CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS

DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO DE MATERIAL ÁLCALI ATIVADO À BASE DE LAMA VERMELHA E ESCÓRIA DE ALTO FORNO

Sara Nuza Oliveira dos Reis Gonçalves

ARAXÁ
2022

Sara Nuza Oliveira dos Reis Gonçalves

DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO DE MATERIAL ÁLCALI ATIVADO À BASE DE LAMA VERMELHA E ESCÓRIA DE ALTO FORNO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas do CEFET-MG, na linha de pesquisa em Processamento de Minérios e Rejeitos como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Minas.

Orientador: Prof. Dr. Augusto Cesar da Silva Bezerra.

Coorientador: Prof. Dr. Domingos Sávio de Resende.

ARAXÁ
2022

ATA DA 11ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS – MESTRADO PROFISSIONAL

Aos 31 (trinta e um) dias do mês de outubro do ano de 2022 (dois mil e vinte dois), às 09h00min (nove horas e trinta minutos), através da RNP ConferênciaWeb, foi instalada a Sessão Pública para a Defesa de Dissertação da Mestranda SARA NUZA OLIVEIRA DOS REIS, *sob a forma totalmente remota (Resolução CPPG 08/2020, de 09/07/2020; Resolução CEPE 09/2020, de 17/11/2020)*, sendo a banca examinadora composta pelo Prof. Dr. Augusto Cesar da Silva Bezerra (Presidente) – CEFET- MG, Prof. Dr. Domingos Sávio de Resende (Coorientador) – CEFET-MG, Profa. Dra. Marcela Maira Nascimento de Souza Soares (Membro interno) – CEFET-MG e Prof. Dr. Guilherme Jorge Brigolini Silva (Membro Externo) – Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

Dando início aos trabalhos o Presidente, com base no Regulamento do Programa e nas Normas que regem as Sessões de Defesa de Dissertação, concedeu a Mestranda ***Sara Nuza Oliveira dos Reis***, até 40 (quarenta) minutos para a apresentação do seu trabalho intitulado "DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO DE MATERIAL ÁLCALI ATIVADO À BASE DE LAMA VERMELHA E ESCÓRIA DE ALTO FORNO", na Área de Concentração: *Engenharia de Minas* e Linha de Pesquisa *Processamento de Minério e Rejeitos*. Terminada a exposição, o Presidente da Banca examinadora passou a arguição da candidata pelos membros da banca examinadora. Dando continuidade, ainda de acordo com as normas que regem a Sessão, o Presidente solicitou aos presentes que se retirassem do recinto para que a banca examinadora procedesse a análise e decisão, anunciando, a seguir publicamente, que a Mestranda foi aprovada, por unanimidade. Para constar, foi lavrada a presente ATA que, após aprovada, vai assinada pelos membros da Banca Examinadora e pela Mestranda.

Araxá, 31 de outubro de 2022

_____
Prof. Dr. Augusto Cesar da Silva Bezerra
Presidente (CEFET-MG)

_____
Prof. Dr. Domingos Sávio de Resende
Coorientador (CEFET-MG)

_____
Profa. Dra. Marcela Maira Nascimento de Souza Soares
Membro interno (CEFET-MG)

_____
Prof. Dr. Guilherme Jorge Brigolini Silva
Membro externo (UFOP)

_____
Sara Nuza Oliveira dos Reis
Discente

Emitido em 31/10/2022

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº 2/2022 - DET (11.55.11)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 03/11/2022 14:32)
AUGUSTO CESAR DA SILVA BEZERRA
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DET (11.55.11)
Matrícula: ###064#6

(Assinado digitalmente em 03/11/2022 14:48)
DOMINGOS SAVIO DE RESENDE
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
CTETAX (11.50.18)
Matrícula: ###947#8

(Assinado digitalmente em 04/11/2022 09:16)
MARCELA MAIRA NASCIMENTO DE SOUZA SOARES
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DMCAX (11.57.04)
Matrícula: ###790#4

(Assinado digitalmente em 09/11/2022 10:48)
GUILHERME JORGE BRIGOLINI SILVA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.386-##

(Assinado digitalmente em 04/11/2022 13:34)
SARA NUZA OLIVEIRA DOS REIS
DISCENTE
Matrícula: 2019######2

Visualize o documento original em https://sig.cefetmg.br/documentos/ informando seu número: **2**, ano: **2022**, tipo: **ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO**, data de emissão: **03/11/2022** e o código de verificação: **7174bee6a5**

Gonçalves, Sara Nuza Oliveira dos Reis
G635d Desempenho fotocatalítico de material álcali ativado à base de lama vermelha e escória de alto forno / Sara Nuza Oliveira dos Reis Gonçalves. – 2022.
94 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Augusto Cesar da Silva Bezerra.
Coorientadora: Prof. Dr. Domingos Sávio de Rezende.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Araxá, 2022.
Bibliografia.

1. Minérios de ferro – Rejeitos – Teses. 2. Fotocatálise – Teses. 3. Material álcali ativado – Teses. 4. Descontaminação de água – Teses. I. Bezerra, Augusto Cesar da Silva. II. Rezende, Domingos Sávio de. III. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. IV. Título..

CDU 622.341:622’17

Ficha elaborada pela Biblioteca – *Campus* Araxá – CEFET-MG
Bibliotecária: Gleisa Mara Alves CRB-6/1713

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer humildemente a minha mãe, Neila, que me ensinou a nunca desistir; ao meu pai Edis, que me ensinou a disciplina; ao meu marido Cristiano, pela paciência e incentivo; aos meus filhos, Manuella e Antônio pela compressão durante o tempo que precisei ficar ausente; e a minha irmã Sayara, pelo companheirismo.

Gostaria de expressar minha profunda afeição e o meu reconhecimento ao Prof. Dr. Augusto Bezerra e ao Prof. Dr. Domingos Sávio.

Estendo minha profunda gratidão ao Prof. Dr. Mário por iluminar o meu caminho; a aluna Maysa, que mesmo estando longe ofereceu o suporte necessário para que eu pudesse finalizar o meu trabalho.

Quero também deixar meu reconhecimento às muitas pessoas que doaram livremente seu tempo e recursos para apoiar os ensaios. Uma lista parcial inclui: Prof. Dr. Natal Pires, Mariana Beatriz Silva, Prof. Francisco, Mariana Pires, João Victor Alves, Profª. Drª. Marcela Maíra e Prof. Dr. Guilherme Jorge Brigolini Silva.

RESUMO

Uma das grandes preocupações da indústria da mineração é a grande quantidade de resíduos gerados na extração e no processamento mineral. Além de causar impactos ao meio ambiente, esses resíduos ocupam extensas áreas e podem acarretar problemas na sua disposição. Muitos estudos foram e estão sendo feitos no intuito de reutilizar estes passivos ambientais, visando diminuir os prejuízos causados ao meio ambiente. Embasado nisto, este trabalho buscou a partir do processo de álcali-ativação de resíduos industriais, produzir materiais alternativos ao cimento Portland. Em um segundo momento, estes materiais alternativos, denominados materiais álcali-ativados (MAAs), foram investigados com relação ao seu potencial em degradar soluções de corante de azul de metileno (AM) de efluentes sintéticos. Os materiais álcali ativados foram produzidos utilizando essencialmente lama vermelha (LV) e escória de alto forno (EGAF). Esses materiais, LV e EGAF, foram caracterizados por granulometria a laser, espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX). A revisão da literatura fundamentou a definição dos principais parâmetros de composição, dosagem e metodologias de produção dos MAAs. A eficácia da álcali-ativação foi determinada por meio dos ensaios de resistência à compressão e através da análise da microestrutura dos materiais elaborados. Em seguida, foi avaliado o traço no qual foi possível obter uma melhor resistência à compressão e um bom potencial descontaminante. A resistência à compressão obtida pelas misturas variou de 1,80 MPa a 24MPa, sendo as misturas 35%LV - 65%EGAF (G1) e 20%LV - 80%EGAF (G4) obtiveram os maiores resultados. O potencial em degradar soluções de azul de metileno foi realizado na condição escuro e na condição iluminada com lâmpadas UV. Todas as misturas reduziram a concentração de azul de metileno nas soluções em função do tempo, mas a redução foi maior na condição iluminada e para as misturas com os maiores teores de LV. Em geral, as misturas com maiores teores de EGAF apresentaram maiores resistência à compressão. Em contrapartida, as misturas com maiores teores de lama vermelha apresentaram as maiores degradações do AM. Acredita-se que o TiO_2 contida na lama vermelha tenha exercido um papel fundamental para obtenção destes resultados.

Palavras-chave: lama vermelha; escória de alto forno; fotocatálise; material álcali ativado; descontaminação de água.

ABSTRACT

One of the main concerns of the mining industry is the large amount of waste generated in mineral extraction and processing. In addition to causing impacts on the environment, this waste occupies large areas and can cause problems when disposed of. Many studies have been conducted in order to reuse this waste, aiming to reduce environmental damage. Based on this, this work sought to produce alternative materials to Portland cement through the alkali activation process of industrial waste. In a second step, these alkali-activated materials (AAMs) were investigated in relation to their degrading potential of solutions of methylene blue dye (MB) from synthetic effluents. The alkali activated materials were produced essentially from red mud (RM) and blast furnace slag (BFS). These materials, RM and BFS, were characterized through laser granulometry, X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and X-ray diffraction (XRD). Literature review supported the AAMs definitions of the main composition parameters, dosage and production methodologies. The alkali-activation effectiveness was determined through compressive strength and microstructural analysis of the AAMs formed. Then, the mix in which it was possible to obtain better strength and good decontaminating potential, was evaluated. The compressive strength obtained by the mixtures ranged from 1.80 MPa to 24 MPa, with the mixtures 35%LV - 65%EGAF (G1) and 20%LV - 80%EGAF (G4) obtaining the best results. The potential to degrade methylene blue solutions was realized in the dark condition and in the illuminated condition with UV lamps. All mixtures reduced the concentration of methylene blue in the solutions as a function of time, but the reduction was greater in the illuminated condition and for mixtures with the highest LV contents. In general, mixtures with higher levels of EGAF showed higher compressive strength. On the other hand, the mixtures with the highest levels of red mud showed the greatest AM degradation. It is believed that the TiO_2 contained in the red mud played a key role in obtaining these results.

Keywords: red mud; blast furnace slag; photocatalysis; alkali-activated materials; water cleaning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Edifício Residêncial em Lipersk 4
Figura 2 - Universidade de Queensland 5
Figura 3 - Aeroporto Brisbane West Wellcamp na Austrália 5
Figura 4- Classificação de subconjuntos diferentes de materiais álcali ativados, em comparação com o cimento Portland e o cimento sulfoaluminato de cálcio 7
Figura 5 - Calcinação de caulim para a produção de material precursor 8
Figura 6 - Modelo de Duxson de reação de ativação alcalina de geopolímeros (baixo teor de cálcio) 10
Figura 7 - Ilustração da rede geopolimérica em formação, géis N-A-S-H amorfos 11
Figura 8 - Redes de geopolímeros de polissialatos 12
Figura 9 - Modelo proposto por Provis para formação de geopolímeros 13
Figura 10 - Composição média das EGAFs 14
Figura 11 - Fluxograma do Processo Bayer 19
Figura 12 - Barragem do Marzagão – Actech (Antiga Hindalco) em Ouro Preto / MG 20
Figura 13 - Produção do ferro gusa e da escória de alto forno 23
Figura 14 - Granulação da escória 24
Figura 15 - Reações da fotocatálise heterogênea 29
Figura 16 – Espectro eletromagnético 30
Figura 17 - Materiais Condutores, Semicondutores e Não Condutores 31
Figura 18 – Igreja *Dives in Misericordia* construída utilizando concreto auto-limpante 34
Figura 19 - Taxa de degradação de azul de metileno para MAAs com e sem ação de luz UV 35
Figura 20 - Fluxograma do processo 37
Figura 21 - Preparação da pasta ativada alcalinamente 41
Figura 22 - Molde e vibração das pastas de referência 41
Figura 23- Corpos de prova desenformados 42
Figura 24 - Máquina universal de ensaios (MEU) EMIC DL-300 42
Figura 25 - Ensaio de resistência à compressão 42
Figura 26 - Câmara UV elaborada para ensaio de fotocatálise 43
Figura 27 - Distribuição granulométrica da lama vermelha 46
Figura 28 – DRX – Identificação / Semiquantificação da Lama Vermelha 49
Figura 29 - Distribuição granulométrica da escória de alto forno 50
Figura 30 - DRX – Identificação / Semiquantificação da Escória de Alto Forno 51
Figura 31 - Porosidade observada nos CPs 52
Figura 32 - Probabilidade normal dos resíduos do modelamento 55
Figura 33 - Traçado do gráfico de Cox 56
Figura 34 - Resultado de otimização da mistura para resistência à compressão 56
Figura 35 - Região analisada em cada grupo 57
Figura 36 - Comparativo Morfológico – Grupos G1, G2, G3, G4, G5 58
Figura 37 - Espectrofotometrias das soluções padrões de azul de metileno 60
Figura 38 - Fases formadas durante a degradação do azul de metileno 60
Figura 39 - Deconvolução Gaussiana do espectro de absorbância do azul de metileno 61
Figura 40 - Relação absorbância x concentração do azul de metileno 62
Figura 41 - Evolução do espectro de absorbância da solução de controle 63
Figura 42 - Curvas de degradação do corante azul de metileno sem ação da luz UV 64
Figura 43 - Curvas de degradação do corante azul de metileno sob ação da luz UV 65

Figura 44 - (a) Soluções de azul de metileno antes do ensaio (b) Soluções de azul de metileno após etapa escura (c) Soluções de azul de metileno após etapa UV 66

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Tabela 1 - Composição da lama vermelha para diversos tipos de bauxita 21
Tabela 2 - Composição das escórias de alto forno no Brasil comparada com a composição do cimento Portland..... 26
Tabela 3 - Valores de Band gap e Comprimento de Onda dos Semicondutores..... 32
Tabela 4 - Proporções das misturas e principais relações molares 39
Tabela 5 - Massa em gramas por corpo de prova..... 39
Tabela 6 - Massa total - 45 corpos de prova (9 CPs para cada grupo)..... 39
Tabela 7 - Quantidade de CPs por ensaio 40
Tabela 8 - Planejamento de experimentos otimizado pelo software Minitab..... 44
Tabela 9 – Teor de umidade da lama vermelha no estado natural 46
Tabela 10 - Composição química da LV..... 48
Tabela 11 - Composição química da escória de alto forno 51
Tabela 12 - Valores obtidos no ensaio de resistência à compressão 53
Tabela 13 - Determinação do melhor método de modelamento 53
Tabela 14 - Coeficientes de regressão estimados para a Res. Comp 54
Tabela 15 - Análise de variância para Resistência (proporções de componente) 55
Tabela 16 - Parâmetros da deconvolução Gaussiana das soluções padrões de azul de metileno 62
Tabela 17 - Códigos atribuídos aos CPs no ensaio de fotocatálise 63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

α – intervalo de significância

λ – comprimento de onda

AA – álcali-ativado

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM – American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana de Ensaios e Materiais)

AM – azul de metileno

AZA – azure A (fase secundária na desmetilação do azul de metileno)

AZB – azure B (fase primária na degradação do azul de metileno)

AZC – azure C (fase terciária na degradação do azul de metileno)

C-A-S-H - sílico-aluminato de cálcio hidratado

CAS – chemical abstract service number (número de registro de reagentes químicos)

CAT – cimento álcali-ativado

COD – cristalographic open database (banco de dados cristalográfico)

CP – corpo de prova

C-S-H – silicato de cal hidratado

DOE – design of experiments (planejamento experimental)

DRX – difração de raios X

EGAF – escória de alto forno

FRX – fluorescência de raios X

LV – lama vermelha

MAA – material álcali-ativado

Ms – módulo de sílica

MPa – mega Pascal (unidade de pressão referente a $1x10^6$ Pascal)

N-A-S-H - aluminossilicato de sódio hidratado

NBR – Norma Brasileira Regulamentadora

POA – processos de oxidação avançada

PS – polissialatos

PPS – polissialatos-siloxo

TN – tionina (fase quaternária na degradação do azul de metileno)

UV – radiação ultravioleta

UV-Vis – radiação ultravioleta e visível

$\overline{x}$ – símbolo da média nas equações matemáticas

σ - símbolo de desvio padrão nas equações matemáticas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA 1
2 OBJETIVO 2
2.1 Objetivo geral 2
2.2 Objetivos específicos 2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3
3.1 Materiais álcali-ativados 3
3.1.1 Fundamentos e cronologia 3
3.1.2 Definição e classificação 6
3.1.3 Mecanismo de reação 7
3.1.3.1 Precursores com baixo teor de cálcio 8
3.1.3.2 Precursores com alto teor de cálcio 14
3.1.4 Cinética de reação 15
3.1.4.1 Influência dos ativadores 15
3.1.4.2 Influência do tipo de cura 18
3.2 Lama Vermelha 18
3.3 Escória granulada de alto forno 23
3.4 Fotocatálise 27
3.4.1 Adição de TiO_2 em materiais de construção 33
3.4.2 Potencial fotocatalítico de materiais álcali-ativados 34
4 MATERIAIS E MÉTODOS 36
4.1 Materiais 36
4.2 Métodos 36
4.2.1 Caracterização dos precursores 37
4.2.2 Álcali ativação e ensaios de resistência à compressão 38
4.2.3 Ensaio de potencial descontaminante 43
4.2.4 Modelamento de misturas 44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 45
5.1 Caracterização dos precursores 45
5.1.1 Lama vermelha 45
5.1.2 Escória de alto forno 49
5.2 Álcali-ativação e ensaios 51
5.2.1 Observação na moldagem 51
5.2.2 Resistência à compressão 52
5.2.3 Microestrutura dos materiais-álcali-ativados 57

5.2.4 Potencial descontaminante 59
6 CONCLUSÃO 67
7 REFERÊNCIAS 68

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

As atividades de mineração exercem um papel fundamental na economia do país, tanto na produção e comércio de aço e outros metais como na geração de emprego. Porém, uma das principais preocupações é o volume de resíduos gerados e que são depositados no meio ambiente. Uma das alternativas para diminuir este passivo ambiental, é encontrar uma destinação nobre para estes materiais, ou seja, agregar valor a esses resíduos por meio da utilização em outras indústrias (YELLISHETTY et al., 2008). Aliado a isto, temos o setor da construção civil, que é um setor que consome grandes volumes de recursos naturais e consequentemente, tem grande potencial para absorver estes descartes provenientes da indústria da mineração.

A lama vermelha é o nome dado ao resíduo insolúvel gerado durante o processo de beneficiamento da bauxita para produção de alumina. São produzidas anualmente 120 milhões de toneladas de lama vermelha, totalizando cerca de 2,7 bilhões de toneladas em 2013 (ABAL, 2019). Este resíduo é classificado como um resíduo tóxico devido a sua elevada basicidade, tornando difícil o seu descarte. Observa-se que a maior parte da LV são estocadas em barragens ou em lagoas de rejeitos, o que representa um risco potencial para o meio ambiente. Diante deste cenário, a reutilização benéfica da lama vermelha torna-se de grande interesse. Embora o caráter básico restrinja a incorporação da LV em alguns materiais de construção, sintetizar materiais álcali-ativados utilizando este rejeito é uma ótima opção, uma vez que a alcalinidade é um componente necessário para produção dos MAAs.

Materiais álcali-ativados são uma nova classe de ligantes cimentícios obtidos através da reação entre uma solução de alto pH (ativador) e aluminossilicatos (precursor). Estes materiais apresentam boas propriedades, como alta resistência mecânica, excelente estabilidade em altas temperaturas e boa resistência à ataques químicos. A ativação alcalina é uma tecnologia promissora que pode transformar resíduos sólidos industriais contendo aluminossilicatos em produtos úteis. Qualquer material contendo sílica e alumina que são facilmente solúveis em uma solução alcalina, pode servir como precursor (Ye et al., 2014).

Sabe-se que a lama vermelha contém em sua composição uma quantidade de material alcalino e aluminossilicatos, assim apresenta um potencial para síntese de MAAs. No entanto, a razão molar SiO_2/Al_2O_3 da lama vermelha é menor que o necessário para uma formulação satisfatória de um MAA. Portanto, para produzir um material estável, é necessário utilizar outros silicatos ativos ou aluminossilicatos como um substituo parcial da LV para regular a dosagem. Diante disto, foi incorporado à mistura a escória de alto forno em conjunto com a

lama vermelha. A escória de alto forno é um produto gerado na fabricação do ferro gusa, sua formação ocorre pela combinação química das impurezas do minério de ferro, com adição de fundentes (calcário e dolomita) e as cinzas de carvão mineral (GRUEN, 1921).

Neste estudo, foi utilizada a lama vermelha fornecida pela empresa Actech (Antiga Hindalco - localizada em Ouro Preto) e a escória granulada de alto forno, cedida pela empresa Supermix. Alguns parâmetros que afetam a reação e seus efeitos sobre a resistência à compressão foram investigados. A caracterização microestrutural dos produtos da álcali-ativação também foi estudada. Por fim, foi avaliado se as misturas propostas apresentaram um bom potencial descontaminante. Esta avaliação foi composta por duas fases, uma de adsorção no escuro e outra de análise de potencial fotocatalítico sob ação de luz UV.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a álcali-ativação de misturas de lama vermelha e escória de alto forno ativadas com hidróxido de sódio em temperatura ambiente, a fim de otimizar a resistência à compressão e propriedades fotocatalíticas.

2.2 Objetivos específicos

Entre os objetivos específicos deste trabalho estão:

- Avaliar o desempenho à compressão e fotocatalítico das misturas propostas;

- Avaliar a influência das modificações de composição na resistência à compressão e no potencial descontaminante;

- Correlacionar os resultados obtidos com análises microestruturais dos materiais;

- Definir um ponto de otimização da mistura a partir dos resultados obtidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais álcali-ativados

3.1.1 Fundamentos e cronologia

O cimento Portland é um dos materiais mais utilizados pela construção civil, porém, a extração de matérias primas não renováveis, o elevado consumo de energia decorrente da calcinação do clínquer e as taxas de CO_2 liberadas em sua produção tem se tornado um aspecto negativo do ponto de vista econômico e ambiental (LANGARO et al., 2017; TOPÇU et al., 2014). Estima-se que para produção de uma tonelada de clínquer despeja-se uma tonelada de CO_2 na atmosfera, e extrai-se 1,15 toneladas de calcário das reservas naturais (AITCIN e MINDESS, 2011). Pensando na redução dessas emissões e no aumento da disponibilidade de matéria prima, estudos direcionados à cimentos de baixo impacto ambiental têm ganhado força no cenário mundial, como é o caso do cimento álcali-ativado (CAT) (FRARE e ANGULSKI DA LUZ, 2019).

Uma das primeiras utilizações da combinação entre um álcali e um aluminossilicato para produzir um ligante cimentício foi realizada por Kuehl (1908) a partir de uma patente relacionada à álcali-ativação da escória de alto forno. Em 1940, Purdon estudou a reação de ativação de escórias de alto forno com soluções alcalinas e cal, observando bons índices no desenvolvimento da resistência mecânica (PACHECO-TORGAL et al., 2008a; JUENGER et al., 2011). Já em 1959 Glukhovsky Viktor, após estudar as antigas construções de Roma e do Egito, propôs a base da teoria dos cimentos alcalinos, denominado por ele de “solo-cimento”, cuja formação é semelhante a de muitos dos minerais e rochas que constituem a crosta terrestre, como é o caso dos zeólitos, das micas e dos feldspatóides que ainda apresentam na sua estrutura silicato de cálcio hidratado (C-S-H – tobermorita) similar ao encontrado no cimento Portland (PINTO, 2006; DUXSON et al., 2007a; PACHECO-TORGAL et al., 2008a).

Na década de 50, a empresa belga Le Purdociment foi criada com o objetivo de aplicar a tecnologia introduzida por Purdon, tendo sido totalmente ou parcialmente construídas algumas edificações com o uso deste material (BUCHWALD et. Al., 2013). Já em 1980, a China iniciou a comercialização de concretos produzidos com escórias álcali-ativadas com o objetivo de produzir concretos com resistência mecânica próxima a 80 MPa, com baixa permeabilidade e alta resistência a ataques químicos (WANG, 1991).

Durante as décadas de 80 e 90, ligantes a base de escórias de alto forno ativados com NaOH também foram utilizados em algumas localidades da Europa, principalmente na Ucrânia, Polônia e Rússia. Um fato marcante sobre a utilização deste material foi a construção de uma série de edifícios residenciais na cidade de Lipetsk na Rússia, entre os anos 1986 e 1994. A Figura 1 apresenta um destes edifícios que ainda está em uso e não apresenta, até os dias atuais, nenhum problema estrutural (SHI, KRIVENKO e ROY, 2006).

Figura 1 - Edifício Residêncial em Lipersk



Fonte: SHI, KRIVENKO e ROY (2006)

Em 1970 e 1973, devido alguns incêndios catastróficos em estruturas de concretos, iniciaram os estudos para produzir um material resistente ao fogo e não inflamável. Em 1978, Davidovits através de suas pesquisas desenvolveu um material intitulado como “geopolímero”, O autor identificou a transformação de um material amorfo em estruturas sílico-aluminosas semi-cristalinas e tridimensionais (DAVIDOVITS, 1991). Nas décadas de 80 e 90, os novos ligantes minerais propostos por Davidovits passaram por testes pilotos chegando à escala industrial de produção. Atualmente, em várias localidades essa tecnologia é comercializada, tendo para cada local, materiais e dosagens especificas.

De acordo com o site do Geopolymer Institute, em 2013 foi inaugurada a Universidade de Queensland o primeiro edifício com esta tecnologia na Austrália, apresentando um novo conceito de edificações com reduzidas taxas de emissões de CO_2 e elevados níveis de sustentabilidade.

