

## **“ESTUDO DA SÍNTESE DAS FASES MAJORITARIAS DO CLÍNQUER OBTIDAS ATRAVÉS DE VIAS QUÍMICAS”**

F. M. VIANA; D. GOUVÊA, R. G. PILEGGI  
ufmviana@usp.br  
AV. PROF. MELLO MORAES, 2463  
CEP 05508-900 – CIDADE UNIVERSTITÁRIA – SÃO PAULO – SP  
DEPTO. ENG. METALÚRGICA E DE MATERIAIS – EPUSP

### **RESUMO**

*As fases silicato tricálcico ( $C_3S$ ), silicato dicálcico ( $C_2S$ ), aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) e aluminato ferrítico tetracálcico ( $C_4AF$ ) foram sintetizadas quimicamente e analisadas por DRX, MEV e FTIR. Foram também analisadas as evoluções do potencial Zeta destas fases nos instantes iniciais de hidratação. Os resultados demonstram que as fases mais reativas atingem estabilidade em tempos menores que 60 minutos e evidenciam as reações de dissolução e precipitação distintas para cada fase estudada. Palavras-Chave: clínquer, fases, síntese química.*

### **1. INTRODUÇÃO**

Os cimentos são os principais agentes aglomerantes empregados na preparação de concretos, argamassas e outras aplicações complexas. A sua evolução tecnológica tem acompanhado de perto as necessidades das sociedades, com amplos campos de pesquisa e desenvolvimento, que constantemente apresentam novas perspectivas e descobertas.

Num breve resumo histórico<sup>(1)</sup>, a palavra cimento vem do latim *Caementu*, nome de uma espécie de pedra natural encontrada em rochedos na antiga Roma. O uso de outros aglomerantes foi datado por volta de 4.500 anos atrás, por exemplo, da utilização de compósitos de gesso calcinado nas pirâmides egípcias e de solos vulcânicos presentes em obras como o Panteão e o Coliseu.

No final do século XIX, compuseram-se as primeiras patentes do cimento artificial conhecido, cujo produto obtido, pela queima de pedras calcárias e argila, resultava numa mistura fina que após seca, não se dissolvia em água e apresentava resistência comparável às pedras empregadas na construção da época. Estas características, principalmente, a cor e as propriedades mecânicas semelhantes às rochas presentes também na ilha britânica Portland, serviram para origem do nome deste novo cimento.

Atualmente, o cimento Portland e suas variações são constituídos de um conjunto de materiais residuais da queima (“clínquer”), frações de gipsita e cargas diversas, cujas reatividades físico-químicas, servem de referência para as classificações empregadas em sua aplicabilidade e comercialização.

No aspecto industrial, a produção do clínquer é complexa e crucial para a formação do custo do cimento. O valor agregado ao processo será desenvolvido mediante a qualidade dos minérios componentes e da eficiência do sistema de queima.

O clínquer é analisado pela composição de suas fases constituintes, sendo que as majoritárias, isto é, silicato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  –  $\text{C}_3\text{S}$  – “Alita”), silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  –  $\text{C}_2\text{S}$  – “Belita”), aluminato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  –  $\text{C}_3\text{A}$ ) e aluminato tetracálcico ferrítico ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  –  $\text{C}_4\text{AF}$ ) são comumente testadas quanto ao comportamento de hidratação do cimento em circunstâncias experimentais. Estas fases apresentam morfologias idênticas, mas quimicamente, bem mais simples daquelas presentes em clínqueres técnicos.

A síntese química destas fases é um recurso viável e interessante, haja vista, que é possível obter elevada pureza composicional e controle na homogeneidade e na distribuição das fases.

## 2. REVISÃO TEÓRICA

### 2.1. Clínquer

#### 2.1.1. Silicato Tricálcico

O diagrama da Figura 1 mostra a possibilidade de formação de  $\text{C}_3\text{S}$  em temperaturas entre 1250-2150°C. Tipicamente, formar-se-á, em temperaturas acima de 1250°C, pela combinação de  $\text{C}_2\text{S}$  e de  $\text{CaO}$ .

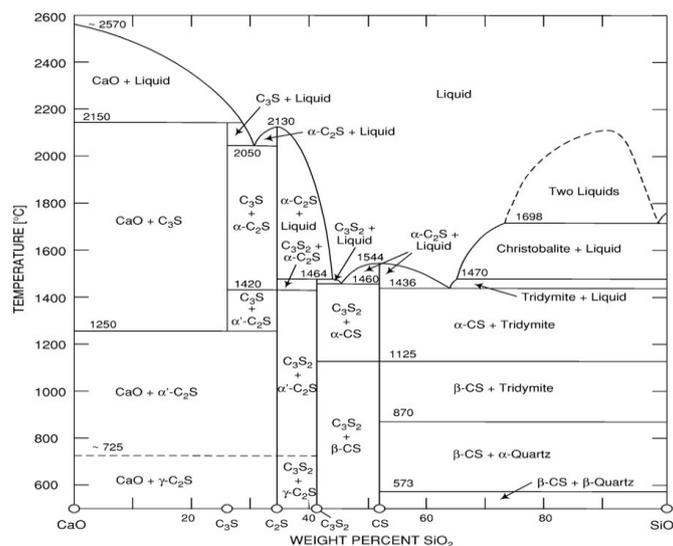
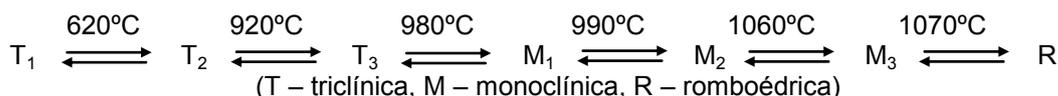


Figura 1 – Diagrama de Fases do sistema  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  (2).

