# Escória de aciaria como material precursor na geopolimerização

Eliziane Medeiros Santos<sup>a</sup>, Flávio J. H. T. v. Ramos<sup>b</sup>, Maria de Fátima V. Marques<sup>b</sup>, Ricardo P. Weber<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Instituto Militar de Engenharia (IME), <sup>b</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) <sup>a</sup>elizianemsantos@gmail.com

RESUMO: Materiais geopoliméricos são cada vez mais estudados devido às suas boas propriedades, que podem até ser comparadas às do concreto de cimento Portland. Para a geopolimerização, é necessário um material precursor que seja rico em alumina  $(Al_2O_3)$  e sílica  $(SiO_2)$ . A escória de forno panela é um rejeito industrial que se adequa às necessidades da síntese de geopolímeros. Este estudo avalia a geopolimerização empregando a escória de forno panela através das análises de difração de raios X (XRD), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). Com a análise de XRD foi possível identificar fases cristalinas e alguns picos característicos da geopolimerização; na espectroscopia de FTIR, o deslocamento de algumas bandas pela incorporação de Al; nas imagens de SEM a diferença de morfologia entre a escória pura e o geopolímero, confirmando a ocorrência da geopolimerização.

PALAVRAS-CHAVE: Geopolímero. Geopolimerização. Escória de forno panela.

ABSTRACT: Geopolymer materials are progressively studied due to their good properties that can even be compared to Portland cement concrete. For geopolymerization, a precursor material is required, which is rich in alumina  $(Al_2O_3)$  and silica  $(SiO_2)$ . Ladle furnace slag is an industrial waste that suits the needs of geopolymer synthesis. This study analyzes the geopolymerization performed with ladle furnace slag through X-ray diffraction (XRD); Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM) analyses. With the XRD analysis, it was possible to identify crystalline phases and some peaks characteristic of geopolymerization; in the FTIR spectroscopy, the displacement of some bands by the incorporation of aluminum and in SEM images, the difference in morphology between pure slag and geopolymer, confirming the occurrence of geopolymerization

KEYWORDS: Geopolymer. Geopolymerization. Ladle furnace slag.

## 1. Introdução

poluição do ecossistema é um problema global e os efluentes industriais contribuem consideravelmente com esse problema devido ao seu inegável efeito na saúde pública e ao meio ambiente [1]. A redução de resíduos na mineração e nas atividades industriais se tornou uma das principais questões ambientais visando a busca de melhorias e soluções. Converter resíduos em produtos de valor agregado é uma questão fundamental para o desenvolvimento de novas tecnologias [2].

Durante a fabricação do aço, existem subprodutos que são descartados, como as escórias, por possuírem alto conteúdo metálico e por terem comportamento de expansão [3]. Com isso, começaram a surgir estudos com utilizações para as escórias de aciaria que foram incorporadas em pavimentação, aterros, alvenaria de edifícios, produção de cimento, construção de estradas e produção de fertilizantes [4]. A escória de aciaria se qualifica para a síntese de geopolímero por ser um material rico em minerais de sílica e alumina [5].

Geopolímeros são materiais inorgânicos semicristalinos formados pela ativação alcalina de aluminossilicato. Suas propriedades podem ser comparadas ao concreto de cimento Portland comum, tendo resistência mecânica comparável ou ainda superior e boas propriedades físicas como menor retração, baixa relação densidade-resistência e características de durabilidade. Assim, existem diversas aplicações como ligante para concretos e tijolos, aterros, estradas e telhas [6]. Os geopolímeros também podem ser usados em compósitos possuindo uma ampla gama de aplicações, como adequação para infraestrutura de transporte, pavimentos, aplicações subaquáticas, reparo e reabilitação de estruturas, bem como os recentes desenvolvimentos em impressão 3D [7]. Nos últimos anos, houve um intenso desenvolvimento de estudos voltados para a utilização de precursores tradicionais, como precursores derivados de resíduos como as escórias [8]. Entre as escorias geradas na produção do aço existe a escória de forno panela e alguns estudos mostraram que ela possui propriedades cimentícias com potencial de aumentar as propriedades de resistência dos geopolímeros [9].

