A influência do P_2O_5 na evolução das fases do clínquer de cimento Portland: Uma abordagem termodinâmica

The influence of P_2O_5 on the phase evolution of Portland cement clinker: A thermodynamic approach

Jéssica Santos Rossi
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | jsrossi22@gmail.com

José da Silva Andrade Neto
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | josedasilvaandradeneto@gmail.com

Seiiti Suzuki
InterCement Brasil S.A., Brazil | São Paulo, São Paulo | seiitis@intercement.com

Wagner Viana Bielefeldt
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | wagner.viana@ufrgs.br

Ana Paula Kirchheim
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | anapaula.k@gmail.com

ABSTRACT

In this work, the presence of P_2O_5 in the chemical composition of clinker raw mix was analyzed. Two compositions (with and without the presence of phosphorus) were subjected to thermodynamic modeling by the FactSage software in order to evaluate the evolution of the phases over temperature and the differences observed from them. The results show that the formation of C_3S in the chemical composition that presents phosphorus in its composition was approximately 17.27% lower than in the composition that does not present P_2O_5 (at 700ºC in cooling). In addition, upon heating (1300ºC) a large amount of CaO was observed in the composition containing phosphorus compared to the composition that did not have it (approximately 51.9% higher). In general, the presence of phosphorus in the chemical composition of the flour considerably affected the phase assemblage in the cement kiln and the mineralogy of the clinker.

Keywords: Thermodynamic modelling; Clinker; Cement; Minor elements; FactSage.

RESUMO

Neste trabalho, a presença de P_2O_5 na composição química da farinha de clínqueres foi avaliada. Duas composições (com e sem a presença de fósforo) foram submetidas a modelagens termodinâmicas pelo software FactSage a fim de avaliar a evolução das fases ao longo da temperatura e as diferenças observadas a partir delas. Os resultados mostram que a formação de C_3S na composição química que apresenta o fósforo em sua composição foi cerca de 17,27% menor do que na composição que não apresenta P_2O_5 (a 700ºC no resfriamento). Além disso, no aquecimento (1300ºC) observou-se uma grande quantidade de CaO na composição contendo fósforo em comparação com a composição que não o tinha (em torno de 51,9% maior). De forma geral, a presença do fósforo na composição química da farinha afetou consideravelmente a formação de fases no forno e a composição mineralógica do clínquer.

Palavras-chave: Modelagem termodinâmica; Clínquer; Cimento; Elementos menores; FactSage.

1 INTRODUÇÃO

Os elementos oriundos das matérias-primas e combustíveis utilizados na fabricação do cimento Portland e que aparecem em concentrações de 0,15 a 5% em massa nos clínqueres são chamados de elementos menores [1,2]. Em vista da contribuição da fabricação de cimento para as emissões de CO_2 globais, a indústria está buscando ativamente maneiras de melhorar a eficiência da fabricação e de otimizar a composição dos cimentos para reduzir os impactos ambientais e melhorar sua reatividade [3,4]. Dentre algumas das opções que buscam reduzir este impacto ambiental, pode-se citar o coprocessamento de matérias-primas alternativas, o qual se baseia na utilização de coprodutos ou resíduos, seja como matéria-prima ou como fonte de energia para substituir recursos minerais naturais e combustíveis fósseis como carvão, petróleo e gás em processos

industriais [5]. Durante a produção do clínquer diversos elementos menores como MgO, Na_2O, TiO_2, MnO, K_2O entre outros, podem ser incorporados nas matrizes cimentícias. Estes elementos menores, assim como suas concentrações, variam e por consequência podem ocorrer oscilações de características e propriedades do processo [6]. Atenta-se principalmente à temperatura de formação da fase líquida, sua viscosidade, tensão superficial, composição química e estrutural das fases, estado cristaloquímico, microestrutura dos cristais e relação entre as fases. Muitos estudos analisaram o impacto dos elementos menores em diversos aspectos como a morfologia e proporção das fases de clínquer [7], a formação de fases menores [8], a temperatura ideal de clinquerização [9], o tempo de tratamento térmico no forno [10], a viscosidade da fase fundida [11], as transformações durante o resfriamento [12], o polimorfismo das principais fases [13] e a reatividade do clínquer [14]. No entanto ainda há uma lacuna no entendimento do impacto do P_2O_5, advindo muitas vezes de matérias primas fruto de outros processos industriais que são utilizados na produção do clínquer. Neste trabalho, o efeito da presença do P_2O_5 na composição química do clínquer foi avaliado. Modelagens termodinâmicas foram conduzidas em duas composições químicas de duas farinhas de clínqueres industriais: uma farinha de referência (sem P_2O_5) e a outra contendo 0,85% de P_2O_5.

