



Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Dissertação de Mestrado

Thiago Henrique Silva

**POTENCIAL DESCONTAMINANTE DE MATERIAIS ÁLCALI-
ATIVADOS A PARTIR DE SISTEMA MISTO DE ESTÉRIL DE
MINERAÇÃO DE ROCHAS FOSFÁTICAS E CINZA VOLANTE DE
ALTO CARBONO**

Belo Horizonte

Agosto de 2019

Thiago Henrique Silva

**Potencial Descontaminante de Materiais Álcali-Ativados a partir
de Sistema Misto de Estéril da Mineração de Rochas Fosfáticas
e Cinza Volante de Alto Carbono**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Augusto Cesar da Silva Bezerra

Coorientador: Prof. Dr. Domingos Sávio de Resende

Agência Financiadora: CEFET-MG / CAPES

Belo Horizonte

2019

S586p Silva, Thiago Henrique.
Potencial descontaminante de materiais álcali-ativados a partir de sistema misto de estéril de mineração de rochas fosfáticas e cinza volante de alto carbono / Thiago Henrique Silva. – 2019.
146 f. : il.
Orientador: Augusto Cesar da Silva Bezerra
Coorientador: Domingos Sávio de Resende

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2019.
Bibliografia.

1. Cinza volante. 2. Fotocatálise. 3. Minas e recursos minerais. 4. Caracterização tecnológica de rochas. 5. Água - Purificação - Oxidação. I. Bezerra, Augusto Cesar da Silva. II. Resende, Domingos Sávio de. III. Título.

CDD: 622



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
“POTENCIAL DESCONTAMINANTE DE MATERIAIS
ÁLCALI-ATIVADOS A PARTIR DE SISTEMA MISTO DE
ESTÉRIL DE MINERAÇÃO DE ROCHAS FOSFÁTICAS E
CINZA VOLANTE DE ALTO CARBONO”

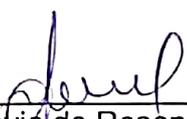
Autor: Thiago Henrique Silva

Orientador: Prof. Dr. Augusto César da Silva Bezerra

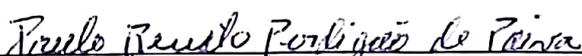
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



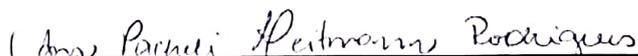
Prof. Dr. Augusto César da Silva Bezerra (ORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG



Prof. Dr. Domingos Sávio de Resende (COORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG



Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG



Prof.ª Dr.ª Ana Pachéli Héitmann Rodrigues
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

Belo Horizonte, 09 de Agosto de 2019.

“– Ainda não sei. É arriscado especular antes de ter dados na mão... Inconscientemente começa-se a torcer os fatos para acomodá-los às teorias, em vez de fazer as teorias coincidirem com os fatos”.

Sherlock Holmes,
em *Um escândalo na Boêmia*,
por Arthur Conan Doyle (1891).

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente aos meus amados pais, Rosangela e Sebastião, por seu carinho e suporte por toda a minha vida; obrigado por me concederem forças para alcançar as estrelas e por me ensinarem a admiração e o ceticismo, dois pensamentos de tão difícil convivência, porém centrais ao método científico.

Ao meu orientador Augusto, pela amizade, pelos ensinamentos, por ter proposto o tema que deu origem a este trabalho, e por ter acompanhado e discutido todo o desenvolvimento desse estudo.

À minha companheira Loren, quem me apoiou e me confortou como se a distância, causada pela minha opção de realizar este trabalho, não existisse.

Aos meus irmãos e aos meus amigos, pelo companheirismo, por moldarem a pessoa que sou hoje e por compreenderem minha ausência.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG, onde estudei desde o ensino médio-técnico; uma instituição que sempre forneceu a estrutura necessária para as atividades acadêmicas que fiz parte.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) por ter financiado parte da minha bolsa de estudos, o que possibilitou a execução desse trabalho sem que houvesse muitas preocupações financeiras.

À empresa CEMIG, na forma do projeto de P&D ANEEL GT 616, o qual financiou a compra e manutenção de equipamentos utilizados nesse estudo.

Ao estagiário do Departamento de Engenharia de Transportes (DET), Richard Rodrigues, quem auxiliou na execução de diversos pontos deste trabalho.

Às empresas Mosaic Fertilizantes e Nestlé por cederem os resíduos utilizados.

Aos professores que tive, por me tornarem apto para a realização deste estudo.

A todos aqueles que, de alguma forma, me ajudaram a alcançar esta conquista na minha carreira acadêmica.

RESUMO

A partir do processo de álcali-ativação de resíduos industriais foram produzidos materiais alternativos ao cimento Portland, os quais foram utilizados primeiramente para degradação de corante azul de metileno (AM) de efluentes sintéticos. Os materiais álcali-ativados (MAAs) foram produzidos pela primeira vez utilizando essencialmente estéril de mina de fosfato (ET) e cinza volante de biomassa (CVB), os quais foram moídos a um tamanho médio de partículas de cerca de 10µm. Esses precursores foram caracterizados por granulometria a laser, espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), perda ao fogo (PF), termogravimetria (TGA), adsorção e dessorção gasosa de nitrogênio (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e foram classificados como possíveis precursores para álcali-ativação com e sem adição de sílica ativa (SA). A revisão da literatura fundamentou a definição dos intervalos para modificação das variáveis, e com estes foi elaborado um planejamento experimental (DOE) de misturas, a fim de otimizar a combinação entre os precursores. A eficácia da álcali-ativação foi determinada por meio de ensaios de resistência à compressão e absorção de água, e da análise da microestrutura dos materiais formados. O traço 40/50/10 (ET/CVB/SA) apresentou a melhor resistência mecânica e excelente potencial descontaminante. A análise microestrutural revelou a formação de matrizes bem estabelecidas, as quais apresentaram boa interação com as partículas que não reagiram durante a ativação. Os traços 40/50/10 e 20/70/10 apresentaram o melhor potencial descontaminante baseado na caracterização dos espectros de absorbância de luz. Todas as formulações analisadas mostraram-se capazes não só de adsorver o contaminante, mas degradá-lo em fases mais simples, por desmetilação, até completa deterioração em CO₂ e água. Além disso, os corpos de prova utilizados no ensaio de descontaminação não mostraram alterações significativas de cor, sugerindo que os materiais possuam propriedades auto-limpantes.

Palavras-chave: cinza volante; estéril de mineração; fotocatalise; material álcali-ativado, geopolímero; descontaminação de água;

ABSTRACT

Through the process of alkali-activation of industrial wastes, alternative materials were produced to replace Portland cement; these were firstly employed as agents of degradation of methylene blue dye (MB) in synthetic wastewater. The alkali-activated materials (AAMs) were produced for the first time using essentially waste rock from phosphate mining (WR) and biomass fly-ash (BFA), which were milled to a particle size of about 10 μ m. These precursors were characterized through laser granulometry, X ray fluorescence spectroscopy (XRF), X ray diffraction (XRD), loss on ignition (LOI), thermogravimetry (TGA), adsorption and desorption of nitrogen gas (BET) and scanning electron microscopy (SEM); the results showed that the materials had potential to be employed as precursors for alkali-activation with and without silica fume (SF). The literature review grounded the limits for the variables, which were used for a design of experiments (DOE) based on mixture modelling, whose goal was to optimize the combination of precursors. The alkali-activation effectiveness was determined through compressive strength and water absorption test, as well as microstructural analysis of the AAMs formed. The formulations containing 40/50/10 (WR/BFA/SF) presented the highest strength and an excellent potential for decontamination of MB. The microstructural analysis revealed well-formed matrices that have good interactions with unreacted particles. The mixtures 40/50/10 and 20/70/10 presented the highest decontamination potential, which was based on a visual characterization of light absorbance spectra. All investigated formulations were capable of not only adsorbing the contaminant, but degrading it into simpler phases through demethylation, until complete deterioration into CO₂ and water. Additionally, the test specimens employed as decontaminants did not show significant changes in colour after the tests, which suggests these materials have self-cleaning properties.

Keywords: fly ash; mining waste; photocatalysis; alkali-activated materials; geopolymer; water cleaning.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3-1 CLASSIFICAÇÃO DOS SISTEMAS FORMADORES DE CONCRETO	6
FIGURA 3-2 RELAÇÃO PROPOSTA ENTRE A DURABILIDADE MINERALÓGICA, COMPOSIÇÃO DE FASE DE HIDRATAÇÃO E SUAS ESTRUTURAS.	14
FIGURA 3-3 VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDOS ALCALINOS	15
FIGURA 3-4 ENTALPIA PADRÃO DE DISSOLUÇÃO DE SOLUÇÕES DO TIPO MOH (M: ÁLCALI)	16
FIGURA 3-5 VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES DE SILICATO DE SÓDIO EM RELAÇÃO ÀS FRAÇÕES EM PESO DE $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	19
FIGURA 3-6 VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES DE SILICATO DE SÓDIO EM RELAÇÃO ÀS FRAÇÕES EM PESO DE $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$	20
FIGURA 3-7 LISTA DAS ABREVIACÕES MAIS COMUNS EM QUÍMICA DE LIGAÇÕES	24
FIGURA 3-8 COMPOSIÇÃO MÉDIA DAS EAFs.....	25
FIGURA 3-9 FLUXOGRAMA CONCEITUAL DO MODELO MATEMÁTICO PARA A ÁLCALI-ATIVAÇÃO.....	32
FIGURA 3-10 PORCENTAGEM DE ESPAÇOS OCUPADOS APRESENTADOS COMO MONÔMEROS DE SILICATO.	33
FIGURA 3-11 PORCENTAGEM DE ESPAÇOS OCUPADOS APRESENTADOS COMO MONÔMEROS DE ALUMINOSILICATO	33
FIGURA 3-12 DIAGRAMA DE ENERGIA DE BANDA DE UMA PARTÍCULA ESFÉRICA DE ÓXIDO	37
FIGURA 3-13 MERCADO GLOBAL PARA PRODUTOS BASEADOS EM FOTOCATÁLISE 2013-2020	38
FIGURA 3-14 RESUMO DO MERCADO DE FOTOCATÁLISE	39
FIGURA 3-15 IGREJA ROMANA <i>DIVES IN MISERICORDIA</i> CONSTRUÍDA EM CONCRETO AUTO-LIMPANTE .	40
FIGURA 3-16 PUBLICAÇÕES ACERCA DE FOTOCATÁLISE PARA PURIFICAÇÃO DE ÁGUA	41
FIGURA 3-17 INFLUÊNCIA DA ÁLCALI-ATIVAÇÃO NO POTENCIAL DESCONTAMINANTE DE ARGILAS	42
FIGURA 3-18 TAXA DE DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO PARA MAAS COM E SEM AÇÃO DE LUZ UV	43
FIGURA 4-1 LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA DOS PRECURSORES SÓLIDOS.....	46
FIGURA 4-2 DIVISÃO DE ZONAS NO COMPLEXO DE MINERAÇÃO DE TAPIRA	48
FIGURA 4-3 DIAGRAMA TERNÁRIO MOSTRANDO OS PONTOS DE ANÁLISE	51
FIGURA 4-4 REPRESENTAÇÃO DOS MOLDES DE AÇO E FORMA DE ACRÍLICO UTILIZADOS NA MOLDAGEM	53
FIGURA 4-5 CÂMARA UV ELABORADA PARA ENSAIO DE FOTOCATÁLISE	54
FIGURA 5-1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO ESTÉRIL	59
FIGURA 5-2 ADSORÇÃO E DESSORÇÃO GASOSA DO ESTÉRIL	60
FIGURA 5-3 PICOS IDENTIFICADOS NO DIFRATOGRAMA DO ESTÉRIL.....	61
FIGURA 5-4 MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO ESTÉRIL.....	63
FIGURA 5-5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO ESTÉRIL	64
FIGURA 5-6 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA CINZA VOLANTE	65

FIGURA 5-7 ADSORÇÃO E DESSORÇÃO GASOSA DA CINZA VOLANTE	66
FIGURA 5-8 PICOS IDENTIFICADOS NO DIFRATOGRAMA DA CINZA VOLANTE	67
FIGURA 5-9 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA CINZA VOLANTE	69
FIGURA 5-10 MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DA CINZA VOLANTE	70
FIGURA 5-11 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA SÍLICA ATIVA	71
FIGURA 5-12 ADSORÇÃO E DESSORÇÃO GASOSA DA SÍLICA ATIVA.....	72
FIGURA 5-13 DIFRATOGRAMA DA SÍLICA ATIVA.....	73
FIGURA 5-14 MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DA SÍLICA ATIVA	74
FIGURA 5-15 RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DOS CORPOS DE PROVA APÓS 28 DIAS	76
FIGURA 5-16 - DEFORMAÇÃO SOFRIDA POR CP COM RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO NULA.....	77
FIGURA 5-17 PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS DO MODELAMENTO.....	78
FIGURA 5-18 GRÁFICO DE CONTORNO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO A 28 DIAS	79
FIGURA 5-19 RESULTADO DE OTIMIZAÇÃO DA MISTURA PARA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	80
FIGURA 5-20 ABSORÇÃO DE ÁGUA, ÍNDICE DE VAZIOS E MASSA ESPECÍFICA PARA OS CORPOS DE PROVA	81
FIGURA 5-21 MICROGRAFIAS DO MAA ELABORADO A PARTIR DA PASTA 40/60/00 - 4M	82
FIGURA 5-22 MICROGRAFIAS DO MAA ELABORADO A PARTIR DA PASTA 20/80/00 - 4M	83
FIGURA 5-23 MICROGRAFIAS DO MAA ELABORADO A PARTIR DA PASTA 70/20/10 - 4M	84
FIGURA 5-24 MICROGRAFIAS DO MAA ELABORADO A PARTIR DA PASTA 40/50/10 - 4M	85
FIGURA 5-25 MICROGRAFIAS DO MAA ELABORADO A PARTIR DA PASTA 20/70/10 - 4M	86
FIGURA 5-26 MICROGRAFIAS DO MAA ELABORADO A PARTIR DA PASTA 60/35/05 - 4M	87
FIGURA 5-27 MICROGRAFIAS DO MAA ELABORADO A PARTIR DA PASTA 80/20/00 - 8M	88
FIGURA 5-28 MICROGRAFIAS DO MAA ELABORADO A PARTIR DA PASTA 40/60/00 - 8M	89
FIGURA 5-29 MICROGRAFIAS DO MAA ELABORADO A PARTIR DA PASTA 20/80/00 - 8M	90
FIGURA 5-30 MICROGRAFIAS DO MAA ELABORADO A PARTIR DA PASTA 70/20/10 - 8M	91
FIGURA 5-31 MICROGRAFIAS DO MAA ELABORADO A PARTIR DA PASTA 40/50/10 - 8M	92
FIGURA 5-32 MICROGRAFIAS DO MAA ELABORADO A PARTIR DA PASTA 20/70/10 - 8M	93
FIGURA 5-33 MICROGRAFIAS DO MAA ELABORADO A PARTIR DA PASTA 60/35/05 - 8M	94
FIGURA 5-34 COMPARAÇÃO ENTRE FERRO-SIALATO ANCESTRAL E A MATRIZ OBTIDA NA PASTA 80/20/00 - 8M.....	95
FIGURA 5-35 ESPECTROFOTOMETRIAS DAS SOLUÇÕES PADRÕES DE AZUL DE METILENO.....	96
FIGURA 5-36 FASES FORMADAS DURANTE A DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO	97
FIGURA 5-37 DECONVOLUÇÃO GAUSSIANA DO ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA DO AZUL DE METILENO ...	98
FIGURA 5-38 RELAÇÃO ABSORBÂNCIA X CONCENTRAÇÃO DO AZUL DE METILENO.....	99
FIGURA 5-39 EVOLUÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA DA SOLUÇÃO DE CONTROLE.....	100
FIGURA 5-40 EVOLUÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA DA SOLUÇÃO COM T1	102
FIGURA 5-41 EVOLUÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA DA SOLUÇÃO COM T2	103
FIGURA 5-42 EVOLUÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA DA SOLUÇÃO COM T3	104
FIGURA 5-43 EVOLUÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA DA SOLUÇÃO COM T4	105

FIGURA 5-44 EVOLUÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA DA SOLUÇÃO COM T5	106
FIGURA 5-45 EVOLUÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA DA SOLUÇÃO COM T6	107
FIGURA 5-46 EVOLUÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA DA SOLUÇÃO COM T7	108
FIGURA 5-47 EVOLUÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA DA SOLUÇÃO COM T8	109
FIGURA 5-48 EVOLUÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA DA SOLUÇÃO COM T9	110
FIGURA 5-49 EVOLUÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA DA SOLUÇÃO COM T10	111
FIGURA 5-50 EVOLUÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA DA SOLUÇÃO COM T11	112
FIGURA 5-51 EVOLUÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA DA SOLUÇÃO COM T12	113
FIGURA 5-52 EVOLUÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA DA SOLUÇÃO COM T13	114
FIGURA 5-53 PH DAS SOLUÇÕES APÓS CADA ETAPA DO ENSAIO DE FOTOCATÁLISE	115
FIGURA 5-54 SOLUÇÕES COM OS TRAÇOS DE 4M IMERSOS DURANTE A ETAPA NO ESCURO	117
FIGURA 5-55 SOLUÇÕES COM OS TRAÇOS DE 4M IMERSOS DURANTE A ETAPA SOB LUZ UV	118
FIGURA 5-56 SOLUÇÕES COM OS TRAÇOS DE 8M IMERSOS DURANTE A ETAPA NO ESCURO	119
FIGURA 5-57 SOLUÇÕES COM OS TRAÇOS DE 8M IMERSOS DURANTE A ETAPA SOB LUZ UV	120
FIGURA 5-58 CORPO DE PROVA ANTES E APÓS CADA ETAPA DO ENSAIO DE FOTOCATÁLISE (4M).....	122
FIGURA 5-59 CORPO DE PROVA ANTES E APÓS CADA ETAPA DO ENSAIO DE FOTOCATÁLISE (8M).....	123

LISTA DE QUADROS E TABELAS

QUADRO 3-1 SUMÁRIO DAS DIFERENTES COMBINAÇÕES DE PRECURSORES SÓLIDOS E ATIVADORES ALCALINOS	9
QUADRO 3-2 RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS DE CADA HIDRÓXIDO COMO ATIVADOR.....	17
QUADRO 3-3 RESULTADOS DE ALGUNS PESQUISADORES EM RELAÇÃO AO SILICATO DE SÓDIO COMO ATIVADOR.....	18
QUADRO 3-4 RESULTADOS DE ALGUNS PESQUISADORES EM RELAÇÃO AO USO DE CARBONATO DE SÓDIO COMO ATIVADOR	22
QUADRO 3-5 COMPARAÇÃO DE RESULTADOS OBTIDOS PARA ÁLCALI ATIVAÇÃO COM E SEM ADIÇÃO DE SULFATO DE SÓDIO.....	23
QUADRO 3-6 RESUMO DE RESULTADOS OBTIDOS NA LITERATURA PARA ÁLCALI-ATIVAÇÃO DE SISTEMAS DE BAIXO CÁLCIO	27
QUADRO 3-7 RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA ÁLCALI-ATIVAÇÃO DE SISTEMAS MISTOS.....	27
QUADRO 3-8 RESULTADOS NA LITERATURA DE ÁLCALI-ATIVAÇÃO DE PRECURSORES RICOS EM Fe	30
QUADRO 4-1 LOCALIZAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO	50
QUADRO 5-1 OBSERVAÇÕES DA MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA.....	75
TABELA 4-1 RELAÇÕES MOLARES DOS PRINCIPAIS ÓXIDOS NAS MISTURAS ELABORADAS	52
TABELA 4-2 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS OTIMIZADO PELO SOFTWARE	57
TABELA 5-1 PRINCIPAIS ÓXIDOS PRESENTES NO ESTÉRIL (%P).....	61
TABELA 5-2 DESCRIÇÃO DOS MINERAIS IDENTIFICADOS NA ANÁLISE DE DRX DO ESTÉRIL	62
TABELA 5-3 PRINCIPAIS ÓXIDOS PRESENTES NA CINZA VOLANTE (%P).....	67
TABELA 5-4 DESCRIÇÃO DOS MINERAIS IDENTIFICADOS NA ANÁLISE DE DRX DO ESTÉRIL	67
TABELA 5-5 PRINCIPAIS ÓXIDOS PRESENTES NA SÍLICA ATIVA	72
TABELA 5-6 DETERMINAÇÃO DO MELHOR MÉTODO DE MODELAMENTO.....	77
TABELA 5-7 COEFICIENTES DE REGRESSÃO ESTIMADOS PARA A RES. COMP.....	78
TABELA 5-8 PARÂMETROS DA DECONVOLUÇÃO GAUSSIANA DAS SOLUÇÕES PADRÕES DE AZUL DE METILENO.....	99
TABELA 5-9 CÓDIGOS ATRIBUÍDOS AOS CPs NO ENSAIO DE FOTOCATÁLISE	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

α – Intervalo de significância

λ – Comprimento de onda

ρ_r – Massa específica real

σ – Desvio padrão

A – Absorção de água

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AM – Azul de Metileno (corante orgânico)

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

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)

CP – Corpo de prova

CAS – *Chemical Abstract Service Number* (número de registro de reagentes químicos)

CMT – Complexo de Mineração de Tapira-MG.

COD – *Cystalographic Open Database* (banco de dados cristalográfico)

CPC – Cimento Portland comum

CVB – Cinza volante de biomassa

DOE – *Design of Experiments* (Planejamento experimental)

DRX – Difração de raios X

EAF – Escória de alto forno

ET – Estéril proveniente da mina de fosfato em Tapira-MG

FRX – Fluorescência de raios X

FTIR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

h – Altura do pico de absorbância

ICP-MS – Espectrometria de massa

I_v – Índice de vazios

M – Concentração molar (mols/l)

MAA – Material álcali-ativado

- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MPa – Megapascal (unidade de pressão referente a 1×10^6 Pascal)
- Mt – Megatoneladas (milhões de toneladas)
- NBR – Norma Brasileira Regulamentadora
- PA – Para Análise (substância de alta pureza)
- PF – Perda ao Fogo
- POA – Processos de Oxidação Avançados
- SA – Sílica Ativa
- TGA – Análise Termogravimétrica
- TN – Tionina (fase quaternária na degradação do azul de metileno)
- UN – *United Nations* (Nações Unidas)
- US\$ – Dólar Americano
- USGS – *United States Geological Survey* (Pesquisa Geológica dos Estados Unidos)
- UV – Radiação ultravioleta
- UV-Vis – Radiação ultravioleta e visível
- X – Pico de absorbância não identificado nas espectrofotometrias

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
2 OBJETIVO	3
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 MATERIAIS ÁLCALI-ATIVADOS.....	4
3.1.1 Fundamentos.....	4
3.1.2 Cronologia	6
3.2 RAZÕES PARA ADOTAR MATERIAIS ÁLCALI-ATIVADOS	10
3.2.1 Aspecto global.....	10
3.2.2 Razões ambientais	11
3.2.3 Razões econômicas	12
3.2.4 Razões técnicas	13
3.3 QUÍMICA DOS ATIVADORES	15
3.3.1 Hidróxidos alcalinos.....	15
3.3.2 Silicatos alcalinos	18
3.3.3 Carbonatos alcalinos	20
3.3.4 Sulfatos alcalinos.....	22
3.4 QUÍMICA DOS LIGANTES	23
3.4.1 Materiais álcali-ativados de alto cálcio	24
3.4.2 Materiais álcali-ativados de baixo cálcio.....	26
3.4.3 Sistemas mistos	27
3.4.4 Álcali-ativação de precursores ricos em ferro.....	28
3.5 MODELAMENTO DE REAÇÕES.....	30
3.6 FOTOCATÁLISE.....	34
3.6.1 Princípios.....	34
3.6.2 Perspectiva financeira	38
3.6.3 Adição de TiO ₂ a materiais de construção.....	39
3.6.4 Potencial fotocatalítico de materiais álcali-ativados.....	42

4	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1	MATERIAIS.....	45
4.1.1	Sílica ativa (SA)	46
4.1.2	Cinza volante de biomassa (CVB).....	46
4.1.3	Estéril da mineração de rochas fosfáticas (ET)	47
4.2	MÉTODOS.....	49
4.2.1	Caracterização dos precursores.....	49
4.2.2	Álcali-ativação e ensaios mecânicos	50
4.2.3	Absorção de água	53
4.2.4	Ensaio de potencial descontaminante	54
4.2.5	Modelamento de misturas	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES	59
5.1.1	Estéril da mineração de rochas fosfáticas (ET)	59
5.1.2	Cinza volante de biomassa (CVB).....	64
5.1.3	Sílica ativa (SA)	70
5.2	ÁLCALI-ATIVAÇÃO E ENSAIOS.....	74
5.2.1	Observações da moldagem.....	74
5.2.2	Resistência à compressão.....	75
5.2.3	Absorção de água	80
5.2.4	Microestrutura dos materiais-álcali-ativados.....	82
5.2.5	Potencial descontaminante.....	96
6	CONCLUSÕES.....	124
7	RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS	125
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	126
9	REFERÊNCIAS	127

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Álcali-ativação é a expressão geral aplicada à reação de um aluminosilicato sólido – denominado precursor – sob condições alcalinas induzidas por um álcali ativador, para produzir um ligante baseado na combinação de fases hidratadas de álcali-aluminosilicatos. Essa definição pode incluir misturas de alto teor de materiais pozolânicos ou escória de alto forno (EAF) com cimento Portland (CPC), mas esses são em geral excluídos da definição de álcali-ativação se o cimento Portland for a principal fonte alcalina.

Para produção de material álcali-ativado (MAA), a maioria dos materiais baseados em aluminosilicatos são passíveis de uso como precursores; bons resultados foram apresentados por Provis & van Deventer (2014) para escórias de alto forno, cinzas volantes de carvão, argilas calcinadas e pozolanas naturais. Outros materiais menos convencionais têm sido utilizados como precursores na literatura, estes incluem argilas ricas em ferro (MCINTOSH et al., 2015), escórias de metais ferrosos e não-ferrosos (PONTIKES et al., 2013), lama vermelha (DIMAS; GIANNOPOULOU; PANIAS, 2009; KUMAR; KUMAR, 2013) e outras cinzas volantes (ŠKVARLA et al., 2011). Como ativadores, os compostos mais utilizados são hidróxidos (MOH) e silicatos ($M_2O \cdot SiO_2$), onde M pode ser sódio (Na) ou potássio (K) (PROVIS, 2009). Outros ativadores incluem carbonatos e sulfatos alcalinos (BERNAL, 2016; MCLELLAN et al., 2011).

Após mais de um século de usos isolados, os materiais álcali-ativados (MAAs) têm ganhado interesse e reconhecimento da comunidade científica, principalmente, devido aos esforços em reduzir as emissões de CO_2 . Esses materiais são aplicados em substituição a concretos feitos com CPC e têm se mostrado vantajosos no que se refere a reduzir a emissão de gases do efeito estufa, sobretudo porque os materiais álcali-ativados são normalmente feitos com resíduos industriais (PROVIS, 2018).

É importante lembrar que concreto é um dos materiais essenciais para a sociedade moderna, pois segundo Ashby; Shercliff; Cebon, (2010) é o material mais utilizado pela humanidade e seu uso na construção civil ao longo dos anos tem fornecido boas condições de vida. No entanto, dado o uso extremamente difundido do concreto, existe uma elevada produção de cimento para atingir tal demanda; e essa alta produção introduz impactos ambientais significativos, uma vez que a produção de

cimento, sozinha, é responsável por cerca de 8% da emissão global de CO₂ (OLIVIER; SCHURE; PETERS, 2017).

Assim, para cumprir a necessidade de melhorar a infraestrutura em países emergentes, existe uma demanda crescente por materiais como os MAAs, capazes de fornecer estruturas para moradias, hospitais e escolas que atendam milhões de pessoas; ou seja, que apresentem propriedades similares ao concreto, porém sem que ocorra dano excessivo para o ecossistema (TAYLOR; TAM; GIELEN, 2006). Além disso, diversos estudos têm demonstrado a possibilidade de reutilização de resíduos como matérias primas em aplicações de concretos estruturais, não estruturais e argamassas, confirmando que a reciclagem destes é um passo essencial rumo à conservação dos recursos naturais (ZIMBILI; SALIM; NDAMBUKI, 2014).

Além do ponto de vista ambiental, é necessário que esses materiais apresentem propriedades mecânicas e físico-químicas que admitam o seu uso. Assim, pesquisadores como Bakharev (2005), Kong e Sanjayan (2010), Bakri *et al.* (2013) e Aiken *et al.* (2017) demonstraram que concretos e argamassas elaborados a partir de resíduos industriais, podem apresentar resistência à compressão, densidade, permeabilidade e durabilidade melhores que aqueles feitos com CPC; tais resultados são notáveis, pois no desenvolvimento de novos materiais é esperado que estes possuam melhor desempenho que seus precedentes. Nesse âmbito de evolução, alguns materiais têm ganhado atenção, como é o caso dos óxidos de metais de transição, uma vez que vários estudos têm sido reportados em relação a aplicações auto-limpantes, purificação de ar e água por meio dos processos de oxidação avançados (POA) realizados por esses óxidos, em especial o dióxido de titânio TiO₂ (FUJISHIMA *et al.*, 2013).

Frente a esses levantamentos, o presente trabalho busca conferir valor econômico a resíduos industriais por meio da álcali-ativação, avaliar se as misturas propostas apresentam propriedades descontaminantes, assim como buscar a otimização de suas composições com o auxílio do planejamento de misturas.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a álcali-ativação de misturas de solo residual (estéril de mineração) e cinza volante ativadas com hidróxido de sódio em temperatura ambiente, a fim de otimizar a resistência mecânica e propriedades fotocatalíticas em materiais álcali-ativados.

2.2 Objetivos específicos

Entre os objetivos específicos deste trabalho estão:

- Avaliar o desempenho mecânico e fotocatalítico das misturas propostas;
- Acessar a influência das modificações de composição na resistência mecânica e no potencial descontaminante;
- Correlacionar 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

Ainda que sejam ignorados os problemas associados à produção de cimento Portland (os quais são por si só suficientes para validar a busca por materiais cimentícios alternativos), existe ainda um impulso científico para replicar em laboratório os processos de formação de rochas sedimentares e metamórficas, que ocorrem naturalmente na crosta terrestre ao longo de milhares de anos. A informação sobre a composição dessas rochas, bem como os dados geológicos sobre as condições em que são formadas, forneceram a base para defender a possibilidade de produzir concretos para a construção civil a partir de metais alcalinos com compostos tradicionais de cálcio. Em essência, essas reações constituem hidrólises alcalinas de aluminossilicatos que resultam em um sistema de hidratos e/ou zeólitas, em um processo que lembra a hidratação mineral do cimento Portland (PALOMO et al., 2014).

