



ECONOMIA CIRCULAR: DESENVOLVIMENTO DE COMPOSTOS DE SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO VISANDO O APROVEITAMENTO SUSTENTÁVEL DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA CARBONÍFERA

Raquel Reis Alcântara-Domingos¹

Ana Carolina Campos dos Reis Santos²

Denise Alves Fungaro³

Reciclagem e Gerenciamento de Resíduos

Resumo

A valorização dos *co*-produtos industriais é de grande importância para o meio ambiente e saúde humana. A Economia Circular é uma alternativa para esse cenário, onde são aplicados no processo os conceitos de reuso, reaproveitamento e reciclagem visando uma produção mais sustentável. Neste estudo, cinzas sulfatadas de carvão mineral geradas no processo de dessulfurização dos gases da queima de carvão mineral foram utilizadas como material de partida para a síntese de compostos de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) pelo método de duas etapas (fusão alcalina seguida de tratamento hidrotérmico). Os seguintes parâmetros que afetam a síntese foram avaliados: tempo de fusão, tempo de agitação e volume de água para o tratamento hidrotérmico alcalino das amostras. As cinzas e os produtos obtidos foram caracterizados por fluorescência de raios-X e difração de raios-X. De acordo com os resultados das caracterizações, a maior cristalinidade de compostos C-S-H foi identificada no produto sintetizado nas seguintes condições: tempo de fusão – 1 h; volume de água para a agitação para o tratamento hidrotérmico – 200 mL; e tempo de agitação – 6 h. A reutilização das cinzas como matéria-prima para a síntese de compostos de silicatos de cálcio hidratados foi efetiva, atendendo os objetivos da pegada sustentável.

Palavras-chave: Cinzas FGD; Compostos CSH; Resíduos Industriais; Reciclagem; Reutilização.

¹Aluna de Doutorado; IPEN/USP - CEQMA; rreisa@hotmail.com.

²Aluna de Mestrado; IPEN/USP - CEQMA; anareissantos1@gmail.com.

³Prof. Dra.; IPEN/USP - CEQMA; dafungaro@gmail.com.



INTRODUÇÃO

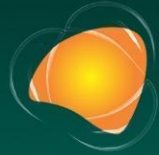
O aumento populacional e a intensificação do consumo da sociedade são os dois fatores que mais impulsionam os impactos negativos dos processos produtivos no meio ambiente. A biocapacidade do planeta, que está relacionada à quantidade de terras disponíveis para fornecer bens e serviços para atender a população mundial, ultrapassa a 50 %. A gestão de resíduos sólidos tem como desafio o modelo linear de produção, sendo que, o consumo de bens e serviços acelera o ritmo de descarte de materiais (MCLELLAN *et al.*, 2014). Segundo as pesquisas, a geração de resíduos sólido atingirá, cerca de, 11 milhões de toneladas por dia, em 2100 (KANWAL *et al.*, 2023).

Como alternativa para esse cenário, a Economia Circular (EC) tem em sua proposta o processo sustentável em ciclo fechado, melhorando o uso dos recursos e colaborando para a reutilização desses resíduos. Com isso, a EC é uma opção promissora para o direcionamento adequado desses materiais contribuindo para a concretização dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODSs) (UNEP, 2024).

A síntese de materiais de valor agregado a partir de resíduos industriais tem sido o objetivo de diversas pesquisas para compensar e substituir reagentes de grau analítico nos processos industriais.

No Brasil, entre os diferentes tipos de resíduos industriais gerados diariamente, um dos mais produzidos são as cinzas de carvão mineral geradas nos processos das indústrias carboníferas. A combustão em leito fluidizado é uma tecnologia consolidada em usinas termelétricas no Brasil, e tem como característica principal a queima de combustível com baixas emissões de NO_x (redução entre 70 – 80 %), pois as temperaturas de combustão são tipicamente entre 750 °C a 900 °C. Também, tem como vantagem a captura de enxofre via alimentação de compostos que reagem com o SO_x dentro do leito, no momento da sua geração, a chamada dessulfurização de gases de combustão *in situ*. As chamadas cinzas sulfatadas ou cinzas FGD são os resíduos gerados nesse processo. (BIBIANO, 2021; VALLE-ZERMEÑO *et al.*, 2015).

