

Resíduo do Sistema *Flue Gas Desulfurization* (FGD) como Matéria-Prima Alternativa na Fabricação de Tijolos Ecológicos

Alexandre Ferreira Mohaupt
Instituto Federal do Espírito Santo – Brasil
alexmhaupt@gmail.com

Alessandra Savazzini dos Reis
Instituto Federal do Espírito Santo – Brasil
alessandrasreis1@gmail.com

Viviana Possamai Della Sagrillo
Instituto Federal do Espírito Santo – Brasil
sagrilloviviana@gmail.com

ABSTRACT

Aiming to meet environmental standards that limit global emissions of SO₂ into the atmosphere, thermoelectric and steel mills use aqueous suspension of calcium hydroxide to trap greenhouse gases through the Flue Gas Desulfurization (FGD) process generating the so-called FGD gypsum. Initially, FGD gypsum was characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectrometry, loss ignition, plasticity index, moisture content and laser grain size. It was verified that the FGD gypsum consists mainly of sulfur and calcium, with a chemical composition similar to natural gypsum, and it is possible to study means for the application of gypsum, especially in civil construction, such as soil-cement brick. With this, the research had as objective to characterize the FGD gypsum.

Keywords: *FGD gypsum; Semi-dry technology; Desulfurization; Soil-cement brick.*

1. INTRODUÇÃO

O gesso FGD analisado é o pó resultante do processo *Flue Gas Desulfurization* (FGD), no qual é utilizada uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio para reagir com os gases gerados no aquecimento do carvão mineral para a produção de coque inserido num processo siderúrgico. Os produtos à base de cal são reagentes eficientes para captura de contaminantes, retendo o SO₂ com eficiência de até 99%, contribuindo para o controle de suas emissões na atmosfera (MANFROI, 2014).

Apesar de não dispor de dados precisos sobre os volumes e características tecnológicas dos gessos residuais produzidos na dessulfuração de gases no Brasil (LAPIDO-LOUREIRO; NASCIMENTO, 2008), a produção da empresa doadora do resíduo é de 25.000 t / ano (Inventário Bianual de Resíduos, 2014-2015). O resíduo desse processo, o gesso FGD, é estudado por pesquisadores de diversos países como substituto parcial do gesso natural dos cimentos Portland (CAILLAHUA; MOURA, 2017 e PAPAGEORGIOU; TZOUVALAS; TSIMAS, 2005) e belítico (LIU et al., 2016), placas à base de gesso resistentes ao fogo (LI et al., 2015 e LEIVA et al., 2010) e como fertilizante e corretivo de solo

(LAPIDO-LOUREIRO; NASCIMENTO, 2008 e TRUMAN et al, 2010).

O processo FGD semisseco focado nesta pesquisa também é empregado em outras plantas industriais de tamanho pequeno a moderado, como em centrais termelétricas com potência máxima entre 250 a 350 MW. Nesse sistema é utilizado carvão de baixo teor de enxofre, em virtude de um limite de até 95% de eficiência de remoção de SO_2 (CRUZ et al., 2017).

2. REVISÃO

A tecnologia semisseca é interessante em regiões onde o abastecimento de água é limitado (por exemplo, o Nordeste do Brasil e Oeste dos Estados Unidos), porque consome de 30 a 40% menos água do que o processo FGD tipo úmido. Em termos de despesas de capital, o custo de um processo FGD semisseco é cerca de 60% menor do que a tecnologia úmida (CRUZ et al., 2017).

Dentro do reator do processo semisseco, a água evapora, aumentando a umidade do ambiente e reduzindo a temperatura do gás de combustão garantindo a dispersão do hidróxido de cálcio em partículas finas, uma vez que as gotículas são secas. O calor latente no gás tratado evapora a água da suspensão concentrada de cal e cria uma reação entre o gás e o líquido, deixando um pó seco (LHOIST, 2017).

A reação de neutralização das partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, agora secas, retém os poluentes ácidos dos gases, formando predominantemente um sulfato de cálcio estável. É possível adicionar oxigênio ao processo a fim de se obter uma maior concentração de sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (BUECKER, 2018), de valor comercial. As partículas sólidas de gesso FGD são recolhidas a jusante, normalmente em filtros (BOTKIN; KELLER, 2016).

