

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE COMPOSTOS DE SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO SINTETIZADOS A PARTIR DE CINZAS FGD: UMA ABORDAGEM COM FTIR, TGA/DTG E MEV/EDS

Raquel R. Alcântara-Domingos¹; Danilo L. C e Silva¹; Denise A. Fungaro¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP 05508-000 São Paulo – SP – Brasil.

Irreisa@hotmail.com

Palavras-Chave: Compostos C-S-H, Cinzas FGD, Resíduo Industrial.

Introdução

A crescente geração de resíduos industriais tem motivado o desenvolvimento de estratégias voltadas à sua reutilização dentro dos princípios da economia circular. Entre esses resíduos, as cinzas FGD (sigla do Inglês *Flue Gas Desulfurization*) se destacam por sua abundância e composição rica em cálcio e enxofre, resultantes do processo de dessulfurização dos gases de combustão em usinas termelétricas. A disposição inadequada desse material pode representar risco ambiental significativo, tornando urgente a busca por rotas tecnológicas que viabilizem sua reutilização de forma segura e funcional (WANG *et al.*, 2020).

Nesse contexto, os silicatos de cálcio hidratado (C–S–H) têm sido amplamente estudados devido à sua capacidade de imobilizar elementos tóxicos, à estrutura cristalina versátil e à elevada área superficial, características que os tornam promissores para aplicações ambientais, especialmente em processos de adsorção (TAYLOR, 1997; LI *et al.*, 2017). Em trabalho anterior, foi demonstrada a viabilidade de síntese de compostos C–S–H a partir de cinzas FGD por meio de uma rota que envolveu fusão alcalina seguida de hidratação em meio aquoso, resultando predominantemente na formação de tobermorita com elevada cristalinidade (ALCÂNTARA-DOMINGOS e FUNGARO, 2025). A otimização das condições experimentais permitiu a obtenção de um material estável e com potencial para aplicação na remoção de íons metálicos de soluções contaminadas.

Os resultados evidenciaram a eficiência do processo de síntese dos compostos C–S–H e a compreensão aprofundada das propriedades físico-químicas do material obtido será essencial para consolidar a sua aplicação prática. A caracterização detalhada permitirá correlacionar aspectos estruturais e morfológicos com o desempenho funcional do material, além de fornecer dados sobre sua estabilidade térmica e composição química. Tais informações são fundamentais para validar o uso do C–S–H como adsorvente em condições ambientais variadas e para aprimorar etapas subsequentes da pesquisa, como os testes de remoção seletiva de metais pesados em sistemas multielementares (ZHANG *et al.*, 2022).

Neste trabalho foram empregadas técnicas complementares que permitem avaliar diferentes aspectos do composto obtido. A microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) foi utilizada para observar a morfologia das partículas e a distribuição elementar na superfície do material, possibilitando a identificação de estruturas lamelares e a homogeneidade da incorporação de cálcio e silício (FELDMAN e SEREDA, 1975). A análise termogravimétrica (TGA/DTG) permitiu investigar a estabilidade térmica do composto, identificando os eventos de perda de massa associados à desidratação e decomposição das fases hidratadas (RAO e PARIA, 2013). A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi aplicada para identificar os grupos funcionais presentes, como ligações Si–O–Si e Ca–OH, confirmando a presença das estruturas características dos C–S–H (GROSSO *et al.*, 2021).

A caracterização proposta neste estudo fornece subsídios relevantes para a compreensão da estrutura e da estabilidade dos silicatos de cálcio hidratado sintetizados a partir de cinzas FGD. Os resultados obtidos contribuem para o avanço no desenvolvimento de materiais funcionais baseados em resíduos industriais, com potencial aplicação em tecnologias de remediação ambiental e tratamento de efluentes contaminados por metais radioativos ou pesados.

Material e Métodos

Materiais

O composto de silicato de cálcio hidratado utilizado neste estudo foi previamente sintetizado a partir de cinzas FGD, provenientes do processo FGD úmido da Usina Termoelétrica de Pampa Sul (Candiota, Rio Grande do Sul). O processo de síntese seguiu a rota estabelecida no trabalho de ALCÂNTARA-DOMINGOS e FUNGARO (2025), por meio de fusão alcalina e hidratação controlada, com parâmetros otimizados de tempo e temperatura. A amostra foi nomeada SCF.