A aplicação efetiva das cinzas FGD não é simples devido ao alto teor de enxofre e cálcio que apresentam em sua composição (EPRI, 2007) e se forem dispostas de maneira inadequada prejudicam o ecossistema. Portanto, pesquisas com o objetivo de desenvolver aplicações apropriadas são de grande importância para reduzir os impactos na saúde humana e no meio ambiente (GROSCHKE, 2019;



PLASKACZ-DZIUBA *et al.*, 2015; CAO *et al.*, 2015).

Um outro setor industrial que é classificado como um grande emissor de gases do efeito estufa são as indústrias cimenteiras. O cimento Portland, depois da água, é o produto mais usado no mundo nas últimas décadas, e tem como características principais as boas propriedades mecânicas de compressão, é um material resistente ao fogo, barato e fácil de usar. A sua produção é, basicamente, a partir de óxido de cálcio e a sílica, podendo ser retirados de diferentes fontes como: cálcio (por exemplo, o calcário, conchas do mar, entre outras) e sílica (argila ou areia) (ARACHCHIGE *et al.*, 2019; MARTÍNEZ, 2014). Durante o processo de produção do cimento, aproximadamente, uma tonelada de gás carbônico (CO₂) são emitidos para cada tonelada de cimento produzido, representando assim, cerca de 7 % do CO₂ emitidos em todo mundo (IEA, 2018).

Os principais compostos presentes no cimento são os silicatos de cálcio hidratados (conhecidos pela sigla do inglês C-S-H, *calcium silicate hydrate*) e os aluminosilicato de cálcio hidratado (conhecidos pela sigla do inglês C-(A)-S-H, *calcium (aluminium) silicate hydrates*). Eles representam cerca de 75% em massa do produto hidratado final presente no cimento Portland comum, e são as fases pouco cristalinas com estequiometria variável. Algumas de suas principais características são: podem controlar a liberação de radionuclídeos por causa de sua estabilidade a longo prazo e seu alto potencial de imobilização de cátions; possuem alta área superficial contendo grupos hidroxila e íons Ca²⁺ hidratados, nos quais várias entidades químicas podem ser ligadas ou podem estar envolvidos em processo de troca iônica; são de baixo custo, disponíveis e inócuos (TANG *et al.*, 2021; MADDALENA *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2015; TITS *et al.*, 2014).

A tobermorita (Ca₅Si₆(OH)₂O₁₆.4H₂O) é um dos compostos mais importantes no grupo dos C-S-H. Pode ser obtida por meio de tratamento hidrotérmico alcalino a partir de sistemas contendo CaO-SiO₂-H₂O. O grande interesse nesse composto é tanto sob ponto de vista geológico, quanto industrial, pois supõe-se que a sua estrutura possa ser adequada para melhorar as propriedades mecânicas da matriz do cimento (GALVÁNKOVÁ *et al.*, 2018, 2016).

Existem vários parâmetros de síntese que influenciam diretamente na obtenção da tobermorita e compostos C-S-H, entre eles, alguns são citados: a razão Ca/Si, temperatura, tempo de reação, pH, substituição parcial de alumínio por silício e precursores, etc. É desejável que a tobermorita seja obtida



com alta pureza para ser usada como material de referência para materiais de construção (MAJDINASAB e YUAN, 2020; GALVÁNKOVÁ *et al.*, 2018, 2016). Alguns estudos analisaram o uso da tobermorita como aditivo de sementeira para compósitos de cimento (LAND e STEPHAN, 2015) ou como agente de remoção de contaminantes (BERG *et al.*, 2006). Além disso, vários estudos têm avaliado as diversas fontes de Ca e Si para obter a tobermorita, tais como: cinzas de jornal (COLEMAN e BRASSINGTON, 2003); areia de quartzo e reagentes químicos (GALVÁNKOVÁ *et al.*, 2018; GUO *et al.*, 2017; GALVÁNKOVÁ *et al.*, 2016), entre outros.

