

AVALIAÇÃO DO ENDURECIMENTO POR CARBONATAÇÃO ACELERADA DE ESCÓRIA DE ALTO-FORNO E CINZA VOLANTE

EVALUATION OF ACCELERATED CARBONATION HARDENING OF BLAST FURNACE SLAG AND FLY ASH

Wener MT Santos¹, Audirene A.Santana², João C.Gomes³ e Geovane B. da S. Junior⁴

- 1- Wener M.T. dos Santos, Universidade Federal do Maranhão, wener.santos@ufma.br
- 2- Audirene A.Santana, Universidade Federal do Maranhão, audirene.santana@ufma.br
- 3- C-MADE Centro de Materiais e Engenharia Civil para a Sustentabilidade, Universidade Beira Interior, Portugal, castro.gomes@ubi.pt
- 4- C-MADE Centro de Materiais e Engenharia Civil para a Sustentabilidade, Universidade Beira Interior, Portugal, geovane.junior@ubi.pt

wener.santos@ufma.br

RESUMO

Este estudo avaliou o endurecimento por carbonatação acelerada de misturas contendo escória de alto-forno (EAF) e cinza volante (CV), com o objetivo de promover a captura de CO₂ e a reutilização de resíduos industriais. Amostras com diferentes proporções foram submetidas à carbonatação em câmara pressurizada (1,5 bar, 98% CO₂, 30–33 °C, durante 8 horas). Os resultados indicaram redução do teor de cálcio (CaO) em até 10,57%, formação de carbonato de cálcio (CaCO₃) e queda no pH, confirmando a ocorrência da reação. A resistência à compressão aumentou em todas as amostras, com máximo de 28,6% observado na amostra A4. A captura prática de CO₂, calculada com base na variação do teor de CaO, atingiu até 6,24%, enquanto a capacidade teórica, estimada pelas equações de Steinour e Huntzinger, variou entre 32% e 37%. As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram microestruturas densificadas e redução da porosidade após o tratamento. A carbonatação acelerada demonstrou-se eficaz na melhoria das propriedades físico-químicas dos materiais e na mitigação ambiental, configurando-se como uma alternativa sustentável para a gestão de resíduos e a redução das emissões de carbono.

Palavras-chave: Endurecimento por carbonatação acelerada; Escória de alto-forno; Cinza volante; Captura de carbono; Sustentabilidade.

ABSTRACT

This study evaluated the hardening by accelerated carbonation of mixtures containing blast furnace slag (BFS) and fly ash (FA), aiming at CO₂ capture and the valorization of industrial residues. Samples with different proportions were subjected to carbonation in a pressurized chamber (1.5 bar, 98% CO₂, 30–33 °C, for 8 hours). The results indicated a reduction in calcium content of up to 27.5%, formation of calcium carbonate (CaCO₃), and a decrease in pH, confirming the carbonation reaction. Compressive strength increased in all samples, with a maximum gain of 28.6% (A4). Practical CO₂ uptake reached 11.54%, while theoretical capacity exceeded 35%. SEM analysis revealed densified microstructures and reduced porosity after treatment. Accelerated carbonation proved effective in improving the physicochemical properties of the materials and mitigating environmental impacts, presenting itself as a sustainable alternative for waste management and carbon emission reduction.

Keywords: Accelerated carbonation; Blast furnace slag; Fly ash; Carbon capture; Sustainability.

INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas globais, impulsionadas principalmente pelo aumento da concentração de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, têm exigido o desenvolvimento de estratégias eficazes para mitigação das emissões de gases de efeito estufa (GEE). Dentre as diversas abordagens tecnológicas emergentes, destaca-se a carbonatação acelerada, um processo promissor que permite capturar e fixar CO_2 em resíduos industriais alcalinos, promovendo simultaneamente a estabilização ambiental desses materiais [1] [2].