Essa atividade, denominada de álcali-ativação, foi alvo de diversas pesquisas desde os anos 50 na URSS, que levaram pesquisadores a concluir que havia semelhança entre o processo natural de litificação e a ativação realizada em laboratório, com a ressalva de que o método laboratorial apresentava uma taxa de reação muito mais elevada devido à alcalinidade e elevada concentração de reagentes (GLUKHOVSKY, 1994; KRIVENKO, 1999). De acordo com Provis, Palomo e Shi (2015) o processo conhecido como álcali-ativação é responsável pela produção de MAAs a partir da reação de um precursor – normalmente um resíduo industrial – com uma solução ativadora alcalina concentrada de hidróxidos, silicatos, carbonatos ou sulfatos. Segundo Zaharaki, Galetakis e Komnitsas (2016) em temperaturas relativamente baixas, a mistura ativador/precursor resulta na ativação dos aluminossilicatos, produzindo materiais com uma estrutura total ou parcialmente amorfa de ligações Si-O-Al; quando totalmente amorfa, essa estrutura lembra a polimerização, daí o nome de geopolímeros adotado por alguns autores.

Quanto aos materiais que podem ser adotados como precursores, Provis (2018) descreve que a maioria dos materiais cimentícios suplementares podem ser adequados ao uso, com bons resultados obtidos para escórias de alto forno, cinzas de carvão, argilas calcinadas e pozolanas naturais. Em relação aos ativadores, os

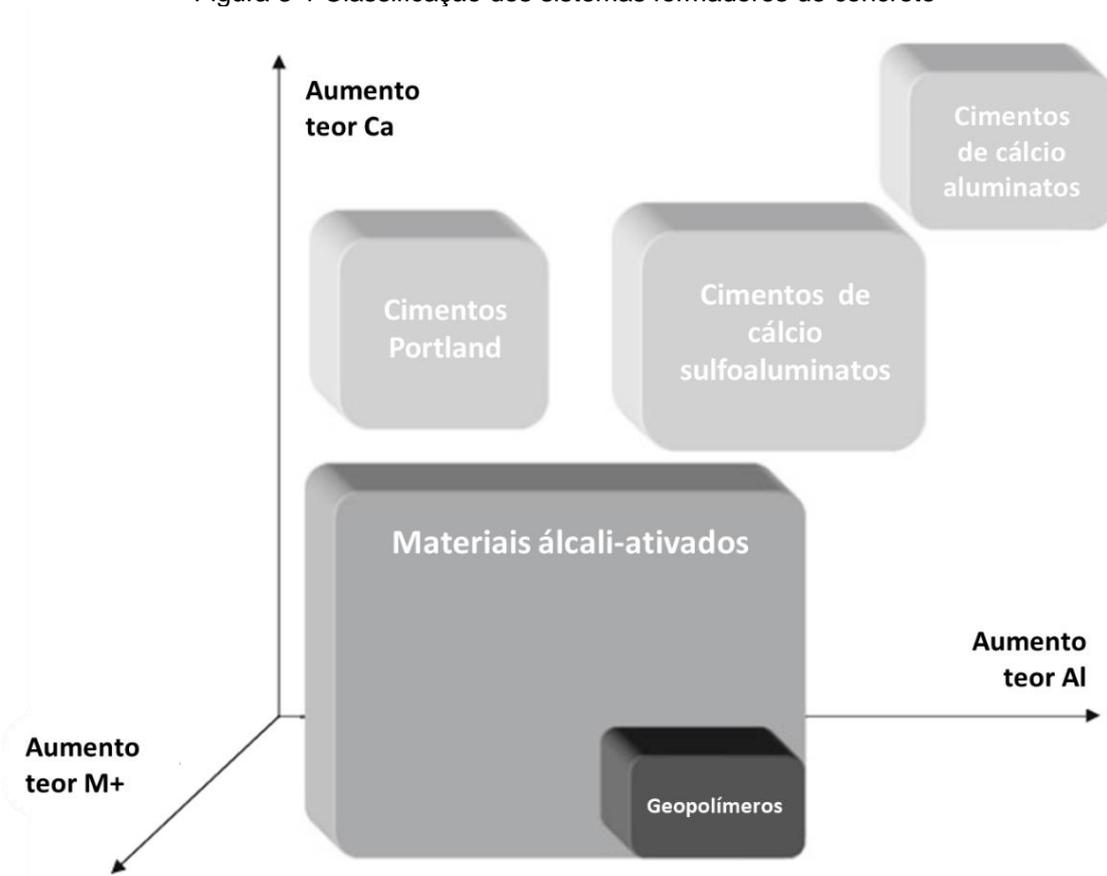
silicatos e hidróxidos de sódio ou potássio são os mais utilizados; contudo, alguns sistemas de alto cálcio podem ser ativados com carbonatos ou sulfatos de sódio (BERNAL, 2016).

Esses MAAs podem ser aplicados como materiais cimentícios em substituição ao CPC para fabricação de concretos e argamassas, e quanto a esse fim, existem dois tipos de 'cimentos' feitos com MAAs. O primeiro tipo engloba os MAAs convencionais, conhecidos como MAAs de duas partes, que envolve a reação entre o precursor e a solução ativadora; nesse modelo é possível um melhor controle dos reagentes e do tempo de cura. O segundo tipo são os MAAs de uma parte, os quais têm ganhado destaque em pesquisas recentes, são fundamentados em sanar as dificuldades que o primeiro tipo apresenta, como por exemplo evitar que trabalhadores do setor de construção precisem manusear reagentes viscosos e/ou corrosivos (soluções ativadoras). Nesse segundo modelo, o ativador ainda sólido é misturado ao precursor, podendo ou não haver calcinação, para que o consumidor final tenha apenas que adicionar água à mistura, assim como em concretos de CPC (LUUKKONEN et al., 2018).

Em relação à durabilidade, os concretos feitos a partir de álcali-ativação têm sido extensivamente estudados quanto a resistência à carbonatação e ataques ácidos. Ainda que diferentes entre si quanto à microestrutura e tipo de reação, esses MAAs têm sido frequentemente comparados ao CPC em termos de mecanismos de corrosão, absorção de água e porosidade, apresentando em alguns casos resultados melhores que aqueles obtidos com CPC (ZHANG et al., 2017).

A distinção esquemática entre os principais termos citados até o momento é mostrada na Figura 3-1, em que os geopolímeros – comuns na literatura – são definidos como parte dos MAAs, nessa imagem tons mais escuros representam maior teor de álcalis (M⁺). Apesar de ser uma simplificação da química envolvendo sistemas formadores de concreto, a imagem serve para identificar as diferentes fases e ver onde os MAAs se situam em relação ao CPC e outros sistemas.

Figura 3-1 Classificação dos sistemas formadores de concreto



Fonte: Traduzido de Provis e van Deventer (2014).

3.1.2 Cronologia

Dos pontos de vista histórico, químico e de engenharia, existe há algumas décadas uma discussão acerca do papel que cimentos contendo álcalis desempenharam em antigas construções egípcias, romanas, sírias e gregas, as quais precederam a ascensão do Império Romano e potencialmente influenciaram nas escolhas de materiais por parte desta civilização (XU et al., 2008). Se direcionado o foco para concretos romanos produzidos por meio de álcali-ativação de materiais pozolanos, é possível observar que normalmente esses concretos eram feitos com calcário adicionado a cinzas vulcânicas, onde o pH básico da reação era responsável por ativar a cinza pozolânica; e quando examinados após mais de dois mil anos, esses concretos ainda possuíam resistência à compressão superiores a 40MPa (BRANDON et al., 2005).

Segundo Roy e Langton (1989), a composição de cimentos ancestrais difere dos cimentos Portland modernos, uma vez que os primeiros possuem menor teor de Ca e maiores teores de Si, Al e álcalis, também é ressaltado que as primeiras

argamassas romanas eram desenvolvidas principalmente por carbonatação de Portlandita; isso até a descoberta de que a adição de cinzas vulcânicas formava fases ligantes de aluminosilicato, e que essas representavam um aumento na durabilidade. Gotti *et al.* (2008) argumentam que existe um significativo debate quanto às possíveis conexões entre ligantes álcali-ativados modernos e antigos concretos romanos, devido à dificuldade em identificar as frações que reagiram para formar zeólitas nos concretos antigos.

O interesse no concreto romano por parte desse trabalho está fundamentado principalmente nas propriedades de durabilidade e manutenção da resistência mecânica ao longo do tempo, pois ainda que antigas estruturas romanas tenham degradado com o passar dos séculos, lições valiosas sobre química e engenharia dos materiais de construção podem ser retiradas de estradas de concreto, estruturas de hidro-engenharia e domos que – por mais de dois milênios – têm se mantido estruturalmente estáveis em ambientes sujeitos a atividades sísmicas, como o Panteão na Itália; e imersão em água do mar, como no caso do cais romano – (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014).

Um argumento que tem sido utilizado para comparar a durabilidade desses antigos MAAs em relação a concretos modernos é que embora os últimos sejam utilizados para reparar estruturas antigas, esses reparos raramente provaram-se tão duráveis quanto os concretos antigos sob as mesmas condições (GLUKHOVSKY, 1994). Porém, Provis e Van Deventer (2014) ressaltam que é necessário ter cautela nesse tipo de comparação, uma vez que esse resultado pode indicar que os ligantes formados com uma quantidade menor de cálcio e maior de aluminosilicatos (MAAs) podem fornecer vantagens em termos de estabilidade do ligante, mas por outro lado, pode estar relacionado a incompatibilidade entre os materiais, o que prejudica sua mútua adesão. Esse é o principal ponto da comparação entre concretos antigos e modernos; a partir da análise de materiais antigos, dado o cuidado necessário, é possível fazer implicações relacionadas à durabilidade de concretos modernos e essas tendências parecerem estar a favor daqueles produzidos com MAAs.

No caso dos cimentos modernos, existem regulamentações que descrevem a quantidade máxima de álcalis, como uma tentativa de minimizar reações de álcali-agregados, e por vezes são levantadas dúvidas se esses limites (por volta de 0,6%) são restritivos o suficiente (HOOTON; LEMING; NGUYEN, 2000). De maneira geral, a presença de álcalis no cimento, seja vindo do clínquer ou de NaOH adicionado à

mistura com água, tem afetado negativamente a estrutura, pois reduz a contração (SMAOUI et al., 2005). Contudo, é conhecido que a adição de materiais pozolanos ao cimento pode reduzir o efeito nocivo das reações de álcali-agregados, de forma que o dano à estrutura seja minimizado, uma vez que o Al e o Si disponível podem reagir com os álcalis para formar géis não expansivos (THOMAS, 2011). Assim, um ponto de partida para a produção de concretos a partir de MAAs é que existe um certo nível de similaridade entre os processos de álcali-ativação e àqueles de concretos feitos com CPC, o que possibilita o uso de dados detalhados da vasta literatura sobre o processo de hidratação e endurecimento de cimentos tradicionais para melhor compreender os MAAs (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014).

Apesar da presença em civilizações mais antigas, a reação de álcali-ativação foi patenteada somente em 1908 pelo engenheiro e químico de cimento Kühl, o qual propôs que a escória de alto forno poderia ser convertida por processos de desintegração em um material vítreo inerte. Esse material por sua vez, se moído a frações bem finas, e a ele fossem adicionados sulfatos ou carbonatos alcalinos, seria capaz de reagir e formar materiais cimentícios tão bons ou melhores que os elaborados com cimento Portland, mesmo após serem armazenados por vários meses no ar ou na água (KÜHL, 1908).

Posteriormente, Purdon (1940) atingiu resistências similares ao cimento Portland após testar mais de 30 variações de álcali-ativação de escórias com soluções de NaOH e Ca(OH)₂. Além disso, Purdon notou a sensibilidade da reação ao volume de água acrescentado, bem como a dificuldade em manipular soluções alcalinas concentradas. A primeira instância de produção em escala industrial de MAAs foi na Bélgica, com a empresa *Le Purdociment*; entre 1951 e 1959 foram construídos doze prédios, dois túneis, uma escola e uma fábrica, entre outros trabalhos menores utilizando esse 'Purdocimento' (BUCHWALD et al., 2015).

Até os anos 80, a pesquisa na área foi modesta, até que na França Davidovits patenteou diversas formulações álcali-ativadas de precursores de aluminosilicatos em aplicações específicas e foi quem primeiro nomeou esses materiais de geopolímeros (DAVIDOVITS, 1980). As propriedades físicas básicas e as microestruturas de vários tipos de MAAs foram citadas em vários trabalhos posteriores, estes resumidos por Provis e Van Deventer (2014) no Quadro 3-1 em termos de performance das combinações de precursor e ativador. O prefixo M na primeira linha representa álcalis e células vazias são sistemas não caracterizados na literatura. É possível observar

que os melhores resultados foram obtidos com a utilização de hidróxido ou silicato de sódio.

Quadro 3-1 Sumário das diferentes combinações de precursores sólidos e ativadores alcalinos

	MOH	$M_2O \cdot nSiO_2$	M_2CO_3	M_2SO_4	Outro
Escória de Alto Forno	Aceitável	Desejável	Bom	Aceitável	
Cinza volante	Desejável	Desejável	Fraco (Aceitável c/ adição de cimento/clínquer)	Somente c/ adição de cimento/clínquer	NaAlO ₂ - Aceitável
Argilas calcinadas	Aceitável	Desejável	Fraco	Somente c/ adição de cimento/clínquer	
Pozolanos naturais e cinzas vulcânicas	Aceitável/ Desejável	Desejável			
Aluminossilicatos	Aceitável	Aceitável	Somente c/ adição de cimento/clínquer	Somente c/ adição de cimento/clínquer	
Precursores vítreos sintéticos	Aceitável/ Desejável (depende da composição vítrea)	Desejável			
Escória de aço		Desejável			
Escória de fósforo		Desejável			
Escória de Fe-Ni		Desejável			
Escória de Cobre		Aceitável (moagem da escória é difícil)			
Lama Vermelha		Aceitável (melhor com adição de escória)			
Cinza de fundo e resíduo sólido municipal		Aceitável			

Fonte: Adaptado de Provis e van Deventer (2014).

3.2 Razões para adotar materiais álcali-ativados

3.2.1 Aspecto global

O setor de construção é crítico para o sistema econômico global, pois foi responsável por gerar US\$ 4,15 trilhões para a economia mundial no ano de 2016, dos quais o Brasil produziu US\$ 94 bilhões (UNITED NATIONS, 2017). A nível global, a produção anual de cimento foi de 4,1 bilhões de toneladas em 2017, com o Brasil responsável por 54 milhões de toneladas (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY - USGS, 2018), o que faz do cimento a *commodity* mais produzida mundialmente; conseqüentemente, o concreto é o material mais utilizado no mundo (ASHBY; BALAS; CORAL, 2016).

Uma vez que a produção de cimento é responsável por cerca de 8% das emissões globais de CO₂ (KAJASTE; HURME, 2016), existe uma associação clara entre a sua produção e o impacto ambiental. Mundialmente, a produção de cimento tem aumentado, especialmente nos países emergentes (UNITED NATIONS, 2017); isso mostra que para atender a necessidade de moradia e infraestrutura de milhões de pessoas, sem comprometer mais ainda os níveis de CO₂ na atmosfera terrestre, é necessário adotar ligantes alternativos tão bons quanto o cimento, mas com a pegada de carbono menor.

O Conselho Empresarial Mundial para o Desenvolvimento Sustentável (WBCSD, 2018) estimou que em 2016 a decomposição de calcário para produção de cimento foi responsável por emitir uma média de 637Kg de CO₂, por tonelada de cimento produzido; excluindo dessa média a emissão proveniente da geração de energia, a qual foi estimada por Damtoft *et al.* (2008) como uma média adicional de 370 Kg de CO₂ por tonelada de clínquer produzido. Kajaste e Hurme (2016) calcularam que uma otimização na produção do cimento, a qual incluiria adições de componentes minerais e diminuição da energia utilizada, conseguiria reduzir a média global de emissão de CO₂ no processo produtivo do cimento em aproximadamente 9% apenas.

Por outro lado, a síntese de MAAs emite uma quantidade muito menor de CO₂ pois, em geral, não possui etapa de calcinação. Vale lembrar que a maior parte das emissões de CO₂ da álcali-ativação são provenientes da produção da solução ativadora (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014). Duxson *et al.* (2007) estimaram que mesmo considerando as emissões provenientes da produção dos ativadores, há uma

redução de até 80% nos níveis de emissão de CO₂ dos MAAs quando comparados ao CPC.

3.2.2 Razões ambientais

Um ponto importante da produção de cimento é que ela caminha inevitavelmente rumo à exaustão de jazidas minerais. Isso aliado à crescente pressão social sofrida pelos governos para regular a exploração de matérias primas e reduzir volume de barragens e aterros, parte por razões ambientais, mas também por razões estéticas e políticas, uma vez que muitas pessoas (eleitores) preferem não morar nas proximidades de mineradoras e/ou depósitos de rejeito (HIRD, 2017).

Em estudos de álcali-ativação de resíduos, ainda que o processo seja tecnicamente dependente das atividades industriais que produzem os resíduos, o processo contribui para diminuição do volume de material descartado, e em casos como o de uma mina de tungstênio (PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008), a álcali-ativação do rejeito produziu um material valioso com propriedades especiais; rejeito esse que se aplicado somente como aditivo em CPC teria pouco ou nenhum ganho econômico.

Além da emissão de CO₂, a indústria de cimento contribui significativamente para o impacto ambiental causado pelo setor industrial por meio da emissão de substâncias nocivas. Apesar de vários avanços terem sido feitos para capturar e reciclar potenciais emissões, esse é um problema que ainda persiste, principalmente em países emergentes que reutilizam resíduos industriais junto ao combustível (LEA; HEWLETT; LISKA, 2019).

Como evidenciado anteriormente, a fabricação de silicato ou hidróxido de sódio para utilização como ativadores nos MAAs emite substâncias nocivas como SO_x, NO_x e fosfatos (HABERT; D'ESPINOSE DE LACAILLERIE; ROUSSEL, 2011), e segundo Provis, Palomo e Shi (2015) é necessário continuar a desenvolver formas de quantificar e controlar essas emissões. Um estudo que buscou eliminar essa preocupação foi o de Fernández-Jiménez *et al.* (2017), em que foram produzidos MAAs com ambos precursores e ativadores provenientes de resíduos industriais. Além disso, se comparados ao CPC os MAAs sofrem menos com problemas relacionados a emissão de metais pesados, e como evidenciado por Kiventerä *et al.* (2018) a álcali-ativação de rejeitos de uma mina de ouro mostrou que elementos como

As, V, Sb, B, Cr, Cu, Ni, Zn e Mn podem ser facilmente imobilizados na estrutura dos MAAs.

3.2.3 Razões econômicas

Apesar de as razões ambientais citadas anteriormente não serem ainda, por si só, suficientes para tornar os MAAs uma solução amplamente adotada por vários países, o crescente foco em mudanças climáticas e preferências por produtos ecologicamente corretos podem tornar os MAAs uma solução viável para o setor de construção. Além disso, à medida que mais governos se tornam adeptos do mercado de créditos de carbono, os MAAs devem ganhar força como opções de comercialização. Isso acontece por exemplo na Austrália, onde os MAAs além de terem encontrado aplicações em projetos de infraestrutura (ex. reforma de pontes), também são comercializados sob o nome de E-Crete™ (VAN DEVENTER et al., 2010).

Países que importam grandes quantidades de cimento, como EUA, França e Reino Unido (OEC, 2018) têm motivação econômica para desenvolver pesquisas com MAAs, e esse fator não é necessariamente estático; a extinta União Soviética e a China experimentaram falta de cimento nos anos 50-60 durante um período de crescimento econômico, o que levou-os ao pioneirismo em diversas áreas da pesquisa de MAAs. Em mercados emergentes, como é o caso da China e da Índia, a geração de energia elétrica é realizada em sua grande maioria por queima de carvão; existe assim um alto volume de produção de cinzas, além disso a emissão de CO₂ provavelmente passará a ser um grave problema político, o que pode fazer desses países os pioneiros na aceitação a nível regulatório da tecnologia de álcali-ativação (PROVIS, 2018).

Em sua carta anual, Bill e Melinda Gates descrevem os grandes desafios na mitigação de mudanças climáticas; um deles é a debilitante dependência do setor de construção pela produção de cimento, e sua consequente emissão de CO₂. O casal mais rico do mundo aponta que não é realista esperar que as sociedades simplesmente parem de construir, ou pedir que países emergentes desacelerem seu crescimento para o benefício do todo; o que precisa ser feito é investir em inovação nesse setor, pois é estimado que a humanidade irá construir o equivalente a uma cidade de Nova York todo mês, pelos próximos 40 anos, e teremos que descobrir

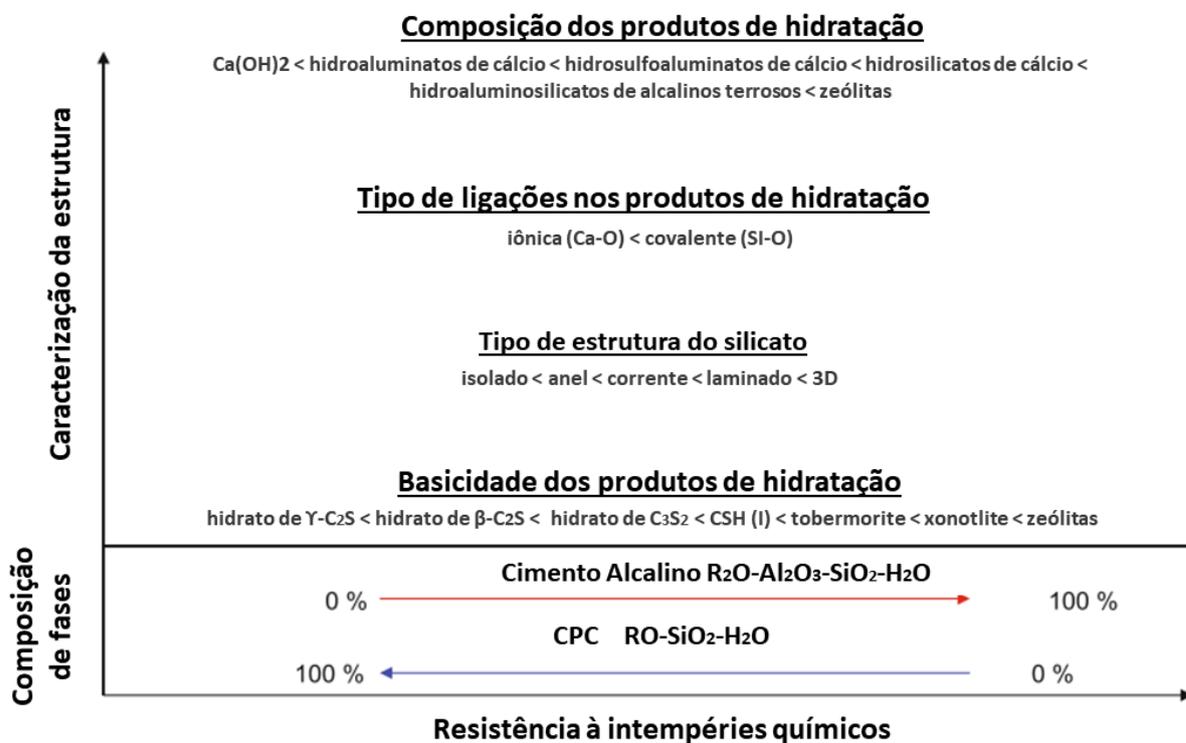
como fazer isso de forma diferente do que tem sido feito até agora com CPC (GATES; GATES, 2019).

3.2.4 Razões técnicas

É importante salientar que em termos de desempenho, especialmente resistência química ou ao fogo, os cimentos álcali-ativados alcançam ou superam os requerimentos para aplicações em construções. Contudo, devido à falta de apelo comercial por parte da indústria, existem situações em que os padrões para concretos usados em construções excluem a álcali-ativação. Naturalmente, o apelo das razões ambientais e econômicas apresentadas anteriormente definirá a velocidade com que mudanças serão feitas nessa área (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014).

Na Figura 3-2 é mostrada a relação que foi desenvolvida através de 50 anos de pesquisa entre durabilidade, química de ligação, estrutura e estabilidade. Um ponto importante a ser retirado da análise da figura é que a solubilidade dos produtos de reação é função da composição. Uma tendência comum da geoquímica pode ser observada, que é a maior susceptibilidade à corrosão por parte dos hidratos de basicidade alta em relação aos de baixa basicidade. Segundo (LANGMUIR, 1997) isso fornece uma base termodinâmica para a estabilidade de ligantes álcali-ativados, uma vez que nesses são formados produtos de hidratação com pH menor que aqueles obtidos com ligantes de cimento Portland.

Figura 3-2 Relação proposta entre a durabilidade mineralógica, composição de fase de hidratação e suas estruturas.



Fonte: Traduzido de Krivenko (2002) conforme citado por Provis *et al.* (2014).

De acordo com Duxson *et al.* (2007) outras aplicações de interesse técnico para o desenvolvimento de MAAs são:

- Baixa condutividade térmica;
- Resistência aos ataques químicos;
- Estabilidade volumétrica após endurecimento;
- Baixa permeabilidade;
- Baixa susceptibilidade a degradação por reações álcali-sílica;
- Adesão ao concreto, vidro, cerâmicos e alguns substratos de metal.

Segundo Provis *et al.* (2014) cada aplicação acima pode, sem dúvida, ser atingida por meio da formulação correta, mas não há uma única formulação que irá satisfazer todas as aplicações simultaneamente. Esses autores destacam que ligantes de aluminossilicatos álcali-ativados têm sido usados em aplicações do gerenciamento de resíduos à engenharia aeroespacial; o setor de construção é a aplicação de maior volume, mas existe o potencial de altos ganhos econômicos em aplicações específicas.

3.3 Química dos ativadores

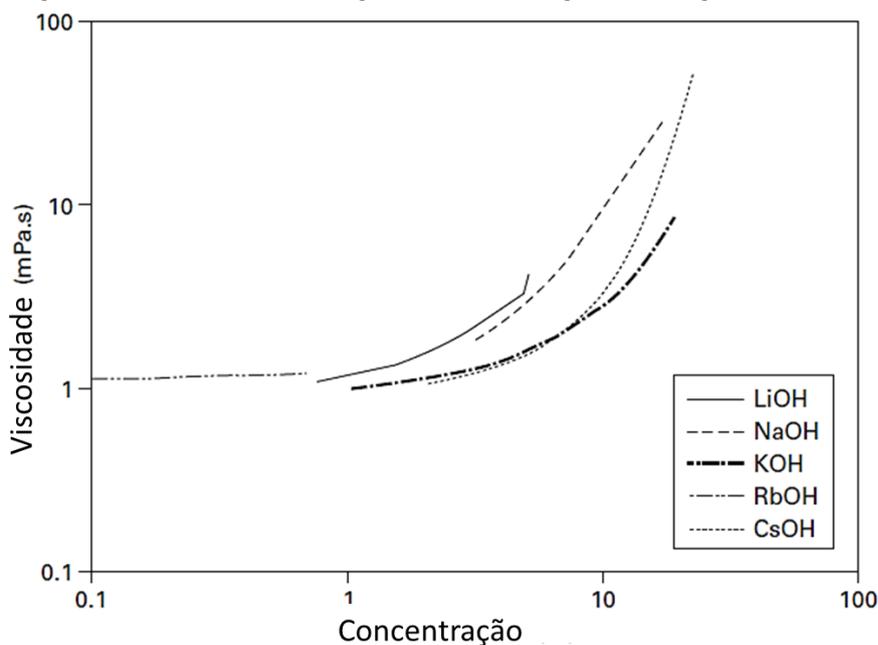
Conforme visto na seção 3.1.1 os ativadores mais comumente empregados na produção de MAAs são os compostos alcalinos, podendo estes ser hidróxidos e silicatos, e em alguns casos carbonatos e sulfatos.

3.3.1 Hidróxidos alcalinos

Os hidróxidos mais comuns utilizados na álcali-ativação são NaOH e KOH, por isso Provis (2009) destaca que além da alta corrosividade de soluções concentradas desses hidróxidos, as principais propriedades a se atentar para esse tipo de ativador são a viscosidade e o calor de dissolução. Ambas estão diretamente ligadas ao manuseio das soluções, e a primeira também interfere no controle da quantidade de solução adicionada ao precursor.

Na Figura 3-3 observa-se como a viscosidade de hidróxidos alcalinos varia em função da concentração da solução aquosa. Para comparação, de acordo com Kurt e Bittner (2006) NaOH e KOH são solúveis em água em concentrações que podem exceder 20M, e segundo Provis *et al.* (2014) é comum que álcali-ativação utilize essas soluções em concentrações superiores a 5M, daí a necessidade de prever se a viscosidade da solução a ser utilizada pode ou não significar uma maior dificuldade de manuseio.