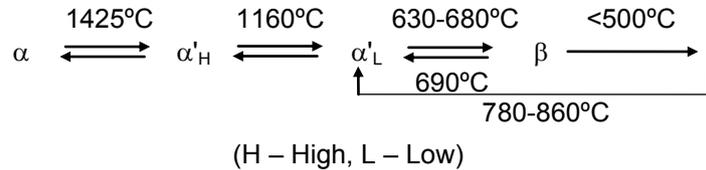
Num sistema puro, o  $\text{C}_3\text{S}$  apresenta-se numa estrutura meta-estável triclínica e elevando-se a temperatura, apresenta outros polimorfismos, primeiro o monoclínico e posteriormente, uma mais estável, o romboédrico. As transições inicialmente seguem assim:



A determinação exata das temperaturas de transição é difícil, mas com métodos como difração de raios X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), pode-se estimar estas transições.

### 2.1.2. Silicato Dicálcico

O  $C_2S$  pode ter diferentes transições até  $2130^\circ\text{C}$  (ponto de fusão), geralmente estáveis. A morfologia predominante encontrada em clínqueres industriais é  $\beta\text{-}C_2S$ . Durante a sinterização ocorre transição entre  $\alpha$  ou  $\alpha'$ , mas estes polimorfismos de alta temperatura transformam na fase  $\beta$  durante o resfriamento e não estão presentes no produto final. Uma transição indesejada é  $\beta\text{-}C_2S$  em  $\gamma\text{-}C_2S$ , que é bastante hidrofóbico e de baixa densidade.



### 2.1.3. Aluminato Tricálcico

No diagrama abaixo, o  $C_3A$  apresenta uma fusão incongruente a  $1542^\circ\text{C}$ , sendo a cúbica sua morfologia predominante, mas podendo ser encontrada na forma romboédrica na presença de íons  $\text{Na}^+$  pela alteração no reticulado cristalino. Em clínqueres técnicos, pela presença de impurezas, é comum haver a presença conjunta destas morfologias.

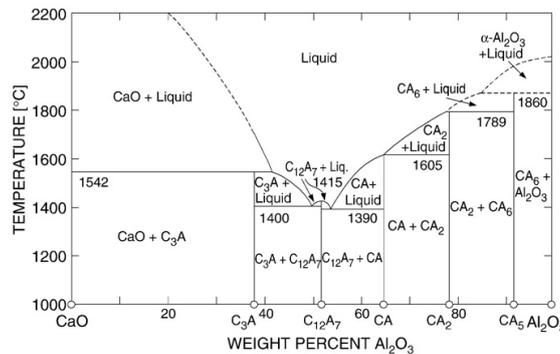


Figura 2 – Diagrama de Fases do sistema  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 2.1.4. Aluminato Tetracálcico Ferrítico

No diagrama ternário  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>(6)</sup> podemos encontrar diversos polimorfismos, sendo aquele que nos interessa será representado na rede pela substituição entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , com uma razão entre eles menor que 0,5.

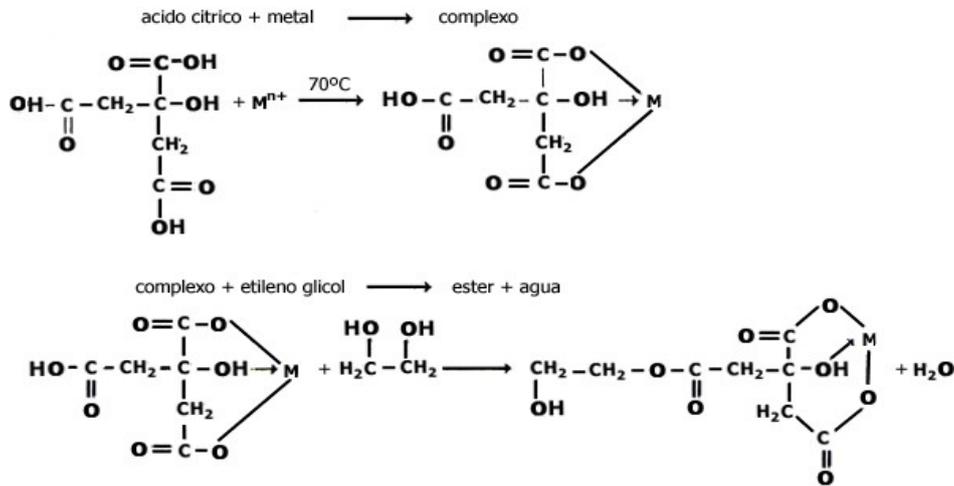
## 2.2. Sínteses Químicas

### 2.2.1. Pechini<sup>(3)</sup>

Neste método há a formação de um quelato de cátions, dissolvidos na forma de sais numa solução aquosa, através da reação com um ácido hidróxi-carboxílico. Diversos sais de cátions podem ser utilizados tais como cloretos, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos e nitratos. A solução do sal no ácido é misturada com um álcool poli-hidroxilado (usualmente etilenoglicol), sob aquecimento (de  $70^\circ\text{C}$  a  $110^\circ\text{C}$ ), até solubilizar todos os componentes.

Durante o aquecimento moderado, entre  $120^\circ\text{C}$  e  $250^\circ\text{C}$ , o álcool “esterifica” as moléculas complexadas e as não-complexadas do ácido carboxílico, gerando vapor d’água e alguns outros voláteis, que são removidos por evaporação. Já que tanto o ácido como o álcool são poli-funcionais, ocorre a formação de uma resina polimérica (poliéster) com os cátions quelados distribuídos atômicamente ao longo da estrutura molecular da resina. Esta pode, então, ter as suas ligações cruzadas ou não, dependendo da estequiometria das frações dos reagentes.