A geopolimerização é um processo com os seguintes estágios: dissolução, difusão, oligomerização, polimerização adicional e endurecimento por desidratação das fontes de alumínio-silício em uma solução alcalina [10]. Para que ocorra a geopolimerização deve existir um material precursor que pode estar na forma natural ou como subproduto. Ele precisa ser rico em alumina  $(Al_{9}O_{3})$  e sílica  $(SiO_{9})$ . Esse material precursor de aluminossilicato requer uma solução de ativação alcalina como hidróxido de sódio ou potássio (NaOH, KOH), silicato de potássio ou sódio (K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), entre outros. A síntese de geopolímero se inicia pela dissolução das espécies de Al e Si dos materiais precursores sob a ação da solução ativadora alcalina. Ocorre então interação iônica entre as espécies em meio alcalino, seguida pela quebra da ligação covalente entre os átomos de silício, alumínio e oxigênio. Íons carregados negativamente associados ao Al tetraédrico são balanceados por cátions alcalinos e alcalino-terrosos (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>). Após esse processo, ocorre o transporte, a orientação e a condensação dos íons precursores em monômeros, seguido dos processos de coagulação e gelificação. Assim, as redes 3D rígidas de aluminatos de sílica são formadas por policondensação de monômeros [11].

Este estudo é referente a produção de geopolímero utilizando a escória de forno panela como material precursor. No processo de geopolimerização são testadas duas proporções massa/volume diferentes de sólido/ líquido, sendo utilizada a solução alcalina de metassilicato de sódio. Foram feitas análises dos materiais através de espectroscopia no infravermelho com transformada VOL.39 Nº4 2022 https://doi.org/102293\IMECTA.9409.pt

de Fourier (FTIR), difratometria de raios X (XRD) e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

## 2. Materiais e Métodos

No presente trabalho foi estudada a geopolimerização com material precursor sendo a escória de forno panela. A escória de aciaria de panela foi fornecida pela USIMINAS e possui composição química de acordo com a **figura** 1.

Fig. 1 – Composição (%) da escória de aciaria de panela.

FeT	Fe <sup>0</sup>	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO
53,58	32,03	26,42	17,30	7,11	5,35
MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	ZnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O

Na busca da diminuição da granulometria, a escória de panela foi colocada em um moinho planetário durante o período de uma hora e trinta minutos, sob a velocidade de 300 rpm. A **figura 2** apresenta o estado da escória de aciaria de panela antes e depois da moagem.

Fig. 2 – Escória antes (a) e depois da moagem (b).



Na geopolimerização foi utilizado o metassilicato de sódio para produzir a solução alcalina. Foram testadas duas diferentes proporções sólido/líquido, pela razão entre a massa de escória particulada e o volume de solução: 1,4 e 1,6 g/ml. Na concentração de 1,4 g/ml, foram adicionadas 27,90 g de metasilicato de sódio em 60 ml de água deionizada. Essa mistura ficou em agitação por 2 h inicialmente para que ocorresse a dissolução completa. Em seguida a escória de aciaria foi adicionada aos poucos totalizando 56,10 g e a mistura continuou no agitador mecânico por mais 20 h. Já para a concentração de 1,6 g/ml foram executados os mesmos procedimentos, porém com 31,80 g de metassilicato de sódio e 63,99 g de escória.



#### VOL.39 Nº4 2022 https://doi.org/102293\IMECTA.9409.pt

Após o tempo de agitação, a mistura ganhou viscosidade e foi colocada na estufa a 70 °C para solidificação. Com o material solidificado foram retiradas algumas amostras para caracterização. Os geopolímeros foram nomeados de geopolímero 1.4 e 1.6. O restante do material foi macerado para pulverização. A **figura 3** apresenta as etapas realizadas no processo de geopolimerização iniciando com a mistura dos materiais pelo agitador mecânico (a), seguido do geopolímero após as 20 h de agitação (b), do geopolímero solidificado (c) e por fim do geopolímero macerado (d).

**Fig. 3** – Mistura dos materiais pelo agitador mecânico (a), geopolímero após as 20 h de agitação (b), geopolímero solidificado (c) e geopolímero macerado (d).



## 2.1 Difração de raios X (XRD)

Com o intuito de investigar as fases presentes, foi realizada a análise de XRD no Laboratório de Difração de raios X do IME. A análise foi feita em um difratômetro da marca PANalytical, modelo X'Pert MRD, operado com radiação de cobre CuK $\alpha$  ( $\lambda$ =1,54060Å), corrente de 40mA, tensão de 45 kV, intervalo de 20 de 10°a 90°, varredura com passo de 0,050° e tempo de coleta de 180 segundos.