Figura 2 - Universidade de Queensland



Fonte: http://www.geopolymer.org/news/worlds-first-public-building-with-structural-geopolymer-concrete/

Em setembro de 2014 foi inaugurado o aeroporto Brisbane West Wellcamp também na Austrália, onde foi utilizado 70 mil toneladas de concreto geopolimérico, tanto na pista de pouso como nos demais elementos do aeroporto.

Figura 3 - Aeroporto Brisbane West Wellcamp na Austrália



Fonte: https://www.geopolymer.org/news/70000-tonnes-geopolymer-concrete-airport

Existem inúmeros estudos já publicados a respeito da álcali-ativação, mostrando que a aplicação destes materiais apresenta benefícios, tais como (SILVA, 2019):

- A síntese dos MAAs emite uma quantidade muito menor de CO_2, pois em geral, não possui uma etapa de calcinação;
- A produção de cimento comum necessita de um volume grande de recursos minerais, em contrapartida, a produção de materiais álcali-ativados contribui para diminuição do volume de materiais descartados provenientes das atividades industriais;

- Em termos de desempenho, especialmente resistência química e ao fogo, os materiais álcali-ativados alcançaram ou superaram os requerimentos para aplicações em construções;

- Apresentam resistência à ataques químicos; estabilidade volumétrica após endurecimento; baixa permeabilidade; baixa susceptibilidade a degradação por reações álcali-sílica e boa adesão ao concreto, vidro, cerâmicos e alguns substratos de metal.

3.1.2 Definição e classificação

Material álcali-ativado é um produto cimentício composto por duas partes. A primeira é em forma de pó, que deve ser a base de aluminossilicatos, chamado de precursor. A segunda parte, referente ao ativador, deve ser uma solução alcalina de elevado pH, sendo essa solução aquosa para permitir a homogeneidade durante a mistura. Desta forma, este material rico em aluminossilicato ativado por uma base alcalina, reage e com o tempo endurece e desenvolve propriedades mecânicas.

Com base na natureza dos seus componentes químicos, os cimentos alcalinos podem ser agrupados em três categorias: (1) alto cálcio, (2) baixo cálcio e (3) sistemas mistos.

1. Alto cálcio: Segundo Provis e Bernal (2014), o precursor rico em cálcio é definido como aquele com uma razão Ca / (Si + Al) superior a 1. Neste modelo materiais ricos em cálcio e silício, tais como escória de alto-forno (SiO_2 + CaO > 70%) são ativados sob condições alcalinas moderadas. Assim, o produto da reação principal é um gel C-A-S-H (sílico-aluminato de cálcio hidratado) semelhante ao gel obtido durante a hidratação do cimento Portland, o qual absorve o alumínio em sua estrutura. (MACIOSKI, 2017).

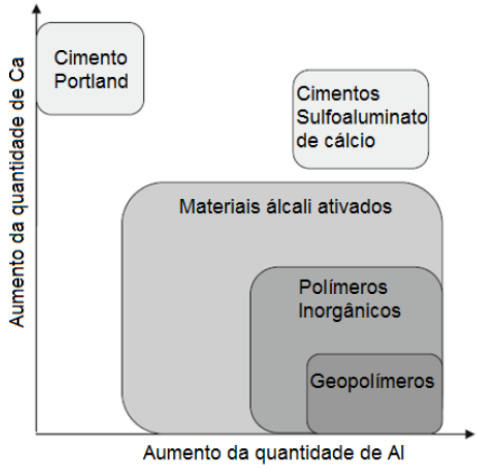
2. Baixo cálcio: Também chamado de geopolímero, neste modelo os materiais ativados contêm principalmente alumínio e silício, com baixo teor de CaO. Os materiais mais utilizados neste segundo grupo são o metacaulim e as cinzas volantes. O produto da reação é um gel N-A-S-H (Aluminossilicato de Sódio Hidratado).

3. Sistemas mistos: Os sistemas mistos são sistemas com alto e baixo teor de cálcio, como é o caso das misturas entre as matérias-primas lama vermelha e escória de alto forno. Buchwald et al., (2007) e YIP *et al*., (2008a) observaram que a mistura pode

ocasionar a coexistência de dois tipos de géis (C-A-S-H e N-A-S-H), e idealmente, dessa forma, aproveitar as propriedades benéficas de cada sistema.

As categorias principais, alto cálcio e baixo cálcio, são mostrados esquematicamente na Figura 4, onde tem-se a diferenciação em questão de quantidade de cálcio e alumínio presentes. O sombreado indica o conteúdo alcalino aproximado, onde a cor é mais escura as concentrações de Na e/ou K são mais elevadas:

Figura 4- Classificação de subconjuntos diferentes de materiais álcali ativados, em comparação com o cimento Portland e o cimento sulfoaluminato de cálcio



Fonte: VAN DEVENTER *et al.,* 2010

3.1.3 Mecanismo de reação

Para organizar a estrutura deste tópico, a explicação sobre o mecanismo de reação será divido em dois grupos:

- Materiais com precursores ricos em aluminossilicatos e sem óxido de cálcio em sua composição, como o metacaulim e as cinzas volantes. Esses materiais quando eles sofrem a reação, torna-se uma estrutura mineralógica muito semelhante as zeólitas, como será discutido a seguir. Eles são conhecidos como geopolímeros, geocimentos ou polissialatos (PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008).

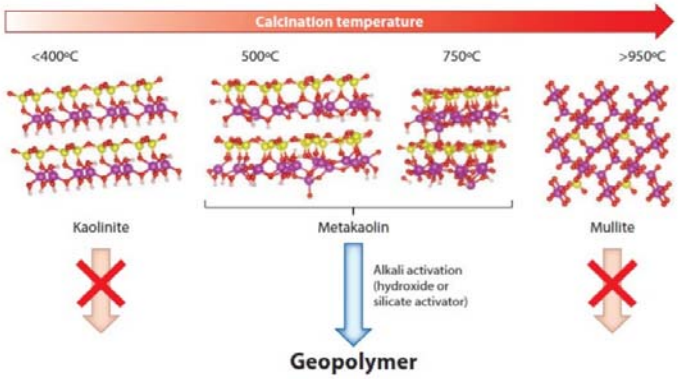
- Materiais com precursores ricos em óxidos de cálcio, podendo conter óxido de alumínio ou não. Esses materiais quando endurecem, apresentam composição semelhante ao cimento Portland comum, ou seja, formam géis C-S-H (ZHANG et al., 2012; WHITE et al., 2010).

3.1.3.1 Precursores com baixo teor de cálcio

Pinto (2004) afirma que a ativação alcalina pode ser realizada em aluminossilicatos isentos de cálcio, como a caulinita, se sujeita a determinadas condições de temperatura e pressão, ou preferencialmente tendo sido submetido a tratamento térmico de desidroxilação (perda de hidroxilas), que provoca alterações estruturais na organização molecular, propiciando melhores condições de reação. Atualmente, os principais precursores usados na ativação alcalina para a produção dos geopolímeros são o metacaulim e as cinzas volantes. Em relação ao metacaulim, este material é bastante empregado devido a sua elevada reatividade e facilidade de obtenção (T. Kovářík et al., 2017; KAMSEU et al., 2012).

Este material é gerado pela calcinação do caulim em temperaturas que variam de 500 a 800°C, dependendo do grau de cristalização e a pureza do material. Sabe-se que a caulinita, principal composto presente no caulim, sofre uma reação de desidroxilação por volta de 550ºC, transformando-se em metacaulinita, conforme esquematizado na Figura 5. Observa-se que a queima em temperaturas abaixo de 400ºC não são adequadas para a produção do precursor, bem como a queima de temperaturas acima de 950ºC, devido a produção de mulita que não pode ser alcalinamente ativada devido a sua cristalinidade (Y. Wu et al., 2019; ZHANG et al., 2012).

Figura 5 - Calcinação de caulim para a produção de material precursor



Fonte: WHITE et al., 2010

Quando comparado o metaculim com a cinza volante, observa-se que o metacaulim possui uma maior tendência de retração de secagem. Este fator está relacionado a composição química destes materiais, onde observa-se que o metacaulim possui uma maior porcentagem de óxido de alumínio do que a cinza volante. No geral, algumas pesquisas

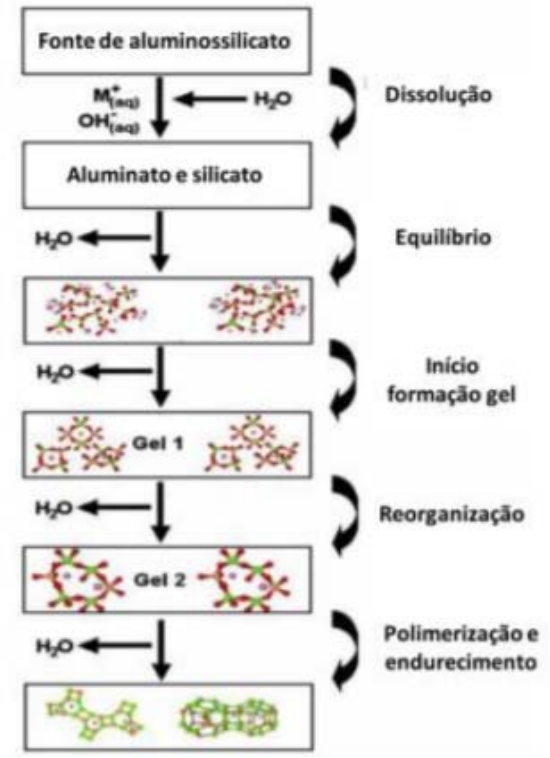
mostram que o metacaulim tem cerca de 55 a 62% de SiO_2 e entre 35 a 42% de Al_2O_3, enquanto a cinza volante tem entre 50 a 55% de SiO_2 e aproximadamente 20 a 25% de Al_2O_3 (CAI et al., 2020a; CAI et al., 2020b; Fernández-Jiménez et al., 2008). A retração é maior porque o óxido de alumínio se dissolve mais rapidamente do que o óxido de silício (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2008). Isso também explica a reatividade do metacaulim ser maior do que a das cinzas volantes.

A lama vermelha é um material que está sendo amplamente estudado para a produção de materiais ativados alcalinamente. Neste caso, o tratamento álcali-térmico, segundo alguns autores, deve ser realizado para desidroxilar a lama, melhorando a razão molar SiO_2/Al_2O_3 e, consequentemente, aumentar sua reatividade. Sugere-se que a temperatura ideal de calcinação é de cerca de 800°C, considerando as eficiências de dissolução da alumina e sílica, o que favorece a geopolimerização (Ye et al., 2014). As diferentes fontes de obtenção dos materiais precursores podem influenciar sua reatividade, dependendo por exemplo, da composição química e mineralógica.

No trabalho realizado por Mercury et al., 2008, as propriedades cerâmicas da LV determinadas no intervalo de temperatura entre 750 e 1150ºC mostraram que este material apresenta baixa retração linear. Neste intervalo, foram detectadas as seguintes fases cristalinas: hematita, sodalita e anatásio entre 750-850 ºC; e hematita, nefelina e sodalita entre 950-1150 °C. Estes autores afirmam ainda que a presença de elevada quantidade de fase amorfa tende a diminuir a resistência mecânica, porém, a partir dos 870 ºC, a presença neste material de Na_2O, SiO_2, CaO provoca um rápido incremento na formação de fase líquida que coincide com a formação da fase mineral nefelina, melhorando as propriedades mecânicas após o resfriamento (TAUBER et al., 1971; KNIGHT, WAGH e REID, 1986; SGLAVO et al., 2000).

De acordo com Duxson et al. (2007), em geopolímeros, a reação de ativação alcalina é dividida, em geral, nas seguintes etapas: dissolução, condensação, policondensação e cristalização dos géis. Essas etapas constituem o modelo Davidovits, delineado por Duxson, e são brevemente explicadas a seguir, de acordo com o esquema representado pela Figura 6:

Figura 6 - Modelo de Duxson de reação de ativação alcalina de geopolímeros (baixo teor de cálcio)



Fonte: Duxson et al. (2007)

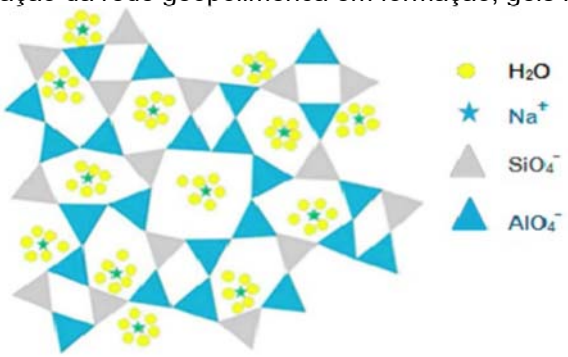
O primeiro processo de reação é a dissolução dos materiais aluminossilicatos e a liberação dos monômeros reativos silicato e aluminato, representados respectivamente por $[Si(OH)_4]^-$ e $[Al(OH)_4]^-$. A dissolução ocorre pela quebra das ligações covalentes Si-O-Si e Al-O-Al que caracterizam os aluminossilicatos e só é possível na presença de um meio fortemente alcalino com pH superior a 14, fornecido pela solução ativadora. Mas simplesmente, pode-se dizer que a solução alcalina rompe as ligações que mantêm os aluminossilicatos juntos, criando uma fase coloidal (WU et al., 2019; DUXSON et al., 2007; DUXSON et al., 2007).

Na fase coloidal inicia um processo de eliminação de água, devido a uma reação de substituição nucleofílica, onde as espécies $[Si(OH)_4]^-$ e $[Al(OH)_4]^-$, que apresentam carga elétrica -1, são ligados uns aos outros devido à atração entre os grupos OH do silicato com os íons Al dos aluminatos. As fases coloidais iniciam o processo de equilíbrio químico, conhecido como condensação, dando origem aos compostos intermediários. Nesta fase, ocorre a formação de uma espécie de aluminossilicato instável, liberando moléculas de água no processo (LAHOTI, TAN e YAN, 2019; DUXSON et al., 2007).

Esse procedimento continua, com mais liberação de água e a formação dos primeiros géis. A busca pelo equilíbrio continua, porém o balanceamento de carga não é possível, pois tanto os aluminatos quanto os silicatos possuem cargas negativas. Por isso, a presença de íons de metais alcalinos, como Na^+ ou K^+, na solução alcalina é tão importante. A carga positiva desses íons proporciona um equilíbrio nas cargas dos géis instáveis que se formaram, causando uma reorganização na estrutura dos compostos intermediários, que iniciam a formação de um composto final mais resistente (MARVILA, AZEVEDO e VIEIRA; 2020).

Ocorre então a policondensação dos géis, que podem ou não sofrer cristalização e dar origem aos géis estáveis presentes na estrutura final dos geopolímeros. Os géis amorfos são chamados por alguns autores de N-A-S-H (aluminossilicato de sódio hidratado), enquanto as fases cristalinas ou semicristalinas são chamadas apenas de zeólitas (Rożek, Król e Mozgawa, 2019). O material inicia o processo de endurecimento, adquirindo resistência mecânica e as demais propriedades conhecidas desses materiais alcalinos ativados (WU et al., 2019; DUXSON et al., 2007). A Figura 7 mostra a estrutura final da rede 3D formada na composição dos geopolímeros.

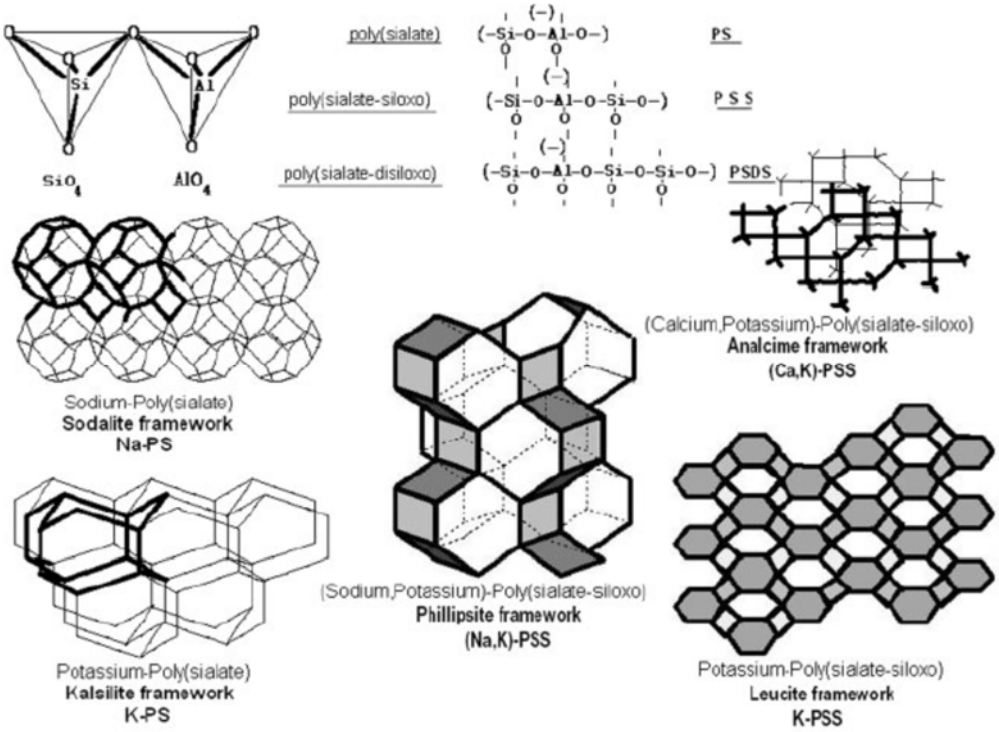
Figura 7 - Ilustração da rede geopolimérica em formação, géis N-A-S-H amorfos



Fonte: LAHOTI, TAN e YAN, 2019

As reações de geopolimerização dão origem a compostos polissialatos, que podem ter diferentes configurações, dependendo de como a reação de ativação alcalina é processada. Os compostos de polissialato correspondem a redes tridimensionais de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 compartilhando os átomos de oxigênio, conforme mostrado na Figura 8. Para manter o equilíbrio, é necessária a existência de íons Na^+, K^+ e Ca^{2+} positivos, que devem estar presentes nas cavidades da estrutura para equilibrar as cargas negativas dos géis geopoliméricos.

Figura 8 - Redes de geopolímeros de polissialatos



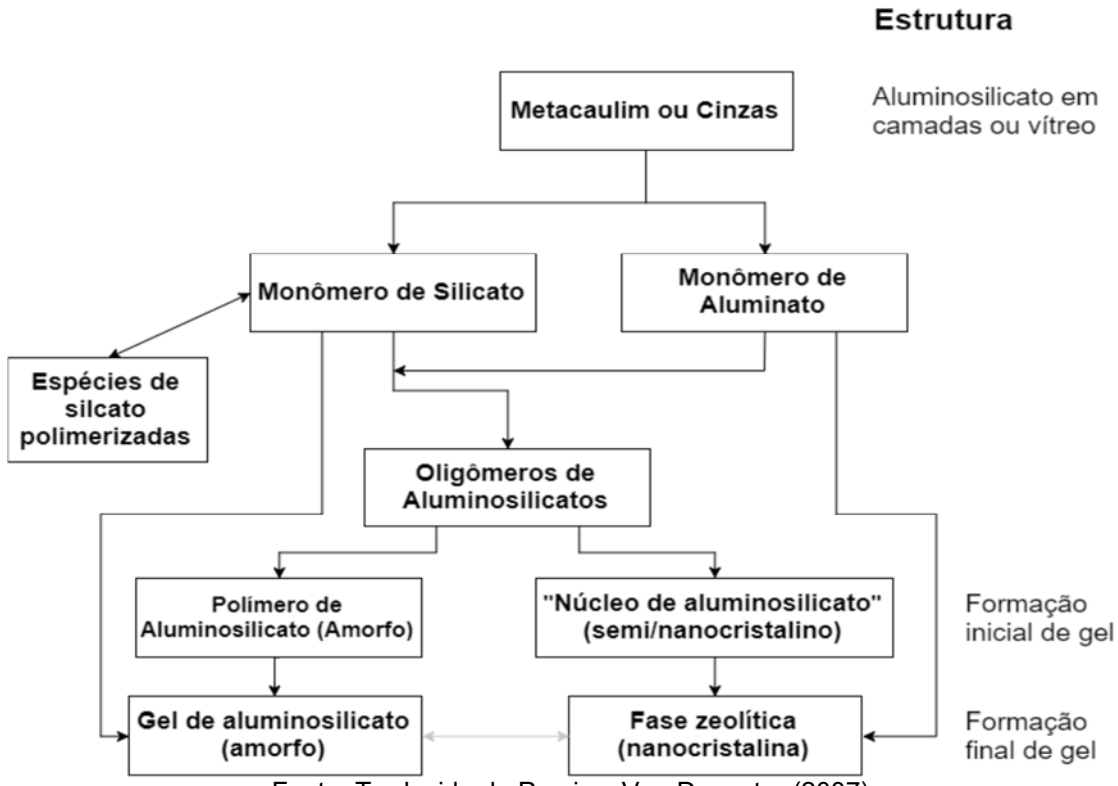
Fonte: MAJIDI, 2009

Tomando como base a razão molar, temos a seguinte classificação: polissialatos comuns (PS), onde a razão SiO_2 / Al_2O_3 é 2, formando uma estrutura tipo (Si - O - Al - O); polissialatos-siloxo (PSS), com uma relação SiO_2 / Al_2O_3 de aproximadamente 4 e estrutura (Si - O - Al - O - Si - O); e polissialatos-disiloxo (PSDS), com razão molar de SiO_2 / Al_2O_3 em torno de 6 e cadeias do tipo (Si - O - Al - O - Si - O - Si - O). Essas informações podem ser vistas na Figura 8, onde são visualizadas as redes de PS e PSS formadas com os metais alcalinos sódio e potássio. A formação dessas redes está diretamente relacionada à dosagem dos geopolímeros em sua fase de produção, seja pelas relações molares, molaridade da solução, seja na relação entre o ativador e o precursor (MARVILA, AZEVEDO e VIEIRA; 2020).

Vale ressaltar que, além do modelo proposto por Davidovits para a reação de geopolimerização, existe outro modelo bastante difundido e aceito no estudo desse material, que é o modelo de Provis. Nesse modelo, detalhado na Figura 9, define-se que a reação precursora rica em aluminossilicatos e pobre em óxido de cálcio, como no caso do metacaulim e da cinza volante, ocorre inicialmente com a formação de monômeros de silicato e aluminato, que se agruparam formando combinados oligômeros de aluminossilicato. A partir daí, a reação se “separa” em duas etapas, nas quais parte dos oligômeros se polimeriza de forma amorfa e aleatória, dando origem aos géis geopoliméricos. A outra parte passa pelo processo de nucleação cristalina, formando núcleos de aluminossilicatos nanocristalinos, que

posteriormente dão origem a fases zeólitas cristalinas. De acordo com o modelo Provis, duas reações de formação de geopolímero distintas e simultâneas ocorrem em maior ou menor grau dependendo de diferentes fatores (como temperatura, tempo de cura, molaridade da solução e relações molares dos precursores), originando uma fase amorfa e outra cristalina (PROVIS e VAN DEVENDER; 2007a; PROVIS e VAN DEVENTER, 2007b).

Figura 9 - Modelo proposto por Provis para formação de geopolímeros



Fonte: Traduzido de Provis e Van Deventer (2007)

Este modelo, porém, é limitado por não incluir componentes ou caminho de reações adicionais. Por exemplo, este modelo não consegue explicar a álcali-ativação em reações envolvendo cálcio ou ferro, pois de acordo com os autores ele está fundado na formação de ligações do tipo Si-O-(Al, Si) (SILVA, 2019).

Percebe-se que a formação de zeólitas é uma característica comum e destacada por diversos autores. Os zeólitos são aluminossilicatos hidratados, cristalinos ou nanocristalinos com uma estrutura específica, composta por tetraedros de sílica e alumina conectados por átomos de oxigênio compartilhados e contendo canais e câmaras bem definidos, cheios de íons e moléculas de água (Rożek, Król e Mozgawa, 2019). Essa estrutura torna suas

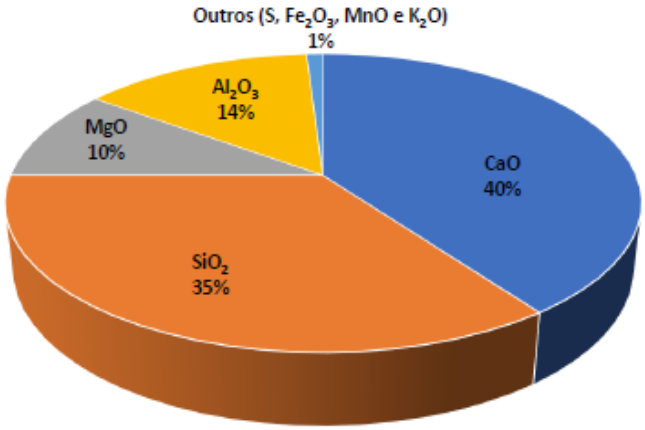
propriedades físicas e químicas únicas, o que resulta em uma ampla gama de aplicações práticas (SAN NICOLAS et al., 2014).

3.1.3.2 Precursores com alto teor de cálcio

Um dos exemplos de sistemas de alto cálcio são aqueles formulados com o emprego das escórias granuladas de alto forno. Como já existem inúmeros estudos abordando a química e engenharia envolvida na formação de ligantes a partir desse precursor e devido a sua relevância para este trabalho, nesta seção, será apresentada em sua maioria dados deste material.