2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A modelagem termodinâmica foi aplicada para avaliar a composição mineralógica dos clínqueres Portland com a presença ou não do P_2O_5 na farinha, simulando o tratamento térmico na produção industrial. O software FactSage versão 7.3 foi utilizado para realizar as simulações. Este software considera modelos termodinâmicos teóricos e a minimização da energia de Gibbs [15,16]. Foram utilizados bancos de dados termodinâmicos para componentes gasosos (FactPS), óxidos nas fases sólidas, líquidas e de solução (FToxid), os quais foram selecionados para quantificar as fases formadas durante a clinquerização das farinhas [15,16]. A pressão do sistema foi fixada em 1atm e a temperatura de clinquerização em 1450ºC.

Foram utilizadas duas composições de farinha de duas fábricas de cimento nacionais pertencentes à mesma empresa. As fábricas foram selecionadas com base na composição química de suas matérias-primas. Uma das fábricas, que incorpora P_2O_5 em sua composição de matéria-prima (C2), produz um clínquer com menor teor de C_3S (média de 47%). A outra fábrica foi selecionada devido à presença de íons TiO_2, flúor e cloreto em sua composição de matéria-prima (C1), além de produzir clínquer com maior teor de C_3S (média de 67%). Como dados de entrada, os óxidos de duas farinhas cruas considerando seus teores foram analisados. A Tabela 1 apresenta a composição química das duas farinhas modeladas. O teor de CO_2 na farinha foi computado com base no valor de perda ao fogo já disponibilizado, a partir da normalização de cada uma das farinhas, foi feita uma distribuição proporcional dos teores de CO_2 para cada um dos elementos que compõem as farinhas. Os dados foram processados usando o módulo de equilíbrio do software. Para simular o resfriamento, o modelo Scheil-Gulliver que determina a temperatura e as fases obtidas após a conversão máxima da fase fundida em sólidos durante o resfriamento do sistema foi utilizado. Neste trabalho, o aquecimento iniciou em 700ºC até 1450ºC, e o resfriamento foi calculado de 1450ºC até 700ºC.

Comp.	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	F^-	Cl^-	P_2O_5	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O
C1	20,89	69,63	5,24	2,61	0,27	0,14	0,02	0,00	0,50	0,50	0,10	0,10
C2	18,52	68,29	5,88	5,27	0,00	0,00	0,00	0,85	0,50	0,50	0,10	0,10

Tabela 1 - Composições utilizadas para avaliar a evolução das fases durante a clinquerização até 1450ºC seguida do resfriamento (método Scheil-Gulliver) obtido por modelagem termodinâmica.

Algumas considerações devem ser feitas em relação às limitações do software. No FactSage, o silicato tricálcico é modelado exclusivamente na estrutura romboédrica, pois é a única disponível em seu banco de dados [15]. Por outro lado, o silicato dicálcico apresenta os polimorfos: gama, alfa e alfa prime [16]. O software simula soluções sólidas de ferritas de cálcio e alumínio, incluindo $Ca_2(Al,Fe)_2O_5$ e $Ca_3(Al,Fe)_2O_6$ [16]. Nessas fases, Al e Fe são intercambiáveis e, portanto, representados como (Al,Fe).$Ca_2(Al,Fe)_2O_5$ corresponde a C_4AF, a fase típica do clínquer Portland relatada como $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$ e com a relação Al/Fe variando de acordo com a composição da farinha crua e condições de clinquerização [17]. O $Ca_3(Al,Fe)_2O_6$ no software contém o teor de aluminato tricálcico (C_3A), e o percentual complementar está associado a fases intermediárias na formação do C_4AF.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a evolução das fases dos dois clínqueres de análise durante o aquecimento de 700 a 1450ºC e o resfriamento de 1450 a 700ºC. A partir das composições químicas analisadas é possível identificar