O objetivo do presente trabalho foi a obtenção de compostos C-S-H a partir de cinzas sulfatadas de carvão por meio de fusão alcalina seguida de tratamento hidrotérmico. Essa abordagem é uma alternativa para produzir material de valor agregado que poderá ser utilizado como material cimentício suplementar, além de minimizar o impacto que este resíduo provoca no meio ambiente pela disposição inadequada.

METODOLOGIA

As cinzas FGD foram coletadas na Usina Termelétrica Pampa Sul (Candiota, Rio Grande do Sul) e, hidróxido de sódio micropérola (NaOH) da empresa Merck (P. A. 99 %) foi utilizado para a síntese dos compostos C-S-H. Balança (Gehaka – BG – 400), estufa Fanem Orion 515, agitador mecânico equipado com haste e hélice tipo pá e mufla, foram utilizados.

Para a síntese dos compostos C-S-H foi utilizada a metodologia de duas etapas, que consiste primeiro em fundir a massa de cinzas com o NaOH sólido e, em seguida, submeter a massa fundida à síntese hidrotérmica alcalina. O ponto de partida para o processo de síntese foi a caracterização das cinzas FGD por fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios-X (DRX). Após a síntese, os produtos também foram caracterizados pelas mesmas técnicas. As etapas da síntese estão ilustradas no fluxograma da Figura 01 e os detalhes estão descritos abaixo:

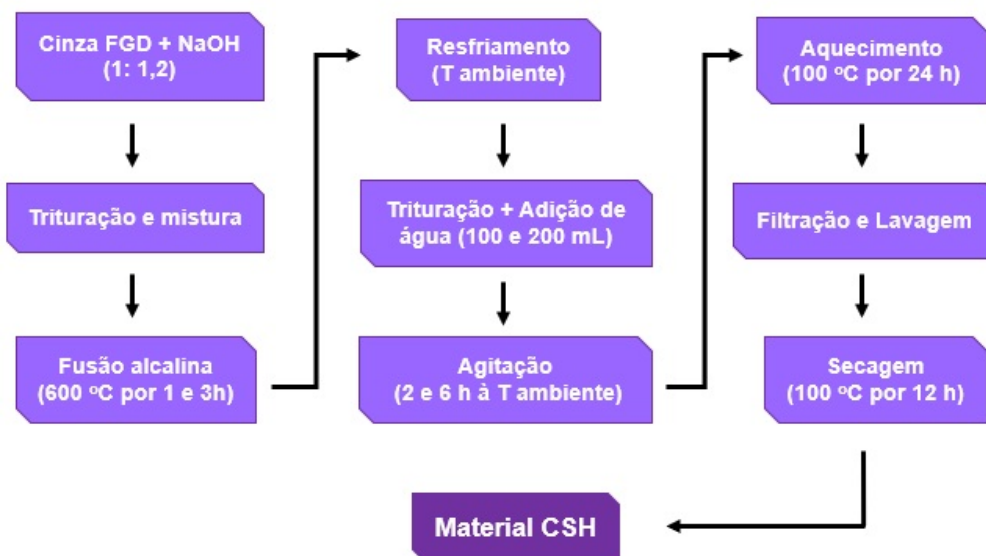


Figura 01 – Fluxograma das etapas da síntese de compostos CSH.

Etapa 1:

Nesta primeira etapa, foi realizada a fusão da matéria-prima. A massa de cinza (10 g), juntamente, com a massa de NaOH sólido (12 g) foram trituradas com pistilo até obter-se um material fino e homogêneo. Após a trituração, a amostra foi fundida (por 1 h e 3 h) à 600 °C em mufla.