De acordo com Shi, Krivenko e Roy (2006) e Provis e van Deventer (2009) as propriedades necessárias para que a EGAF possa ser álcali ativada são: ser granular ou em pellets com fase vítrea >85%; desordem estrutural; pH básico; e moída a uma área superficial mínima de 400m²/Kg. Apesar da composição da escória variar de acordo com a sua origem, elas normalmente apresentam uma composição média próxima aquela mostrada no gráfico da Figura 10:

Figura 10 - Composição média das EGAFs



Fonte: Elaborado a partir de dados de Provis e van Deventer (2009)

Outra característica distintiva, que merece ser destacada, dos sistemas formados por precursores ricos em cálcio em relação aos geopolímeros é que a escória granulada de alto forno, por exemplo, é muito mais reativa em pH moderadamente alcalino do que materiais geopoliméricos (PROVIS, 2014). Isso permite a utilização de diversos outros materiais como

solução ativadora, além dos hidróxidos e silicatos de sódio e potássio, como as soluções de carbonato ou sulfato de metal alcalino. Isso ocorre porque a escória granulada de alto forno reage muito lentamente com a água e a presença de compostos alcalinos apenas acelera a reação de endurecimento do material (DUXSON et al., 2007a).

Os produtos obtidos pela ativação da escória granulada de alto forno em soluções de silicato de metal alcalino e hidróxidos são geralmente géis de silicato de cálcio predominantemente hidratados, semelhantes aos obtidos na hidratação do cimento Portland (PROVIS e VAN DEVENTER, 2007; PROVIS, WALLS e VAN DEVENTER, 2008). Porém, há uma diferença importante, pois os géis possuem menores quantidades de Ca e mais quantidades de Al. Isso leva a um maior grau de polimerização e também a um grau significativo de reticulação entre as cadeias de géis formadas. Enquanto os compostos C-S-H são formados na hidratação do cimento, na reação da escória granulada de alto forno ativada por álcali, géis C-A-S-H são formados (PROVIS e VAN DEVENTER, 2007a; PROVIS e VAN DEVENTER, 2007b).

3.1.4 Cinética de reação

Após compreender os mecanismos de reação dos materiais ativados alcalinamente, é interessante compreender também quais os fatores que interferem na cinética das reações.

3.1.4.1 Influência dos ativadores

Em relação aos ativadores, esses materiais podem ser hidróxidos, silicatos, sulfatos ou carbonatos de metais alcalinos, que, quando diluídos em água em determinada proporção, podem fazer com que o precursor endureça. Inicialmente, é necessário destacar que os tipos de ativadores mais utilizados em pesquisas são os hidróxidos e os silicatos e que os dois causam cinéticas diferentes na reação de álcali ativação. Muitos estudos utilizam apenas o hidróxido de sódio ou potássio, ou mesmo uma solução combinada de hidróxido de sódio e silicato (PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008).

Na reação álcali-ativada a alumina do precursor é mais reativa que a sílica, ela é liberada primeiro e fica disponível para a reação de geopolimerização em um tempo menor que a sílica (DUXSON et al., 2007). Assim, o uso de ativadores à base de silicato promove uma

aceleração na reação de geopolimerização ou ativação alcalina, devido ao fato de a sílica presente no silicato reagir mais rapidamente com a alumina liberada pelos precursores. O uso de silicato favorece o processo de reação álcali-ativada, levando a produtos mais resistentes do que com o uso de hidróxido sozinho (SAGOE – CRENTSIL e WENG, 2007).

Alguns pesquisadores relatam que o uso de ativos mistos contendo hidróxido e silicato de sódio permitiu obter uma resistência de 60 MPa em 7 dias. Os mesmos autores obtiveram resistência de 30 MPa aos 28 dias utilizando apenas hidróxido de sódio em ativação alcalina (ALTAN e ERDOGAN, 2012). Isso indica os benefícios da aplicação de silicato nas propriedades mecânicas de materiais ativados por álcali.

Uma das desvantagens do uso de soluções mistas é o custo do silicato, que é superior ao dos hidróxidos, tornando mais cara a produção de materiais ativados alcalinamente, principalmente quando comparados aos materiais à base de cimento Portland (PROVIS, 2014). Além disso, o uso de soluções de silicato na ativação alcalina prejudica a viscosidade da solução ativadora, dificultando o trabalho com a pasta, argamassa ou concreto alcalino-ativado usados (ALLEN, THOMAS e JENNINGS, 2007). Assim, embora apresente potencial para aumentar a resistência mecânica, problemas durante a moldagem das estruturas devido à baixa trabalhabilidade podem causar defeitos ou patologias nas peças e reduzir seus parâmetros de resistência e durabilidade (MARVILA, AZEVEDO e VIEIRA; 2020).

Outro fator importante na cinética das reações é o da molaridade da solução, no caso do uso do ativador tipo hidróxido, ou do módulo de sílica (Ms ou s) no caso do uso conjunto de silicatos e hidróxidos. Esses parâmetros são definidos pelas Equações 1 e 2, respectivamente, e têm definições simples. A molaridade representa a quantidade de moles de hidróxido de metal alcalino contido em um volume de solvente, geralmente água. O módulo de sílica representa a relação molar entre SiO_2 e M_2O de um sistema formado por silicatos e hidróxidos, onde M representa um metal alcalino, como sódio ou potássio (PROVIS e BERNAL, 2014; PROVIS, 2014; PROVIS e VAN DEVENTER, 2014b).

$$\mathbf{M} = \frac{[\mathbf{NaOH}]}{\mathbf{V}} \tag{1}$$

Onde M = molaridade (em mols/l); [NaOH] = número de mols de sódio, calculada pela divisão da massa usada na solução pela massa molar equivalente a 40g/mol, em mols; V = volume da solução, em litros.

$$\mathbf{Ms} = \frac{[\boldsymbol{SiO_2}]}{\boldsymbol{Na_2O}} \quad (2)$$

Onde Ms = módulo de sílica, adimensional; [SiO_2] = número de mols de óxido de sílica, calculada pela divisão da massa utilizada na solução pela massa molar que vale 60g/mol, em mols; [Na_2O] = número de mols de óxido de sódio, calculada pela divisão da massa utilizada na solução pela massa molar equivalente a 62g/mol, em mols.

Existem poucos estudos utilizando sulfato de sódio ou carbonato de sódio como ativadores alcalinos, principalmente porque esses compostos apresentam baixa eficiência quando comparados aos hidróxidos e silicatos citados acima. A maioria das pesquisas utiliza sulfatos e carbonatos em conjunto com hidróxido de sódio ou potássio, por exemplo (LV et al., 2018), na tentativa de corrigir o pH para valores próximos a 14. Além disso, existe um problema com o uso de soluções de sulfato ou carbonato em estruturas reforçadas, pois esses materiais podem causar ataque ou degradação da armadura (ABOULAYT et al., 2017) e assim provocar patologias.

Com relação aos tipos de metais alcalinos mais utilizados em pesquisas, aqueles com maior aplicação são o sódio e o potássio. Comparando a eficiência desses dois tipos de metais, observa-se que precursores ativados com KOH têm maior resistência à compressão em comparação com geopolímeros sintetizados a partir de soluções de NaOH (ROCHA et al., 2018). Alguns autores atribuem este efeito a dois fatores:

- Ao tamanho do cátion, pois acredita-se que o tamanho do cátion está diretamente ligado à cinética das reações de geopolimerização. Como o Na^+ é menor que o K^+, uma quantidade menor de oligômeros de silicato é formada (HOSAN, HAQUE e SHAIKH, 2016). Portanto, observa-se que quanto maior o cátion, maior a cinética de reação dos matérias álcali-ativados, pois mais favorecida é a formação de oligômeros de silicato maiores nos quais o $Al(OH)^{-4}$ prefere se ligar (MARVILA, AZEVEDO e VIEIRA; 2020).

- Como o K^+ é mais básico, maiores taxas de dissolução de silicato são possíveis, permitindo reações de policondensação mais densas e eficientes, que aumentam a resistência mecânica final da matriz (HOSAN, HAQUE e SHAIKH, 2016).

3.1.4.2 Influência do tipo de cura

Outro fator muito importante na cinética das reações dos materiais álcali ativados é o tipo de cura. Embora cada precursor tenha suas peculiaridades, devido à diferença na composição química, reatividade e tamanho de partícula, há relatos de pesquisadores que estudaram a ativação alcalina de cinzas volantes, metacaulim e escória granulada de alto forno em temperaturas ambientes (25 a 30ºC) e em ambiente de estufa (60 a 90ºC) (MARVILA, AZEVEDO e VIEIRA; 2020).

Verificou-se que a cura realizada a uma temperatura de 60ºC aumenta consideravelmente a resistência à compressão dos materiais (CAI et al., 2020; KASTIUKAS et al., 2020; NASIR et al., 2020). Esse aumento na temperatura de cura favorece a resistência, pois aumenta a dissolução de espécies reativas, como sílica e alumina, aumentando a cinética das reações (MUÑIZ-VILLARREAL et al., 2011). No entanto, a cura em estufa merece atenção especial, pois tempos de cura prolongados distorcem as reações, causando evaporação parcial da água com formação de microcavidades que levam ao craqueamento das amostras, enfraquecendo a estrutura dos géis formados, sugerindo que pequenas quantidades de água estrutural precisam para ser mantida a fim de reduzir trincas e manter a integridade do material (MASTURA et al., 2012; KOVALCHUK, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2007).

A cura em temperaturas muito altas, acima de 100ºC, também prejudica a reação de ativação alcalina, pois quando a cura ocorre em temperaturas muito altas, as amostras não apresentam umidade suficiente (KOVALCHUK, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2007). A perda de água de forma acelerada e precoce acelera a carbonatação, diminui os níveis de pH e resulta em um atraso na ativação dos precursores, resultando em um alto teor de alumínio nos géis formados. Nessas condições, o produto final é granular, poroso e caracterizado por baixa resistência mecânica (CRIADO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2010; CRIADO et al., 2011). Sendo assim, o mais adequado é realizar a cura térmica em temperaturas mais amenas e usar um período de cura não muito longo (MARVILA, AZEVEDO e VIEIRA; 2020).

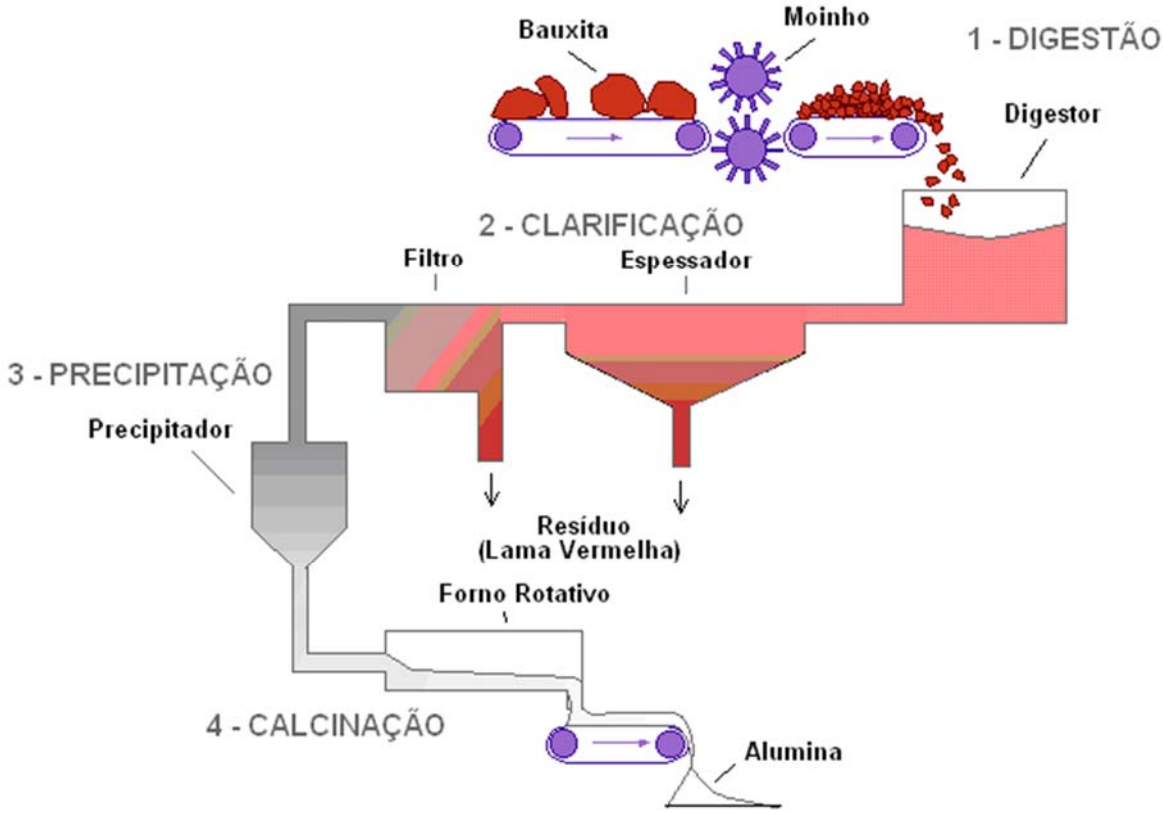
3.2 Lama Vermelha

O primeiro dos precursores utilizados neste trabalho é a lama vermelha que foi doada pela empresa Actech (antiga Hindalco), instalada em Ouro Preto. A barragem de rejeitos de

lama vermelha desta empresa, teve o início da sua construção no ano de 1974, tendo passado por 5 fases de alteamento, proposta para deposição do rejeito gerado na transformação da bauxita em alumina. de acordo com o relatório SUPRAM, (2012).

Sabe-se que a lama vermelha é o rejeito proveniente do processo de beneficiamento da bauxita para produção de alumina. Um dos métodos industriais mais conhecidos para promover este beneficiamento é o denominado processo Bayer. Este processo pode ser esquematizado em quatro etapas, conforme demonstrado na Figura 11:

Figura 11 - Fluxograma do Processo Bayer



Fonte: Adaptado de WAO, 2003

De uma forma sintética, estas quatro etapas presentes no fluxograma podem ser compreendidas da seguinte forma:

1) Digestão: Este estágio, envolve em um primeiro momento a moagem da bauxita, seguida pelo processo de digestão, cujo objetivo é solubilizar a alumina total extraível, contida na bauxita, através da reação com NaOH (licor pobre).

2) Clarificação: Na etapa de clarificação ocorre a separação sólido-líquido, onde o resíduo de bauxita (resíduo insolúvel ou lama vermelha) é separado do licor rico que contém alumina solubilizada a qual deve ser direcionada às etapas posteriores. Nesta etapa, normalmente empregam-se as técnicas de espessamento seguida de filtração.

3) Precipitação: Nesta etapa ocorre o resfriamento do licor rico. Após este resfriamento é feita adição de uma pequena quantidade de cristais de alumina (semeadura) para estimular a precipitação, em uma operação reversa à digestão (KIMMERLE, 2004).

4) Calcinação: A alumina cristalizada é transportada para a calcinação e o licor pobre (pobre em alumina) é recirculado para a etapa de digestão. A calcinação é a etapa final do processo, em que a alumina é lavada para remover o hidróxido de sódio. Em seguida a alumina é calcinada a aproximadamente 1000 °C para desidratar os cristais, formando cristais de alumina, de aspecto arenoso e branco (CONSTANTINO et al., 2002).

No final do processo, a lama vermelha é normalmente disposta em lagoas projetadas especialmente para este fim, conforme ilustrado na Figura 12.

Figura 12 - Barragem do Marzagão – Actech (Antiga Hindalco) em Ouro Preto / MG



Fonte: (ALMEIDA, 2018)

Com relação ao volume de lama vermelha gerada, Filho et al. (2007) afirma que cerca de 10,6 milhões de toneladas de lama vermelha cáustica são descartadas anualmente durante os últimos anos no Brasil. No aspecto global, a Associação Brasileira do Alumínio (2019), afirma que são produzidas anualmente 120 milhões de toneladas de lama vermelha em todo mundo, totalizando cerca de 2,7 bilhões de toneladas em 2013.

Apesar de não haver valores exatos, é possível inferir que o volume de lama vermelha gerado anualmente é apreciável, na ordem de milhões de toneladas, evidenciando que a

disposição não adequada da lama vermelha pode acarretar vários impactos ambientais, como: contaminação da água de superfície e subterrânea por NaOH, ferro, alumínio ou outro agente químico; *c*ontato direto com animais, plantas e seres humanos; o vento pode carrear pó dos depósitos de lama vermelha seca, formando nuvens de poeira alcalina e impacto visual sobre uma extensa área (FILHO et al., 2007).

Aliado a isto, é preciso salientar que os métodos convencionais de disposição de lamas é um processo relativamente simples, porém o potencial de impacto sobre o meio ambiente é alto. A área de disposição final necessária é grande, os custos associados são altos, devido à necessidade de impermeabilização da área antes da disposição, feita normalmente através de membranas plásticas ou da aplicação de camada de material impermeável, devido aos riscos de contaminação do solo e do lençol freático, entre outros componentes (FILHO et al., 2007). A vida útil da área de disposição é curta, normalmente entre 4 a 7 anos, e a reabilitação da área é um processo lento (KIRKPATRICK,1996; NGUYEN & BOGER, 1998; JAMAICAN BAUXITE CASE, 2006). Os riscos com relação ao rompimento dos diques também estão presentes, e representam um motivo de preocupação para a população vizinha (HIND et al., 1999; FAHEY et al., 2002, SOFRÁ & BOGER, 2002; LI, 2001).

A lama vermelha possui caracter**í**sticas que contribuem para sua reutilização. Dentre estas caracter**í**sticas, a principal é a sua alcalinidade (pH 10-13). A sua constituição é uma mistura de compostos originalmente presentes no mineral original, a bauxita, e de compostos formados ou introduzidos durante o ciclo de Bayer. Isto justifica a grande variação na composição da lama vermelha, mesmo para as geradas em um mesmo país, conforme apresentada na Tabela 1 (FILHO et al., 2007):

Tabela 1 - Composição da lama vermelha para diversos tipos de bauxita

Composto	**ALUNORTE**	**ALCOA**	**CBA**	**ALCAN (Canadá)**	**ALCOA (Austrália)**	**ALCAN (África)**
Al_2O_3	35,50	35,67	36,70	37,60	25,45	26,60
Fe_2O_3	37,16	33,78	29,89	32,45	34,50	48,40
SiO_2	2,34	3,45	6,78	3,67	17,06	5,50
TiO_2	6,18	4,56	5,67	4,12	4,90	2,80
Na_2O	8,49	9,67	7,89	6,78	2,74	2,40
CaO	1,23	2,34	1,20	3,45	3,69	-
MgO	-	-	-	-	-	-
P.F. (perda ao fogo)	11,19	11,24	12,35	9,80	12,90	14,60

Fonte: Adaptado de FILHO et al. (2007)

A lama vermelha apresenta na sua composição fases cristalinas e amorfas. Diversos estudos onde realizaram medições de análise química**,** revelaram que o material contém basicamente alumina (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3), quartzo (SiO_2), dióxido de titânio (TiO_2), óxido de cálcio (CaO), e óxido de sódio (Na_2O). Além destes, outros elementos podem ser encontrados em quantidade menores, a saber: Na, K, Cr, V, Ni, Ba, Cu, Mn, Pb, Zn e óxidos de V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Th, Cr, Nb (LIMA et al., 2017; FILHO et al., 2007; WANG et al., 2008; INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE, 2015).

Em termos de composição mineral, o material possui um número muito alto de constituintes. Os mais frequentes abordados são: hematita (α-Fe_2O_3), goethita (α-FeOOH), magnetita (Fe_3O_4), a boemita (γ-AlOOH), o quartzo (SiO_2), a sodalita ($Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$) e a gibsita ($CaSO_4.2H_2O$), com presença de quantidade inferiores de calcita ($CaCO_3$) (FILHO et al., 2007; WANG et al., 2008).

A lama vermelha é extremamente fina em termos de distribuição de tamanho de partícula. Segundo Silva e outros autores, valores típicos representariam 95% do volume abaixo de 44μm, com valores de área superficial específica (BET) entre 13-22$m^2.g^{-1}$ (FILHO et al., 2007).

Inúmeras pesquisas têm sido desenvolvidas visando encontrar aplicabilidades para a lama vermelha e assim amenizar os problemas relacionadas ao acúmulo deste resíduo. Um número surpreendente de usos potenciais já foram relatados na literatura: como o emprego em procedimentos metalúrgicos (produção de ferro e aço, titânio, alumina e álcalis, recuperação de constituintes secundários), produção de materiais de construção (tijolos, agregados, telhados, cimentos), na indústria química (coagulante, adsorvente e catalizador), na produção de cerâmicas (azulejos, pigmentos), como material impermeável para cobrir aterros sanitários e rodovias e outras utilizações diversas (no tratamento de resíduos, corretor de solo, fertilizante), etc. (LIMA et al., 2017; FILHO et al., 2007; WANG et al., 2008; GARCIA, 2012; SHINOMIYA, 2015; INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE, 2015; SUTAR et al., 2014). A maioria das patentes envolve o uso dos resíduos de bauxita nas indústrias de construção, metalurgia ou controle de poluição.

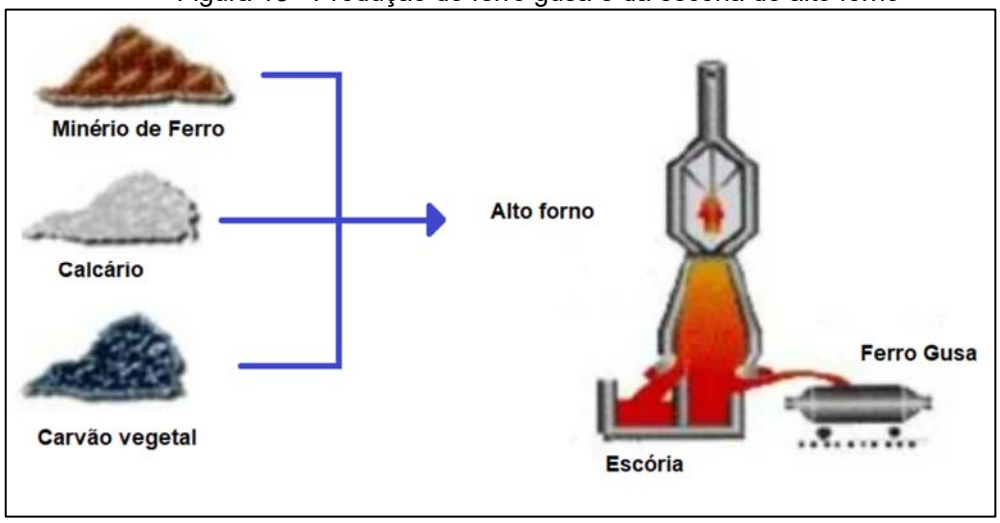
Outros trabalhos estão sendo executados, como o emprego deste resíduo em processos de fotocatálise. Este processo utiliza o semicondutor TiO_2 contida na lama vermelha para a descontaminação ambiental e tratamento de efluentes líquidos e ou gasosos.

3.3 Escória granulada de alto forno

O segundo precursor empregado neste trabalho é a escória granulada de alto forno, doada pela empresa Supermix, empresa fornecedora de concreto localizada em Belo Horizonte.

A escória granulada de alto forno é um produto gerado na fabricação do ferro gusa, sua formação ocorre pela combinação química das impurezas do minério de ferro, com adição de fundentes (calcário e dolomita) e as cinzas de carvão mineral ou coque (que funcionam como combustível sólido). Existem diversos tipos de escória: manganês, cobre, níquel, ferro, aço, cromo, etc. Os diversos tipos de escórias possuem funções semelhantes, porém variam suas propriedades físicas e químicas dependendo do seu processo de fabricação. A Figura 13 apresenta, de forma esquemática, a produção do ferro gusa e da escória de alto forno.

Figura 13 - Produção do ferro gusa e da escória de alto forno



Fonte: Autoria própria

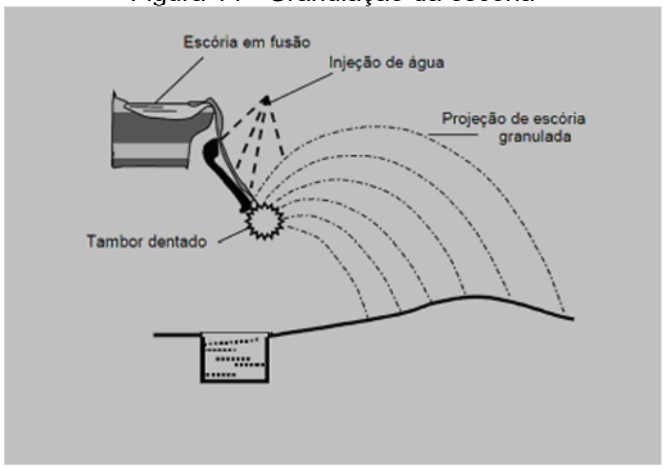
Durante a produção de aço, cerca de 2 a 4 toneladas de resíduos vem sendo geradas para cada tonelada de aço produzido (DAS et al., 2007). Somente no Brasil o setor siderúrgico gerou cerca de 594 Kg de resíduos por tonelada de aço produzido no ano de 2013 (IBS, 2014), sendo que a produção do aço para o mesmo ano foi de 34,2 milhões de toneladas (IAB, 2013), desses resíduos 37% são de escória granulada de alto forno (EGAF), representando a maior parcela de geração de coprodutos e resíduos desse setor.

Vale ressaltar que a escória granulada de alto forno pode passar por diferentes tipos de resfriamento, o que define diretamente suas características. Pode ser resfriamento brusco em

água, resfriamento por ar, água ou ar incorporado (KELES, 2011). A *escória resfriada ao ar* é formada pelo resfriamento lento da escória num poço ao ar livre. A *escória expandida* é obtida pelo rápido vazamento da escória fundida em poços de paredes inclinadas, molhadas no fundo, que permite que o vapor penetre na escória quando líquida. A *escória granulada* é obtida pelo resfriamento rápido da escória líquida numa estrutura química vitrificada. Jatos de água em alta pressão são lançados diretamente na saída da escória fundida. (KELES, 2011).

