

PROCESSO DE GEOPOLIMERIZAÇÃO DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO E DE ACIARIA*

Ana Paula dos Santos Pereira¹

Flavio James Humberto Tomassini Vieira Ramos²

Marcelo Henrique Prado da Silva³

Resumo

A busca por materiais inovadores com melhores propriedades físico-químicas e mecânicas, tem impulsionado o estudo de novos materiais a fim de suprir as necessidades das indústrias e sociedade contemporânea, logo destaca-se para os materiais geopolímeros provenientes por resíduos industriais. O objetivo dessa pesquisa foi investigar o uso de escória de alto-forno e de aciaria como precursores de fonte de aluminossilicatos na produção de geopolímero. Os corpos de provas foram sintetizados a partir de uma solução altamente alcalina, contendo hidróxido de potássio (KOH) na concentração de 8M. As amostras de geopolímeros foram produzidas com diferentes razões entre sólido/líquido, ou seja, a razão entre a quantidade de escória e solução alcalina, adotando a razão com os valores de 1,2; 1,4 e 1,6 g/g. A composição química presente nos materiais foram avaliadas pela fluorescência de raios X (XRF). A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para observação da superfície, microestrutura, dimensões dos particulados, relação interfacial dos híbridos de aluminossilicatos sintetizados e como foi o comportamento do processo de geopolimerização. A pesquisa demonstrou que os materiais geopoliméricos resultantes da síntese de escória de alto-forno e de aciaria, apresentaram resultados adequados como indício de grande potencial na produção de novos materiais de engenharia.

Palavras-chave: Geopolimerização; Aluminossilicatos; Escória de alto forno; Escória de aciaria.

GEOPOLYMERIZATION PROCESS IN BLAST FURNACE SLAG AND STEEL SLAG

Abstract

The search for innovative materials that have better physicochemical and mechanical properties has driven the study of new materials in order to meet the needs of contemporary industries and society, so highlight the geopolymer materials coming from industrial waste. The objective of this research was to investigate the use of blast furnace slag and steel slag as aluminosilicate source precursors in the production of geopolymer. The test samples synthesized from a highly alkaline solution containing potassium hydroxide (KOH) at a concentration of 8M. The geopolymer samples produced with different solid / liquid ratios, that is, the ratio between the amount of slag and alkaline solution, using the ratio with the values of 1.2; 1.4 and 1.6 g / g. Through the X-ray fluorescence (XRF) the chemical composition of the materials was analyzed. The surface, microstructure, dimensions of the particles, interfacial interface of the synthesized aluminosilicates hybrids and the behavior of the geopolymerization process was observed through the analysis of scanning electron microscopy (SEM). The research showed that the geopolymer materials resulting from the blast furnace slag and steel slag synthesis presented

adequate results as evidence of great potential in the production of new engineering materials.

Keywords: Geopolymerization; Aluminosilicates; Blast Furnace Slag; Steel Slag.

- ¹ *Instituto Militar de Engenharia, Doutoranda em Ciência dos Materiais – Praça General Tibúrcio, 80, 22.290-270, Praia Vermelha, Urca, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.*
- ² *Instituto Militar de Engenharia, Pós - Doutorado em Ciência dos Materiais – Praça General Tibúrcio, 80, 22.290-270, Praia Vermelha, Urca, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.*
- ³ *Instituto Militar de Engenharia, Professor, D.C. em Engenharia Metalúrgica – Praça General Tibúrcio, 80, 22.290-270, Praia Vermelha, Urca, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Os geopolímeros são uma classe de materiais aluminossilicatos semicristalinos, que ganham resistência mecânica a temperatura não superior a 100°C, através da reação de um percurso de aluminossilicatos com uma solução concentrada de silicato de sódio ou hidróxido de metal alcalino [1,2]., O valor da tecnologia de geopolímeros pode estar na sua capacidade de produzir aglutinantes de alto desempenho a partir de materiais como cinza volante, escória de alto forno, de aciaria e outros, ou seja, converter materiais residuais em produtos úteis. O processo de ativação alcalina em resíduos industriais com alto teor de aluminossilicatos tem sido o foco de muitas pesquisas nos últimos 65 anos [3,4]. Os produtos desenvolvidos têm sido utilizados no setor da construção civil da Europa Oriental [5]. Recentemente o interesse significativo na ativação de materiais compostos de sílica e alumina, como cinzas volantes, escória de alto-forno, escória de aciaria, metacaulimou cinza de casca de arroz como meio de utilização de resíduos tem se tornado maior [6].

