



SÍNTESE DE SILICATOS DE CÁLCIO HIDRATADOS A PARTIR DE CINZAS SULFATADAS DE CARVÃO: ALTERNATIVA PARA A ECONOMIA CIRCULAR

RAQUEL REIS ALCÂNTARA-DOMINGOS; ANA CAROLINA CAMPOS DOS REIS SANTOS; DENISE ALVES FUNGARO

RESUMO

A geração de resíduos industriais pode causar diversos impactos ambientais se não forem destinados de maneira correta. Os compostos de silicato de cálcio hidratado (CSH), principalmente tobermorita, são componentes de matriz cimentícia. A síntese de compostos CSH foi realizada a partir de cinzas sulfatadas geradas no processo de dessulfurização dos gases da queima de carvão mineral por tratamento hidrotérmico alcalino. Os seguintes parâmetros que afetam a síntese foram avaliados: temperatura (180 °C e 200 °C) e tempo de síntese (6, 8, 10, 12 e 24 h). Os produtos obtidos foram caracterizados por fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios-X (DRX). Os componentes identificados em maior quantidade na cinza sulfatada por FRX foram Ca (26,3 %) e Si (22,2 %) apresentando que a razão desses elementos é favorável para a síntese de compostos CSH. Já, a composição de fase dos produtos examinada por DRX indicou que a intensidade relativa do pico principal da tobermorita, ou seja, a maior cristalinidade de CSH ocorreu no tempo de 8 h e temperatura de 200 °C. A utilização de resíduos gerados em grande quantidade para substituição parcial de cimento segue os princípios de sustentabilidade ambiental dentro dos objetivos de economia.

Palavras-chave: Cinzas FGD; Compostos CSH; Resíduos Industriais; Sustentabilidade; Economia Circular.

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de produzir visando os ideais de sustentabilidade é cada vez mais notada nos setores industriais, sendo de extrema importância que se tenha um planejamento adequado com o objetivo de estender a vida útil do produto ou mesmo dos seus resíduos focando assim no reaproveitamento de subprodutos e reintegração ao processo de produção.

As práticas industriais geram grandes quantidades de resíduos a partir dos processos de produção, esse volume de atividades é devido ao alto padrão de consumo da sociedade. Os resíduos industriais são, na maioria das vezes, dispostos de maneira inadequada poluindo o meio ambiente e prejudicando a saúde humana. A sua valorização para obter um material de valor agregado vem sendo estudada.

A economia circular (EC) tem como objetivo o processo sustentável em ciclo fechado, otimizando o uso dos recursos e contribuindo para a reutilização desses resíduos. Sendo assim, a EC é uma opção para destinação adequada desses materiais contribuindo para a efetivação dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODSs).

Entre os diferentes tipos de resíduos gerados nos setores industriais brasileiros, encontra-se as cinzas de carvão mineral produzidas nas usinas termoeletricas. Na composição química dessas cinzas são identificados elementos tóxicos como, por exemplo, As, Cd, Mo, Pb, S, entre outros, que contaminam o ecossistema e prejudicam a saúde dos seres vivos (Vilakaziet *al.*, 2022; Petrović e Fiket, 2022).

Uma das tecnologias usadas no Brasil é a combustão em leito fluidizado, que é

considerada hoje uma tecnologia consolidada e adaptável ao carvão mineral nacional. Esse processo consiste na dessulfurização de gases de combustão (conhecido como FGD do inglês - *Flue Gas Desulfurization*), sendo que a notável característica dos sistemas de leito fluidizado reside em queimar combustível com baixas emissões de NO_x (redução entre 70 - 80%), pois as temperaturas de combustão são tipicamente entre 750 °C a 900 °C. Além disso, a combustão em leito fluidizado apresenta a vantagem do abatimento do 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*. Os resíduos gerados nos processos de dessulfurização são conhecidos como cinzas sulfatadas, cinzas FGD ou sulfocálcicas (Bibiano, 2021; Valle-Zermeño *et al.*, 2015; Gomes e Zen, 2012; Santos, 2007).

Diversos estudos para tratar e aplicar os diferentes tipos de cinzas estão relatados na literatura (Luo *et al.*, 2021; Mohammed *et al.*, 2021; Grosche, 2019; Alcântara, 2016). A cinza sulfatada é um tipo de cinza produzida durante o processo de dessulfurização dos gases de combustão e apresentam alto teor de enxofre e cálcio dificultando sua aplicação (Bibiano, 2021).