A escória de alto-forno granulada e a cinza volante são subprodutos da indústria siderúrgica e termoelétrica, respectivamente, ambos ricos em óxidos de cálcio, silício, alumínio e magnésio. Esses constituintes apresentam potencial de reatividade frente ao CO_2 , permitindo a formação de carbonatos estáveis (como CaCO_3 e MgCO_3), por meio de reações exotérmicas que simulam o intemperismo natural, porém em tempos muito menores [3] [4].

A aplicação da carbonatação acelerada a esses resíduos, além de contribuir para a captura mineral de carbono, também pode resultar em melhoria de propriedades físico-químicas do material tratado, como aumento de resistência mecânica, redução da porosidade, estabilização de metais pesados e neutralização do pH. [6] [7] [8]

Este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento da carbonatação acelerada aplicada a diferentes proporções de escória de alto-forno e cinza volante, analisando a variação da composição química, do pH e da resistência à compressão antes e após o tratamento com CO_2 em condições controladas de pressão, temperatura e umidade. A pesquisa contribui para o avanço do conhecimento sobre a utilização de resíduos industriais na mitigação de CO_2 e produção de materiais com menor impacto ambiental [9] [10]. Além disso, está alinhada com o projeto CSTO2NE, que promove abordagens inovadoras e sustentáveis para a aplicação de resíduos no contexto da economia circular. [16]

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram escória de alto-forno granulada (EAF), proveniente de uma usina siderúrgica, cinza volante (CV), coletada de uma termelétrica a carvão mineral, conforme figura 1. Ambos os materiais foram secos a 105 °C por 24 horas, triturados e peneirados para obtenção de partículas menores que 150 μm . As composições estudadas foram preparadas nas seguintes proporções em massa, conforme tabela 1, e os corpos de prova foram moldados no formato cúbico de 4,5 cm de aresta, conforme figura 2, por compressão estática com aplicação de força de 2,5 toneladas, com quantidade média de 12,3% de água, e logo a após a confecção os corpos-de-prova foram inseridos na câmara pressurizada.

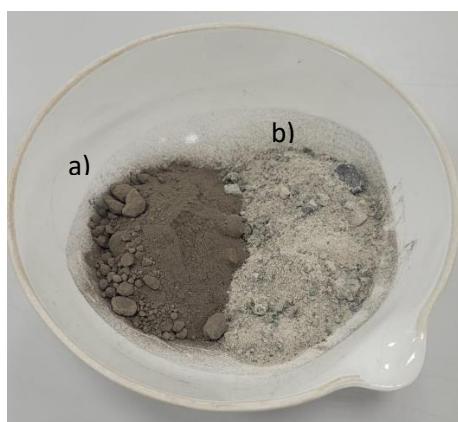


Fig1: Cinza volante (CV) (a) e (b) escória de alto-forno granulada (EAF)

Tabela 1: Composições para analisadas escória alto-forno (EAF) e cinza volante (CV).

Amostras	Escória alto-forno (EAF) %	Cinza volante (CV) %
A1	100	----
A2	----	100
A3	70	30
A4	50	50

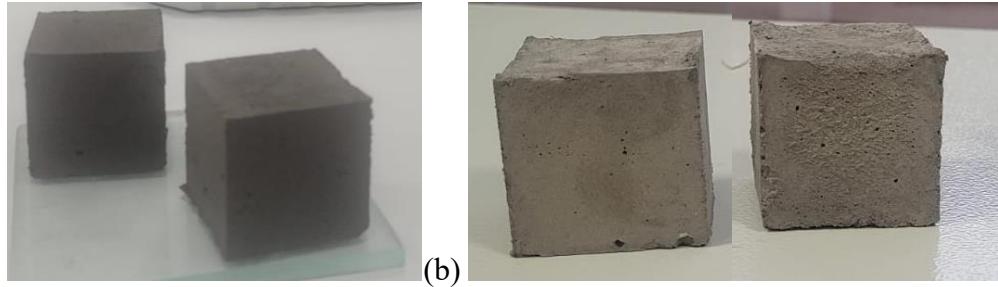


Fig2: Amostras cinza volante (CV) (a) e (b) escória de alto-forno granulada (EAF)