a presença do fósforo (P_2O_5) na composição C2. Ao contrário do observado na maioria dos elementos menores, o fósforo não atua como fundente ou mineralizador. Em vez disso, aumenta a tensão superficial da fase líquida [18]. Abaixo de 1300ºC, para C1, em concordância com o observado em estudos anteriores [19,20], o C_2S α' é a fase dominante, o que indica que por volta dessa temperatura ocorre uma depleção de CaO e uma diminuição de C_2S, consequentemente marcando o início da formação de C_3S. Para C2, além do C_2S α', o CaO aparece como fase dominante. Este fenômeno pode ser explicado através da influência do P_2O_5 na composição uma vez que, em concentrações a partir de 0,6% deste contaminante, um drástico aumento na quantidade de cal livre pode ser observado [15]. Considerando que a composição de C2 apresenta 0,85% de P_2O_5, observa-se uma alta formação de CaO (38,79% a 1250ºC), enquanto C1 apresenta um valor aproximadamente 51,9% menor (18,66% CaO a 1250ºC). Na faixa de temperatura entre 1300 e 1450ºC acontece a formação de C_3S. De forma análoga ao ocorrido com o C_2S α' em C2, a presença de P_2O_5 teve consequências significativas na quantidade de alita formada. A quantidade de alita formada a 1450ºC no aquecimento para C2 foi 60,57 wt. %, enquanto para C1 foi de 70,42 wt. %, cerca de 16,26% maior. De acordo com estudos anteriores, a partir 0,6% de P_2O_5 já é possível observar a diminuição no teor de alita [15,21]. Os motivos que resultaram na redução do teor de C_3S ainda não são claros e precisam de maiores estudos que aprofundem a discussão, entretanto os resultados condizem com o observado em estudos anteriores [18, 24].

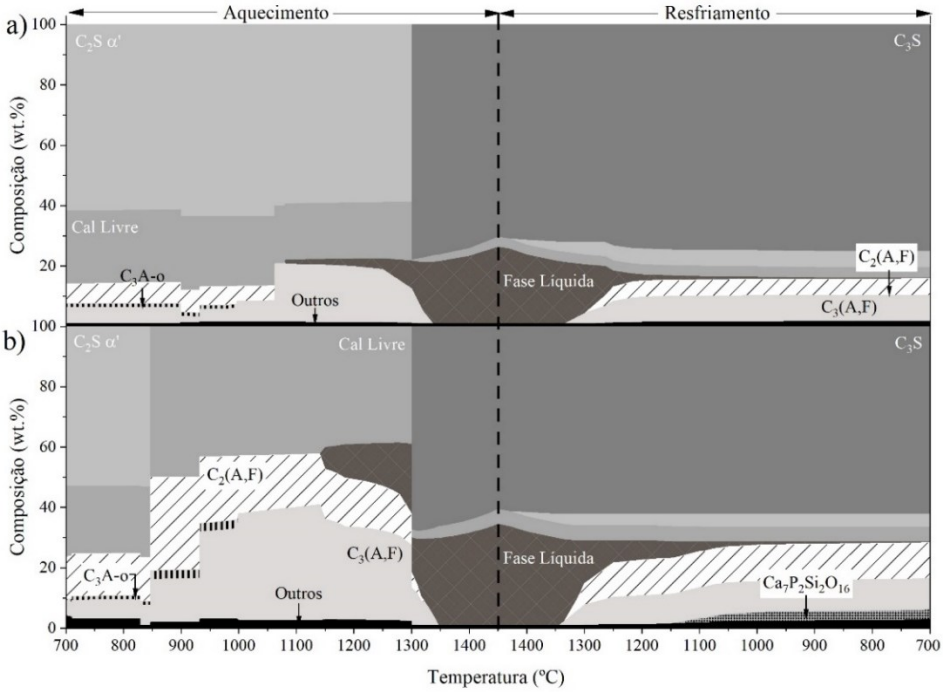

Figura 1 - Distribuição normalizada (em massa) das fases sólidas e fundida dos clínqueres analisados durante a clinquerização até 1450ºC seguida do resfriamento (método Scheil-Gulliver) obtido por modelagem termodinâmica. a) C1, b) C2.

Até 1300ºC observam-se a formação de fases como $C_2(A,F)$, $C_3(A,F)$, C_3A-o e outros, que compreendem fases minoritárias como Na_2SO_4, K_2SO_4, KCl, $CaSO_4$, $K_2Ca_2(SO_4)_3$, MgO para C1 e K_2SO_4, $CaSO_4$, $K_2Ca_2(SO_4)_3$, MgO, $Na_2Ca_3Al_{16}O_{28}$ e $Ca_4P_2O_9$ para C2. Essas fases contribuem para a formação da fase líquida, a qual, até 1300ºC se mantém baixa (9,15 wt. % para C1 e 11,29 wt. % para C2). À medida que a temperatura vai se aproximando de 1450ºC, os óxidos de alumínio de ferro de $C_2(A,F)$ e $C_3(A,F)$, assim como as demais fases minoritárias, passam a compor a fase fundida, aumentando seu valor ao longo da produção e subsequentemente reduzindo a viscosidade do sistema. Em torno de 1000ºC nota-se que o C_3A-ortorrômbico passa a compor o $C_3(A,F)$. Ao passo que a temperatura ultrapassa 1350ºC, o C_2S α' que não reagiu com CaO para formar C_3S começa a fundir e contribui para a formação de fase líquida adicional.