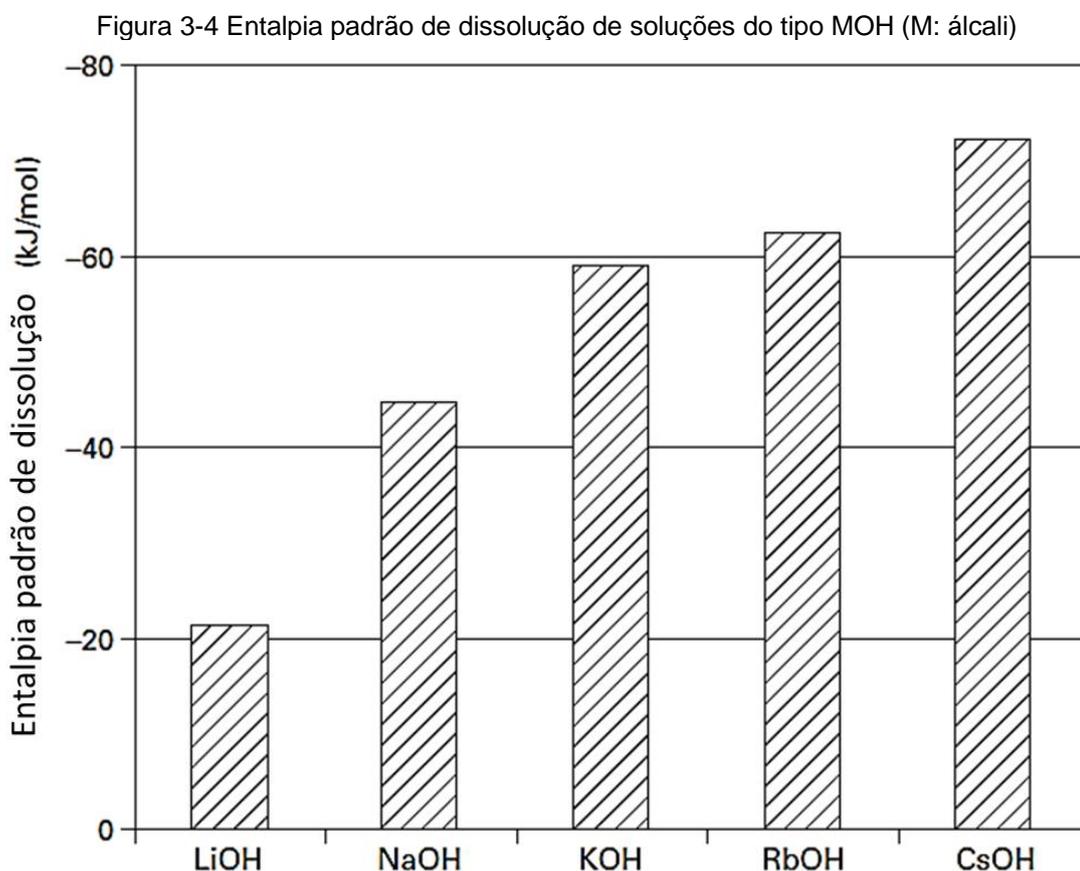
Figura 3-3 Variação da viscosidade em função da concentração de soluções de hidróxidos alcalinos



Fonte: Traduzido de Provis (2009)

É possível notar que soluções de NaOH, LiOH e RbOH apresentam uma tendência mais linear de variação, mas com uma inclinação bem diferente entre si. Por exemplo, enquanto soluções de LiOH com concentração >5M apresentam viscosidade próxima a 5mPa.s (ou centipoise – cps), as de NaOH (mais populares) apresentam valores da ordem de 3 a 40cps.

O calor de dissolução dos hidróxidos pode ser visto na Figura 3-4, na qual é representada a entalpia de dissolução de 10M das respectivas soluções até uma dissolução infinita (PROVIS, 2009).



Fonte: Traduzido de Provis (2009, p. 52)

Nessa figura são fornecidos dados importantes para trabalhos em laboratório. Primeiramente é possível observar que a entalpia de dissolução aumenta com o tamanho do cátion; além disso, o valor absoluto de entalpia pode ser utilizado para calcular o aumento de temperatura esperado durante a dissolução. De acordo com Gurvich *et al.* (1996) na dissolução de 10M de NaOH, 90% da energia liberada é proveniente da dissolução dos cristais sólidos em íons, e outros 10% vêm da dissolução dos íons. A partir de dados de Simonson, Mesmer e Rogers (1989) os

quais mostravam que a capacidade térmica da solução de NaOH é praticamente igual à da água, Provis (2009) calculou que a dissolução de 10M de NaOH em um litro de água liberaria energia suficiente para aquecer a solução a 90° C. Mesmo que parte dessa energia seja liberada para a vizinhança, um aumento na temperatura dessa magnitude requer um maior controle em operações de produção industrial, e pode inviabilizar seu uso no ramo de construção civil. Um modo de minimizar esse efeito é a produção de MAAs de uma parte, uma vez que o calor seria transmitido às frações sólidas, o que reduziria consideravelmente o aumento de temperatura da mistura.

No Quadro 3-2 é apresentado um resumo dos resultados reportados por Gurvich *et al.* (1996), Lumley (1997), Monnin e Dubois (2005), Provis, Lukey e van Deventer (2005), Palomo, Fernández-Jiménez e Criado (2006), Duxson *et al.* (2007), Bell *et al.* (2008), Provis, (2009) e Provis e van Deventer, (2014b) quanto às vantagens e desvantagens, e aplicações de cada tipo de hidróxido como ativador.

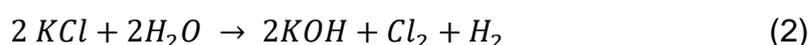
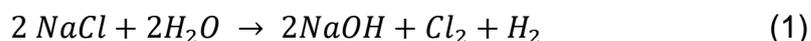
Quadro 3-2 Resumo das características de cada hidróxido como ativador

Hidróxido (MOH)	Vantagens	Desvantagens	Fases Formadas	Aplicações
NaOH	Barato Alta disponibilidade	Eflorescência em conc. elevadas	Zeólitas	Diversas
KOH	Precipitação não é problemática	Cristalização lenta Carbonatação	Zeólitas	Diversas
LiOH	Li ⁺ diminui degradação	Solubilidade <6M	-	Acelerador p/ polimerização
RbOH	-	Alto custo	-	-
CsOH	Alta solubilidade ~27 M	Alto custo	-	Alto contraste em raios X

Fonte: Autoria própria

Nota-se que o alto preço dos hidróxidos de Rb e Cs limitou as pesquisas, uma vez que a aplicação destes em escala industrial de produção é improvável. Assim, na maioria dos casos os pesquisadores escolhem entre NaOH e KOH, com os quais foram obtidas fases de zeólitas na estrutura.

Quanto ao processo de fabricação, de acordo com o *Independent Chemical Information Service* (ICIS, 2018), ambos os hidróxidos de sódio e de potássio são produzidos principalmente por processo de eletrólise de seus cloretos segundo as equações mostradas em (1) e (2).



Por muito tempo este processo foi realizado por células de mercúrio, o que gera um resíduo tóxico que deve ser levado em conta quando mencionado os impactos da produção de MAAs. No entanto, essas células de mercúrio têm sido substituídas por células de membranas iônicas, que apesar de gerarem um produto de menor pureza, não possuem a mesma intensidade de impacto ambiental das primeiras (ICIS, 2018).

3.3.2 Silicatos alcalinos

Assim como no caso dos hidróxidos, os silicatos alcalinos de Cs e Rb possuem um valor comercial muito alto e produção industrial limitada, o que faz com que os silicatos mais comumente utilizados sejam os de sódio e potássio, já que o silicato de Lítio não é solúvel o suficiente para ser utilizado como ativador (PROVIS, 2009).

O processo de produção desses silicatos normalmente envolve consumo de energia e emissão de CO₂ pois envolve calcinação de carbonatos e sílica para formar sistemas Na₂O-SiO₂-H₂O e K₂O-SiO₂-H₂O (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014b). Apesar de haver certo debate nessa área, Gartner (2004) concluiu que a emissão de CO₂ na produção MAAs com silicatos de Na e K é menor do que aquela para produção de ligantes baseados em CPC.

Apesar da variação nos resultados reportados com silicato de sódio (conhecido como vidro líquido ou água de vidro), parece existir uma correlação entre o uso de ativadores de silicatos e uma maior resistência à compressão. Diversos pesquisadores compararam os resultados obtidos com silicato de sódio àqueles obtidos com ativadores de outras famílias, o resumo dos melhores resultados pode ser visto no Quadro 3.

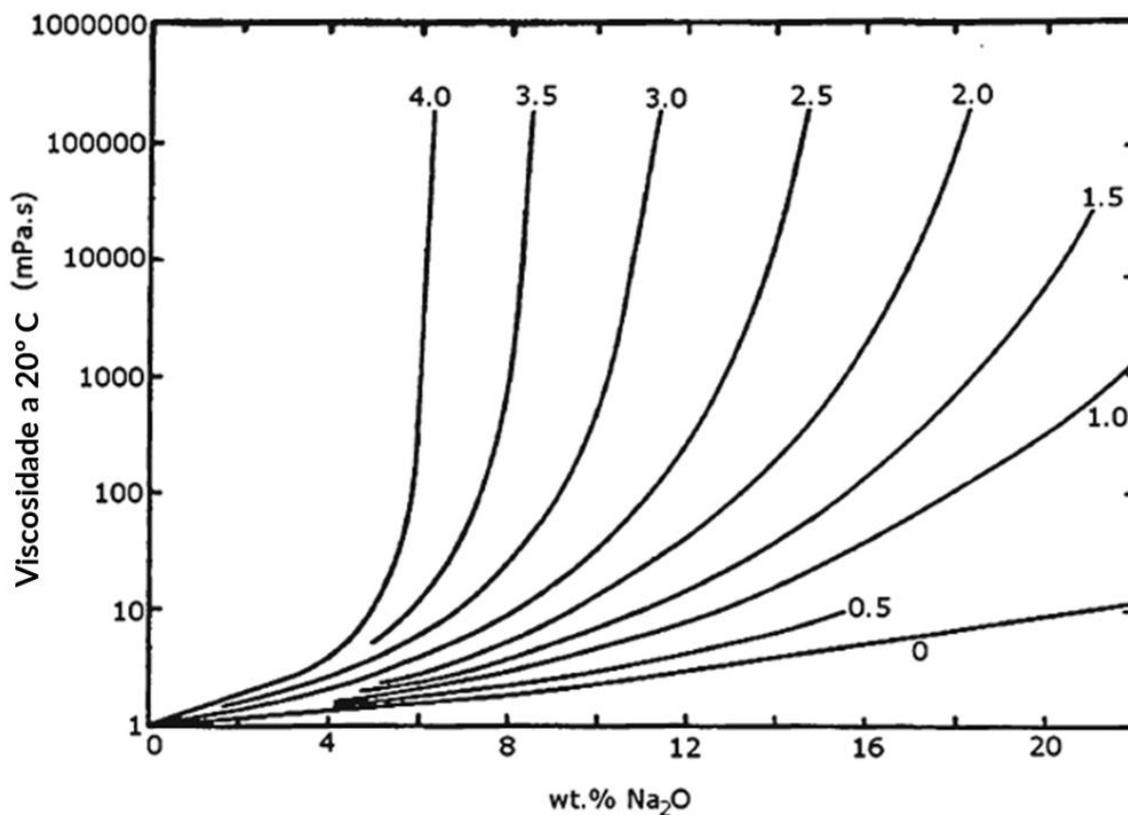
Quadro 3-3 Resultados de alguns pesquisadores em relação ao silicato de sódio como ativador

Pesquisadores	Precursor	Ativadores testados	Maior Resistência
Wang e Scrivener (1995)	Escória Inglesa	Hidróxido e Silicato	Sem zeólitas ou micas p/ ambos ativadores
Shi e Day (1995)	Escória de Fósforo	Hidróxido, Silicato, Carbonato e Fosfato	160 MPa - 90 dias c/ Silicato
Bakharev <i>et al</i> (1999)	Escória Australiana	Hidróxido, Silicato, Carbonato e Fosfato	39 MPa – 28 dias c/ Silicato
Brough e Atkinson (2002)	Escória de alto forno	Hidróxido e Silicato	78 MPa – 28 dias c/ silicato

Fonte: Autoria própria

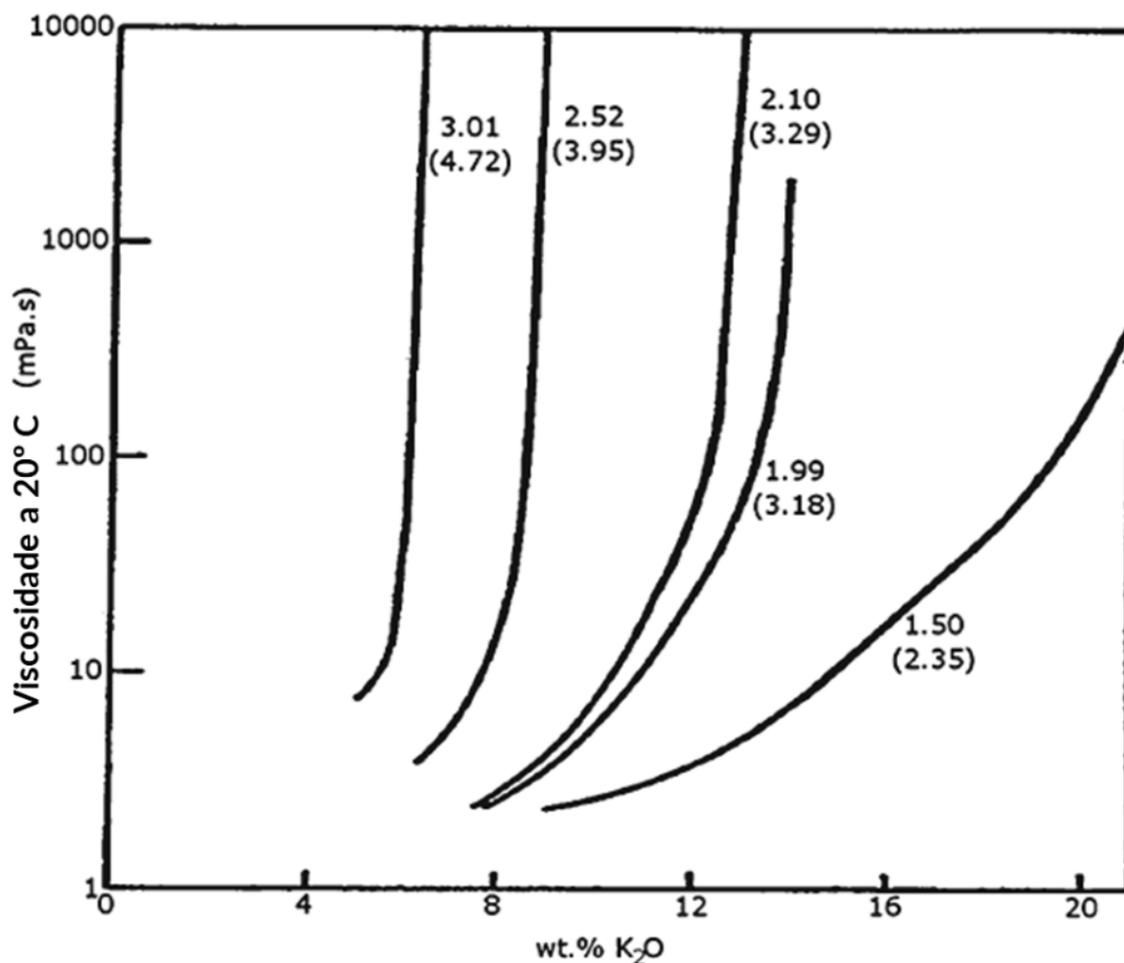
Apesar de não possuírem os mesmos problemas que os hidróxidos quanto à entalpia de dissolução, nos silicatos a viscosidade é um agravante mais acentuado que os hidróxidos. Na Figura 3-5 e na Figura 3-6 são mostrados os gráficos de viscosidade em relação à massa molar dos silicatos e suas frações em peso.

Figura 3-5 Viscosidade das soluções de silicato de sódio em relação às frações em peso de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$



Fonte: Traduzido de Provis *et al.* (2014, p. 28)

Figura 3-6 Viscosidade das soluções de silicato de sódio em relação às frações em peso de $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$



Fonte: Traduzido de Provis *et al.* (2014, p. 28)

Em ambas as figuras é possível notar que a viscosidade aumenta exponencialmente à medida que se eleva o teor de álcalis, o que pode dificultar o manuseio e controle de adição. Além disso, segundo Weldes e Lange (1969) as soluções de silicato de sódio são glutinosas, o que pode ser desejado em caso de aplicações adesivas; em contrapartida, para aplicações tradicionais o concreto pode grudar em ferramentas de acabamento ou mesmo adsorver partículas de areia e poeira na superfície recém-moldada.

3.3.3 Carbonatos alcalinos

Devido ao seu baixo custo e alta disponibilidade, o carbonato de sódio é amplamente mais utilizado na álcali-ativação que os demais carbonatos, sem registro de pesquisas promissoras que utilizaram outro tipo de carbonato. A produção de carbonato de sódio normalmente é feita a partir de cloreto de sódio, por meio do processo *Solvay*, ou simplesmente é extraído de minas de trona (THE ESSENTIAL

CHEMICAL INDUSTRY, 2016). Esse processo possui um impacto ambiental menor do que a produção de hidróxidos e silicatos, e gera um produto com viscosidade bem menor (próxima à da água), daí o interesse de alguns pesquisadores em utilizá-lo na álcali-ativação.

Em contrapartida, o uso de carbonato de cálcio como ativador resulta em um menor pH da mistura, isso pode ser vantajoso do ponto de vista de condições de trabalho, saúde e segurança, porém diminuí consideravelmente a velocidade da reação de endurecimento em relação aos ativadores citados anteriormente (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015). Um exemplo disso foi reportado por Fernandez-Jimenez e Puertas (2003), em que o tempo de cura necessário para as pastas ativadas com carbonato de cálcio foi superior a 3 dias, conseqüentemente a resistência inicial dessas pastas foi consideravelmente menor do que suas formulações equivalentes ativadas com hidróxidos, silicatos ou combinações.

De acordo com Provis e van Deventer (2014) outra razão para redução na velocidade de ativação é que em qualquer sistema de $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ é esperada a formação de bicarbonato de sódio NaHCO_3 , que se dá por meio da hidrólise do carbonato ou absorção de CO_2 da atmosfera, e os cristais de bicarbonato formados podem contribuir para que aconteça eflorescência na mistura.

No Quadro 3-4 são apresentados os resultados obtidos por alguns pesquisadores com carbonato de cálcio como ativador único e misturado à silicatos, hidróxidos e óxidos.

Quadro 3-4 Resultados de alguns pesquisadores em relação ao uso de carbonato de sódio como ativador

Estudo	Precursor	Ativador	Resistência à compressão aos 28 dias
Fernandez-Jimenez e Puertas (2003)	EAF moída	Na ₂ CO ₃	50 MPa
		80% Na ₂ SiO ₃ / 20% Na ₂ CO ₃	80 MPa
		80% NaOH/ 20% Na ₂ CO ₃	48 MPa
		20% Na ₂ SiO ₃ / 80% Na ₂ CO ₃	51 MPa
		20% NaOH/ 80% Na ₂ CO ₃	56 MPa
Nicolas <i>et al.</i> (2015)	EAF moída	Na ₂ CO ₃	38 MPa
		50% Na ₂ SiO ₃ / 50% Na ₂ CO ₃	48 MPa
You <i>et al.</i> (2019)	EAF moída	Na ₂ CO ₃	1 MPa
		33% Na ₂ CO ₃ / 66% Na ₂ O	8 MPa
		66% Na ₂ CO ₃ / 33% Na ₂ O	28 MPa

Fonte: Autoria própria

É possível observar que o uso de carbonato de sódio como único ativador pode apresentar resultados muito divergentes, uma vez que as escórias utilizadas como precursores diferem em composição e estrutura cristalina. Contudo, é possível notar uma correlação entre a mistura de ativadores e o aumento da resistência, e com isso potencialmente justificar a mistura de carbonato de cálcio no ativador a fim de reduzir o impacto ambiental.

3.3.4 Sulfatos alcalinos

Assim como no caso dos carbonatos, o sulfato alcalino mais utilizado é o de sódio, sem resultados quanto à resistência de MAAs por outros sulfatos na literatura. Um dos poucos estudos encontrados que cita o uso de sulfato de potássio como álcali-ativador foi o de Juenger, Monteiro e Gartner (2006), mas nele são feitas análises visuais das fases formadas, sem ensaios mecânicos.

Em termos ambientais, a produção de sulfatos de sódio é a que provavelmente provoca menor impacto ambiental, pois o sulfato de sódio é produzido como subproduto de diversos processos químicos e industriais, ou a partir da extração de depósitos naturais (USGS, 2013).

A viscosidade do sulfato de sódio, assim como para os carbonatos não é um percalço para sua utilização, pois nas concentrações normalmente utilizadas o sulfato apresenta uma viscosidade máxima de ~5cps. Existem, portanto, razões ambientais e técnicas para utilização desse tipo de ativador, porém o maior obstáculo para sua adoção é sua tímida performance como ativador (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014b).

A maioria dos estudos na área têm aplicado o sulfato de sódio como um aditivo a outros tipos de ativadores, e em pesquisas em que ele é utilizado sozinho, como a de Rashad (2015), normalmente é feita adição de cimento Portland para melhorar a resistência mecânica. Um exemplo do primeiro caso foi reportado por Criado, Jiménez e Palomo (2010) que avaliaram a performance de MAAs ativados com hidróxidos e misturas de silicatos com hidróxidos, comparando resultados com e sem adição de sulfato às misturas para ambos os casos. Os resultados obtidos por eles podem ser vistos no Quadro 3-5, a partir destes dados, os autores chegaram à conclusão de que a adição de sulfato de sódio só é benéfica para ativadores com alto teor de sílica solúvel.

Quadro 3-5 Comparação de resultados obtidos para álcali ativação com e sem adição de sulfato de sódio

Precursor	Ativador * = adição de Na ₂ SO ₄	Resistência – 28d
Cinza volante – Usina de energia Espanhola	NaOH	69 MPa
	NaOH*	40 MPa
	85% NaOH (10M) + 15% Na ₂ SiO ₃	65 MPa
	85% NaOH (10M) + 15% Na ₂ SiO ₃ *	47 MPa
	84% Na ₂ SiO ₃ + 16% NaOH (pellets)	56 MPa
	84% Na ₂ SiO ₃ + 16% NaOH (pellets)*	68 MPa

Fonte: Autoria própria

3.4 Química dos ligantes

É comum nos estudos de química de ligação abreviar os óxidos para uma única letra. Apesar dessa abreviação ter se tornado uma prática muito comum nesse meio científico, muitas vezes sem que seja descrito seu significado, para essa seção introdutória as abreviações mais comuns são apresentadas na Figura 3-7.

Figura 3-7 Lista das abreviações mais comuns em química de ligações

C = CaO	S = SiO ₂	A = Al ₂ O ₃	F = Fe ₂ O ₃
M = MgO	K = K ₂ O	\bar{S} = SO ₃	N = Na ₂ O
T = TiO ₂	P = P ₂ O ₅	H = H ₂ O	\bar{C} = CO ₂

Fonte: (TAYLOR, 1997, p. 4)

Estudos notáveis de química dos cimentos Portland foram feitos por Taylor (1997) sobre a conversão de aluminossilicatos anidros em aluminossilicatos hidratados; estes estudos mostraram que os sistemas predominantes nos processos de hidratação de cimento Portland são o C-S-H, um cálcio-silicato hidratado de baixa ou nenhuma cristalinidade, e a Portlandita Ca(OH)₂.

De acordo com Palomo *et al.* (2014) o sistema predominante nos MAAs não é padronizado, pois o mesmo é altamente dependente das características de precursores e ativadores escolhidos. Dessa forma, os cimentos de MAAs são divididos em três grupos, cada um com seu procedimento de ativação: cimentos de alto cálcio, baixo cálcio e sistemas mistos. Vale realçar que o termo alto cálcio para MAAs refere-se na verdade a um valor moderadamente alto de cálcio, o qual é definitivamente menor que àqueles apresentados por cimentos Portland (Figura 3-1).

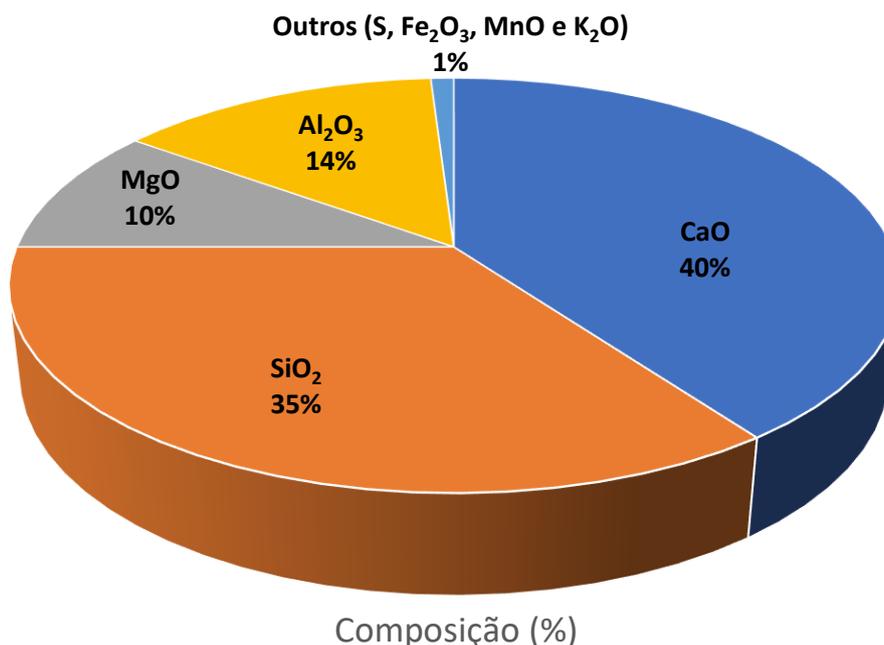
3.4.1 Materiais álcali-ativados de alto cálcio

Um dos exemplos de sistemas de alto cálcio são as escórias de alto forno (EAF), a química e engenharia envolvida na formação de ligantes a partir desse precursor possui vasta literatura como foi apontado por Juenger *et al.* (2011); para outros precursores ricos em cálcio, que não EAF, o número de publicações é consideravelmente menor. Assim, essa seção do trabalho apresentará em sua maioria dados de EAF, mas também serão citados sistemas elaborados a partir de cinzas residuais (de fundo) devido sua relevância para o trabalho em questão.

De acordo com as observações feitas por Shi, Krivenko e Roy (2006) e Provis e van Deventer (2009) as propriedades requeridas para que uma EAF 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 400 m²/Kg.

Apesar da composição de escórias variar de acordo com cada local em que são geradas, elas normalmente apresentam uma composição média próxima àquela mostrada no gráfico da Figura 3-8.

Figura 3-8 Composição média das EAFs



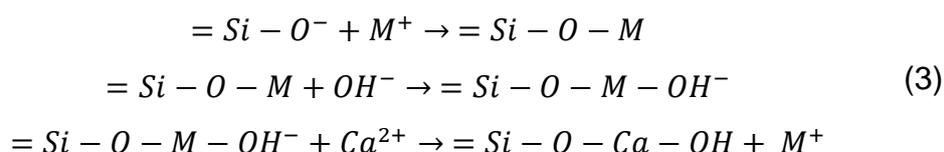
Fonte: Elaborado a partir de dados de Provis e van Deventer (2009)

Conforme evidenciado por Pacheco-Torgal *et al.* (2015) essa composição característica faz com que as EAFs possuam tanto ânions construtores de rede (SiO₄)⁴⁻, (AlO₄)⁵⁻ e (MgO₄)⁶⁻, como cátions modificadores de rede Ca²⁺, Al³⁺ e Mg²⁺, o que favorece a formação de fase vítrea, pois torna o arranjo das subunidades mais irregular.

Segundo Bernal *et al.* (2011) a álcali-ativação de EAF é um processo bastante heterogêneo, governado por quatro mecanismos principais:

- Dissolução das partículas vítreas do precursor;
- Nucleação e crescimento das primeiras fases sólidas;
- Interações e ligações mecânicas nos contornos das fases formadas;
- Reação contínua via equilíbrio químico dinâmico e difusão de espécies reativas através de produtos formados em tempos avançados de cura.

As etapas de reação das EAFs durante a álcali ativação foram descritas por Glukhovskiy (1994) e simplificadas na equação (3) por Pacheco-Torgal *et al.* (2015), que descreve as fases iniciais de hidratação, em que o cátion alcalino age como um catalisador, por meio de troca catiônica com o Ca²⁺; contudo, à medida que a reação avança esses cátions alcalinos são incorporados na estrutura, o que aumenta o caráter amorfo da estrutura através da modificação de rede.



O principal produto da álcali-ativação de EAF é uma estrutura desorganizada do tipo C-A-S-H para sistemas com presença de cálcio, onde existe a substituição de íons de Al na estrutura C-S-H, a qual é usualmente formada durante a hidratação de CPC, e é responsável por conferir resistência mecânica ao concreto (MYERS et al., 2013).

Um outro tipo de precursor de alto cálcio com alguns trabalhos na literatura é a cinza residual. Devido a sua granulometria mais grosseira, em geral, esse tipo de cinza necessita de moagem para ser álcali-ativada. A composição das cinzas residuais varia drasticamente de um local para outro, mas costumam possuir uma característica em comum, que é a presença de metais pesados; os quais apesar de terem sido apontados como problemáticos para aplicação na construção civil, apresentaram elevados valores de resistência à compressão em argamassas, com resultados indo de 24 a 58 MPa, além disso existe a possibilidade de imobilizar esses metais pesados na estrutura do MAA (SATHONSAOWAPHAK; CHINDAPRASIRT; PIMRAKSA, 2009).

3.4.2 Materiais álcali-ativados de baixo cálcio

A categoria de MAAs de baixo cálcio inclui diversos tipos de materiais, entre os mais citados na literatura estão: cinzas volantes, metacaulim, argilas, feldspatos e aluminossilicatos. A composição de cada um desses precursores é altamente variável e as fases formadas durante a álcali-ativação dependem do tipo de ativador escolhido. Contudo, a estrutura fundamental obtida nesses materiais é um gel altamente desordenado de aluminossilicatos, com aspecto semelhante ao de zeólitas, o qual foi descrito e caracterizado primeiramente por Palomo *et al.* (2004) como um gel tipo N-A-S-H. Vale notar que essa comparação possui um embasamento menor que aquela feita entre estruturas C-A-S-H e C-S-H dos sistemas de alto cálcio, uma vez que os últimos possuem uma literatura bem mais extensa na área (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014). Os principais tipos de precursores de baixo cálcio e os resultados obtidos de acordo com os ativadores escolhidos são mostrados no Quadro 3-6.

Quadro 3-6 Resumo de resultados obtidos na literatura para álcali-ativação de sistemas de baixo cálcio

Estudo	Precursor de ↓Ca	Ativador escolhido	Resistência à compressão – 28d
Marín-López <i>et al.</i> (2009)	Metacaulim	NaOH	33 MPa
Díaz-Lora, Allouche, e Vaidya (2011)	Cinza volante (Tipo C)	NaOH + Na ₂ SiO ₃	80 MPa
Pacheco-Torgal, Castro-Gomes, Jalali, (2008)	Rejeito mina tungstênio	NaOH + Na ₂ SiO ₃	75 MPa
Xu e van Deventer (2000)	Alumino-silicatos	KOH + Na ₂ SiO ₃	20 MPa

Fonte: Autoria própria

3.4.3 Sistemas mistos

De acordo com Provis e Bernal (2014) rejeitos e subprodutos ricos em aluminossilicatos, que não são reativos o suficiente para desenvolver boa resistência mecânica quando ativados sozinhos, podem ser misturados a fontes de cálcio mais reativas para possibilitar sua álcali-ativação.