A grande vantagem deste procedimento é permitir a distribuição atômica dos cátions por toda a estrutura do polímero garantindo grande homogeneidade numa etapa posterior para obtenção de material particulado. A viscosidade associada à resina contribui para evitar a segregação dos componentes. Um esquema geral da reação é apresentado na figura abaixo.



**Figura 3 – Esquema das reações químicas do processo Pechini.**

O tratamento térmico da resina em ar atmosférico (ou outros gases) provoca o colapso do polímero e a carbonização por volta de  $400^{\circ}\text{C}$ . O produto desta queima é oxidado até formar cristaltos dos óxidos complexados que dependendo das temperaturas empregadas (de  $500^{\circ}\text{C}$  a  $1000^{\circ}\text{C}$ ), ainda podem restar alguns carbonatos e/ou complexos orgânicos mais estáveis. De modo geral, o processo é um pouco mais específico, mas permite a obtenção de pós com elevada área específica, tamanho de partícula reduzido, boa homogeneidade química e distribuição de fases controladas.

Esta rota de síntese será utilizada para a preparação dos óxidos necessários para a formação das fases majoritárias do clínquer. Também, será empregada outra rota de síntese derivada do método de Stöber<sup>(4)</sup>, para as obtenções de silicatos de cálcio. Os usuais reagentes adotados para Pechini e Stöber são ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), etileno glicol ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ), TEOS (tetra-etil ortossilicato,  $\text{C}_3\text{H}_20\text{O}_4\text{Si}$ ) e nitratos (de alumínio, férrico e de cálcio).

### 2.2.2. Stöber

O método de Stöber inicialmente foi empregado para complexar partículas de silício e controlar sua morfologia e distribuição. As experiências foram baseadas no fato que as partículas de silício podem ser produzidas pela reação química de tetra-ésteres do ácido de silício com determinadas soluções.

Em 1956, Kolbe descreveu a formação de partículas de silício, reagindo o TEOS na solução alcoólica com água na presença de determinadas bases. Em uma tentativa de duplicar estes óxidos, muitas das experiências resultaram na formação de sol-gel e somente em alguns casos, conseguiram-se partículas em forma elipsoidal e com tamanhos próximos de  $0,08\mu\text{m}$ .

Após um estudo sistemático dos parâmetros da reação e de mudanças drásticas das circunstâncias experimentais, suspensões monodispersas de esferas de silício com tamanhos

menores que 2 $\mu$ m foram obtidas em poucas horas e a reação ocorria sem reagentes extremamente puros.

Neste trabalho, será empregada uma variação deste método, apenas para a obtenção do óxido de silício, resinas estequiométricas de silicatos de cálcio e suas diferentes composições no clínquer. O procedimento experimental é semelhante ao método Pechini, mas, primeiramente, é feita uma solubilização do TEOS em etanol, depois são dissolvidos os sais e o ácido cítrico no etilenoglicol e por fim misturadas as duas soluções para o processo de esterificação. As resinas tendem a formar sol-gel quando resfriadas a temperatura ambiente.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Reagentes Químicos

Os reagentes químicos utilizados estão descritos a seguir e estão relacionados aos custos unitários, cotados em dólares.

**Tabela 1: Relação dos Reagentes Químicos utilizados.**

Reagente	Unidade	Custo Unitário (US\$)
Álcool Etilico PA	L	2,75
Ácido Cítrico PA	Kg	6,67
Etilenoglicol PA	L	7,00
Nitrato de Alumínio PA	Kg	36,67
Nitrato Férrico PA	Kg	40,83
Nitrato de Cálcio PA	Kg	15,83
Tetra-etil Ortosilicato PA	L	50,00

Nos processos de preparação das amostras, com o objetivo de caracterização e comparação, foram utilizados também dentre outros itens, água bidestilada e deionizada, alguns sais, soluções padrões de condutividade e de pH, gases inertes, óxidos básicos e cimentos comerciais.

#### 3.2. Técnicas de Caracterização

Utilizou-se um difratômetro de raios X da marca Panalytical, modelo X'Pert Pro, com detector X'Celerator (LCT – Laboratório de Caracterização Tecnológica, PMI da EPUSP). A faixa de varredura de 2 $\theta$  foi entre 4° e 70°, com passo angular de 0,02 segundos, com 30rpm de rotação da amostra, sendo empregado um tubo de Cu, 40 kV, 40ma e fenda divergente de 1/2 grau.

As análises foram feitas no microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 (LME – Laboratório de Microscopia Eletrônica, PMT da EPUSP). As amostras receberam recobrimento em ouro e foram feitos aumentos de 25.000X e 50.000X, além das leituras de Varredura de Energia Dispersiva (EDS).

Os resultados de infravermelho foram feitos no equipamento Nicolet, modelo Nexus 6700 (LPC – Laboratório de Processos Cerâmicos, PMT da EPUSP). Tanto as amostras padrões como as hidratadas foram analisadas por reflectância.

Os tempos iniciais de hidratação das fases do clínquer foram analisados pelo equipamento Matec, modelo ESA 9800, (LPC – Laboratório de Processos Cerâmicos, PMT da EPUSP). Foram monitorados os ensaios apenas de tempo, considerando-se as alterações de mobilidade e condutividade dos sistemas.

As amostras foram submetidas ao analisador de área específica da Micromeritics, modelo Gemini III 2375, através do método desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller<sup>(5,6)</sup> (BET), no LPC – Laboratório de Processos Cerâmicos, PMT da EPUSP.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de pirólise para obtenção dos óxidos foi realizada em duas etapas. Na primeira, fez-se a queima das resinas a 500°C durante 10 horas de patamar. Nos procedimentos seguintes, cada formulação foi novamente aquecida para formação das fases desejadas, baseando-se nos diagramas específicos.

