



REVISTA DA ANINTER-SH
Volume 1, 2024 – Artigo: 17
ISSN: 2965-954X
Received: 21/09/2024
Accepted: 10/12/2024

D.O.I. <http://dx.doi.org/10.69817/2965-954X/v1a17>

ESTIMATIVA DO AMORFISMO E DA COMPOSIÇÃO MINERAL DE CINZAS RESIDUAIS PARA REUTILIZAÇÃO COMO ADITIVO EM MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

AMORPHISM AND MINERAL COMPOSITION ESTIMATION OF RESIDUAL ASHES FOR REUSE AS ADDITIVES IN CONSTRUCTION MATERIALS

Daniele Ferreira Lopes

Doutoranda em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM/UFPEL
Professora do Curso de Engenharia de Produção – UNIPAMPA Campus Bagé
danieleferreira@unipampa.edu.br

Vanessa Castro de Oliveira

Mestranda em Ciência e Engenharia de Materiais – UNIPAMPA Campus Bagé
vanessaoliveira.aluno@unipampa.edu.br

Sabrina Neves da Silva

Doutora em Engenharia – PPG3M/UFRGS
Coordenadora/Professora do Curso de Engenharia de Energia – UNIPAMPA Campus Bagé
sabrinasilva@unipampa.edu.br

Resumo - As cinzas geradas em usinas termoeletricas, provenientes tanto da combustão de carvão mineral quanto de casca de arroz, podem ser aproveitados na construção civil como aditivos sustentáveis, minimizando, dessa forma, o descarte inadequado. Contudo, para esta aplicação, é importante compreender as características dos materiais. A composição química e o amorfismo são fundamentais para o conhecimento das propriedades reativas das cinzas quando utilizadas como aditivos em materiais de construção. Com base nestes aspectos, este estudo analisou a composição mineral e estimou o amorfismo de duas cinzas volantes de carvão mineral (CV-1 e CV-2) e uma casca de arroz (CCA), utilizando a técnica de difração de raios X (DRX). A estimativa do amorfismo foi realizada por meio do método simples de separação de áreas. A análise mineralógica das cinzas revelou que as CV-1 e CV-2 contêm quartzo, calcita e hematita, enquanto as CCA são predominantemente compostas de quartzo. O grau de amorfismo foi quantificado em 65,08% para CV-1, 35,49% para CV-2 e 77,52% para CCA. O maior amorfismo das CV-1 e da CCA indicam mais atividade pozolânica e, por sua vez, podem ser utilizados como aditivos em materiais de construção substituindo o cimento.

Palavras-chave: cinzas de carvão mineral; cinza de casca de arroz; pozolana; DRX.

Abstract - Ashes generated in thermal power plants, originating from both the combustion of coal and rice husks, can be utilized in the construction industry as sustainable additives, thus minimizing improper disposal. However, for this application, it is important to understand the characteristics of these materials. The chemical composition and amorphism are fundamental for understanding the reactive properties of the ashes when used as additives in construction materials. Based on these aspects, this study analyzed the mineral composition and estimated the amorphism of two coal fly ashes (FA-1 and FA-2) and one rice husk ash (RHA), using X-ray diffraction (XRD) technique. The amorphism estimation was calculated by simple area separation method. The mineralogical analysis revealed that FA-1 and FA-2 contain quartz, calcite, and hematite, while RHA is predominantly composed of quartz. The degree of amorphism was quantified as 65.08% for FA-1, 35.49% for FA-2, and 77.52% for RHA. The higher amorphism of FA-1 and RHA indicates greater pozzolanic activity and, therefore, they can be used as additives in construction materials, replacing cement.

Keywords: coal ash; rice husk ash; pozzolan; XRD.

Introdução

As cinzas de carvão mineral e de casca de arroz subprodutos da queima para geração de calor, são resíduos gerados em grande volume cujo descarte inadequado pode causar problemas ambientais, uma vez que o descarte inadequado pode contaminar águas superficiais e subterrâneas e o solo por lixiviação (Canul *et al.*, 2016). Por isso, pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o intuito de reutilizar estes subprodutos. Na construção civil por exemplo, as cinzas podem substituir o cimento Portland, em proporções adequadas, desde que este material tenha características pozolânicas (Tashima 2012).

