

## Decomposição da fase majoritária do cimento Portland - Parte I: Alita Pura

Jorge Alberto Soares Tenório

*Dr., Prof. Associado, EPUSP, REDEMAT*

Fernando Gabriel da Silva Araújo

*Dr., Prof. Adjunto, Dep. de Física, REDEMAT/UFOP  
E-mail: fgabriel@iceb.ufop.br*

Sérgio Sônego Raymundo Pereira

*Bach. Química, Dep. Eng. Met. e de Materiais, EPUSP*

Andréa Vidal Ferreira

*M.Sc., CDTN/CNEN, doutoranda REDEMAT/UFOP*

Denise Croce Romano Espinosa

*Dr., Dep. Eng. Met. E de Materiais, EPUSP*

Alexandre Barros

*Dr., Dep. Eng. Met. e de Materiais, EPUSP*

### Resumo

As propriedades mecânicas do cimento Portland estão intrinsecamente relacionadas à composição química do clínquer, em especial à concentração de silicato tricálcico  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , ou  $\text{C}_3\text{S}$ . No processo produtivo industrial, o clínquer deve ser resfriado rapidamente, para evitar a decomposição do silicato tricálcico em silicato dicálcico e cal. Esse trabalho estuda a cinética de decomposição térmica do  $\text{C}_3\text{S}$  puro. A decomposição do  $\text{C}_3\text{S}$  puro em resfriamento contínuo apresentou uma velocidade mais elevada do que a tradicionalmente aceita na literatura.

**Palavras-chave:** Cimento, alita pura, decomposição.

### Abstract

*The mechanical properties of Portland cement are closely related to the chemical composition of the clinker, and particularly to the concentration of tricalcium silicate,  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , or  $\text{C}_3\text{S}$ . In the industrial production process, the clinker must be rapidly quenched, to avoid its decomposition into dicalcium silicate and lime. This work studies the kinetics of thermal decomposition of pure  $\text{C}_3\text{S}$ . The continuous cooling transformation of pure  $\text{C}_3\text{S}$  showed a decomposition rate higher than the values traditionally accepted in the literature.*

**Keywords:** Cement, pure alite, decomposition.

# 1. Introdução

As propriedades do cimento Portland estão diretamente relacionadas às concentrações de suas fases constituintes, principalmente a alita, a belita, a fase ferrítica e o aluminato.<sup>[1,2]</sup> Estas fases são resultado da queima de uma mistura contendo rocha calcária e argila, com altos teores de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Este processo de queima atinge temperaturas entre  $1450^\circ\text{C}$  e  $1500^\circ\text{C}$  e o produto final é o clínquer de cimento Portland. É o clínquer que, misturado e pulverizado com gesso, produz o cimento Portland.

A alita, de composição  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  e abreviada por  $\text{C}_3\text{S}$ , deve ser o constituinte majoritário do clínquer após o processamento, pois é sua reação de hidratação que confere a resistência mecânica ao cimento curado. A belita, de composição  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  e abreviada por  $\text{C}_2\text{S}$ , está presente como o primeiro complexo de cal e sílica formado no aquecimento e, sendo mais estável que o  $\text{C}_3\text{S}$ , volta a se formar no resfriamento.<sup>[1,2]</sup> O aluminato está presente principalmente na forma de  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , abreviado por  $\text{C}_3\text{A}$ , enquanto a ferrita aparece como constituinte principalmente na forma  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , abreviada por  $\text{C}_4\text{AF}$ <sup>[3,4]</sup>. O  $\text{C}_3\text{A}$  e o  $\text{C}_4\text{AF}$  formam uma fase líquida a alta temperatura, que envolve os grãos de  $\text{C}_3\text{S}$  e  $\text{C}_2\text{S}$ .

Ao ser aquecida, a matéria-prima passa pelos processos de evaporação da água livre, liberação da água combinada com a argila, dissociação do carbonato de cálcio com liberação de cal livre,  $\text{CaO}$  e, finalmente, a clinquerização, que ocorre entre  $1300^\circ\text{C}$  e  $1450^\circ\text{C}$  e consiste na fusão do aluminato e da ferrita, na formação de cristais de  $\text{C}_2\text{S}$  e sua conversão em  $\text{C}_3\text{S}$  na presença do material fundido. Altun<sup>[5]</sup> estudou o efeito da taxa de aquecimento na clinquerização e concluiu que altas taxas de aquecimento permitem temperaturas de queima mais baixas. No processo de resfriamento do clínquer ocorre a solidificação do líquido contendo  $\text{C}_3\text{A}$  e  $\text{C}_4\text{AF}$  e a reação de decomposição de parte do  $\text{C}_3\text{S}$  em  $\text{C}_2\text{S}$  e  $\text{CaO}$ . Hong et al.<sup>[6]</sup> observaram os efeitos de uma alta velocidade de resfriamento sobre as propriedades mineraló-

gicas de um clínquer industrial, mas não há trabalhos detalhados com estudos sobre os efeitos da velocidade de resfriamento sobre as propriedades do clínquer.