Técnicas de caracterizações

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram conduzidas em espectrômetro (Nexus 670 Thermo Nicolet), na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras por amostra. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas com KBr (1% m/m). As bandas vibracionais foram atribuídas aos grupos funcionais característicos dos silicatos hidratados, com ênfase nas ligações Si–O–Si, Ca–OH e H–O–H.

Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada por meio de análise termogravimétrica (TGA) em equipamento (Mettler-Toledo), sob atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, na faixa de temperatura de 25 °C a 600 °C. A derivada da curva de perda de massa (DTG) foi utilizada para identificar os eventos de decomposição e desidratação das fases presentes.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS

As análises morfológicas foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (FEI (Atual Thermo)/Zeiss - QUANTA FEG 650/LEO 440). As amostras foram previamente secas e recobertas com camada de carbono por metalização a vácuo. A composição elementar foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), acoplada ao MEV, com aquisição em múltiplos pontos da superfície.

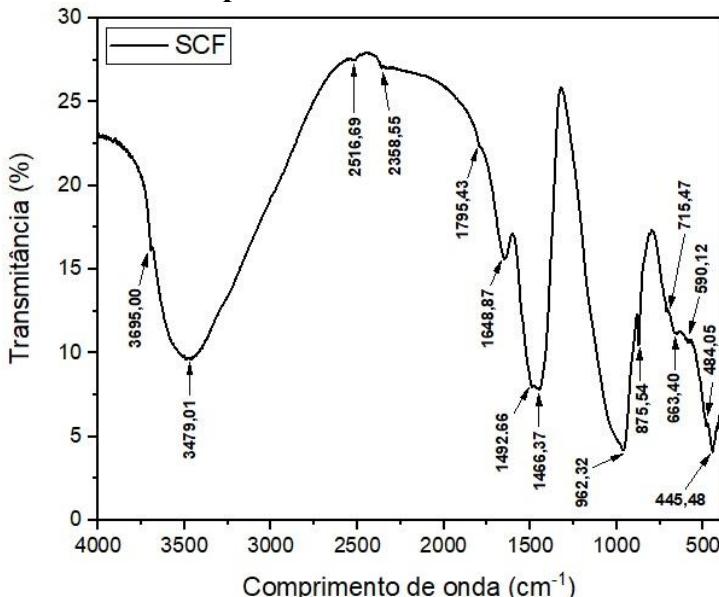
Resultados e Discussão

FTIR

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foi utilizada para identificar os grupos funcionais presentes nos materiais sintetizados a partir das cinzas FGD

com o objetivo de confirmar a formação de fases hidratadas de silicato de cálcio (C–S–H) e investigar possíveis produtos secundários. Na Figura 1 está apresentado o espectro de FTIR da amostra SCF.

Figura 1 – Espectro FTIR do composto SCF.



Fonte: Própria autora.

As bandas localizadas nas regiões de 445,48; 484,05; e 590,12 cm^{-1} foram atribuídas às deformações angulares do grupo O–Si–O, típicas de estruturas tetraédricas de sílica. Além disso, essas regiões também indicam a liberação de moléculas de água estruturais ligadas à matriz do material, comportamento compatível com produtos hidratados como os C–S–H (LOTHENBACH *et al.*, 2022; TANG *et al.*, 2019).

A banda discreta em 663,40 cm^{-1} pode ser relacionada tanto ao estiramento simétrico do grupo Si–O–Si, quanto à presença de íons sulfito (SO_3^{2-}) oriundos de compostos como o $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, comum em cinzas resultantes da dessulfurização dos gases de combustão (WU *et al.*, 2018; KIRKPATRICK *et al.*, 1997). Essa atribuição reforça a influência da matéria-prima sulfatada na composição final do material.

As bandas em 715,47 e 875,54 cm^{-1} foram associadas às deformações angulares fora do plano do grupo carbonato (CO_3^{2-}), indicando a presença de calcita, conforme também observado por difração de raios X (DRX) (ALCÂNTARA-DOMINGOS e FUNGARO, 2025). A formação de carbonatos pode ser atribuída à carbonatação dos compostos de cálcio durante a secagem ou à presença residual dos reagentes utilizados em excesso no processo de dessulfurização.