A escória sai do alto forno na forma de um líquido viscoso com temperatura entre 1350°C e 1500°C. Se a escória for resfriada lentamente até atingir temperaturas inferiores a 800°C ou 900°C ela começa a cristalizar-se. Na forma cristalina a escória não possui capacidade aglomerante, sendo melhor utilizada como agregado. Porém, se a temperatura da escória for diminuída em velocidade suficientemente elevada, não havendo tempo hábil para que os íons se organizem em forma cristalina, é formada uma estrutura vítrea, sem a periodicidade e a simetria que caracterizam os sólidos cristalinos. Este fato ocorre porque a redução da temperatura de um líquido provoca uma diminuição da mobilidade dos seus íons, impedindo desta forma, que eles atinjam uma organização cristalina. A Figura 14 apresenta esquematicamente a granulação da escória siderúrgica, onde a escória em fusão cai sobre uma roda dentada que projeta pequenos grãos, resfriada por meio de jato d'água.

Figura 14 - Granulação da escória



Fonte: MASSUCATO, 2005

Estudos anteriores apontam que a escória finamente moída apresenta boas propriedades pozolânicas, devido a sua estrutura amorfa (resultante do processo de resfriamento brusco), de sua composição química (escórias ácidas ou básicas) e de características ambientais (classificação do tipo do resíduo).

Um dos índices utilizados para classificar as escórias em ácidas e básicas é o C/S (CaO/SiO_2). Quando a relação CaO/SiO_2 for inferior a um (C/S<1) tem-se uma escória ácida. Quando a relação CaO/SiO_2 for superior a um (C/S>1) tem-se uma escória básica. Os elementos CaO e MgO são considerados óxidos básicos, SiO_2 óxido ácido e Al_2O_3 um óxido anfótero, o qual se comporta como um ácido na presença de uma base e vice-versa, porém é considerado neste caso como um óxido ácido (SOUZA JÚNIOR, 2007). Segundo BATTAGIN e ESPER (1988), as escórias brasileiras de natureza básicas utilizadas na indústria cimenteira apresentam em média de 40% a 45% de CaO, 30% a 36% de SiO_2, 12% a 17% de Al_2O_3 e 2% a 8% de MgO.

Quando utilizadas em concretos, as partículas de escória menores do que 10μm contribuem para as resistências iniciais até 28 dias; partículas de 10 μm a 45 μm contribuem para resistências a longa idade, mas partículas maiores do que 45 μm são difíceis de hidratar (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Embora apresente propriedades cimentantes, a escória de alto forno finamente moída tem uma reação de hidratação mais lenta quando comparada a hidratação do cimento Portland. Por isto, é necessário utilizar um ativador para acelerar a sua hidratação. Devido à menor velocidade de hidratação da escória, os cimentos de alto forno apresentam menor desenvolvimento inicial da resistência. Do ponto de vista químico, quando a escória entra em contato com a água começa a dissolver-se, mas uma película superficial é formada rapidamente sobre os grãos. Esta película é deficiente em Ca^{2+} e inibe o avanço da reação de hidratação; para que a reação continue, é necessário que o pH seja mantido em valor alto (PEREIRA, 2010). A basicidade está diretamente ligada à sua composição química. Escórias mais básicas apresentam então, resistências mecânicas melhores (SILVA, 1998).

Além das propriedades já mencionadas acima, a adição de escória granulada de alto forno confere outras características quando utilizadas no cimento Portland, tais como: melhoria no desempenho do cimento principalmente em idades tardias, redução do calor liberado durante o processo de hidratação, menor consumo de energia para a produção do cimento, minimização da reação álcali agregado, permeabilidade, resistência a sulfatos, maiores tempos de pega, menos taxas de retração na mistura plástica; formação de uma maior quantidade de silicatos hidratados de cálcio (proporcionando uma pasta de cimento hidratada e mais densa, melhorando a resistência mecânica e a durabilidade a longo prazo); menor segregação e exsudação e uma maior durabilidade. Além disto, possibilita uma mistura mais coesiva e a fluidez é aumentada, devido a melhor distribuição das partículas de escória e à superfície lisa destas partículas, que absorvem pouca água.

Conforme mencionado nas seções anteriores, a escória de alto forno é utilizada como matéria-prima para a confecção de materiais álcali-ativados devido a sua composição química apresentar semelhanças com o cimento Portland (LANGARO, 2016). A Tabela 2 apresenta um comparativo entre as composições químicas das escórias básicas e ácidas com o cimento Portland.

Tabela 2 - Composição das escórias de alto forno no Brasil comparada com a composição do cimento Portland

Componente	**Teores (%)**		
	Escória Básica	**Escória ácida**	**Cimento Portland (NEVILLE et al., 2013)**
CaO	40 - 45	24 - 39	63
SiO_2	30 - 35	38 - 55	20
Al_2O_3	11 - 18	8 - 19	6
MgO	2,5 - 9	1,5 - 9	1,5
Fe_2O_3	0 - 2	0,4 – 2,5	3
FeO	0 - 2	0,2 – 1,5	-
S	0,5 – 1,5	0,03 – 0,2	-
(CaO/SiO2) média	1,31	0,68	3

FONTE: Adaptado de JOHN, 1995

BEM HAHA *et al.* (2011a e 2011b) e BEM HAHA *et al.* (2012), estudaram a ativação de escórias contendo composições químicas diferentes a fim de avaliar a influência delas nos hidratos formados e propriedades desenvolvidas. Nestas pesquisas observou-se que o tipo de ativador teve grande influência nas características finais dos cimentos álcali-ativados. O estudo mostrou que escórias com maiores quantidades de MgO propiciaram aumento no desenvolvimento da resistência à compressão, além da diminuição da porosidade na microestrutura. Já a quantidade mais elevada de Al_2O_3 na matéria-prima diminuiu a taxa de hidratação da escória, mas não teve influência na resistência final das argamassas (LANGARO, 2016).

3.4 Fotocatálise

A fotocatálise pode ser definida pela aceleração de uma reação por ação da luz ou de energia radiante. Esta luz ou energia radiante promove a ativação de materiais semicondutores, que após a reação, dão origem a radicais hidroxila. Esses radicais são responsáveis pela decomposição de poluentes orgânicos e inorgânicos devido ao seu alto teor oxidante.

A fotocatálise é um dos processos de oxidação avançada (POA) definida pela IUPAC como a mudança na taxa de uma reação química ou seu início sob a ação de radiação ultravioleta, visível, ou infravermelha, na presença de um substrato fotocatalisador que absorva luz e esteja envolvido na transformação química dos pares de reação (EMELINE et al., 2011). Esse processo tem sido estudado desde que Fujishima e Honda (1972) estudaram a hidrólise da água por fotoeletrodos de TiO_2 nos anos 70. Apesar desse método de produção de hidrogênio não ter se tornado um processo muito comum, o esforço de vários pesquisadores possibilitou o melhor entendimento do processo de fotocatálise. Nas últimas décadas, o número de pesquisas tem aumentado, porém com foco em aplicações ambientais e desenvolvimento de aplicações autolimpantes (UYGUNER-DEMIREL; BIRBEN; BEKBOLET, 2017).

As reações fotocatalíticas ocorrem por meio de transferência fotoinduzida de elétrons ou energia do íon metálico para o meio, ou vice-versa (KUDO, 2003). Os materiais que apresentam tal propriedade são chamados de fotocatalisadores, e segundo Chan et al. (2011) conseguem absorver a luz e produzir pares de elétrons-lacunas que permitem transformações químicas nos materiais participantes; transformações estas responsáveis por regenerar os catalisadores a cada ciclo.

O processo fotocatalítico é um fenômeno de superfície e por isso é altamente dependente do tamanho, forma e composição do fotocatalisador. Sendo assim, as características ideais para um fotocatalisador são: morfologia adequada, elevada área superficial, além de estabilidade e possibilidade de reutilização do material (KHAN; ADIL e AL-MAYOUF, 2015). Outra característica importante dos fotocatalisadores é possuir o *band gap* desejado. Pois, é necessário que a energia absorvida seja maior que seu *band gap* para que um fotocatalisador possa ter os elétrons da banda de valência excitados para a banda de condução, o que gera lacunas na banda de valência. Esses elétrons excitados e defeitos eletrônicos na estrutura podem promover reações de oxirredução se existirem condições termodinâmicas favoráveis (HISATOMI; KUBOTA; DOMEN, 2014). Assim, os parâmetros

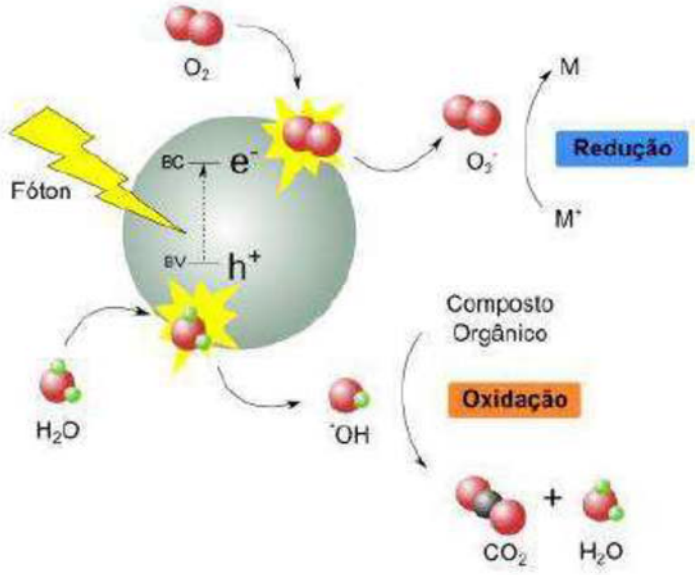
principais que influenciam o processo de fotocatálise são o turnover e o rendimento quântico (Φ); o primeiro compreende a taxa, frequência ou número de moléculas do material adsorvido (geralmente orgânico) que foram transformadas no produto (partículas minerais oxidadas), enquanto o segundo corresponde ao número de fótons de um comprimento de onda particular absorvidos pelo sistema (EMELINE et al., 2011).

Os processos fotocatalíticos são separados em dois tipos: o primeiro conhecido como fotocatálise homogênea ou processo foto-Fenton, que de acordo com Loaiza-Ambuludi et al., (2013) consiste em expor uma solução de peróxido de hidrogênio com catalisador de sulfato ferroso (solução chamada de reagente Fenton) à radiação UV-C para catalisar a formação natural de radicais hidroxila, os quais são agentes poderosos de oxidação, capazes de degradar poluentes orgânicos. O outro tipo de reação é a fotocatálise heterogênea, a qual faz parte desse estudo; esse tipo de fotocatálise ocorre se o catalisador permanecer intacto e a carga transferida para as espécies adsorvidas for contínua e exotérmica (LINSEBIGLER, LU e YATES Jr., 1995).

Na prática, o processo de fotocatálise heterogênea é baseado na aptidão dupla do fotocatalisador em absorver fótons e adsorver reagentes. Quando a superfície do óxido (semicondutor) é iluminada com energia igual ou maior que a do seu *band gap*, o óxido absorve os fótons e são criadas as foto-lacunas (h+BV) na banda de valência (BV) do semicondutor e os fotoelétrons livres (e-BC) são promovidos para a banda de condução (BC).

Ocorre assim, a formação de radicais hidroxila (•OH), a partir da absorção de moléculas de água presentes na superfície do semicondutor, que são responsáveis pela decomposição de poluentes orgânicos e inorgânicos devido ao seu alto teor oxidante (CHONG et al., 2010; MELO, 2011; SILVA, 2016; HERMES, 2014). A Figura 15 ilustra as reações da fotocatálise heterogênea:

Figura 15 - Reações da fotocatálise heterogênea



Fonte: Hermes, 2014

As equações de 3 a 5 apresentam as reações que ocorrem durante a fotoativação do semicondutor e a formação do radical hidroxila (OH^-):

$$\mathbf{semicondutor} + \mathbf{hv} \rightarrow \mathbf{h}^{+}_{\mathbf{BV}} + \mathbf{e}^{-}_{\mathbf{BC}} \quad (3)$$

$$H_2O\ \mathbf{absorvido} + \mathbf{h}^{+}_{\mathbf{BV}} \rightarrow \bullet\mathbf{OH} + \mathbf{H}^{+} \quad (4)$$

$$OH^-_{superfície} + \mathbf{h}^{+}_{\mathbf{BV}} \rightarrow \bullet\mathbf{OH} \quad (5)$$

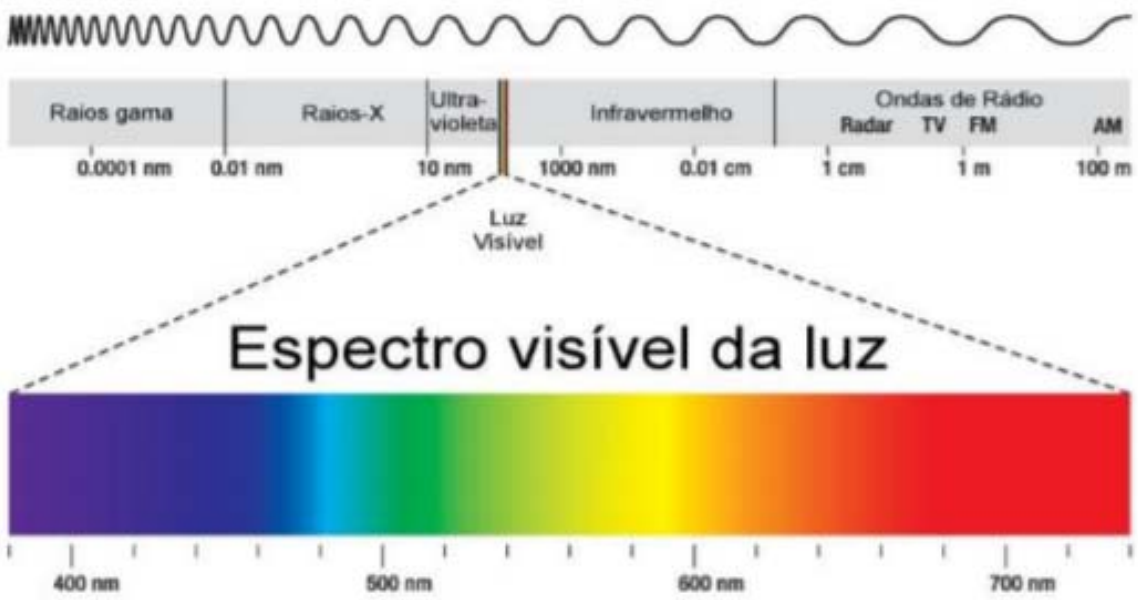
Melo (2011) relembra que o mecanismo de degradação durante o processo não ocorre unicamente pelo radical hidroxila, mas também por outros compostos derivados do oxigênio, como o $HO_2^{\bullet-}$ e o $O_2^{\bullet-}$ formados pela captura de elétrons fotogerados:

$$O_2 + \mathbf{e}^{-}_{\mathbf{BC}} \rightarrow O_2^{\bullet-} \quad (6)$$

$$O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow \mathbf{H}O_2^{\bullet-} \quad (7)$$

As reações fotocatalíticas heterogêneas, portanto, são processos que ocorrem na presença de dois principais agentes: a radiação solar ou artificial e o semicondutor. A Figura 16 mostra o espectro magnético, que é o intervalo completo da radiação eletromagnética e reúne radiações com diferentes comprimentos de onda, tais como a radiação ultravioleta, o espectro visível e os raios infravermelhos.

Figura 16 – Espectro eletromagnético



Fonte: MICHA et al., 2011

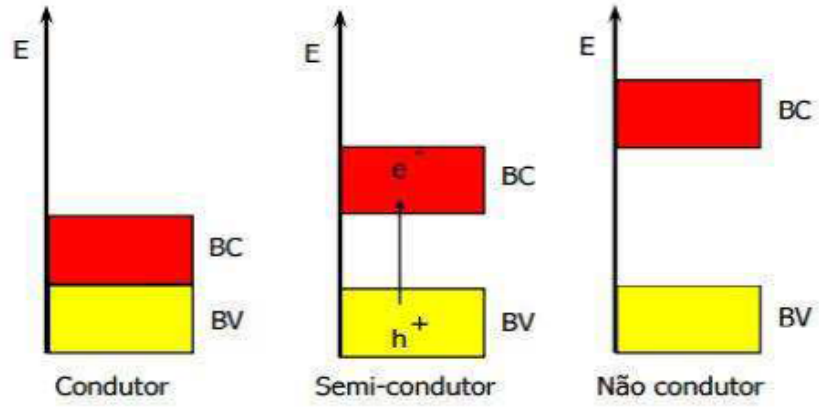
O espectro solar é formado pela radiação ultravioleta (UV), com comprimento de onda entre 10 e 400 nm, pelo espectro visível, entre 400 e 800 nm, e pelo infravermelho que tem comprimentos de ondas maiores que 820 nm (SILVA, 2016). Conforme Cavalcante (2005), as faixas de radiação UV-A e UV-C são as mais utilizadas para aplicações ambientais. A radiação UV-A possui emissão com comprimentos de onda entre 320 e 400 nm (radiação de ondas longas) e é empregada nos processos de fotocatálise heterogênea. Por sua vez, a radiação UV-C (radiação de ondas curtas) está normalmente relacionada aos processos de descontaminação de meio aquosos e possui comprimentos de onda entre 100 e 280 nm. Assim, a luz solar torna-se muito atrativa aos processos de fotocatálise heterogênea como fonte de radiação de um semicondutor, uma vez que comprimentos de onda nesta faixa representam, aproximadamente, 3% do espectro solar que incide na superfície da Terra.

Quanto aos semicondutores, existem vários que estão sendo empregados atualmente nos processos de fotocatálise, tais como: dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO),

sulfeto de cádmio (CdS), trióxido de tungstênio (WO_3), óxido de ferro (Fe_2O_3), sulfeto de zinco (ZnS), entre outros (FELTRIN, 2010; NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

De acordo com Teixeira & Jardim (2004), os semicondutores distinguem-se dos condutores e dos não condutores pelas características da descontinuidade energética (*band gap*) entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) dos materiais. Nos condutores, não há separação entre as bandas e os níveis de energia são contínuos. Já os semicondutores apresentam uma descontinuidade energética entre as bandas. Em condições específicas, elétrons podem superar esta descontinuidade e serem promovidos de banda, produzindo um par de elétron (e^-)/lacuna (h^+) e, consequentemente, gerar condutividade elétrica. Por sua vez, os não condutores apresentam uma descontinuidade de energia muito grande entre as bandas. Por esse motivo, não é possível que elétrons sejam promovidos de banda. A Figura 17 apresenta de forma esquemática a diferença entre os materiais classificados como condutores, semicondutores e não condutores.

Figura 17 - Materiais Condutores, Semicondutores e Não Condutores



Fonte: Teixeira & Jardim (2004)

A Tabela 3 relaciona alguns semicondutores com suas respectivas energias de *band gap* (Eg) e comprimentos de ondas (λ) para ativação.

Tabela 3 - Valores de Band gap e Comprimento de Onda dos Semicondutores

Semicondutor	E_g (eV)	λ (nm)
Si	1,1	1127
TiO_2 (Rutilo)	3,0	413
WO_3	2,7	459
ZnS	3,7	335
SnO_2	3,5	354
Fe_2O_3	2,2	564
ZnO	**3,4**	**365**
TiO_2 (Anatase)	**3,2**	**388**
CdS	2,4	517
$SrTiO_3$	3,4	365
Fe_2O_3	3,1	400
WSe_2	1,2	1033

Fonte: Adaptado de Feltrin, 2010

Conforme Tabela 3, o ZnO e o TiO_2 apresentam propriedades energéticas muito similares. O *band gap* do ZnO é 3,4 eV e do TiO2 é 3,2 eV, assim como o comprimento de onda para a ativação, que para o ZnO é 365 nm e para o TiO_2 é 388 nm (FELTRIN, 2010). O comprimento de onda (λ) para a ativação destes catalisadores pode ser obtido através da equação de Planck:

$$\lambda = \frac{hc}{Eg} \tag{7}$$

Onde:

- h é a constante de Planck (4,136 x 10^{-15} eV.s);
- c é a velocidade da luz (2,998 x 10^{8} m/s);
- Eg é a energia de ativação do semicondutor (eV).

Os semicondutores precisam reunir características que garantam sua eficiência e estabilidade em diferentes condições reacionais e capacidade de continuar plenamente ativo sob situações de repetido uso. Para isso, devem apresentar propriedades como resistência à

corrosão, fotoestabilidade e estabilidade química. Além disso, a não toxicidade e o baixo custo são importantes fatores que viabilizam o uso destes materiais na fotocatálise heterogênea (CHALESHTORI *et al.*, 2013).

Entre os semicondutores, o dióxido de titânio (TiO_2) é usualmente o mais empregado na fotocatálise heterogênea por possuir todas as propriedades anteriormente citadas. Além disso, o TiO_2 é um semicondutor altamente eficiente na degradação de resíduos de alto potencial poluidor atmosférico, além de materiais orgânicos, inorgânicos e metais pesados (SILVA, 2016).

3.4.1 Adição de TiO_2 em materiais de construção

Inúmeras pesquisas têm adicionado óxidos de metais de transição como agentes dopantes em outros materiais a fim de aumentar a resposta fotocatalítica; entre eles TiO_2 e ZnO são os mais utilizados. Uma das aplicações mais comuns de nanomateriais na indústria de construção civil está relacionada justamente ao potencial fotocatalítico de óxidos semicondutores. No caso do TiO_2, além das formações dos radicais de hidroxila (OH^-) e dos íons oxidativos (O_2^-), a fotocatálise é responsável por um aumento no ângulo de contato entre gotas de água e a superfície do material, o que promove uma superfície-hidrofóbica ou super-hidrofilica que atua como material autolimpante (WANG et al., 1997).

A construção da igreja italiana *Dives in Misericordia,* mostrada na Figura 18, é um exemplo de aplicação do concreto autolimpante. A construção em concreto branco foi finalizada em 2003 e a cor das paredes da mesma foi monitorada por 7 anos, durante os quais o concreto não apresentou mudanças no brilho, e somente as paredes externas do lado sul sofreram leve mudança de cor, atribuída a deposição de areia pelo vento (SILVA, 2019).

Figura 18 – Igreja *Dives in Misericordia* construída utilizando concreto auto-limpante



Fonte: “Chiesa di Dio Padre Misericordioso”, 2012

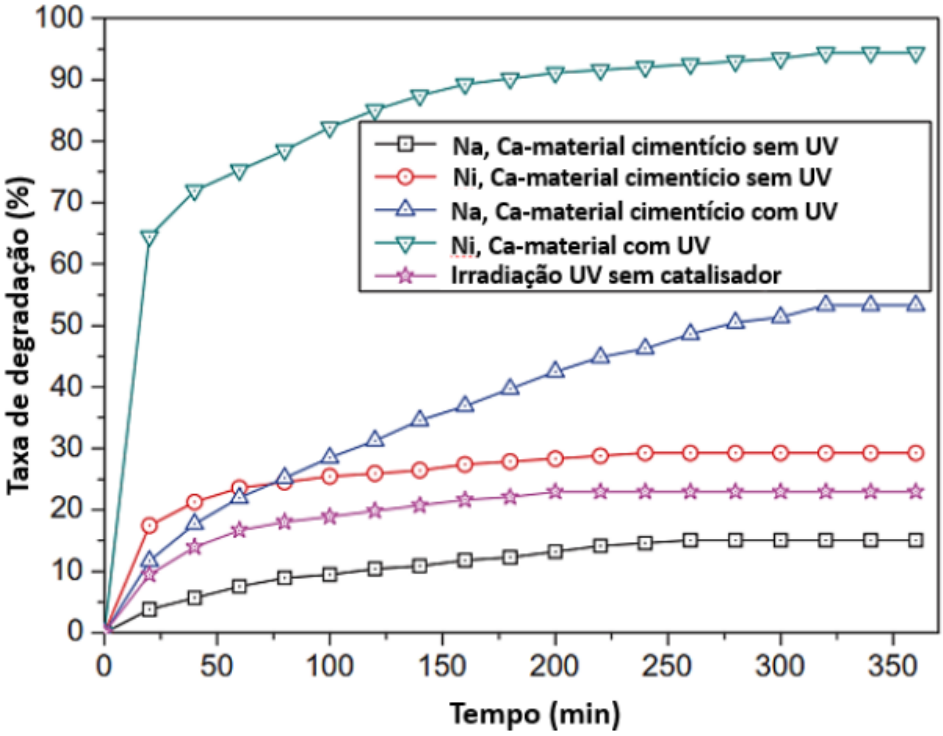
As aplicações de nanotecnologias aplicadas em fotocatálise possibilitou nos últimos anos o desenvolvimento de vários materiais de construção avançados, como: vidros autolimpantes, concretos para purificação de ar e tintas para purificação de ambientes.

3.4.2 Potencial fotocatalítico de materiais álcali-ativados

Zhang et al. (2012) em sua pesquisa reportou que o MAA por ele produzido foi capaz de diminuir a concentração de contaminantes orgânicos na água. Este pesquisador realizou ensaios com soluções aquosas do corante orgânico azul-de-metileno, e atribuiu os resultados de degradação ao conjunto dos mecanismos de adsorção dos MAAs e fotocatálise por óxidos semicondutores.

Zhang et al. (2012) elaborou o material álcali-ativado utilizando escória de aço ativada com hidróxido de sódio. Assim, afirmou que este MAA pôde agir como catalisador no processo de degradação do corante azul-de-metileno. Essa ação catalisadora foi observada através da diferença entre a degradação ocorrida sem a presença de luz, e a degradação sob luz UV. Como mostrado na Figura 19, para os MAAs a degradação sob luz UV foi muito superior, indicando uma ação catalisadora sob essa luz (fotocatálise), principalmente para materiais com alto teor de níquel (Ni).