O  $\text{C}_2\text{S}$  é o primeiro complexo de cal e sílica formado, de maneira que, em misturas estequiométricas, toda a sílica combinada está presente na forma de  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  a  $1200^\circ\text{C}$ . A formação do  $\text{C}_3\text{S}$  se inicia a temperaturas da ordem de  $1400^\circ\text{C}$ , seguindo lenta até  $1500^\circ\text{C}$ . A presença de alumina e óxido de ferro na mistura para a produção do clínquer acelera a formação do  $\text{C}_3\text{S}$ <sup>[2]</sup>. Isto é consequência do aparecimento da fase líquida, com a fusão das fases  $\text{C}_3\text{A}$  e  $\text{C}_4\text{AF}$ , a aproximadamente  $1300^\circ\text{C}$ . A presença da fase líquida acelera a difusão de íons em direção ao  $\text{C}_2\text{S}$ , favorecendo a formação do  $\text{C}_3\text{S}$ . Recentemente, Antón et al.<sup>[7]</sup> estudaram os a sinterização na presença de fase líquida de compósitos de matriz cerâmica à base de cimento Portland, porém não há estudos divulgados dos efeitos individuais de cada constituinte sobre a clinquerização.

A maior estabilidade do  $\text{C}_3\text{S}$  ocorre em temperaturas acima de  $1400^\circ\text{C}$ , de maneira que, a temperaturas mais baixas, essa fase tende a se decompor em  $\text{CaO}$  e  $\text{C}_2\text{S}$ . A fase  $\text{C}_3\text{S}$  fica presente à temperatura ambiente como metaestável e sua alta reatividade é fundamental para o comportamento de hidratação do cimento. O resfriamento do clínquer, para a obtenção de um alto teor de  $\text{C}_3\text{S}$  ao final, deve ser rápido, de modo a evitar sua decomposição em cal livre e belita.

Dada a natureza do processo de fabricação do clínquer, além dos compostos de cálcio, silício, ferro e alumínio, outros compostos, inclusive compostos metálicos, estão presentes na matéria-prima e influenciam tanto a formação quanto à estabilidade do  $\text{C}_3\text{S}$ .

Para a determinação exata dos efeitos de metais na estabilidade do  $\text{C}_3\text{S}$  e do  $\text{C}_2\text{S}$ , é necessário que, primeiro, se conheça o comportamento dessas fases em seu estado puro. O presente trabalho se inicia com a produção de alita pura, na composição  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , e estuda o comportamento de sua decomposição em belita e cal livre durante o resfriamen-

to em várias velocidades diferentes. Curvas da concentração de alita remanescente ao longo de cada ciclo de resfriamento foram produzidas. Essas curvas revelam novos dados do comportamento do  $\text{C}_3\text{S}$  e permitirão avaliar os resultados de outros experimentos semelhantes, porém na presença de outros metais.

## 2. Procedimento

A produção de  $\text{C}_3\text{S}$  puro é dificultada pela sua alta reatividade e pela ausência da fase líquida, produzida pelos aluminatos e ferritas no processo de fabricação do clínquer. Alita pura e estável à temperatura ambiente foi produzida pelo método descrito por Odler e Dörr<sup>[8]</sup>. Uma mistura com 83,326% de  $\text{CaCO}_3$  e 16,674% de sílica gel, triturada e homogeneizada, foi submetida a 2 ciclos térmicos sucessivos, na forma de briquetes, com sinterização a  $1550^\circ\text{C}$  por 24h, seguida de têmpera em álcool etílico e nova pulverização. A síntese de  $\text{C}_3\text{S}$  puro foi confirmada por difratometria de raios-X e por análise térmica diferencial.

Foram produzidos 35 briquetes a partir do pó do  $\text{C}_3\text{S}$  sintetizado. Esses briquetes possuíam aproximadamente 3mm de altura por 15mm de diâmetro e foram aquecidos a  $1540^\circ\text{C}$  durante 20min sendo em seguida resfriados. As taxas de resfriamento utilizadas foram de 10, 8, 6, 4, 2, 1 e  $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Para cada taxa de resfriamento, foram realizadas têmperas das amostras em álcool a 1200, 1150, 1010, 940 e  $870^\circ\text{C}$ , para a posterior determinação da fração de alita decomposta.