Entre as principais vantagens de se utilizar o gesso FGD estão a redução de custos relacionados ao envio e disposição em aterros sanitários controlados (Classe II A) (Inventário Bianual de Resíduos, 2014-2015) e à redução de custos de produção por empresas da construção civil ao adquirirem este resíduo para substituir parte de suas matérias-primas. Com isso, a pesquisa teve como objetivo caracterizar o gesso FGD para análise das possíveis utilizações na construção civil, tal como o tijolo solo-cimento.

3. METODOLOGIA

Nesta pesquisa foi utilizado gesso FGD foi cedido por uma coqueria localizada dentro do pátio de uma siderúrgica no município de Serra/ES.

O gesso FGD foi analisado pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) para definição da composição química quantitativa na forma percentual de óxidos em um equipamento PANalytical, modelo AxiosMax, com tubo de 4 kW e alvo de ródio. Pela diferença de massa da amostra calcinada foi obtida a perda ao fogo, em valor percentual.

A análise mineralógica qualitativa para a identificação das fases das amostras do gesso FGD foram realizadas por difração de raios X (DRX) em difratômetro Brucker, modelo D8 Advanced, utilizando radiação $\text{Cu-K}\alpha$, intervalo de varredura de 10 a 100° (2 θ) e velocidade de 0,02°/s. Os padrões para identificação das fases foram baseados nos dados da Crystallography Open Database (COD). A

distribuição de tamanho de partículas do gesso FGD foi realizada pelo método de difração a laser utilizado como meio líquido o álcool etílico em equipamento Malvern Mastersize Hydro 2000UM.

O teor de umidade foi calculado colocando o gesso FGD *in natura* em cápsula dentro de uma estufa à temperatura de $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, por um período de 24 horas. Após a secagem, pesou-se novamente e, de acordo com a diferença entre o peso inicial e final, obteve-se o teor de umidade. O cálculo do índice de plasticidade, típico em análise de solos, foi realizado conforme a NBR 7180 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2016).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O aspecto visual do gesso FGD *in natura* é mostrado na **Figura 1**.

Figura 1. Aspecto visual do gesso FGD *in natura*.



Fonte: O autor, 2018.

Trata-se de um particulado sólido cuja forma predominantemente esférica é resultado do processo de secagem por *spray dryer*. A aglomeração parcial em grumos é devida à absorção de 2% da umidade ambiente.

O resultado da análise química quantitativa por FRX é apresentado na **Tabela 1**. Deve ser ressaltado que sua composição pode variar de acordo os tipos de carvões e parâmetros de processo utilizados em diferentes plantas industriais.

Tabela 1. Composição química do gesso FGD.

Componentes	(%)	Componentes	(%)
SO ₃	45,4	Na ₂ O	< 0,05
CaO	39,48	TiO ₂	< 0,05
Cl	7,9	BaO	< 0,01
MgO	0,30	Co ₂ O ₃	< 0,01
SiO ₂	0,23	Cr ₂ O ₃	< 0,01
P ₂ O ₅	0,12	PbO	< 0,01
SrO	0,12	ZnO	< 0,01
Fe ₂ O ₃	0,10	ZnO ₂ +HfO ₂	< 0,01
Al ₂ O ₃	0,07	B ₂ O ₃	-
K ₂ O	0,06	Li ₂ O	-
MnO	< 0,05	Perda Fogo	6,07

Fonte: O autor, 2018.

De acordo com a análise, o resíduo é constituído principalmente de CaO oriundo da lama de cal e de SO₃ retirado dos gases de combustão da coqueria durante o processo de dessulfuração.

A baixa perda ao fogo é devida à formação de óxidos estáveis, contribuindo para a estabilidade térmica dos materiais de construção civil que o utilizem na composição. Esse resultado é recorrente na literatura tanto nos processos a úmido quanto no semiseco (CAILLAHUA; MOURA, 2017).

