

7° CONRESOL

7° Congresso Sul-Americano
de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade

CURITIBA/PR - 14 a 16 de Maio de 2024

UTILIZAÇÃO DE UMA ESCÓRIA DA FABRICAÇÃO DE FERRO-LIGA DE MANGANÊS PARA PRODUÇÃO DE LIGANTE ÁLCALI-ATIVADO

DOI: <http://dx.doi.org/10.55449/conresol.7.24.I-027>

Tiany Guedes Cota*, Leonardo José Pedrosa da Anunciação, Lucca Silva Mattera, Mariana Caroline Andrade Silva, Érica Linhares Reis

* Universidade Federal de Ouro Preto, tiany.cota@aluno.ufop.edu.br

RESUMO

A demanda pelo desenvolvimento sustentável nos mais diversos setores abre portas para pesquisas e desenvolvimento de produtos que buscam agregar resíduos nos seus processos produtivos. Nesse contexto, o presente trabalho teve como principal objetivo analisar a viabilidade de desenvolver um ligante álcali-ativado utilizando escória proveniente da produção de ferro-ligas de manganês como precursor e hidróxido de sódio como ativador. Para adequação granulométrica do material, foi realizada a britagem e moagem da escória. Na etapa de moagem, foram analisados os parâmetros tempo de moagem e adição do ativador durante o processo. Para preparação das misturas, foram utilizadas as metodologias *one-part* e *two-parts*, mantendo uma relação líquido/sólido de 0,3. Os ensaios de resistência à compressão e absorção de água foram realizados para caracterização dos materiais produzidos. O tempo de moagem foi estabelecido em 120 minutos, apresentando melhores resultados sem adição do NaOH. Os resultados revelaram diferenças entre os métodos de preparação, destacando nuances na eficácia e nas propriedades dos ligantes produzidos. Isso implica em considerações importantes para a aplicabilidade desses materiais na construção civil, promovendo práticas mais sustentáveis e eficientes no setor minero-metalúrgico.

PALAVRAS-CHAVE: ligante álcali-ativado, geopolímero, *one-part*, *two-parts*, aproveitamento de resíduo.

ABSTRACT

The demand for sustainable development in the most diverse sectors opens doors for research and development of products that seek to add waste in their production processes. In this context, the main objective of the present work was to analyze the feasibility of developing an alkali-activated binder using slag from the production of manganese ferroalloys as a precursor and sodium hydroxide as an activator. To adjust the particle size of the material, the slag was crushed and milled. During the milling stage, the parameters of milling time and addition of the activator during the process were analyzed. To prepare the mixtures, one-part and two-part methodologies were used, maintaining a liquid/solid ratio of 0.3. Compressive strength and water absorption tests were carried out to characterize the materials produced. The milling time was set 120 minutes, showing better results without the addition of NaOH. The results revealed differences between preparation methods, highlighting nuances in the effectiveness and properties of the binders produced. This implies important considerations for the applicability of these materials in civil construction, promoting more sustainable and efficient practices in the mining and metallurgical sector.

KEYWORDS: alkali-activated binder, geopolymer, one-part, two-part, waste utilization.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável tem sido uma preocupação mundial e, dentro deste contexto, há uma busca coletiva pela melhoria de processos e produtos, visando a otimização do uso de recursos naturais. Esta busca não visa somente mitigar os impactos ambientais decorrentes das atividades industriais, mas também promover uma abordagem ecologicamente responsável para a gestão de resíduos. Dentro desse contexto, os materiais ativados alcalinamente emergem como uma alternativa altamente promissora, apresentando uma vasta gama de aplicações que vão muito além da mera substituição de materiais convencionais (PROVIS, 2018).

Os materiais álcali-ativados destacam-se por sua versatilidade e capacidade de serem adaptados para diversas finalidades, desde revestimentos e adesivos até aglutinantes para compósitos. Além disso, sua utilização como um novo tipo de cimento representa uma ruptura significativa com os métodos tradicionais de construção, oferecendo vantagens notáveis não apenas em termos de sustentabilidade ambiental, mas também de durabilidade e eficiência estrutural quando comparados aos materiais convencionais (DUXTON et al., 2007; PROVIS, 2018; DAVIDOVITS, 2020).