De acordo com as prescrições da NBR 12653 (ABNT, 2014), para apresentar atividade pozolânica a soma das quantidades de sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), e hematita (Fe_2O_3) deve ser superior a 70% e a quantidade de trióxido de enxofre (SO_3) deve ser inferior a 5%.

As propriedades físico-químicas das cinzas oriundas da combustão do carvão são influenciadas por diversos fatores, tais como a composição do carvão utilizado; o grau de beneficiamento e de moagem do carvão; o tipo, o projeto e a operação da caldeira e o sistema de extração e manuseio das cinzas (Sabadot *et al.*, 2011).

Conforme a Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR12653 (ABNT, 2014), as cinzas da combustão de carvão mineral em Usinas Termoelétricas (UTE's) se classificam como pozolanas da classe C e a CCA, é classificada como superpozolana.

Paiva *et al.* (2016), relata que as pozolanas são materiais silicosos ou sílico-aluminosos finamente divididos que, uma vez adicionados ao cimento, conferem interação química e física com os produtos da hidratação do clínquer, modificando a microestrutura

do material. O efeito químico diz respeito à capacidade de reação da adição mineral com o hidróxido de cálcio, gerado durante a hidratação do cimento, para formar silicato de cálcio hidratado.

A NBR 12653 (ABNT, 2014), define pozolanas como materiais silicosos ou silicoaluminosos com pouca ou nenhuma propriedade cimentante, porém quando finamente divididos e na presença da água, são capazes de reagir com o hidróxido de cálcio liberado durante o processo de hidratação do cimento, combinando-se com ele e fixando-o à temperatura ambiente.

Em matrizes a base de cimento, as pozolanas podem contribuir para o ganho de resistência mecânica, redução da absorção de água por capilaridade e melhoria da trabalhabilidade devido ao efeito físico das partículas na distribuição granulométrica do sistema, todavia para isso, as cinzas precisam ser amorfas (Lopes, 2020).

No âmbito da sustentabilidade, o uso de cinzas aliado a novas tecnologias de construção civil, contribui para redução de emissão de CO₂, principal passivo ambiental da indústria do cimento. Com este cenário, o Brasil tem se colocado em destaque com o emprego deste resíduo em matrizes cimentícios (Altherman *et al.*, 2017).

A caracterização de pozolanas está baseada, na prática, em métodos indiretos de quantificação do potencial reativo. Os diferentes métodos, apesar das limitações, são capazes de subsidiar a seleção das adições minerais pozolânicas (Filho *et al.*, 2017).

A reatividade de uma pozolana está relacionada com o teor de amorfos. Para o caso da sílica, a reatividade está relacionada o polimorfismo dos silicatos, o conhecimento básico destas transformações torna-se interessante para utilização comercial da CV como material pozolânico (Cordeiro *et al.*, 2014).

A difratometria de raios-X (DRX) é uma técnica utilizada na caracterização dos materiais e permite a identificação dos polimorfos da sílica, bem como a identificação de minerais (Cordeiro *et al.*, 2014).

O que difere as fases cristalina e não cristalina (amorfas), é a intensidade da dispersão cristalina que se concentra nas reflexões formando picos mais estreitos e para a dispersão não cristalina, no halo amorfo e background. A Figura 1 exemplifica como se identifica e se separam as áreas cristalina (Ac) e amorfa (Aa) (Carolino, 2017 apud Stern; Segerman, 1968).