A presença dos demais óxidos indica que o processo de dessulfuração não somente retém o enxofre (SO₂) da corrente gasosa, mas também é eficiente na remoção dos demais contaminantes. A composição química do resíduo indica ainda que sua aplicação em materiais de construção que necessitem de sinterização pode contribuir com o aumento de óxidos fundentes, como CaO, Na₂O e MgO para a redução da temperatura de queima e consequente densificação das peças formadas.

Diversos autores compararam a composição química dos gessos FGD e natural, constatando semelhanças na composição química, conforme apresentado nas **Tabelas 2 e 3**, respectivamente.

Tabela 2. Composição química dos principais elementos do gesso FGD.

Autores/ % em massa	CaO	SO₃	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MgO	TiO₂	K₂O	Na₂O
Li et al. (2015)	28,10	40,80	2,00	1,20	0,50	1,00	0,07	0,10	0,30
Liu et al. (2016)	32,24	36,88	1,62	0,36	0,30	0,60	0,04	0,12	0,04
Caillahua; Moura (2017)	45,87	47,97	1,20	0,10	0,30	0,13	*	0,14	*

Fonte: Adaptado pelo autor.

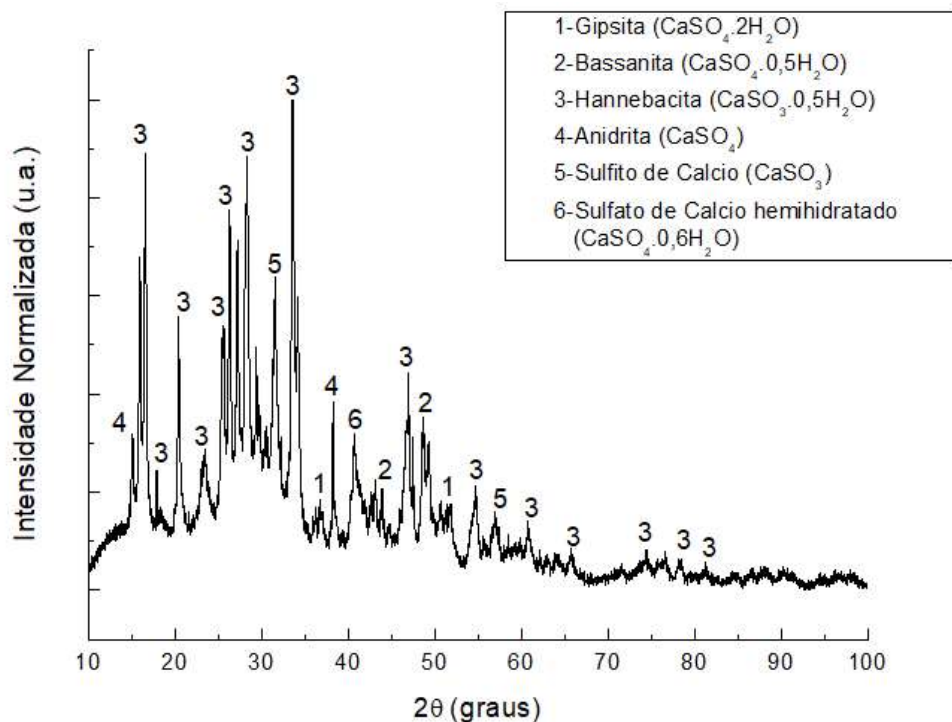
Tabela 3. Composição química dos principais elementos do gesso natural.

Autores/ % em massa	CaO	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
Tzouvalas et al. (2004)	32,40	43,40	0,65	0,03		0,92	*	*	*
Liu et al. (2016)	32,64	38,44	0,35	0,02	0,15	0,21	0,02	0,00	0,00
Caillahua; Moura (2017)	32,53	42,01	1,29	1,02	0,54	0,31	*	0,08	0,04

Fonte: Adaptado pelo autor.

Para avaliar como os elementos químicos estão combinados no gesso FGD, também foi realizada caracterização pela técnica de DRX. Nessa análise foram detectados picos de hannebacita ($\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), anidrita (CaSO_4), sulfito de cálcio (CaSO_3) e sulfato de cálcio hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$), conforme pode ser visto na **Figura 2**.

Figura 2. Análise mineralógica do gesso FGD.