No âmbito específico da produção desses materiais álcali-ativados, a transformação de escórias provenientes da fabricação de ferro-ligas de manganês por meio de um processo de ataque alcalino a aluminossilicatos surge como uma estratégia eficaz. A escolha dessa escória como precursor se justifica pela sua composição rica em aluminossilicatos, que são fundamentais para a formação de ligações poliméricas durante o processo de ativação alcalina (PROVIS et al., 2014). Essa característica intrínseca da escória permite não apenas o tratamento de um resíduo industrial, mas também a conversão desses subprodutos em materiais de alto valor agregado, contribuindo assim para a economia circular e a sustentabilidade na indústria.

Dentre os métodos de preparação dos materiais álcali-ativados, o método *one-part* se destaca pelas suas vantagens distintas em comparação com o método convencional *two-parts*. O método *one-part* oferece uma abordagem mais simplificada e direta, requerendo menos etapas de preparação e menos manipulação de matérias-primas, resultando em uma maior eficiência operacional (LUUKKONEN et al., 2018). Além disso, a formulação *one-part* pode ser mais estável em condições de armazenamento prolongado, o que aumenta sua viabilidade comercial e sua capacidade de serem adotados em larga escala pela indústria (DUXSON et al., 2007; FIGUEIREDO et al., 2019). Essas vantagens tornam o método *one-part* uma escolha eficiente para empresas em busca de soluções sustentáveis e inovadoras na produção de materiais álcali-ativados.

OBJETIVOS

O presente trabalho tem como principal objetivo avaliar a utilização de escória proveniente da fabricação de ferro-ligas de manganês como precursor e de hidróxido de sódio como ativador para produção de ligantes ativados alcalinamente, comparando as abordagens metodológicas *one-part* e *two-parts*.

METODOLOGIA

• Caracterização da escória

A escória utilizada foi coletada no pátio de estocagem de uma usina de fabricação de ferro-ligas de manganês, localizada no interior de Minas Gerais. A amostra passou por um processo de preparação que consistiu na britagem e moagem do material em britador de mandíbulas, britador de rolos e moinho de bolas.

Na etapa de moagem, foram analisados os parâmetros tempo de moagem e adição do ativador durante o processo. Foram avaliados três níveis para a variável tempo: 30, 60 e 120 minutos. Em relação a adição do ativador, foi mantida a concentração de 6M, sendo a quantidade de NaOH usada foi de 154,2 gramas, em estado sólido. A velocidade utilizada foi de 66 rpm, correspondente 70% da velocidade crítica e a porcentagem de enchimento fixada em 30%. A moagem foi realizada a seco.

A caracterização foi realizada após a amostra ser devidamente homogeneizada e quarteada. Os ensaios realizados foram: distribuição granulométrica, massa específica, análise mineralógica e química. A distribuição granulométrica foi realizada utilizando o peneiramento a úmido, segundo a série Tyler de peneiras de 4000 a 38 μ m. Para determinação da massa específica foi utilizado o picnômetro à água. A composição mineralógica foi determinada qualitativamente por meio da técnica de difratometria de raios X (DRX) pelo método do pó total. A análise química dos elementos e/ou compostos majoritários da escória foi realizada pelo laboratório da empresa por titulometria.

• Preparação das misturas e moldagem dos corpos de prova

Para moldagem dos corpos de prova foram utilizados a escória juntamente com a solução ativadora (6M), além do NaOH sólido na forma de pérolas. Para a preparação da mistura foi utilizada uma relação líquido/sólido de 0,3. A preparação das misturas foi realizada utilizando duas metodologias, *one-part* e *two-parts*. No método *one-part*, o ativador alcalino foi empregado na forma sólida. Inicialmente, a escória moída foi misturada com o hidróxido de sódio sólido e homogeneizada. Posteriormente, a água destilada foi adicionada à mistura. Para o método *two-parts*, previamente foi preparada a solução de hidróxido de sódio 6M. Esta solução ativadora foi diretamente adicionada a escória.