O geopolímero é composto por uma rede de aluminossilicatos na forma de tetraedros de $[AlO_4]_5^-$ $[SiO_4]_4^-$ - derivados da reação entre ativador alcalino e aluminossilicatos, que podem ser de origem natural, como argilas naturais ou pozolanas, ou de origem artificial, como resíduos e subprodutos industriais [5,6]. A configuração do silicato tridimensional é formada principalmente pelo processo de geopolimerização em quatro etapas, que consiste na dissolução de aluminossilicatos, a formação de oligômeros Si/Al, policondensação de oligômeros e a formação de estrutura de geopolímero reticulado, que definem as excelentes propriedades mecânicas e duráveis desse tipo de material [3,4]. Assim, este material tem sido considerado como um dos materiais estruturais de construção verde mais promissores do século XXI [5,6]. Dentre os campos de aplicação dos geopolímeros, estão a construção de estradas, imobilização de resíduos nucleares e grandes construções [7-9].

As aplicações de produtos geopoliméricos não limitadas estão limitadas ao setor da construção, porém atualmente é o grande absorvedor desses materiais devido as características adquiridas como durabilidade, resistência mecânica e resistência ao fogo dos materiais produzidos comparados aos tradicionais. O desempenho dos geopolímeros à base de resíduos é comparável ou superior aos materiais cimentícios comuns em muitos aspectos, e o desenvolvimento da capacidade de adequar formulações geopoliméricas para as propriedades desejadas aumentará ainda mais essa vantagem [10,11]. Consequentemente, o processo de geopolimerização pode ser considerada como uma tecnologia economicamente viável para a transformação de resíduos industriais em produtos de composição de aluminossilicatos em materiais de construção mais atrativos. Diversos estudos foram dedicados a investigar a durabilidade dos geopolímeros e suas respostas a vários ambientes [13,14].

As escórias utilizadas para geopolimerização na pesquisa é subproduto originado durante a conversão de minério de ferro ou sucata de ferro para aço produzidos pela usina siderúrgica [15].

O objetivo deste trabalho foi investigar a morfologia e estruturas das superfícies dos geopolímeros sintetizados com ativação alcalina. A composição e quantificação dos elementos presentes nos materiais precursores foi evidenciada. A possibilidade de inovação e melhorias nas propriedades de escórias de alto forno e aciaria pode aumentar o processo de reutilização de resíduos industriais, assim como,

o desenvolvimento de novos materiais adequados e com melhores propriedades para aplicação no setor da construção civil e demais áreas.

2 MATERIAIS DE MÉTODOS

2.1 Processo de Geopolimerização

Um modelo conceitual básico para a geopolimerização pode ser exemplificado pelo seguinte fluxograma apresentado na figura 1. O mecanismo de reação que dá origem aos materiais ativados trata-se de um processo químico na sua dissolução alcalina e precipitação numa solução aquosa de um precursor, sendo responsável pelo endurecimento e propriedades dos geopolímeros. O sistema de geopolimerização tem sido alvo de estudos de muitos pesquisadores e algumas pequenas dúvidas ainda existem na literatura, mas o princípio geral está muito bem definido [1-6,16]

O mecanismo geral da ativação alcalina em materiais constituídos fundamentalmente por sílica e alumina reativa é composto por um conjunto de reações de dissolução, coagulação, condensação e cristalização. O primeiro passo consiste em uma quebra das ligações covalentes Si-O-Si e Al-O-Si, que ocorre quando o pH da solução alcalina aumenta, de modo que esses grupos são transformados em uma fase coloidal. Em seguida, ocorre a acumulação dos produtos das quebras de ligações, que simultaneamente interagem entre eles para formar uma estrutura coagulada, conduzindo a uma terceira fase com a geração de uma estrutura condensada e, com o tempo e a temperatura podem desenvolver cristalização, como apresentado na Figura 1 [2].

