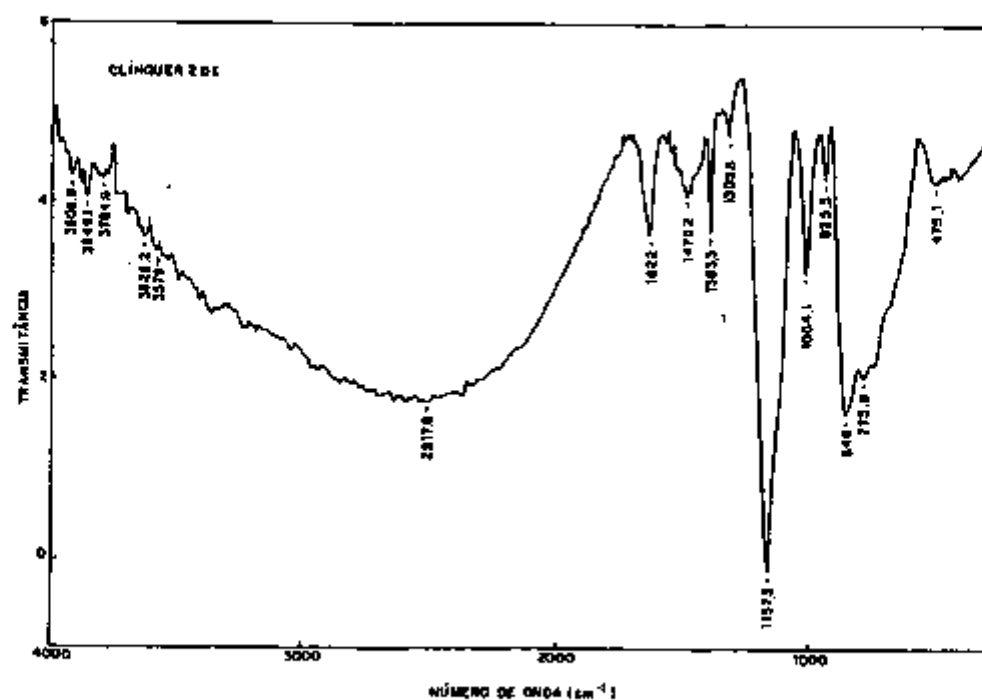


FIGURA IX : Espectro de absorção na região do infravermelho (i) da amostra B tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I).

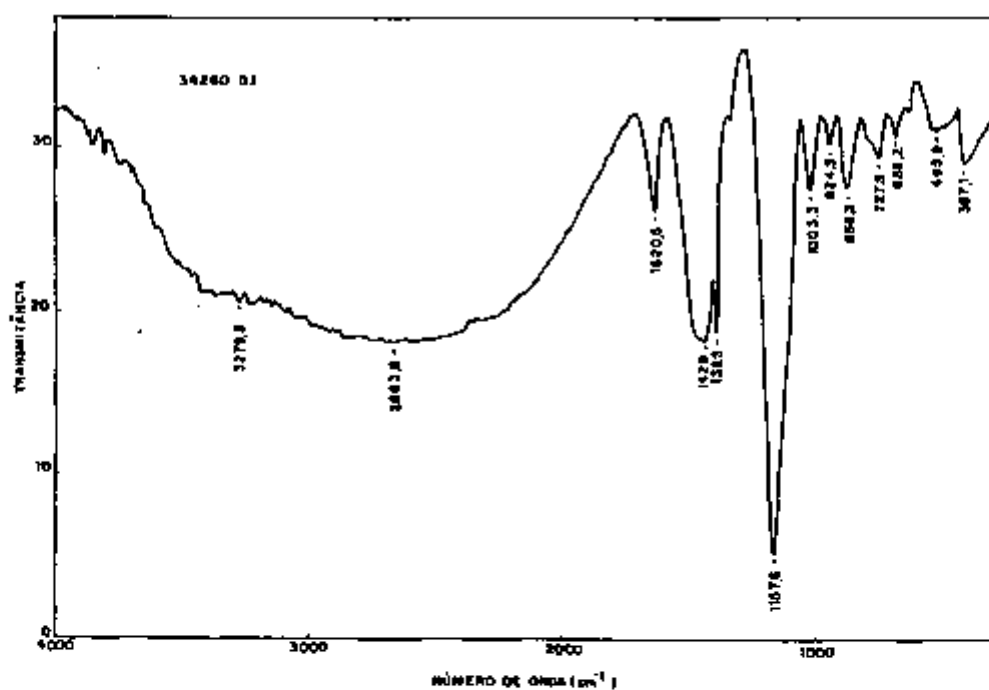


FIGURA X : Espectro de absorção na região do infravermelho (i) da amostra C tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I).