A banda intensa em 962,32 cm^{-1} representa o estiramento assimétrico das ligações Si–O de tetraedros de silicato do tipo Q². Essa banda é a principal assinatura dos compostos C–S–H, bem como de fases cristalinas como tobermorita, xonotlita e pectolita (SHAIKH *et al.*, 2014). A diferença no valor desta banda em relação às cinzas in natura está associada ao grau de polimerização das unidades de SiO_4 : quanto maior o grau de polimerização, maior o número de onda observado (LI *et al.*, 2021; KIRKPATRICK *et al.*, 1997).

As bandas centradas em 1466,37 e 1492,66 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico do íon carbonato, reforçando a presença de calcita como subproduto ou fase

secundária. Esse carbonato pode ter origem na reação do excesso de compostos de cálcio com o CO₂ atmosférico durante o processo de secagem (LECOQC *et al.*, 2011).

Na região de 1648,87 e 1795,43 cm⁻¹, observam-se bandas atribuídas à deformação angular da molécula de água (H–O–H), relacionadas à água interlamelar ou fisicamente adsorvida, característica típica de materiais hidratados e porosos como os silicatos de cálcio (TIAN *et al.*, 2017).

As bandas em 2358,55 e 2516,69 cm⁻¹ foram associadas à vibração de estiramento dos grupos OH, que indicam a presença de pontes de hidrogênio fracas e variações na força de ligação das moléculas de água no interior da estrutura. Tais bandas estão frequentemente relacionadas a efeitos estéricos e diminuição no comprimento das ligações de hidrogênio (ZHANG *et al.*, 2020).

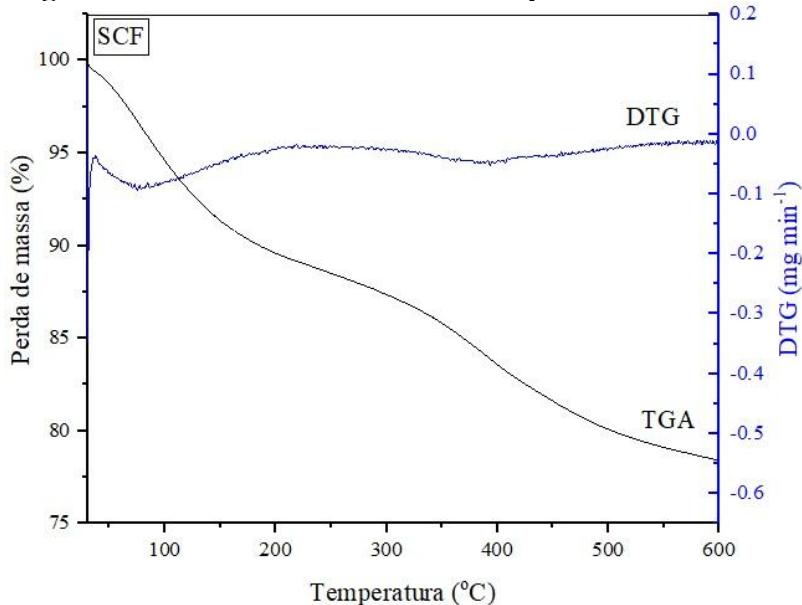
Por fim, a banda larga em 3479,01 cm⁻¹ corresponde ao estiramento O–H da água adsorvida e estrutural, indicando a retenção de moléculas de água entre as intercamadas do material. Essa característica é compatível com a presença de C–S–H de baixa cristalinidade, cuja estrutura lamelar permite o aprisionamento de água por pontes de hidrogênio (LOTHENBACH *et al.*, 2022; PUYARINDA *et al.*, 2020).

Portanto, os resultados de FTIR confirmam a formação de compostos C–S–H e possíveis fases cristalinas associadas, além de indicar a presença de carbonatos (calcita) e resíduos de enxofre (sulfito), coerentes com a origem das cinzas sulfatadas utilizadas na síntese.

TGA/DTG

A curva TGA/DTG do composto C-S-H contendo tobermorita sintetizado a partir de cinzas FGD (Figura 2) apresenta três principais regiões de perda de massa associadas à transformações físico-químicas típicas de silicatos de cálcio hidratados.

Figura 2 – Termograma de TGA/DTG obtido do composto SCF.



Fonte: Própria autora.

A primeira etapa de perda de massa, observada entre aproximadamente 30 °C e 200 °C, está relacionada à desidratação da água adsorvida e da água estrutural fracamente ligada na superfície do C-S-H. Este processo inclui a remoção de moléculas de água presentes nos poros

capilares e na camada interlamelar, característica reportada por diversos autores para materiais semelhantes (SHAHRAJABIAN *et al.*, 2019; TAYLOR, 1997).