Para ambas as metodologias os componentes da mistura foram misturados com auxílio de uma batedeira, durante 10 minutos em velocidade alta. Após a mistura ficar homogênea, realizou-se a moldagem dos corpos de prova. Primeiramente, adicionou-se a pasta em moldes cilíndricos com dimensões de 17mm de diâmetro e 34mm de altura, dos quais ficaram por 24 horas até a desmoldagem. Depois disso, os corpos de prova foram colocados em uma caixa térmica para cura, sendo os tempos de cura estabelecidos em 7, 28 e 91 dias.

- **Ensaios tecnológicos**

A resistência à compressão foi medida através do ensaio de compressão uniaxial simples, utilizando uma prensa hidráulica Point Load Tester (PLT-100) da Geotechnical Consulting and Testing Systems. Os ensaios foram executados em triplicata, aplicando gradualmente força até o rompimento dos corpos de prova.

Para o ensaio de absorção de água foi verificada a massa seca de cada corpo de prova. Posteriormente, os corpos de prova foram imersos em água durante 24 horas. Após este período, foram determinadas a massa saturada do material. A absorção de água corresponde ao quociente entre a diferença de massas pela massa seca. Além disso, registrou-se o pH da água na qual os corpos de prova foram submersos antes e após o ensaio. Os ensaios foram realizados em duplicata. A Figura 1 apresenta o fluxograma simplificado da metodologia utilizada no trabalho.

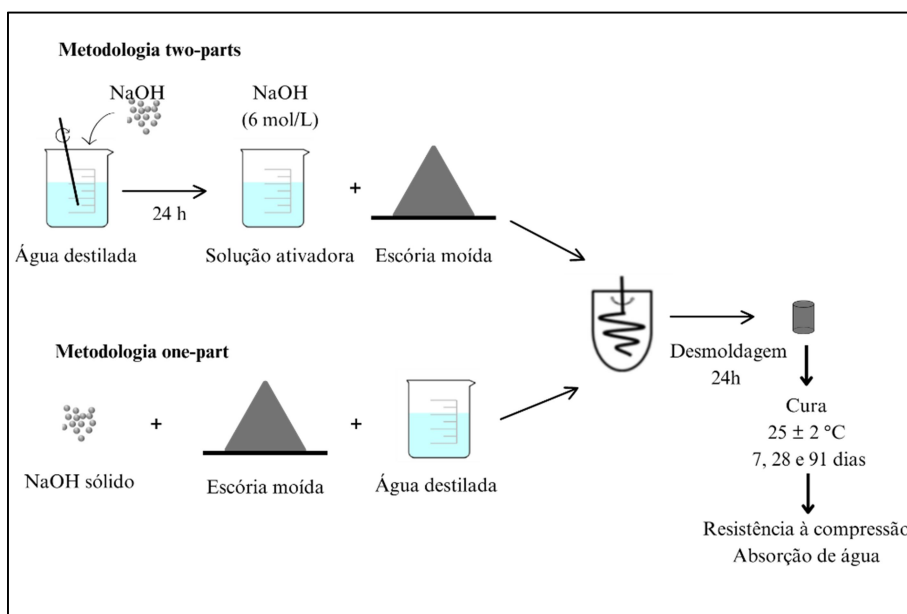
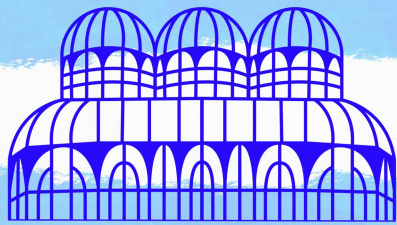


Figura 01 – Fluxograma esquemático de preparação dos ligantes álcali-ativados

RESULTADOS

- **Caracterização da escória**

A Figura 2 e a Figura 3 apresentam os gráficos de distribuição granulométrica resultantes da moagem sem NaOH e com o NaOH, respectivamente, para diferentes tempos de moagem, e da alimentação do processo. A Tabela 1 mostra os valores obtidos de d_{50} e d_{80} . Observou-se que maiores tempos de moagem acarretaram em menores valores de d_{80} e d_{50} , independente da presença ou não do hidróxido de sódio. Quanto à influência do NaOH, observou-se que a presença do ativador influenciou negativamente nos valores de d_{80} e d_{50} . De acordo com Brown e Lufaso (2019), o hidróxido de sódio é uma substância altamente higroscópica, o que significa que tem uma afinidade natural pela água e absorve umidade do ambiente. Isso ocorre devido à sua natureza iônica e à formação de ligações de hidrogênio com as moléculas de água. Além disso, um estudo realizado por Saramak e Kleiv (2013) mostrou que é necessária uma quantidade limitada de umidade na alimentação para maximizar a taxa de redução do circuito de moagem, uma vez que a umidade excessiva produziu uma rápida diminuição nestas taxas. Assim, para a preparação do ligante optou-se por utilizar a escória moída por 120 minutos sem adição do ativador, com 80% das partículas menores do que 100 μm .