Nas amostras sintetizadas e após o tratamento térmico, não foi possível estabilizar, por completo, a formação da estrutura monoclinica da fase  $C_3S$ , ainda havendo residuais de outras fases cristalinas. Nas Figura 4 e Figura 5 estão os resultados de DRX e MEV (EDS – Tabela 2) das amostras tratadas em três diferentes temperaturas (1000°C – 1A, 1200°C – 2A e 1400°C – 3A).

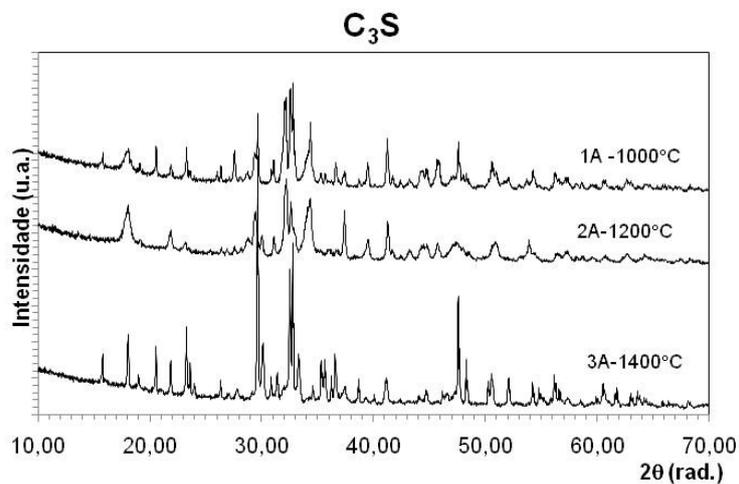


Figura 4 – DRX da amostra  $C_3S$  parcialmente estabilizada.

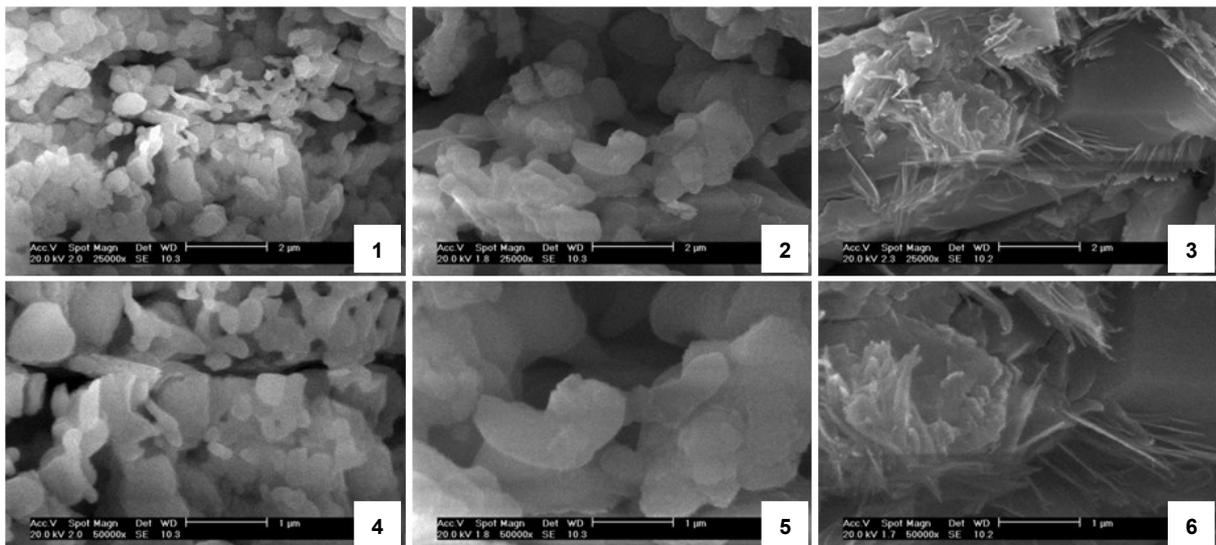
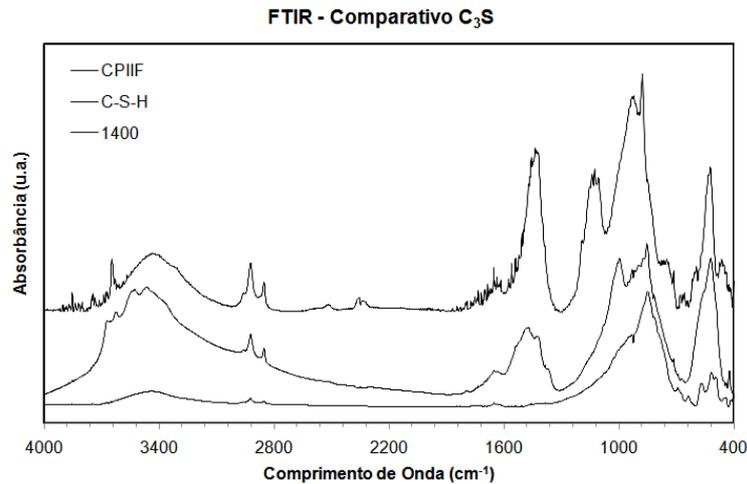


Figura 5 – MEV das amostras de  $C_3S$  tratadas às temperaturas de 1000°C (1,4), 1200°C (2,5) e 1400°C (3,6).