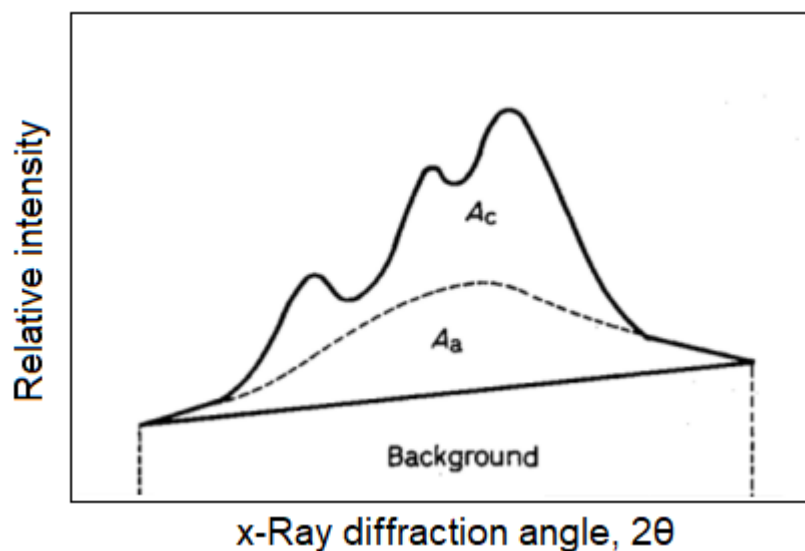


Figura 1 – Separação das áreas cristalina e não cristalina
 Fonte: Stern (1968), apud Carolino (2017).

A partir de um espectro de DRX, por Separação Simples de Áreas (SSA) pode-se estimar o percentual de cristalinidade e, conseqüentemente do amorfismo, um material. O método consiste na subtração da área do halo referente a contribuição não cristalina, da área total do difratograma em um intervalo de difração. A estimativa da cristalinidade é realizada pela integração dos picos cristalinos e da banda amorfa. O cálculo é realizado pela Equação (1).

$$\%Cr = 100 \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (1)$$

Onde Cr corresponde ao percentual de cristalinidade, A_c a área cristalina e A_a a área amorfa. Com base nos aspectos apresentados, o objetivo deste trabalho é apresentar a quantificação das fases amorfas das três cinzas. A pesquisa pretende demonstrar que a caracterização mineralógica por DRX, em conjunto com análises quantitativas de minerais amorfos, pode ser usada como parâmetro para a avaliação do potencial pozolânico de cinzas residuais.

Materiais

Foram analisadas duas cinzas volantes (CV's) geradas em Usinas Termelétricas (UTE's) localizadas na Região da Campanha Gaúcha, na cidade de Candiota. Os carvões têm origem, beneficiamento e condições de queima distintos. Analisou-se também uma cinza de casca de arroz queimada sem controle de temperatura. As amostras de carvão

mineral foram identificadas como CV-1 e CV-2 e a cinza de casca de arroz como CCA. A Figura 2 apresenta imagens das cinzas analisadas neste estudo.



Figura 2 – Cinzas utilizadas na pesquisa
Fonte: Elaborado pelos Autores (2023).

Metodologia

A caracterização das cinzas consistiu em determinar a composição mineralógica por DRX. A análise foi realizada em um difratômetro da marca Rigaku modelo ULTIMA IV com geometria Bragg-Bretano nas condições: radiação linha ka do Cobre, passo de 0,05°/s e 40 kV e 20 mA. A determinação do percentual de amorfismo foi realizada com base nos espectros de difração.