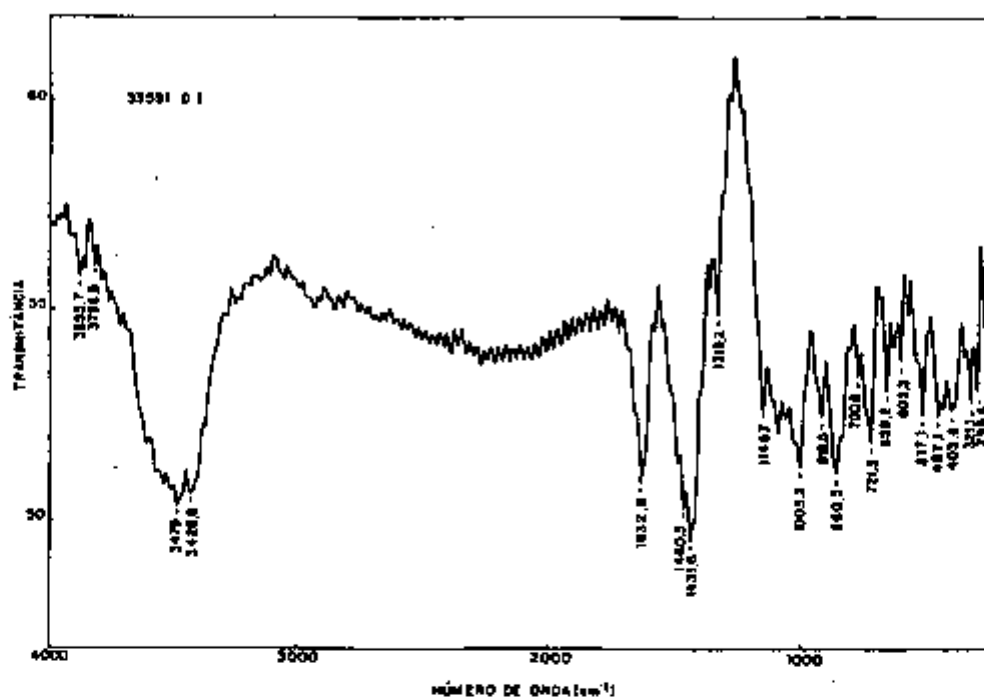


FIGURA XI : Espectro de absorção na região do infravermelho (i) da amostra D tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I).

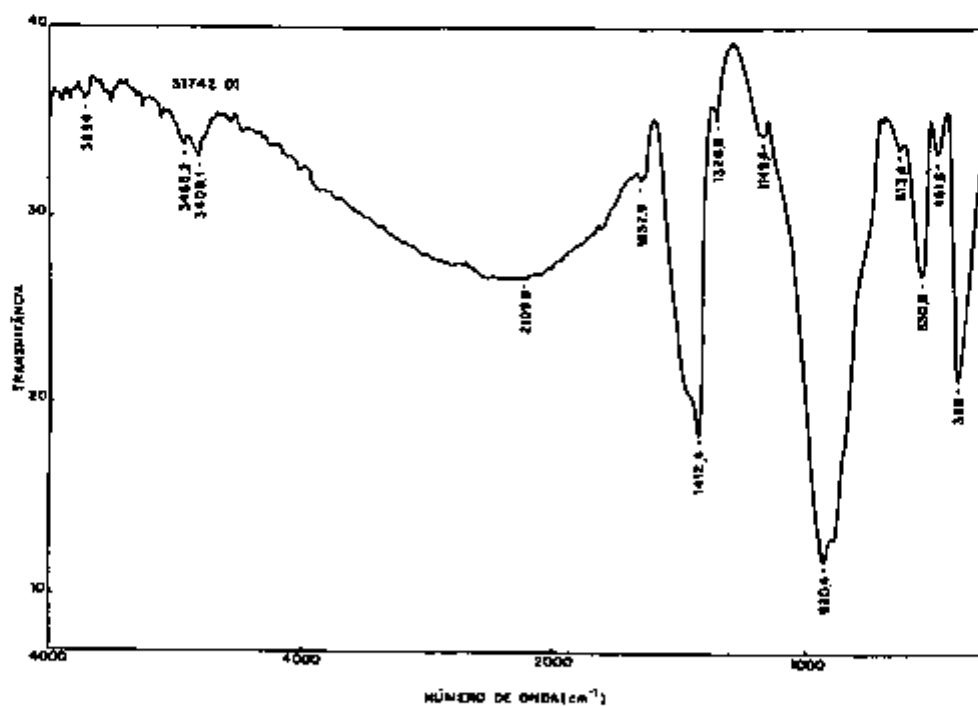


FIGURA XII : Espectro de absorção na região do infravermelho (i) da amostra E tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I).