### 2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As amostras em forma de pó foram submetidas a análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* (FTIR) com o objetivo de identificar os grupos funcionais e deslocamento de bandas. A realização do ensaio foi feita no Centro Brasileiro de Pesquisas

95 • RMCT

Físicas (CBPF), com um equipamento da marca IR Prestige-21, sendo utilizado na faixa de IR média de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> com 128 varreduras e uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

#### 2.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A fim de analisar a microestrutura e as dimensões de partículas, amostras da escória de aciaria e de todas as etapas da geopolimerização foram analisadas por um microscópio eletrônico de varredura (SEM). O equipamento da marca FEG-SEM, fabricado pela FEI, modelo Quanta 250, pertence ao IME e foi utilizada uma tensão de 15 kV. As superfícies das amostras foram recobertas com ouro, o qual foi depositado no aparelho de recobrimento, fabricado pela Leica, modelo Ace 600, durante 180 segundos, com uma camada estimada de 16 nm.

## 3. Resultados e Discussões 3.1 Difração de raios X (XRD)

Através da análise de difração de raios X (XRD) foi possível obter os difratogramas das amostras dos geopolímeros 1.4 e 1.6 e da escória de panela, que foram indexados pelo software HighScore, apresentado na **figura 4.** 

**Fig. 4** – Difratogramas dos geopolímeros 1.4 e 1.6 e da escória de panela.



Os difratogramas apresentam fases cristalinas que incluem quartzo (Q), calcita (C), magnetita (M) e cálcio-olivina (S), identificando a composição da escória de panela [10]. Através da comparação entre os difratogramas apresentados na **figura** 4, é possível observar os difratogramas dos geopolímeros 1.4 e 1.6, onde ocorreu o surgimento de novos picos de difração da fase S próximo a 49°(20), além de novos picos de fases ainda não indexadas, o que sugere a confirmação da geopolimerização. Além disso, o pico próximo a 50° que contém a fase Q no geopolímero 1.4 se tornou mais intenso relacionado ao alto teor de sílica cristalina. Já para o do geopolímero 1.6 ocorreu redução e alargamento do pico, o que pode estar associado ao tamanho do cristalito ou a uma reorganização diferente [13, 14].

### 3.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* (FTIR)

Os espectros para a escória de panela e para os geopolímeros 1.4 e 1.6 estão apresentados na **figura 5**.

**Fig. 5** – Espectro de infravermelho por transformada *Fourier* (FTIR) da escória de panela e dos geopolímeros 1.4 e 1.6.



As bandas estão presentes nas regiões de 3641, 1439, 982 e 872 cm<sup>-1</sup> na escória de panela; 3412, 1647, 970 e 867cm<sup>-1</sup> no geopolímero 1.4 e em 3431, 1647, 966 e 867 cm<sup>-1</sup> no geopolímero 1.6. No espectro da escória de panela, a banda 3641 cm<sup>-1</sup> reflete grupos H–O–H da água cristalina, o que indica que carbonatos foram formados com água de cristalização. Nas bandas 1439 e 872 cm<sup>-1</sup> ocorre um alongamento assimétrico de CO3<sup>-2</sup> que pode

ser atribuído à presença de CaCO<sub>2</sub>. Já a banda 982 cm-1 se relaciona ao alongamento das bandas de vibração de Si-O [15, 16]. As bandas em 3412 e 3431 cm<sup>-1</sup> presentes nos geopolímeros 1.4 e 1.6, respectivamente, se referem à vibração de alongamento de OH, correspondendo à água estrutural e à água livre. A banda 1647 cm<sup>-1</sup> encontrada em ambos os geopolímeros se refere à absorção de vibração de flexão das ligações H-O-H indicando água livre [17]. As bandas de 970 e 966 cm<sup>-1</sup> dos geopolímeros foram deslocadas se comparadas à escória de panela, além de uma pequena banda próxima de 1100 cm<sup>-1</sup> existente na escória ter desaparecido nos geopolímeros. Isso se deve a formação da matriz geopolimérica indicando a incorporação dos átomos de Al na estrutura tetraédrica. Quanto maior for o deslocamento, maior o grau de penetração de Al das partes vítreas na rede  $[SiO_4]^{-4}$  e, portanto, a formação do gel geopolimérico. A formação desta fase de gel sugeriu a despolimerização e reorganização estrutural de fases amorfas no geopolímero. A banda em 867 cm<sup>-1</sup> presente em ambos os geopolímeros indicam vibrações de flexão de Ca-O e Si-O [6, 9].