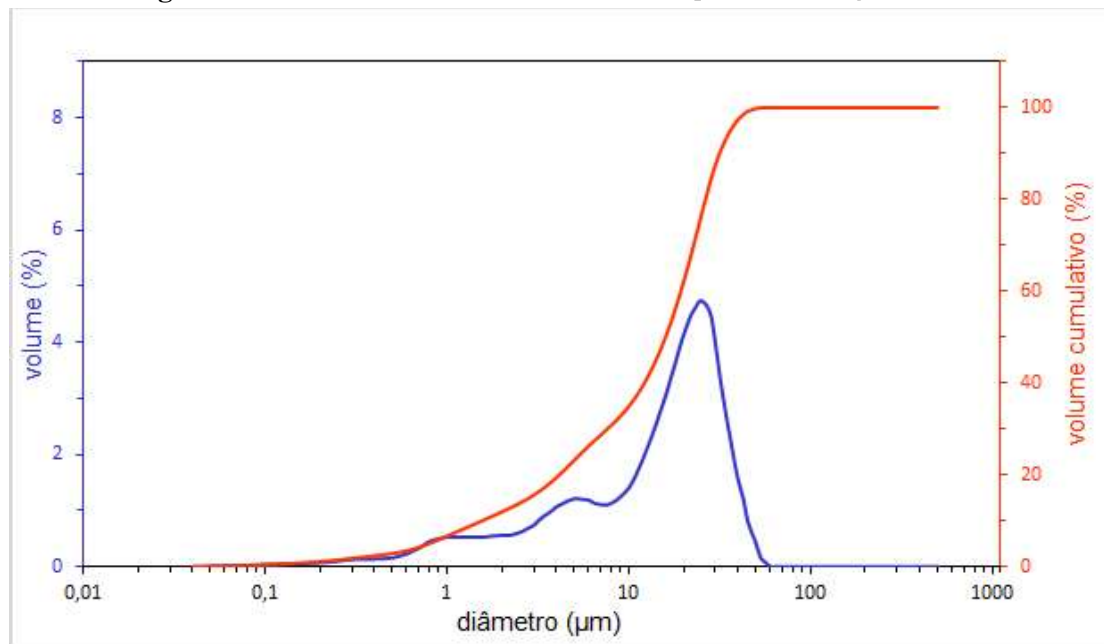


Fonte: O autor, 2018.

A análise mineralógica sugere que o gesso FGD analisado tem potencial para ser utilizado como matéria-prima alternativa para materiais de construção civil, pois apresentou cristais semelhantes aos já existentes em gessos e cimentos, como a gipsita e anidrita.

Para aplicação em materiais da construção civil é importante que se conheça a distribuição de tamanho de partículas (DTP) das matérias-primas. Enquanto outros pesquisadores precisaram beneficiar diferentes resíduos (AMARAL et al., 2016) a fim de introduzi-los na formulação de alvenaria, o gesso FGD apresentou granulometria que pode permitir maior empacotamento e melhor coesão, de modo a evitar segregações. Na **Figura 3** é mostrado como as partículas estão distribuídas.

Figura 3. Curva de distribuição do tamanho de partículas do gesso FGD.



Fonte: O autor, 2018.

Distribuição de tamanho de partículas aponta que 10% das partículas estão abaixo de 1,55 μm , 50% das partículas estão abaixo de 15,92 μm , 90% das partículas estão abaixo de 31,59 μm e 100% das partículas estão abaixo de 56,00 μm . Neste ensaio é mostrado que o gesso FGD possui tamanho de grão adequado a realização de misturas, não havendo necessidade de moagem.

Sua granulometria e comportamento físico assemelha-se ao silte, que é a fração do solo cujas partículas possuem diâmetro equivalente entre 0,005 e 0,05 mm, apresentando baixa ou nenhuma plasticidade e que exibe baixa resistência quando seco ao ar, mostrando apenas a coesão necessária para formar, quando secos, torrões facilmente desagregáveis pelos dedos.

4. COMENTÁRIOS FINAIS

A caracterização do gesso FGD, proveniente do processo de dessulfuração dos gases de combustão da coqueria de uma planta siderúrgica, permitiu verificar seu potencial para aplicação como matéria prima secundária de materiais da construção civil, reduzindo os custos para sua produção.