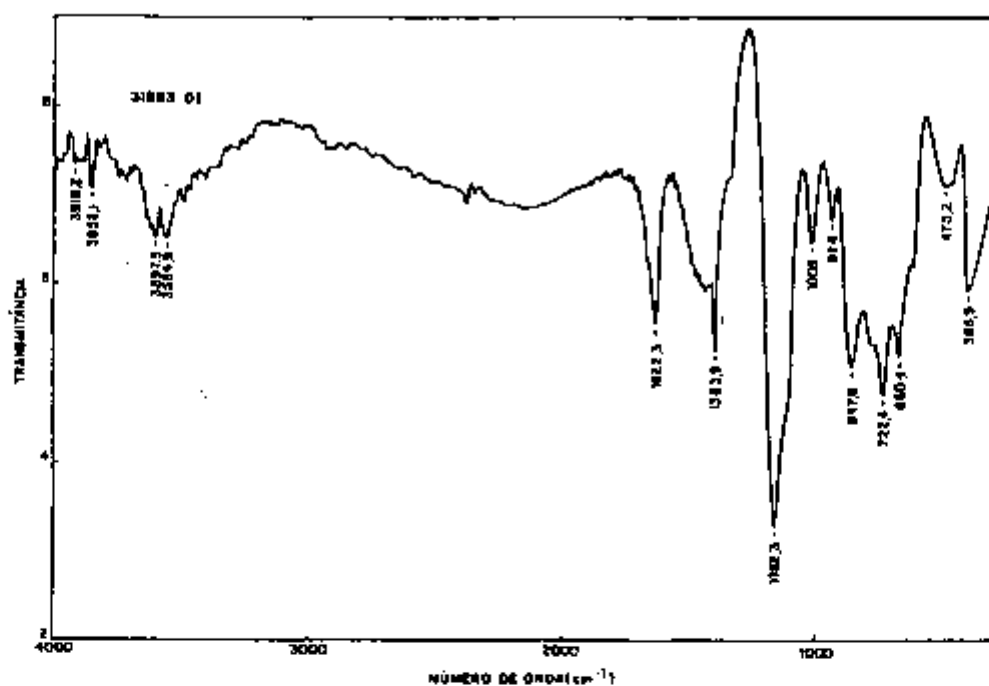


FIGURA XIII : Espectro de absorção na região do infravermelho (i) da amostra F tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I).

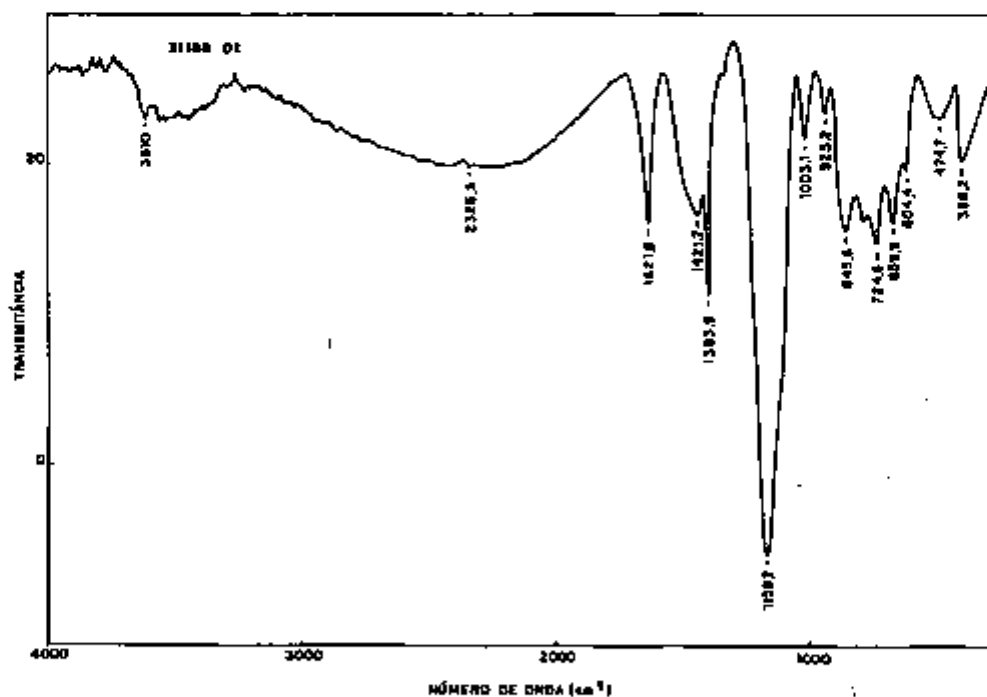


FIGURA XIV : Espectro de absorção na região do infravermelho (i) da amostra G tratada com ácido nítrico/metanol (dissolução tipo I).