Outro setor industrial que é considerado um dos maiores emissores de gases do efeito estufa são as indústrias cimenteiras. O cimento Portland é o produto mais usado no mundo depois da água. Esse material é constituído por diferentes componentes, principalmente por óxido de cálcio e sílica. E, durante o processo de hidratação do cimento diferentes compostos são formados, entre eles, os principais são os compostos do grupo dos silicatos de cálcio hidratados (Ashraf e Olek, 2016).

Os compostos de silicato de cálcio hidratado (conhecidos pela sigla do inglês C-S-H, *calcium silicate hydrate*) e os aluminosilicato de cálcio hidrato (sigla do inglês C-(A)-S-H, *calcium (aluminium) silicate hydrates*) são as fases pouco cristalinas com estequiometria variável, que compõe cerca 75% em massa do produto hidratado final presente no cimento Portland comum (Tang *et al.*, 2021; Maddalena *et al.*, 2019). As propriedades macro e micro estruturais desses compostos têm atraído atividades de pesquisa significativas nas últimas décadas, pois são considerados umas das mais importantes fases de cimento que governam os processos de imobilização, e também, serem considerados como bom material adsorvedor (Zhang *et al.*, 2015).

Tendo como foco principal a valorização do *co*-produto industrial, o presente trabalho teve como objetivo o estudo da síntese hidrotérmica alcalina de compostos CSH a partir de cinzas sulfatadas de carvão.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os reagentes utilizados foram de grau analítico e preparados com água bidestilada. O hidróxido de sódio (NaOH) da empresa Merck (P. A. 99 %) foi utilizado para a síntese dos compostos CSH. As cinzas sulfatadas (FGD-C) foram coletadas na Usina Termelétrica Pampa Sul (Candiota, Rio Grande do Sul). Balança (Gehaka – BG – 400), estufa Fanem Orion 515 e autoclave de aço inox, foram utilizados.

A síntese constituiu a mistura de cinza FGD com solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ (relação líquido-sólido de 20 mL g⁻¹). A mistura foi armazenada em autoclave de aço inox com revestimento de teflon e aquecida a 180 e 200 °C por períodos de tempo de 6, 8, 10, 12 e 24 h. Após o tempo de reação e resfriamento à temperatura ambiente, a suspensão foi filtrada em papel de filtro quantitativo (Nalgom 3400, diâmetro = 150 mm), o sólido foi colocado para secar a 100 °C por 12 h. A nomenclatura do material sintetizado (S) segue a ordem do nome da usina (C – Candiota) e o método (A – autoclave), sendo assim, nomeado como:

SCA.

Os materiais foram caracterizados pelos seguintes métodos: difração de raios-X (DRX) e fluorescência de raios-X (FRX).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fração inorgânica presente no carvão dá origem aos óxidos presentes nas cinzas de carvão e compostos sintetizados a partir destas, definindo por tanto, o potencial de uso das cinzas de carvão. Na Tabela 1 encontra-se o resultado obtido por fluorescência de raios-X (em % em massa) da amostra de cinzas FGD.

Observou-se que os principais compostos necessários para a formação dos compostos CSH (Ca e Si) estão em maiores quantidades. Assim, foi determinada a relação de Ca/Si igual a 1,2, implicando que essa razão é favorável para síntese de compostos CSH (Tang *et al.*, 2021; Androniuk, 2017).

Tabela 1 - Composição química da cinza FGD

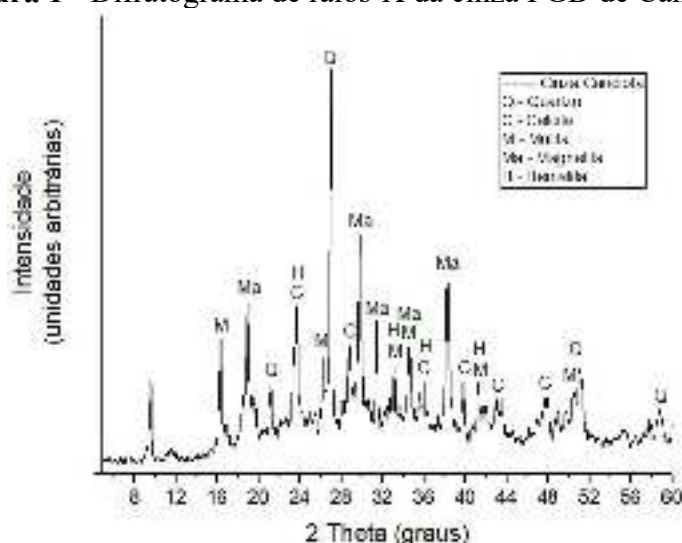
COMPONENTES	FGD-C (%)
CaO	26,3
SiO2	22,2
MgO	13,4
SO3	11,2
Al2O3	6,76
Fe2O3	2,39

É importante observar que a presença de calcita na amostra de cinza FGD proveniente do processo dessulfuração da combustão do carvão mineral, onde insere-se o carbonato de cálcio no processo de queima do carvão, liberando o dióxido de carbono e formando o óxido de cálcio que reage com o dióxido de enxofre gerando como produto o sulfato de cálcio (Xu *et al.*, 2017). O resultado, portanto, é coerente com os dados de análise química por FRX, como o alto teor de trióxido de enxofre (SO3) na cinza FGD (11,2%).