#### 3.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia, microestrutura, dimensões das partículas e a dispersão dos particulados da escória de panela e dos geopolímeros 1.4 e 1.6 foram analisadas em SEM. É possível verificar a ocorrência da geopolimerização devido à alteração morfológica apresentada nas imagens de SEM com aumento de 2.000x contida na **figura 6**, que contém as imagens da escória de panela (a) e do geopolímero 1.4 (b).

**Fig. 6** – Diferença morfológica entre a escória de panela (a) e o geopolímero 1.4 (b).



RMCT • 96

Também é possível observar a alteração morfológica nas micrografias com aumento de 1000x na **figura** 7, possibilitando a diferenciação da escória de panela (a) com o geopolímero 1.6 (b), o que também confirma a ocorrência da geopolimerização.

**Fig. 7** – Diferença morfológica entre a escória de panela (a) e o geopolímero 1.6 (b).



A fig. 8 apresenta a micrografia do geopolímero 1.4 com aumento de 5000x onde é possível observar uma estrutura composta por grânulos compactados em uma estrutura homogênea. Essa estrutura cúbica do cristal apresenta morfologia similar às zeólitas [18, 19].

## 4. Conclusões

Através da difração de raios X realizada na escória de forno panela, foi possível identificar fases cristalinas como quartzo, calcita (C), magnetita (M) e cálcio-olivina (S). No difratograma do geopolímero 1.4 foi possível confirmar a geopolimerização pelo fato do pico próximo a 50° (2 $\theta$ ) ser mais intenso, sendo este relacionado a fase Q, devido ao aumento do teor de sílica. Além disso, os difratogramas de ambos os geopolímeros apresentaram novas fases cristalinas que não foram indexadas.

Na análise de FTIR, foi possível identificar o deslocamento de algumas bandas dos espectros dos geopolímeros se comparados ao da escória, além do desaparecimento da banda em 1100 cm<sup>-1</sup>. Tais fatores se relacionam à formação da matriz geopolimérica indicando a incorporação dos átomos de Al na estrutura tetraédrica.

A análise de SEM mostrou a diferença de morfologia das micrografias da escória de panela com as dos geopolímeros 1.4 e 1.6, o que reafirma a ocorrência da geopolimerização.

Diante dos resultados das análises realizadas na escória de aciaria e nos geopolímero 1.4 e 1.6 é possível afirmar que a escória de forno panela é um material precursor eficiente para a realização de geopolimerização.

## Referências

[1] ALOUANI, M. E.; SAUFI, H.; MOUTAOUKIL, G.; ALEHYEN, S.; NEMATOLLAHI, B.; BELMAGHRAOUI, W.; TAIBI, M. h. Application of geopolymers for treatment of water contaminated with organic and inorganic pollutants: State-of-the-art review. Journal of Environmental Chemical Engineering, Elsevier, p. 105095, 2021.

[2] MURALEEDHARAN, M.; NADIR, Y. Factors affecting the mechanical properties and microstructure of geopolymers from red mud and granite waste powder: A review. Ceramics International, 2021. ISSN 0272-8842. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884221003382">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884221003382</a>>.

[3] SATISH KUMAR, D.; SAH, R.; SANYAL, S.; PRASAD, G. Measurement of metallic iron in steel making slags. Measurement, v. 131, p. 156–161, 2019. ISSN 0263-2241. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263224118308054">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263224118308054</a>>.

[4] PAUL, D.; SURESH, M.; PAL, M. Utilization of fly ash and glass powder as fillers in steel slag asphalt mixtures. Case Studies in Construction Materials, v. 15, p. e00672,2021. ISSN 2214-5095. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221450952100187X">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221450952100187X</a>.

[5] LIN, W. Y.; PRABHAKAR, A. K.; MOHAN, B. C.; WANG, C.-H. A factorial experimental analysis of using wood fly ash as an alkaline activator along with coal fly ash for production of geopolymer-cementitious hybrids. Science of The Total Environment, v. 718, p. 135289,2020. ISSN 0048-9697. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719352817">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719352817</a>.

[6] HUI-TENG, N.; CHENG-YONG, H.; YUN-MING, L.; ABDULLAH, M. M. A. B.; ErnHun, K.; RAZI, H. M.;



YONG-SING, N. Formulation, mechanical properties and phase analysis of fly ash geopolymer with ladle furnace slag replacement. Journal of Materials Research and Technology, v. 12, p. 1212–1226, 2021. ISSN 2238-7854. Disponível em:<a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785421002921">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785421002921</a>.