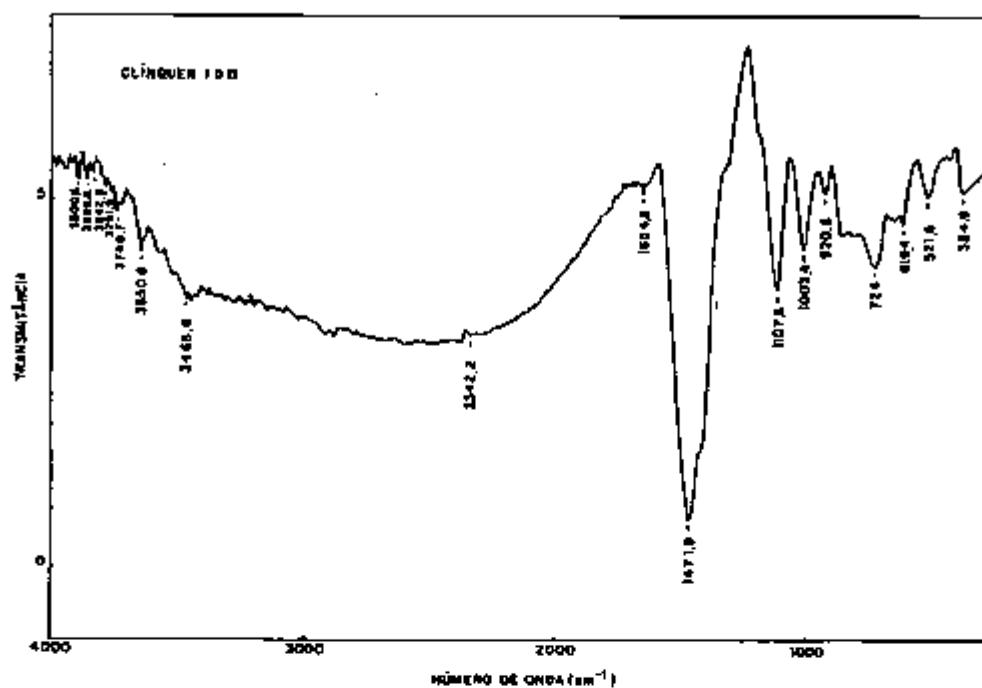


FIGURA XV : Espectro de absorção na região do infravermelho (i) da amostra A tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II).

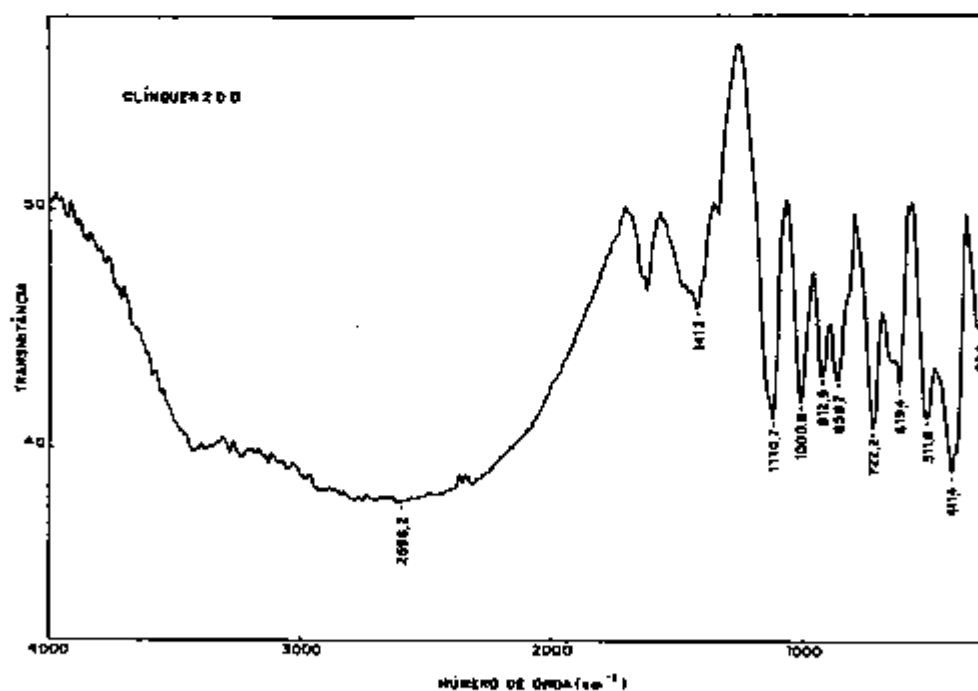


FIGURA XVI : Espectro de absorção na região do infravermelho (i) da amostra B tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II).

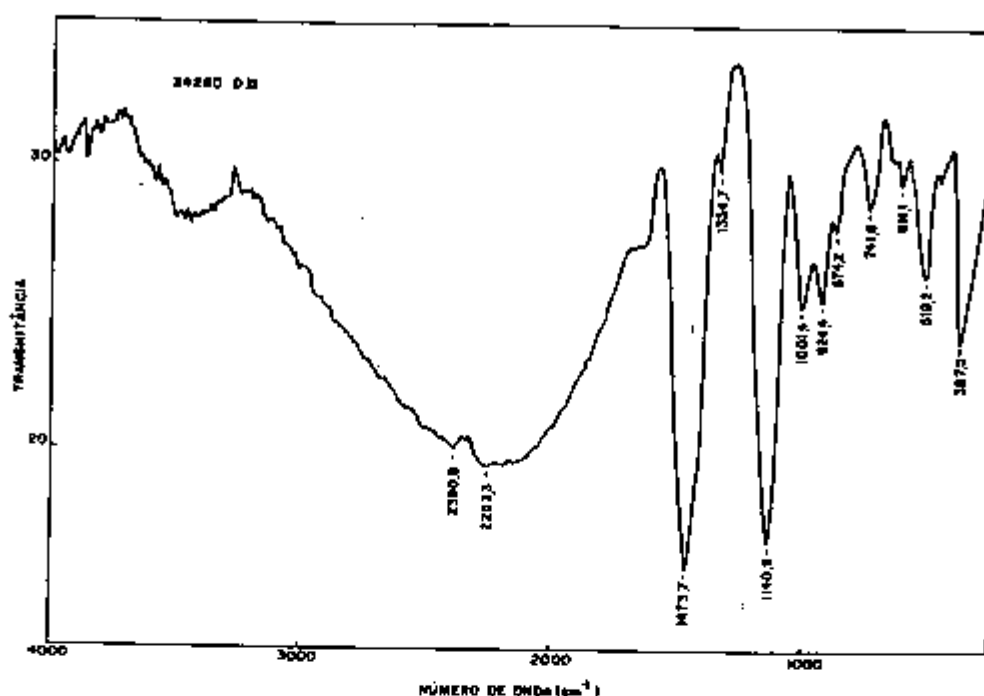


FIGURA XVII : Espectro de absorção na região do infravermelho (i) da amostra C tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II).