Etapa 2:

Após o tempo de fusão, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente e então triturada novamente até obter um material fino. Assim, na amostra foi adicionado o volume de água bidestilada (100 mL ou 200 mL) e submetida em agitação (por 2 h e 6 h). Após a agitação, a amostra foi aquecida em estufa por 24 h à 100 °C. Após o tratamento térmico alcalino a suspensão foi filtrada com papel de filtro quantitativo (Nalgom 3400, diâmetro = 150 mm), lavada com água bidestilada e então seca em estufa por 12 h à 100 °C. Os produtos obtidos foram nomeados como: SCF-1, SCF-2, SCF-3, SCF-4 e SCF-5.

Os seguintes parâmetros da síntese foram avaliados: tempo de fusão; tempo de agitação; volume de água adicionado para a agitação e são mostrados na Tabela 01:



Tabela 01 – Parâmetros da síntese de compostos C-S-H

SÍNTESE	TEMPO _{FUSÃO} (h)	VOLUME _{ÁGUA} (mL)	TEMPO _{AGITAÇÃO} (h)
1	1	100	2
2	1	200	2
3	3	100	2
4	1	200	6
5	1	100	6

O critério arbitrário utilizado para avaliar os resultados da síntese foi a comparação da intensidade relativa do principal pico da tobermorita ($2\Theta \sim 8^\circ$) presente nos produtos obtidos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterizações das cinzas FGD

A caracterização por FRX e DRX das cinzas FGD foi a primeira parte estudada do presente trabalho. O objetivo dessa etapa foi avaliar se a composição química presente no material precursor é favorável para a formação dos compostos C-S-H.

Na Tabela 02 encontra-se o resultado obtido por FRX (em % em massa) da amostra de cinzas FGD.

Tabela 02 - Composição química das cinzas FGD

COMPONENTES	CINZAS FGD (%)
CaO	26,3
SiO ₂	22,2
MgO	13,4
SO ₃	11,2
Al ₂ O ₃	6,76
Fe ₂ O ₃	2,39

Os óxidos que compõem a fração química das cinzas de carvão mineral, como também, dos produtos obtidos a partir destas, são originados do processo de combustão do carvão. Sendo assim, a



EXTREMOS CLIMÁTICOS: **IMPACTOS ATUAIS** E RISCOS FUTUROS

fração inorgânica do carvão define a efetividade de uso das cinzas geradas nos processos produtivos que utilizam o carvão como matéria-prima. De acordo com o resultado obtido, os principais compostos necessários para a formação dos compostos C-S-H (Ca e Si) estão em maiores quantidades. Assim, foi determinada a relação de Ca/Si igual a 1,2, sendo que essa razão é favorável para formação de compostos C-S-H (TANG *et al.*, 2021; ANDRONIUK, 2017).

Durante o processo dessulfuração da combustão do carvão mineral, é inserido carbonato de cálcio no processo de queima do carvão, onde é liberando o dióxido de carbono e formando o óxido de cálcio. Por fim, o óxido de cálcio com o dióxido de enxofre gerando como produto o sulfato de cálcio (XU *et al.*, 2017). A partir do resultado obtido, é importante observar a presença de calcita na amostra de cinzas FGD originada do processo de dessulfurização estando coerente com o alto teor de trióxido de enxofre (SO₃) presente nas cinzas FGD (11,2%).

Na Figura 02 é mostrado o difratograma de raios-X das cinzas FGD e foi possível confirmar que o conteúdo mineralógico é, basicamente, de calcita e quartzo, com uma fração menor de mulita, hematita e magnetita.