Após moldagem os corpos de prova foram submetidos a carbonatação acelerada, em câmara pressurizada com uma concentração de 98% de CO₂, com pressão interna de 1,5 bar, a temperatura na faixa de 30 a 33 °C, com duração de 8 horas. As amostras foram submetidas a ensaios de composição química (EDS), determinação de pH, resistência à compressão, submetidos cálculos teóricos de captura de dióxido de carbono (CO₂) pelos modelos de Steinour (1959), equação de Huntzinger & Eatmon (2009) e cálculo baseado na variação do teor de cálcio (ΔCa), considerando que o cálcio disponível reage com CO₂ para formar carbonato de cálcio (CaCO₃), e microscopia eletrônica de varredura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição química

As tabelas 2 e 3 apresentam a composição química das amostras antes e após o processo de carbonatação acelerada. Observa-se que o cálcio (Ca) foi o elemento com maior redução percentual em todas as formulações, indicando intensa participação na formação de carbonato de cálcio (CaCO₃), principal produto da reação com CO₂. Na escória de alto-forno (EAF) (A1), o teor de cálcio reduziu de 38,29% para 28,5%, uma redução de 25,6%. No cinza volante (CV) (A2), o Ca passou de 39,10% para 29,8%, com uma redução de 23,8%. Já nas amostras A3 (70% EAF / 30% CV) e A4 (50% EAF / 50% CV), as reduções foram de 27,5% (de 37,22% para 27,0%) e 27,1% (de 38,97% para 28,4%), respectivamente. O silício (Si) apresentou pequenas variações, com reduções inferiores a 1%, o que sugere sua relativa inércia frente à reação direta com CO₂. Essa estabilidade pode também estar relacionada à formação de sílica-gel (SiO₂·nH₂O), uma fase amorfa que se forma em ambiente úmido e com pH alcalino, promovendo a densificação da matriz e a selagem dos poros. O magnésio (Mg) teve redução de 6,5% na escória de alto-forno (de 3,85% para 3,60%) e 7,8% no cinza volante (de 2,82% para 2,60%). Essas alterações podem estar associadas à formação de carbonatos secundários, como MgCO₃, ou à imobilização em fases amorfas, como géis alumino-silicatados. [8] [11].

Tabela 2 – Elementos químicos antes da carbonatação acelerada

Elemento Inicial	A1 - 100% Escória	A2 - 100% Cinza	A3 - Escória alto-forno (EAF) 70% / Cinza volante (CV) 30%	A4 - Escória alto-forno (EAF) 50% / Cinza volante (CV)50%
Cálcio (CaO)	38,29	39,10	37,22	38,97
Silício (SiO ₂)	30,66	33,30	32,45	30,94
Alumínio (Al ₂ O ₃)	12,47	15,23	14,35	13,96
Ferro (Fe ₂ O ₃)	10,30	6,21	8,17	7,76
Magnésio (MgO)	3,85	2,82	3,98	3,75
Potássio (K ₂ O)	3,14	3,33	2,99	3,94
Sódio (Na ₂ O ₃)	0,34	0,00	0,23	0,16
Titânio (TiO ₂)	0,76	0,00	0,44	0,41
Fósforo (P ₂ O ₅)	0,18	0,00	0,15	0,09
pH (Inicial)	11,10	10,20	11,80	10,40
Resistencia a compressão MPa (Inicial)	22,00	16,00	20,00	14,00
Umidade %	12,30	12,35	12,28	12,21