[7] ALBIDAH, A. S. Effect of partial replacement of geopolymer binder materials on the fresh and mechanical properties: A review. Ceramics International, 2021. ISSN 0272-8842. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884221004892">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884221004892</a> >.

[8] PAYá, J.; AGRELA, F.; ROSALES, J.; MORALES, M. M.; BORRACHERO, M. V.13 - application of alkali-activated industrial waste. In: de Brito, J.; AGRELA, F.(Ed.).New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete. Woodhead Publishing, 2019,(Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering). p. 357–424. ISBN978-0-08-102480-5. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081024805000130>.

[9] YONG-SING, N.; YUN-MING, L.; CHENG-YONG, H.; ABDULLAH, M. M. A. B.; CHAN,L. W. L.; HUI--TENG, N.; SHEE-WEEN, O.; WAN-EN, O.; YONG-JIE, H. Evaluation of flexural properties and characterisation of 10-mm thin geopolymer based on fly ash and ladle furnace slag.Journal of Materials Research and Technology, v. 15, p. 163–176,2021. ISSN 2238-7854. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S2238785421008413">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S2238785421008413>.</a>

[10] ZHU, X.; YAN, D.; FANG, H.; CHEN, S.; YE, H. Early-stage geopolymerization revealed by 27al and 29si nuclear magnetic resonance spectroscopy based on vacuum dehydration.Construction and Building Materials, v. 266, p. 121114, 2021. ISSN 0950-0618. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820331184">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820331184</a>>.

[11] FARHAN, K. Z.; JOHARI, M. A. M.; DEMIRBOğA, R. Assessment of important parameters involved in the synthesis of geopolymer composites: A review. Construction and Building Materials, v. 264, p. 120276, 2020. ISSN 0950-0618. Disponível em:<htps://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820322819>.

[12] ZHU, X.; LI, W.; DU, Z.; ZHOU, S.; ZHANG, Y.; LI, F. Recycling and utilization assessment of steel slag in metakaolin based geopolymer from steel slag by-product to green geopolymer.Construction and Building Materials, v. 305, p. 124654, 2021. ISSN 0950-0618.Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061821024090">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061821024090</a>>.

[13] SHAHIN, A.; BARSOUM, I.; KORKEES, F. Analysis of an HDPE flanged connection with a time and temperature dependent constitutive behavior. International Journal of Pressure Vessels and Piping, v. 191, p. 104375, 2021. ISSN 0308-0161. Disponível em:<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308016121000739>.

[14] MOREIRA, D. C. F.; SIGOLI, F. A.; MAZALI, I. Avaliação da influência da cristalinidadesobre a determinação do tamanho do cristalito do óxido semicondutor zno.UNICAMP,Campinas, Brasil, 2011.

[15] XU, B.; YI, Y. Use of ladle furnace slag containing heavy metals as a binding material in civil engineering. Science of The Total Environment, v. 705, p. 135854, 2020. ISSN 0048-9697.Disponível em: <a href="https://www.science-direct.com/science/article/pii/S0048969719358498">https://www.science-direct.com/science/article/pii/S0048969719358498</a>>.

[16] CÁRDENAS BALAGUERA, C. A.; GOMÉZ BOTERO, M. A. Characterization of steel slag for the production of chemically bonded phosphate ceramics (CBPC). Construction and Building Materials, v. 241, p. 118138, 2020. ISSN 0950-0618. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820301434">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820301434</a>>.

[17] BAI, T.; SONG, Z.-G.; WU, Y.-G.; HU, X.-D.; BAI, H. Influence of steel slag on the mechanical properties and curing time of metakaolin geopolymer.Ceramics International,v. 44, n. 13, p. 15706–15713, 2018. ISSN 0272-8842. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218313890">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218313890</a>>.

[18] ABDEL-GHANI, N. T.; ELSAYED, H. A.; ABDELMOIED, S. Geopolymer synthesis by the alkali-activation of blast furnace steel slag and its fire-resistance. HBRC Journal, v. 14,n. 2, p. 159–164, 2018. ISSN 1687-4048. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1687404816300219">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1687404816300219</a>.

[19] SIMANJUNTAK, W.; PANDIANGAN, K. D.; SEMBIRING, Z.; SIMANJUNTAK, A.; HADI, S. The effect of crystallization time on structure, microstructure, and catalytic activity of zeolite-a synthesized from rice husk silica and food-grade aluminum foil.Biomassand Bioenergy, v. 148, p. 106050, 2021. ISSN 0961-9534. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953421000878">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953421000878</a>>.