Figura 19 - Taxa de degradação de azul de metileno para MAAs com e sem ação de luz UV



Fonte: Traduzido de Zhang et al., 2012

Outros inúmeros estudos foram efetuados avaliando estas mesmas propriedades, utilizando diferentes precursores como cinzas volantes. Nestes casos, os autores chegaram em resultados semelhantes àqueles obtidos em MAAs produzidos com escória. Normalmente, estudos de degradação/remoção de corantes orgânicos se beneficiam da porosidade dos materiais álcali-ativados como mecanismos de adsorção. Como os materiais ensaiados são imersos em soluções aquosas do corante, naturalmente a solução preenche os poros abertos na estrutura. Nos estudos nos quais são avaliados a capacidade de degradação de corantes, o azul de metileno é comumente escolhido porque apresenta picos característicos de absorbância para luz visível no comprimento de onda (λ) de 664 nm. Porém, existem na literatura relatos dos mesmos níveis de degradação de outros corantes orgânicos por fotocatálise de MAAs.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para a produção do material álcali-ativado, foram utilizados como precursores a lama vermelha doada pela empresa Actech (antiga Hindalco), instalada em Ouro Preto; e a escória granulada de alto forno doada pela empresa Supermix, empresa fornecedora de concreto localizada em Belo Horizonte. Como ativador foi utilizado hidróxido de sódio P.A. em micro pérolas (com pureza maior ou igual a 97%) comercializado pela Neon Comercial Ltda sob o CAS n° 1310-73-2, com peso molar 40,00g; este reagente foi dissolvido em água destilada na concentração 8M. A opção por adotar o hidróxido de sódio como um dos ativadores foi baseada na maior disponibilidade e menor preço. Toda a água destilada utilizada para confecção dos MAAs e produção das soluções com corante orgânico foi obtida através de um destilador de água tipo Pilsen marca nova técnica, disponível no laboratório de mineração do CEFET-Araxá. Para a confecção dos efluentes sintéticos foi utilizado corante orgânico azul de metileno hidratado P.A. (Color Index – CI 52015), comercializado pela Neon Comercial Ltda sob o CAS nº 122965-43-9.

4.2 Métodos

O fluxograma do processo empregado neste trabalho para a obtenção do MAA está representado na Figura 20.

Figura 20 - Fluxograma do processo



Fonte: Autoria própria

4.2.1 Caracterização dos precursores

Neste trabalho optou-se por trabalhar com a lama vermelha em seu estado natural. Como este material estava bastante úmido, foi necessário realizar o teste de determinação da umidade para verificar a quantidade de água que continha na amostra. Para isto, foi utilizado uma cápsula metálica, uma balança de precisão, uma porção de lama vermelha e estufa. O primeiro passo para realizar este ensaio foi determinar o peso da cápsula metálica vazia. Posteriormente, a balança foi tarada com o peso da cápsula e em seguida, foi pesada 30 gramas de lama vermelha em seu estado natural. De acordo com a NBR 6457 (2016), solos que contém gibsita devem ser secados em estufa à temperatura de 60 a 65ºC. Como a lama vermelha contém aproximadamente 11,1% de gibsita, o conjunto cápsula mais lama vermelha foi levada para a estufa em uma temperatura compreendida entre 60 a 65ºC durante 24 horas. Após 24 horas o conjunto foi retirado da estufa, deixado resfriar e pesado novamente para determinar o valor do conjunto cápsula mais massa da lama vermelha seca. Com estes valores, foi possível determinar o teor de umidade, dividindo-se a massa da água contida na amostra de solo pela massa seca das partículas sólidas do solo. A água presente na LV foi incorporada na mistura, descontando na quantidade de água adicionada para o preparo da solução ativadora. A escória, da forma que foi fornecida pela Supermix, já se encontra seca e moída.

A segunda análise realizada nos precursores foi a distribuição granulométrica, a qual foi realizada por granulometria a laser no CILAS 1090, executada com obscuração de 12 a 13% e 60s de dispersão por ultrassom. Em seguida, foi determinada a composição química da lama vermelha e da escória através do ensaio de fluorescência de raios X, utilizando o equipamento EDX-720 da Shimadzu. Difrações de raios X (DRX) foram executadas no equipamento XRD-7000 da Shimadzu, as variáveis de análise foram ângulo 2θ de 5º a 100º, passo de 0,02º e tempo de análise pontual igual a 3 segundos. A identificação dos picos de DRX foi realizada por meio do software *EVA*, com a utilização do banco de dados cristalográfico aberto (COD).

4.2.2 Álcali ativação e ensaios de resistência à compressão

Para fundamentar as proporções das misturas adotadas neste trabalho, foi feito um planejamento de misturas, que visa otimizar a composição do sistema em função das propriedades avaliadas. Para isto, foi utilizado o planejamento de experimentos de misturas (DOE) do software *Minitab*, que além de auxiliar na determinação das proporções, avalia também o desempenho dos materiais em função da composição de cada formulação.

Para o modelamento desta mistura, a LV e a EGAF foram definidas como componentes. Foram impostos limites inferiores e superiores para estes compostos (LV e EGAF): LV ≥ 0,2; 0,2 ≤ EGAF ≥ 0,8. A existência de limites inferiores e superiores no modelamento impossibilita o uso de experimentos do tipo simplex, comumente adotado em modelamento de misturas. Portanto, será empregado o DOE do tipo vértices extremos, no qual consiste na seleção dos vértices e dos vários pontos centrais (fases e centro).

Sabe-se que o processo de álcali ativação é dependente das frações molares dos principais componentes construtores de rede (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 e CaO), por isso na Tabela 4 são mostradas as misturas propostas, bem como as principais relações molares em cada uma. De acordo com a teoria, a razão molar SiO_2/Al_2O_3 da lama vermelha é menor que o necessário para uma formulação satisfatória de um MAA; assim, a ativação de sistemas com 100% deste precursor não foi avaliada.

Tabela 4 - Proporções das misturas e principais relações molares

N°	(%LV/EGAF)	SiO_2/Al_2O_3	$SiO_2/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$	CaO/SiO_2
G1	0,35/0,65	4,05	2,70	1,47
G2	0,65/0,35	3,24	1,95	0,74
G3	0,80/0,20	2,98	1,74	0,42
G4	0,20/0,80	4,74	3,46	1,89
G5	0,50/0,50	3,58	2,25	1,09

Fonte: Autoria própria

De acordo com Davidovits e Sawyer (1985) e Khale e Chaudhary (2007), a relação molar ideal para SiO_2/Al_2O_3 está entre 3,3 e 4,5 para que o precursor seja apropriado para a produção de material álcali ativado. Visto que as relações molares SiO_2/Al_2O_3 propostas para este trabalho estão próximas deste intervalo (3,3 a 4,5), não foi utilizado silicato de sódio. Portanto, foi empregado somente hidróxido de sódio como ativador.

Tabela 5 - Massa em gramas por corpo de prova

N°	Lama Vermelha (g)	Escória de alto forno (g)	Solução de Hidróxido de Sódio (g)
G1	23,33	43,34	33,33
G2	43,34	23,33	33,33
G3	53,34	13,33	33,33
G4	13,33	53,34	33,33
G5	33,34	33,34	33,33

Fonte: Autoria própria

Tabela 6 - Massa total - 45 corpos de prova (9 CPs para cada grupo)

N°	Lama Vermelha (g)	Escória de alto forno (g)	Solução de Hidróxido de Sódio (g)
G1	209,97	390,06	299,97
G2	390,06	209,97	299,97
G3	480,06	119,97	299,97
G4	119,97	480,06	299,97
G5	300,06	300,06	299,97

Fonte: Autoria própria

Cinco grupos de experimentos chamados de grupo G1, G2, G3, G4 e G5 foram designados para avaliar os efeitos das dosagens de precursores / ativadores na resistência

final dos MAAs e os efeitos sobre o potencial descontaminante. Para cada grupo de experimentos foram moldados 9 corpos de prova (CPs) cilíndricos; um total de 45 CPs moldados. A quantidade de CPs utilizados em cada ensaio está listada na Tabela 7.

Tabela 7 - Quantidade de CPs por ensaio

GRUPO	ENSAIO	IDADE (DIAS)	QUANTIDADE
G1	Resistência à compressão	28	5
	MEV	28	1
	Degradação do azul de metileno	28	2
	-	-	1 *(CP reserva)
G2	Resistência à compressão	28	5
	MEV	28	1
	Degradação do azul de metileno	28	2
	-	-	1 *(CP reserva)
G3	Resistência à compressão	28	5
	MEV	28	1
	Degradação do azul de metileno	28	2
	-	-	1 *(CP reserva)
G4	Resistência à compressão	28	5
	MEV	28	1
	Degradação do azul de metileno	28	2
	-	-	1 *(CP reserva)
G5	Resistência à compressão	28	5
	MEV	28	1
	Degradação do azul de metileno	28	2
	-	-	1 *(CP reserva)
TOTAL			45

Fonte: Autoria própria

Normalmente o ativador pode ser considerado como parte da mistura, por possuir água, e a relação água/ligante ser um fator importante na álcali-ativação; porém, nesse trabalho a relação ativador/precursor foi fixada em 0,50, pois foi o índice com melhor trabalhabilidade (avaliada qualitativamente) para as pastas produzidas.

Para o preparo da solução ativadora, o NaOH foi dissolvido em água para atingir a concentração de 8 mol/L, ficando em repouso por 24h. Após o período de repouso, o ativador foi homogeneizado por cinco minutos. Em seguida, foi adicionada a lama vermelha e escória

de alto forno. Toda a mistura foi manualmente misturada e vibrada para obter uma pasta homogênea e viscosa, conforme Figura 21:

Figura 21 - Preparação da pasta ativada alcalinamente



Fonte: Autoria própria

Após a obtenção de uma pasta homogênea, ela foi vertida em moldes cilíndricos de PVC (Ø interno de 21mm x 42mm de altura) e vibradas por 10 minutos cada, visando a expulsão das bolhas de ar da pasta, para obter um material com mínimo de poros possível (Figura 22 e 23).

Figura 22 - Molde e vibração das pastas de referência



Fonte: Autoria própria

Todos os corpos de prova foram identificados por etiqueta, e protegidos por plástico filme. Após três dias foram desenformados (Figura 23), os CPs foram armazenados em sacos plásticos com zíper por 28 dias, em temperatura ambiente, para que os ensaios fossem realizados (resistência a compressão e potencial de degradação de solução orgânica).

Figura 23- Corpos de prova desenformados



Fonte: Autoria própria

O ensaio de resistência a compressão foi realizado com auxílio da máquina universal de ensaios (MEU) EMIC DL-300, conforme Figuras 24 e 25.

Figura 24 - Máquina universal de ensaios (MEU) EMIC DL-300



Fonte: Autoria própria

Figura 25 - Ensaio de resistência à compressão



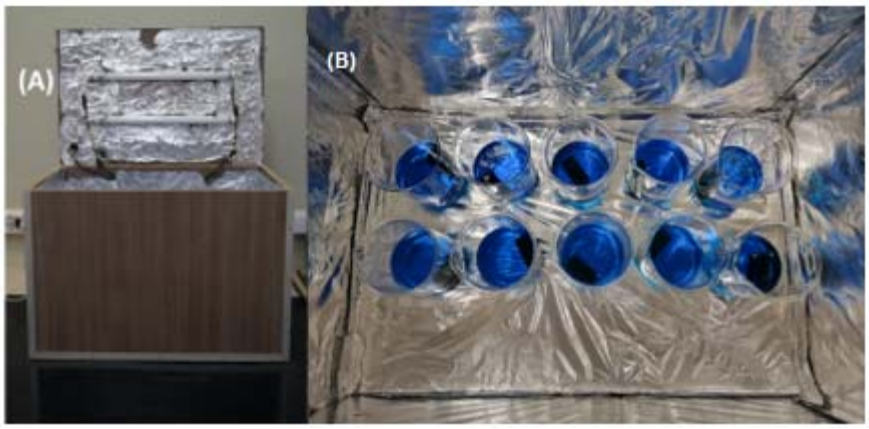
Fonte: Autoria própria

Paralelamente aos ensaios citados, foram feitas imagens por microscopia eletrônica de varredura a fim de avaliar a microestrutura dos corpos de prova. Essas microscopias foram realizadas com auxílio do MEV, sendo um equipamento do modelo Inspect S50 (UFSCar).

4.2.3 Ensaio de potencial descontaminante

Esse ensaio foi executado com emprego de uma câmara de emissão UV mostrada na Figura 26. Essa câmara foi construída em madeira (com dimensões igual a 40 x 60 x 40 cm) e foi revestida internamente com uma lâmina de alumínio; foram instaladas duas travas laterais na parte externa e um sinal luminoso de aviso de lâmpada acesa. Além disso, foram instalados na câmara duas lâmpadas Philips BL TL-D 15W/10 como fonte de luz UV; esse tipo de lâmpada emite luz na faixa UVA do espectro, com pico de emissão em λ=364nm. A escolha dessa lâmpada é baseada na explicação feita na seção 3.4, que aborda a faixa de absorção de luz dos principais agentes fotocatalisadores ser abaixo de 400nm.

Figura 26 - Câmara UV elaborada para ensaio de fotocatálise



Em a) vista frontal com tampa aberta b) vista superior do interior da câmara com os béqueres e CPs na posição de análise.
Fonte: Autoria própria

Para avaliar a degradação de soluções orgânicas por meio de absorbância luminosa foi necessário criar um parâmetro de calibração. Para isso, foram preparadas soluções aquosas de azul de metileno com concentrações conhecidas: 40; 20; 10; 5; 2,5 e 1,25mg/l; essas soluções foram analisadas por espectrofotometria em 325<λ<800nm, no equipamento Genesys-30 da Thermo-Fisher Scientific; e os picos encontrados para absorbância foram utilizados para determinar a equação linearizada. A partir desta equação, qualquer outro valor

de absorção de luz encontrado durante o ensaio poderá ser atribuído à uma respectiva concentração de azul de metileno.

Para avaliar a descontaminação de água, o ensaio foi composto por duas fases, uma de adsorção no escuro e outra de análise de potencial fotocatalítico sob ação de luz UV. Na primeira fase, um CP de cada traço foi submerso em soluções de azul de metileno, com concentração inicial de 40mg/l e os béqueres foram dispostos na câmara fechada. Alíquotas de 3ml foram coletadas das soluções após 24h do início do ensaio para monitorar as mudanças em absorbância das soluções de azul de metileno por espectrofotometria e correlacioná-las às respectivas concentrações.

A segunda etapa consistiu em utilizar um novo CP de cada grupo e novas soluções de azul de metileno a 40mg/l foram adicionadas aos béqueres com estes novos CPs, que foram levados novamente à câmara de ensaio, mas dessa vez somente sob ação de luz UV. Assim, as concentrações das soluções foram monitoradas por espectrofotometria, como feito na etapa anterior. Nessa etapa, se houver degradação do corante, esta ação será atribuída à fenômenos fotocatalíticos associados à adsorção. Para avaliar qualitativamente a descoloração das soluções, após decorrido 24h do início de cada etapa, foram registradas fotografias das amostras.

4.2.4 Modelamento de misturas

Os pontos de análise definidos foram utilizados para selecionar o melhor planejamento experimental. Para realizar esta análise, foi utilizado o software *Minitab*.

Tabela 8 - Planejamento de experimentos otimizado pelo software Minitab

N°	**% LV**	**% EGAF**
G1	0,35	0,65
G2	0,65	0,35
G3	0,80	0,20
G4	0,20	0,80
G5	0,50	0,50

Fonte: Autoria própria

Os resultados dos ensaios de resistência a compressão foram alimentados no Minitab para prosseguir ao modelamento matemático e otimização. Nesse processo são avaliados

modelos matemáticos lineares e quadráticos a fim de verificar qual deles possui o melhor ajuste, o qual é definido a partir dos valores de R e R² mais próximos de 1, e do menor valor para erro residual (S).

Definido o melhor modelo matemático, torna-se possível observar o comportamento das propriedades em relação a quantidade de cada componente. Vale lembrar que em uma análise de misturas não existe variação linear de um único componente, pois a variação de um resulta na alteração de outro, pois a soma de todos os componentes (lama vermelha e escória de alto forno) deve ser igual a 100%. Assim, a análise das interações é feita através da comparação entre o valor-P obtido e o nível de significância (α) definido, de forma que se o valor-P > α existe uma associação significativa entre as variáveis, e se valor-P < α essa interação não é estaticamente significativa (MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2016). Ressalta-se que o valor de α normalmente é definido como 0,05 e indica um intervalo de confiança de 95%, o qual foi adotado no presente estudo.

Por último, foi feita uma análise de otimização para a resistência à compressão e para o potencial descontaminante, a fim de definir o ponto que apresentaria os melhores resultados para cada propriedade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos precursores

5.1.1 Lama vermelha

Neste trabalho, a lama vermelha foi empregado em seu estado natural e como ela se encontrava bastante úmida, foi necessário realizar o ensaio de determinação da umidade através do método da estufa. Conforme os resultados e cálculos mostrado na Tabela 9, foi encontrado um valor de umidade igual a 33,32% para a LV analisada. Isto quer dizer que para a porção de lama vermelha utilizada neste experimento 33,32% correspondem a presença de água.

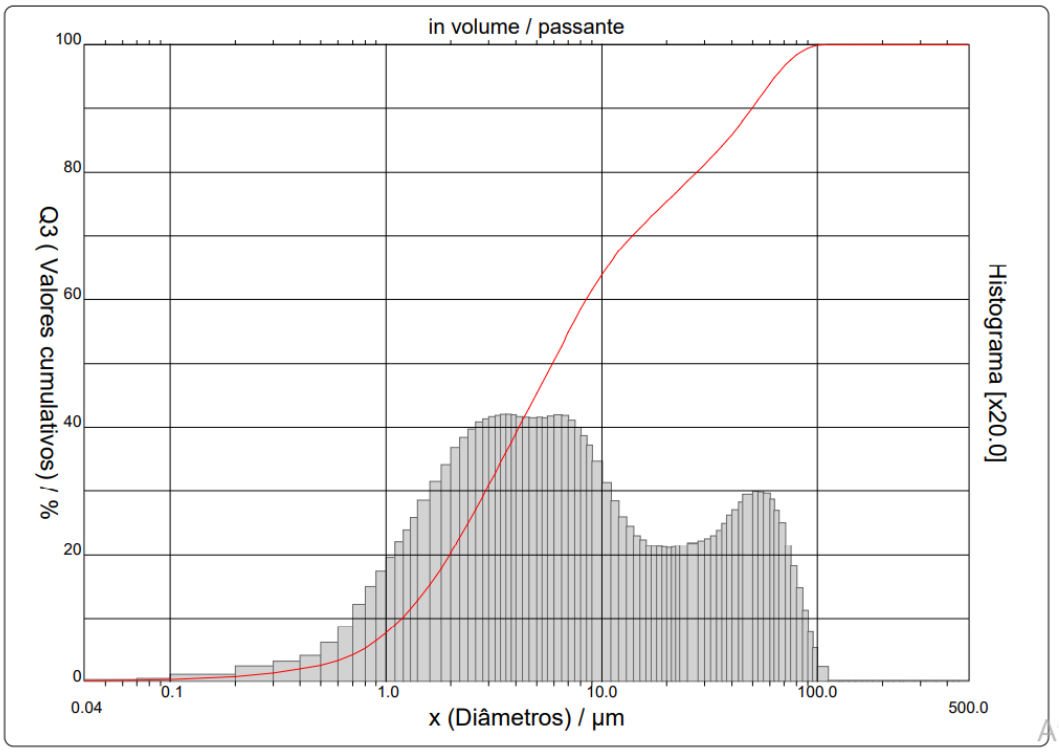
Tabela 9 – Teor de umidade da lama vermelha no estado natural

Determinação do teor de umidade		
A	Massa da cápsula (g)	10,40g
B	Cápsula + solo úmido (g)	10,40 + 30,01 = 40,41g
C	Cápsula + solo seco (g)	32,91g
D	Massa da água (g)	B – C = 40,41 – 32,91 = 7,5g
E	Massa do solo seco (g)	C – A = 32,91 – 10,40 = 22,51g
Teor de Umidade (%)		D / E = 7,5 / 22,51 = 0,33 x 100 = **33,32%**

Fonte: Autoria própria

O segundo ensaio realizado foi o de determinação da granulometria da lama vermelha.

Figura 27 - Distribuição granulométrica da lama vermelha



Fonte: Autoria própria

Neste gráfico é possível observar a curva acumulativa (curva em vermelho) que corresponde ao resultado acumulado abaixo de um dado diâmetro. Além da curva acumulativa, é possível observar um histograma que permite o conhecimento da uniformidade

das partículas. Quando este histograma possui apenas um pico é classificado como unimodal e com mais de um pico é classificado como polimodal (2 picos: bimodal, 3 picos: trimodal, etc).

Cada pico, neste caso, corresponde a uma população de tamanhos de partículas diferentes. Um pico localizado mais à esquerda do gráfico equivale a uma população de partículas de tamanhos menores e, quando localizado mais à direita do gráfico equivale a uma população de partículas de tamanhos maiores, de acordo com a faixa de diâmetro onde se encontra o pico. O histograma contido na Figura 27, mostra uma distribuição tri-modal do tamanho de partículas em torno de 3,6μm; 6,4μm e 54μm.

Alguns valores característicos da curva de distribuição granulométrica acumulada estão definidos a seguir:

- d10 = 1,18μm, ou seja, 10% da amostra possui tamanho de partículas abaixo de 1,18μm;
- d50 = 5,90μm, ou seja, 50% da amostra possui tamanho de partículas abaixo de 5,90μm;
- d90 = 49,70μm, ou seja, 90% da amostra possui tamanho de partículas abaixo de 49,70μm;
- Diâmetro médio das partículas = 15,60μm.

Sabe-se que na escala de Atterberg, a argila corresponde a partículas de diâmetro inferior à 2μm; o silte 2- 20μm; a areia fina de 20-200μm; e a areia representa frações maiores que 200μm. A fração argila é aquela que confere plasticidade em mistura com água, promovendo a consistência plástica que possibilita conformar as peças (Babisk, 2015). A lama apresenta plasticidade porque contém argilominerais caracterizados no intervalo de tamanho de partícula da fração argila. A lama vermelha ensaiada apresenta majoritariamente granulometria equivalente à fração silte, que equivale a uma areia extremamente fina.

A composição química da lama vermelha determinada por FRX está representada na Tabela 10. Essa análise sozinha expõe pouco sobre a mineralogia do material, por isso os resultados foram correlacionados à Figuras 28, em que é apresentada a identificação dos picos cristalinos no difratograma da análise de DRX e o teor de cada elemento, respectivamente.

Tabela 10 - Composição química da LV

Composição química da LV (%)												
Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl	K_2O	CaO	TiO_2	V_2O_5	MnO	Fe_2O_3	Rb_2O	SrO
21,90	35,00	0,21	0,27	0,09	0,49	1,22	2,67	0,07	0,08	26,26	0,01	0,01

Composição química da LV (%) - Continuação						
ZrO_2	Eu_2O_3	NiO	Ga_2O_3	PbO	Na_2O	Cr_2O_3
0,08	0,05	0,01	0,01	0,01	11,51	0,05

Fonte: Autoria própria

Os elementos químicos com maior peso na composição da lama vermelha analisada são:

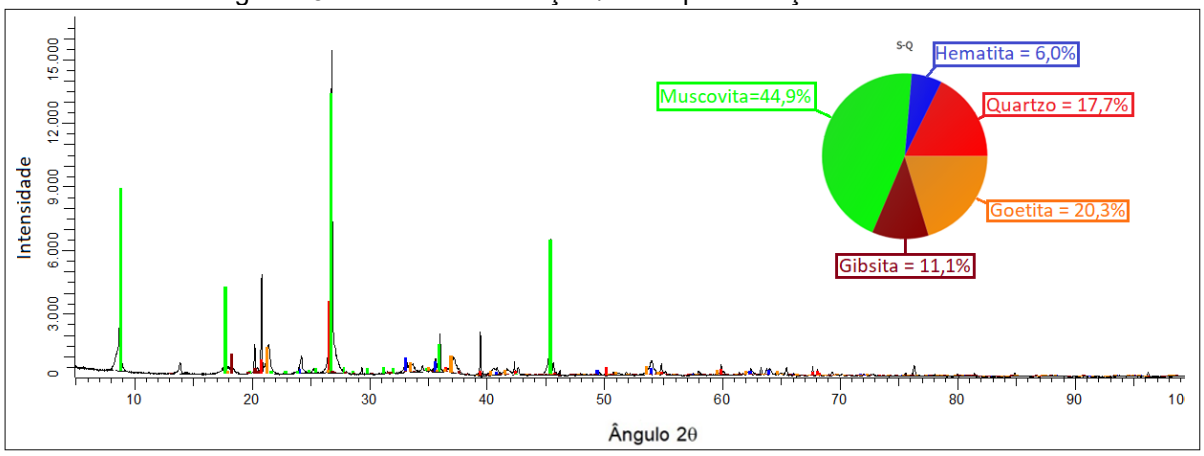
- Alumínio - É um elemento que compõe uma extensa gama de minerais aluminossilicáticos, dentre os quais podem ser citados como exemplos: as micas (muscovita - $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$) e hidróxidos (gibsita - $Al(OH)_3$).

- Silício - É o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, ocorrendo em grande variedade de minerais, principalmente os silicatos. Alguns exemplos da vasta gama de minerais contendo esse elemento são: quartzo - SiO_2 - e suas variedades (quartzo rosa, ametista, citrino, prásio, etc) e muscovita - $KAl_2(AlSi_3O_{10}(OH)_2)$.

- Ferro - Dentre os principais minerais constituídos de ferro, podem ser citados: os óxidos (hematita - Fe_2O_3 e goetita - FeO(OH).

- Sódio - Os principais minerais-fontes de sódio na crosta terrestre são: a halita - NaCl, os plagioclásios (albita - $NaAlSi_3O_8$), os feldspatóides (nefelina - $(Na,K)AlSiO_4$; sodalita - $Na_8Al_6Si_6O_{24}Cl_2$), os anfibólios (glaucofana-riebeckita - $Na_2[(Mg,Fe^{2+})_3(Al, Fe^{3+})_2]Si_8O_{22}(OH)_2$) e os piroxênios (jadeíta - $Na(Al, Fe^{3+})Si_2O_6$).