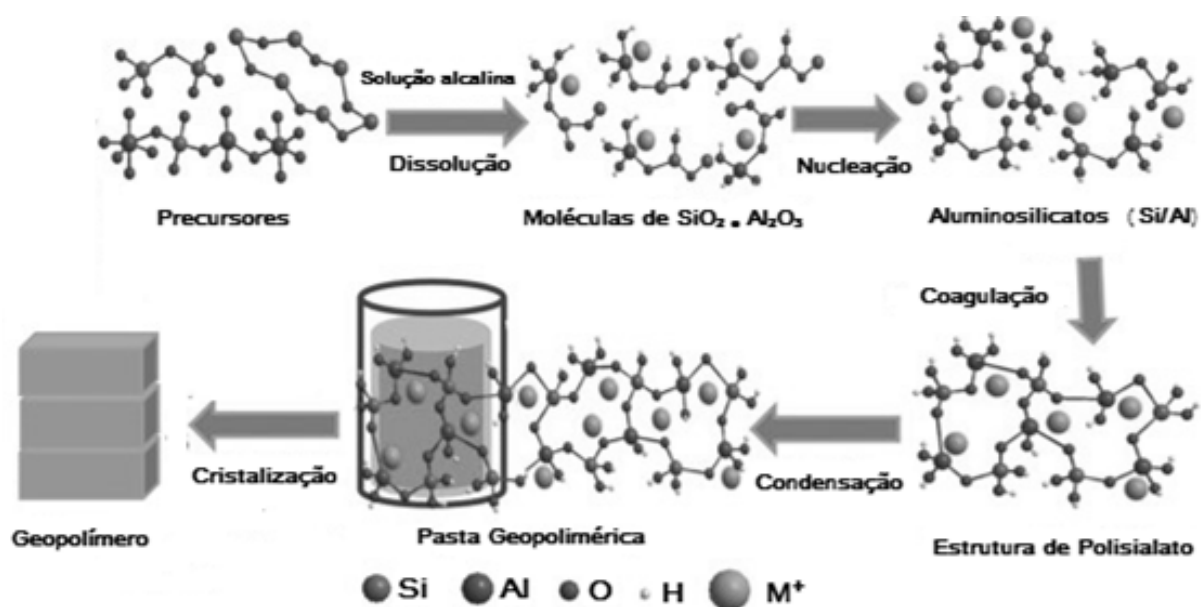


Figura 1 - Processo de geopolimerização (adaptado [21])

Estudos demonstraram claramente como as propriedades dos geopolímeros podem ser afetadas a partir da alteração na razão entre Si e Al para a reação e a reatividade dos outros componentes. Portanto, uma compreensão completa da reatividade de

matérias primas em um meio alcalino é importante para decidir sobre as composições iniciais na síntese dos geopolímeros para alcançar as propriedades desejadas [17-19].

As escórias de alto forno e de aciaria foram fornecidas pela Usiminas Ltda., e como ativador alcalino foi utilizada uma solução de hidróxido de potássio da marca Sigma Aldrich, na concentração de 8M, no qual foi realizada a verificação do pH da solução. As escórias passaram pelo processo de redução no tamanho de partícula dos materiais, através do uso de um moinho de bolas da marca Retsch modelo PM100 (figura 2). Após isso, foram submetidas à análise granulométrica, que consiste na passagem do material em três peneiras de 100, 140 e 200 mesh. Foi utilizado para pesquisa todo material que passou pela peneira de 200 mesh (74µm).

Figura 2- Moinho de bolas

A solução alcalina utilizada na produção dos geopolímeros foi uma solução contendo 8M de KOH e pH igual à 13. Os geopolímeros foram elaborados com razões diferentes entre sólido/líquido, ou seja, a razão entre a quantidade de escória e solução alcalina, com a razão de 1,2; 1,4 e 1,6 g/g (Figura 3).