Resultados e Discussão

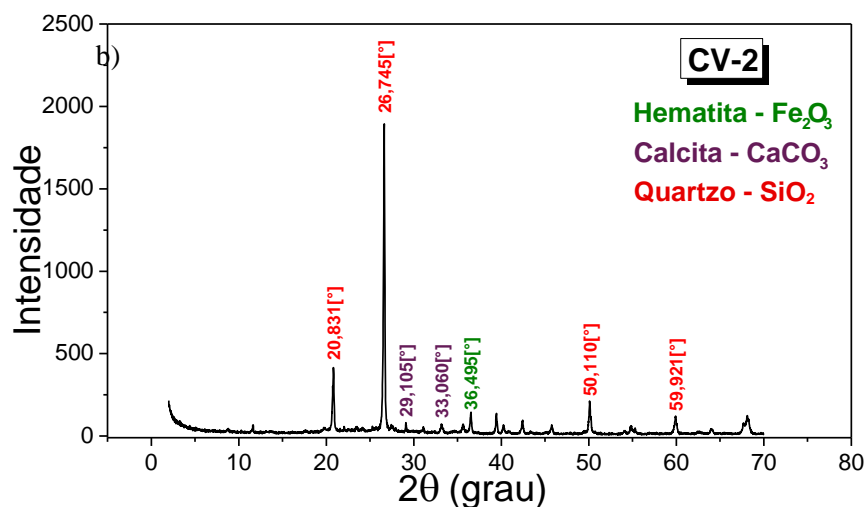
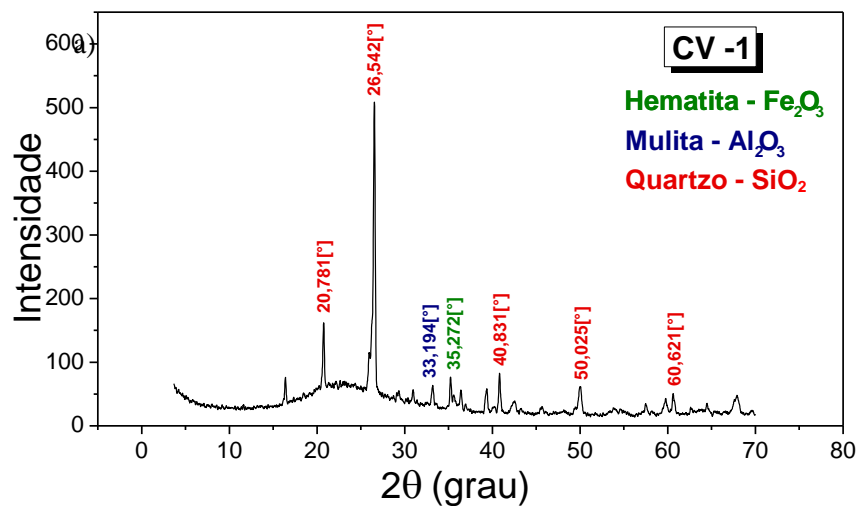
Os difratogramas das cinzas são mostrados na Figura 2a-c. A identificação dos picos foi realizada com auxílio do *software HighScore Plus*.

Conforme mostra a Figura 3 (a-b), na CV-1 identificou-se sílica, aluminossilicatos (mulita) e hematita. Enquanto na CV-2 sílica, hematita e calcita. A calcita provavelmente está relacionada com a oxidação do cálcio oriundo do sulfato de cálcio residual da dessulfurização dos gases de combustão (Ledesma 2018; Lacerda 2015; Silva 2009). Os

resultados foram comparados com padrões da literatura. Por apresentar picos mais estreitos, supõe-se que o SiO_2 identificada na CV-2 está na forma cristalina.

A análise qualitativa por DRX mostrou que a CCA contém sílica amorfa, indicado pelo halo presente no difratograma mostrado na Figura 2c. A presença de sílica amorfa (pozolânica) ou cristalina (inerte) está diretamente ligada à temperatura e ao método de obtenção da cinza.

A queima da casca de arroz produz uma quantidade significativa de cinza com características pozolânicas, podendo se apresentar no estado cristalino ou amorfo, conforme o controle da temperatura na queima, sendo que a cinza amorfa é em geral mais reativa (Tashima 2012).