Nesse tipo de sistema é difícil prever as fases formadas na estrutura durante a ativação e a literatura mostra resultados altamente variáveis de acordo com cada tipo de mistura aplicado. No Quadro 3-7 é mostrado um resumo dos resultados obtidos para alguns exemplos de sistemas mistos com teor de cálcio intermediário.

Quadro 3-7 Resumo dos resultados obtidos para álcali-ativação de sistemas mistos

Estudo	Precursor	Ativador	Fase formada	Resistência 28d
Williams <i>et al.</i> (2002)	Cinza volante + Ca(OH) ₂	NaOH	C-S-H	-
Yip, Lukey e van Deventer, (2005)	Argila calcinada + EAF	NaOH + Na ₂ SiO ₃	N-A-S-H e C-S-H	54 MPa
Li e Liu (2007)	Cinza volante + EAF	NaOH + Na ₂ SiO ₃	Zeólitas	70 MPa
Kumar e Kumar (2013)	Lama vermelha + Cinza volante	NaOH	C-S-H e A-S-H	30 MPa
Moseson, Moseson e Barsoum (2012)	EAF + Calcário	Na ₂ CO ₃	-	61 MPa

Fonte: Autoria própria

Portanto, nos sistemas mistos existe um maior leque de oportunidades para pesquisa; os resultados obtidos nesse tipo de pesquisa dependem essencialmente da disponibilidade de resíduos na região do estudo e das combinações possíveis entre eles para que se tornem passíveis de álcali-ativação.

3.4.4 Álcali-ativação de precursores ricos em ferro

Nas seções anteriores foram apresentados os géis de aluminosilicatos hidratados (C-A-S-H e N-A-S-H) como os principais produtos da álcali-ativação. Como visto, os precursores mais utilizados para álcali-ativação são escórias, cinzas volantes e metacaulim; tais materiais têm em comum altos teores de SiO_2 e Al_2O_3 , outra característica compartilhada por esses precursores tradicionais é que eles apresentam baixo teor de óxidos de Fe. Uma das razões para a adoção desses precursores tradicionais é que algumas pesquisas relatam o comportamento nocivo de íons Fe^{2+} no desenvolvimento das reações de ativação, o que compromete a resistência mecânica dos compostos. A desconfiança de compostos com altos teores de óxidos de ferro, por parte de pesquisadores desse campo, está baseada na impossibilidade de utilizar certas técnicas de análise essenciais para a compreensão da estrutura molecular dos compostos álcali-ativados, como é o caso da espectroscopia por ressonância magnética nuclear (NMR), em que altos teores de ferro destroem o sinal emitido ou o tornam inutilizável (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009).

No entanto, Davidovits (2012) indicou que a produção em massa de geopolímeros, baseados em recursos geológicos, não pode ser limitada a precursores com baixos teores de ferro, pois é necessário ter em vista que existem enormes reservas de solos residuais ricos em óxidos de ferro, principalmente em países tropicais. Além disso, Davidovits afirma que esses solos podem ser utilizados como precursores para formação de compostos cimentícios do tipo cálcio-poli-ferro-sialato, em que átomos de Fe substituem parcialmente os de Al na estrutura C-A-S-H dos MAAs (DAVIDOVITS et al., 2012).

Os solos residuais normalmente são encontrados em regiões tropicais e subtropicais como produto do intemperismo químico; estes solos são caracterizados por uma coloração avermelhada ou amarelada, alto teor de óxidos de ferro e/ou alumínio, com caulinita como mineral de argila predominante. O processo de alteração da rocha original que dá origem ao solo residual é conhecido como reação

metassomática, e foi escrutinado por Harlov e Austrheim (2013). Para fins somente introdutórios, a formação de solo residual será resumida aqui na alteração de minerais originais como olivina, magnetita, feldspatos e quartzo, seguida de lixiviação por soluções aquosas, e em alguns casos deposição de matéria orgânica; esse processo acontece a partir da superfície e diminui sua intensidade gradativamente com a profundidade, até atingir a rocha inalterada.

Diversos trabalhos na literatura mostram a possibilidade de aplicar solo residual no ramo de construção civil por meio da estabilização com cimento Portland (BAHMANI et al., 2014; BASHA et al., 2005; BEHNOOD, 2018); no entanto, como visto anteriormente, existe um grave problema ambiental atrelado à produção de cimento. Por isso, pesquisas emergiram nas últimas décadas para avaliar a estabilização de solo a partir de ligantes geopoliméricos, e apesar de alguns autores demonstrarem a possibilidade de estabilização do ponto de vista técnico (RIOS et al., 2016; ZHANG et al., 2013a), o solo residual era o único material disponível localmente nesses estudos, o que poderia limitar a aplicação da pesquisa do ponto de vista financeiro.

Para atribuir valor localmente a esses solos residuais, alguns autores têm utilizado o processo de álcali-ativação. Praticamente todos os solos que contém minerais argilosos como caulinita e montmorilonita, ou muscovita e clorita, e ainda solos derivados de filitos, podem reagir com álcalis (ex. soda cáustica) para formar materiais cerâmicos. A presença de caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) especialmente é responsável pela capacidade que esses solos possuem de, quando álcali-ativados, formarem uma rede tridimensional de ligações cruzadas, o que confere maior resistência mecânica ao material (LEMOUGNA et al., 2011).

No Quadro 3-8 são mostrados alguns resultados obtidos em pesquisas com precursores contendo altos teores de ferro, é possível notar que valores médios e altos de resistência à compressão foram obtidos com esses materiais, mesmo para curas em temperaturas menores.

Quadro 3-8 Resultados na literatura de álcali-ativação de precursores ricos em Fe

Estudo	Precursor	Teor de Fe ₂ O ₃	Ativador e Cura	Resistência 28d
Bell e Kriven (2009)	Pó sintético de Fe ₂ O ₃ + SiO ₂	49%	KOH 50°C – 24h	Não ocorreu formação de MAA
Zhang, He e Gambrel (2010)	Lama vermelha	30%	Na ₂ SiO ₃ 25°C – 7 dias	1 – 13MPa
Gomes e Torres (2011)	Solo residual natural e calcinado	30 – 60%	Na ₂ SiO ₃ 20 e 60°C – 48h	20 – 80MPa
Lemougna et al. (2014)	Solo residual	12%	NaOH 60-105°C – 7d 250-450°C – 3h	10 – 50MPa
Kumar et al. (2016)	Cinza volante marrom	31%	NaOH + Na ₂ SiO ₃ 60°C – 24h	8 – 71MPa
Obonyo et al. (2014)	Solo residual	35%	NaOH + Na ₂ SiO ₃ (cura sob pressão)	7 – 16MPa
Kaze et al. (2018)	Solos residuais e casca de arroz	37%	NaOH + Na ₂ SiO ₃ 90°C – 24h	30 – 40MPa (flexão)
Kaze et al. (2018a)	Solos residuais calcinados	39%	NaOH + Na ₂ SiO ₃ 25°C – 24h	8 – 18MPa
Di Maria e van Acker (2018)	Resíduo da produção de zinco	24 – 36%	NaOH + Na ₂ SiO ₃ 60°C – 24h	5 MPa
You et al. (2019)	Cinza volante de carvão	49%	NaOH + Na ₂ SiO ₃ 60°C – 24h	Não avaliada

Fonte: Autoria própria

A conclusão extraída desses estudos é que diversos precursores ricos em Fe, especialmente solos residuais, podem ser utilizados na produção de elementos estruturais e/ou não estruturais para aplicação no campo de construção civil.

3.5 Modelamento de reações

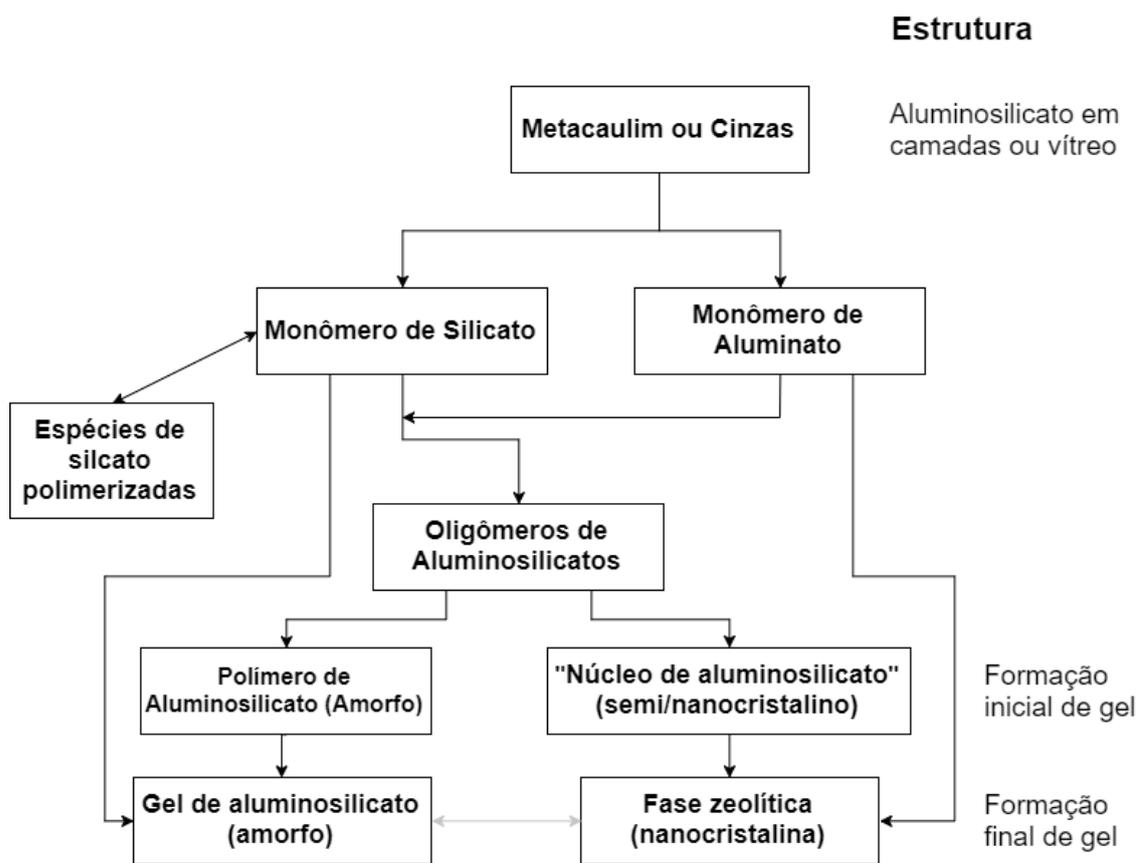
Um fator importante para modelamentos são as relações molares entre os principais óxidos formadores de MAAs. Na literatura, as relações molares entre SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e CaO são comumente reportadas para precursores na forma de Si/Al, Ca/Si e Fe/Si. Muitos trabalhos, além de relatar o valor utilizado, citam limites inferiores e superiores para tais relações a fim de otimizar as propriedades desejadas, ou seja, essas relações são altamente dependentes da aplicação. Fletcher et al. (2005) por exemplo relatou a elaboração e endurecimento de pastas geopoliméricas a partir de precursores com relações Si/Al entre 0,5 e 300, com propriedades interessantes nos

extremos; no entanto, Provis e van Deventer (2014) apontam que produtos formados em sistemas de $Si/Al < 1$ ou $Si/Al > 5$ não seriam viáveis para o ramo de construção civil, devido à baixa resistência mecânica e baixa estabilidade termal e química. É importante ressaltar que nos precursores os valores de tais relações não são sempre um reflexo das propriedades dos MAAs formados, pois mesmo após a álcali-ativação podem existir sítios não reagidos na estrutura.

Outros fatores normalmente avaliados em modelamentos são: volume de água, concentração do ativador, relação ativador/precursor e condições de cura. A conformidade desses parâmetros entre diferentes estudos parece ser ainda menor que aquela entre relações molares; o que não é necessariamente algo ruim, pois um estudo particular não pode responder para todos os sistemas, dado o grande número de variáveis e a complexidade do problema, o que pode ser feito é expansão da literatura para fortalecer e prover melhores condições para produção de MAAs (KOMLJENOVIC; BAŠČAREVIĆ; BRADIĆ, 2010).

Quanto aos mecanismos de reação responsáveis pela álcali-ativação, o primeiro modelo para descrevê-los foi desenvolvido por Provis e van Deventer (2007), na Figura 3-9 é ilustrada uma esquematização do modelo matemático proposto por eles.

Figura 3-9 Fluxograma conceitual do modelo matemático para a álcali-ativação.

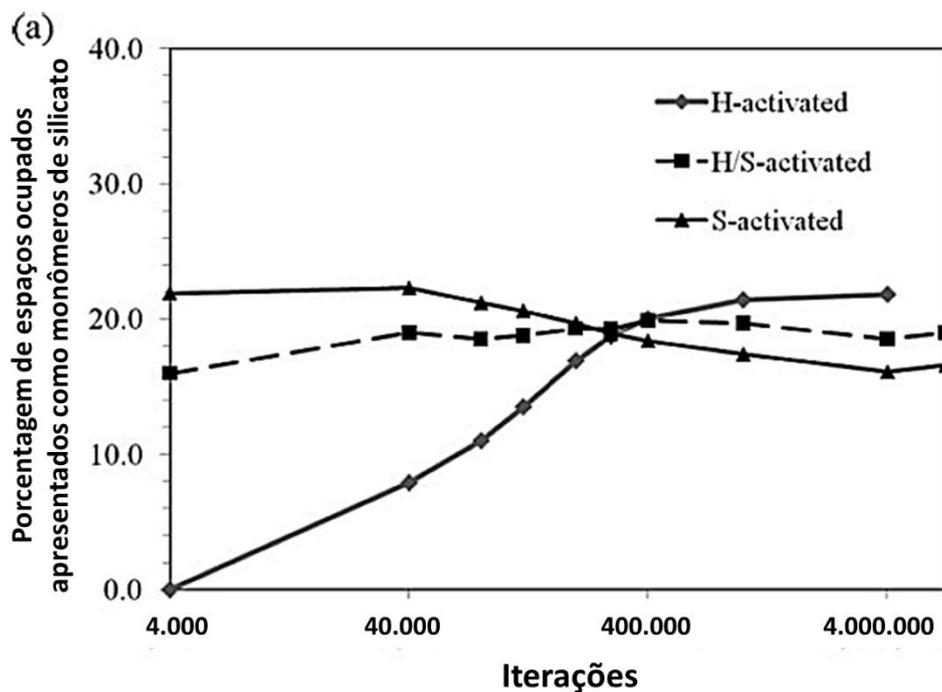


Fonte: Traduzido de Provis e van Deventer (2007, p. 14)

Apesar de atender a maioria dos casos, o modelo é limitado por não conseguir incluir componentes ou caminhos de reação adicionais. Por exemplo, esse modelo não consegue descrever a álcali-ativação em reações envolvendo cálcio ou ferro, porque segundo os autores ele está fundado na formação de ligações do tipo Si-O-(Al, Si).

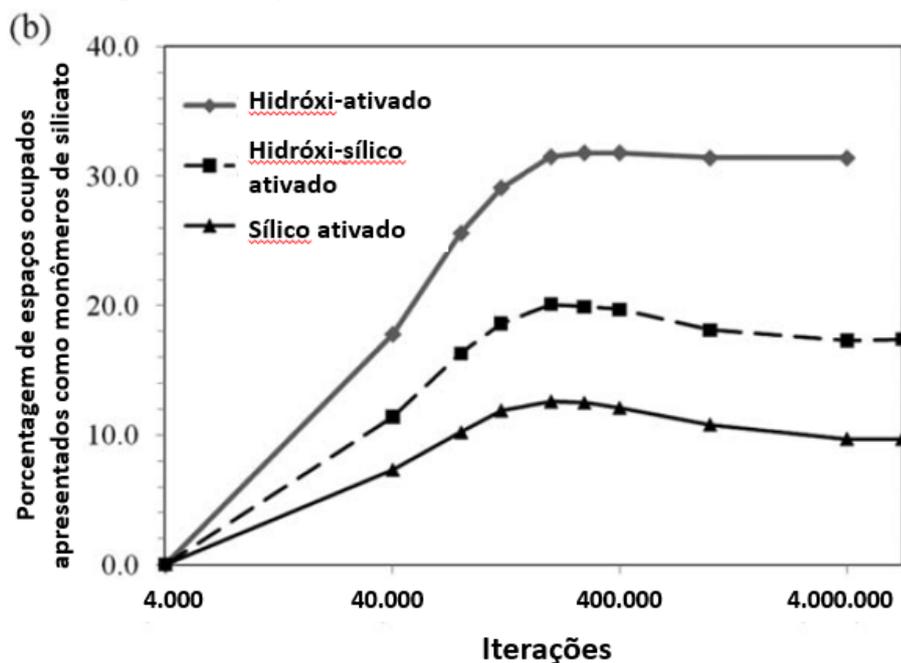
Aliado ao modelo mostrado, White *et al.* (2012) realizaram uma simulação de Monte Carlo de vários estágios da álcali-ativação. Os primeiros resultados mostrados na Figura 3-10 apontam a formação de monômeros de silicato em função do ativador utilizado, enquanto na Figura 3-11 é mostrado como o tipo de ativador escolhido influencia na formação de monômeros de aluminosilicatos.

Figura 3-10 Porcentagem de espaços ocupados apresentados como monômeros de silicato.



Fonte: Traduzido de White et al. (2012, p. 2244)

Figura 3-11 Porcentagem de espaços ocupados apresentados como monômeros de aluminossilicato



Fonte: Traduzido de White et al. (2012, p. 2244)

Simulações de Monte Carlo, como as citadas nessa seção, são métodos de modelamento e avaliação de experimentos que utilizam repetidas amostragens aleatórias para simular dados a partir de um modelo matemático. Tal modelo, pode ser uma fórmula de engenharia conhecida ou uma equação experimental obtida a

partir de planejamento experimental (DOE) e pode simular uma ou mais propriedades (respostas) a partir de dados obtidos experimentalmente (HAMMERSLEY; HANDSCOMB, 1964). Esse tipo de modelamento é importante para prever como MAAs se comportariam em escalas de produção industriais, pois o grande número de iterações consegue simular pequenas variações sofridas durante o processo de produção.

3.6 Fotocatálise

3.6.1 Princípios

A fotocatalise 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) reportaram a hidrólise da água por fotoeletrodos de TiO_2 nos anos 70, seguidos por Wrighton *et al.* (1976) com dopagem de Sr no sistema de TiO_2 . Assim, um dos principais tópicos nos anos 1970-1980 era a conversão da energia de fótons para promover a hidrólise da água. 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 fotocatalise. Nas últimas três décadas, o número de pesquisas tem aumentado, porém com foco em aplicações ambientais e desenvolvimento de aplicações auto-limpantes (UYGUNER-DEMIREL; BIRBEN; BEKBOLET, 2017).

De acordo com Schultz e Yoon (2014) esse aumento constante no interesse pela fotocatalise está diretamente ligado ao reconhecimento de que os complexos formados a partir de metais de transição, normalmente utilizados em tecnologias para conversão de energia solar em elétrica, também podem converter a luz em potencial químico para reações sintéticas. Portanto, 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.

Uma vez que o processo fotocatalítico é um fenômeno de superfície, altamente dependente do tamanho, forma e composição do fotocatalisador, as principais características dos fotocatalisadores são a morfologia adequada, elevada área superficial, além de estabilidade e possibilidade de reutilização do material (KHAN; ADIL; AL-MAYOUF, 2015). Outra característica importante dos fotocatalisadores é 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 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 fotocatalise 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 final (partículas minerais oxidadas), enquanto o segundo corresponde ao número de fótons de um comprimento de onda particular absorvidos pelo sistema (EMELINE et al., 2011).

Do ponto de vista de mecanismos de reação, é conveniente distinguir a fotocatalise em três casos. O primeiro é a formação de um catalisador termal a partir de reações fotoquímicas, que promove uma reação térmica, o que o torna simplesmente uma variação da catálise termal. No segundo caso, o catalisador é excitado e interage com o substrato, o qual sofre alteração para um produto e regenera o catalisador para sua forma original; um exemplo desse mecanismo é a transferência de átomos de hidrogênio por parte de alcanos para cetonas. No terceiro caso é formado um complexo instável entre o reagente e o catalisador, de forma que o complexo formado é uma espécie totalmente diferente, com sua própria banda de absorção; irradiações nessa banda promovem a reação e regeneram o catalisador. Esse terceiro mecanismo é de longe o mais estudado, pois é aquele que atua em semicondutores, e seu mecanismo normalmente é discutido em termos da transferência do par elétron/lacuna para a molécula adsorvida (RAVELLI; PROTTI; ALBINI, 2015).

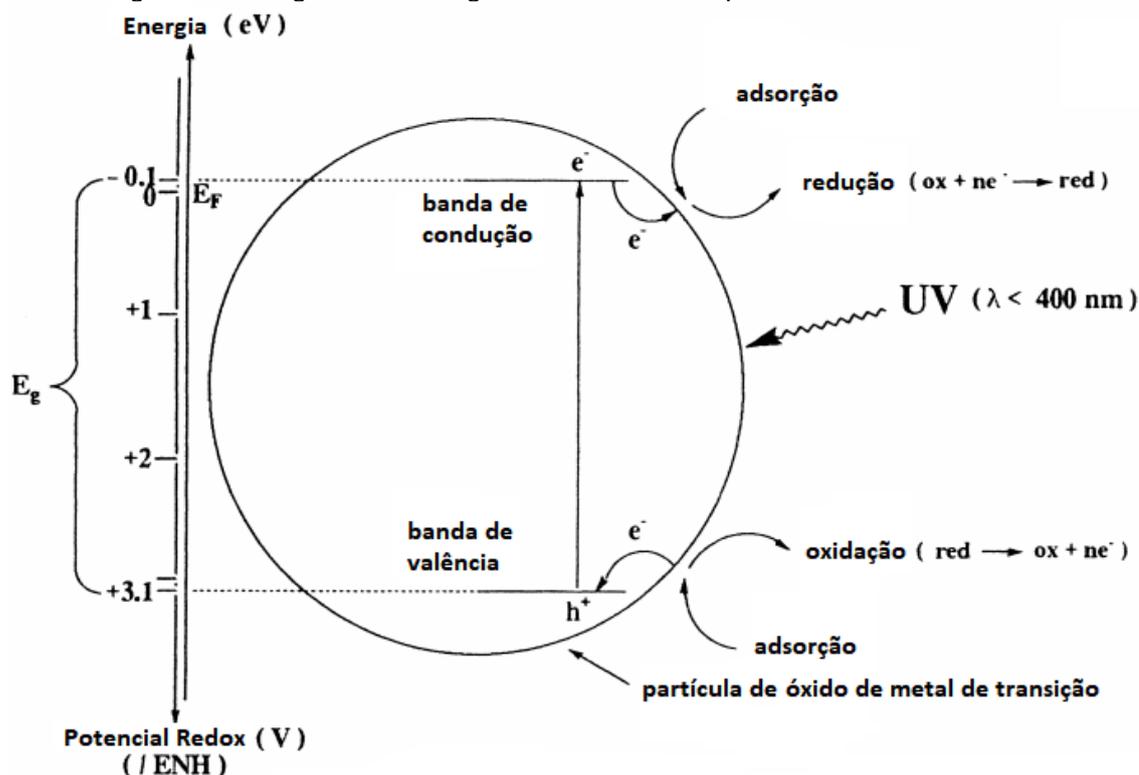
Além disso, as reações fotocatalíticas são separadas em dois tipos; o primeiro conhecido como fotocatalise homogênea ou processo foto-Fenton, que de acordo com

Loaiza-Ambuludi *et al.* (2014) 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 fotocatalise heterogênea, a qual fará parte desse estudo; esse tipo de fotocatalise ocorre se o catalisador permanecer intacto e a carga transferida para as espécies adsorvidas for contínua e exotérmica (Linsebigler, Lu e Yates Jr., 1995).

Em mais detalhes, o processo de fotocatalise heterogênea é baseado na aptidão dupla do fotocatalisador em absorver fótons e adsorver reagentes. Quando a superfície do óxido é iluminada com energia igual ou maior ao seu *band gap*, o óxido absorve os fótons e são criadas as foto-lacunas na camada de valência e os fotoelétrons livres na camada de condução, como mostrado na Figura 3-12.

Simultaneamente à excitação dos elétrons, ocorre uma adsorção química espontânea se o catalisador estiver imerso em uma fase líquida ou gasosa do adsorbato, pois de acordo com o potencial redox, o adsorbato irá ceder um elétron (oxidação) para a lacuna na camada de valência, criando uma nova lacuna na estrutura, agora positiva, do adsorbato ou receber um elétron da camada de condução, deixando sua estrutura negativa (redução), formando um íon com alto potencial oxidante. Em ambos os casos, o adsorbato é consumido e o catalisador é regenerado, logo é importante ressaltar que a luz, ou mais precisamente os fótons efetivos, são considerados reagentes da reação, pois a energia dos fótons deve ser adaptada para a absorção do fotocatalisador e não para o adsorbato, o qual é a matéria orgânica a ser degradada nos processos auto-limpantes. Não existe processo fotoquímico no adsorbato, somente no catalisador, daí a definição como fotocatalise heterogênea (HERMMAN, 1999).

Figura 3-12 Diagrama de energia de banda de uma partícula esférica de óxido



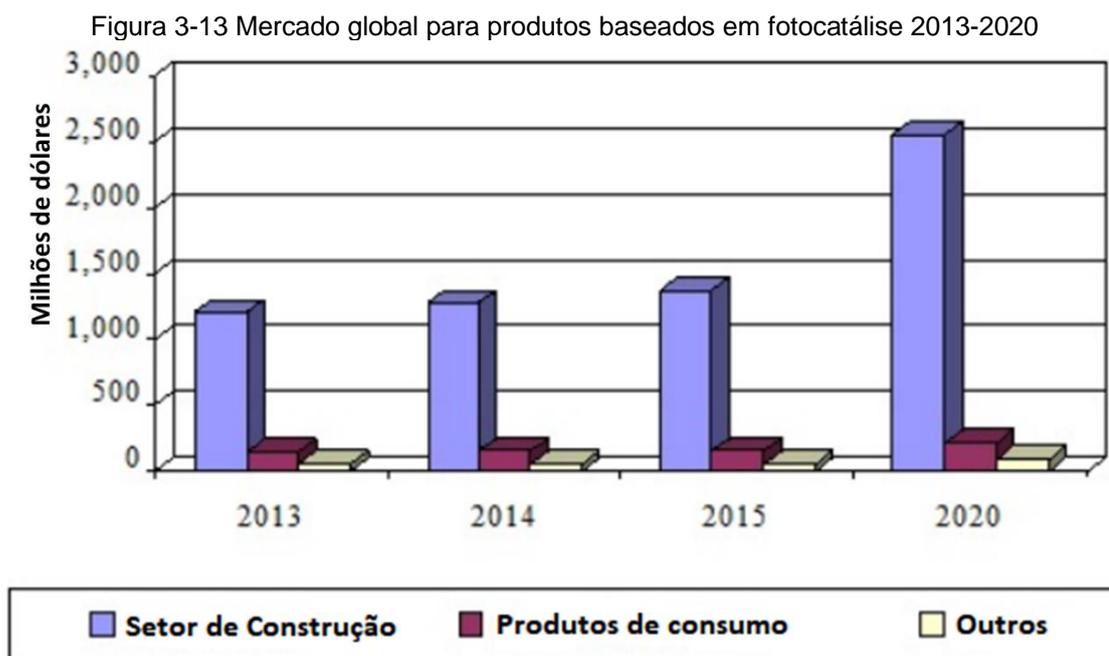
Fonte: Traduzido de Herrman (1999, p. 116)

É importante ressaltar que diversos autores concluíram que os semicondutores só absorvem fótons com comprimentos de onda (λ) menores que o limite de absorção. Para os principais óxidos fotocatalisadores, como TiO_2 , ZnO , SnO_2 e Fe_2O_3 , somente a emissão de fótons com λ menor que 400nm é capaz de induzir as transições eletrônicas (BELVER et al., 2019; HERRMANN; PICHAT, 1980). Essa faixa do espectro luminoso abaixo de 400nm corresponde ao ultravioleta, o qual possui três subdivisões: $315 < \text{UVA} < 400\text{nm}$, $280 < \text{UVB} < 315\text{nm}$ e $100 < \text{UVC} < 280\text{nm}$. Um dos maiores desafios desse campo de pesquisa é a criação de materiais capazes de realizar fotocatalise em luz visível ($>400\text{nm}$); pois, o UVC é filtrado pela camada de ozônio, assim como 90% do UV-B (KOLLIAS; RUVOLO JR; SAYRE, 2011).

O TiO_2 é o óxido mais comum em pesquisas de fotocatalise devido à sua estabilidade e baixa toxicidade demonstradas por Djebbar e Sehili (1998). Outros óxidos menos comuns na literatura, porém com trabalhos importantes de descontaminação de água, incluem sistemas baseados em ZnO (SILVA et al., 2016; URIBE LÓPEZ et al., 2019), Nb_2O_5 (FERRARI-LIMA et al., 2015; RABA; BARBA-ORTEGA; JOYA, 2015), além de dopagem de Fe_2O_3 em sistemas de Ti e Zn (BANISHARIF et al., 2015; CUI et al., 2012).