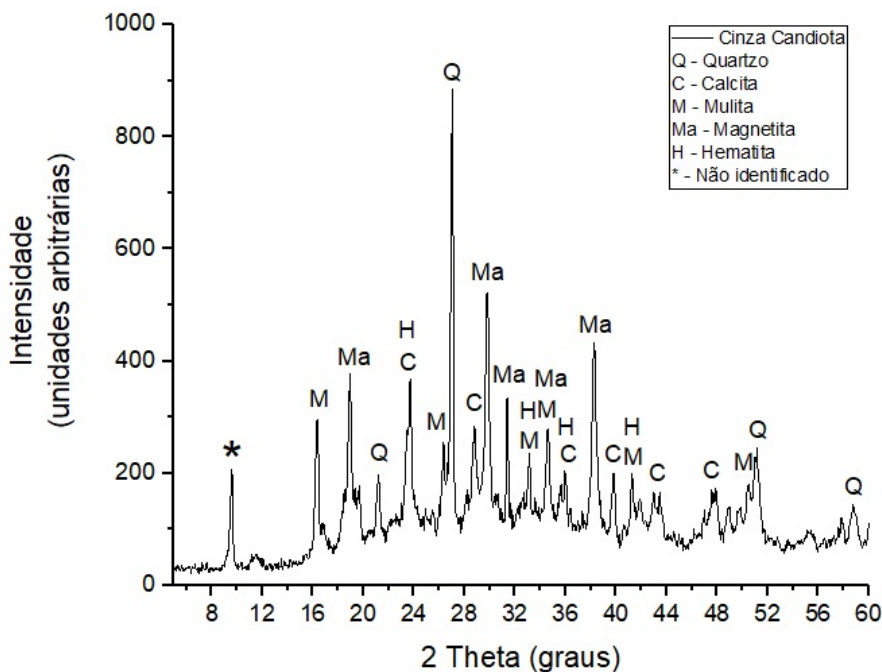


Figura 02 - Difratograma de raios-X das cinzas FGD.



Na Tabela 03 estão os padrões das fases cristalinas e as fórmulas químicas que foram utilizados nesta pesquisa para a identificação e interpretação das amostras, sendo eles fornecidos pelo “Centro Internacional para a difração de Dados / Comité Misto no poder Padrões de difração” (ICDD / JCPDS). Contudo, devido a alguns compostos em pequenas quantidades e fase amorfa das amostras presente nos produtos, não foram identificados pelas técnicas estudadas (FRX e DRX).

Tabela 03 - Padrões de DRX e fórmulas químicas das principais fases cristalinas encontradas nas amostras de cinzas FGD e SCF

FASE	FÓRMULA	PADRÃO DE DRX
Quartzo	$\alpha\text{-SiO}_2$	85-0796
Mulita	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	74-4143
Magnetita	Fe_3O_4	89-0691
Hematita	Fe_2O_3	89-0598
Calcita	CaCO_3	83-0578
CSH	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	19-1364

Síntese de compostos C-S-H

O método de duas etapas (fusão seguida de tratamento hidrotérmico - TH) para a síntese de C-S-H foi estudado avaliando os parâmetros: tempo de fusão alcalina (1 e 3 h); volume de água para a agitação da amostra para o TH (100 e 200 mL); e o tempo de agitação da amostra para o TH (2 e 6 h). Os resultados foram analisados por DRX (Figura 03).

A partir da análise, é possível observar que foram formadas as fases de C-S-H e tobermorita em todos os produtos sintetizados. Durante o processo de formação de géis C-S-H há a fase intermediária e não estável com íons de cálcio e silício livres e, é nessa fase onde começa a formação de tobermorita. (SMALAKYS, 2021).

A comparação arbitrária das intensidades relativas na região de 8° em 2θ obtidas dos produtos é mostrada na Figura 04.

A partir da comparação das intensidades relativas das amostras foi possível definir que a amostra SCF/4 é a de maior cristalinidade do produto, a qual, foi utilizado os parâmetros: tempo de fusão – 1 h; volume de água para TH – 200 mL; e tempo de agitação – 6 h.