7º CONRESOL

7º Congresso Sul-Americano
de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade

CURITIBA/PR - 14 a 16 de Maio de 2024

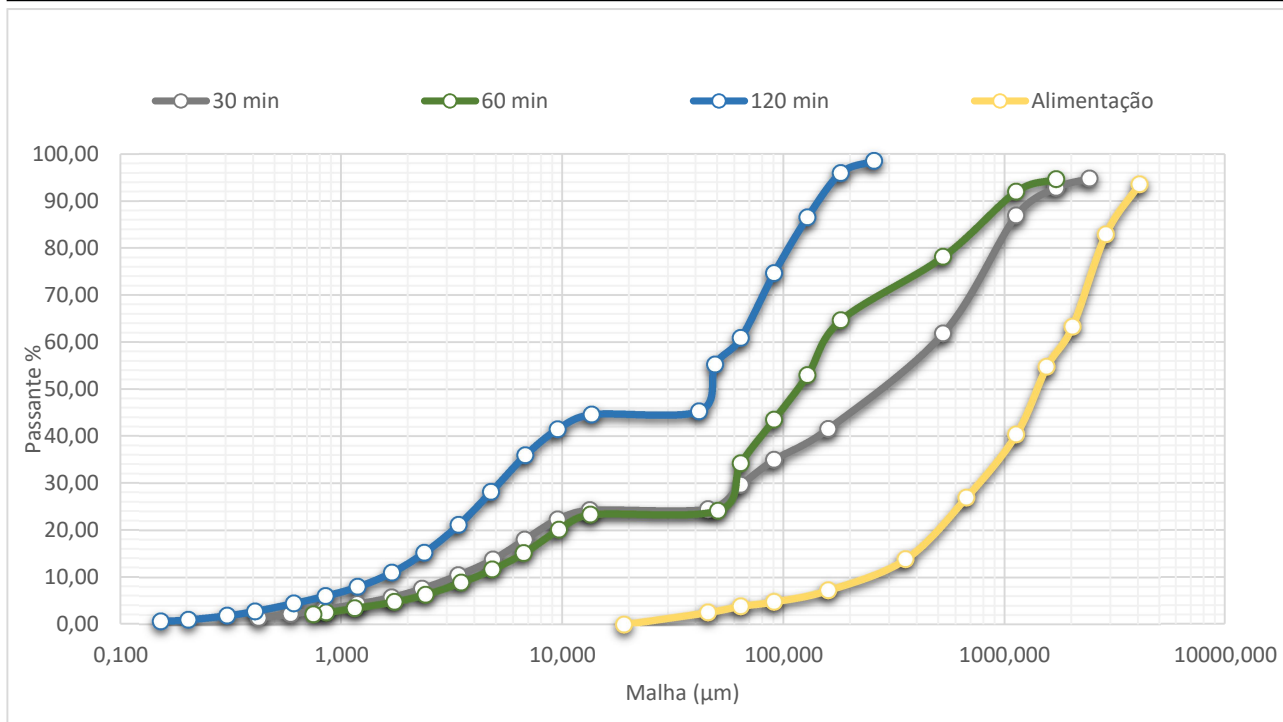


Figura 02 - Distribuição granulométrica da escória moída sem NaOH em diferentes tempos de moagem