3.6.2 Perspectiva financeira

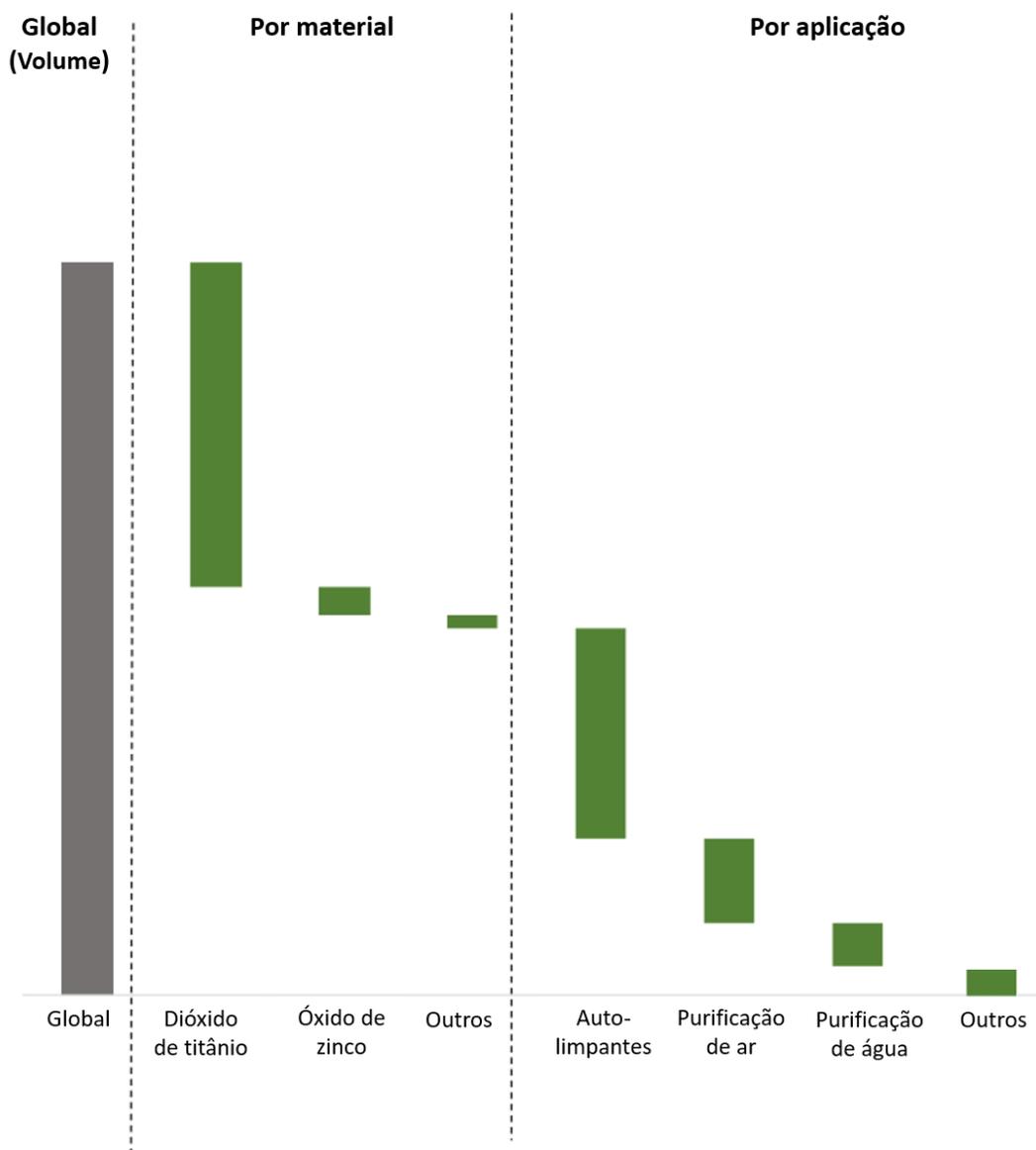
Na Figura 3-13 é mostrado um dos gráficos do relatório elaborado pela BCC *Research*, no qual é prevista uma taxa anual de crescimento de 12,6% para o mercado de produtos baseados em fotocatalise, atingindo um valor de 2,9 bilhões de dólares até 2020, com aproximadamente 90% desse mercado destinado a produtos para o setor de construção (BCC RESEARCH, 2015), o qual é o principal destino dos MAAs.



Fonte: Traduzido de BCC *Research* (2015)

Outros relatórios econômicos como o do Grand View Research (2017) mostram um contínuo aumento na demanda por materiais fotocatalíticos, especialmente daqueles ambientalmente amigáveis. Outro ponto abordado por tal relatório é a dominância do TiO_2 como fotocatalisador e superfícies auto-limpantes como a principal aplicação, como pode ser visto na Figura 3-14.

Figura 3-14 Resumo do mercado de fotocatalise



Fonte: Adaptado de Grand View Research (2017)

Enfim, a fotocatalise tem sido um tópico de interesse por várias décadas e tem ganhado atenção à medida que a sociedade caminha rumo a um futuro sustentável. Por isso, a importância de desenvolver materiais avançados – preferencialmente a partir de elementos abundantes – é amplamente reconhecida pela comunidade científica (XU et al., 2014).

3.6.3 Adição de TiO_2 a materiais de construção

Vários pesquisadores 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^\cdot) e dos íons oxidativos (O_2^\cdot), a fotocatalise é responsável por um aumento no ângulo de contato entre gotas de água e a superfície do material, o que promove uma superfície super-hidrofóbica ou super-hidrofílica que atua como material auto-limpante (WANG et al., 1997).

A primeira aplicação de concreto auto-limpante aconteceu na igreja italiana *Dives in Misericordia* mostrada na Figura 3-15; a construção em concreto branco foi finalizada em 2003 e a cor do mesmo 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.

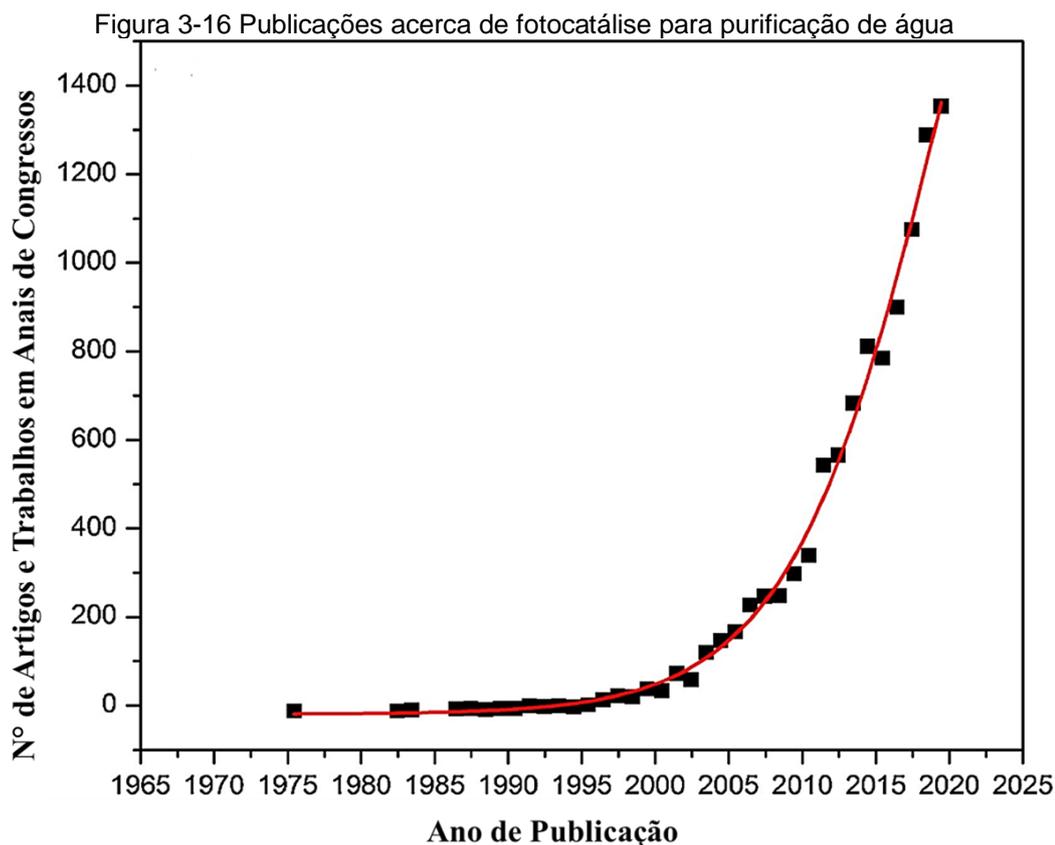
Figura 3-15 Igreja Romana *Dives in Misericordia* construída em concreto auto-limpante



Fonte: ("Chiesa di Dio Padre Misericordioso", 2012)

Nos últimos anos, o uso da nanotecnologia aplicada a fotocatalise proporcionou o desenvolvimento de vários materiais de construção avançados; por exemplo vidros auto-limpantes (MELLOTT et al., 2006), concretos para purificação de ar (BALLARI et al., 2010; HÜSKEN; HUNGER; BROUWERS, 2009) e tintas para purificação de ambientes (KOLARIK; TOFTUM, 2012). Pacheco-Torgal e Labrincha (2013)

apontaram que de 2000 a 2013, mais de 16 mil artigos foram publicados no campo de fotocatalise, porém menos de 2,5% desses trabalhos estavam relacionados a purificação de água; provavelmente porque a escassez de água não era uma prioridade em países ricos, os quais normalmente financiam a maior parte das pesquisas de nanotecnologia. Desde então, o número de pesquisas nessa área aumentou exponencialmente como apresentado na Figura 3-16.



Fonte: Traduzido de Wetchakun, Wetchakun e Sakulsermsuk (2019)

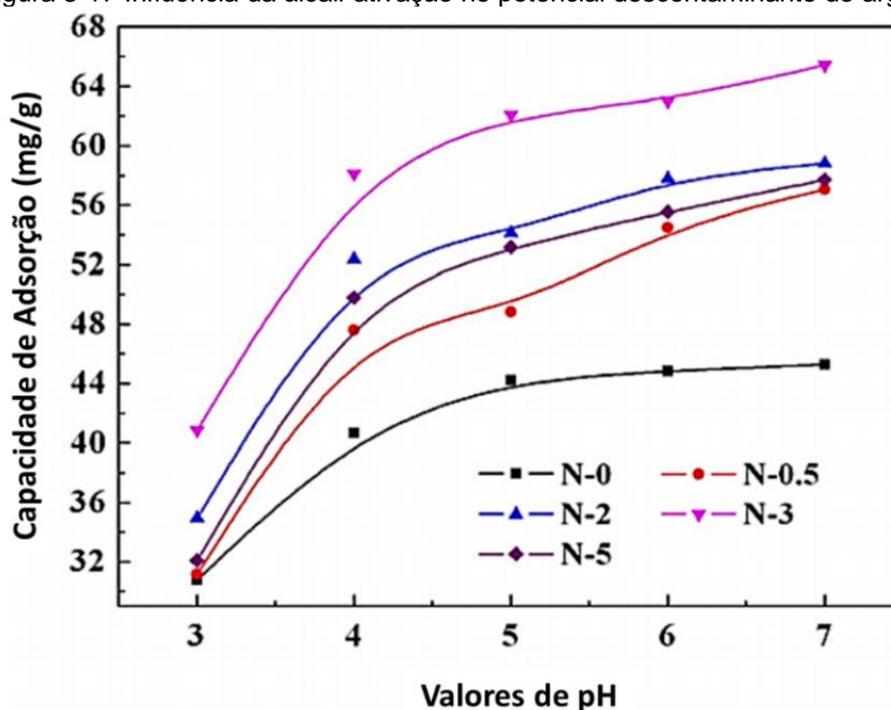
O uso difundido no ramo de construção civil é afetado por uma possível limitação do ponto de vista financeiro, uma vez que a maioria dos trabalhos que tratam da descontaminação da água por meio de processos fotocatalíticos o fazem a partir de TiO_2 de alta pureza nanoestruturado em filmes finos ou como aditivo em sistema de grafeno (MALATO et al., 2016). Acredita-se que um material cimentício ou ligante alternativo, com altos teores de anatásio natural, poderia apresentar resultados promissores e superar tal limitação.

3.6.4 Potencial fotocatalítico de materiais álcali-ativados

Pesquisadores como Wang *et al.* (2015) e Zhang *et al.* (2012) reportaram que os MAAs por eles produzidos foram capazes de diminuir a concentração de contaminantes orgânicos na água. Ambos os estudos realizaram ensaios com soluções aquosas do corante orgânico azul-de-metileno (AM), e atribuíram os resultados de degradação ao conjunto dos mecanismos de adsorção dos MAAs e fotocatalise por óxidos semicondutores.

No estudo de Wang *et al.* (2015), a álcali ativação aumentou a adsorção do corante por parte do mineral argiloso paligorskita, pois com a quebra de fases Si-O-M e Si-O-S, novos pontos de adsorção foram formados e o potencial negativo da superfície foi aumentado. Esse ensaio foi realizado em imersão de um corpo de prova em uma solução aquosa de azul-de-metileno, após decorrido o tempo para atingir o equilíbrio de adsorção (reportado como 4h), a solução foi filtrada e a concentração do corante orgânico medida com auxílio de um espectrofotômetro UV-Vis. Na Figura 3-17 são apresentados os resultados obtidos para a capacidade de adsorção, nela N-X representam a concentração molar utilizada de NaOH para álcali-ativação. É possível observar que a álcali-ativação do mineral com 3M de NaOH aumentou sua capacidade de adsorção de ~45mg/g para um máximo de 65mg/g.

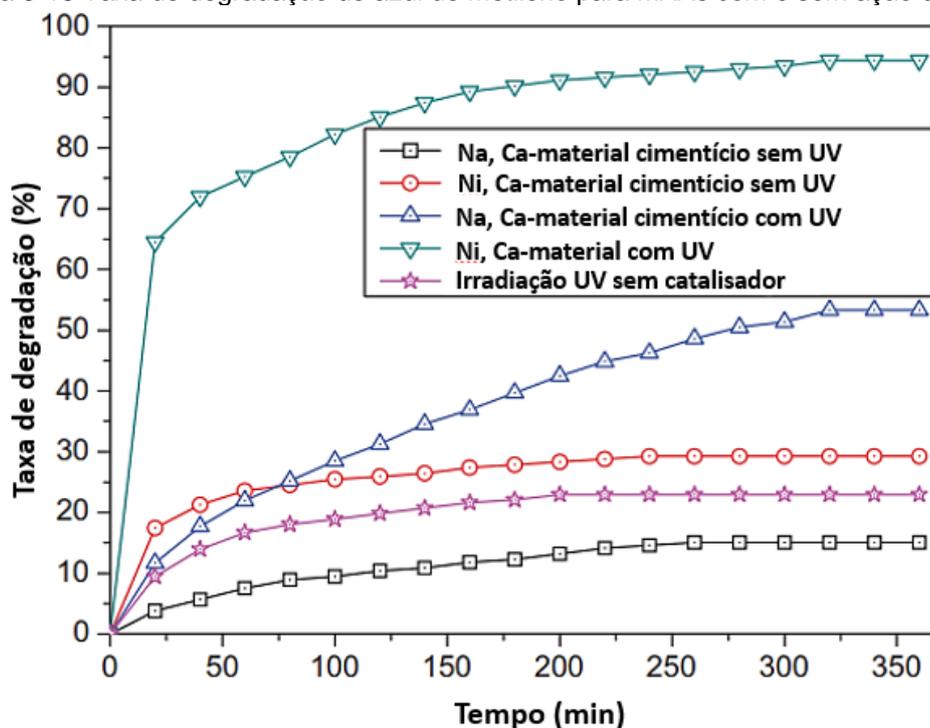
Figura 3-17 Influência da álcali-ativação no potencial descontaminante de argilas



Fonte: Traduzido de Wang et al. (2015)

No segundo estudo citado, Zhang *et al.* (2012) relataram que uma escória de aço – álcali-ativada com NaOH – pôde agir como catalisador no processo de degradação do corante AM. 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 3-18, para os MAAs a degradação sob luz UV foi muito superior, indicando uma ação catalisadora sob essa luz (fotocatálise), principalmente nos materiais com alto teor de Níquel (Ni).

Figura 3-18 Taxa de degradação de azul de metileno para MAAs com e sem ação de luz UV



Fonte: Traduzido de Zhang *et al.* (2012)

Outros estudos como os de Zhang e Liu (2013), Novais *et al.* (2018) e Novais *et al.* (2019) avaliaram essa mesma propriedade, porém com precursores baseados em cinzas volantes, das quais obtiveram MAAs com taxas de degradação equivalentes àquelas de MAAs baseados em escórias. Nos estudos referenciados nessa seção, os precursores continuam, em média, apenas 1,5% de TiO_2 , e mesmo assim foram capazes de aumentar consideravelmente a degradação em relação a sistemas como os de Li, Wang e Zhu (2006), Liu *et al.* (2016), Maingi, Mbuvi e Mwangi (2017) e El Alouani *et al.* (2018), os quais eram baseados somente no processo de adsorção.

Estudos de degradação/remoção de corantes orgânicos se beneficiam da porosidade dos materiais álcali-ativados como mecanismo de adsorção. Como os

materiais ensaiados são normalmente imersos em soluções aquosas do corante, naturalmente a solução preenche os poros abertos na estrutura. Alguns desses estudos têm interesse somente na adsorção como mecanismo de remoção de corantes, para isso o material álcali-ativado normalmente é moído e adicionado às soluções com corantes orgânicos, enquanto a concentração da solução é monitorada por meio da coleta de amostras e análise por espectrofotometria (ALSHAAER et al., 2016; EL ALOUANI et al., 2018; NOVAIS; SEABRA; LABRINCHA, 2017). Nessa análise, baseada na lei de Beer-Lambert, é feita uma correlação direta e quantitativa entre os picos de absorbância e a concentração da solução, o azul de metileno é comumente escolhido para esse tipo de estudo porque apresenta picos característicos de absorbância para luz visível no comprimento de onda (λ) de 664nm.

Existem na literatura relatos dos mesmos níveis de degradação de outros corantes orgânicos por fotocatalise de MAAs; por exemplo Violeta Metil 5BN (ZHANG et al., 2018), Índigo Carmim (ZHANG et al., 2015), Verde Malaquita (KANG et al., 2015) e Vermelho Congo (ZHANG et al., 2013b). Esses resultados mostram um potencial para MAAs serem aplicados como agentes descontaminantes, uma vez que conseguem reduzir consideravelmente a concentração de um corante orgânico em solução aquosa.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

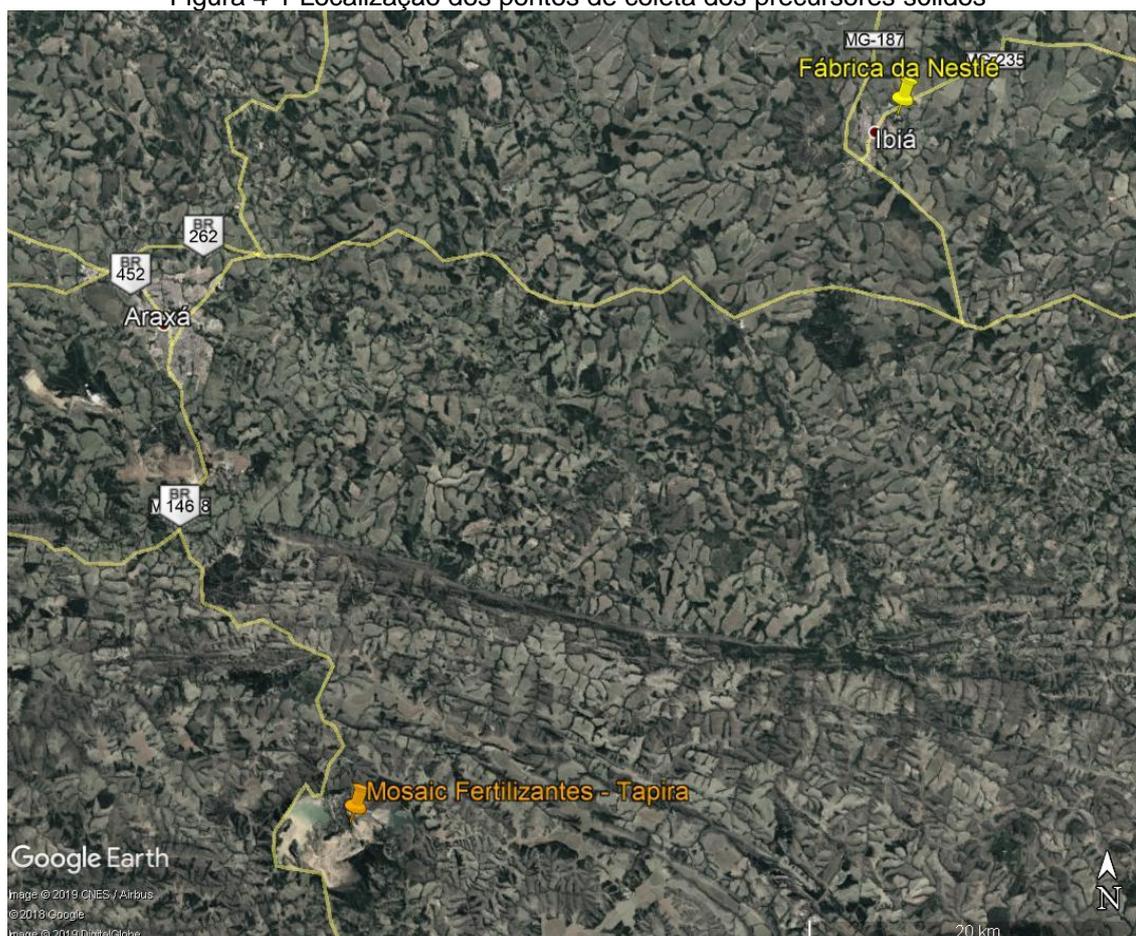
4.1 Materiais

Como evidenciado anteriormente, a álcali ativação será avaliada para um sistema misto, o qual é composto principalmente por estéril de mineração e cinza volante da queima de biomassa, com a presença de sílica ativa em menor quantidade para algumas formulações. O ativador alcalino selecionado para esse estudo foi Hidróxido de Sódio P.A. em micropérolas (99,80%) comercializado pela *Neon Comercial Ltda* sob o CAS nº 1310-73-2, com peso molar 40,00g; este reagente foi dissolvido em água destilada nas concentrações de 4M e 8M. A opção por hidróxido de sódio foi baseada na maior disponibilidade, menor preço e dados mostrados nos Quadro 3-1 e Quadro 3-2 e nas Figura 3-3 e Figura 3-4.

Os precursores sólidos utilizados estão descritos nas subseções seguintes, e os locais de coleta dos mesmos são mostrados na Figura 4-1. Os pontos de coleta estão localizados na região do Alto Paranaíba, em Minas Gerais, a 108Km de distância entre si pelas rodovias BR-146, BR-262, MG-187 e MG-235. Além disso, a empresa de mineração *Mosaic*, localizada em Tapira, fica à 40Km de Araxá, enquanto a fábrica da *Nestlé*, em Ibiá, está a 70Km do mesmo ponto.

Toda a água destilada utilizada para confecção dos MAAs e produção das soluções com corante orgânico foi obtida com um destilador *Marte MB-1005*. Para confecção desses 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.

Figura 4-1 Localização dos pontos de coleta dos precursores sólidos



Fonte: Autoria própria

4.1.1 Sílica ativa (SA)

A sílica ativa (SA) utilizada nesse trabalho é comercializada pela Tecnosil. De acordo com a empresa, o material possui massa específica de $2,22\text{g/cm}^3$, teor acima de 90% de SiO_2 , superfície específica de aproximadamente $19\text{m}^2/\text{g}$ e partículas esféricas com diâmetro médio de 200nm (TECNOSIL, 2018). Em geral, esse tipo de material perdeu o status de resíduo e passou a ser considerado um subproduto de alto valor econômico, graças aos excelentes resultados obtidos em várias pesquisas ao longo das últimas décadas (GHAFARI; COSTA; JÚLIO, 2015; SIDDIQUE, 2011).

4.1.2 Cinza volante de biomassa (CVB)

O segundo precursor que compõe o sistema é a cinza volante de biomassa (CVB), produzida a partir da queima de cavacos de eucalipto para produção de energia na empresa Nestlé S.A em Ibiá-MG, localizada a 108Km do complexo de mineração em Tapira. Além de Ibiá, a *Nestlé* utiliza caldeiras com queima de cavaco

de eucalipto em todas as suas unidades em Minas Gerais, interior de São Paulo e demais regiões do Brasil. Até a data desse estudo, o material tem sido descartado pela empresa como resíduo (BEZERRA et al., 2019).

4.1.3 Estéril da mineração de rochas fosfáticas (ET)

O primeiro dos precursores foi doado pela empresa *Mosaic Fertilizantes* e constitui uma amostra de estéril de mina, o qual é proveniente da mineração de rochas fosfáticas na mina a céu aberto do Complexo de Mineração de Tapira (CMT) localizado a 40Km de Araxá – MG. De acordo com o *Mining Data Online* (2019), o CMT é hoje a maior mineração de fosfato da América Latina, com uma reserva medida de 280Mt de minério fosfático, movimentação anual de material (minério + estéril) em torno de 25 milhões de toneladas e produção anual de 2Mt de concentrado.

Santos, Sobral e Araújo (2002) apresentaram uma das classificações mais adotadas para divisão da mina; nessa classificação o complexo foi dividido em cinco zonas de acordo com a intensidade do intemperismo sofrido (maior em camadas superiores) e no interesse econômico de cada uma.

- a) Zona de estéril: solo amarelo avermelhado, consistência argilosa, baixo teor de P_2O_5 (<5%) e teor de TiO_2 <15%. A limonita e as argilas presentes são produtos do intemperismo de hematita e micas respectivamente, enquanto a fase predominante do dióxido de titânio é o anatásio.
- b) Zona mineralizada em titânio: material com elevado teor de TiO_2 (>15%) e P_2O_5 abaixo de 5%. A principal diferença para a faixa superior é a diminuição no volume de componentes argilosos.
- c) Zona mineralizada em titânio e fosfato: também denominada zona de transição. Apesar de apresentar teor de Ti semelhante à camada superior, essa faixa menos alterada apresenta o elemento também na sua forma menos alterada, conhecida como perovskita ($CaTiO_3$).
- d) Zona mineralizada em fosfato: região com grau bastante inferior de intemperismo, com altos teores de P_2O_5 (> 5%), TiO_2 abaixo de 15%. Nessa faixa observa-se perovskita não alteradas e o menor grau de intemperismo possibilitou a concentração de apatita (P_2O_5).
- e) Zona mineralizada em nióbio: região central do complexo, sem expressão topográfica. Essa zona apresenta associação de nióbio e terras raras com apatita e minerais de titânio.

Na Figura 4-2 é mostrada a face frontal de uma frente de lavra da mina, em que é possível observar as diferentes zonas detalhadas anteriormente, com exceção da zona mineralizada de nióbio, a qual configura-se na base do maciço (MATOS NETO et al., 2015). Cada talude na imagem possui aproximadamente 13m de altura.

Figura 4-2 Divisão de zonas no complexo de mineração de Tapira



Fonte: Adaptado de Matos Neto et al. (2015)

Apoiado na revisão bibliográfica apresentada especialmente nas seções 3.4.3 e 3.6 deste trabalho, a faixa escolhida para amostragem foi a Zona de estéril, por conter fases argilosas que são importantes para a álcali-ativação; além de elevado teor de anatásio, principal óxido com propriedades fotocatalíticas.

Vale ressaltar que apesar dos altos teores de titânio apresentados no CMT, apenas o fosfato é extraído economicamente. As faixas com titânio são armazenadas à parte, enquanto a empresa pesquisa uma rota para beneficiamento desse material. Um exemplo dessa pesquisa foi o caso da *joint venture* da Vale S.A. (antiga dona do empreendimento) com a empresa Iluka para concentrar o material em usina; no entanto, após dois anos e aproximadamente seis milhões de dólares em investimentos, a pesquisa foi encerrada sem resultados satisfatórios devido à complexidade e natureza geológica do material (ILUKA RESOURCES LTD., 2016).

Desde então, estes segmentos do complexo permanecem como estéril, com um volume total estimado de 1,5Gt, com aproximadamente 100Mt dipostas em pilhas de estoque (MORAES; SEER, 2018).

4.2 Métodos

4.2.1 Caracterização dos precursores

A primeira etapa da pesquisa consistiu na secagem de cada amostra em estufa FANEM, modelo 515 a $100 \pm 5^\circ \text{C}$ por 24h. Em seguida as amostras foram cominuídas separadamente em moinho planetário FRITSCH, modelo *Pulverisette 5*, equipado com quatro recipientes de zircônia, com 25 corpos moedores esféricos (\varnothing 20mm) do mesmo material em cada recipiente. Após a pulverização, as amostras seguiram para a etapa de caracterização.

A primeira análise realizada nos precursores foi a distribuição granulométrica, a qual foi realizada por granulometria a laser no CILAS 1090, executada com obscuração de 15 a 18% e 60s de dispersão por ultrassom, utilizando água como veículo para os precursores ET e CVB, e álcool isopropílico para a SA. Em seguida, foram realizadas avaliações de área superficial e distribuição superficial de poros; realizadas por análise de 30 pontos de adsorção e dessorção de gás nitrogênio (conhecida como análise de BET), sob condições normais de temperatura e pressão (CNTP) no equipamento NOVA 2200 da *Quantachrome Novawin*, com prévio tratamento térmico a 150°C por doze horas.

A composição dos materiais foi revelada por fluorescência de raios X, realizada com preparação em tetraborato de lítio pelo laboratório da SGS Geosol Laboratórios Ltda. em Vespasiano – MG. Difrações de raios X (DRX) foram executadas no equipamento XRD-7000 da Shimadzu, as variáveis da análise foram ângulo 2θ de 10° a 80° , passo de $0,02^\circ$ e tempo de análise pontual igual a 3 segundos. A identificação dos picos de DRX foi realizada por meio do software *Match 3!* da empresa *Crystal Impact*, com a utilização do banco de dados cristalográfico aberto (COD), revisão 211633 de 25 de outubro de 2018; o refinamento Rietveld e cálculo da fração amorfa foi realizado com o software *FullProf*. As micrografias foram obtidas com microscópio eletrônico de varredura (MEV) *Hitachi TM-3000*. Por fim, foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) no equipamento DTA – 60H da *Shimadzu*. No Quadro 4-1

é exibida a lista dos equipamentos de caracterização utilizados e os locais onde os mesmos podem ser encontrados na data do estudo.