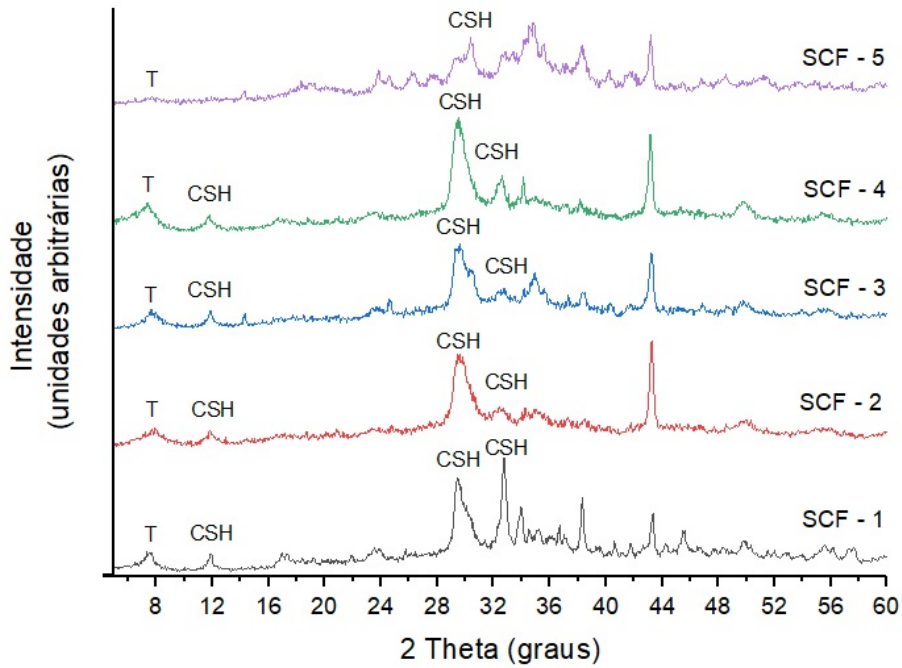


Figura 03 – Difratomogramas obtidos no estudo de otimização do método de duas etapas para a síntese de C-S-H, onde: T = Tobermorita; e C-S-H = compostos de silicatos de cálcio hidratados.

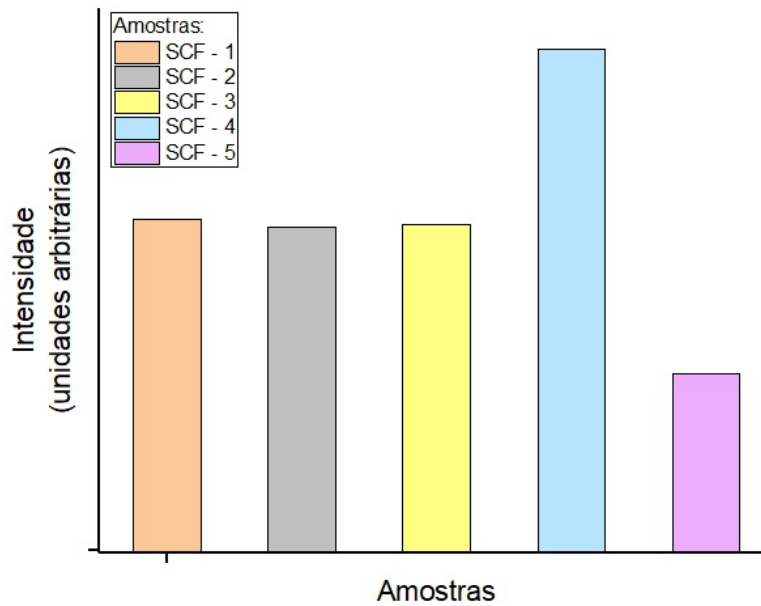


Figura 04 – Comparação das intensidades relativas das amostras na região de $2\Theta = 8^\circ$.