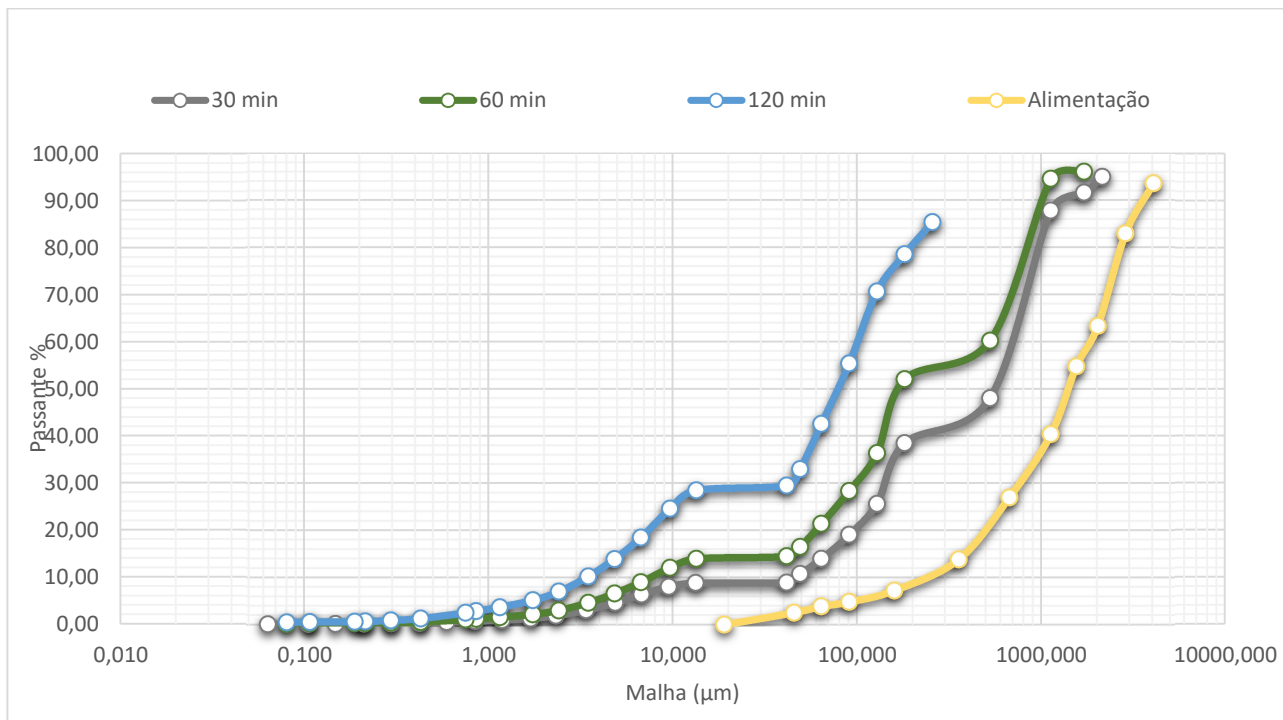


Figura 03 - Distribuição granulométrica da escória moída com NaOH em diferentes tempos de moagem

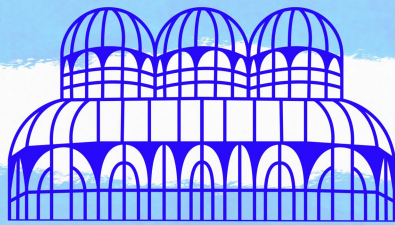


Tabela 1 – Valores de d_{50} e d_{80} da alimentação e dos produtos das moagens

Parâmetros de moagem	d_{50} (μm)	d_{80} (μm)
Alimentação da moagem	2850	1100
30 min sem NaOH	275	800
60 min sem NaOH	125	600
120 min sem NaOH	48	100
30 min com NaOH	575	1000
60 min com NaOH	175	800
120 min com NaOH	80	200

A Tabela 2 apresenta a análise química da escória, onde observa-se que os principais constituintes foram SiO_2 , Al_2O_3 e CaO , chegando a 80% da sua composição em peso. A principal fase cristalina identificada no difratograma (Figura 4) foi akermanita ($\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$) e grafita (C), sendo estas fases comumente associadas à composição de escória de ferro-liga de manganês. Além disso, foi possível observar no difratograma que a curva apresenta um halo amorfo, fator típico de materiais de baixa cristalinidade ou amorfos. Ressalta-se que dependendo do processo de solidificação, a escória pode estar disponível de forma cristalina ou vítrea, sendo a última mais reativa, devido à presença de fases amorfas (Nath et al., 2022). A massa específica da escória foi $2,43 \text{ g/cm}^3$.