As características químicas e físicas indicam que esse resíduo pode servir como material de enchimento de baixo custo para fabricação de tijolos solo-cimento. A baixa perda ao fogo apresentada pelo resíduo também permite sua potencial utilização em artefatos cerâmicos queimados. Seu alto teor

de enxofre pode ser um fator limitante em aplicações que envolvam concreto armado, o que requer mais pesquisas sobre sua utilização.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pelo apoio financeiro e ao Instituto Federal do Espírito Santo pela disponibilidade de infraestrutura para realizar a pesquisa.

REFERÊNCIAS

- AMARAL, M. C; SIQUEIRA, F. B; DESTEFANI, A. Z; HOLANDA, J. N. F. Soil-cement bricks incorporated with eggshell waste. **Waste and Resource Management**. 2016; v. 166: 137-141.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7180. Solo – Determinação do limite de plasticidade. São Paulo: ABNT, 2016.
- BOTKIN, D. B; KELLER, E. A. **Ciência ambiental - Terra um planeta vivo**. 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- BUECKER, B. **O & M Feature: FGD Gypsum Issues**. Power Engineering. [acesso em: 06 de junho de 2018]. Disponível em: <https://www.power-eng.com/articles/print/volume-111/issue-11/features/o-amp-m-feature-fgd-gypsum-issues.html>.
- CAILLAHUA, M; MOURA, F. Technical feasibility for use of FGD gypsum as an additive setting time retarder for Portland cement. **Journal of Materials Research and Technology**. 2017; n. 297: 1-8.
- CRUZ, M; ARAÚJO, O; MEDEIROS, J; CASTRO, R; RIBEIRO, G; OLIVEIRA, V. Impact of solid waste treatment from spray dryer absorber on the levelized cost of energy of a coal-fired power plant. **Journal of Cleaner Production**. 2017; n. 164: 1623-1634.
- Inventário de Resíduos SOL Coqueria Tubarão S/A. Condicionante. Nº. 09, LO nº 276/2013. Biênio 2016/2017. Instituto Estadual de Meio Ambiente do Estado do Espírito Santo.
- LAPIDO-LOUREIRO, F; NASCIMENTO, M. **Fertilizantes: agroindústria & sustentabilidade**. Rio de Janeiro: Ministério de Ciência e Tecnologia, CETEM; 2008.
- LEIVA, C; ARENAS, C. G; VILCHES, L. F; VALE, J; GIMENEZ, A; BALLESTEROS, J. C; FERNÁNDEZ-PEREIRA, C. **Use of FGD gypsum in fire resistant panels**. Waste Management. 2010; n. 30: 1123–1129.
- LHOIST Group. [acesso em: 25 de julho de 2017]. Disponível em: http://www.lhoist.com/pt_br/market-segment/tratamento-de-gases-de-combust%C3%A3o#1156.
- LI, J; ZHUANG, X; LEIVA, C; CORNEJO, A; FONT, O; QUEROL, X; MOENO, N; ARENAS, C; FERNÁNDEZ-PEREIRA, C. Potential utilization of FGD gypsum and fly ash from a Chinese power plant for manufacturing fire-resistant panels. **Construction and Building Materials**. 2015; n. 95: 910-921.
- LIU, B; WANG, S; CHEN, Y; GONG, C; LU, L. Effect of waste gypsum on the setting and early mechanical properties of belite-C_{2.75}B_{1.25}A₃S cement. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. 2016.



Sustentabilidade Urbana

14ª Jornada Urbanere e 2ª Jornada Cires



MANFROI, E. P. **Desenvolvimento de aglomerantes ecoeficientes com encapsulamento de metais pesados.** Florianópolis. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

PAPAGEORGIU, A; TZOUVALAS, G; TSIMAS, S. Use of inorganic setting retarders in cement industry. **Cement & Concrete Composites.** 2005; n. 27: 183-189.

TRUMAN, C; NUTI, R; TRUMAN, L; DEAN, J. Feasibility of using FGD gypsum to conserve water and reduce erosion from na agricultural soil in Georgia. **Catena.** 2010; n. 81: 234-239.