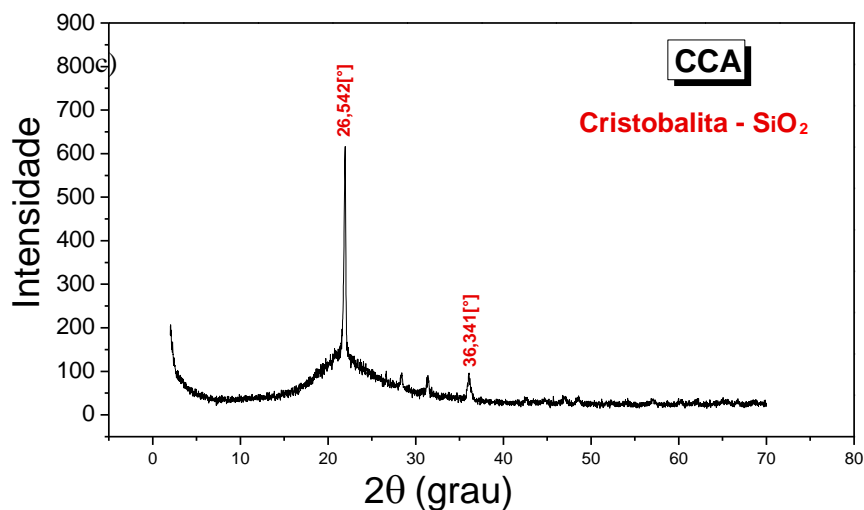
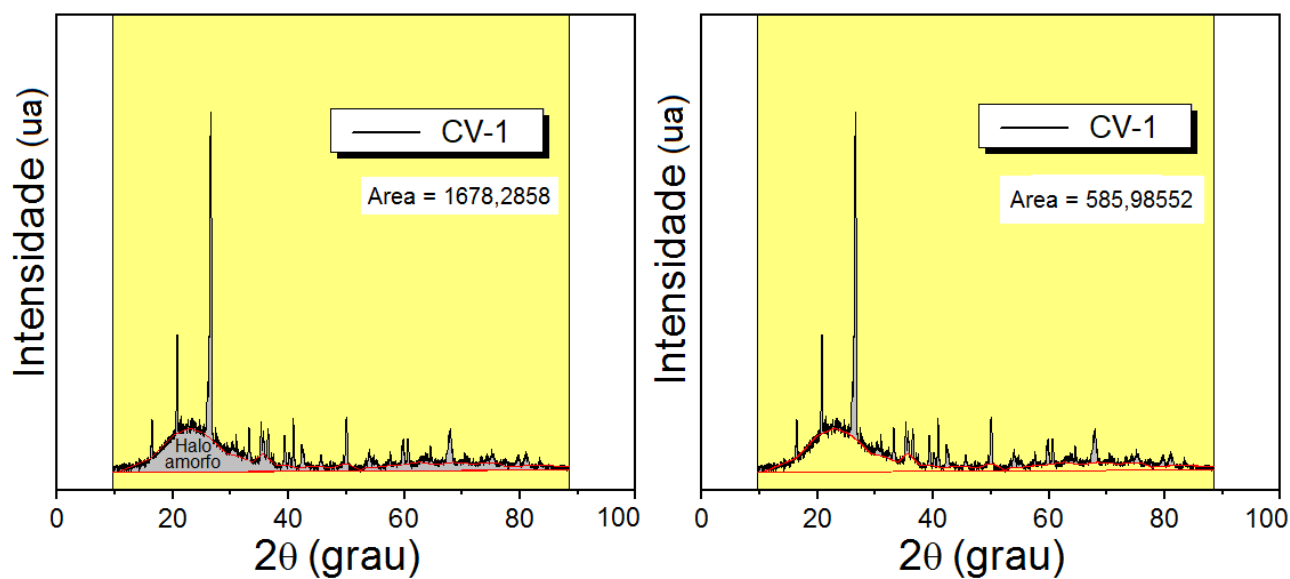