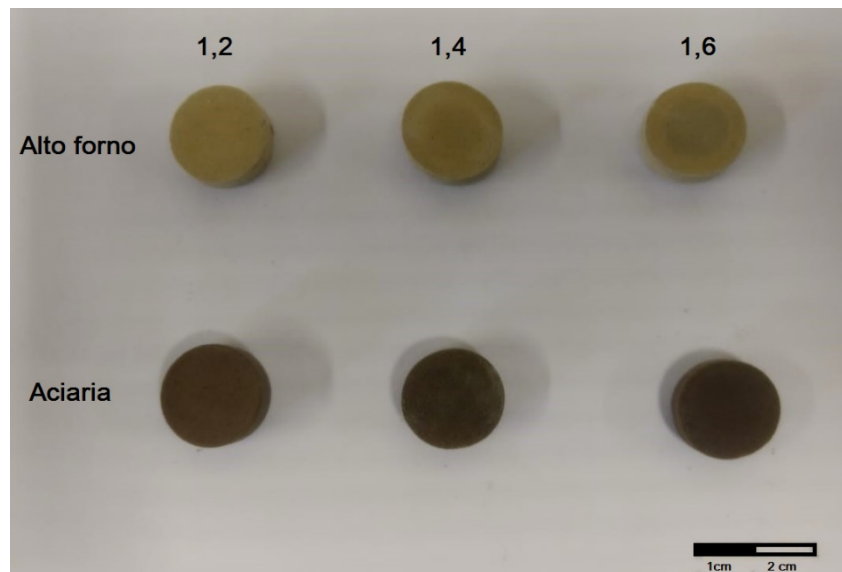


Figura 3 – Corpos de Prova de geopolímeros de alto forno e aciaria

A identificação da composição química dos materiais utilizados na pesquisa foi realizada por ensaio por fluorescência de raios X (XRF). Enquanto a análise de microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) foi utilizada para observação da superfície, microestrutura, dimensões dos particulados, relação interfacial dos aluminossilicatos, e a presença de porosidades na matriz geopolimérica.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de XRF dos materiais analisados podem ser visualizados através da Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados de XRF das escórias analisadas

Analito	EAF	EA
	Resultado (%)	Resultado (%)
CaO	62,00	56,92
SiO ₂	19,30	5,98
Al ₂ O ₃	9,42	4,88
MgO	3,23	7,25
SO ₃	2,36	2,56
Fe ₂ O ₃	1,36	19,39
MnO	0,91	2,45
TiO ₂	0,60	0,39

Através dessa análise foi possível comprovar que os materiais utilizados na pesquisa possuem a presença de aluminossilicatos, o qual possibilita a utilização na elaboração de materiais geopoliméricos e identificação do geopolímero produzido. A análise apresentou a partir da Tabela 1 os resultados da natureza geopolimérica dos

materiais, os quais foram identificados em maiores proporções óxidos como cálcio (CaO), sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃), óxido de ferro (Fe₂O₃), e outros [17,20]. A análise de microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) foi empregada para examinar o efeito da síntese com uma solução alcalina contendo KOH das diferentes razões sólido/líquido (1,2; 1,4 e 1,6), respectivamente.