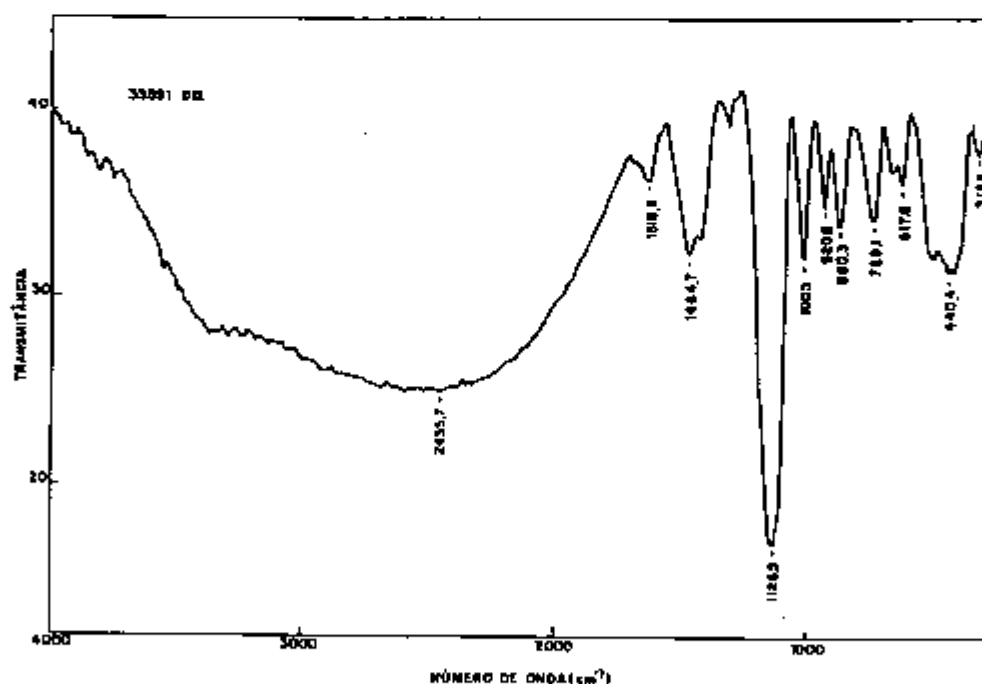


FIGURA XVIII : Espectro de absorção na região do infravermelho (i) da amostra D tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II).

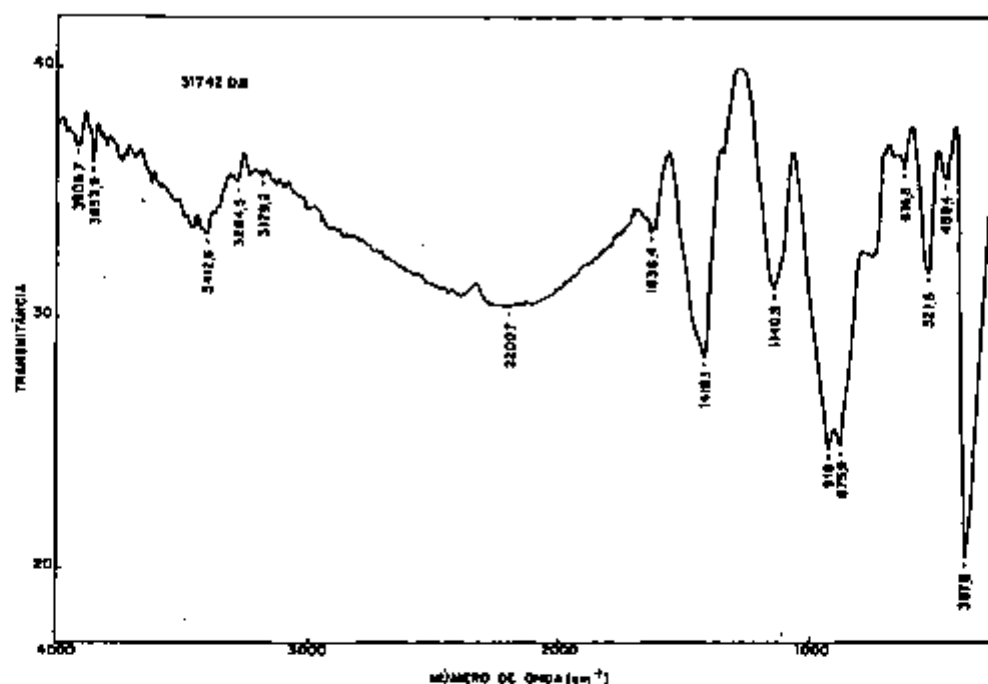


FIGURA XIX : Espectro de absorção na região do infravermelho (i) da amostra E tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II).