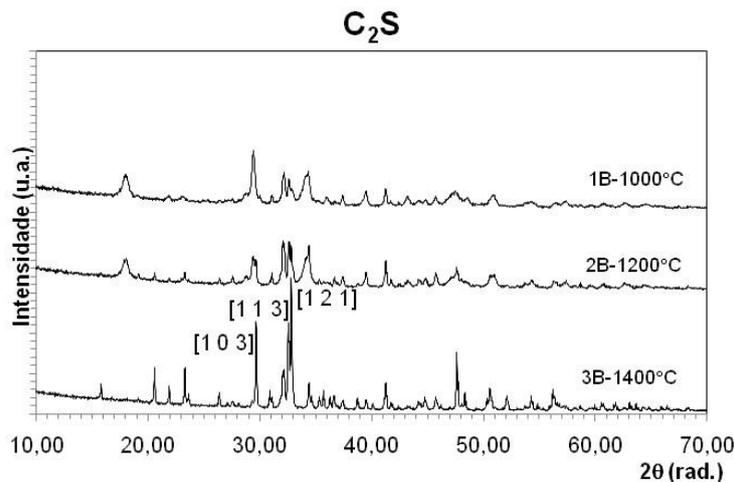
**Tabela 2 – Valores de %peso e %atômica de C<sub>3</sub>S obtidos por EDS.**

Elemento	1000°C		1200°C		1400°C	
	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>		Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>		Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	
	%Peso	%Atômica	%Peso	%Atômica	%Peso	%Atômica
O	29,94	51,31	22,90	40,57	-	-
Si	2,61	2,55	16,26	16,41	-	-
Ca	67,46	46,15	60,84	43,02	-	-

Os resultados comparados, em conjunto, com os da Figura 6, mostram uma aproximação das características superficiais de um cimento CIIIF aos das amostras obtidas à 1400°C e na forma hidratada. Os valores da evolução do potencial Zeta não serão demonstrados em razão da não homogeneidade da fase preparada.

**Figura 6 – FTIR comparativo das amostras C<sub>3</sub>S tratada a 1400°C e hidratada.**

As Figura 7 e Figura 8 são os resultados de DRX e MEV (EDS – Tabela 3) das amostras de C<sub>2</sub>S feitas em três faixas de temperatura (1000°C – 1B, 1200°C – 2B e 1400°C – 3B). A transição de fase entre β e γ ocorreu numa das amostras e foi previamente descartada. Na caracterização, obteve-se a fase β condizente em outras literaturas<sup>(6,7)</sup>.

**Figura 7 – DRX da amostra C<sub>2</sub>S estabilizada.**

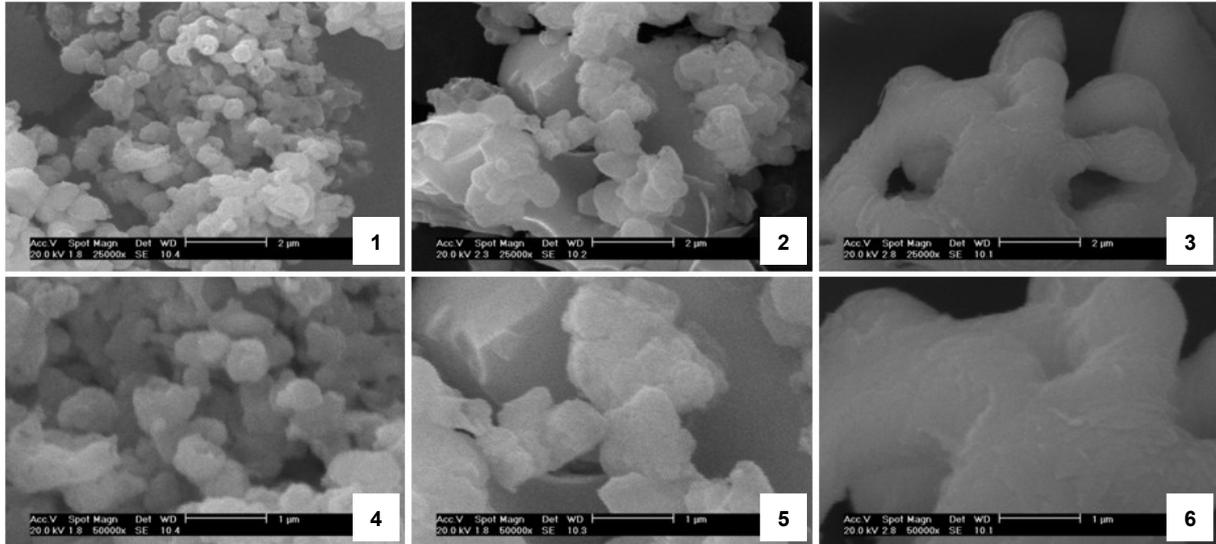


Figura 8 – MEV das amostras de  $C_2S$  tratadas às temperaturas de 1000°C (1,4), 1200°C (2,5) e 1400°C (3,6).

Tabela 3 – Valores de %peso e %atômica de  $C_2S$  obtidos por EDS.

Elemento	1000°C		1200°C		1400°C	
	$Ca_2SiO_4$		$Ca_2SiO_4$		$Ca_2SiO_4$	
	%Peso	%Atômica	%Peso	%Atômica	%Peso	%Atômica
O	34,65	56,38	27,47	47,63	14,87	28,86
Si	4,27	3,96	7,30	7,22	15,71	17,37
Ca	61,08	39,67	65,23	45,16	69,42	53,77

A comparação na Figura 9 observa-se que a amostra obtida também possui uma superfície bem semelhante ao CPIIF. Agora fazendo uso do potencial Zeta e avaliando-se a evolução da mobilidade e condutividade em função do tempo e do pH, como na Figura 10, temos na em A uma demonstração que a fase beta possui uma hidratação inicial, que lentamente estabiliza-se em torno de 80 minutos, enquanto que a fase gama, ela não demonstra desenvolvimento nos tempos iniciais de hidratação.