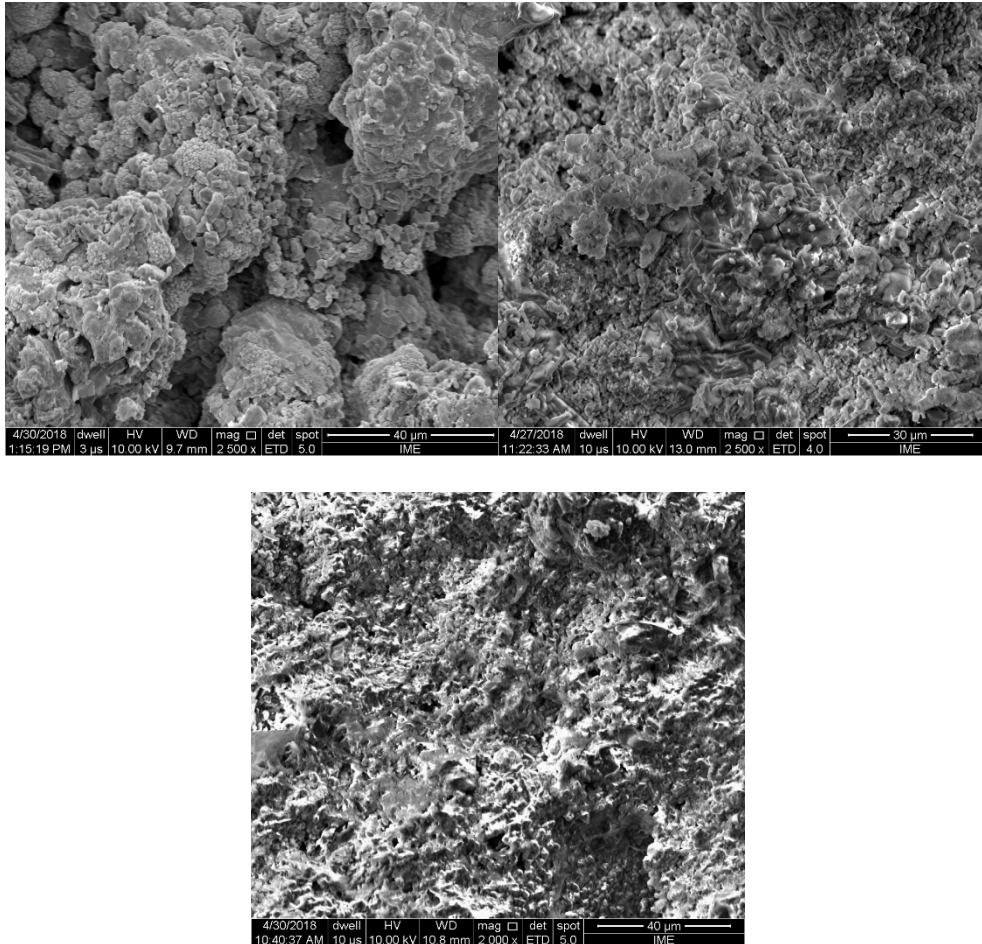


Figura 4 – Geopolímeros de escória de aciaria nas concentrações de 1,2 (a), 1,4 (b) e 1,6 (c)

Através das imagens de FEG-SEM dos corpos de prova dos geopolímeros de escória de aciaria foi possível observar a forma e a textura da superfície dos materiais sintetizados. As partículas de escória possuem formas geométricas e superfícies rugosas. Nas figuras 4(a) e 4(b) é possível observar a região da escória não reagida, com maior rugosidade e espaços livres. Enquanto a figura 4(c) representa a superfície da razão 1,6 com uma estrutura superficial mais compacta e homogênea, o que pode estar associada a quantidade ideal de materiais para que a reação seja eficiente.[21]