Quadro 4-1 Localização dos equipamentos utilizados na caracterização

Equipamento	Laboratório	Departamento	Instituição
Estufa	Laboratório de Mecânica dos Pavimentos e Materiais	Engenharia de Transportes	CEFET-MG Campus I
Moinho planetário			
MEV			
Câmara de emissão UV			
Espectrofotômetro			
Máquina Universal de Ensaio			
Granulômetro a laser	Laboratório de Cerâmicos Finos	Engenharia de Materiais	CEFET-MG Campus I
BET			
MEV-EDS	Laboratório de Caracterização		
DRX	Laboratório de Engenharia Civil	Departamento de Engenharia Civil	CEFET-MG Campus II
TGA	Laboratório de Química	Departamento de Química	CEFET-MG Campus VI

Fonte: Autoria própria

4.2.2 Álcali-ativação e ensaios mecânicos

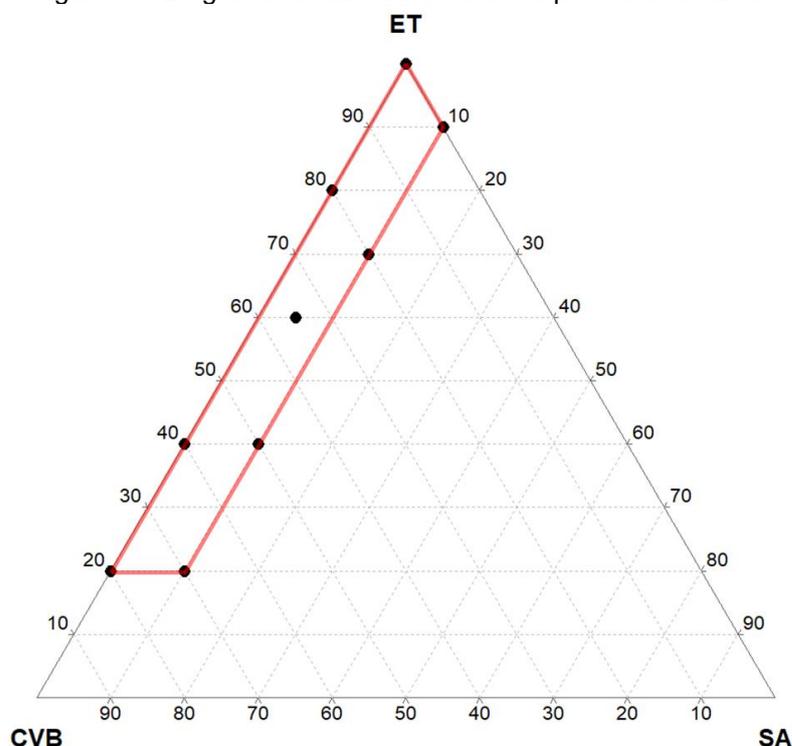
Na maioria dos estudos que avaliam diferentes proporções de componentes em matrizes cimentícias, as proporções são assumidas ao invés de planejadas. Portanto, permanece discutível se a proporção da mistura é otimizada e se os ligantes são usados eficientemente. Por essa razão, o presente estudo traz um planejamento de misturas, que visa otimizar a composição do sistema em função das propriedades avaliadas. Por se tratar de um sistema misto, o planejamento de experimentos (DOE) deve avaliar o desempenho dos materiais em função da composição de cada formulação; para isso foi utilizado o planejamento de experimentos de misturas do software *Minitab*.

Para o modelamento de misturas, ET, CVB e SA foram definidos como os componentes, enquanto a concentração da solução alcalina (ativador) foi estabelecida como uma variável de dois níveis, com 4M no nível inferior e 8M no superior. Os pontos propostos são mostrados no diagrama ternário da Figura 4-3; é possível observar que existem limites inferiores e superiores; assim, os intervalos foram definidos como: $ET \geq 20\%$; $20\% \leq CVB \leq 80\%$ e $0 \leq SA \leq 10\%$.

A existência de limites inferiores e superiores no modelamento impossibilita o uso de experimentos do tipo *simplex* (ou *lattice-simplex*), comumente adotados em modelamento de misturas. Para casos em que existem contornos internos nos componentes da mistura, McLean e Anderson (1966) desenvolveram o DOE do tipo vértices extremos, o qual consiste na seleção dos vértices e dos vários pontos centrais (faces e centro) dos polígonos ou poliedros formados pelas limitações.

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 4-1 são mostradas as misturas propostas, bem como as principais relações molares em cada uma. O precursor CVB atua essencialmente como fonte de CaO , sem quantidades expressivas dos demais óxidos; assim, a ativação de sistemas com 100% desse precursor não foi avaliada. É possível observar que o uso de sílica ativa foi limitado a 10%; essa determinação baseia-se no fato de que a SA é caracterizada como um produto e não um resíduo industrial. Nota-se também a relação Si/Al aproximadamente entre 1 e 5, em acordo com o limite citado por Provis e van Deventer (2014) na seção 3.5 do presente trabalho.

Figura 4-3 Diagrama ternário mostrando os pontos de análise



Fonte: Autoria própria

Tabela 4-1 Relações molares dos principais óxidos nas misturas elaboradas

Pastas (%ET/CVB/SA)	Si/Al	Si/(Al + Fe)	Ca/Si
100/00/00	1.17	0.36	0.09
80/20/00	1.15	0.35	2.17
40/60/00	1.07	0.33	11.35
20/80/00	0.97	0.31	25.24
90/00/10	2.51	0.77	0.05
70/20/10	2.80	0.86	1.01
40/50/10	3.59	1.13	2.89
20/70/10	4.82	1.56	4.59
60/35/05	2.05	0.63	2.64

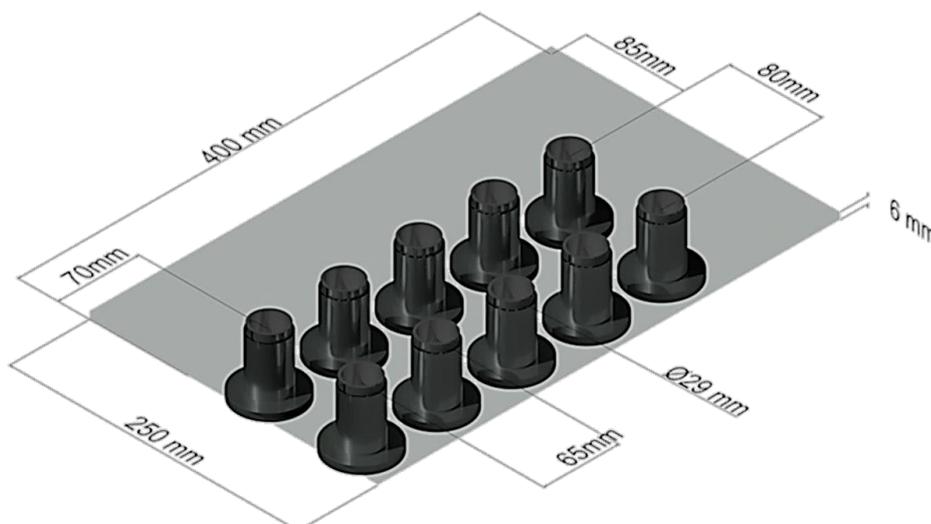
Fonte: Autoria própria

Normalmente o ativador pode ser considerado como parte da mistura, por possuir água, e a relação água/ligante ser um ponto importante na álcali-ativação; contudo, 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 cada ponto de análise foram moldados 10 corpos de prova (CPs) cilíndricos; um total de 180 CPs moldados. Por ainda não existir padronização para realização de ensaios em MAAs foram utilizadas normas referentes a CPs de concreto feitos com CPC, as quais foram: ASTM C192/C192M-18 (2018) referente à moldagem e cura de CPs, da qual foi utilizado o sistema de vibração para compactação das pastas, e ASTM C39/C39M-18 (2018) – adaptada para CPs menores – referente aos ensaios de compressão de CPs cilíndricos. A motivação em realizar ensaio de resistência mecânica vai além da possível aplicação, uma vez que os resultados de resistência à compressão a 28 dias têm sido utilizados por diversos autores desse campo de pesquisa como uma ferramenta para avaliar o grau de álcali-ativação dos precursores.

Os moldes utilizados nesse estudo são feitos em aço inox com 25mm de diâmetro interno e 50mm de altura; são compostos por duas peças (corpo e base). Além disso, foi desenvolvida uma chapa em acrílico para auxiliar a moldagem, a qual é mostrada na Figura 4-4.

Figura 4-4 Representação dos moldes de aço e forma de acrílico utilizados na moldagem



Fonte: Autoria própria

Para evitar perda de água por evaporação, os moldes com as pastas foram cobertos com placas de vidro e foram deixados em temperatura ambiente por 24h, para que se procedesse à desmoldagem. Uma vez desmoldados, os CPs foram armazenados em sacos plásticos com zíper por 28 dias, em temperatura ambiente, para que os ensaios fossem realizados (resistência à compressão, absorção de água e potencial de degradação de solução orgânica). O ensaio de resistência à compressão foi realizado com auxílio da máquina universal de ensaios (MEU) *EMIC DL-30000*. Paralelamente aos ensaios citados, foram feitas imagens por microscopia eletrônica de varredura a fim de avaliar a microestrutura e identificar as fases formadas em cada traço. Essas microscopias foram realizadas com auxílio do MEV *Hitachi TM-3000*, que utiliza detector de elétrons retroespalhados. Normalmente, em imagens obtidas com esse tipo de emissão de elétrons, a escala de cinza da imagem é associada ao peso atômico da fase em análise, de forma que fases mais densas são apresentadas com tons mais claros (ZHAO; DARWIN, 1992); daí a importância desse tipo de análise para MAAs produzidos por múltiplos componentes de densidades variáveis.

4.2.3 Absorção de água

O ensaio de absorção de água foi executado com modificações da norma brasileira regulamentadora NBR 9778 (2009). As mudanças realizadas compreendem a eliminação da etapa de fervura, e diminuição da temperatura de secagem de 100°C

para 50°C, para evitar que novas reações de álcali-ativação ocorram. Nesse ensaio a massa dos CPs é anotada em três instâncias: após secagem (m_s), após saturação dos poros em água (m_{sat}), e com o CP saturado e imerso em água (m_i). Os valores obtidos são alimentados nas equações mostradas de (4) a (6), em que A é a absorção (em %), I_v é o índice de vazios (%) e ρ_r é a massa específica real (g/cm^3).

$$A = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} \times 100 \quad (4)$$

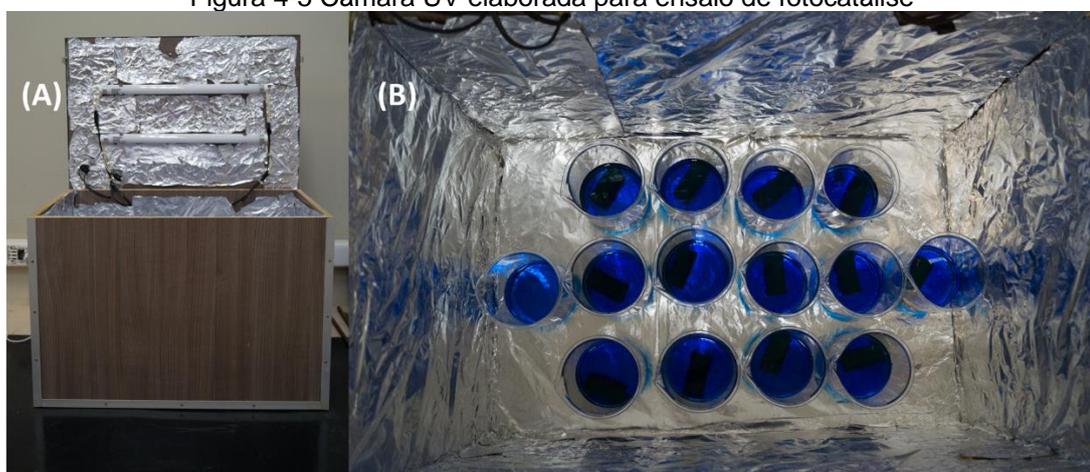
$$I_v = \frac{m_{sat} - m_s}{m_{sat} - m_i} \times 100 \quad (5)$$

$$\rho_r = \frac{m_s}{m_s - m_i} \quad (6)$$

4.2.4 Ensaio de potencial descontaminante

Esse ensaio foi realizado em uma câmara de emissão UV mostrada na Figura 4-5. Essa câmara foi construída no laboratório de mecânica dos pavimentos e materiais; ela é feita em madeira e revestida internamente com lâmina de alumínio, possui duas travas laterais na parte externa e sinal luminoso de aviso de lâmpada acesa. Além disso, a câmara foi equipada com 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 $\lambda = 364\text{nm}$. A escolha dessa lâmpada é baseada na explicação feita na seção 3.6.1, acerca da faixa de absorção de luz dos principais agentes fotocatalisadores ser abaixo de 400nm.

Figura 4-5 Câmara UV elaborada para ensaio de fotocatalise



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

Para avaliar a degradação de soluções orgânicas por meio de absorvância luminosa foi necessário criar um parâmetro de calibração. Para isso, foram preparadas soluções aquosas de AM concentração conhecida: 40; 20; 10; 5; 2,5 e 1,25mg/l; essas soluções foram analisadas por espectrofotometria em $325 < \lambda < 800 \text{nm}$, no equipamento *Genesys-30* da *Thermo-Fisher Scientific*; e os picos encontrados para absorvância foram utilizados para determinar a equação linearizada. A partir dessa equação, qualquer outro valor de absorção de luz encontrado durante o ensaio poderia ser atribuído à uma respectiva concentração de AM.

Para avaliar a descontaminação de água, o ensaio possui 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 (AM) com concentração inicial de 40mg/l e os béqueres foram dispostos na câmara fechada. Alíquotas de 3ml foram coletadas das soluções em intervalos regulares (2, 4, 8, 12 e 24h) para monitorar as mudanças em absorvância das soluções de AM por espectrofotometria e correlacioná-las às respectivas concentrações.

As soluções remanescentes da primeira etapa foram descartadas enquanto os CPs foram mantidos nos béqueres. Em seguida, novas soluções de AM a 40mg/l foram adicionadas aos béqueres com os CPs, que foram levados novamente à câmara de ensaio, mas dessa vez sob ação de luz UV. Nessa fase, se houver degradação do corante, esta normalmente é atribuída a fenômenos fotocatalíticos, pois o potencial de adsorção de um MAA deve diminuir uma vez que sua superfície e poros – ou parte destes – tenham sido recobertos por adsorvente. Assim, a concentração das soluções foi monitorada por espectrofotometria, como na fase anterior. Em ambas as etapas, um dos béqueres no interior da câmara continha apenas a solução de AM, o qual atuou como o controle do experimento, para avaliar a degradação do corante sem a influência de outros materiais.

Para avaliar qualitativamente a descoloração das soluções à medida que o corante é adsorvido e/ou degradado, foram registradas fotografias em cada intervalo de amostragem. Para isso, as amostras coletadas em microtubos de plásticos foram dispostas em frente a um fundo infinito branco, o qual estava sempre sob as mesmas condições luminosas. O registro de imagens foi feito com uma câmera *Sony α -58*, com lente *Sony DT18-55mm SAM II*. Para garantir que comparações de cor pudessem ser feitas entre as imagens, a câmera foi configurada manualmente para distância focal

de 30mm, obturador a 1/100s, diafragma aberto em f/5.6, ISO 3200 e balanço de branco fluorescente.

O pH das soluções foi medido no início e ao fim de cada etapa do ensaio, com o auxílio de um pHmetro portátil *Akron KR-21*. Do ponto de vista da medição de pH, cada uma das etapas do ensaio de fotocatalise seria considerada como um processo de lavagem do MAA. Se for observada diferença no pH de soluções em contato com o mesmo traço, em geral, é indício de que o MAA poderia estar lixiviando o ativador utilizado (SILVA; CASTRO-GOMES; ALBUQUERQUE, 2012); o que não é necessariamente ruim para aplicações como o tratamento de água, em que o pH pode cair drasticamente devido ao metabolismo de bactérias, e os MAAs poderiam atuar como materiais tampão, mas também é um indicador de reações incompletas na estrutura do MAA (LUUKKONEN et al., 2019).

4.2.5 Modelamento de misturas

Os pontos de análise definidos foram utilizados para selecionar o melhor planejamento experimental. Esse processo executado pelo software *Minitab* é fundamentado na teoria proposta por Marengo e Todeschini (1992); essa função não alterou os pontos de análise como pode ser visto na Tabela 4-2, o que indica uma boa seleção dos mesmos.

Tabela 4-2 Planejamento de experimentos otimizado pelo software

ET (%)	CVB (%)	SA (%)	Ativador (mol/l)
100	0	0	4
80	20	0	4
40	60	0	4
20	80	0	4
90	0	10	4
70	20	10	4
40	50	10	4
20	70	10	4
60	35	5	4
100	0	0	8
80	20	0	8
40	60	0	8
20	80	0	8
90	0	10	8
70	20	10	8
40	50	10	8
20	70	10	8
60	35	5	8

Fonte: Autoria própria

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão foram alimentados no *Minitab* para prosseguir ao modelamento matemático e otimização. Nesse processo são avaliados modelos matemáticos lineares, quadráticos e cúbicos 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, suas inter-relações e interações com as variáveis de processo. 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 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 $> \alpha$ existe uma associação significativa entre as variáveis, e se valor-P $< \alpha$ essa interação não é estatisticamente 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.

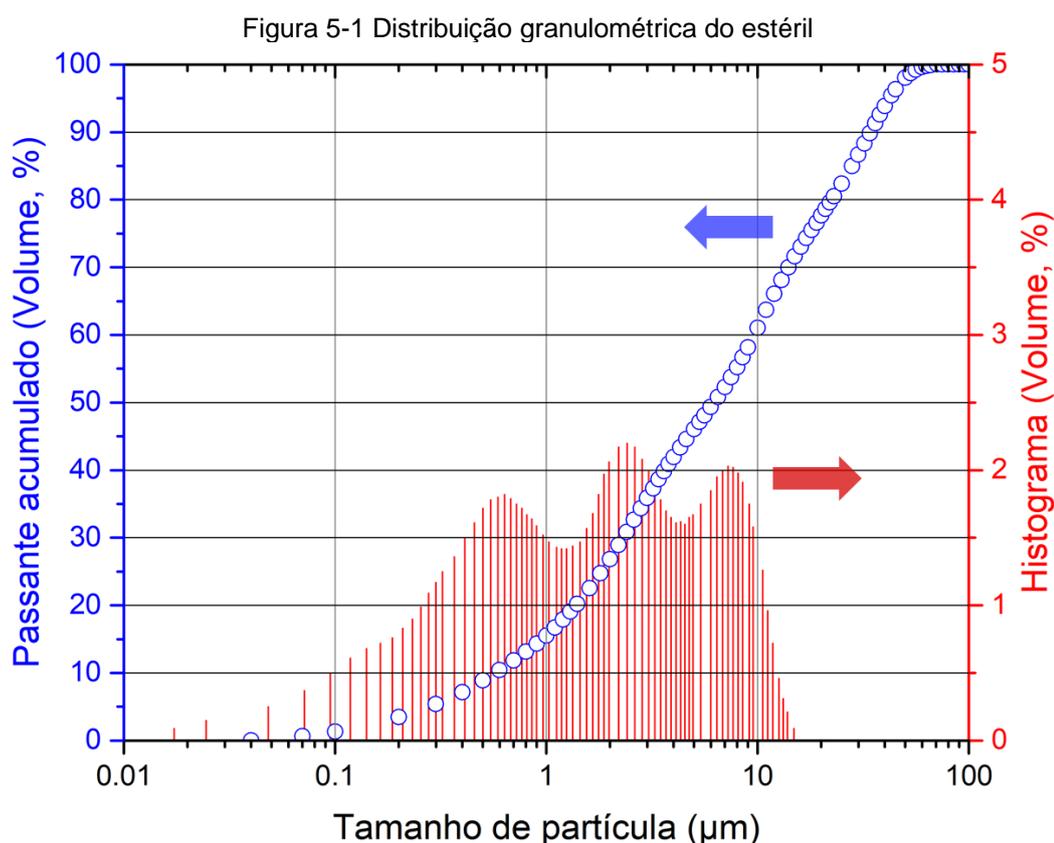
Por último, foi feita uma análise de otimização para a resistência à compressão e para o potencial descontaminante, a fim de definir o ponto que apresentaria os melhores resultados para cada propriedade. Nessa análise é definido um valor alvo, e a partir deste é determinado um índice de desejabilidade (d), baseado na relação entre o maior valor que pode ser obtido com a mistura e o objetivo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos precursores

5.1.1 Estéril da mineração de rochas fosfáticas (ET)

O resultado da análise granulométrica é mostrado na Figura 5-1, é possível observar que a moagem do material produziu um precursor fino, com $d_{90} = 34,23\mu\text{m}$, $d_{50} = 6,22\mu\text{m}$, $d_{10} = 0,57\mu\text{m}$ e diâmetro médio de $12,02\mu\text{m}$. Além disso, o histograma da figura mostra uma distribuição tri-modal do tamanho de partículas em torno de $0,60\mu\text{m}$; $2,5\mu\text{m}$ e $7,5\mu\text{m}$; esse comportamento multimodal é comum em granulometrias por difração a laser de materiais com partículas anisométricas, em que difusões rotacionais e translacionais são lidas como diâmetros de partículas esféricas (GABAS; HIQUILY; LAGUÉRIE, 1994). Este efeito foi o indicativo inicial da presença de partículas alongadas ou lamelares.

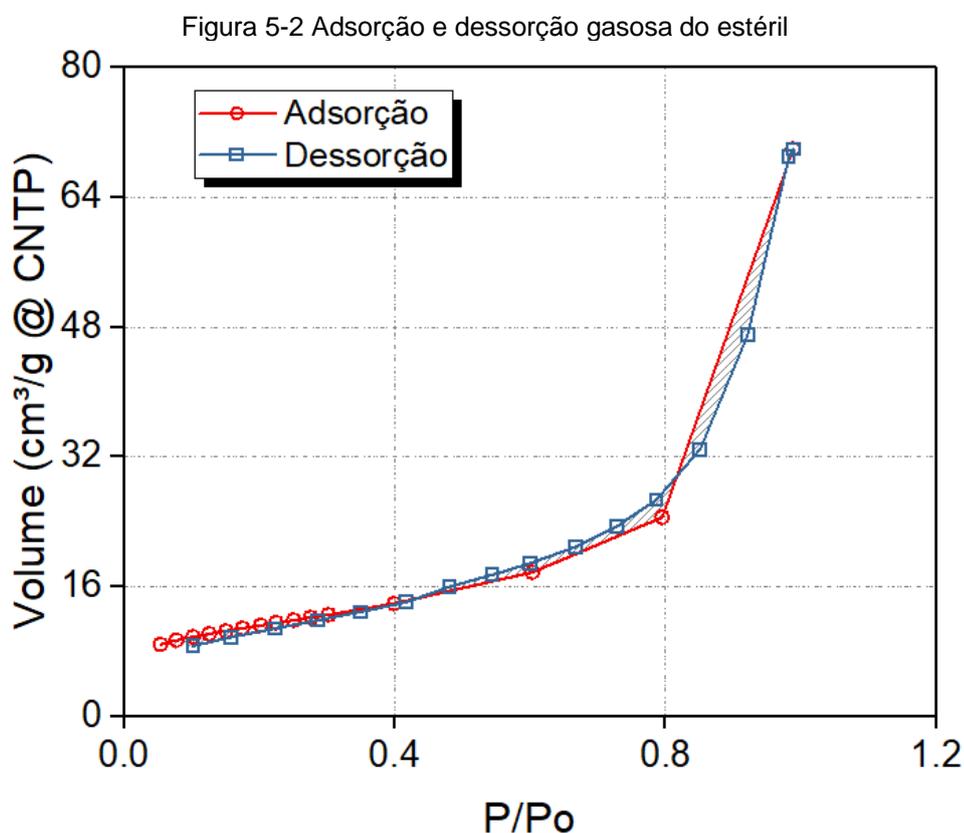


Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-2 é mostrado o gráfico de adsorção e dessorção gasosa. É possível observar uma faixa linear referente à adsorção de múltiplas camadas de moléculas do

gás, essa faixa está presente em isotermas do tipo II, característica de materiais – praticamente – não-porosos (SING, 1982). O resultado de área superficial específica, calculado por meio da teoria de Brunauer–Emmett–Telle (BET) foi de $38,74\text{m}^2/\text{g}$, valor consideravelmente mais alto que outros precursores utilizados em estudos similares (HAJJAJI et al., 2016; ZHANG; LIU, 2013).

Além disso, é possível observar que o gráfico mostra uma histerese abaixo da curva de adsorção, a razão mais provável para tal comportamento é a distribuição dos pontos na curva; pois, a análise de 30 pontos não foi suficiente para produzir dados de adsorção para valores de P/P_0 entre 0,8 e 1, o que resultou em uma reta entre os dois pontos. Acredita-se que a capacidade do equipamento em calcular automaticamente a área superficial esteja correlacionada com o elevado número de pontos no início da curva (P/P_0 entre 0,05 e 0,35), faixa essa que é aplicada na equação do método de BET. É esperado que um número maior de pontos ou uma configuração diferente de análise, se possível, sejam capazes de retornar uma isoterma mais próxima àquelas encontradas na literatura. Contudo, a análise não foi refeita porque um número maior de pontos modificaria apenas a estética da curva, mas não os resultados de área superficial e tipo de isoterma.



Fonte: Autoria própria

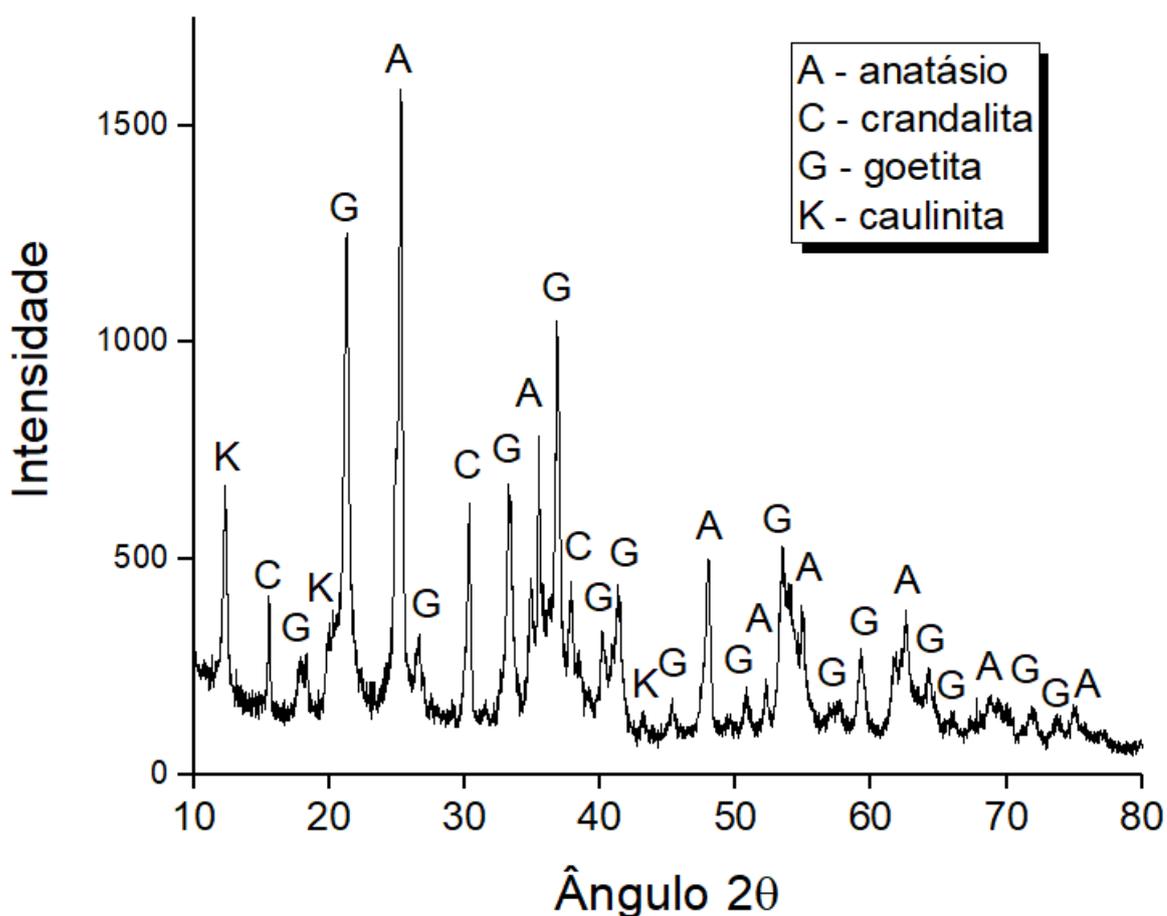
A composição química determinada por FRX e a perda ao fogo (PF), são mostradas na Tabela 5-1. Essa análise sozinha expõe pouco sobre a mineralogia do material, por isso os resultados são correlacionados à Figura 5-3, em que é apresentada a identificação dos picos cristalinos no difratograma da análise de DRX; associados à Tabela 5-2, em que são apresentados os resultados do refinamento Rietveld. O teor (%) mostrado na Tabela 5-2 refere-se ao total da fração cristalina do material, uma vez que o estéril apresentou 28,3% de fração amorfa.