Tabela 2 - Composição química da escória

Composição química	Peso (%)
SiO_2	41,9
CaO	21,0
Al_2O_3	16,5
Mn	5,06
MgO	2,04
Fe	0,57
PPC	-0,62

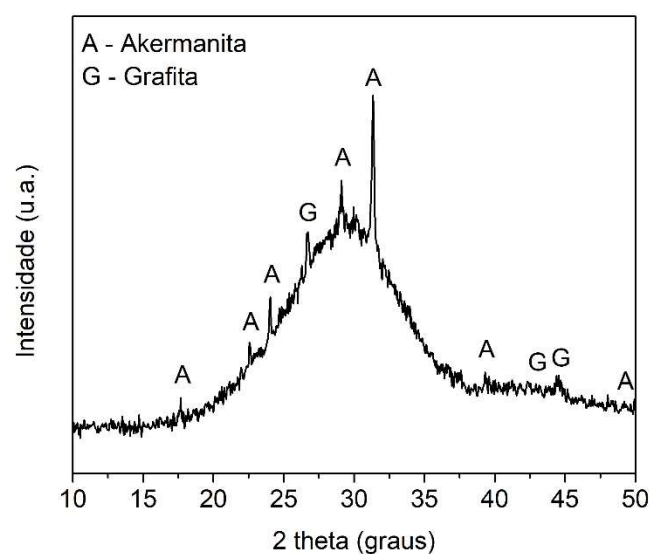


Figura 04 - Difratograma de raios X da amostra de escória

- **Resistência à compressão**

A Figura 5 mostra os resultados da resistência à compressão utilizando a metodologia *one-part* e *two-parts* e em diferentes dias de cura. É evidente a influência do tempo de cura, uma vez que a resistência oferecida pelos corpos de prova com 91 dias de cura foi substancialmente maior do que a dos corpos com 7 e 28 dias de cura. Em relação a metodologia, observa-se melhores resultados de resistência à compressão utilizando a metodologia *one-part*. Esse comportamento deve ser melhor investigado, para entender de forma mais aprofundada a relação entre a metodologia e a resistência à compressão.

Zhao et al. (2023) identificaram uma tendência oposta, observando uma redução de aproximadamente 20% na resistência à compressão ao utilizar a metodologia *one-part*. No caso dos ligantes produzidos utilizando a metodologia *two-parts*, a solução ativadora é completamente dissolvida antecipadamente, permitindo uma reação mais completa com o precursor. No entanto, para os ligantes produzidos utilizando a metodologia *one-part*, quando a água é adicionada à mistura de precursor e ativador sólido, parte dela é absorvida pela superfície do precursor seco e dispersa entre as partículas. Como resultado, os ativadores alcalinos sólidos não se dispersam uniformemente e dissolvem completamente, o que pode levar a um grau de reação inferior em comparação com o material álcali-ativado produzido usando a metodologia *two-parts*.