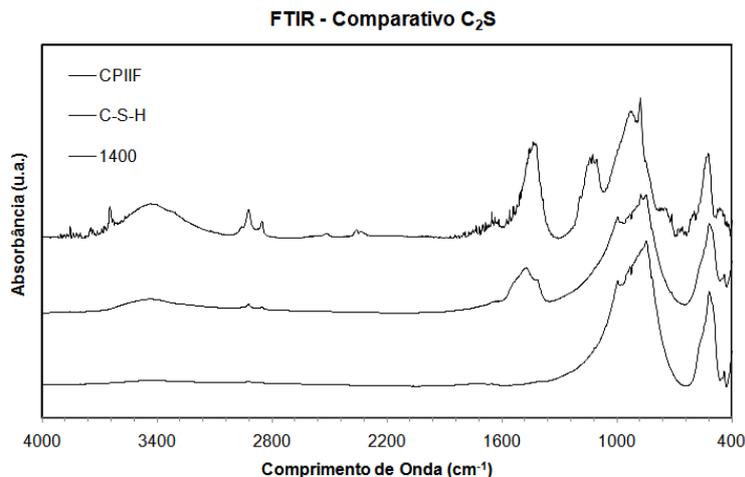


Figura 9 – FTIR comparativo das amostras  $C_2S$  tratada a 1400°C e hidratada.

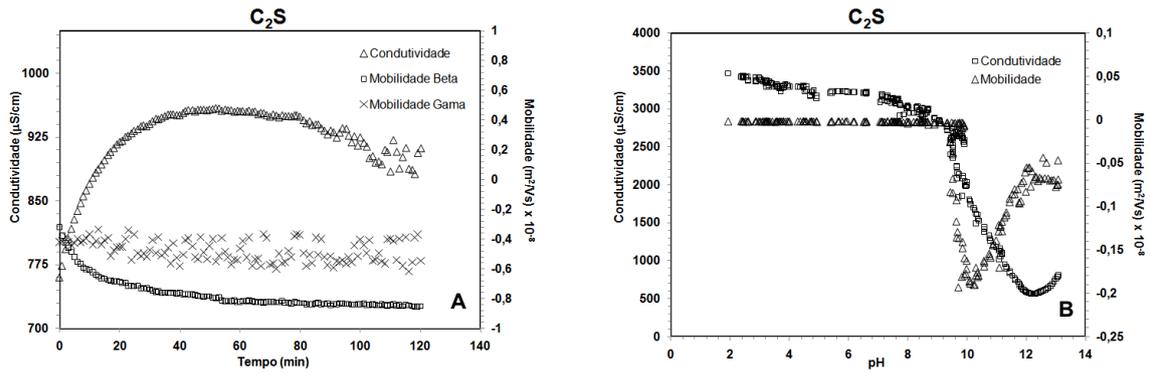


Figura 10 – Evolução da Mobilidade e da Condutividade em função do tempo e do pH.

As Figura 11 e Figura 12 são os resultados de DRX e de MEV (EDS – Tabela 4) das amostras de  $C_3A$  feitas em duas faixas de temperatura ( $1000^\circ C$  – 1C e  $1200^\circ C$  – 2C). A morfologia obtida foi a cúbica como visualizado na Figura 11, que podemos notar que já se encontra praticamente formada à  $1000^\circ C$ .

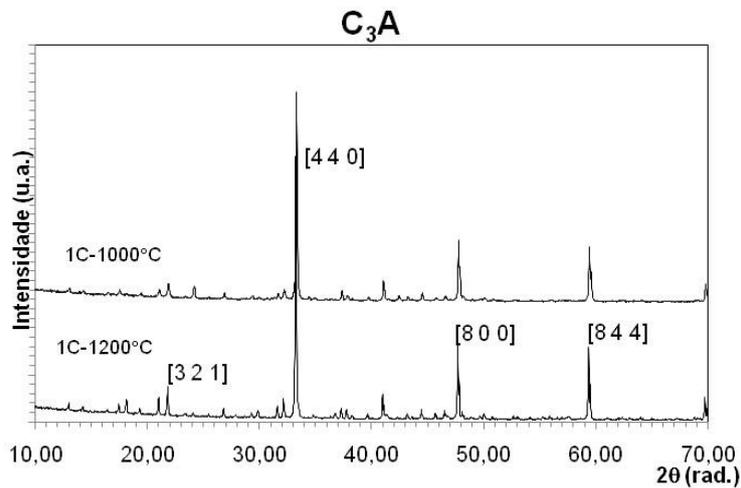


Figura 11 – DRX da amostra  $C_3A$  estabilizada.