CONCLUSÕES

De acordo com o presente estudo, o resíduo industrial, cinzas sulfatadas de carvão mineral proveniente de usinas termelétricas a carvão é um material eficiente para a obtenção de compostos de silicato de cálcio hidratado por meio de fusão alcalina seguida de tratamento hidrotérmico. A partir da caracterização dos materiais e da otimização do processo de síntese foi observada a maior cristalinidade dos produtos sob as seguintes condições: temperatura de fusão de 600 °C; tempo de fusão de 1 h; volume de água na agitação de 200 mL; e tempo de agitação de 6 h.

Os resultados obtidos demonstram a possibilidade do gerenciamento de resíduos da indústria carbonífera seguindo os princípios da economia circular e do Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) de número 12, especificamente no item 12.5: “Até 2030, reduzir substancialmente a geração de resíduos por meio da prevenção, redução, reciclagem e reuso”.

REFERÊNCIAS

ANDRONIUK, J. *Effects of cement organic additives on the adsorption of uranyl ions on calcium silicate hydrate phases: experimental determination and computational molecular modelling. terial chemistry*. Doutorado (Tese). Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique, 2017.

ARACHCHIGE, U. S. P. R.; ALAGIYAWANNA, A. M. A. K. M.; BALASURIYA, B. M. C. M.; CHATHUMINI, K. K. G. L.; DASSANAYAKE, N. P.; DEVASURENDRA, J. W. Environmental Pollution by Cement Industry. *International Journal of Research*. Volume 06 Issue 08, July, 2019.

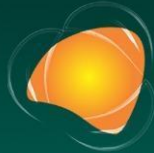
BERG, U.; DONNERT, D.; WEIDLER, P. G.; KASCHKA, E.; KNOLL, G.; NÜESCH, R. Phosphorus removal and recovery from wastewater by tobermorite-seeded crystallisation of calcium phosphate. *Water Sci. Technol.*, 53, 131–138, 2006.

BIBIANO, R. H. *Estudo da viabilidade de adição de cinzas sulfatadas geradas em usina termoelétrica a carvão em matrizes cimentícias*. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares -IPEN-CNEN/SP, São Paulo, p. 158, 2021.



EXTREMOS CLIMÁTICOS: **IMPACTOS ATUAIS** E RISCOS FUTUROS

- CAO, Z.; CAO, Y-D.; ZHANG, J-S.; SUN, C-B.; LI, X-L. Preparation and characterization of high-strength calcium silicate boards from coal-fired industrial solid wastes. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. V. 22, N. 8, P. 892, August, 2015.
- COLEMAN, N. J.; BRASSINGTON, D. S. Synthesis of Al-substituted 11 Å tobermorite from newsprint recycling residue: a feasibility study. *Materials Research Bulletin*, v. 38 - 3, p. 485-497, 2003.
- GALVÁNKOVÁ, I.; BARTONÍČKOVÁ, E.; OPRAVIL, T.; TKACZ, J.; PTÁČEK, P. The influence of starting materials' solubility on tobermorite structure formation under the hydrothermal conditions. *Materials Science and Engineering*, 379, 012001, 2018.
- GALVÁNKOVÁ, L.; MÁŠILKO, SOLNÝ, T.; ŠTPÁNKOVÁ, E. Tobermorite synthesis under hydrothermal conditions. *Procedia Engineering*, 151, 100 – 107, 2016.
- GROSCHE, L. C. *Síntese de material de valor agregado a partir de coproduto da combustão do carvão: caracterização e aplicação na remediação de efluente aquoso*. Doutorado (Tese) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares -IPEN-CNEN/SP, São Paulo, 2019.
- GUO, X.; MENG, F.; SHI, H. Microstructure and characterization of hydrothermal synthesis of Al-substituted tobermorite. *Construction and Building Materials*. V. 133, p. 253–260, 2017.
- EPRI - ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE. *A Review of Literature Related to the Use of Spray Dryer Absorber Material: Production, Characterization, Utilization Applications, Barriers, and Recommendations*. Palo Alto, California, USA, and UND EERC CARRC, Grand Forks, ND, 2007.
- IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (Agência Internacional de Energia). World Energy Statistics 2018. Disponível em: [IEA – International Energy Agency](https://www.iea.org/publications/freemove). Acessado em: 18/08/2024.
- KANWAL, Q.; ZENG, X.; LI, J. Measuring the recycling potential of industrial waste for long-term sustainability. *Humanities and Social Sciences Communications*. Volume 10, Article number: 471, 2023.
- LAND, G.; STEPHAN, D. Preparation and Application of Nanoscaled C-S-H as an Accelerator for Cement Hydration. In: *Sobolev K., Shah S. (eds) Nanotechnology in Construction*. Springer, Cham. 2015. https://doi.org/10.1007/978-3-319-17088-6_14
- MADDALENA, R.; LI, K.; CHATER, P. A.; MICHALIK, S.; HAMILTON, A. Direct synthesis of a solid calcium-silicate-hydrate (C-S-H). *Construction and Building Materials*. 223, 554–56, 2019.
- MAJDINASAB, A.; YUAN, Q. Synthesis of Al-substituted 11Å tobermorite using waste glass cullet: A study on the microstructure. *Materials Chemistry and Physics*, 250. 2020.