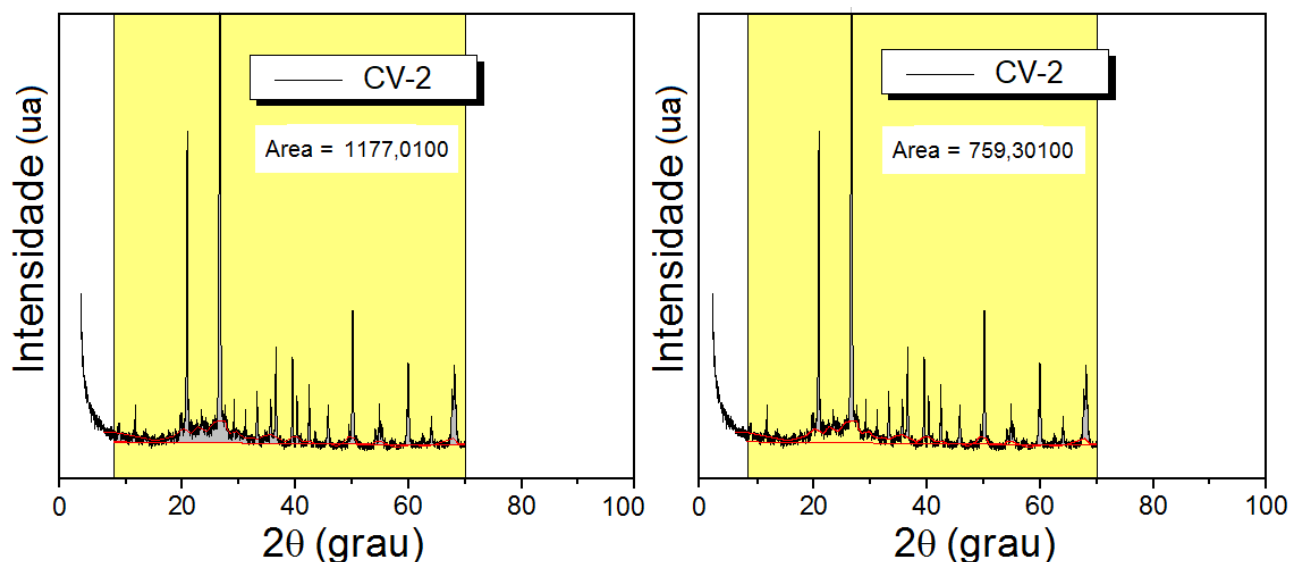
Figura 3 – Difratomogramas a) CV-1, b) CV-2 e c) CCA
 Fonte: Elaborado pelos Autores (2023).

No que diz respeito à quantificação de material amorfo, pelo cálculo da SSA estimou-se os percentuais de cristalinidade (Equação. 01) para as três cinzas, como apresentado na Figura 4a-c.