As fases cristalinas das amostras de cinza FGD e do composto sintetizado (SCA) foram identificadas a partir da técnica de difração de raios-X e estão apresentadas pelos difratogramas de raios-X nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

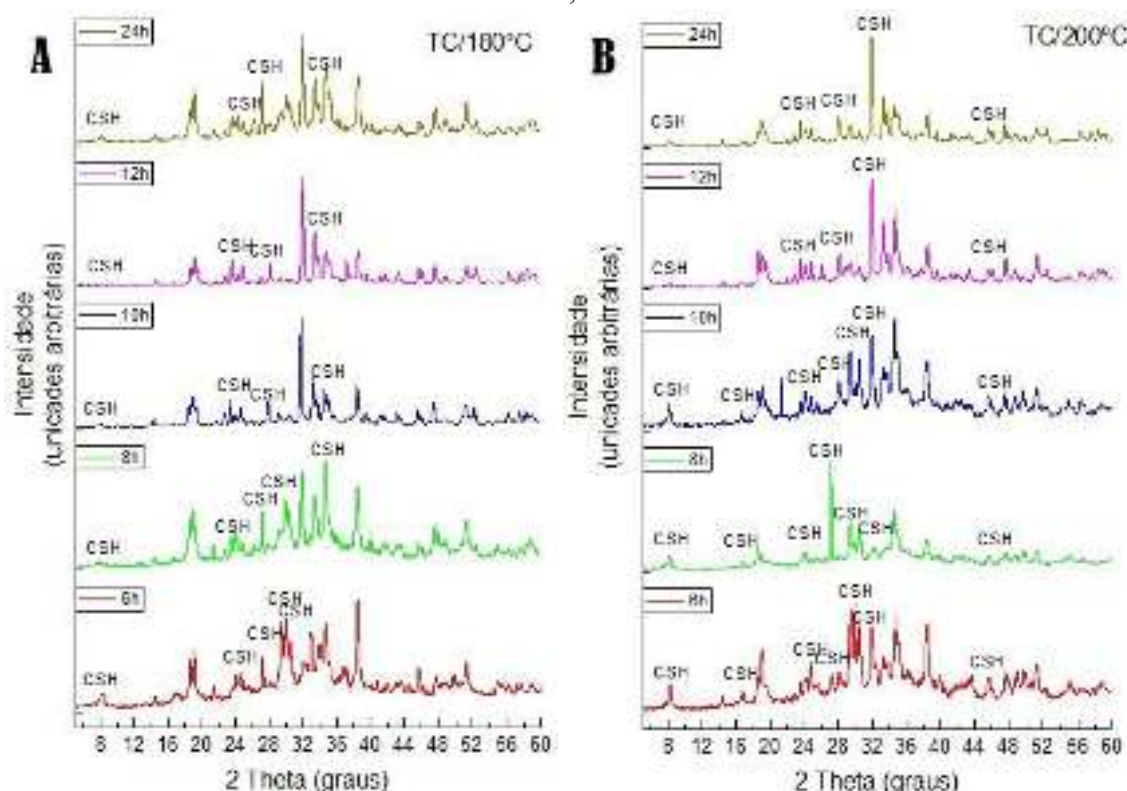
Os diferentes tipos de compostos CSH conhecidos tem como pico característico em comum o espaçamento da região 29 ° em 2 theta. A tobermorita (Ca5Si6(OH)2O16.4H2O) é um dos principais compostos do grupo e tem como pico característico na região 8 ° em 2 theta, entre os demais picos que podem ser observados com os valores de espaçamento de: 8; 15,6; 16,2; 24,6; 25,2; 26,9; 29; 32,7; 40 e 45,3 (JCPDS 19-1364) (Guo e Song, 2018). Definiu-se verificar, arbitrariamente, a intensidade na região de 8 ° em 2 theta, das amostras em estudo, com o objetivo de analisar em qual tempo de síntese observou-se maior cristalinidade de CSH. O conteúdo mineralógico da amostra de cinza FGD foi, basicamente, de calcita e quartzo, com uma fração menor de mulita, hematita e magnetita. Na amostra de SCA foram identificadas as fases de CSH e tobermorita, juntamente com a mulita, quartzo, e hematita das cinzas que serviu de matéria-prima e não reagiu na síntese hidrotérmica.