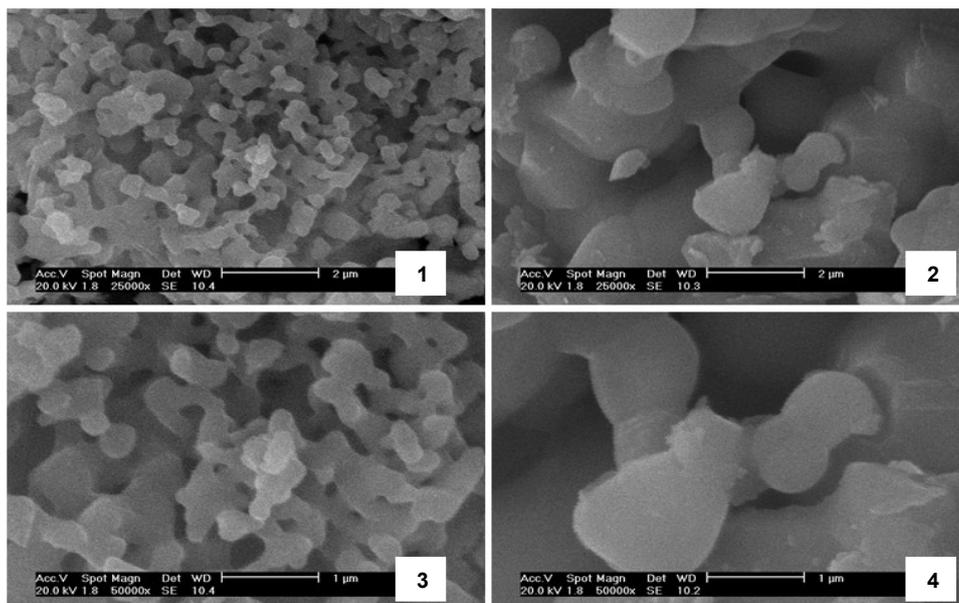
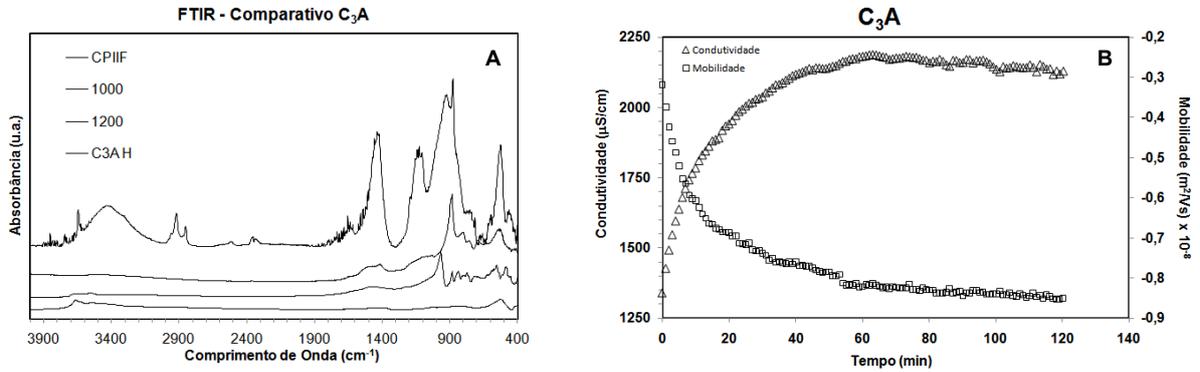


Figura 12 – MEV das amostras de  $C_3A$  tratadas às temperaturas de  $1000^\circ C$  (1,3) e  $1200^\circ C$  (2,4).

**Tabela 4 – Valores de %peso e %atômica de C<sub>3</sub>A obtidos por EDS.**

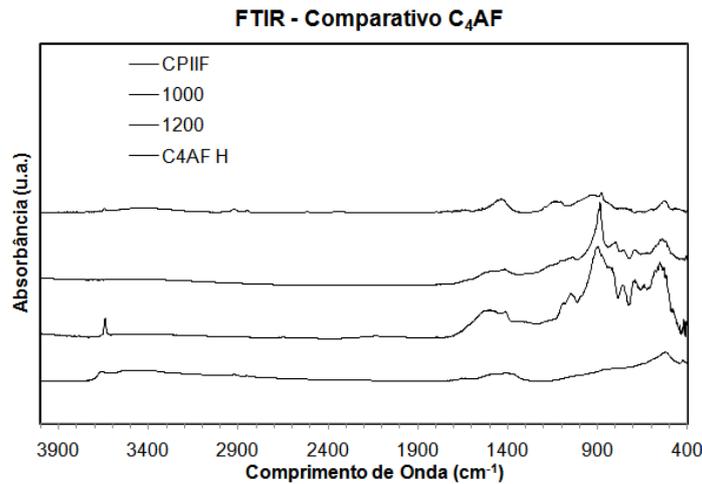
Elemento	1000°C		1200°C	
	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	
	%Peso	%Atômica	%Peso	%Atômica
O	20,27	35,54	10,07	20,34
Al	25,47	26,48	18,37	21,99
Ca	54,26	37,98	71,56	57,67

As amostras comparadas ao CPIIF (A) e a evolução do potencial Zeta (B) são observadas na Figura 13.



**Figura 13 – FTIR comparativo das amostras C<sub>3</sub>A e evolução da Mobilidade e da Condutividade.**

A comparação com o CPIIF está na Figura 14, mas não foram mostrados os valores de evolução do potencial Zeta.



**Figura 14 – FTIR comparativo das amostras C<sub>4</sub>AF.**

Os resultados de DRX e MEV (EDS – Tabela 5) estão nas Figura 15 e Figura 16. Também na preparação das amostras de C<sub>4</sub>AF, pode-se verificar que é possível obter a fase já em 1000°C.

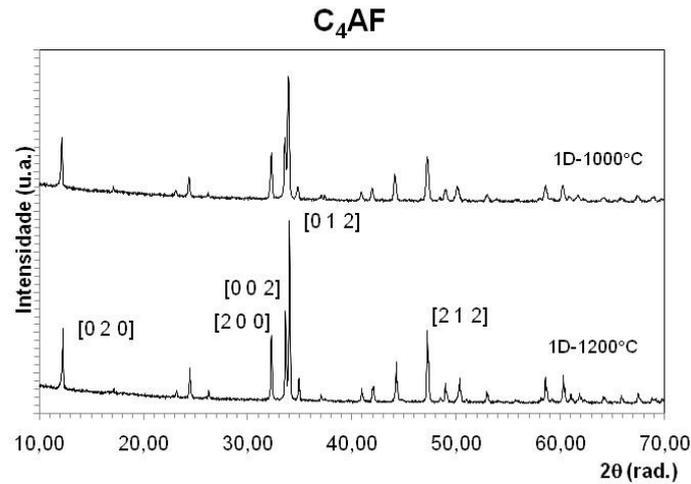


Figura 15 – DRX da amostra  $C_4AF$  estabilizada.