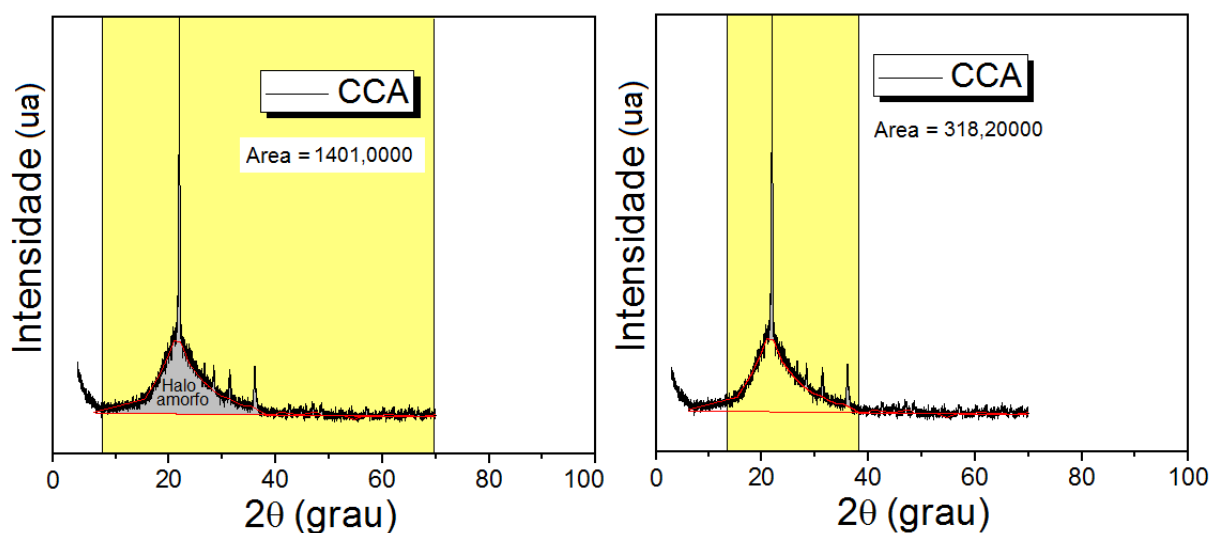
Cálculo da cristalinidade da CV-1

Cr (%) = 34,92% Am (%) = 65,08%



Cálculo da cristalinidade da CV-2

Cr (%) = 64,51% Am (%) = 35,49%



Cálculo da cristalinidade da CCA

Cr (%) = 22,48% Am (%) = 77,52%

Figura 4 – Separação Simples de Área das cinzas
Fonte: Elaborado pelos Autores (2023).

Dessa forma, evidenciou-se que as variabilidades de processamento do carvão podem ter influência na atividade pozolânica das CV's, bem como, o controle de temperatura de queima no caso da CCA. Os resultados demonstraram que o índice de amorfismo pode ser utilizado como parâmetro de controle de cinzas residuais, visto que cinzas com maior percentual de amorfismo apresentam uma boa pozolanicidade.

Contudo, mesmo que um material apresente uma grande quantidade de picos

cristalinos sendo inadequado, em um primeiro momento, por não ter sílica amorfa suficiente para promover as reações pozolânicas ainda é possível produzir matrizes cimentícias que atendam a NBR12653 (ABNT, 2014) e a C618 (ASTM, 2012). Caso contrário pode-se utilizar como material inerte filler quartzoso (inerte).

As cinzas analisadas neste trabalho poderiam, por exemplo, substituir, em quantidades adequadas, o Cimento Portland em matrizes cimentícias. Contudo, a CV-1 e a CCA no Cimento Portland (CP) tipo IV (pozolânico) e a CV-2 no CP tipo II como filler quartzoso (inerte).

A reutilização de cinzas de usinas termoeletricas como aditivos em materiais de construção representa um avanço em termos de sustentabilidade e eficiência na gestão de resíduos. Os resultados deste estudo são fundamentais para compreender como as características intrínsecas das cinzas, como a composição mineral e o grau de amorfismo, influenciam diretamente sua eficácia como aditivos em materiais de construção. Cinzas com maior grau de amorfismo, como observado na CV-1 e CCA, demonstram maior atividade pozolânica, o que significa que elas podem reagir quimicamente com a cal para formar compostos que melhoram a resistência e durabilidade de matrizes de concreto. Esta reatividade não só reduz a necessidade de cimento, um dos maiores emissores de CO₂ na indústria da construção, mas também valoriza resíduos que, de outra forma, seriam descartados em aterros sanitários.

Além disso, a inclusão de cinzas como aditivos pode melhorar as propriedades físicas e químicas dos materiais de construção, como resistência à compressão e durabilidade, enquanto se alinha com práticas de construção sustentável. Ao utilizar resíduos industriais, como as cinzas de carvão mineral e casca de arroz, as empresas de construção podem contribuir para a economia circular, promovendo o uso eficiente de recursos e reduzindo a pegada ambiental de seus projetos. Assim, os insights sobre a composição mineral e o amorfismo das cinzas não só oferecem uma base científica para sua aplicação prática, mas também incentivam a inovação no desenvolvimento de materiais de construção mais sustentáveis e economicamente viáveis.

Conclusão

Com base nos objetivos propostos, concluiu-se que a análise por DRX revelou que as cinzas possuem um comportamento predominantemente amorfo e uma natureza silicosa, características que as tornam ideais para incorporação em matrizes cimentícias.

Isso é particularmente relevante para a indústria da construção, pois a presença de materiais amorfos nas cinzas indica um elevado potencial para reatividade pozolânica, um fator essencial na substituição parcial do cimento convencional.