Figura 1 - Difratoograma de raios-X da cinza FGD de Candiota



Fonte: Próprio autor

Figura 2 - Difratoogramas das amostras sintetizadas em diferentes tempos de reação: A – amostras sintetizadas à 180 °C; B – amostras sintetizadas à 200 °C



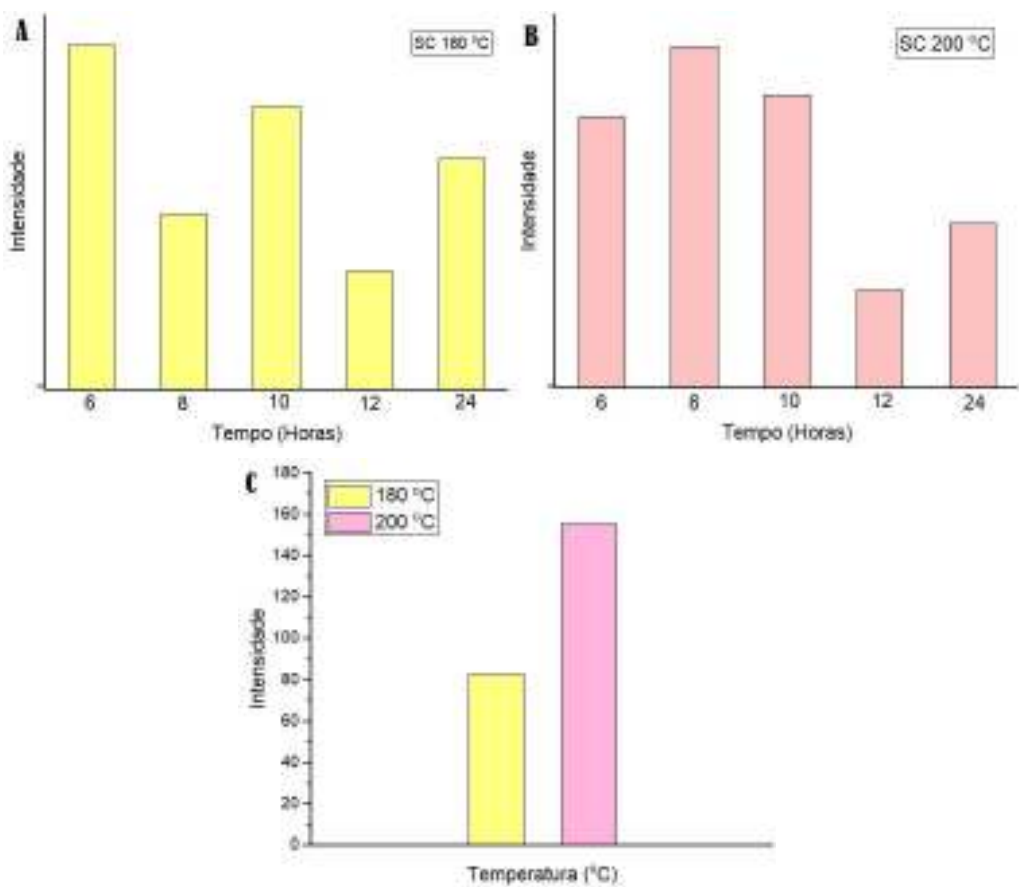
Fonte: Próprio autor

Na síntese hidrotérmica, inicialmente há formação de géis C-S-H. Logo, a tobermorita começa a se formar como uma fase intermediária e não estável, na presença de íons de cálcio e silício livres. Por recristalização, a tobermorita pode se transformar em outros produtos, como por exemplo, a pectolite e a xonotlita (Smalakys, 2021). As amostras SC180/8, SC180/12 e SC200/12 apresentaram baixas intensidades, ou seja, baixa cristalinidade de compostos CSH, esse resultado indica que para os tempos de síntese mencionados não houve a demanda de energia suficiente para a conclusão da polimerização da reação de síntese (Majdinasab e Yuan, 2020).

Na Figura 3A, 3B e 3C é apresentada uma comparação da intensidade relativa do principal pico da tobermorita ($2\theta \sim 8^\circ$) dos produtos obtidos.