Análises químicas foram realizadas para a determinação da fração de cal livre em cada uma das 35 amostras. O método utilizado para medir a quantidade de  $\text{CaO}$  livre presente na amostra foi a titulação com  $\text{HCl}$  (0,1N) em etileno glicol neutralizado<sup>[9]</sup>. Como toda a cal livre é necessariamente proveniente da decomposição do  $\text{C}_3\text{S}$  em  $\text{C}_2\text{S}$  e  $\text{CaO}$ , a determinação da quantidade deste composto em cada condição de temperatura e velocidade de resfriamento é uma medida da transformação da alita em resfriamento contínuo. Com esses dados, foram construídas curvas CCT para a decomposição térmica da alita pura.

### 3. Resultados e discussão

A Figura 1 mostra o percentual em massa da amostra de cal livre, resultante da decomposição de amostras de alita pura,  $C_3S$ , no resfriamento a partir de  $1540^\circ C$ , para as velocidades de resfriamento de 10, 8, 6, 4, 2, 1 e  $0,5^\circ C/min$ , nas temperaturas de 1200, 1150, 1010, 940 e  $870^\circ C$ .

A porcentagem em massa de  $C_3S$  decomposto foi calculada a partir da reação  $C_3S \Rightarrow CaO + C_2S$ . Como o peso molecular do  $C_3S$  é de  $228\text{ g/mol}$ , o do  $CaO$  é de  $56\text{ g/mol}$  e o do  $C_2S$  é de  $172\text{ g/mol}$ , verifica-se que o  $CaO$ , que pode ser liberado da decomposição da alita, representa  $24,6\%$  da massa total. Desta forma, cada  $1\%$  em peso de  $CaO$  liberado, corresponde a  $4,065\%$  em peso de  $C_3S$  decomposto.

A Figura 2 mostra o percentual em massa de alita decomposta durante o resfriamento de uma amostra pura, de composição  $3CaO.SiO_2$ , a partir de  $1540^\circ C$ , em função da velocidade de resfriamento. As Figuras 1 e 2 revelam que praticamente toda a alita está decomposta já a  $870^\circ C$ , para uma velocidade de resfriamento de  $0,5^\circ C/min$ , enquanto, à mesma temperatura, menos de  $20\%$  em peso da alita se decompõem, para uma velocidade de resfriamento de  $10^\circ C/min$ . Abaixo de  $870^\circ C$ , embora a dissociação da alita possa continuar, a sua cinética é retardada, posto que há pouca energia térmica disponível.

As curvas de percentual em peso de alita decomposta mostram tempos de início de decomposição muito menores que o tradicionalmente descrito na literatura<sup>[1]</sup>. Mohan e Glasser<sup>[7]</sup>, em curvas TTT, apresentam  $10\%$  de decomposição de  $C_3S$  após 4 horas de tratamento a  $1000^\circ C$ , enquanto as curvas obtidas neste trabalho, com velocidade de resfriamento de  $10^\circ C/min$ , apresentam amostras com os mesmos  $10\%$  de decomposição em um tempo de apenas 54 minutos, que é o tempo gasto para a amostra ser resfriada de  $1540^\circ C$  a  $1000^\circ C$  naquela velocidade. Velocidades mais lentas de resfriamento implicam percentuais de decomposição ainda maiores, chegando a

$60\%$  de decomposição a  $1000^\circ C$ , para o resfriamento de  $2^\circ C/min$ , correspondentes a aproximadamente 4 horas de reação.

Uma hipótese para esse comportamento é que curvas TTT são determinadas através de tratamentos isotérmicos, onde as amostras são, a partir da temperatura ambiente, aquecidas até a tempe-

ratura de tratamento isotérmico. Isso resulta em pequena energia do sistema para a ativação da nucleação dos primeiros grãos de  $CaO$  e  $C_2S$  na superfície dos cristais de  $C_3S$ . A Figura 3 mostra uma micrografia de uma amostra de clínquer, com  $C_2S$  nucleando na superfície dos cristais de  $C_3S$ .