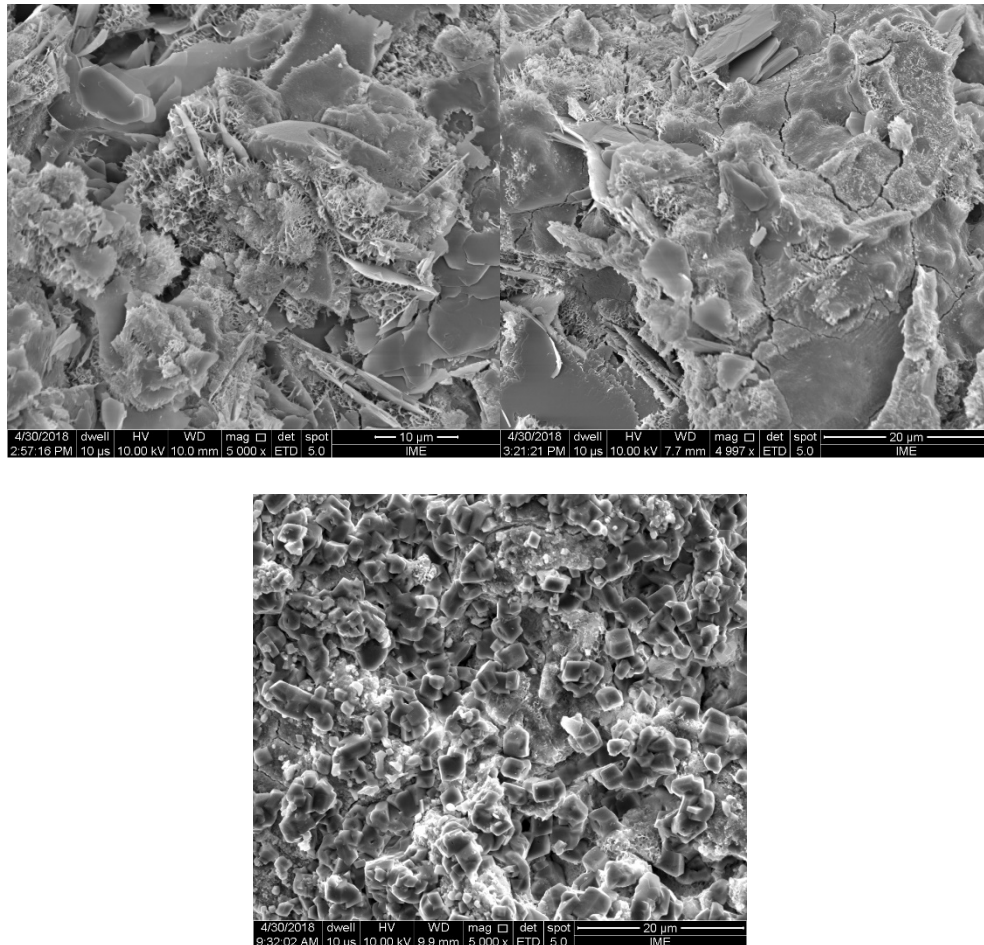


Figura 5 – Geopolímeros de escória de alto forno nas concentrações de 1,2 (a), 1,4 (b) e 1,6 (c)

Nas figuras 5(a) e 5(b) é possível observar lâminas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, estruturas em agulha de etringite e silicato de cálcio hidratado (S-C-H). Na superfície dos materiais é possível observar uma estrutura granular dispersa pela topografia do material, e avariação da morfologia criada pela diferença entre a concentração do ativador alcalino[20]. Entretanto na figura 5(c) foi possível identificar estruturas composta por grânulos interconectados entre si. A semelhança com o formato de algumas zeólitas com cristais cúbicos foi observada[22, 24].

Os resultados sugerem que a concentração de 1,6 apresentou morfologia diferenciada para os dois tipos de escória, o que sugere que há influência da razão sólido/líquido para esses tipos de escória utilizadas na produção do geopolímero. Enquanto, uma superfície com aparência mais compacta foi observada para a amostra de escória de aciaria, a amostra de escória de alto forno uma morfologia diferenciada das amostras com razões 1,2 e 1,4, respectivamente. A maior parte da microestrutura do geopolímero resultantes com a escória de alto forno apresentou uma estrutura com formatos heterogêneos [23].

4. CONCLUSÃO

O processo de geopolimerização oferece uma fácil abordagem para a utilização de escórias originadas da indústria siderúrgica. Em princípio, a geopolimerização inclui a dissolução dos aluminossilicatos presentes nas escórias através de uma solução alcalina, a recombinação das espécies Al^{3+} e Si^{4+} e a geração de geopolímeros com