Figura 28 – DRX – Identificação / Semiquantificação da Lama Vermelha



Fonte: Autoria própria

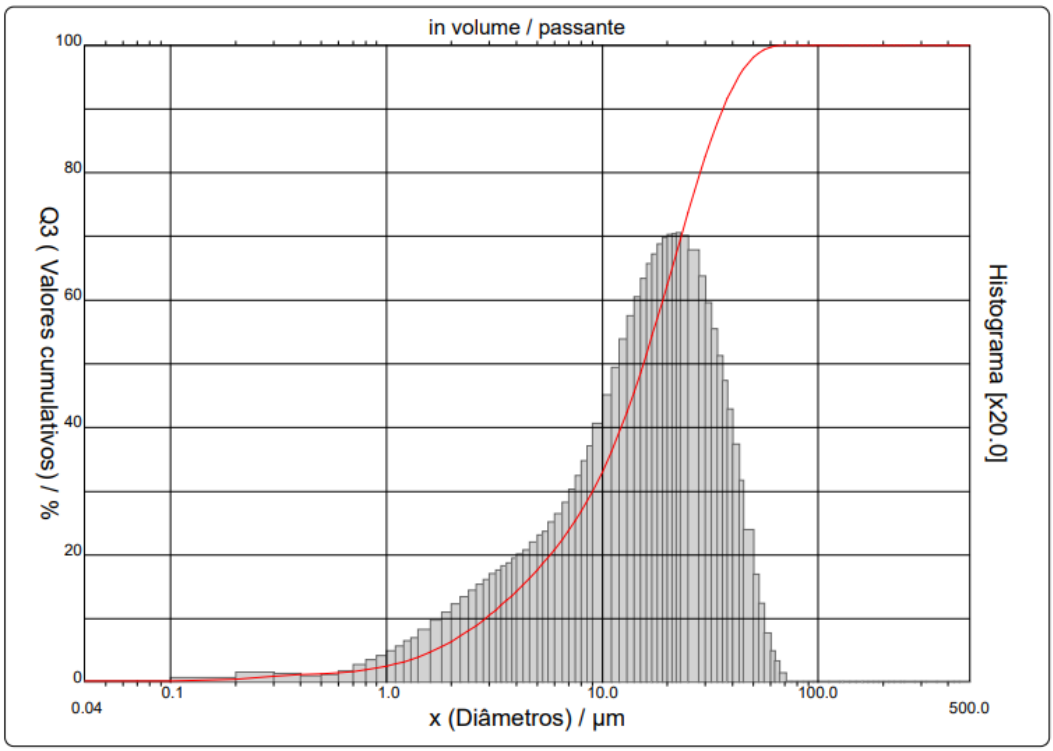
A partir desta avaliação semiquantitativa, percebe-se que a lama vermelha exibe uma composição mineralógica muito complexa, sendo os principais minerais identificados: 17,7% de Quartzo (SiO_2), 6,0% de Hematita (Fe_2O_3), 44,9% de Muscovita 2 M1 ($KAl_2(Si, Al)4O10(OH)_2$), 11,1% de Gibsita ($Al(OH)_3$), 20,3% Goetita - (FeO(OH)).

Quando comparados os resultados da composição por difração de raios-X com os resultados obtidos nos ensaios de espectometria de fluorescência de raios-X percebe-se que o óxido de ferro está presente na forma de hematita e goetita. Da mesma forma, o Al_2O_3 se apresenta como gibsita e goetita; o SiO_2 como quartzo e muscovita. Como foi adotada uma análise semiquantitativa de fases, o Na_2O não foi detectado nesta análise. Porém, o Na_2O compõe a lama vermelha na forma de sodalita, resultante da solução cáustica de hidróxido de sódio utilizada durante o processo Bayer. A lama vermelha mostra vários picos, mas nenhum halo amorfo observável, sugerindo que as fases amorfas não estão presentes em grande quantidade. Assim, a lama vermelha em seu estado natural, foi considerada pouco reativa para a geopolimerização.

5.1.2 Escória de alto forno

Conforme abordado anteriormente, a escória de alto forno da forma que foi fornecida pela Supermix já se encontrava seca e moída. O resultado da análise granulométrica deste componente está representado na Figura 29.

Figura 29 - Distribuição granulométrica da escória de alto forno



Fonte: Autoria própria

Neste gráfico, é possível observar a curva de distribuição granulométrica acumulada e o histograma. Alguns valores característicos da curva de distribuição estão definidos a seguir:

- d10 = 2,86µm, ou seja, 10% da amostra possui tamanho de partículas abaixo de 2,86µm;
- d50 = 15,50µm, ou seja, 50% da amostra possui tamanho de partículas abaixo de 15,50µm;
- d90 = 36,19µm, ou seja, 90% da amostra possui tamanho de partículas abaixo de 36,19µm;
- Diâmetro médio das partículas = 17,82µm.

Na escala de Atterberg, a argila corresponde a partículas de diâmetro inferior à 2µm; o silte 2- 20µm; a areia fina de 20-200µm; e a areia representa frações maiores que 200µm. A escória ensaiada apresenta majoritariamente granulometria equivalente à fração silte, que equivale a uma areia extremamente fina. O histograma contido na Figura 29 possui apenas um pico, portanto mostra uma distribuição unimodal do tamanho de partículas.

A composição química da escória de alto forno determinada por FRX está representada na Tabela 11. De acordo com a classificação apresentada no item 3.1.2 esta escória é classificada como básica, pois sua relação CaO/SiO_2 é igual a 2,35 (>1).

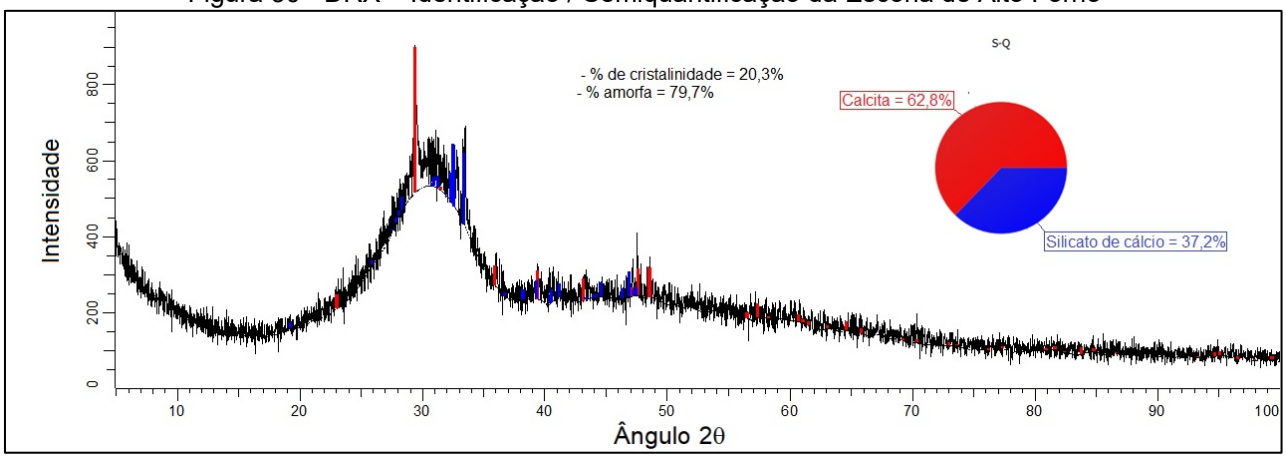
Tabela 11 - Composição química da escória de alto forno

Composição química da escória de alto forno (%)										
CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	SO_3	MnO	K_2O	Fe_2O_3	TiO_2	SrO	BaO
60,56	25,73	6,88	2,25	1,70	0,65	0,59	0,54	0,39	0,37	0,34

Fonte: Autoria própria

A escória pode ser considerada como um material predominantemente amorfo (79,7%), como pode ser observado na Figura 30. O difratograma deste material não apresenta picos característicos e dessa forma há praticamente uma ausência de um arranjo ordenado e periódico de átomos.

Figura 30 - DRX – Identificação / Semiquantificação da Escória de Alto Forno



Fonte: Autoria própria

5.2 Álcali-ativação e ensaios

5.2.1 Observação na moldagem

Foram feitas anotações acerca da consistência das pastas durante a moldagem dos nove CPs de cada traço. Foi verificada a facilidade em desmoldar os CPs e a porosidade que

podia ser observada sem auxílio de instrumentos (Figura 31). Apesar desta análise das pastas ser apenas qualitativa, é possível notar uma correlação entre a baixa fluidez nos moldes e o aparecimento de porosidade superficial nos CPs. Esse tipo de comportamento é esperado, pois existe uma menor chance de extinguir os poros na estrutura do CP se a pasta não fluir corretamente durante a moldagem. É possível observar que os traços com elevadas frações de lama vermelha úmida correspondem àqueles com maior dificuldade de moldagem. Acredita-se que o não endurecimento dos traços com altas quantidades de LV esteja correlacionado a menor velocidade e/ou intensidade de reação.

Figura 31 - Porosidade observada nos CPs



Fonte: Autoria própria

5.2.2 Resistência à compressão

Na Tabela 12 são mostrados os valores obtidos no ensaio de resistência à compressão aos 28 dias. Como esperado, nota-se que existem evidências de correlação entre o aumento da proporção de escória de alto forno e a maior resistência à compressão observada para os MAAs. Foi observado que o traço composto por 80% de lama vermelha e 20% de escória de alto forno (0,80; 0,20), apresentou valores de resistência à compressão baixos quando comparado com os resultados obtidos para os outros traços; isso indica que não ocorreu reação de álcali-ativação em níveis significativos para este traço.

Tabela 12 - Valores obtidos no ensaio de resistência à compressão

	Proporção de Lama Vermelha (LV) x Escória de Alto forno (EGAF)				
Mistura	(0,35; 0,65)	(0,65; 0,35)	(0,80; 0,20)	(0,20; 0,80)	(0,50; 0,50)
CP 1	16,23	6,91	1,55	23,14	11,10
CP 2	12,62	5,55	1,61	27,43	8,65
CP 3	15,85	7,29	1,19	25,43	8,81
CP 4	16,17	4,52	2,45	19,43	12,97
CP 5	20,94	6,65	2,19	24,56	12,36
$\bar{x}$	16,36	6,18	1,80	24,00	10,78
σ	2,66	1,01	0,46	2,67	1,78

*Valores de resistência à compressão expressos em MPa, média ($\bar{x}$) e desvio padrão (σ)
Fonte: Autoria própria

Na Tabela 13 são apresentados os valores de R^2 e erro associados aos modelamentos possíveis para o DOE executado; observa-se que o modelamento quadrático foi o mais adequado ao cenário, por apresentar maior R^2 e menor erro padrão (S).

Tabela 13 - Determinação do melhor método de modelamento

Modelamento	**R^2**	**$R^2_{ajustado}$**	**Erro padrão (S)**
Linear	92,85%	92,53%	2,23376
Quadrático	94,09%	93,56%	2,07504

Fonte: Autoria própria

Na Tabela 14, são fornecidos os coeficientes de regressão. Os termos “LV” e “EGAF” são chamados de termos lineares e o termo “LV*EGAF” é chamado termo de interação. Os termos “LV” e “EGAF” não exibem valor-P na tabela pelo fato de existir uma relação de dependência entre os componentes, ou seja, à medida que a proporção de um aumentava, o outro diminuía e vice-versa.

Este valor-P, representa a probabilidade que mede a evidência contra a hipótese nula, ou seja, quanto menor for o valor-P, maior será a evidência que se tem para rejeitar a hipótese nula. Por sua vez, a hipótese nula é uma declaração que já de saída pressupõe que um determinado termo/componente (e/ou interação deste) não possui efeito significativo sobre a propriedade sob investigação, neste caso, a resistência mecânica. Assim, com base neste valor-P, é possível determinar se temos evidências suficientes ou não para rejeitar a hipótese nula. Se o valor-P for menor ou igual que o nível de significância (denotado como α), tem-se

evidência suficiente para rejeitar a hipótese nula. Neste caso, adotou-se um nível de significância (α) de 0,05 ou 5%. Sendo assim, é possível concluir que o termo de interação "LV*EGAF" é estatisticamente significativo a um nível de significância de 0,05.

Outra informação importante que é possível observar na Tabela 14, diz respeito ao valor do coeficiente de cada termo. É possível notar que o termo linear "EGAF" possui o maior coeficiente do modelo (34,89). Isso indica que no experimento, misturas compostas por uma maior porcentagem de EGAF irão apresentar maiores resistências mecânicas, bem como demonstra que é o componente que mais influencia, e positivamente, na resposta. Verifica-se também que o sinal do coeficiente do termo linear "LV" é negativo, e assim, pode-se concluir que o aumento da proporção deste na mistura, levará a valores menores de resistência mecânica. No entanto, o valor deste coeficiente, é bem menor do que aquele do "EGAF", o que nos indica que efeito negativo de "LV" sobre a resposta é bem menos significativo. Neste mesmo sentido, pode-se observar que a interação "LV*EGAF" também possui sinal negativo, indicando que temos um efeito antagônico entre os componentes LV e a EGAF ou seja, não se tem uma melhora na resistência do material quando um componente está na presença de outro na mistura. Desta forma, ao invés de a mistura entre os componentes aumentar a resistência mecânica, há na verdade uma interação que diminui a resistência mecânica em relação aos componentes puros quando se analisa apenas a relação linear entre eles.

Tabela 14 - Coeficientes de regressão estimados para a Res. Comp

Termo	Coef	EP deCoef	Valor-T	Valor-P	VIF
LV	-1,49	2,50	*	*	10,68
EGAF	34,89	2,50	*	*	10,68
LV*EGAF	-23,8	11,0	-2,16	0,042	30,65

Fonte: Autoria própria

Na Tabela 15 temos a análise de variância. É possível verificar que a regressão é significativa (pois valor-P<5%), também é significativa em termos lineares e quadráticos. Já a falta de ajuste não é significativa (valor-P > 5%) o que demonstra outra vez que o modelo ajustado representa de forma bem aproximada o comportamento real da resistência mecânica em função da composição da mistura.

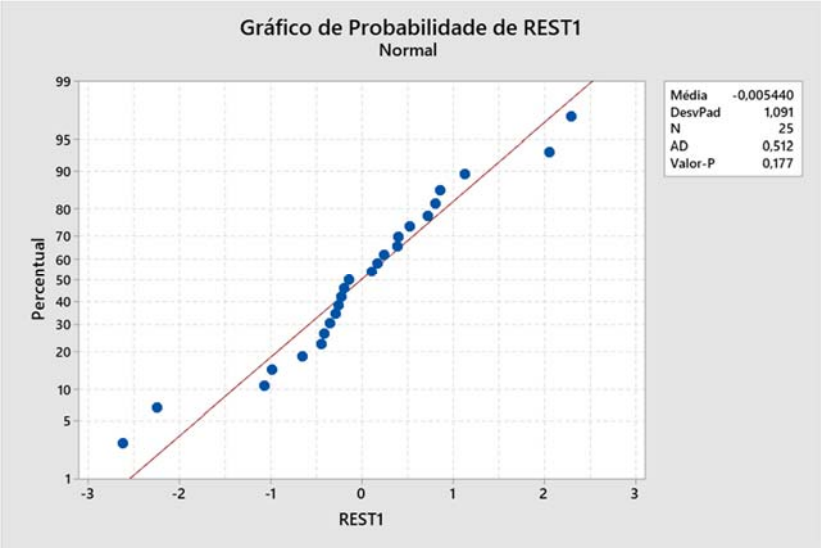
Tabela 15 - Análise de variância para Resistência (proporções de componente)

Fonte	GL	SQ Seq	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Regressão	2	1509,41	1509,41	754,71	175,28	0,000
Linear	1	1489,38	1489,38	1489,38	345,90	0,000
Quadrático	1	20,04	20,04	20,04	4,65	0,042
LV*EGAF	1	20,04	20,04	20,04	4,65	0,042
Erro de Resíduos	22	94,73	94,73	4,31		
Falta de ajuste	2	1,71	1,71	0,85	0,18	0,834
Erro puro	20	93,02	93,02	4,65		
Total	24	1604,14				

Fonte: Autoria própria

Tomando como princípio a estatística de Anderson-Darling e o gráfico de probabilidade normal apresentado na Figura 32, é possível observar que os pontos caem próximos a linha ajustada que está localizada entre os limites de confiança. Como o valor de P é maior do que 0,05, é possível assumir que os dados seguem a distribuição normal.

Figura 32 - Probabilidade normal dos resíduos do modelamento

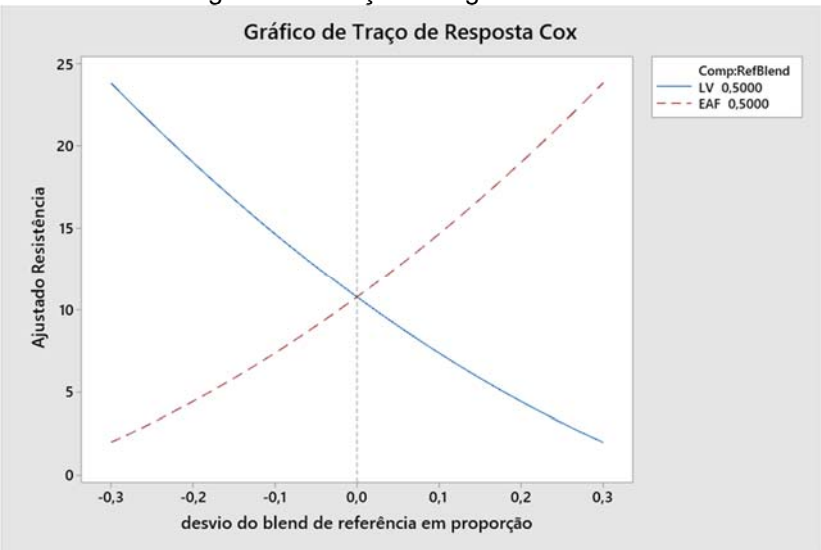


Fonte: Autoria própria

Já neste traçado do gráfico de Cox (Figura 33) é possível observar que, quando se caminha a partir do ponto de referência (0,0 no eixo X) para o lado direito, aumentando a quantidade de EGAF e diminuindo a quantidade de LV, é observado um aumento no valor da

resistência. Quando se caminha para o lado esquerdo a partir do meu ponto de referência, é verificado um aumento na quantidade de LV e uma diminuição na quantidade de EGAF, diminuindo assim a resistência.

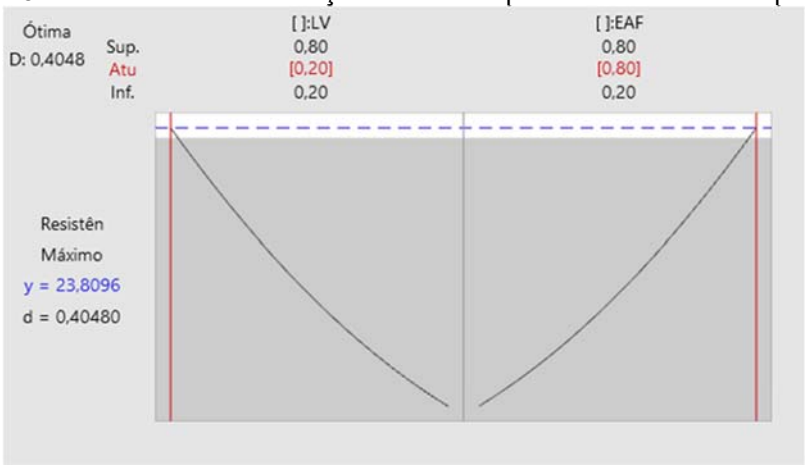
Figura 33 - Traçado do gráfico de Cox



Fonte: Autoria própria

O gráfico representado pela Figura 34 mostra que para obter uma maior resistência a compressão na produção de materiais álcali ativados, modelos resultados preveem/indicam o emprego de 20% lama vermelha e 80% de escória de alto forno o que resultaria numa resistência mecânica média igual a 23,8.

Figura 34 - Resultado de otimização da mistura para resistência à compressão



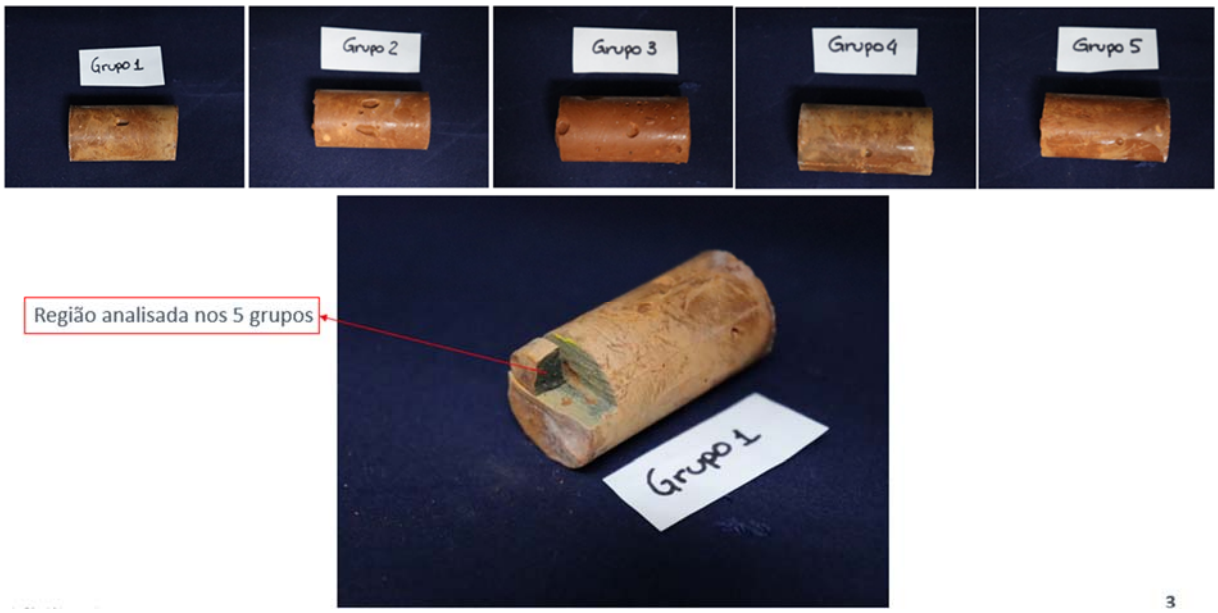
Fonte: Autoria própria

É possível observar que os MAAs com menores relações molares SiO_2/Al_2O_3 - Grupo G2 e G3 (conforme Tabela 1) - apresentaram menores valores para a resistência mecânica. Do ponto de vista do ramo da construção civil e da substituição do cimento, estes MAAs devem ser limitados a aplicações sem funções estruturais, as quais aceitam cimentos com resistências abaixo de 20MPa aos 28 dias. De um modo geral, o MAA com maior relação molar – Grupo G4 (conforme Tabela 1), composto por 80% de escória de alto forno e 20% de lama vermelha, apresentou um bom valor de resistência a compressão ($\overline{x} \approx 24$MPa) que o torna uma alternativa para suprir determinadas demandas na área cimentícia.

5.2.3 Microestrutura dos materiais-álcali-ativados

Para verificar as transformações morfológicas ocorridas durante o processo de álcali-ativação, foram obtidas aos 28 dias, as micrografias dos materiais por microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 35 é mostrada a região que foi analisada em cada amostra de cada grupo:

Figura 35 - Região analisada em cada grupo



Fonte: Autoria própria

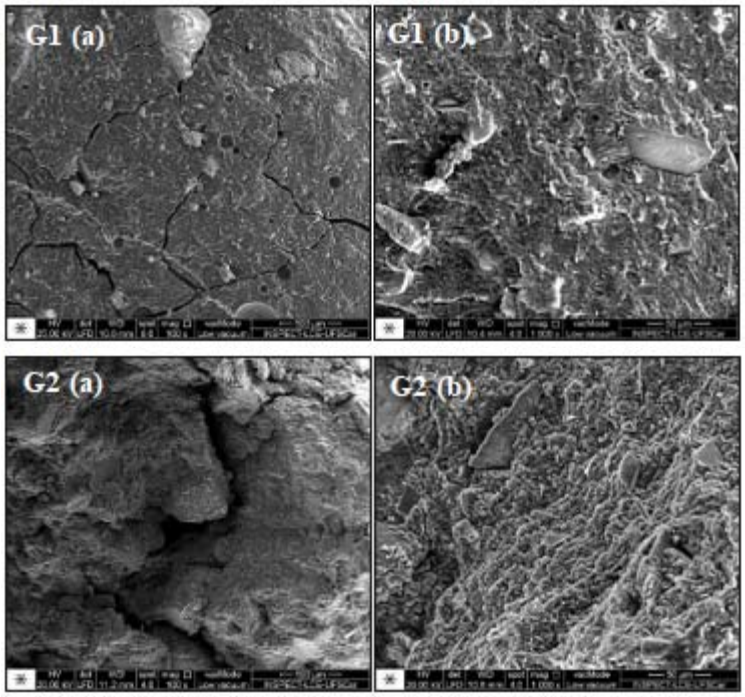
Na Figura 36 são mostradas as micrografias dos MAAs para os grupos G1, G2, G3, G4 e G5 com ampliação de 100x e 1000x. É possível através destas micrografias, observar as

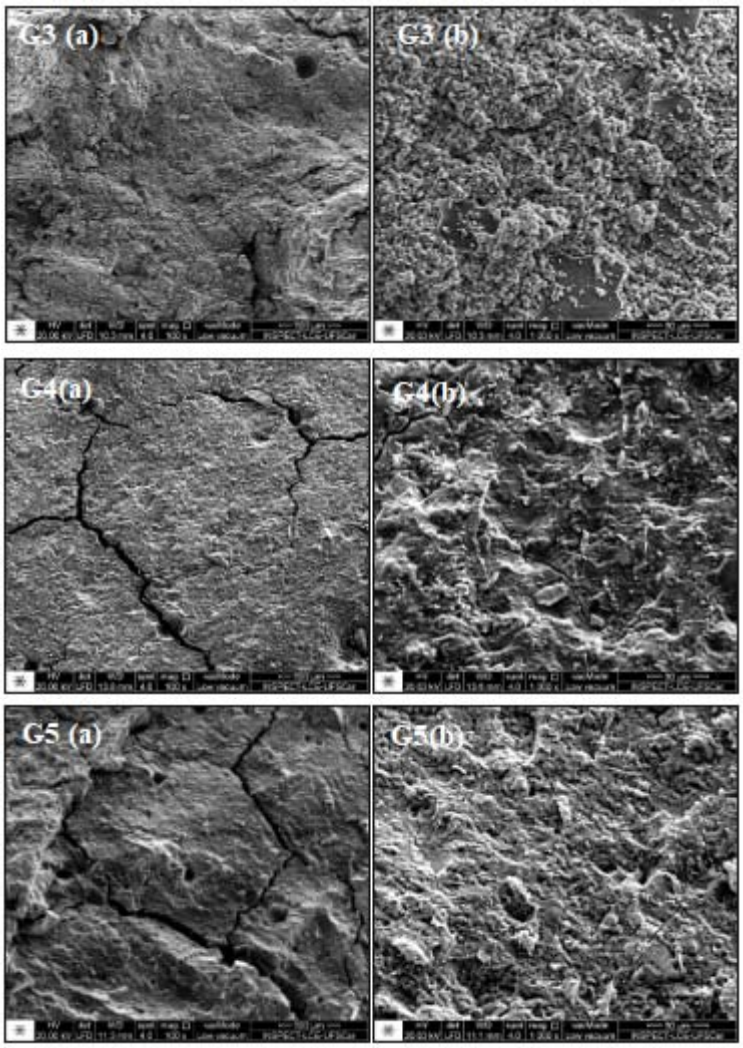
diferenças microestruturais entre as diferentes matrizes dos diferentes grupos. Nas micrografias efetuadas para os grupos compostos por uma fração maior de lama vermelha, G2 e G3, há presença de inúmeras partículas densas e esféricas que podem estar relacionadas com a presença de silicato/aluminato de sódio em suas fases hidratadas. Os grupos compostos por uma fração maior de escória de alto forno, não apresentaram um padrão morfológico, sendo possível observar partículas com diferentes formatos.