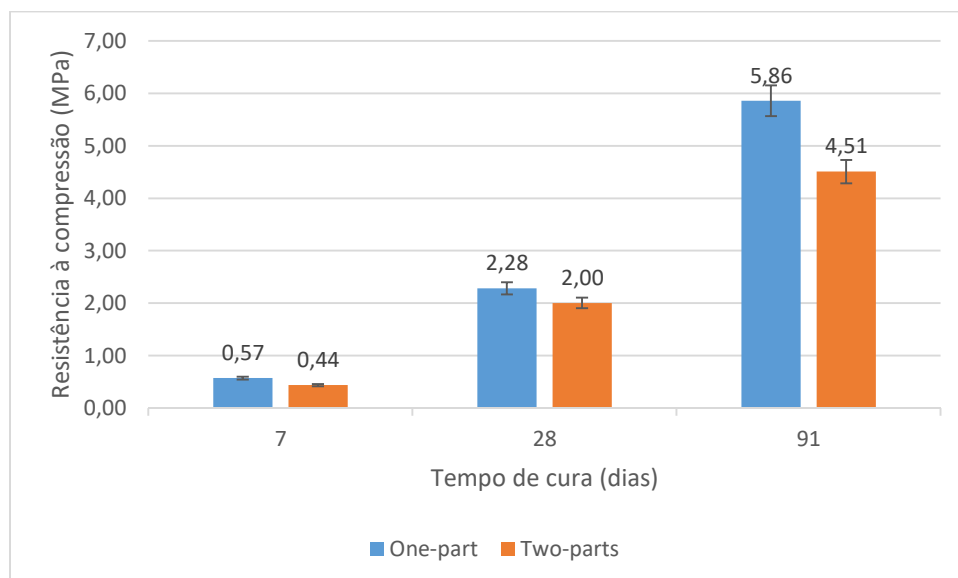


Figura 5 - Resistência à compressão para 7, 28 e 91 dias de cura para a metodologia *one-part* e *two-parts*

- **Absorção de água**

Os resultados dos testes de absorção de água utilizando a metodologia *one-part* e *two-parts* estão apresentados na Figura 6 organizados por tempo de cura. A Tabela 3 apresenta os valores medidos de pH. Pode-se observar uma redução da massa dos corpos de prova proveniente da reação do hidróxido de sódio com a água destilada ocasionando o aumento do pH da água após o ensaio. Esse comportamento também foi observado no trabalho de Cota et al. (2023), destacando que a solução de hidróxido de sódio que não reagiu com o precursor se difundiria do meio mais concentrado para o menos concentrado, resultando na distribuição da solução de hidróxido de sódio para a água destilada. De forma geral, ambas as metodologias exibiram comportamentos semelhantes nos testes de absorção de água, bem como variações de pH comparáveis, mesmo para diferentes períodos de cura. Além disso, observou-se que em tempos de cura mais longos, a perda de massa tendeu a ser menor. Essa diminuição da perda de massa pode estar relacionada com o aumento da compactação da microestrutura e à formação de diferentes produtos de reação, para maiores tempos de cura (Cota et al., 2023^b).

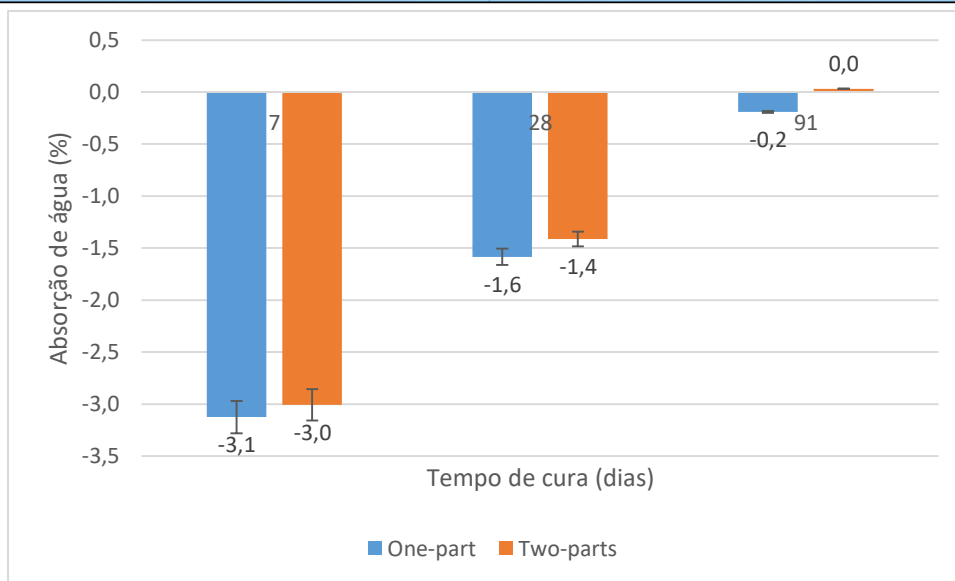
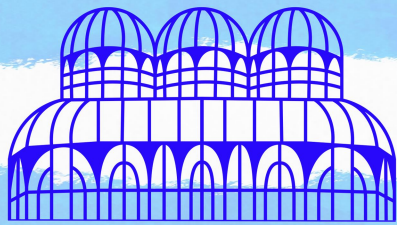


Figura 6 – Absorção de água para 7, 28 e 91 dias de cura para a metodologia *one-part* e *two-parts*

Tabela 3 – pH da água para 7, 28 e 91 dias de cura

Tempo de cura (dias)	Metodologia <i>one-part</i>		Metodologia <i>two-parts</i>	
	pH antes	pH depois	pH antes	pH depois
7	8.2	14.1	7	12.2
28	6.4	14.5	8.3	13.8
91	8.5	13.0	8.1	13.2

CONCLUSÕES

Ao analisar os dados da caracterização das moagens com e sem NaOH, ficou evidente que a moagem com NaOH foi menos eficaz, quando realizadas sob durações e condições equivalentes. Isso pode ser atribuído às propriedades higroscópicas do hidróxido de sódio, tornando o processo menos eficiente.