A segunda etapa, entre cerca de 200 °C e 400 °C, corresponde à liberação da água estrutural fortemente ligada e à desidroxilação de fases hidratadas de cálcio e silício. Nesta faixa, também pode ocorrer a decomposição parcial da tobermorita, liberando água da sua estrutura cristalina (RAMEZANIANPOUR e JAFARIFAR, 2012). Estudos indicam que a estabilidade térmica da tobermorita se mantém até aproximadamente 350–400 °C, quando se inicia sua decomposição gradual (NONAT, 2004).

A terceira região de perda de massa, entre 400 °C e 600 °C, pode ser atribuída à decomposição de possíveis fases carbonatadas formadas durante a síntese ou o armazenamento do material, como carbonato de cálcio proveniente da carbonatação de portlandita residual (HOSHINO *et al.*, 2006). Essa etapa é marcada por uma diminuição mais lenta e contínua de massa, compatível com a degradação de carbonatos e rearranjos estruturais do silicato.

A análise DTG evidencia picos suaves de decomposição, indicando que as etapas ocorrem de maneira sobreposta e gradual, fenômeno comum em materiais C-S-H com estrutura parcialmente cristalina e fases mistas (TAYLOR, 1997). O perfil observado sugere que a amostra apresenta alta estabilidade térmica até 200 °C, o que é relevante para aplicações em ambientes moderadamente aquecidos.

Esses resultados confirmam que o material sintetizado mantém características térmicas compatíveis com C-S-H e tobermorita obtidos por via hidrotérmica e que as perdas de massa são consistentes com processos de desidratação, desidroxilação e decomposição carbonática descritos na literatura para compostos similares.