Durante o resfriamento o C_3S permanece estável e não é afetada pela temperatura. À medida que a temperatura diminui, a fase líquida recristaliza se transformando em C_2S α', $C_2(A,F)$ e $C_3(A,F)$. Observa-se também no resfriamento que para C2 a quantidade de $C_2(A,F)$ e $C_3(A,F)$ formados (11,31 e 9,035 wt.% a 1250ºC, respectivamente) são superiores aos teores encontrados para C1 na mesma temperatura (4,72 e 6,99 wt.%, respectivamente). Além disso, a C2 apresentou a formação de $C_7P_2Si_2O_{16}$ em torno de 1000ºC. Com relação ao CaO formado a 1250ºC, para C1 obteve-se 3,23 wt.% e para C2 5,00 wt.%. Para o clínquer Portland, uma alta concentração (acima de 5 wt.%) de CaO é indesejável, pois o excesso de CaO pode causar falta de solidez e potencialmente comprometer a qualidade do clínquer [22]. O alto teor de C_2S pode influenciar o desenvolvimento da resistências tardias, enquanto o alto teor de fases $C_2(A,F)$ e $C_3(A,F)$ pode influenciar a

pega, evolução de calor e perda de plasticidade no estado fresco [17]. Além disso, estudos anteriores concluíram que a incorporação de fósforo favorece a formação de belita ao invés da alita e estabiliza o polimorfo α-C_2S [23,24,25]. Staněk e Sulovský (2017) analisaram a influência do P_2O_5 na formação das fases do clínquer em uma faixa de 0 a 5 wt.% de fósforo. Os autores verificaram que acima de 0,75 wt.% de P_2O_5 já foi possível identificar a diminuição no conteúdo de C_3S e um aumento na quantidade de C_2S, enquanto que para a combinação de C_3A+C_4AF nenhuma modificação foi observada. Tendências similares foram encontradas nesta análise de evolução de fases para C2, uma vez que o teor de P_2O_5 presente na farinha é de 0,85 wt.%. Ao analisar níveis de P_2O_5 variando de 0,1 wt.% a 0,9 wt.%., De Noirfontaine et al. (2012) também observaram uma relação direta entre o aumento do conteúdo de P_2O_5 seguido pela redução da formação de C_3S e aumento no teor de C_2S. A 700ºC a soma de $C_2(A,F) + C_3(A,F)$ para C2 foi de 22,27 wt.%, enquanto que para C1 foi de 14,13 wt.%, resultando em um aumento de 57,60%.

4 CONCLUSÃO

Quanto às diferenças observadas na formação de fases entre as duas composições nota-se que a formação de C_3S na C2 (farinha com 0,85% de P_2O_5) é cerca de 17,27% menor do que em C1 (farinha de referência, sem P_2O_5) a 700ºC no resfriamento. No aquecimento também foram observadas diferenças para a formação de C_3S, o teor de alita formada a 1450ºC no aquecimento para C2 foi 60,57 wt. % enquanto para C1 foi de 70,42 wt. %, cerca de 16,26% maior. Ainda com relação a formação de CaO atrelado à presença de fósforo no sistema, a composição C1 apresentou um valor aproximadamente 51,9% menor no teor de CaO a 1250ºC do que a composição C2. A modelagem termodinâmica permitiu verificar a evolução das fases das duas composições. Os motivos que resultaram na redução do teor de C_3S ainda não são claros e precisam de maiores estudos que aprofundem a discussão, entretanto os resultados condizem com o observado em estudos anteriores e, além disso, a técnica ampliou a compreensão sobre a presença de fósforo na composição química das farinhas e seus efeitos na fabricação do clínquer, podendo ser aplicada a outras matérias-primas alternativas coprocessadas na indústria.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Intercement S.A. pelo fornecimento de dados para o estudo e o Laboratório de Siderurgia (LASID) e Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes (LINCE) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS pela infraestrutura e discussões.