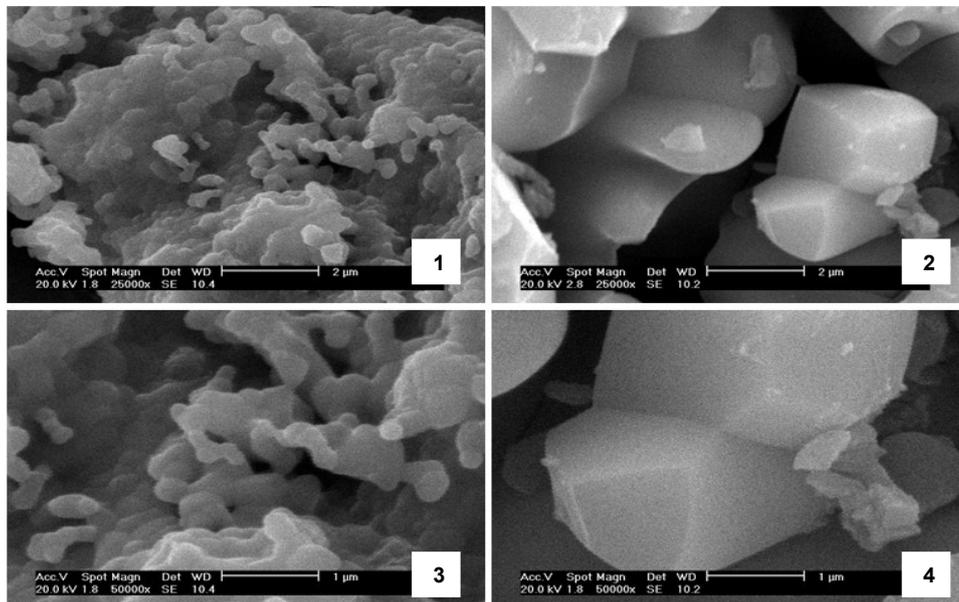


Figura 16 – MEV das amostras de  $C_4AF$  tratadas às temperaturas de 1000°C (1,3) e 1200°C (2,4).

Tabela 5 – Valores de %peso e %atômica de  $C_4AF$  obtidos por EDS.

Elemento	1000°C		1200°C	
	%Peso	%Atômica	%Peso	%Atômica
O	11,07	24,68	15,06	31,35
Al	10,60	14,01	12,97	16,01
Ca	44,91	39,97	41,49	34,47
Fe	33,42	21,35	30,48	18,17

## 5. CONCLUSÕES

Dos resultados previamente apresentados, pode-se observar que através da síntese química é possível obter fases puras do clínquer. A reprodutibilidade, a homogeneidade e o controle das transições das fases são características favoráveis neste processo.

Estes produtos são uma fonte segura para o estudo da evolução dos tempos iniciais de hidratação, sendo que uma investigação mais acurada pode ser feita, levando-se em consideração as diferenças existentes das fases técnicas obtidas no cimento padrão.

No tangente aos resultados observados de dissolução e de precipitação, para os testes feitos de mobilidade versus tempo, nota-se rápida evolução da fase  $C_3A$ , com precipitação acentuada após o tempo de 60 minutos. Já as fases  $C_2S$  e  $C_4AF$  evoluem mais lentamente e percebe-se, visualmente, por exemplo, algo parecido com dissolução na amostra  $C_4AF$ , no caso, a formação de um produto gelificado.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos são para o Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pelo apoio financeiro fornecido durante o período de pesquisa.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) (ABCP) – Associação Brasileira de Cimento Portland, Disponível em: <http://www.abcp.org.br/conteudo/?p=88>. Acesso em: 19 de março de 2010.
- (2) TAYLOR, H. F. W.; *Cement Chemistry – Academic Press London*, pp. 33–34 (1990).
- (3) PECHINI, M., ADAMS, N.; *Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method using the same from a Capacitor. U. S. Patent. No 3330697*, 1967.
- (4) STÖBER, W., et al; *Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. J. Colloid and Interface Science*, 26, pp. 62 – 69, 1968.
- (5) WEBB, P. A.; ORR, C. *Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instrument Corporation – USA*. 1997, p.193-217.
- (6) ALLEN, T.; *Particle Size Measurement Vol 2: Surface Area and Pore Size Determination. 5th Edition. Cambridge (UK), Chapman & Hall Ltd.* 1997.
- (7) WESSELSKY, A.; JENSEN, O. M.; *Synthesis of pure Portland cement phases. Cement and Concrete Research* 39, pp. 973–980 (2009).

### **“STUDY OF THE SYNTHESIS CLINKER’S PHASES DUE BY METHODS CHEMISTRY”**

#### **ABSTRACT**

*Tricalcium silicate ( $C_3S$ ), dicalcium silicate ( $C_2S$ ), tricalcium aluminate ( $C_3A$ ) and ferritic tetracalcium aluminate ( $C_4AF$ ) were going to chemically synthesized and analyzed by XRD, SEM, FTIR and Zeta potential, during the earlier stages of hydration. The results show that the more reactive ones achieve stability into 60 min and show the reactions of dissolution and precipitation for each distinct phase studied.*

*Key-Words: clinker, phases, chemistry synthesis*