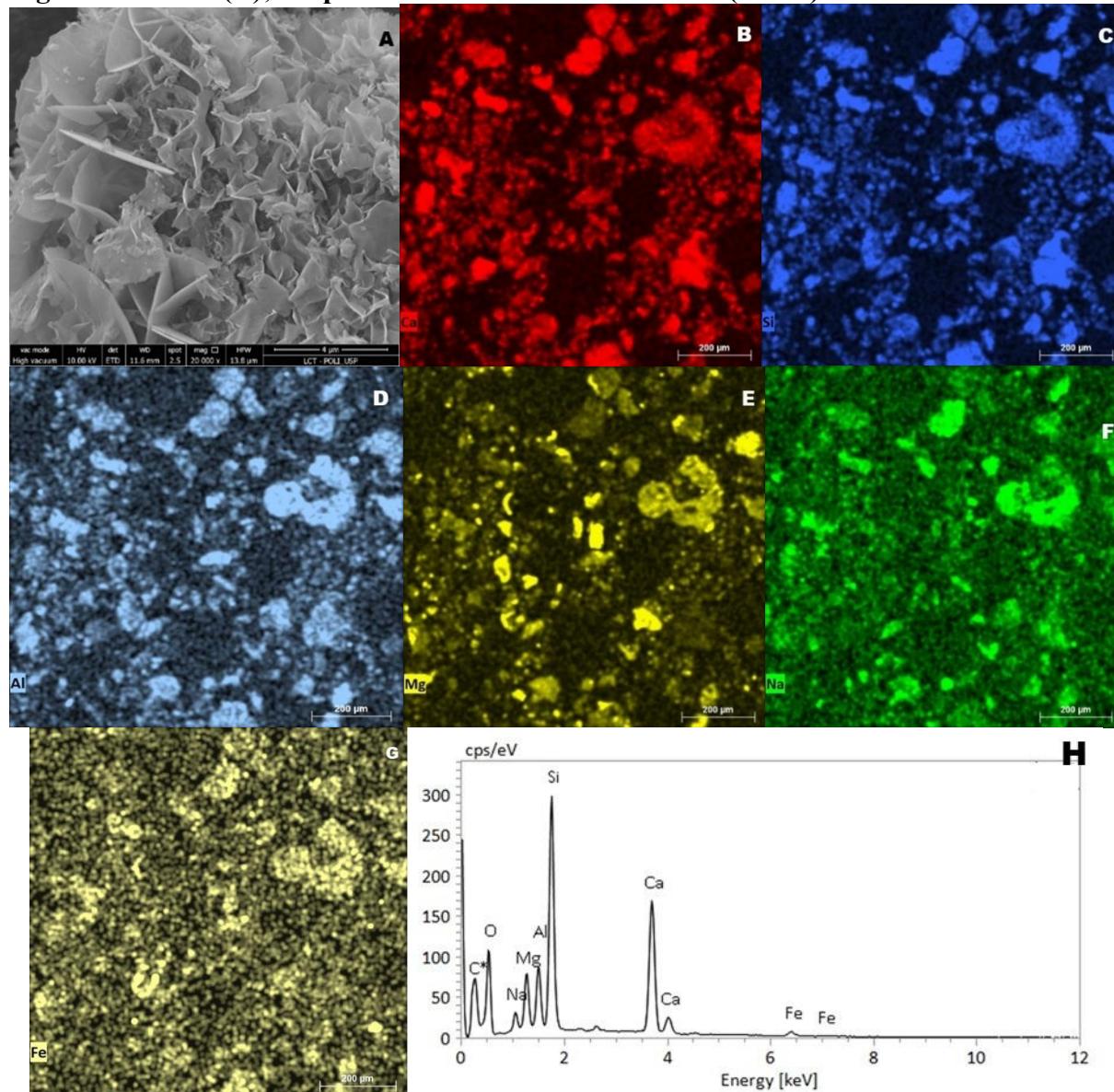
MEV/EDS

A caracterização morfológica e elementar dos materiais sintetizados foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS). A micrografia obtida revela uma morfologia predominantemente agregada, com partículas de dimensões micrométricas distribuídas de maneira relativamente homogênea (Figura 3A). As superfícies das partículas apresentam morfologia compacta, característica de fases C-S-H e compatível com estruturas de tobermorita, como relatado por Taylor (1997).

A imagem de mapeamento por EDS (Figura 3 - B a G) evidencia a presença dos principais elementos constituintes dos silicatos de cálcio hidratado: cálcio (B), silício (C), alumínio (Al), além de magnésio (E), sódio (F) e ferro (G) e, indicando possível substituição isomórfica ou resíduos da matéria-prima utilizada.

O espectro EDS (Figura 3H) confirma a dominância dos picos de Si e Ca, com uma razão atômica Ca/Si compatível com a faixa de valores descrita na literatura para C-S-H (1,2), conforme detalhado por RICHARDSON (2008). A presença de Mg e Na pode estar associada à participação de fases secundárias ou à inclusão de impurezas provenientes das cinzas utilizadas como precursor.

Esses resultados corroboram a formação de compostos típicos da família dos silicatos de cálcio hidratados, com possível formação de tobermorita, como identificado anteriormente em estudos de síntese a partir de resíduos industriais (ZHANG *et al.*, 2025).

Figura 3 – MEV (A); Mapeamento elementar MEV/EDS (B a G)


Fonte: Própria autora.

Conclusões

Os resultados obtidos por meio das análises físico-químicas realizadas neste estudo demonstram que os compostos de silicato de cálcio hidratado (C–S–H), sintetizados a partir de cinzas FGD por rota envolvendo fusão alcalina e hidratação, apresentam características estruturais e morfológicas compatíveis com aplicações ambientais.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) evidenciou uma morfologia lamelar típica das fases C–S–H, com boa uniformidade das partículas, enquanto a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) confirmou a presença majoritária de cálcio, silício e oxigênio, validando a composição esperada para o material. A análise termogravimétrica (TGA/DTG) indicou estabilidade térmica adequada e revelou os principais eventos de desidratação e decomposição relacionados às fases hidratadas presentes. A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) permitiu a identificação de bandas vibracionais características dos grupos funcionais Si–O, Ca–OH e H–O–H, confirmando a formação das estruturas previstas para os silicatos hidratados.

Dessa forma, a caracterização detalhada comprovou a eficácia da rota de síntese adotada, reforçando o potencial de aproveitamento das cinzas FGD como precursor para materiais funcionais. Os dados obtidos contribuem significativamente para a consolidação do conhecimento sobre esses compostos e fornecem subsídios importantes para os estudos subsequentes, que visam à aplicação desses materiais na remoção de contaminantes, como urânio e césio, de soluções aquosas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da CNPq e a Usina Termelétrica do Porto de Pecém por fornecer as cinzas sulfatadas de carvão mineral.