Tabela 3 – Elementos químicos após a carbonatação acelerada

Elemento Final	A1 - 100% Escória	A2 - 100% Cinza	A3 - Escória alto-forno (EAF) 70% / Cinza volante (CV) 30%	A4 - Escória alto-forno (EAF) 50% / Cinza volante (CV)50%
Cálcio (CaO)	28,50	29,80	27,00	28,40
Silício (SiO ₂)	30,50	33,10	32,30	30,80
Alumínio (Al ₂ O ₃)	11,80	14,40	13,50	13,20
Ferro (Fe ₂ O ₃)	10,20	6,20	8,10	7,70
Magnésio (MgO)	3,60	2,60	3,80	3,60
Potássio (K ₂ O)	2,20	2,80	2,00	2,90
Sódio (Na ₂ O ₃)	0,10	0,00	0,05	0,04
Titânio (TiO ₂)	0,75	0,00	0,43	0,40
Fósforo (P ₂ O ₅)	0,17	0,00	0,14	0,08
pH (Final)	9,20	8,50	9,50	9,00
Resistencia a compressão MPa (MPa) Final	27,00	19,00	24,00	18,00
Umidade (%) Final	9,80	9,50	9,70	9,60

pH

O pH foi determinado por meio de extrato obtido da mistura de 10 g de amostra seca com 25 mL de água destilada (relação sólido/líquido 1:2,5), agitada por 30 minutos. O processo de carbonatação resultou na redução do pH em todas as amostras, onde provavelmente pode estar relacionada à conversão de hidróxidos e óxidos metálicos em carbonatos, processo que consome alcalinidade e libera íons H⁺, promovendo a neutralização do meio. A amostra A1 o pH inicial de 11,1, reduzido para 9,2, em A2 o pH inicial foi 10,2, reduzido para 8,5. Já a amostra A3 o pH inicial de 11,8, reduzido para 9,5, e na A4 o pH inicial de 10,4, reduzido para 9,0. Esses resultados confirmam que a quantidade de escória na composição influencia diretamente a alcalinidade inicial e o comportamento frente à carbonatação. Misturas com maior teor de escória (A1 e A3) partiram de pH mais elevado, refletindo a maior disponibilidade de íons Ca²⁺ e óxidos alcalinos. Já as amostras A3 e A4 com maior teor de cinza apresentaram menor pH inicial e final.

Resistência a compressão

A resistência à compressão das amostras aumentou após o processo de carbonatação acelerada. A amostra A1 apresentou um aumento de 22,7%, passando de 22 MPa para 27 MPa. Na amostra A2 teve um aumento de 18,75%, elevando-se de 16 MPa para 19 MPa. A amostra A3, a resistência aumentou 20,0%, de 20 MPa para 24 MPa. Já a amostra A4 apresentou o maior, com aumento de 28,6%, passando de 14 MPa para 18 MPa. Esses resultados indicam que a carbonatação acelerada contribui diretamente para a melhoria das propriedades mecânicas dos materiais tratados, promovendo o endurecimento das matrizes por meio da formação de carbonatos.

Capacidade teórica de captura de dióxido de carbono (CO₂)

A equação de Steinour (1959) considera a contribuição dos óxidos de cálcio (CaO), sódio (Na₂O) e potássio (K₂O) presentes no material, fornecendo uma estimativa conservadora do potencial de absorção de CO₂. [11]

$$\text{CO}_2 (\%) = 0,785(\text{CaO} - 0,7 \cdot \text{SO}_3) + 1,09 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 0,93 \cdot \text{K}_2\text{O} - \text{Equação de Steinour (1959)}$$

Já a equação de Huntzinger & Eatmon (2009), atribui pesos diferentes aos óxidos alcalinos (Na₂O e K₂O), levando em conta a maior reatividade dos álcalis. [12]

$$\text{CO}_2 (\%) = 0,785 \cdot (\text{CaO} - 0,56 \cdot \text{CaCO}_3) - 0,7 \cdot \text{SO}_3 + 1,091 \cdot \text{MgO} + 0,71 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 0,468 \cdot (\text{K}_2\text{O} - 0,632 \cdot \text{KCl}) - \text{Equação de Huntzinger & Eatmon (2009)}$$

Paralelamente, realizou-se um cálculo prático, baseado na diferença do teor de cálcio (ΔCa) antes (inicial) e depois (final) da carbonatação acelerada.

$$\text{CO}_2 \text{ absorvido (\%)} = \Delta\text{Ca} \times 0,59$$

, onde ΔCa a diferença no teor de cálcio (% em massa) e 0,59 razão estequiométrica entre CO₂ (44,01g/mol) e CaO (74,09 g/mol), assumindo que todo o cálcio consumido foi convertido em carbonato de cálcio CaCO₃.