Os resultados estimados dos percentuais de amorfismo confirmaram que tanto a CV-1 quanto a CCA são compostas majoritariamente por materiais amorfos, quantificando de forma eficaz as fases reativas presentes nas cinzas. Este aspecto é crucial, pois a alta reatividade das cinzas pode melhorar significativamente as propriedades mecânicas e de durabilidade dos materiais de construção. A metodologia de SSA se mostrou uma ferramenta prática e eficiente na determinação do índice de amorfismo, oferecendo uma abordagem rápida para avaliar o potencial pozolânico dos resíduos. Assim, os achados desta pesquisa não apenas reforçam a viabilidade da reutilização de cinzas em materiais de construção, mas também fornecem uma base científica robusta para a implementação de práticas mais sustentáveis e inovadoras na indústria.

Referências

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653**: Materiais Pozolânicos: Requisitos. Rio de Janeiro, 2014.

ALTHEMAN, D., FERREIRA, G., MONTINI, M., GALLO, J., ROCHA, A. Avaliação de Cinza volante de carvão mineral em matrizes cimentícias. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**. 1320-1337, 2017.

ASTM – SPECIFICATIONS FOR CONCRETE AND AGGREGATES. **C 618: Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete**. Annual Book of ASTM Standards Concrete and Aggregates, 2012; v.4. n.4.02 p. 335-8.

CANUL, J.A.; MORENO, E.I.; MENDOZA, J.M. Efecto de la ceniza volante em las propiedades mecânicas de concretos hechos con agregado calizo triturado de alta absorción. **Revista ALCONPAT 6.3** p 235-247, 2016.

CAROLINO, A.S. **Estimativa do percentual de cristalinidade de polímeros semicristalinos derivados da anilina através dos padrões de difração de raios X**. Dissertação – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.

CORDEIRO, L.N.P.; MASUERO, A.B.; DAL MOLIN, D.C.C. Análise do potencial pozolânico da cinza de casca de arroz (CCA) através da técnica de Refinamento de Rietveld. **Revista Matéria** v.19, n.02, pp 150-158, 2014.

FILHO, J.H.; GOBBI, A.; PEREIRA, E.; et al. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chappelle modificado. **Revista Matéria** v.22, n.03, e11872, 2017.

LACERDA, L. V. **Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na usina termoeletrica de Candiota-RS.** Dissertação de Mestrado em Engenharia - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

LEDESMA, R. B. **Cinzas volantes e zeólitas sintéticas na composição da pasta de cimento classe G e degradação por CO₂ em condições de armazenamento geológico de carbono.** Dissertação de Mestrado. PUC-RS. 2018.

LOPES, D. F. **Avaliação das propriedades de argamassas armadas com adição de resíduos da geração termelétrica. Qualificação de Mestrado** – Programa de Pós graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pampa, Bagé – RS.

PAIVA, H.; VELOSA, A.; CACHIM, P. et al. Effect of pozzolans with different physical and chemical characteristics on concrete properties. **Materiales de Construcción** v.66, n.322, p. 1-12, 2016.

SABEDOT, S.; SUNDSTRON, M. G.; BÖER, S. C; SAMPAIO, C. H.; DIAS, R. G. O. Caracterização e aproveitamento de cinzas da combustão de carvão mineral geradas em usinas termelétricas. In: **Anais do III Congresso Brasileiro de Carvão Mineral**, Gramado, 2011.

SILVA, D. F. F. **Influência da cinza volante na pasta de cimento.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Pará – Belém, 2009.

STERN, P.G.; SEGERMAN, E. On the structure of polypropylene fibres. **Polymer**, Elsevier v.9, n.322, p. 471-477, 1968.

STERN, M.; GEARY, M. A. L. Electrochemical Polarization. I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *Journal of the Electrochemical Society*, 104, 56-63, 1957. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2428496/pdf>. Acesso em: 20 ago. 2020.

TASHIMA, M.M., FIORITI, C.S., AKASAKI, J.L., et al., Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção e atividade pozolânica”, **Ambiente Construído**, v. 12, n. 2, pp. 151-163, Abr./Jun. 2012.