Referências

- ALCÂNTARA-DOMINGOS, R. R.; FUNGARO, D. A. Circular economy: development of calcium silicate hydrated compounds aimed at the sustainable use of waste from the coal industry. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 8, n. 1, p. 952–969, 2025. DOI: 10.34188/bjaerv8n1-096.
- FELDMAN, R. F.; SEREDA, P. J. A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties. **Cement and Concrete Research**, v. 5, n. 6, p. 901–912, 1975.
- GROSSO, B. R. et al. Synthesis and characterization of C–S–H phases: FTIR and XRD insights. **Construction and Building Materials**, v. 310, p. 125–141, 2021.
- HOSHINO, S. et al. Thermal decomposition of calcium silicate hydrates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 2, p. 596–601, 2006.
- KIRKPATRICK, R. J.; YARGER, J. L.; MCMILLAN, P. F.; YU, P.; CONG, X. Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite. **Adv. Cem. Based Mater.** 5, 93–99, 1997. [https://doi.org/10.1016/S1065-7355\(97\)00001-1](https://doi.org/10.1016/S1065-7355(97)00001-1)
- LECOQCQ, C. et al. Carbonation of cement-based materials: reaction mechanisms and consequences. **Materials and Structures**, v. 44, n. 1, p. 109–124, 2011.
- LI, X. et al. Structure and performance of C–S–H synthesized from industrial wastes. **Journal of Cleaner Production**, v. 281, p. 124-137, 2021.
- LI, Y. et al. Sorption of heavy metal ions by layered double hydroxides: mechanisms and applications. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 20430–20442, 2017.
- LOTHENBACH, B.; JANSEN, D.; YAN, Y.; SCHREINER, J. Solubility and characterization of synthesized 11 Å Al-tobermorite. **Cement and Concrete Research**. 159, 106871, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106871>
- NONAT, A. The structure and stoichiometry of C–S–H. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1521–1528, 2004.
- PUYARINDA, L. C. et al. Evaluation of calcium silicate hydrates formed from coal fly ash. **Journal of Materials Science**, v. 55, p. 413–425, 2020.
- RAMEZANIANPOUR, A. A.; JAFARIFAR, N. Effect of curing temperature and silica fume on the properties of C–S–H and tobermorite. **Construction and Building Materials**, v. 36, p. 419–424, 2012.
- RAO, Y. F.; PARIA, S. Removal of toxic metal ions from aqueous solution using modified clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 203–204, p. 162–170, 2013.
- RICHARDSON, I. G. The calcium silicate hydrates. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 2, p. 137-158, 2008.
- SHAHRAJABIAN, H. et al. Investigation of the thermal stability of C–S–H phases using TG–DTG analysis. **Construction and Building Materials**, v. 211, p. 956–965, 2019.
- SHAIKH, F. et al. FTIR study on structural evolution of C–S–H gel synthesized from different precursors. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 509–519, 2014.

TANG, S.; HUBAO, A.; CHEN, J.; YU, W.; YU, P.; CHEN, E.; DENG, H.; HE, A. The interactions between water molecules and C-S-H surfaces in loads-induced nanopores: A molecular dynamics study. **Applied Surface Science**. 496, 143744, 2019. doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143744

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2. ed. London: Thomas Telford, 1997.

TIAN, Q. et al. Synthesis of C-S-H from waste materials: a sustainable strategy. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 299-307, 2017.

WANG, Y. et al. Utilization of flue gas desulfurization (FGD) gypsum in cementitious materials: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 276, p. 124–206, 2020.

WU, H. et al. Sulfite-containing solid waste valorization: challenges and opportunities. **Waste Management**, v. 79, p. 485–497, 2018.

ZHANG, L. et al. Advances in application of calcium silicate-based materials for environmental remediation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 1, p. 107–128, 2022.

ZHANG, S. et al. Hydrogen bonding effects in hydrated silicate structures: a spectroscopic analysis. **Vibrational Spectroscopy**, v. 110, p. 103-112, 2020.

ZHANG, Z.; HUANG, Z.; SHI, C; WU, Z.; ZHANG, W.; DUAN, P.; JIANG, Z. Advancement in Raman spectroscopy (RS) for characterizing cementitious materials. **Journal American Ceramic Society**. 108: e 20162., 2025. DOI: 10.1111/jace.20162