Tabela 5-1 Principais óxidos presentes no estéril (%p)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	PF
9,09	13,20	47,10	0,79	0,38	13,90	4,43	<0,1	0,17	0,82	8,92

Fonte: Autoria própria

Figura 5-3 Picos identificados no difratograma do estéril



Fonte: Autoria própria

Tabela 5-2 Descrição dos minerais identificados na análise de DRX do estéril

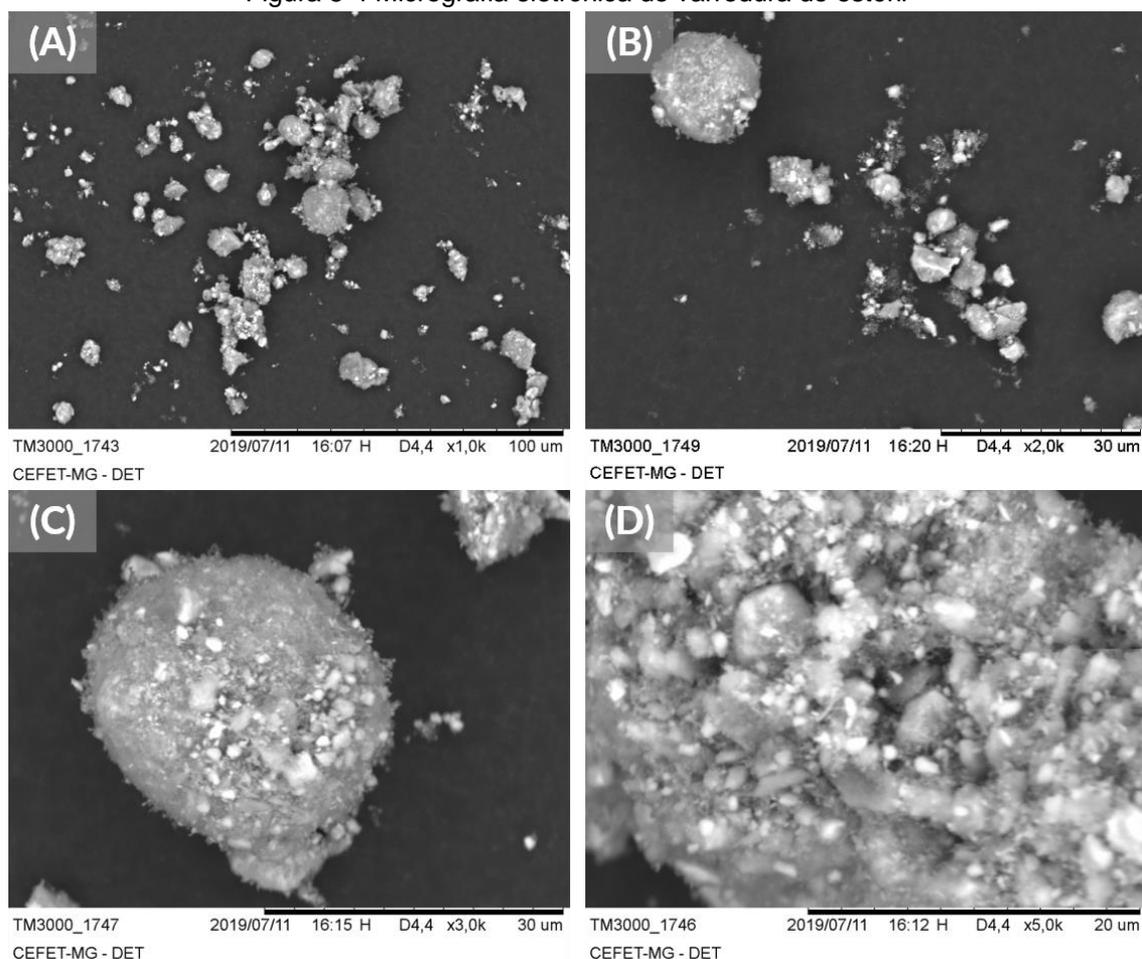
Fase	Teor (%)	Fórmula	Sistema	COD
Cristalina			Cristalino	
Goetita	49,0	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	Ortorrômbico	96-900-2160
Caulinita	33,8	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Monoclínico	96-154-4873
Anatásio	14,3	TiO_2	Tetragonal	96-900-8216
Crandalita	2,9	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)\text{-}(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$	Trigonal	96-900-0384

Fonte: Autoria própria

Como esperado, observa-se que o estéril contém minerais característicos de ambientes de alteração (intemperismo químico). Goetita e caulinita, por exemplo, são produtos da alteração de piroxênios (NOACK et al., 1993; WILSON, 2004); anatásio é formado a partir da alteração da perovskita (JILLIAN R. BANFIELD; DAVID R. VEBLEN, 1992; SARAPÃÃ et al., 2015) e crandalita a partir de apatita (NRIAGU, 1976; TAZAKI; FYFE; DISSANAYAKE, 1987). Além disso, a acentuada presença de goetita reforça a hipótese levantada sobre a distribuição tri-modal na análise granulométrica (Figura 5-1), uma vez que esse mineral possui cristais aciculares alongados, com parâmetros de rede $a \neq b \neq c$, respectivamente 9,92Å; 3,02Å e 4.58Å (GUALTIERI; VENTURELLI, 1999).

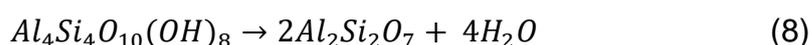
Quanto à morfologia, na Figura 5-4 são mostradas quatro micrografias do ET. Em (A) é possível notar grãos de diversos tamanhos e formas; nessa imagem a maior partícula presente possui menos de 20µm, em acordo com análise feita por granulometria a laser. Em (B) podem ser notadas algumas partículas angulares mais densas, provavelmente compostas por anatásio (PHILIPPE et al., 2018; SAYIN, 1975). Em (C) e (D) são vistas partículas maiores recobertas por diversas partículas menores de variadas morfologias e densidades; isso ocorre porque em solos residuais é comum que óxidos de ferro (goetita) e argilas (caulinita) promovam a agregação de outras partículas minerais (BARBERIS et al., 1991).

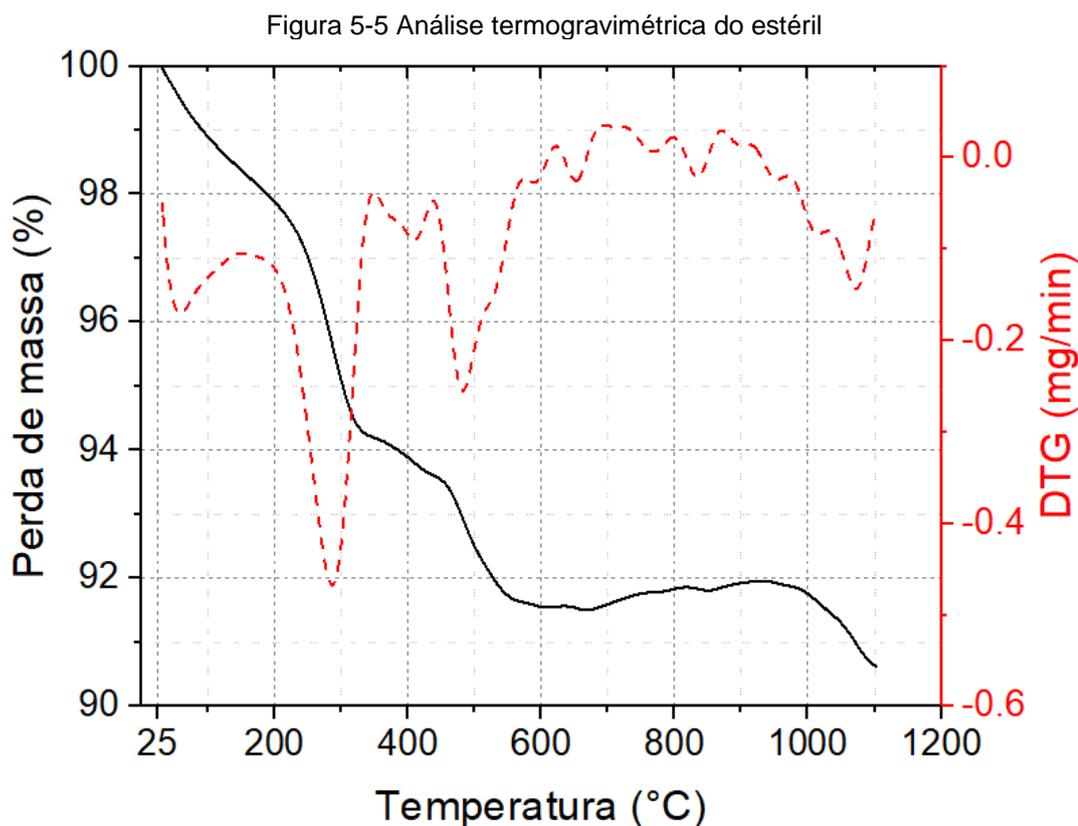
Figura 5-4 Micrografia eletrônica de varredura do estéril



Fonte: Autoria própria

O resultado da análise termogravimétrica é mostrado na Figura 5-5. É possível observar três eventos principais de perda de massa, o primeiro entre a temperatura ambiente e 200°C referente a perda de água superficial e dos poros; após 200°C ocorre uma acentuação da perda de massa, referente à transformação da goetita – principal mineral do estéril – em hematita, segundo à equação (7) (GIALANELLA et al., 2010); acima de 450°C se observa a perda de massa referente à desidroxilação da caulinita, representada na equação (8) (SPERINCK et al., 2011). Na faixa de temperatura analisada, há também a transformação do anatásio em rutilo, acima de 600°C, porém essa transformação ocorre sem variação significativa de massa (HANAOR; SORRELL, 2011). O resultado total de perda de massa (9,5%) é compatível com o valor de perda ao fogo obtido na análise de FRX (Tabela 5-1).



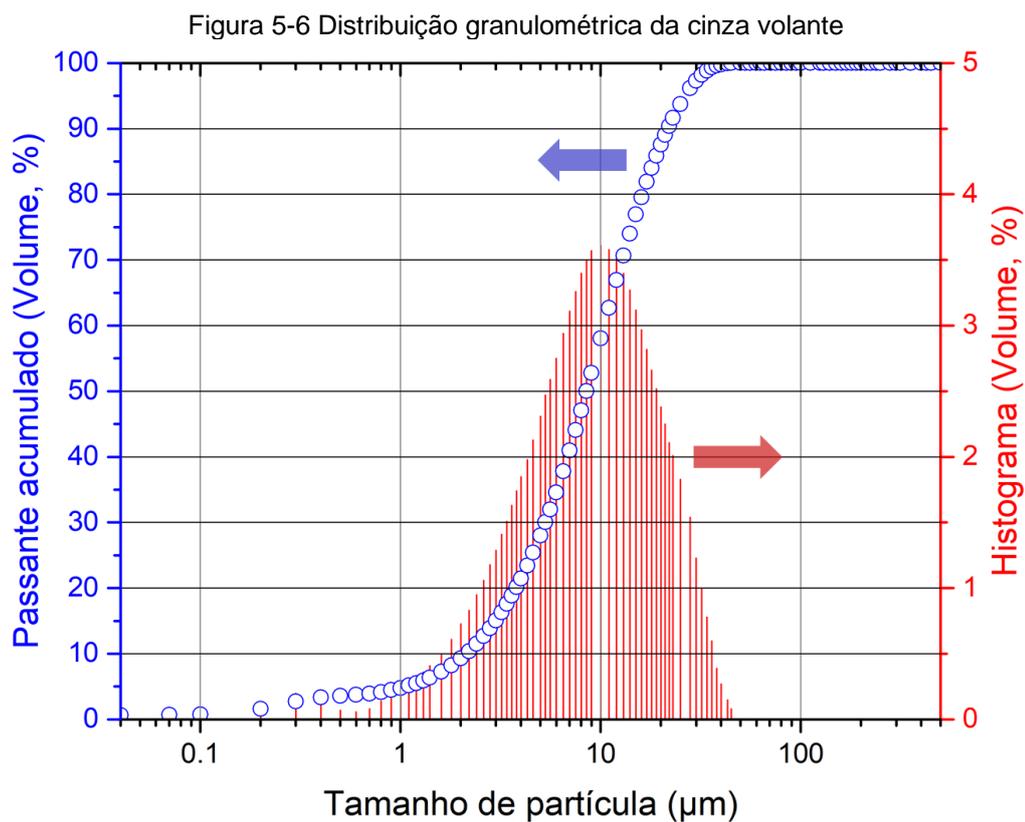


Fonte: Autoria própria

Os resultados de caracterização do estéril mostram que o material apresenta granulometria, composição e morfologia compatíveis com trabalhos na literatura referentes ao processo de álcali-ativação de precursores ricos em ferro (DE BARROS et al., 2010; GOMES; TORRES, 2011; LEMOUGNA et al., 2011; OBONYO et al., 2014).

5.1.2 Cinza volante de biomassa (CVB)

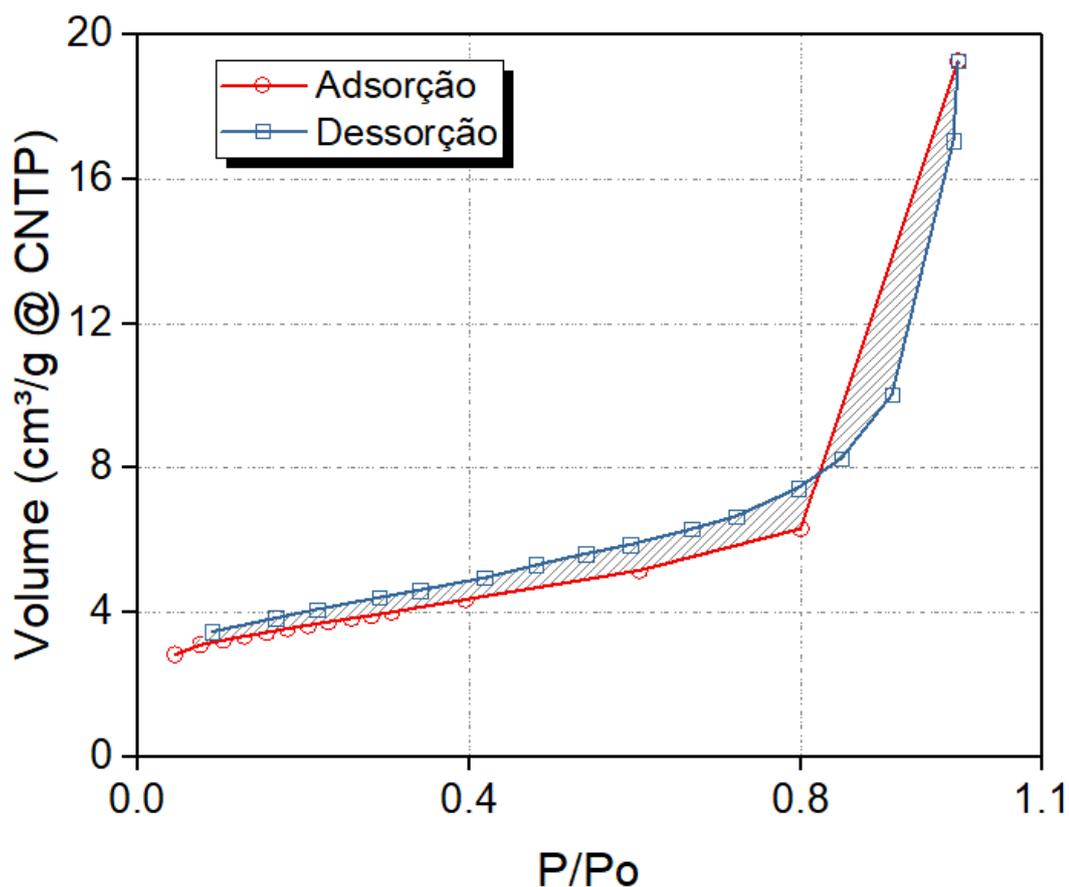
O resultado da análise granulométrica pode ser observado na Figura 5-6, o diâmetro médio das partículas, após a moagem, foi de $10,40\mu\text{m}$; com valores de $d_{90} = 21,69\mu\text{m}$, $d_{50} = 8,50\mu\text{m}$ e $d_{10} = 2,13\mu\text{m}$.



Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-7 é mostrado o resultado de adsorção gasosa de N_2 ; a partir dessa análise foi encontrada uma área superficial de $12,27\text{m}^2/\text{g}$, a qual é semelhante a área superficial de outras CVBs em diferentes estudos (RAJAMMA et al., 2015; TARELHO et al., 2015) e a isoterma de adsorção foi identificada como tipo II. Além disso, é possível observar que a plotagem do gráfico também foi afetada pelo número de pontos, de forma similar ao que ocorreu com o precursor ET na mesma análise.

Figura 5-7 Adsorção e dessorção gasosa da cinza volante



Fonte: Autoria própria

Ao correlacionar os resultados mostrados nas Tabela 5-3 e Tabela 5-4, e também na Figura 5-8, observa-se que a CVB contém alto teor de cálcio, presente em duas fases (Calcita e Cal). Como mostrado nas equações (9) e (10), ambas as fases são formadas durante a queima do eucalipto para produção de energia, uma vez que a matéria orgânica vegetal possui elevadas quantidades de íons de cálcio, que conferem um efeito fortalecedor às células; e quando em excesso, no caso de plantas de grande porte, o cálcio forma cristais de oxalato – $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})$ – que se decompõe em calcita e cal durante a queima da lenha (FROMM, 2010; HOURLIER, 2019; ZAJĄC et al., 2018). Ainda, através de refinamento Rietveld dos dados obtidos na análise de DRX, foi encontrada uma fração amorfa de 15,1%.

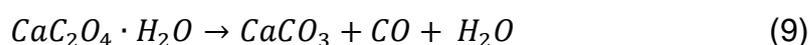
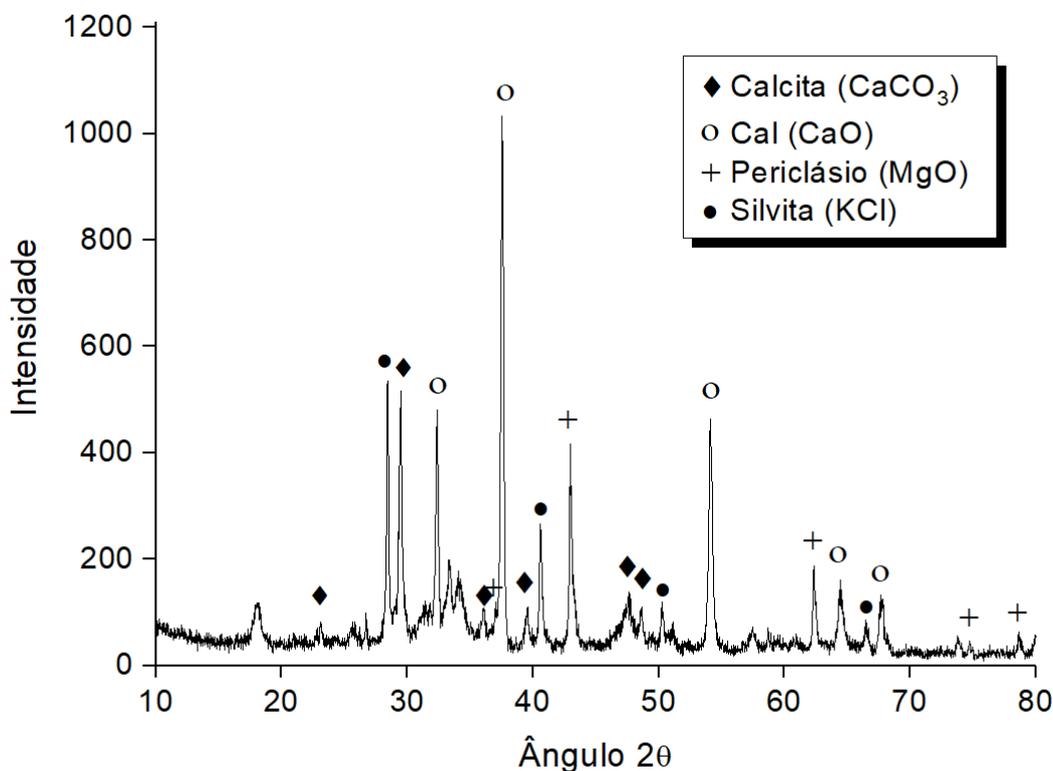


Tabela 5-3 Principais óxidos presentes na cinza volante (%p)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	PF
1,75	4,94	2,42	43,10	8,24	0,50	3,24	0,28	4,52	0,39	29,66

Fonte: Autoria própria

Figura 5-8 Picos identificados no difratograma da cinza volante



Fonte: Autoria própria

Tabela 5-4 Descrição dos minerais identificados na análise de DRX do estéril

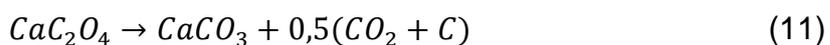
Fase	Conteúdo	Fórmula	Sistema	COD
Cristalina	(%)		Cristalino	
Cal	42,8	CaO	Cúbico	101-1095
Calcita	26,2	CaCO ₃	Trigonal	210-0992
Periclásio	14,3	MgO	Cúbico	101-1116
Silvita	2,9	KCl	Cúbico	900-3138

Fonte: Autoria própria

O resultado da análise termogravimétrica (TGA), mostrado na Figura 5-9, reitera o postulado anterior referente à presença de calcita. É possível observar uma perda de massa inicial – até 250°C – referente à desidratação do oxalato de cálcio e

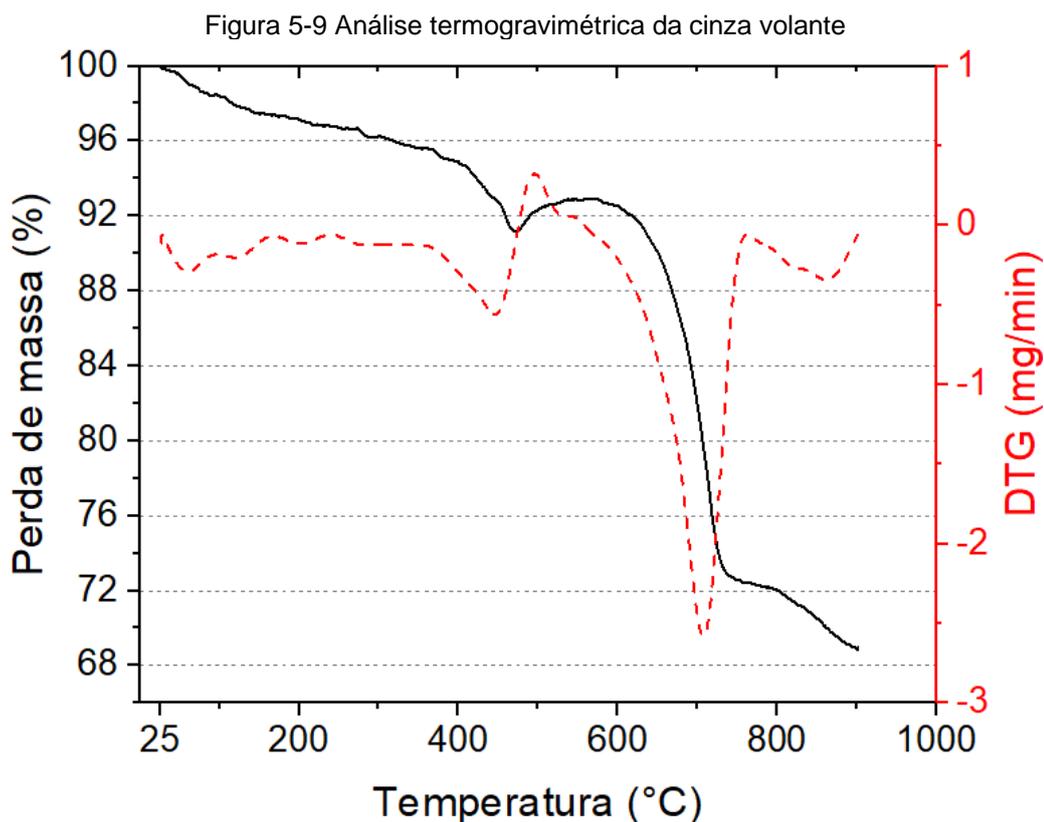
perda de água superficial, seguida por elevada decomposição da calcita – principal fase mineral – acima de 600°C, segundo a equação (10).

Nota-se um pequeno ganho de massa entre 450 e 550°C. Hourlier (2019) demonstrou que apesar da simplicidade e abrangência das equações (9) e (10), elas não explicam totalmente a decomposição de oxalatos de cálcio; existem complexas reações intermediárias que podem dificultar a interpretação de dados de TGA, a qual só poderia ser compreendida totalmente com acoplamento de espectroscopia de massa. A propósito, Hourlier (2019) afirma que acima de 400°C é observada uma diminuição na taxa de emissão de monóxido de carbono CO, a qual seria referente ao equilíbrio químico da reação de Boudouard, mostrada na equação (12); essa pode ser uma reação – presente nessa faixa de temperatura – que explicaria a diminuição na taxa de perda de massa, bem como uma possível reabsorção de CO₂ pelo carbono sólido, o qual é formado anteriormente, em temperaturas mais baixas (entre 250 e 375°C), segundo a equação (11).



Acredita-se que a perda de massa registrada acima de 780°C ocorra pela completa evaporação da silvita (KCl) (DIEBOLD; BRIDGWATER, 1997). De acordo com Clery et al. (2018) a formação de silvita na cinza volante acontece principalmente durante a secagem da madeira, devido à precipitação dos íons K⁺ e Cl⁻, presentes no xilema da planta.

A CVB apresentou uma perda de massa total de 31%, valor similar àquele obtido na perda ao fogo da análise de FRX (Tabela 5-3). Argumenta-se portanto que o alto valor de PF da CVB seja um indicativo não somente da decomposição da calcita, mas também da presença de matéria orgânica na cinza; como resultado de queima incompleta da madeira (LASAGNI, 1997).



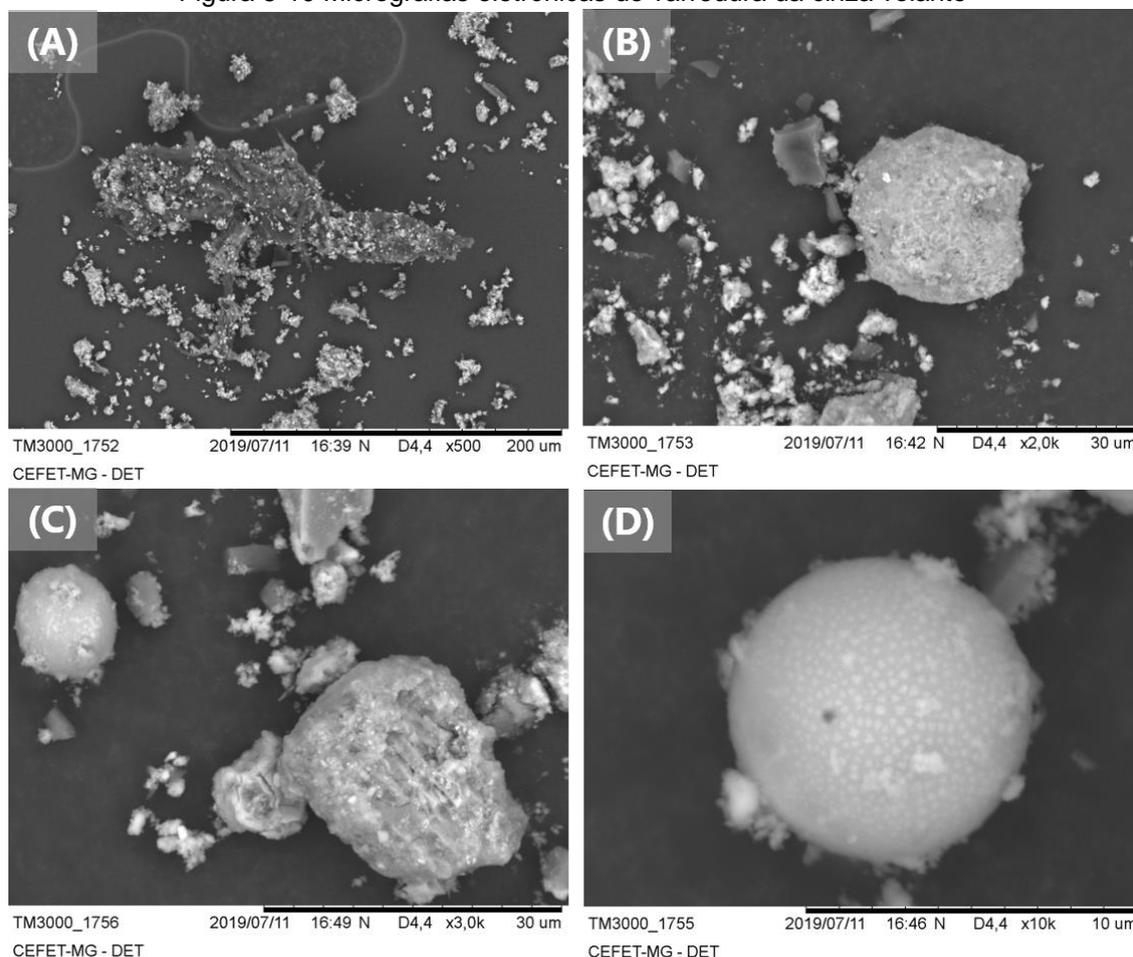
Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-10 é mostrada a morfologia da CVB. Em (A) nota-se uma partícula de baixa densidade, certamente uma fibra vegetal, recoberta por partículas menores. A presença dessas partículas orgânicas confirma a hipótese levantada em relação a existência de matéria orgânica não queimada na CVB. Em (B) e (C) é apresentada uma ampla gama de formas e tamanhos de partículas. Algumas partículas são angulares e irregulares, mas existem também partículas esféricas; algumas partículas mais densas possuem texturas mais ásperas, enquanto as mais leves possuem superfície mais lisa. Em (D) é observado com maior detalhe uma das partículas esféricas da CVB, percebe-se que existem pequenos pontos circulares por toda a superfície da partícula, e que ela está coberta por outras partículas menores em alguns pontos.

Apesar da existência de carbono não queimado ser considerada deletéria no processo de álcali-ativação, devido à sorção seletiva de reagentes, que outrora seriam destinados para reação com fases inorgânicas (PUERTAS; PALACIOS; PROVIS, 2014), os resultados de caracterização da CVB mostram relativa similaridade a outras cinzas utilizadas na literatura para o processo de álcali-ativação, seja como precursor

ou acelerador de reação, graças ao alto teor de cálcio (GOMAA et al., 2017; SOUNTHARARAJAN; SIVAKUMAR, 2012; TEIXEIRA; CAMÕES; BRANCO, 2019).