Os resultados, conforme tabela 4, mostram que a carbonatação acelerada, mesmo sem atingir a capacidade teórica máxima, promove uma captura significativa de CO₂ nos materiais tratados, com evidência de densificação da matriz e melhora das propriedades mecânicas.

Tabela 4 – Capacidade teórica de captura de dióxido de carbono (CO₂)

Amostra	Ca (%) Inicial	Ca (%) Final	$\Delta\text{Ca} (\%)$	CO ₂ Absorvido (%) (ΔCa)	CO ₂ Teórico (%) – Steinour	CO ₂ Teórico (%) – Huntzinger
A1	38,29	28,50	9,79	5,78	33,35	35,97
A2	39,10	29,80	9,30	5,49	33,79	35,33
A3	37,22	27,00	10,22	6,03	32,24	35,12
A4	38,97	28,40	10,57	6,24	34,43	36,65

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Em decorrência das reações químicas após a carbonatação acelerada, as composições contendo resíduos de escória de alto-forno e cinza volante apresentam uma microestrutura mais densa, carbonatada e resistente, formada provavelmente por carbonatos de cálcio (CaCO₃), géis amorfos de sílica (SiO₂·nH₂O) e ligações complexas com compostos hidratados. Esse processo promove a redução da porosidade e a lixiviação de íons alcalinos (K⁺, Na⁺), conforme figura 3. [13] [14] [15]



Fig.3 – Fases formadas antes e depois da carbonatação acelerada.

A microscopia da amostra A3, com 70% de Escória alto-forno (EAF) e 30% Cinza volante (CV) uma matriz heterogênea antes da carbonatação, figura 4a, com fragmentos maiores e irregulares, com poros e cristais pequenos e brilhantes, possivelmente calcita (CaCO_3) precipitada nos poros e superfícies, com textura granular e rugosa, e após processo conforme figura 4b, são perceptíveis alterações morfológicas associadas à reação com o CO_2 , indicando possível preenchimento de poros e maior compactação da matriz.

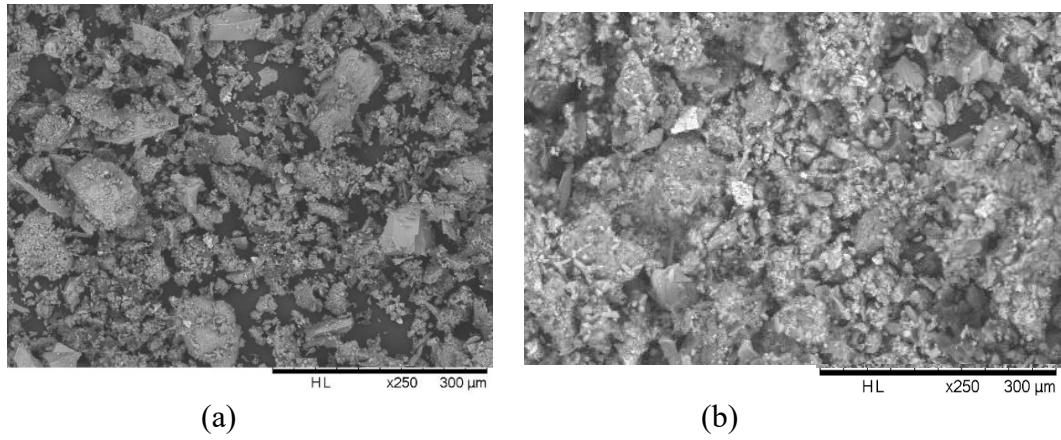


Fig.4(a) (b) – Amostra A3 (70% EAF e 30% CV) (a) antes e (b) após a carbonatação acelerada.