A partir da comparação das intensidades é possível concluir que as amostras sintetizadas por 6 e 8 h aquecidas à 180°C e 200°C , respectivamente, foram as de maiores intensidades de produção de CSH entre as amostras produzidas, ou seja, as mais cristalinas. Na Figura 3C, as amostras sintetizadas por 6 e 8 h sob as temperaturas em estudo são comparadas. Observa-se maior intensidade para a amostra aquecida à 200°C .

Figura 3 - Intensidade relativa dos produtos sintetizados: A – amostras sintetizadas à 180°C em função do tempo; B - amostras sintetizadas à 200°C em função do tempo; C – comparação das maiores intensidades em 180°C e 200°C



Fonte: Próprio autor

O banco de dados de difração utilizado para a identificação e interpretação dos padrões das amostras é fornecido pelo “*Centro Internacional para a difração de Dados / Comité Misto no poder Padrões de difração*” (ICDD / JCPDS). Na Tabela 2 estão apresentados os padrões das fases cristalinas e as fórmulas químicas, utilizados neste estudo.

Vale ressaltar que outros compostos presentes nas amostras provavelmente se encontram na fase amorfa e em quantidades pequenas, sendo que não são identificados pelas técnicas de difração de raios-X e fluorescência de raios-X.

Tabela 2 - Padrões de DRX e fórmulas químicas das principais fases cristalinas encontradas nas amostras de cinzas FGD e SCA

FASE	FÓRMULA	PADRÃO DE DRX
------	---------	---------------

Quartzo	$\alpha\text{-SiO}_2$	85-0796
Mulita	$3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$	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

4 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram ser possível utilizar o resíduo industrial, cinzas sulfatadas de carvão, como matéria-prima para a síntese de compostos CSH por processo hidrotérmico alcalino. De acordo com as caracterizações dos materiais e o estudo de otimização de síntese, a maior cristalinidade dos produtos foi identificada após 8 h de cura sob temperatura de 200 °C. Nessa abordagem, a gestão de resíduos contribui significativamente para o cumprimento da economia circular 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”. É um dos quatro ODSs que são considerados prioridades para recuperação sustentável pós- pandemia.

REFERÊNCIAS

ALCÂNTARA, R. R. Síntese, caracterização de nanomaterial zeolítico de cinzas de carvão organomodificado e aplicação como adsorvente na remediação de água contaminada por Rodamina B e Azul Direto 71. **Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais)** - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares -IPEN-CNEN/SP, São Paulo, p. 161, 2016.

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 em Química dos Materiais)**. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique, 2017.

ASHRAF, W.; OLEK, J. Carbonation behavior of hydraulic and non-hydraulic calcium silicates: potential of utilizing low-lime calcium silicates in cement-based materials. **Journal of Materials Science**. Vol. 51, no. 13, p. 6173–6191. 2016.

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

GOMES, G. F.; ZEN, L. D. *Integrated system for energy production, carbon credits selling and sand lime bricks from biomass and coal co-combustion with limestone addition on fluidized combustion*. In: 34TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON COMBUSTION, Varsóvia. Proceedings of the 34th International Symposium on Combustion, 2012.
GROSCHÉ, 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 em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais)** - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares -IPEN-CNEN/SP, São Paulo, 2019

GUO, X.; SONG, M. Micro-nanostructures of tobermorite hydrothermal-synthesized from fly ash and municipal solid waste incineration fly ash. **Construction and Building Materials**, 191, 431–439, 2018.

LUO, Y., WU, Y., MA, S.; ZHENG, S.; ZHANG, Y.; CHU, P. K. Utilization of coal fly ash in China: a mini-review on challenges and future directions. **Environ Sci Pollut Res.** 28, 18727–18740, 2021.

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.

MOHAMMED, S. A.; KOTING, S.; KATMAN, H. Y. B.; BABALGHAITH, A. M.; PATAH, M. F. A.; IBRAHIM, M. R.; KARIM, M. R. A Review of the Utilization of Coal Bottom Ash (CBA) in the Construction Industry. **Sustainability**, 2021.

PETROVIĆ, M.; FIKET, Ž. Environmental damage caused by coal combustion residue disposal: A critical review of risk assessment methodologies. **Chemosphere**, Volume 299, 134410, 2022.

SANTOS, F. B. F. Dissolução do calcário no processo de dessulfurização de gases de combustão – abordagem experimental e numérica. **Doutorado (Tese)** – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 149p. 2007.

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.

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

VILAKAZI, A. Q.; NDLOVU, S.; CHIPISE, L.; SHEMI, A. The Recycling of Coal Fly Ash: A Review on Sustainable Developments and Economic Considerations. **Sustainability**, 14, 1958, 2022.

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.