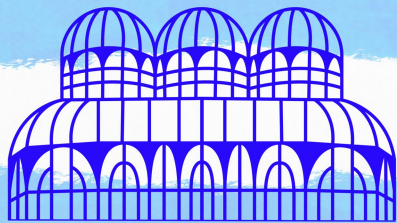
Em relação aos ensaios de resistência à compressão, observou-se um aumento significativo de resistência com o aumento do tempo de cura, com resultados maiores na metodologia *one-part*. Para os ensaios de absorção de água, observou-se que tanto a metodologia *one-part* quanto a *two-parts* apresentaram comportamentos semelhantes, com uma redução da massa dos corpos de prova e um aumento do pH da água após a imersão.

Os resultados obtidos neste estudo corroboraram a viabilidade técnica e a promissora aplicação dos ligantes alcali-ativados produzidos a partir da escória gerada na fabricação de ferro-ligas de manganês. Esses materiais não apenas oferecem uma alternativa sustentável para o reaproveitamento de resíduos industriais, mas também apresentam propriedades mecânicas e físicas adequadas para diversas aplicações na construção civil e em outras áreas da engenharia.

Agradecimento

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Os autores também agradecem ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral, UFOP, CNPq, FINEP e FAPEMIG.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brown, T. L. (2009). **Chemistry: the central science**. Pearson Education.
2. Cota, T. G., Brigolini, G. J., Lima, R. M. F., & Reis, É. L. (2023). **Alkaline activation for production of slag-based binders from the manufacture of manganese ferroalloys**. *Journal of Building Engineering*, 79, 107842. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.107842>.
3. Cota, T. G., Cheloni, L. M. D. M. S., Guedes, J. J. M., & Reis, É. L. (2023). **Silico-manganese slag and its utilization into alkali-activated materials: A critical review**. *Construction and Building Materials*, 399, 132589. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132589>.
4. Davidovits, J. (2020). **Geopolymer Chemistry and Applications**. 5-th edition. J. Davidovits.–Saint-Quentin, France, 5.
5. Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., & van Deventer, J. S. (2007). **Geopolymer technology: the current state of the art**. *Journal of materials science*, 42, 2917-2933.
6. Figueiredo, R. A., Silveira, A. B., Melo, E. L., Costa, G. Q., Brandão, P. R., Aguiar, M. T., ... & Mazzinghy, D. B. (2021). **Mechanical and chemical analysis of one-part geopolymers synthesised with iron ore tailings from Brazil**. *Journal of materials research and technology*, 14, 2650-2657.
7. Luukkonen, T., Abdollahnejad, Z., Yliniemi, J., Kinnunen, P., & Illikainen, M. (2018). **One-part alkali-activated materials: A review**. *Cement and Concrete Research*, 103, 21-34.
8. Nath, S. K., Randhawa, N. S., & Kumar, S. (2022). **A review on characteristics of silico-manganese slag and its utilization into construction materials**. *Resources, Conservation and Recycling*, 176, 105946.
9. Provis, J. L. (2018). **Alkali-activated materials**. *Cement and concrete research*, 114, 40-48.
10. Provis, J. L., & Bernal, S. A. (2014). **Geopolymers and related alkali-activated materials**. *Annual Review of Materials Research*, 44, 299-327.
11. Saramak, D., & Kleiv, R. A. (2013). **The effect of feed moisture on the comminution efficiency of HPGR circuits**. *Minerals Engineering*, 43, 105-111.
12. Zhao, Q., Ma, C., Huang, B., & Lu, X. (2023). **Development of alkali activated cementitious material from sewage sludge ash: Two-part and one-part geopolymer**. *Journal of Cleaner Production*, 384, 135547.