A amostra A4, com 50% de Escória alto-forno (EAF) e 50% Cinza volante (CV), apresenta uma microestrutura porosa e heterogênea, com partículas de diferentes tamanho e forma irregulares antes da carbonatação, conforme figura 5(a). Após o processo de carbonatação, observa-se densificações localizadas, redução dos poros e melhor compactação entre os grãos finos, conforme figura 5(b).

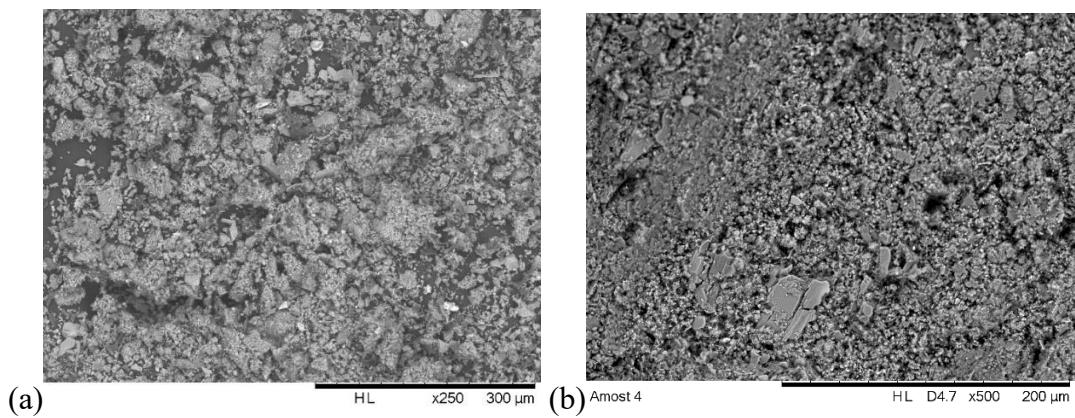


Fig.5 – Amostra A4 MEV (50% EAF e 50% CV) (a) antes e (b) após a carbonatação acelerada.

CONCLUSÕES

A carbonatação acelerada demonstra ser uma estratégia sustentável para promover o endurecimento e a valorização de resíduos industriais, como a escória de alto-forno (EAF) e a cinza volante (CV), contribuindo para a mitigação das emissões de dióxido de carbono (CO₂). Os ensaios realizados evidenciaram uma redução no teor de cálcio após o tratamento, com reduções de até 27,5% (amostra A3), indicando a formação de carbonato de cálcio (CaCO₃), o principal produto da reação de carbonatação e carbonatos de magnésio (MgCO₃).

A resistência à compressão aumentou em todas as amostras, com destaque para a amostra A4 (50% EAF / 50% CV), que apresentou um incremento de 28,6%, passando de 14 MPa para 18 MPa. As demais amostras também tiveram aumentos na resistência, A1 aumentou de 22 MPa para 27 MPa (22,7%), A2 de 16 MPa para 19 MPa (18,75%) e A3 de 20 MPa para 24 MPa (20%). Esses aumentos confirmam o efeito positivo do processo na melhoria das propriedades mecânicas dos materiais.

Os valores de pH também diminuíram após a carbonatação, passando de 11,8 para 9,5 na amostra A3, e de 10,4 para 9,0 na amostra A4, evidenciando a redução da alcalinidade inicial pela formação de carbonatos.

A capacidade teórica de captura de CO₂, estimada pelo modelo de Huntzinger, variou entre 35,12% e 36,65%, com valor máximo observado na amostra A4. Já a captura prática, calculada com base na variação do teor de CaO, alcançou até 6,24% na mesma amostra, evidenciando o bom desempenho da carbonatação em condições controladas, ainda que abaixo do potencial teórico máximo.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmaram a densificação das matrizes carbonatada, com formação de produtos como CaCO₃ e sílica-gel, além da redução da porosidade e da presença de cristais mais definidos nas amostras tratadas. A microestrutura das amostras A3 e A4, apresentaram com melhor compactação e menor heterogeneidade após o processo.