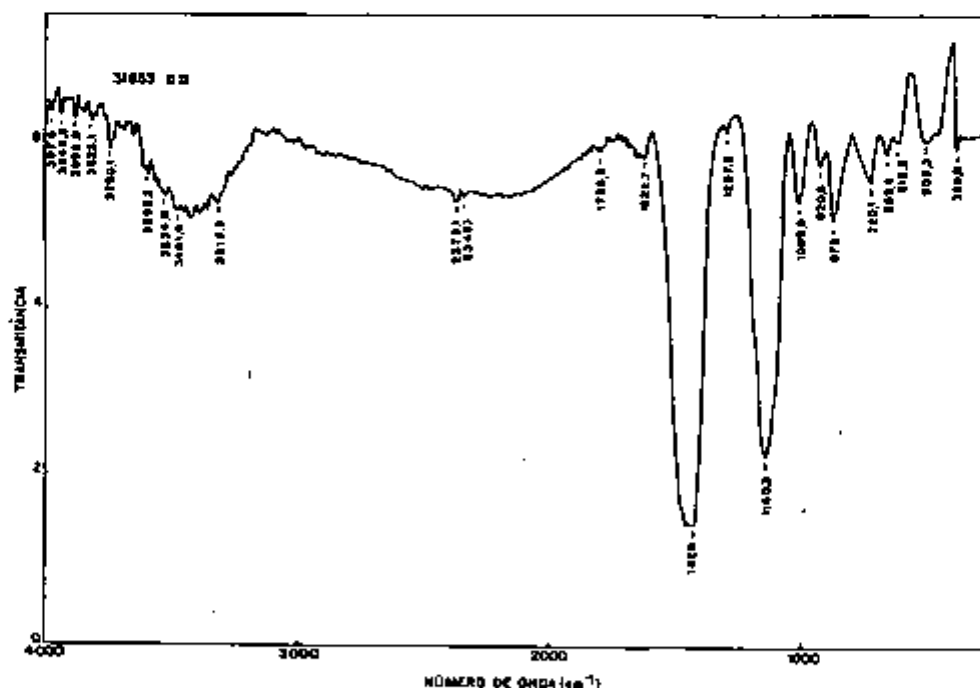


FIGURA XX : Espectro de absorção na região do infravermelho (i) da amostra F tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II).

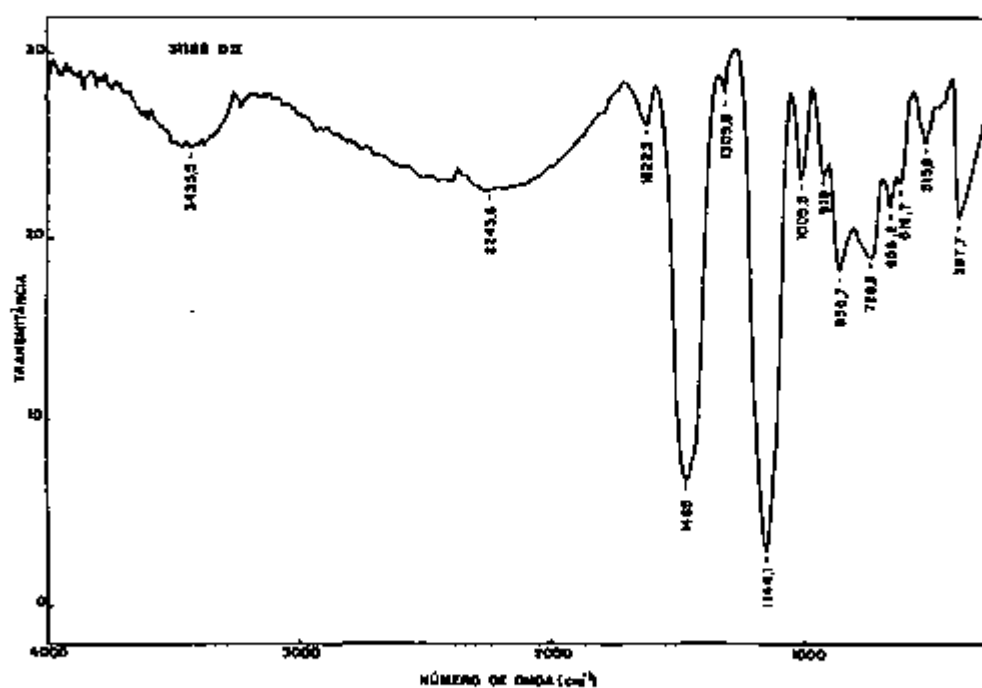


FIGURA XXI : Espectro de absorção na região do infravermelho (i) da amostra G tratada com ácido salicílico/metanol (dissolução tipo II).