Em todos os grupos foram identificadas a presença de rachaduras internas, sendo que em alguns grupos, por exemplo o G2, estas rachaduras apresentaram uma abertura mais acentuada. Além disto, foram identificadas presença de partículas não reagidas o que pode levar a formação de defeitos microestruturais e perda de força (H. Liu et al., 2021). Imagens produzidas com maior ampliação (no lado direito) é possível observar matrizes menos densas, representadas pelos grupos G2 e G3. Este fato pode estar relacionado com a dificuldade em se trabalhar e moldar os CPs que possuem uma quantidade maior de LV, resultando em menores valores para a resistência à compressão.

Os grupos G1 e G4, apresentaram características morfológicas que contribuíram para uma melhor resistência a compressão, como uma superfície mais refinada, uma matriz com boa adesão entre os grãos e uma maior proporção de EGAF em sua composição. Já o grupo G5 apresentou uma matriz densa com micropartículas esféricas em sua superfície, o que pode estar relacionado com a coexistência dos dois tipos de géis C-A-S-H e N-A-S-H.

Figura 36 - Comparativo Morfológico – Grupos G1, G2, G3, G4, G5





Fonte: Autoria própria

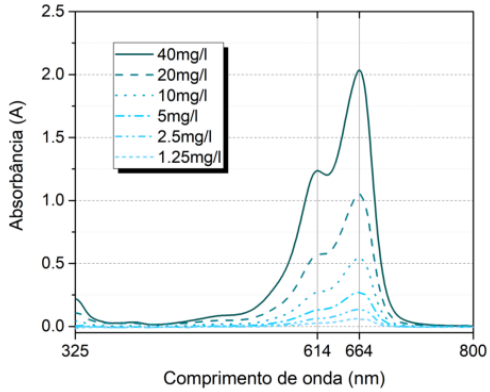
5.2.4 Potencial descontaminante

Primeiramente, deve ser ressaltado que o espectrofotômetro utilizado neste ensaio já se encontrava calibrado e com a equação linearizada definida. Abaixo serão mostradas as informações utilizadas para esta calibração e definição da equação.

Na Figura 37 são mostradas as curvas, obtidas por espectrofotometria UV-Vis, das soluções de azul de metileno (AM) preparadas em concentrações conhecidas; nota a existência de duplo pico nos comprimentos de onda 664 e 614nm, referentes aos monômeros e dímeros do AM, respectivamente. Estes termos “monômeros” e “dímeros” referem-se ao estado de agregação das moléculas e que como pode ser visto, este estado afeta a qualidade dos espectros de absorção. É importante salientar que a linha de base (A=0) é referente à água destilada, a qual foi empregada como solvente na preparação das soluções. Não é esperada a formação de fases intermediárias durante a dissolução das soluções de AM em

água destilada, por isso é possível observar a perseverança da posição dos picos de 664 e 614nm.

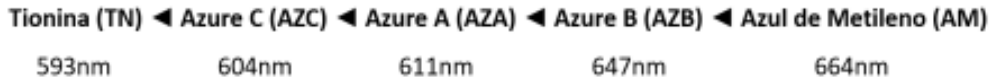
Figura 37 - Espectrofotometrias das soluções padrões de azul de metileno



Fonte: SILVA, 2019

Em ensaios de fotocatálise de AM, diversos autores – para efeitos de simplificação – destacam somente o pico de absorbância em λ = 664nm. Entretanto, alguns estudos evidenciaram que a taxa de degradação de monômeros e dímeros durante a fotocatálise não é sempre idêntica, o que pode provocar um deslocamento do pico em 664nm para valores de λ mais curtos, processo conhecido como efeito hipsocrômico (CASTILLO et al., 2010; ZUO et al., 2014). Outra dificuldade desta análise é que, dependendo do material que promove a descontaminação, podem surgir fases intermediárias durante a degradação (ou desmetilação) do AM por fotocatálise; estas são apresentadas na Figura 38.

Figura 38 - Fases formadas durante a degradação do azul de metileno



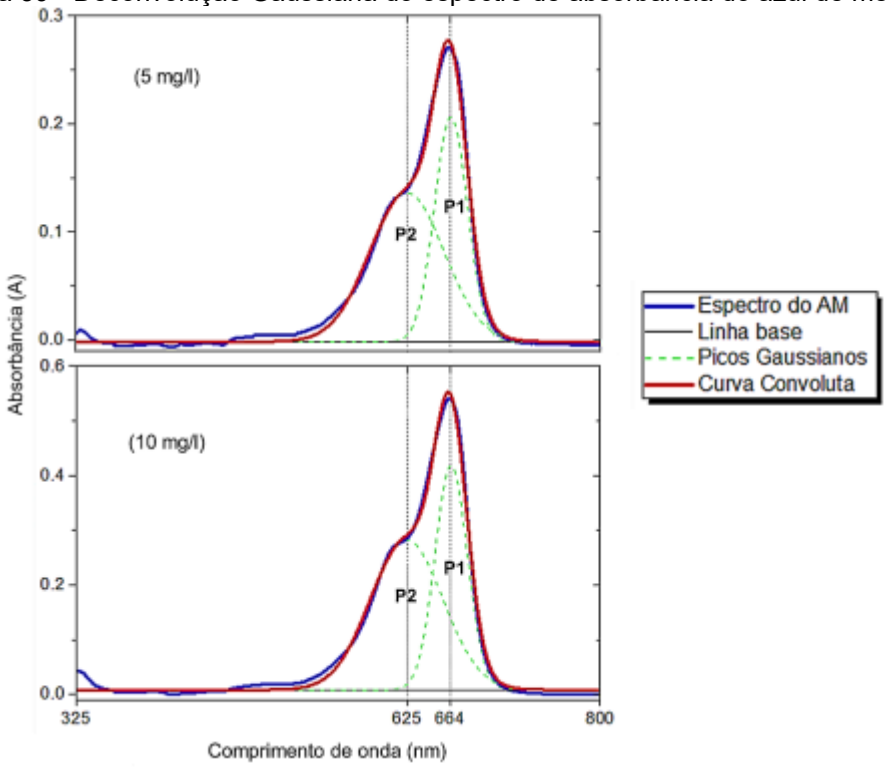
Fonte: SILVA, 2019

Para quantificar a degradação de AM sem que o surgimento de fases intermediárias mascarem o resultado, Marbán, Vu e Valdés-Solís (2011) propuseram uma deconvolução Gaussiana do espectro de absorbância, na qual os valores de λ referentes às fases intermediárias são anotados como picos junto àqueles referentes ao AM; a partir destes picos é possível criar uma curva convoluta quase idêntica à original. À medida que a solução

degrada, a existência dos demais picos dentro do espectro permite calcular a concentração de cada fase, através da determinação da absorbância de cada pico.

A Figura 39 mostra um exemplo dessa deconvolução gaussiana nas soluções padrões de 10mg/l e 5mg/l, para evidenciar o quão próximas do espectro real as curvas convolutas ficaram. Nessa imagem, P1 e P2 representam os picos de monômeros e dímeros de AM respectivamente.

Figura 39 - Deconvolução Gaussiana do espectro de absorbância do azul de metileno



Fonte: SILVA, 2019

Em sequência, na Tabela 16 são mostrados os parâmetros obtidos a partir da deconvolução; como pode ser visto, a posição dos picos praticamente não sofre alteração, enquanto o desvio padrão (σ) e a altura dos picos (h) sofrem pequenas alterações. A maior discrepância de parâmetros é observada na concentração de 1,25mg/l; entretanto, o valor de σ foi baixo e os valores de λ e h foram considerados próximos o suficiente aos demais. Nota-se a baixa variação na relação entre h1 e h2 nas diferentes concentrações de solução, o que sugere que ocorre apenas dissolução.

Tabela 16 - Parâmetros da deconvolução Gaussiana das soluções padrões de azul de metileno

Parâmetros	**Concentração do azul de metileno (mg/l)**					
	40	20	10	5	2,5	1,25
λ1 (nm)	664	664	664	664	664	664
λ2 (nm)	614	614	615	615	615	617
σ1 (nm)	0,138	0,132	0,117	0,109	0,126	0,235
σ2 (nm)	0,844	0,971	0,952	0,908	1,077	1,540
h1 (A1)	1,491	0,786	0,410	0,208	0,106	0,048
h2 (A2)	1,183	0,552	0,274	0,138	0,069	0,034

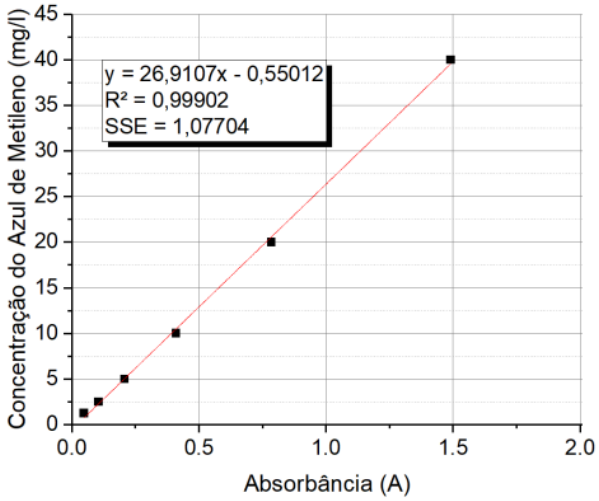
λ = Comprimento de onda do pico Gaussiano
σ = Desvio padrão
h = Altura do pico (Absorbância)

Fonte: SILVA, 2019

A partir da dos valores de h1, foi traçado o gráfico de linearização mostrado na Figura 40; também foi determinada a equação linearizada (13), em que C é a concentração (mol/l) e A é a absorbância determinada durante o ensaio.

$$C = 26{,}9107A - 0{,}55012$$

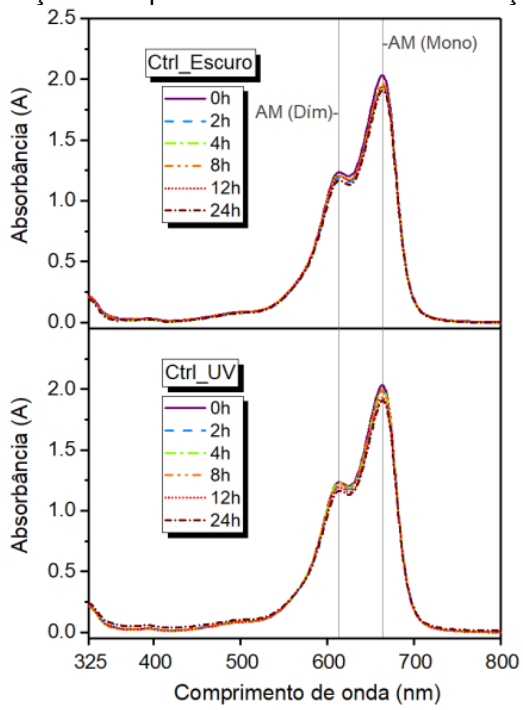
Figura 40 - Relação absorbância x concentração do azul de metileno



Fonte: SILVA, 2019

Na Figura 41 é mostrada a evolução do espectro de absorbância da solução de controle. Observa-se que a degradação natural do corante AM em água – tanto no escuro, quanto sob ação de luz UV – é muito pequena. Como enunciado por (KHODAIE et al., 2013), isso demonstra a dificuldade em remover esses contaminantes da água, uma vez que esse corante foi projetado para resistir luz solar, água, sabão e agentes oxidantes.

Figura 41 - Evolução do espectro de absorbância da solução de controle



Fonte: SILVA,2019

A fim de agilizar a execução dos testes e elaboração dos espectros, os CPs analisados foram nomeados de G1 a G5 conforme a Tabela 17.

Tabela 17 - Códigos atribuídos aos CPs no ensaio de fotocatálise

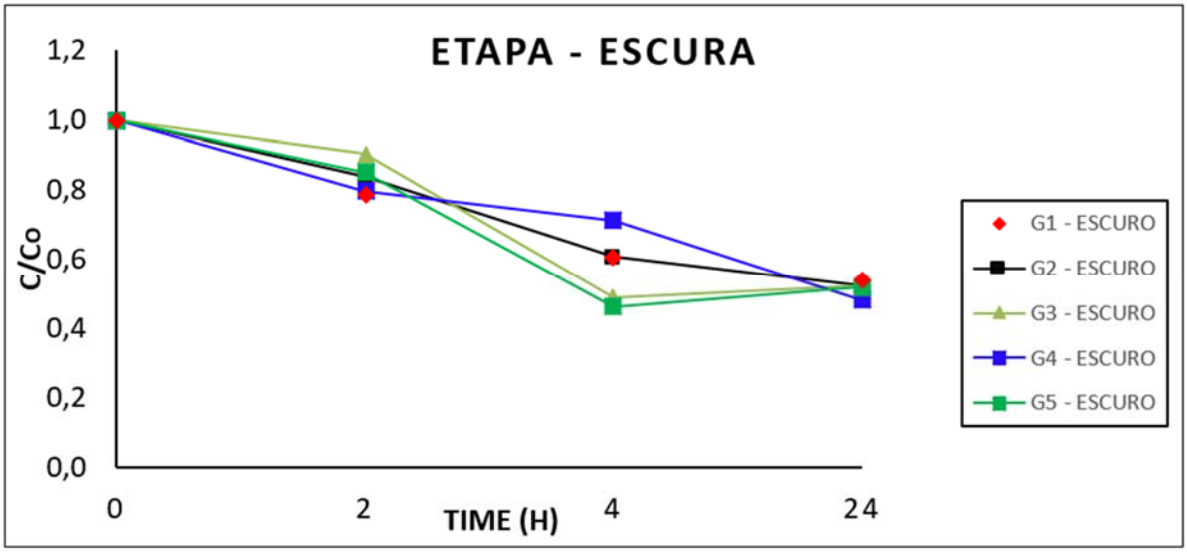
Código Béquer	**G1**	**G2**	**G3**	**G4**	**G5**
Pastas	35/65	65/35	80/20	20/80	50/50

Fonte: Autoria própria

Uma vez que todos os traços apresentam formação de fases intermediárias durante as duas etapas do ensaio (escuro e UV), a quantificação das fases intermediárias em cada etapa demandaria a deconvolução de dez curvas (cinco para cada fase); um total de 50 deconvoluções. Apesar de relativamente simples, o processo de deconvolução gaussiana demanda muito tempo. Por isso, os autores Marbán, Vu e Valdés-Solís (2011) sugerem que a degradação também seja discutida através da análise visual dos espectros; pois, à medida que a desmetilação ocorre, as soluções ficam com tons de azul mais escuros, podendo atingir tons de roxo se a formação de tionina for considerável. Além disso, para sistemas eficientes, a degradação pode ocorrer até que as soluções fiquem transparentes, o que indica que os corantes orgânicos foram completamente degradados em CO_2 + água (RAUF et al., 2010; YOGI et al., 2008; ZHANG et al., 2001).

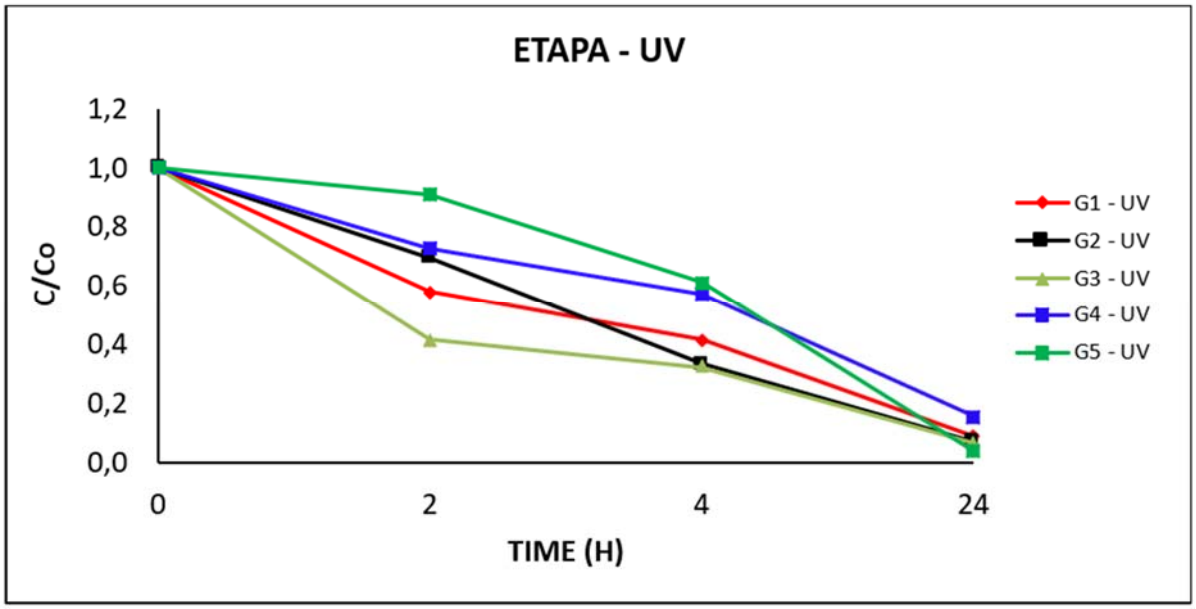
Neste trabalho, a avaliação da atividade fotocatalítica foi feita através da correlação dos dados obtidos através das curvas de degradação do corante azul de metileno (Figuras 42 e 43) com as fotografias registradas das amostras (Figura 44).

Figura 42 - Curvas de degradação do corante azul de metileno sem ação da luz UV



Fonte: Autoria própria

Figura 43 - Curvas de degradação do corante azul de metileno sob ação da luz UV



Fonte: Autoria própria

A primeira fase do ensaio consistiu em avaliar a degradação do corante azul de metileno sem a ação da luz UV. Observa-se na Figura 42 que houve uma degradação parcial da solução dentro do período de 24 horas para todos os grupos avaliados (G1=46,4%, G2=47,6%, G3=47,9%, G4=51,9% e G5=48,2%). Este fato pode estar associado a processos de adsorção.

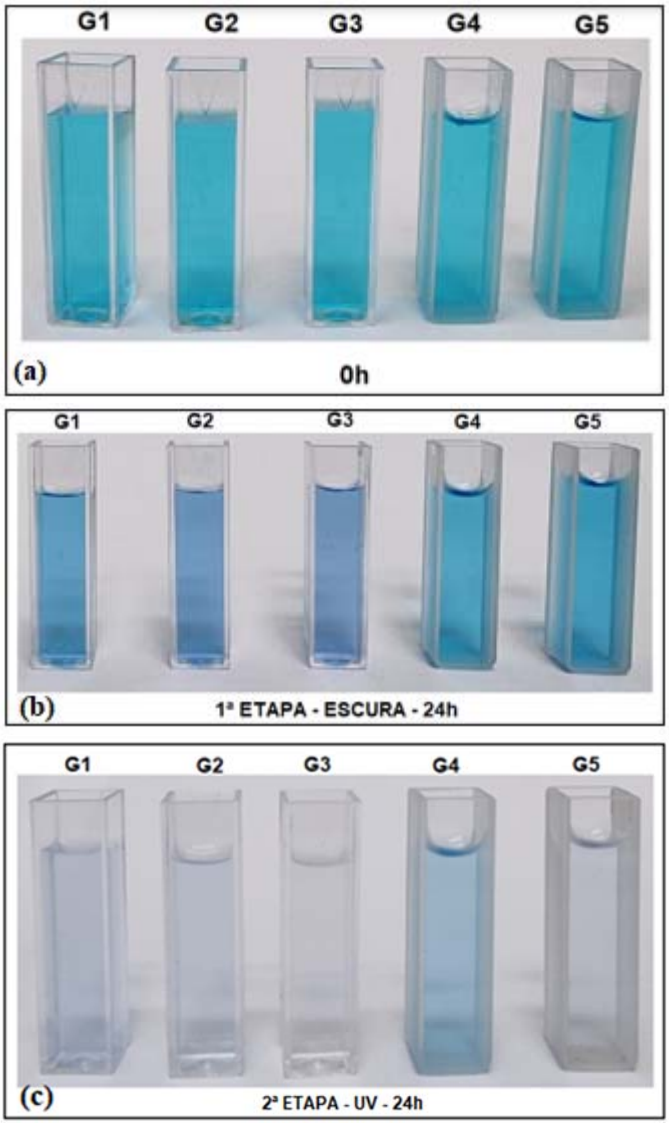
A segunda fase do ensaio consistiu em analisar o potencial fotocatalítico dos materiais álcali ativados sob a ação da luz UV. Com relação as concentrações encontradas na Figura 43, para o período final de 24 horas, obteve-se bons percentuais de degradação do corante G1=91,2%, G2=93,2%, G3=93,7%, G4=84,6% e G5=96,5%. A partir destes resultados, observa-se que a degradação do corante foi intensificada no sistema que estava sob ação da luz UV. No final desta etapa, algumas soluções foram praticamente limpas dos contaminantes orgânicos.

Outro parâmetro para avaliar a descontaminação de um efluente líquido que contém corante é a avaliação da cor da solução. Ainda que essencialmente qualitativa, esse tipo de análise torna evidente a discussão dos mecanismos e taxas de degradação observados (HAJJAJI et al., 2013).

Na Figura 44 (a) são mostradas as soluções no tempo 0h (antes do ensaio) para servir como parâmetro para análise da coloração das soluções nas próximas etapas. Na Figura 44 (b) são apresentadas as soluções na primeira etapa (escura) do ensaio no tempo 24h. É

possível observar uma pequena variação na tonalidade do grupo G3 devido ao aumento da concentração de TN (tionina). Na Figura 44 (c) são apresentadas as soluções utilizadas na segunda etapa (sob ação da luz UV). Apesar de todas as soluções terem sofrido intensa descoloração após 24h no UV e terem surgidos outros picos no espectro, defende-se que G2, G3 e G5 são os melhores MAAs para serem empregados em processos de descontaminação de água.

Figura 44 - (a) Soluções de azul de metileno antes do ensaio (b) Soluções de azul de metileno após etapa escura (c) Soluções de azul de metileno após etapa UV



Fonte: Autoria própria

Vale ressaltar que os três melhores MAAs para descontaminação possuem uma proporção de lama vermelha maior em sua composição (amostras dos grupos G2, G3 e G5)

e o MAA com o pior resultado foi aquele com menor quantidade de LV (amostra do grupo G4). A lama vermelha é um resíduo que tem sido bastante empregado em trabalhos que envolvem os processos fotocatalíticos, pois este processo utiliza o semicondutor TiO_2 contida na lama vermelha para a descontaminação ambiental e tratamento de efluentes líquidos e ou gasosos. O dióxido de titânio (TiO_2) é usualmente o mais empregado na fotocatálise pois reuni características como resistência à corrosão, fotoestabilidade e estabilidade química, o que garante sua eficiência e estabilidade em diferentes condições reacionais e capacidade de continuar plenamente ativo sob situações de repetido uso.

6 CONCLUSÃO

A utilização de materiais álcali ativados tem se mostrado crescente como alternativa ao Cimento Portland Comum. As pesquisas nessa área mostram resultados promissores dos pontos de vista técnico e econômico. Neste trabalho foi mostrada a possibilidade de produzir precursores, com características adequadas ao processo de álcali-ativação. A revisão da literatura confirmou que a composição e morfologia desses resíduos é semelhante à de outros materiais utilizados para esse fim. Contudo, a tentativa por parte deste trabalho de promover a álcali-ativação da lama vermelha sem tratamento térmico resultou, para alguns traços, resistências à compressão mais modestas que trabalhos feitos com tratamento térmico.

O modelamento de misturas foi capaz de definir as principais interações entre variáveis na resistência à compressão desse sistema. Além disso, foi possível observar como as alterações nas formulações afetam diretamente a microestrutura dos MAAs, e correlacioná-las diretamente aos valores encontrados no ensaio de resistência à compressão. Dessa forma, existência de trincas e poros se mostraram como um dos agentes deletérios para a resistência à compressão.