estruturas detridimensionais aluminosilicatos amorfos. A preparação, formação e as propriedades dos produtos geopoliméricos à base dos resíduos industriais utilizados dependem das características químicas e físicas das escórias, dos ativadores alcalinos, das condições de cura e adição de outros compostos. Os resultados obtidos evidenciaram a influência da concentração do ativador alcalino na obtenção de geopolímeros, provavelmente pela formação do gel no processo de geopolimerização. A amostra com maior teor de ativador apresentou uma pequena diminuição na porosidade com relação às demais amostras analisadas. A síntese de geopolímeros a partir dos resíduos siderúrgicos, resultando em materiais com possíveis propriedades mecânicas compatíveis para aplicação em vários setores, como no caso do setor da construção civil. Dentre as principais vantagens apresentadas pela geopolimerização pode ser observada a sustentabilidade alcançada pelo seu reaproveitamento.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer o suporte à agência de fomento CAPES que possibilitou a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 J. Davidovits, Geopolymers—inorganic polymeric new materials, J. Therm. Anal. 37 (1991) 1633–1656.
- 2 J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results, Chem. Mater. 17 (2005) 3075–3085.
- 3 Wang, Shao-dong, and Karen L Scrivener. 1995. "Hydration products of alkali activated slag cement" 25 (3): 561–71
- 4 D. Roy, Alkali-activated cements—opportunities and challenges, Cem. Conc. Res. 29, 1999, 249–254.
- 5 K. Komnitsas, D. Zaharaki, Geopolymerisation: a review and prospects for the minerals industry, Miner. Eng. 20, 2007, 1261–1277.
- 6 M. Ahmaruzzaman, A review on the utilization of fly ash, Prog. Energy Combust. Sci. 36, 2010, 327–363.
- 7 J.G.S. Van Jaarsveld, J.S.J. Van Deventer, L. Lorenzen, The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: part I. Theory and applications, Miner. Eng. 10, 1997, 659–669.
- 8 J.G.S. Van Jaarsveld, J.S.J. Van Deventer, A. Schwartzman, The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: part II. Material and leaching characteristics, Min. Eng. 12, 1999, 75–91.
- 9 M. Albitar, M.S. Mohamed Ali, P. Visintin, Experimental study on fly ash and lead smelter slag-based geopolymer concrete columns, Constr. Build. Mater. 141, 2017, 104–112.
- 10 J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications, first ed., Elsevier, 2009.
- 11 J.L. Provis, A. Palomo, C. Shi, Advances in understanding alkali – activated materials, Cem. Concr. Res. 7, 2015, 110
- 12 P. Paisitsrisawat, U. Rattanasak, Effect of silica fume on properties of fluidized bed combustion (FBC) fly ash geopolymer, J. Indus. Technol. 9 (1) (2013). In Thai.
- 13 A. Allahverdi, F. Skvara, Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements, Ceram. – Silikary. 45, 2001, 81.

- 14 C. Shi, A. Palomo, J.L. Provis, Advances in understanding alkali – activated materials, Cem. Concr. Res. 78, 2015, 110.
- 15 Li, Y., Sun, Y., 2000. Preliminary study on combined-alkali-slag past materials. Cem. Concr. Res. 30, 963–966 []
- 16 J.L. Provis, P. Duxson, J.S.J. van Deventer, G.C. Lukey, The role of mathematical modelling and gel chemistry in advancing geopolymer technology, Chem. Eng. Res. Des. 83, 2005, 853–860
- 17 P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, Colloid. Surf. A 269, 2005, 47–58.
- 18 W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer, Structural reorganisation of class F flyash in alkaline silicate solutions, Colloid. Surf. A 211, 2002, 49–66.
- 19 H. Rahier, B. Van Mele, J. Wastiels, Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. 2. Rheological transformations during low-temperature cure and high-temperature properties of a model compound, J. Mater. Sci. 31, 1996, 80–85
- 20 P. Duxson, Fernandez-Jimenez A, Provis JI, Luckey Gc, Palomo A, Van Deventer Js. Geopolymer technology: the current state of the art. J Mater Sci 2007; 42:2917–33
- 21 Zhuang, Xiao Yu, Chen, Liang, Komarneni, Sridhar, Zhou, Chun Hui, Tong, Dong Shen, Yang, Hui Min, Yu, Wei Hua, Wang, Hao. Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications. Journal of Cleaner Production, [s.l.], v. 125, p.253-267, jul. 2016. Elsevier BV
- 22 C Villas, E.T. Pecina, R. Torres, L. Gómez. Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite. Construction and Building Materials, vol.24, Issue 11, p. 2084-2090, 2010.
- 23 I. Z, Yildirim; M. Prezzi. Geotechnical Properties of Fresh and Aged Basic Oxygen Furnace Steel Slag. Journal of Materials in Civil Engineering, [s.l.], v. 27, n. 12, p.1-11, dez. 2015. American Society of Civil Engineers (ASCE).
- 24 N. T, Abdel-Ghani; A. Elsayed, A. Hamdy; S. Abdelmoied. Geopolymer synthesis by the alkali-activation of blast furnace steel slag and its fire-resistance. Hbrc Journal, [s.l.], p.1-6, ago. 2016. Elsevier BV.