CURRICULUM VITAE

1. DADOS PESSOAIS

Nome : Afonso Rodrigues de Aquino
Filiação : Arlindo Lúcio de Aquino
Margarida Maria Rodrigues de Aquino
Nacionalidade: Brasileira
Naturalidade : Rio de Janeiro - RJ
Estado Civil : Divorciado
Data de nasc.: 03 de agosto de 1951
Endereço : Av.Sargento Geraldo Santana, 1100 bloco 12 ap.71
Jd.Marajoara , São Paulo, SP, CEP 04674-000

2. DOCUMENTAÇÃO

Carteira de Identidade : 2660820 - SSP - RJ
Título de Eleitor : 964868101-32 - Zona 258 - Secção 245
Cert. de Reservista : 567354 série D 1º CSM - 1º RM
CIC : 480853917-91
CNH : 045608211
CRQ - 3ª Região : 03210046

3. FORMAÇÃO ACADÊMICA

a) GRADUAÇÃO

Nome do Curso - Química
Tipo do Curso - Bacharel
Instituição - Instituto de Química da Universidade
Federal do Rio de Janeiro
Ano de Conclusão - 1976

b) PÓS-GRADUAÇÃO

MESTRADO

Nome do Curso - Tecnologia Nuclear
Instituição - Instituto de Pesquisas Energéticas e
Nucleares - Universidade de São
Paulo

Título da Dissertação - Obtenção de UF₄ por Via Aquosa a Partir do Dióxido
Ano de Conclusão - 1988

DOUTORADO

Nome do Curso - Química Analítica
Instituição - Instituto de Química da Universidade de São Paulo
Título da Tese - Caracterização e Estudo Termoanalítico de Clínquer Produzido em Indústrias Brasileiras
Ano de Conclusão - 1996

4. CURSOS DE PÓS-GRADUAÇÃO

- Elemento de Cerâmica Nuclear - IPEN/USP - 1985
- Aspectos Analíticos da Química do Ambiente - Instituto de Química - USP - 1985
- Análise Térmica - Instituto de Química - USP - 1986
- Extração com Solventes e Sua Aplicação à Química dos Produtos de Fissão - IPEN - 1986
- Avaliação Econômica de Centrais Nucleares - IPEN - USP - 1986
- Reatores de Potência I - IPEN - USP - 1986
- Reagentes Orgânicos na Química Analítica - Instituto de Química - USP - 1989
- Absorção Atômica - Instituto de Química - USP - 1989
- Estudo de Problemas Brasileiros - USP - 1985
- Aglomerantes de Argamassas e Concretos I - Aglomerantes Aéreos - USP - 1994
- Aglomerantes de Argamassas e Concretos II - Aglomerantes Hidráulicos - USP - 1994

5. CURSOS DE ESPECIALIZAÇÃO

- Curso sobre Poluição do Ar e da Água - Instituto Brasileiro de Petróleo - 1975
- Curso de Corrosão - Instituto Brasileiro de Petróleo - 1975
- Introdução à Garantia da Qualidade - Instituto Brasileiro de Qualidade Nuclear - 1982
- Gerência por Objetivos - Managemen Center do Brasil - 1988
- Curso Básico de Inglês - Instituto Brasil Estados Unidos - 1966

6. EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

EMBRAPA - Ministério da Agricultura
Estagiário
Função - Análise Química em Cereais
15.12.73 à 12.02.74

QUÍMICA SANTA MARINA S.A.
Estagiário
Função - Controle da Qualidade de Medicamentos
01.04.74 à 30.12.74

FABOR / PETROQUISA
Estagiário
Função - Desenvolvimento de Novas Formulações para Borracha Sintética
01.07.75 à 31.07.75

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO
Estagiário
Função - Organização de Congressos, Palestras, Mesas Redondas e Encontros Técnico-Científicos. Comercialização dos espaços junto aos eventos.
01.03.76 à 31.01.77

IPEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear

Pesquisador

Função:

Desenvolvimento de Processo Sol-Gel, de Geleificação Interna, para a produção de microesferas.

Instalação e operação de uma unidade de geleificação no laboratório de microesferas.

Produção de microesferas de Al_2O_3 e U_3O_8 .

Controle da qualidade de microesferas.

Montagem e operação de unidade laboratorial de produção de Hexafluoreto de Urânio.

Projeto e instalação de alimentador/dosador por vibração para UF_4 .

Projeto de um conjunto de cristalizadores, escala laboratorial, para UF_6 .

Gerente de Controle da Qualidade nas seguintes unidades pilotos: Purificação de Urânio, Produção de Diuranato de Amônio, Produção de UO_3 , Produção de UF_4 e Produção de UF_6 .

Ensaio de materiais para serem usados com produtos fluorados.

Assessoria no projeto conversão na área de materiais e controle de qualidade.

Participação na construção e montagem de uma unidade para produção de Flúor.

Participação na construção e montagem de uma unidade para produção Hexafluoreto de Urânio.

Elaboração do manual de controle da qualidade das unidades de Purificação de Urânio, Produção de Diuranato de Amônio, Produção de Trióxido de Urânio, Produção de Tetrafluoreto de Urânio, Produção de Hexafluoreto de Urânio e Produção de Flúor.

Projeto, construção e operação de uma unidade laboratorial para produção de UF_4 via aquosa.

Desenvolvimento do catalisador usado no propulsor do satélite brasileiro.

Projeto, construção e operação de uma unidade piloto para produção de UF₄ via aquosa.