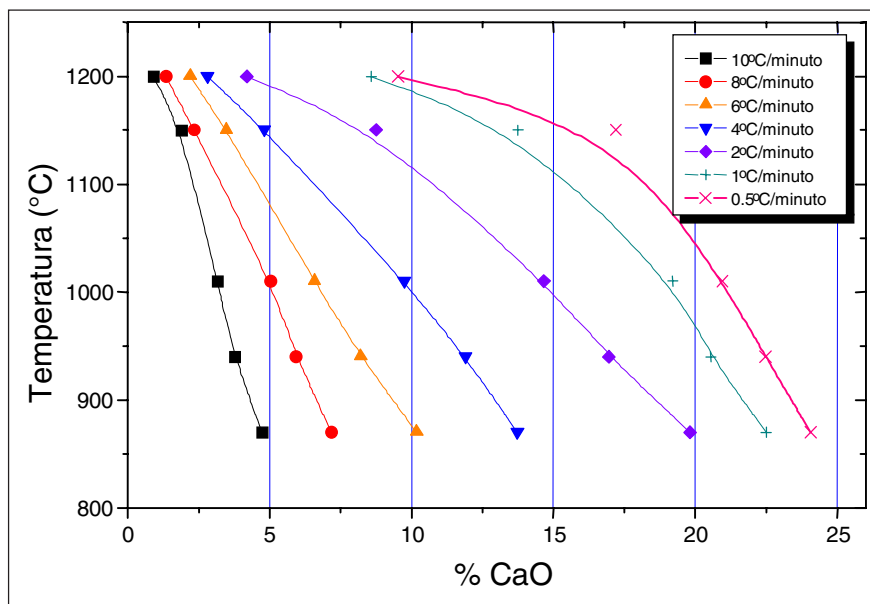


Figura 1 - Percentual, em peso, da amostra de cal livre, resultante da decomposição de amostras de alita pura,  $C_3S$ , no resfriamento a partir de  $1540^\circ C$ , em função da velocidade de resfriamento.

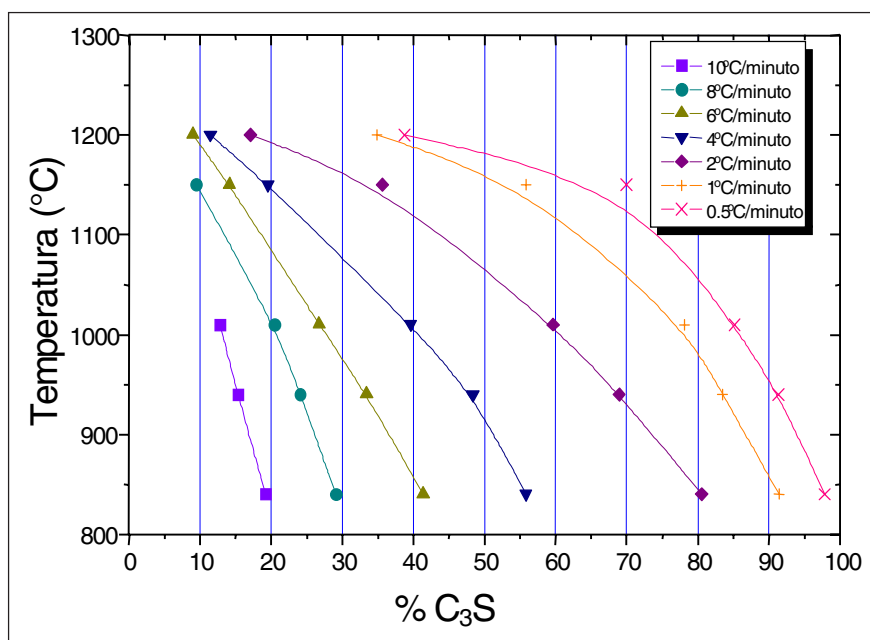


Figura 2 - Percentual em peso de alita decomposta durante o resfriamento de amostras puras, de composição  $3CaO.SiO_2$ , a partir de  $1540^\circ C$ , em função da velocidade de resfriamento.

Já nas curvas de resfriamento contínuo, as amostras vêm de temperaturas muito superiores às de tratamento isotérmico, de modo que as altas energias do sistema favorecem a cinética de nucleação. Assim, no processo industrial, quando o clínquer é resfriado a partir de altas temperaturas, deve-se esperar uma estabilidade da alita menor que a aceita até o momento.