Em geral, as ativações com maiores teores de EGAF apresentaram maiores valores para a relação SiO_2/Al_2O_3 e consequentemente mostraram melhorias consideráveis na resistência à compressão. Em contrapartida, as ativações com maiores teores de lama vermelha apresentaram melhores resultados para descontaminação do corante orgânico. Acredita-se que o TiO_2 contida na lama vermelha tenha exercido um papel fundamental para obtenção destes resultados.

Este trabalho também mostrou que é possível obter MAAs com propriedades especiais a partir de resíduos industriais que atualmente não possuem nenhum valor econômico. Além disso, os materiais álcali-ativados são produzidos com baixa emissão de CO_2, quando comparados aos cimentos convencionais, o que contribui positivamente com as questões ambientais.

7 REFERÊNCIAS

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio – Disponível em: <http://www.abal.org.br/conheca/html/#link1>. Acessado em julho de 2021.

ABAL - Associação Brasileira do Alumínio - Bauxita no Brasil: Mineração Responsável e Competitividade, p.12, 2017.

ABOULAYT, A. et al. Properties of metakaolin based geopolymer incorporating calcium carbonate. Journal Advanced Powder Technology, vol. 28, n. 9, p. 2393–2401, 2017.

AITCIN, P. C.; MINDESS, S. Sustainability of Concrete, 1 ed. USA e Canada, **Spon Press**, 2011.

ALLEN, A. J.; THOMAS, J. J.; JENNINGS, H. M. Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement. **Nat. Mater.**, vol. 6, n. 4, p. 311–316, 2007.

ALTAN E. e ERDOGAN, S.T. Alkali activation of a slag at ambient and elevated temperatures. **Cement Concr. Compos.**, vol. 34, n. 2, p. 131–139, 2012.

NBR 10004. NBR10004: Resíduos Sólidos Classificação, ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004.

BAKHAREV, T. Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing. **Cement Concr**. **Res**., vol. 35, n. 6, p. 1224–1232, 2005.

BATTAGIN, A. F.; ESPER, M. W. Contribuição ao conhecimento das propriedades do cimento Portland de alto-forno. São Paulo: **ABCP**, 1988. 123p.

BEN HAHA, M.; LOTHENBACH, B.; LE SAOUT, G.; WINNEFELD, F. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — part I: effect of MgO. **Cement and Concrete Research**, v. 41, ed. 9, 955–963 p., 2011a.

BEN HAHA, M.; LE SAOUT, G.; WINNEFELD, F.; LOTHENBACH, B. Influence of

activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. **Cement and Concrete Research**, v. 41, ed. 3, p. 301–310, 2011b.

BEN HAHA, M.; LOTHENBACH, B.; LE SAOUT, G.; WINNEFELD, F. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part II: Effect of Al2O3. **Cement and Concrete Research**, v. 42, ed. 1, 74–83 p., 2012.

BITTENCOURT, A.L.B. Otimização da escória do forno elétrico da Caraíba Metais S. A., Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1992.

BUCHWALD, A. H.; KAPS, H. C. Alkali-activated metakaolin-slag blends – performance and structure in dependence of their composition. Advances in geopolymer Science & Technology. **Journal of Materials Science**, v. 42, ed. 9, p. 3024–3032, 2007.

BUCHWALD, A. et al. Purdocement: application of alkali-activated slag cement in Belgium in the 1950s. **Materials and Structures**, 22 out. 2013.

CAI, J. et al. Electrical resistivity of fly ash and metakaolin based geopolymers. **Constr. Build. Mater.**, vol. 234, p.117-868, 2020.

CAI, J. et al. Thermal and compressive behaviors of fly ash and metakaolin-based geopolymer. **J. Build. Eng.**, vol. 30, 101307, 2020.

CASTILLO, N. C. et al. Flame-assisted synthesis of nanoscale, amorphous and crystalline, spherical BiVO4 with visible-light photocatalytic activity. Applied Catalysis B: Environmental, v. 95, n. 3–4, p. 335–347, 6 abr. 2010.

CHALESHTORI, M. Z. et al.New porous titanium-niobium oxide for photocatalytic degradation of bromocresol green dye in aqueous solution. Materials Research Bulletin. n 48, p. 3961-3967, 2013.

CHAN, S. H. S. et al. Recent developments of metal oxide semicondutors as photocatalysis in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 86, n. 9, p. 1130-1158, 1 set. 2011.

CHONG, M.N. et al. Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. **Water Research**, v. 44, p. 2997-3027, 2010.

CRIADO, M. et al. Effect of relative humidity on the reaction products of alkali activated fly ash, **J. Eur. Ceram. Soc**., vol. 32, n. 11, p. 2799–2807, 2012.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. e PALOMO A. Alkali activation of fly ash. Part III: effect of curing conditions on reaction and its graphical description. **Fuel**, vol. 89, n. 11, p. 3185–3192, 2010.

DAVIDOVITS, J. Geopolymer chemistry and sustainable development. The poly (sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry. In: **Proceedings of 2005 geopolymer conference**, vol. 1, p. 9–15, 2005.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. **Journal of thermal analysis**, v. 37, p. 1633-1656, 1991.

DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements. **In 1st Int. Conf. Alkaline Cem. Concr**., 1994, p. 131–149.

DUXSON, P. et al. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**. v. 42, ed. 9, p. 2917–2933, 2007a.

DUXSON P. et al. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. **Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp**., vol. 292, n. 1, p. 8–20, 2007.

DUXSON, P. et al. The role of inorganic polymer technology in the development of ‘gren concrete’. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 12, p. 1590-1597, dez. 2007.

EMELINE, A. V. et al. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 4, p. 931-1014, 2011.

FAHEY, M.; NEWSON, T. A. e FUJIYASU, Y. Engineering with tailings. In: **Environmental Geotechnics**, v. 2, Balkema, p. 947-973, Rio de Janeiro, Brasil, 2002.

FELTRIN, C. W. Sintese e propriedades do zno: correlação entre propriedades estruturais e atividade fotocatalitica. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Rio Grande do Sul. Brasil. 2010.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. et al. Alkaline activation of metakaolin–fly ash mixtures: obtain of zeoceramics and zeocements. **Microporous Mesoporous Mater.**, vol. 108, n. 1-3, p. 41–49, 2008.

FILHO, E. B. S.; ALVES, M. C. M. e MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, vol. 12, n. 2, p. 322-338, 2007.

FILHO, E. B. S. et al. Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis. **Quim. Nova**, vol. 31, n. 5, p. 985-989, 2008.

FRARE, A., ANGULSKI DA LUZ, C. Cimentos álcali ativados: efeito da cura térmica no desenvolvimento da resistência mecânica. **Revista Matéria**, v. 25, n.1, 2019.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semicondutor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, jul. 1972.

GARCIA, M. C. S. Modificação do resíduo de bauxita gerado no processo Bayer por tratamento térmico. 2012. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, 2012.

GEOPOLYMER INSTITUTE. 70.000 Tonnes geopolymer concrete for airport. 2014. Disponível em: <https://www.geopolymer.org/news/70000-tonnes-geopolymer-concrete-airport/>. Acesso em 24 julho 2021.

GEOPOLYMER INSTITUTE. World’s first public building with structural geopolymer concrete. 2013. Disponível em: <https://comunidade.rockcontent.com/como-fazer-referencia-de-site/>. Acesso em 24 julho 2021.

GÓIS, C. C.; LIMA, R. M. F. e MELO, A. C. Sedimentação de resíduo Bayer utilizando floculantes hidroxamatos e poliacrilamida. **Revista Escola de Minas**, v. 56, n.2, p. 119-122, Ouro Preto, Minas Gerais, Abril/Junho, 2003.

GOMES, A. C. F. Estudo de aproveitamento de rejeito de mineração. 2017. 98f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

GRUEN, R. Blast furnace slag – what It Is, and how It my be used as a building materials. **Scientific American**, v. 125, p. 265-280, 1921.

HAJJAJI, W. et al. Natural Portuguese clayey materials and derived TiO2- containing composites used for decolouring methylene blue (MB) and orange II (OII) solutions. Applied Clay Science, v. 83–84, p. 91–98, 1 out. 2013.

HERMES, N. A. Oxidação fotocatalítica do glicerol sobre catalisadores de ZnO. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Rio Grande do Sul. Brasil. 2014.

HIND, R. A.; BHARGAVA, S. K. e GROCOTT, S. C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects**, n. 146, p.359-374, 1999.

HISATOMI, T.; KUBOTA, J. e DOMEN, K. Recent advances in semicondutors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7520-7535, 2014.

HOSAN, A.; HAQUE, S.; SHAIKH, F. Compressive behaviour of sodium and potassium activators synthetized fly ash geopolymer at elevated temperatures: a comparative study**. J. Build. Eng.**, vol. 8, p. 123–130, 2016.

INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE. Bauxite Residue Management: Best Practice. **World Aluminium**, p. 31, 2015.

IOM3 - Institute of Materials, Minerals and Mining. Disponível em: <http://www.iom3.org>. Acessado em julho de 2021.

JOHN, V. M; CINCOTTO, M. A. Escorias de Alto Forno como Aglomerante. **Boletim Técnico do Departamento de Engenharia de Construção Civil da Escola Politécnica da USP**. São Paulo, 1995.

JUENGER, M. C. G. et al. Advances in alternative cementitious binders. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1232–1243, 2011.

KAMSEU, E. et al. Correlation between microstructural evolution and mechanical properties of a-quartz and alumina reinforced K-geopolymers during high temperature treatments. **Adv. Appl. Ceramics**, vol. 111, n. 3, p. 120–128, 2012.

KASTIUKAS, G. et al. Development of precast geopolymer concrete via oven and microwave radiation curing with an environmental assessment. **J. Clean. Prod.**, vol. 255, p. 120-290, 2020.

KELES, K. C. Influência da basicidade da escória de alto forno como adição ao concreto. 2011. 106p. Dissertação (Mestrado em engenharia de materiais), Rede temática em engenharia de materiais – UFOP – CETEC – UEMG, 2011.

KHAN, M. M.; ADIL, S. F. e AL-MAYOUF. A. Metal Oxides as Photocatalysis. **Journal of Saudi Chemical Society**, vol. 19, p. 462-464, 2015.

KHODAIE, M. et al. Removal of Methylene Blue from Wastewater by Adsorption onto ZnCl 2 Activated Corn Husk Carbon Equilibrium Studies. Journal of Chemistry, v. 2013, p. 1–6, 7 mar. 2013.

KIRKPATRICK, D.B. Red mud product development. **The Minerals, Metals & Materials Society**, 1996.

KOVÁŘÍK T. et al. Thermomechanical properties of particle-reinforced geopolymer composite with various aggregate gradation of fine ceramic filler. **Constr. Build. Mater**., vol. 143, p. 599–606, 2017.

KNIGHT, J.C.; WAGH, A.S. e REID, W.A. The mechanical properties of ceramics from bauxite waste. **Materials Science**, vol. 21, p. 2179-2184, 1986.

KOMNITSAS, K. e KAHARAKI, D. Geopolymerisation: a review and prospects for the minerals industry. **Miner. Eng**., vol. 20, n. 14, p. 1261–1277, 2007.

KOVALCHUK, G.; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, A. e PALOMO, A. Alkali-activated fly ash: effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development – Part II. **Fuel**, vol. 86, n. 3, p. 315–322, 2007.

KUDO, A. Photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 4, p. 703, 15 dez. 2003.

LANGARO, E. A. Cimento álcali ativado a partir da valorização da escória de alto forno a carvão vegetal. 140f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

LANGARO, E. A. et al. The influence of chemical composi-tion and fineness on the performance of alkali activated cements obtained from blast furnace slags. **Revista Matéria**, vol. 22, n.1, 2017.

LAHOTI, M.; TAN, K. H. e YANG, E. H. A critical review of geopolymer properties for structural fire-resistance applications. **Constr. Build. Mater**., vol. 221, p. 514–526, 2019.

LI, L. Y. A study of iron mineral transformation to reduce red mud tailings. **Waste management**, n. 21, p. 525-534, 2001.

LIMA, M. S. S. et al. Red mud application in construction industry: review of benefits and possibilities. IOP Conf. Series: **Materials Science and Engineering**, vol. 251, 2017.

LINSEBIGLER, A.; LU, G. and YATES, Jr. Photocatalysis on TiO2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, 95, p. 735-758, 1995.

LOAIZA-AMBULUDI, S. et al. **Journal of Electroanalytical Chemistry** 702 (203) 31.

LV Q. et al. A study on the effect of the salt content on the solidification of sulfate saline soil solidified with an alkali-activated geopolymer. **Constr. Build. Mater**., vol. 176, p. 68–74, 2018.

M. ALMEIDA, H. M. Caracterização geoquímica da água e sedimentos de fundo do ribeirão Marzagão. 2018. 100f. Monografia. Departamento de Geologia, Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2018.

MACIOSKI, G. Estudo da álcali-ativação de pó de blocos cerâmicos com cal hidratada. 2017. 173p. Dissertação de Mestrado – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR.

MAJIDI, B. Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: A review. **Mater. Technol.**, vol. 24, n. 2, p. 79–87, 2009.

MARBÁN, G.; VU, T. T.; VALDÉS-SOLÍS, T. A simple visible spectrum deconvolution technique to prevent the artefact induced by the hypsochromic shift from masking the concentration of methylene blue in photodegradation experiments. Applied Catalysis A: General, v. 402, n. 1–2, p. 218–223, 31 jul. 2011.

MARVILA, M. T.; AZEVEDO, A. R. G. e VIEIRA, C. M. F. Reaction mechanisms of alkali-activated materials. **Rev. IBRACON Estrut. Mater**., vol. 14, n. 3, e14309, 2021.

MASSUCATO, C. J. Utilização de escoria de alto forno a carvão vegetal como adição no concreto. 2005. 122p. Dissertação (Mestrado em engenharia), Faculdade de Engenharia Civil e Arquitetura e Urbanismo/ UEC, 2005.

MENDES, J. C. et al. Novo aditivo incorporador de ar biodegradável baseado em las para matrizes cimentícias. **22º CBECiMat Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Natal, RN. Brasil, 2016.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais. São Paulo: Editora Pini, 2008.

MEHTA, P. K. e MONTEIRO, P. J. M. Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais. 2ª. São Paulo: IBRACON, 2014.

MELO, L. G. de A. Síntese e caracterização de geopolímeros contendo filitos, 2011. 184f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Departamento de Ciências e Tecnologia, Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2011.

MERCURY, J. M. R. et al. Thermal behaviour and evolution of the mineral phases of Brasilian red mud. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol.104, p. 635-643, 2011.

MICHA, D. N. et al. “Vendo o invisível”: experimentos de visualização do infravermelho feitos com materiais simples e de baixo custo. **Rev. Bras. Ensino Fís**., São Paulo, vol. 33, n. 1, p. 01, 2011.

MORO, T. K. Novo aditivo incorporador de ar biodegradável para matrizes cimentícias. 2017. 39f. Monografia – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG.

MUÑIZ-VILLARREAL M. S. et al. The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. **Mater. Lett**., vol. 65, n. 6, p. 995–998, 2011.

NAJAFI KANI E.; ALLAHVERDI, A. e PROVIS J. L. Calorimetric study of geopolymer binders based on natural pozzolan. **J. Therm. Anal. Calorim.**, vol. 127, n. 3, p. 2181–2190, 2017.

NASIR, M. et al. Influence of heat curing period and temperature on the strength of silico-manganese fume-blast furnace slag-based alkali-activated mortar. **Constr. Build. Mater**., vol. 251, 118961, 2020.

NGUYEN, Q. D. e BOGER, D. V. Application of rheology to solving tailings disposal problems. **International journal of Mineral Processing**, n. 54, p. 217-233, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P. e JARDIM, W. F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. Química Nova, v. 21, p. 69-72, 1998.

PACHECO-TORGAL F.; CASTRO-GOMES J. e JALALI S. Alkali-activated binders: a review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. **Constr. Build**. Mater., vol. 22, n. 7, p. 1305–1314, 2008.

PACHECO-TORGAL F.; CASTRO-GOMES J. e JALALI S. Alkali-activated binders: a review. Part 2. About materials and binders manufacture. **Constr. Build. Mater.**, vol. 22, n. 7, p. 1315–1322, 2008.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M.W. e BLANCO, M.T. Alkali-Activated Fly Ashes: A Cement for the Future. Cement and Concrete Research, 29, p. 1323-1329, 1999.

PAL, S. C; MUKHERJEE, A. e PATHAK, S. R. Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. **Cement and Concrete Research**, v.33, ed. 9, 1481–1486 p. 2003.

PEREIRA, R. S. Ativação de cimento siderúrgico. Monografia (Especialização em construção civil). DEMAC/UFMG, 2010.

PINTO, T. A. Introdução ao Estudo dos Geopolímeros. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Vila Real, 2006. Disponível em: <http://www.geopol.com.br/default.asp?area=01>. Acesso em abril de 2021.

PROVIS, J. L. e BERNAL S. A. Geopolymers and related alkali-activated materials. **Annu. Rev. Mater. Res.**, vol. 44, n. 1, p. 299–327, 2014.

PROVIS, J. L. e VAN DEVENTER, J. S. J. (EDS.). Alkali Activated Materials State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM. Dordrecht: Springer Netherlands, vol. 13, 2014.

PROVIS, J. L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what. **Mater. Struct. Constr.**, vol. 47, n. 1-2, p. 11–25, 2014.

PROVIS J. L. e VAN DEVENTER J. S. J. Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry. **Chem. Eng. Sci**., vol. 62, n. 9, p. 2309–2317, 2007a.

PROVIS J. L. e VAN DEVENTER J. S. J. Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling. **Chem. Eng. Sci**., vol. 62, n. 9, p. 2318–2329, 2007b.

PROVIS, J. L.; WALLS, P. A. e VAN DEVENTER J. S. J. Geopolymerisation kinetics. 3. Effects of Cs and Sr salts. Chem. **Eng. Sci**., vol. 63, n. 18, p. 4480–4489, 2008.

RAMACHANDRAN, V. S. Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and technology. 2ª ed. New Jersey: Noyes Publications. 1995.

RAUF, M. A. et al. Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS. Chemical Engineering Journal, v. 157, n. 2–3, p. 373–378, 1 mar. 2010.

RAVELLI, D.; PROTTI, S. and ALBINI, A. Energy and molecules from photochemical/photocatalytic reactions. An overview. **Molecules**, v. 20, n. 1, p. 1527-1542, 2015.

RIVAS MERCURY J. M. et al. Estudo do comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha. Rev. Matér. 15 (3) p. 445–460, 2010.

ROCHA T. da S. et al. Metakaolin-based geopolymer mortars with different alkaline activators (Na+ and K+). **Constr. Build. Mater**., vol. 178, p. 453–461, 2018.

ROZEK, P.; KRÓL, M. e MOZGAWA, W. Geopolymer-zeolite composites: a review. **J. Clean. Prod.**, vol. 230, p. 557–579, 2019.

SAGOE-CRENTSIL, K. e WENG, L. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: part II. High Si/Al ratio systems. **J. Mater. Sci**., vol. 42, n. 9, p. 3007–3014, 2007.

SAN NICOLAS, R. et al. Distinctive microstructural features of aged sodium silicate-activated slag concretes. **Cement Concr. Res**., vol. 65, p. 41–51, 2014.

SETIÉN, J.; H, D. and G, J.J.; Characterization of ladle furnace basic slag for use as a construction material. **Construction and Building Materials**, v.23, p. 1788-1794, 2009.

SGLAVO, V. M. et al. Bauxite 'red mud' in the ceramic industry Part 2: production of clay-based ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 3, p. 245-252, 2000.

SHI, C.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. and PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, ed. 7, 750–763 p., 2011.

SHI, C.; KRIVENKO, P. and ROY, D. Alkali-activated Cement and concretes. 1. Ed. **New York: Taylor & Francis**, 2006. p. 388.

SHINOMIYA, L. D. Planejamento de Cenários para uso de Resíduos Industriais: aplicação para Lama Vermelha. 2015. 195f. Dissertação (Mestrado Profissional em Produção) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2015.

SILVA, A. L. V. C. Termodinâmica aplicada a aciaria. Universidade Federal Fluminense, 21p. 1998.

SILVA, E. S. Utilização da fotocatalise solar heterogênea no tratamento de afluentes industriais. Universidade Federal da Paraíba. Joao Pessoa, Paraíba, Brasil. 2016.

SILVA, T. H. – Potencial descontaminante de materiais álcali ativados a partir de sistema misto de estéril de mineração de rochas fosfáticas e cinza volante de alto carbono. 2019. 162f. Dissertação de Mestrado – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

SOFRÁ, F. and BOGER, D. V. Environmental rheology for waste minimization in the minerals industry. **Chemical Engineering Journal**, n. 8, p. 319-330, 2002.

SOUZA JÚNIOR, D. S. de S. Estudo do comportamento de escórias de alto-forno a carvão vegetal produzidas a partir de ativação à quente. 2007. 127f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007.

SUPRAM. 2012. PARECER ÚNICO SUPRAM CM nº 313/2012.

SUTAR, H. et al. Progress of Red Mud Utilization: An Overview. **American Chemical Science Journal**, v.4, n.3, p. 255-279, 2014.

TAUBER, E. et al. Red mud residues from alumina production as raw material for heavy clay products. **Journal of Australian Ceramic Society**, v. 7, n 1, p. 12-17, 1971.

TAYLOR, H. F. W.**Cementchemistry**. 2aed. T. Telford, London: ThomasTelford, 1997.

TEIXEIRA, C. P. A. B. e JARDIM, W. F. Caderno Temático: Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos. Universidade Estadual de Campinas. UNICAMP. Volume 3. São Paulo, Brasil. 2004.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B. and GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinil benzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, dez. 2001.

TOPÇU, I. B.; TOPRAK, M. U. and UYGUNOGLU, T. Durability and microstructure characteristics of alka-li activated coal bottom ash geopolymer cementll. **J. Clean. Prod**., v.81, p. 211 e 217, 2014.

UYGUNER-DEMIREL, C. S.; BIRBEN, N. C. and BEKBOLET, M. Elucidation of background organic matter matrix effect on photocatalytic treatment of contaminants using TiO2: A review. **Catalysis Today**, v. 284, p. 202-214, 15 abr. 2017.

VAN DEVENTER, J. S. J. et al. Chemical Research and Climate Change as Drivers in the Commercial Adoption of Alkali Activated Materials. **Waste Biomass Valor**, v. 1, 145–155 p., 2010.

VAN GUCHT D. et al. Smoking behavior in context: where and when do people smoke. **J. Behav. Ther. Exp. Psychiatry**, vol. 41, n. 2, p. 172–177, 2010.

VARGAS, A. S. et al. Cinzas volantes álcali-ativadas com solução combinada de NaOH e Ca(OH)2. **Revista Matéria**, v. 12, n. 3, p. 462–469, 2007.

WANG, R. et al. Light-induced amphiphilic surfaces. **Nature**, v. 388, n. 6641, p. 431-432, 1997.

WANG, S; ANG, H.M and TADÉ, M.O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. **Chemosphere** 72, 1621-1635.

WANG, S. D. Review of recent research on alkali-activated concrete in china. **Magazine of Concrete Research**, v. 43, n. 154, p. 29-35, 1991.

WAN MASTURA W. I. The effect of curing time on the properties of fly ash-based geopolymer bricks, **Adv. Mat. Res**., vol. 626, p. 937–941, 2012.

WAO – World Aluminium Organization. Disponível em: <http://www.world-aluminium.org>. Acessado em abril de 2003.

WHITE, C. E. et al. Density functional modeling of the local structure of kaolinite subjected to thermal dehydroxylation. **J. Phys. Chem**. A, vol. 114, n. 14, p. 4988–4996, 2010.

XU, H. et al. Characterization of Aged Slag Concretes. **Materials Journal**. v. 105, n. 2, 131-139 p., 2008.

ZHANG, T. et al. Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO2 dispersions under UV irradiation. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 140, n. 2, p. 163–172, 2001.

ZHANG, Y. J. et al. A new alkali-activated steel slag-based cementitious material for photocatalytic degradation of organic pollutant from waste water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209-210, p. 146-150, 2012.

YELLISHETTY, M. et al. Reuse of iron ore mineral wastes in civil engineering constructions : A case study. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 52, p. 1283–1289, 2008.

YE N. et al. Synthesis and characterization of geopolymer from bayer red mud with thermal pretreatment. **J Am Ceram Soc** 97(5):1652–1660, 2014.

YIP, C. K. et al. Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation. **Cement and Concrete Research**, v. 38, ed. 4, 554–564 p., 2008a.

YOGI, C. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO2 film and Au particles-TiO2 composite film. Thin Solid Films, v. 516, n. 17, p. 5881–5884, 1 jul. 2008.

YOUNG, J.F. et al. The Science and Technology of Civil Engineering Materials. s.l. : **Prentice Hall**, 1998.

Y. WU et al. Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges. **Constr. Build. Mater**., vol. 224, p. 930–949, 2019.

ZHANG Z. et al. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. **Thermochim. Acta**, vol. 539, p. 23–33, 2012.

ZUO, R. et al. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using TiO 2 Impregnated Diatomite. Advances in Materials Science and Engineering, v. 2014, p. 1–7, 11 jun. 2014.

DAS, B.; PRAKASH, S.; REDDY, R. S. P.; MISRA, V. N. Na overview of utilization of slang and sludge from steel industries. Resources, Concervation and Recycling, v. 50, p. 40-57, 2007.

IBS – Instituto Brasileiro de Siderurgia, SIDERURGIA BRASILEIRA – Relatório de Sustentabilidade 2014, Concepção AMCE Negócios Sustentáveis, 2014.

IAB – Instituto Aço Brasil. Disponível em: < http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/numeros/estatisticas.asp?par=201312>. Acesso em: 18 de maio de 2022.