REFERENCES

[1] BHATTY, J. I.; MILLER, F. M.; KOSMATKA, S. H. Innovations in Portland cement manufacturing. 2. ed. Skokie: Portland Cement Association, 2011
[2] BHATTY, J. I. Role of minor elements in cement manufacture and usePortland Cement Association. [s.l.] Portland Cement Association, 1995.
[3] GETTU, R. et al. Influence of supplementary cementitious materials on the sustainability parameters of cements and concretes in the Indian context. Materials and Structures, 2019.
[4] COFFETTI, D. et al. Pathways towards sustainable concrete. Cement and Concrete Research, v. 154, 1 abr. 2022.
[5] LAMAS, W. DE Q.; PALAU, J. C. F.; CAMARGO, J. R. DE. Waste materials co-processing in cement industry: Ecological efficiency of waste reuse. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 19, p. 200–207, mar. 2013.
[6] CENTURIONE, S. L. A mineralização do clinquer portland e seus benefícios tecnológicos. São Paulo: USP, 1999.
[7] BOGUSH, A. A. et al. Co-processing of raw and washed air pollution control residues from energy-from-waste facilities in the cement kiln. Journal of Cleaner Production, v. 254, 1 maio 2020.
[8] MADEJ, D.; BORIS, R. Synthesis, characterization and hydration analysis of Ba2+-, Cu2+- or Bi3+-doped CaO–Al2O3–ZrO2-based cements. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 138, n. 6, p. 4331–4340, 1 dez. 2019.
[9] LIU, Y. et al. Evaluation on recycled clinker production and properties from regeneration of completely recycle concrete. Construction and Building Materials, v. 301, 27 set. 2021.
[10] BARROS, A. M.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Evaluation of the incorporation ratio of ZnO, PbO and CdO into cement clinker. Journal of Hazardous Materials, v. 112, n. 1–2, p. 71–78, 9 ago. 2004.
[11] SENGUPTA, P. Refractories for the Cement Industry. Cham: Springer International Publishing, 2020.
[12] FAURE, A. et al. Beneficial reuse of dam fine sediments as clinker raw material. Construction and Building Materials, v. 218, p. 365–384, 10 set. 2019.
[13] DA, Y. et al. Studies on the formation and hydration of tricalcium silicate doped with CaF2 and TiO2. Construction and Building Materials, v. 266, 10 jan. 2021.

[14] DING, Z. et al. First-principle insights of initial hydration behavior affected by copper impurity in alite phase based on static and molecular dynamics calculations. Journal of Cleaner Production, v. 398, 20 abr. 2023.
[15] BALE, C. W. et al. FactSage thermochemical software and databases, 2010-2016. Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, v. 54, p. 35–53, 1 set. 2016.
[16] HÖKFORS, B. et al. On the phase chemistry of Portland cement clinker. Advances in Cement Research, v. 27, n. 1, p. 50–60, 1 jan. 2015.
[17] TAYLOR, H. F. W. (HARRY F. W.). Cement chemistry. [s.l.] T. Telford, 1997.
[18] STANĚK, T.; SULOVSKÝ, P. The impact of basic minor oxides on the clinker formation. Materials Science Forum. Anais...Trans Tech Publications Ltd, 2017.
[19] COSTA, A. R. D. et al. Thermodynamic modelling of cements clinkering process as a tool for optimising the proportioning of raw meals containing alternative materials. Scientific Reports, v. 13, n. 1, 1 dez. 2023.
[20] GONÇALVES, J. P. et al. Toward smart and sustainable cement manufacturing process: Analysis and optimization of cement clinker quality using thermodynamic and data-informed approaches. Cement and Concrete Composites, v. 147, 1 mar. 2024.
[21] NASTAC, D. C. et al. Influence of P(V) on the characteristics of calcium silicates and the hydration of clinkers. Advances in Cement Research, v. 19, n. 3, p. 93–100, jul. 2007.
[22] LEA, F. M. Chemistry of Cement and Concrete. 3. ed. New York: Chemical Publishing Co., 1971.
[23] BOUGHANMI, S. et al. Natural fluorapatite as a raw material for Portland clinker. Cement and Concrete Research, v. 105, p. 72–80, mar. 2018.
[24] DE NOIRFONTAINE, M. N. et al. CALPHAD formalism for Portland clinker: Thermodynamic models and databases. Journal of Materials Science, v. 47, n. 3, p. 1471–1479, fev. 2012.
[25] IFKA, T. et al. Evaluation of P2O5 distribution inside the main clinker minerals by the application of EPMA method. Cement and Concrete Research, v. 59, p. 147–154, maio 2014.