EXTREMOS CLIMÁTICOS: **IMPACTOS ATUAIS** E RISCOS FUTUROS

MARTÍNEZ, A. R. Estudio Del Sector Cementero a Nivel Mundial Y Nacional, Con Particularización de Una Empresa Cementera Situada En La Comunidad Valenciana. *Trabajo fin de grado*. Universidad Politécnica de Valencia, 2014.

MCLELLAN, R., IYENGAR, L., JEFFRIES, B., & OERLEMANS, N. *Living Planet Report 2014: species and spaces, people and places*. **World Wide Fund for Nature**. (Eds.), 2014.

PLASKACZ-DZIUBA, M.; CICHOSZ, M.; IGLIŃSKI, B.; BUCZKOWSKI, R. Autoclaved aerated concrete with an addition of waste from semi-dry flue gas desulfurization process – thermal stability and xrd investigations. *Technical Transactions*, civil engineering. 4-B, 2015.

SMALAKYS, G. Peculiarities of tobermorite and xonotlite synthesis from natural rocks, their properties and application. **Doctoral Dissertation**. Kaunas University of Technology/ Lituânia. 2021.

TANG, S.; WANG, Y.; GENG, Z.; XU, X.; YU, W.; A, H.; CHEN, J. Structure, Fractality, Mechanics and Durability of Calcium Silicate Hydrates. *Fractal Fract.* 5, 47, 2021.

TITS, J.; FUJITA, T.; HARFOUCHE, M.; DÄHN, R.; TSUKAMOTO, M.; WIELAND, E. (2014). *Radionuclide uptake by calcium silicate hydrates: case studies with Th(IV) and U(VI)* (PSI Report, Report No.: 14-03). Villigen: Paul Scherrer Institut. 2014.

UNEP - UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **Beyond an Age of Waste - Global Waste Management Outlook 2024**. Disponível em: [Global Waste Management Outlook 2024 | UNEP - UN Environment Programme](#). Acessado em: 18/08/2024.

VALLE-ZERMEÑO, R.; FORMOSA, J.; CHIMENOS, J. M. Wet flue gas desulfurization using alkaline agents. *Reviews in Chemical Engineering*. p.303–327, 2015.

XU, L.; Wu, K.; Li, N.; Zhou, X.; Wang, P. Utilization of flue gas desulfurization gypsum for producing calcium sulfoaluminate cement. *Journal of Cleaner Production*. Volume 161, Pages 803-811, 10 September 2017.

ZHANG, H.; LIU, Q.; WANG, J.; LIU, J.; YAN, H.; JING, X.; ZHANG, B. Preparation of Magnetic Calcium Silicate Hydrate for the Efficient Removal of Uranium from Aqueous Systems. *RSC Adv.* 5 (8), 5904–5912, 2015.