## 4. Conclusões

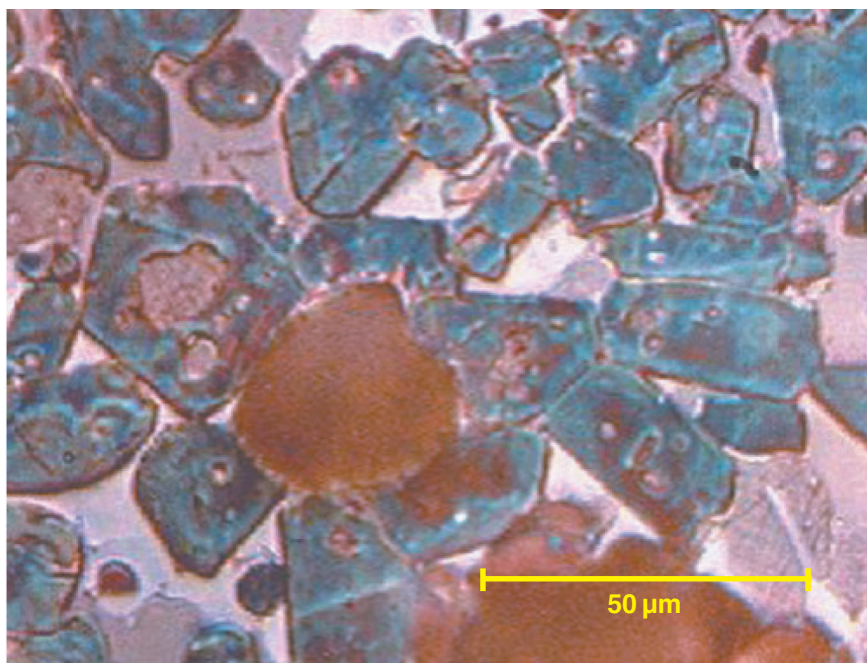
Praticamente toda a alita está decomposta já a 870°C, para uma velocidade de resfriamento de 0,5°C/min, enquanto, à mesma temperatura, menos de 20% em peso da alita se decompõem, para uma velocidade de resfriamento de 10°C/min.

O diagrama de resfriamento contínuo do  $C_3S$  puro apresenta uma velocidade de decomposição mais elevada do que a tradicionalmente aceita na literatura.

O  $C_3S$ , no processo industrial, no qual ele é resfriado continuamente após a clinquerização, é mais instável do que o registrado na literatura. Em resfriamento contínuo, são observados 60% de decomposição da alita a 1000°C em 4 horas, ou seja, com uma velocidade de resfriamento de 2°C/min, contra apenas 10% a 1000°C após 4h, conforme curvas TTT presentes na literatura.

## 5. Referências bibliográficas

1. TAYLOR, H.F.W. *Cement Chemistry*. 2ª ed. London: Academic Press, 1992.
2. LEA, F. M. *The Chemistry of Cement and Concrete*. 3ª ed. New York: Chemical Publishing Co., 1970.



**Figura 3** - Fotomicrografia de amostra de clínquer, resfriada com velocidade de 6°C/minuto, mostrando os cristais azulados de alita, com núcleos de belita, na cor marrom. 600X.

3. GOTHENBURG, S. Phase quantification and microstructure of a clinker series with lime saturation factors in the range of 100, *10th International congress on the chemistry of cement*, June 2-6, 1997, p.287-294, 1997.
4. GOTHENBURG, S. Phase quantification and microstructure of a clinker series with lime saturation factors in the Range of 100, *10th International congress on the chemistry of cement*, June 2-6, p.569-580, 1997.
5. ALTUN, A. Influence of heating rate on the burning of cement clinker. *Cement and Concrete Research*, v. 29, Issue 4, p. 599-602, April 1999.
6. HONG, H., FU, Z., MIN, X. Effect of cooling performance on the mineralogical character of Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*, v. 31, Issue 2, p. 287-290, February 2001.
7. ANTÓN, N., GAMBOA, R., AMIGÓ, V., TORRALBA, J. M. Liquid phase sintering of CMCs based on clinker Portland, *Journal of the European Ceramic Society*, v.20, Issue 12, p. 2215-2224, November 2000.
8. ODLER, I. AND DÖRR, H. *Am. Ceram. Soc. Bull.* v. 56, n. 1086, 1977.
9. ABCP: *Análise química do cimento Portland - determinação de óxido de cálcio livre*. Método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 1994.
10. MOHAN, K., GLASSER, F.P. The thermal decomposition of  $Ca_3SiO_5$  at temperature below 1250°C. Part 1: Pure  $C_3S$  and the influence of excess CaO or  $Ca_2SiO_4$ . *Cem.Conc.Res.* v. 7, n. 3, p. 1-8, 1977.

**Artigo recebido em 18/05/2003 e  
aprovado em 30/07/2003.**

**Em janeiro a REM completou 67 anos.**

**Venha comemorar conosco mais uma marca dessa que  
é a mais antiga revista técnica do setor minero-  
metalúrgico da América do Sul.**

**Anuncie, publique e assine a REM.**