Projeto, construção e operação de uma unidade laboratorial para produção de UF₄ a partir de UF₆.

Desenvolvimento de catalisador a base de Urânio para uso na reação de craqueamento da Amônia.

Desenvolvimento de processo para recuperação do Urânio contido em combustível nuclear tipo IEA-R1.

Preparação de sais e óxidos de Urânio e Tório grau analítico.

Preparação de Manual Sobre Segurança em Laboratórios Químicos.

Desenvolvimento de processo para recuperação do Urânio contido em misturas provenientes da unidade de produção de UF₄.

Gerente de Supervisão de processos químicos.

7. ATIVIDADES DIDÁTICAS

- Professor de Química no curso de Formação de Técnicos de Nível Médio Especializado em Energia Nuclear IPEN - 1978 e 1979.
- Professor de Química do Urânio e do Tório no curso de Introdução a Energia Nuclear IPEN - 1987, 1988, 1989 e 1990.
- Professor do curso sobre Segurança em Laboratórios Químicos.
 - Instituto de Química - USP 3 turmas
 - CNEN - SP - IPEN 4 turmas
 - CNEN - RJ - IEN 1 turma
 - CNEN - BH - CDTN 1 turma
- Orientação de Bolsistas
 - Nível médio:
 - Eunice Feliciano da Silva - bolsa CNEN - 1988

Nível superior incompleto:

- Anna Claudia Nogueira Mendes - bolsa RHAÉ - 1993
- Manoel Javier Altamirando - sem ônus - 1994
- Mario José de Souza Neto - bolsa PIBIC - 1995

Nível superior completo:

- Mari Hirata - bolsa CNEN - 1986
- Mari Estela Vasconcelos - bolsa CNEN - 1986
- Neima Elisa Kurrard Albanes - bolsa CIEN - 1987
- Maria Alice de Souza Januário - bolsa CIEN - 1989

8. PARTICIPAÇÃO EM ASSOCIAÇÕES CIENTÍFICAS

Associação : International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC

Categoria : National Representative in Commission on Water Chemistry

Período : Biênios 1994/1995 e 1996/1997

9. PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS NACIONAIS - full paper

Aquino, A.R.; Abrão, A. "Obtenção de UF₄ por Via Aquosa a Partir do Dióxido." III Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, Julho, 1990.

Aquino, A.R.; Abrão, A.; Araujo, J.A.; "Obtenção de Cristais de Nitrato de Tório Utilizando Microondas como Fonte de Aquecimento"; XXIX Congresso Brasileiro de Química, São Paulo, Outubro, 1989.

Rocha, S.M.R.; Aquino, A. R.; Abrão, A.; "Urânio como Catalisador da Reação de Craqueamento da Amônia"; XXXI Congresso Brasileiro de Química, Recife, Outubro, 1991.

Rodrigues, J.A.J.; Zacharias, M.A.; Aquino, A. R.; Rocha, S. M. R. "Preparação de Microesferas de Alumina"; XXX Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro, Outubro, 1990.

Aquino, A.R. e Colaboradores; "Reversão de UF₆ a UF₄ - Escala Laboratorial"; IV Congresso Geral de Energia Nuclear; Rio de Janeiro, Julho, 1992.

Ayoub, J.M.; Aquino, A.R.; Abrão, A.; Oliveira, W.S.; "Obtenção de UF₄ a partir do UO₂ por Via Aquosa a Quente"; IV Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, Julho, 1992.

Aquino, A.R.; Rocha, S.M.R.; Araujo, J.A.; "Recuperação de Urânio contido em Matrizes de Alumínio"; IV Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, Julho, 1992.

Aquino, A.R.; Rocha, S.M.R.; Mendes, A.C.N.; "Preparação de Microesferas de Óxidos Mistos, Urânio-Gadolínio, Urânio-Cério e Urânio-Lantânio pelo Processo Sol- Gel"; V Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, Agosto, 1994.

Rocha, S.M.R.; Aquino, A.R.; Abrão, A.; "Obtenção e Uso Catalítico do Nitreto de Urânio"; XXXIV Congresso Brasileiro de Química, Porto Alegre, Outubro, 1994.

Aquino, A. R.; Cincotto, M. A; Matos, J. R.; "Estudo Termoanalítico de Diferentes Clínqueres Produzidos em Indústrias Brasileiras"; Encontro de Análise Térmica, Alfenas, Março, 1996.

10. PUBLICAÇÕES NACIONAIS

Rodrigues, J.A.J.; Zacharias, M.A.; Aquino, A.R.; Rocha, S.M.R.; "Preparação de Microesferas de Alumina pelo Processo Sol-Gel - Relação entre o Teor dos Reagentes e suas Propriedades"; Eclética Química, Volume 15, São Paulo, Janeiro de 1990.

Rocha, S.M.R.; Aquino, A.R.; Abrão, A.; "Obtenção e Uso Catalítico do Nitreto de Urânio"; Anais da ABQ, volume 44, nº 2, 1995.

11. TERMO DE RESPONSABILIDADE

Declaro que são de minha inteira responsabilidade, para todos os efeitos, as declarações constantes do presente.

São Paulo, 12 de julho de 1996

△f - Δs

Afonso Rodrigues de Aquino