Portanto, a carbonatação acelerada provou-se uma alternativa sustentável e tecnicamente viável para o tratamento de resíduos industriais ricos em óxidos alcalinos, promovendo melhorias de desempenho físico-químico, redução da porosidade e potencial de captura de CO₂, contribuindo para a economia circular e a construção de materiais ambientalmente mais responsáveis.

REFERÊNCIAS

- [1] COSTA, G. M. et al. Carbonation of alkaline solid residues for CO₂ sequestration. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, v. 148, n. 1–2, p. 60–67.
- [2] FERNANDEZ-BERTOS, M. et al. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, v. 112, n. 3, p. 193–205.
- [3] LACKNER, K. S. Carbonate chemistry for sequestering fossil carbon. *Annual Review of Energy and the Environment*, 2002, v. 27, p. 193–232.
- [4] HUIJGEN, W. J. J.; COMANS, R. N. J. Carbonation of steel slag for CO₂ sequestration: Leaching of products and reaction mechanisms. *Environmental Science & Technology*, 2006, v. 40, n. 8, p. 2790–2796.
- [5] CHANG, E. E. et al. Accelerated carbonation of alkaline wastes for CO₂ sequestration. *Chemical Engineering Journal*, 2011, v. 170, n. 2–3, p. 471–477.
- [6] IPCC. Carbon Dioxide Capture and Storage. Intergovernmental Panel on Climate Change, *Special Report*, 2005.
- [7] Humbert, P.S., Castro-Gomes, J., 2019. CO₂ activated steel slag-based materials: A review. *Journal of Cleaner Production*, 208, 448–457. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.058>
- [8] E. Grünhäuser Soares, J. Castro-Gomes, Carbonation curing influencing factors of Carbonated Reactive Magnesia Cements (CRMC) – A review, *J Clean Prod.* 305 (2021) 17. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127210>.
- [9] Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., Jalali, S., 2008. Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture. *Construction and Building Materials*, 22(7), 1315–1322. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.03.019>
- [10] E. Grünhäuser Soares, J. Castro-Gomes, M. Sitarz, T. Zdeb, I. Hager, K. Hassan, M. Saif Al-Kuvari, Feasibility for co-utilisation of Carbonated Reactive Magnesia Cement (CRMC) and industrial wastes in circular economy and CO₂ mineralisation, *Constr Build Mater.* 323 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126488>
- [11] Steinour, H.H. (1959). *Some Effects of Carbon Dioxide on Mortars and Concrete*. Journal of the American Concrete Institute, 30, 905–907.
- [12] D.N. Huntzinger, J.S. Gierke, S.K. Kawatra, T.C. Eisele, L.L. Sutter, Carbon dioxide sequestration in cement kiln dust through mineral carbonation, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 1986–1992. <https://doi.org/10.1021/es802910z>
- [13] Pan, S.Y., Chang, E.E., Chiang, P.C. (2012). CO₂ Capture by Accelerated Carbonation of Alkaline Wastes: A Review on Its Principles and Applications. *Aerosol and Air Quality Research*, 12(6), 770–791. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.06.0149>
- [14] Fernández Bertos, M., Simons, S.J., Hills, C.D. and Carey, P.J. (2004b). A Review of Accelerated Carbonation Technology in the Treatment of Cement-Based Materials and Sequestration of CO₂. *J. Hazard. Mater.* 112: 193–205.
- [15]. Lackner, K. S., Wendt, C. H., Butt, D. P., Joyce, E. L., & Sharps, D. H. (1995). Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy*, 20(11), 1153–1170.
- [16] CASTRO GOMES, J. et al. CSTO2NE – *Biomimicry and carbon adsorbent eco-materials for a climate-neutral economy*. Projeto n.º 101086302. Financiado por Marie Skłodowska-Curie Actions – Research and Innovation Staff Exchange (MSCA RISE), no âmbito do programa Horizon 2020 da Comissão Europeia. Coordenação: Universidade da Beira Interior (Portugal), 2023–2027.