Figura 5-10 Micrografias eletrônicas de varredura da cinza volante

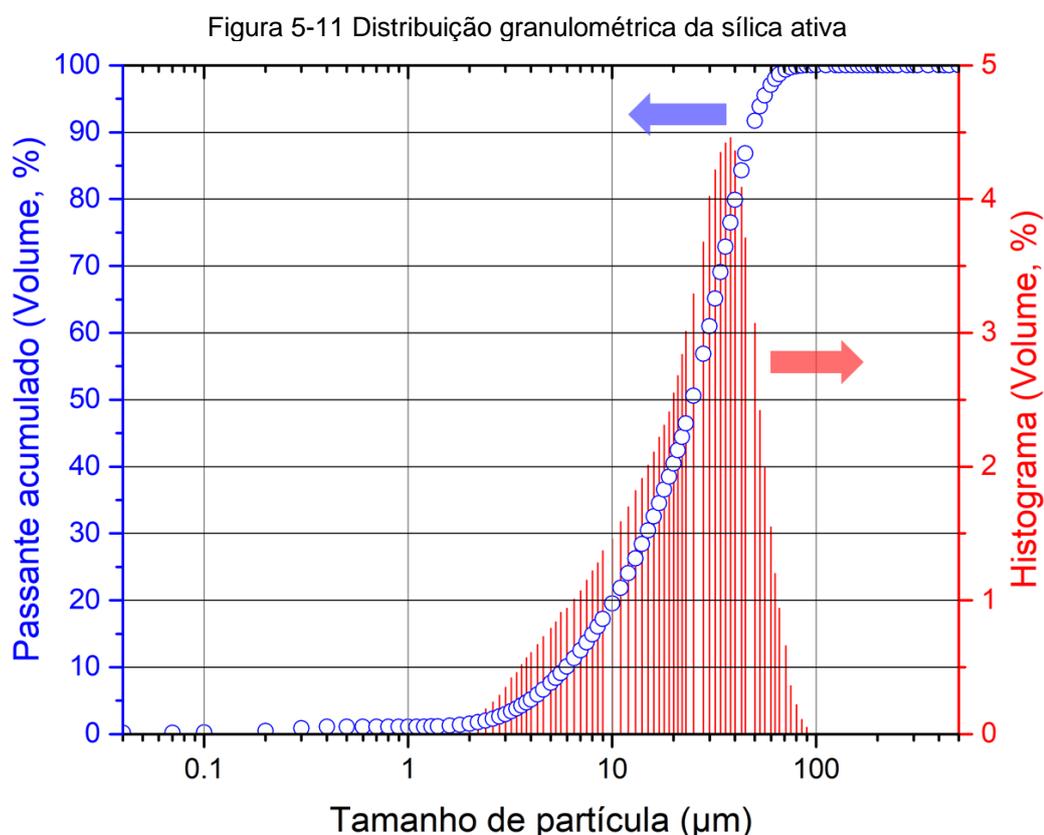


Fonte: Autoria própria

5.1.3 Sílica ativa (SA)

Na Figura 5-11 é mostrado o resultado das análises granulométricas da sílica ativa; mesmo a utilização de álcool isopropílico, recomendado por alguns autores por não reagir com a SA, não foi capaz de evitar aglomeração das partículas (ARVANITI et al., 2015). Se lembrada a afirmação apresentada na seção 4.1.1 – referente ao diâmetro médio de 200nm da SA – os gráficos aqui apresentados claramente discordam daquela declaração, pois o diâmetro médio encontrado foi de 26,10 μ m, com $d_{90} = 48,18\mu$ m, $d_{50} = 24,72\mu$ m e $d_{10} = 5,95\mu$ m. No entanto, o erro não consta na afirmação do fornecedor; é importante ressaltar que a sílica ativa é de fato um material muito fino, daí sua alta reatividade devido a elevada área superficial (BLACK, 2016). Por outro lado, sua alta energia superficial se torna prejudicial para uma análise

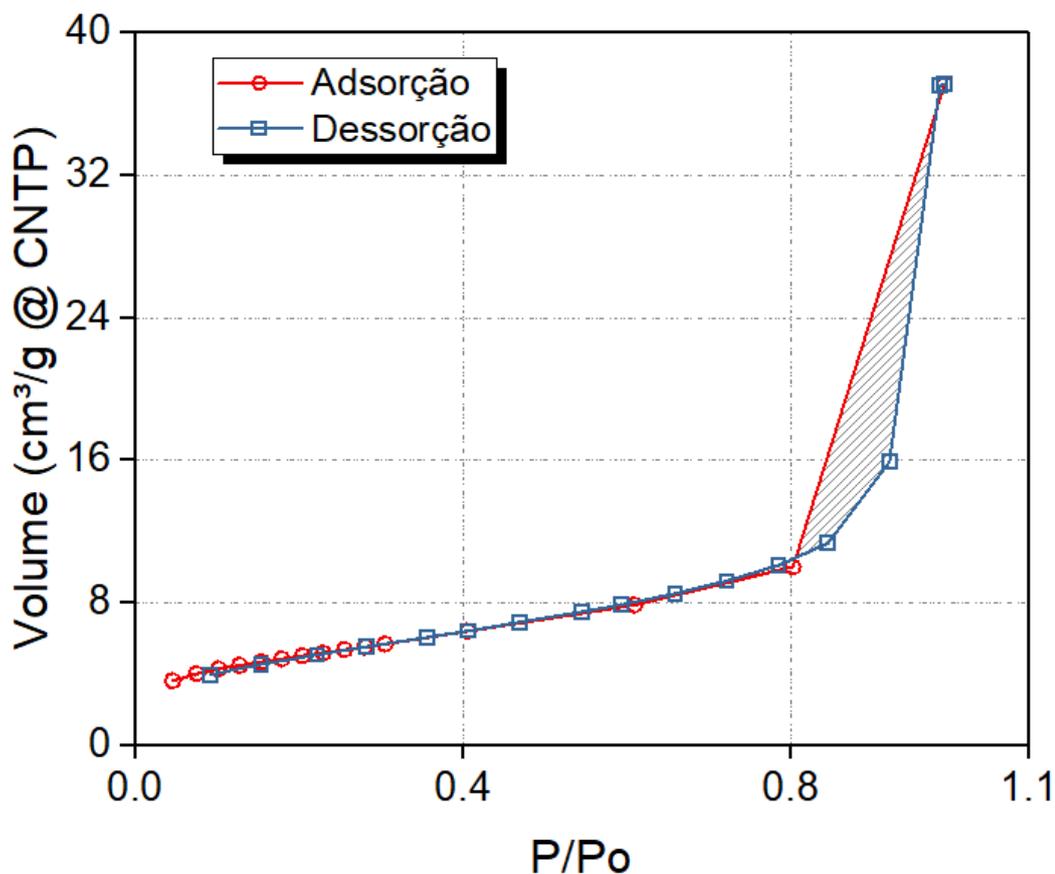
precisa de granulometria por difração a laser, em que as partículas de SA são suspensas em líquido; pois nesse tipo de ambiente a alta energia superficial resulta na aglomeração das partículas. Vale ressaltar que os métodos mais efetivos para determinação de granulometria de SA são a microscopia de transmissão (MET) e análise granulométrica por espalhamento dinâmico de luz (DLS) (BIRICIK; SARIER, 2014), as quais demandam uma preparação de amostra bem mais cuidadosa, e atualmente são análises indisponíveis na instituição em que este estudo foi realizado.



Fonte: Autoria própria

O resultado da análise de adsorção de N_2 é mostrado na Figura 5-12, como nos demais precursores, esse gráfico também foi afetado pelo número de pontos. Contudo, observa-se que a SA apresenta isoterma do tipo II, referente a materiais não porosos ou macroporosos; além disso, o valor encontrado para a área superficial foi de $17,71\text{m}^2/\text{g}$, semelhante ao informado pelo fabricante

Figura 5-12 Adsorção e dessorção gasosa da sílica ativa



Fonte: Autoria própria

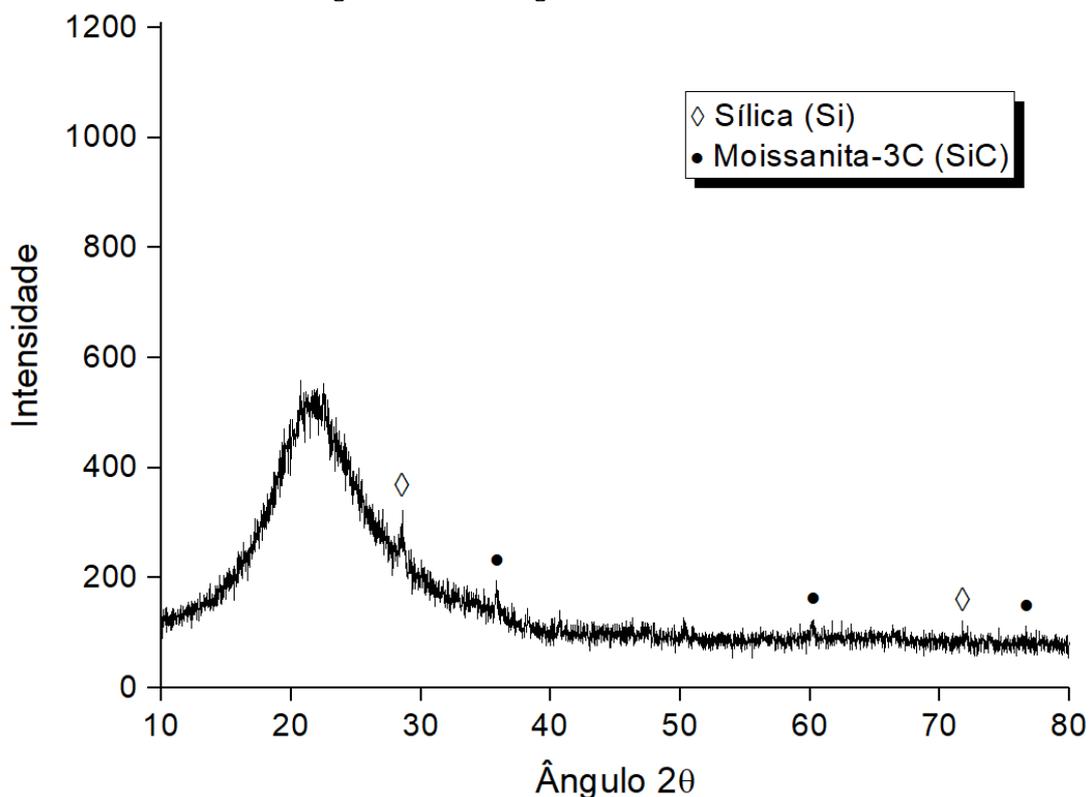
Os resultados da caracterização mineralógica da SA são mostrados na Tabela 5-5 e na Figura 5-13. Como esperado, este material é composto essencialmente por sílica amorfa, como observado pelo halo amorfo de 15 a 30° (2 θ) (SOLIMAN; TAGNIT-HAMOU, 2017; YASERI et al., 2017; ZANOLETTI et al., 2018). Alguns picos cristalinos foram identificados, indicando traços de fases cristalinas de sílica (COD 4507226) e moissanita 3-C (COD 1010995).

Tabela 5-5 Principais óxidos presentes na sílica ativa

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	PF
94,9	0,70	0,12	0,99	-	-	-	-	2,84	0,20	1,96

Fonte: Autoria própria

Figura 5-13 Difratoograma da sílica ativa

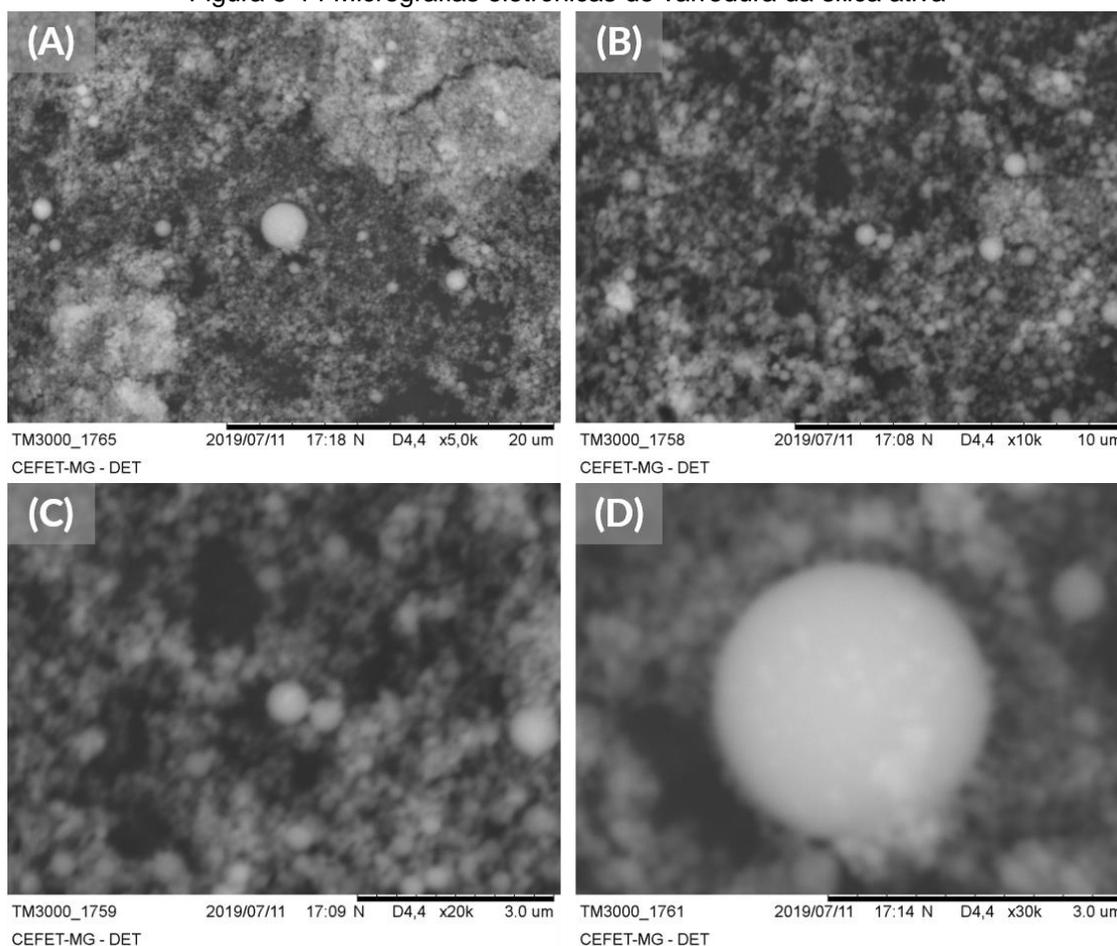


Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-14 são mostradas micrografias da SA. Vale ressaltar que o aumento nessas imagens é superior ao apresentado nas micrografias das seções anteriores, o qual pode ser observado pelas escalas e barras de informações. Em (A) nota-se a existência de algumas partículas esféricas em meio à rede irregular formada pela aglomeração das partículas menores. Em (B) e (C) essa rede de partículas é mostrada com maior aumento. Nota-se a alta aglomeração das partículas esféricas menores. Em (C) principalmente é possível distinguir partículas esféricas muito menores que $1\mu\text{m}$. Em (D) é mostrada uma das maiores partículas esféricas encontradas isoladamente, a qual possui pouco menos de $3\mu\text{m}$.

Apesar da limitação quanto à determinação da distribuição granulométrica, foi possível verificar que a SA utilizada é formada por partículas muito finas, o que resulta em alta reatividade; daí o interesse de alguns estudos – incluindo este – em adicioná-la às misturas para evitar o uso de soluções viscosas de silicatos como ativadores (NMIRI et al., 2019).

Figura 5-14 Micrografias eletrônicas de varredura da sílica ativa



Fonte: Autoria própria

5.2 Álcali-ativação e ensaios

5.2.1 Observações da moldagem

Foram feitas anotações acerca da consistência das pastas durante a moldagem dos dez CPs de cada traço. Foi verificada a facilidade em desmoldar os CPs e a porosidade que podia ser observada sem auxílio de instrumentos. Apesar dessa 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 ET correspondem àqueles com maior dificuldade de moldagem. Esse comportamento foi observado por Pacheco-Torgal, Jalali e Castro Gomes (2009), os quais estudaram alguns geopolímeros elaborados a partir de resíduos de mineração; esses autores

descreveram a impossibilidade de realizar ensaios de trabalhabilidade nesse material, pois as pastas elaboradas aderiam-se ao cone metálico de moldagem.

Acredita-se que o não endurecimento dos traços com altas quantidades de ET esteja correlacionado a menor velocidade e/ou intensidade de reação.

Quadro 5-1 Observações da moldagem dos corpos de prova

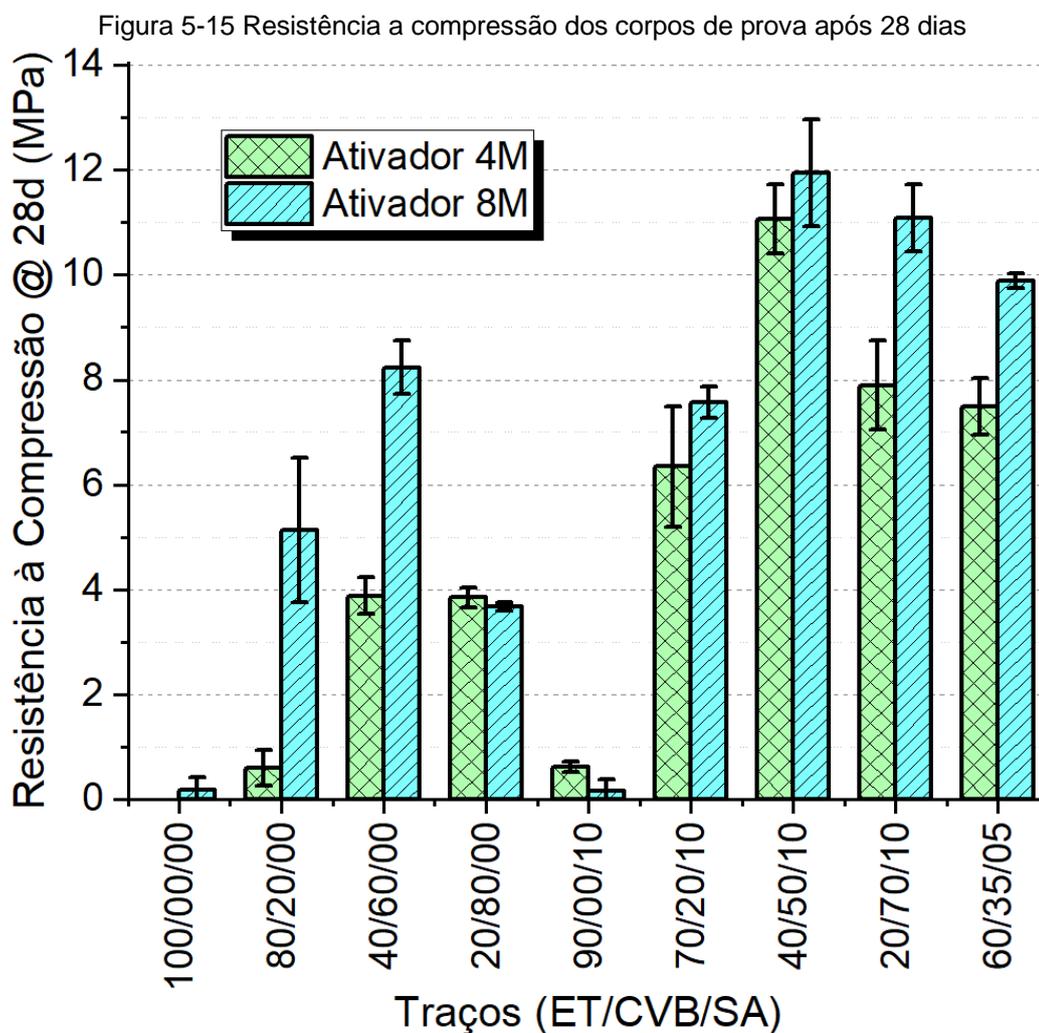
M Ativador	# Traço	Fluidez da pasta nos moldes	Aspecto CP desmoldado	Porosidade visível
4mol/l	100/00/00	Muito baixa	Macio	Elevada
	80/20/00	Boa	Endurecido	Baixa
	40/60/00	Excelente	Endurecido	Baixa
	20/80/00	Boa	Endurecido	Moderada
	90/00/10	Muito Baixa	Macio	Elevada
	70/20/10	Baixa	Endurecido	Elevada
	40/50/10	Excelente	Endurecido	Baixa
	20/70/10	Boa	Endurecido	Baixa
	60/35/05	Excelente	Endurecido	Baixa
8mol/l	100/0/00	Muito Baixa	Macio	Elevada
	80/20/00	Baixa	Endurecido	Moderada
	40/60/00	Boa	Endurecido	Baixa
	20/80/00	Boa	Endurecido	Baixa
	90/00/10	Baixa	Intermediário	Moderada
	70/20/10	Boa	Endurecido	Moderada
	40/50/10	Excelente	Endurecido	Moderada
	20/70/10	Boa	Endurecido	Baixa
	60/35/05	Boa	Endurecido	Baixa

Fonte: Autoria própria

5.2.2 Resistência à compressão

Na Figura 5-15 são mostrados os valores obtidos no ensaio de resistência à compressão a 28 dias. Como esperado, nota-se que existe correlação entre o

aumento da concentração da solução ativadora e a maior resistência mecânica observada para os MAAs. Observa-se para relações entre ET e CVB mais próximas de 1 a resistência mecânica aumenta, o que indica um melhor equilíbrio entre agentes formadores de rede (SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3) e modificadores de rede (Na, Ca).



Fonte: Autoria própria

Foi observado que os traços 100/00/00, 90/00/10 e 80/20/00-4M apresentaram valores de resistência à compressão nulos ou desprezíveis. Isso indica que não ocorreu reação de álcali-ativação em níveis significativos para esses traços. Na Figura 5-16 é mostrada a deformação sofrida por um desses CPs com resistências mecânicas nulas.

Figura 5-16 - Deformação sofrida por CP com resistência à compressão nula



Fonte: Autoria própria

Na Tabela 5-6 são apresentados os valores de R^2 e erro associados aos modelamentos possíveis para o DOE executado; observa-se que o modelamento cúbico especial foi o mais adequado ao cenário, por apresentar maior R^2 e menor erro padrão (S). Na Figura 5-17 é possível observar que os valores dos resíduos obtidos pelo modelamento cúbico especial possuem distribuição normal, o que indica que ambos valor-P e α estão bem definidos. Assim, a partir da Tabela 5-7 é possível identificar que as interações com influência significativa no resultado são ET*CVB, ET*CVB*SA e ET*CVB*[] Ativador, pois estas apresentaram valor-P < α . Em outras palavras, a interação ET*CVB é mais significativa que ET*SA e CVB*SA; além disso, a alteração da concentração do ativador só é significativa se variados ET e CVB ao mesmo tempo, mesmo para um valor constante de SA. Esse tipo de conclusão é importante para entender a mistura e sua dedução somente a partir do gráfico na Figura 5-15 seria inviável.

Tabela 5-6 Determinação do melhor método de modelamento

Modelamento	R^2	$R^2_{ajustado}$	Erro padrão (S)
Linear	0,6124	0,4509	3,038
Quadrático	0,9542	0,8701	1,477
Cúbico Especial	0,9904	0,9592	0,828

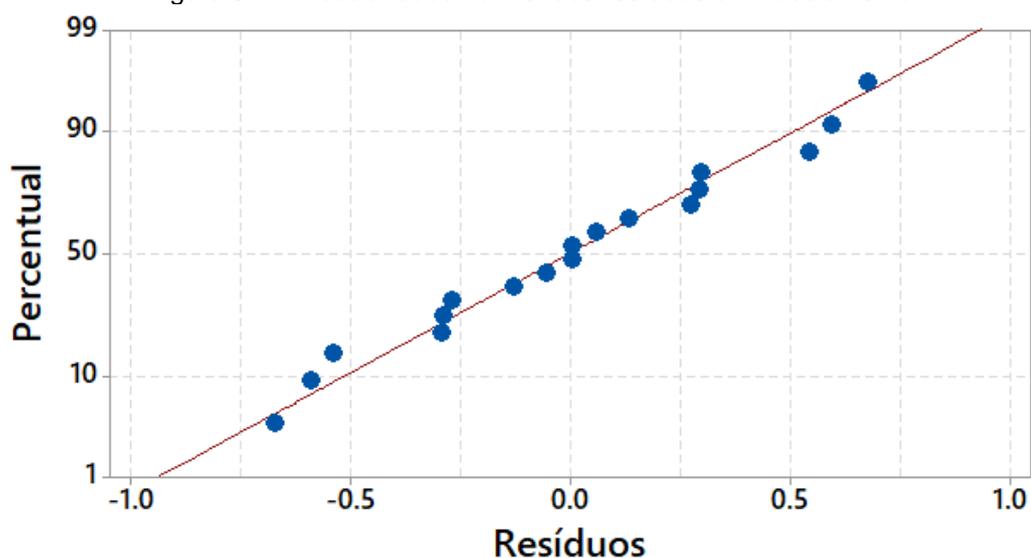
Fonte: Autoria própria

Tabela 5-7 Coeficientes de regressão estimados para a Res. Comp.

Termo	Coef.	λ
ET	-0.059	*
CVB	0.96	*
SA	-323	*
ET*CVB	20.58	0.014
ET*SA	363	0.266
CVB*SA	400	0.230
ET*CVB*SA	222.6	0.043
ET*[] Ativador (mol/l)	0.212	0.722
CVB*[] Ativador (mol/l)	-3.74	0.057
SA*[] Ativador (mol/l)	115	0.672
ET*CVB*[] Ativador (mol/l)	17.96	0.021
ET*SA*[] Ativador (mol/l)	-131	0.666
CVB*SA*[] Ativador (mol/l)	-67	0.825
ET*CVB*SA*[] Ativador (mol/l)	-195.3	0.062

Fonte: Autoria própria

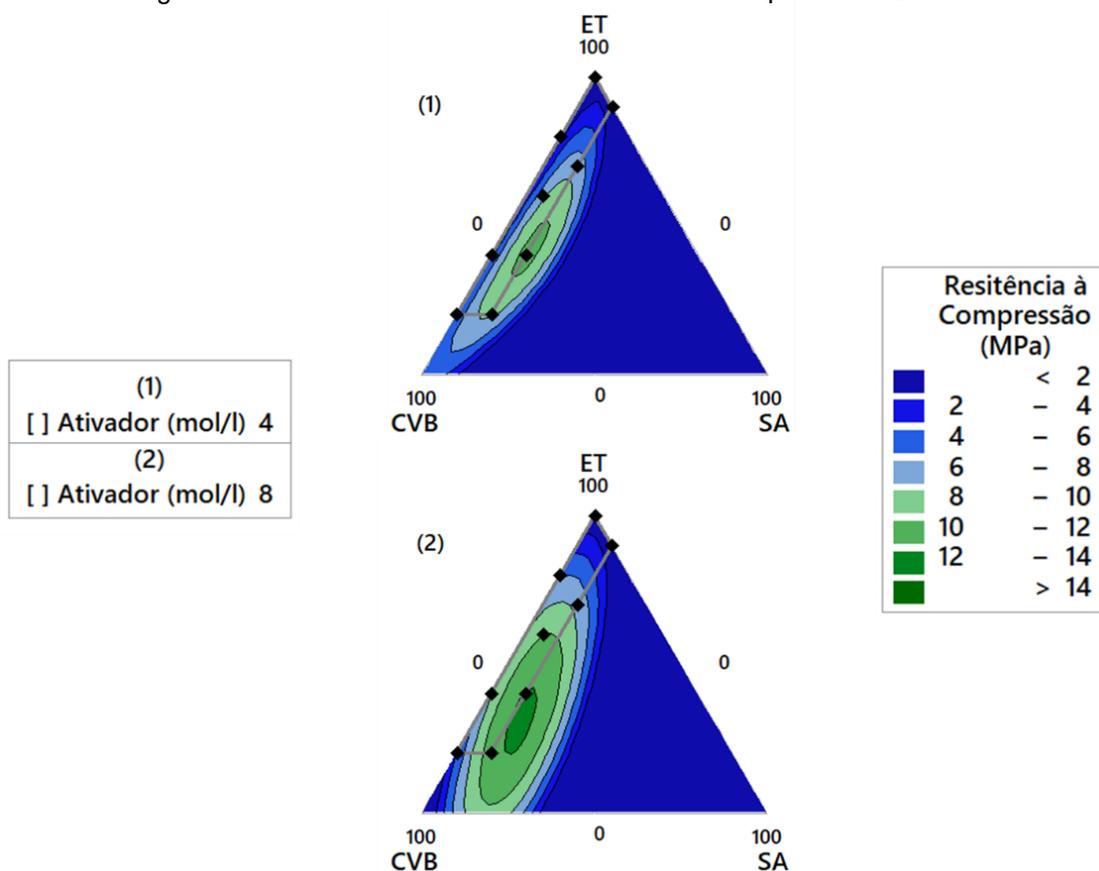
Figura 5-17 Probabilidade normal dos resíduos do modelamento



Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-18 é apresentado um gráfico de contorno, nele é possível observar a projeção – feita a partir do modelamento – dos valores de resistência à compressão para pontos além daqueles que foram analisados. Como esperado, nota-se a presença de pontos de maior resistência mecânica para os traços com maior concentração da solução ativadora.

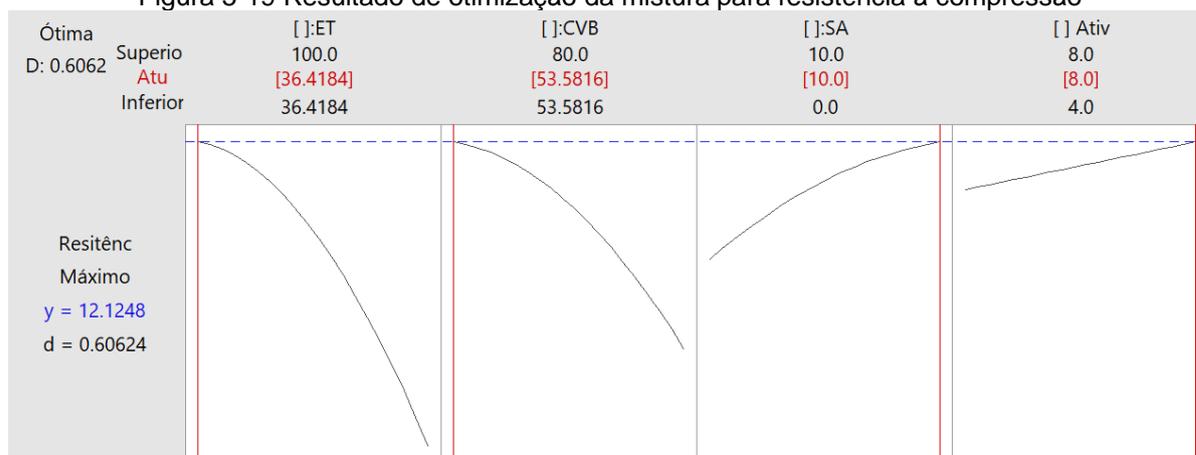
Figura 5-18 Gráfico de contorno da resistência à compressão a 28 dias



Fonte: Autoria própria

A partir dos resultados do modelamento foi realizada a otimização da resistência à compressão na área avaliada; para isso o alvo foi definido como 20MPa (valor mínimo de resistência à compressão em 28d para concretos estruturais). O ponto ótimo para a resistência à compressão na região analisada foi determinado como 36,42/53,58/10-8M (ET/CVB/SA-Ativador), o qual apresentaria uma resistência à compressão de 12,13MPa, com um $d = 0,61$ como pode ser visto na Figura 5-19. Esse ponto foi considerado muito próximo ao ponto 40/50/10-8M (11,94MPa); com uma diferença pouco superior a 1,5%, o que não justificaria uma nova moldagem para verificação de ponto. Ou seja, de acordo com o modelamento realizado, a resistência mais alta que pode ser obtida na região analisada é 12,13MPa, o que corresponde a apenas 61% do valor necessário para aplicações estruturais (NBR 6118, 2014).

Figura 5-19 Resultado de otimização da mistura para resistência à compressão



Fonte: Autoria própria

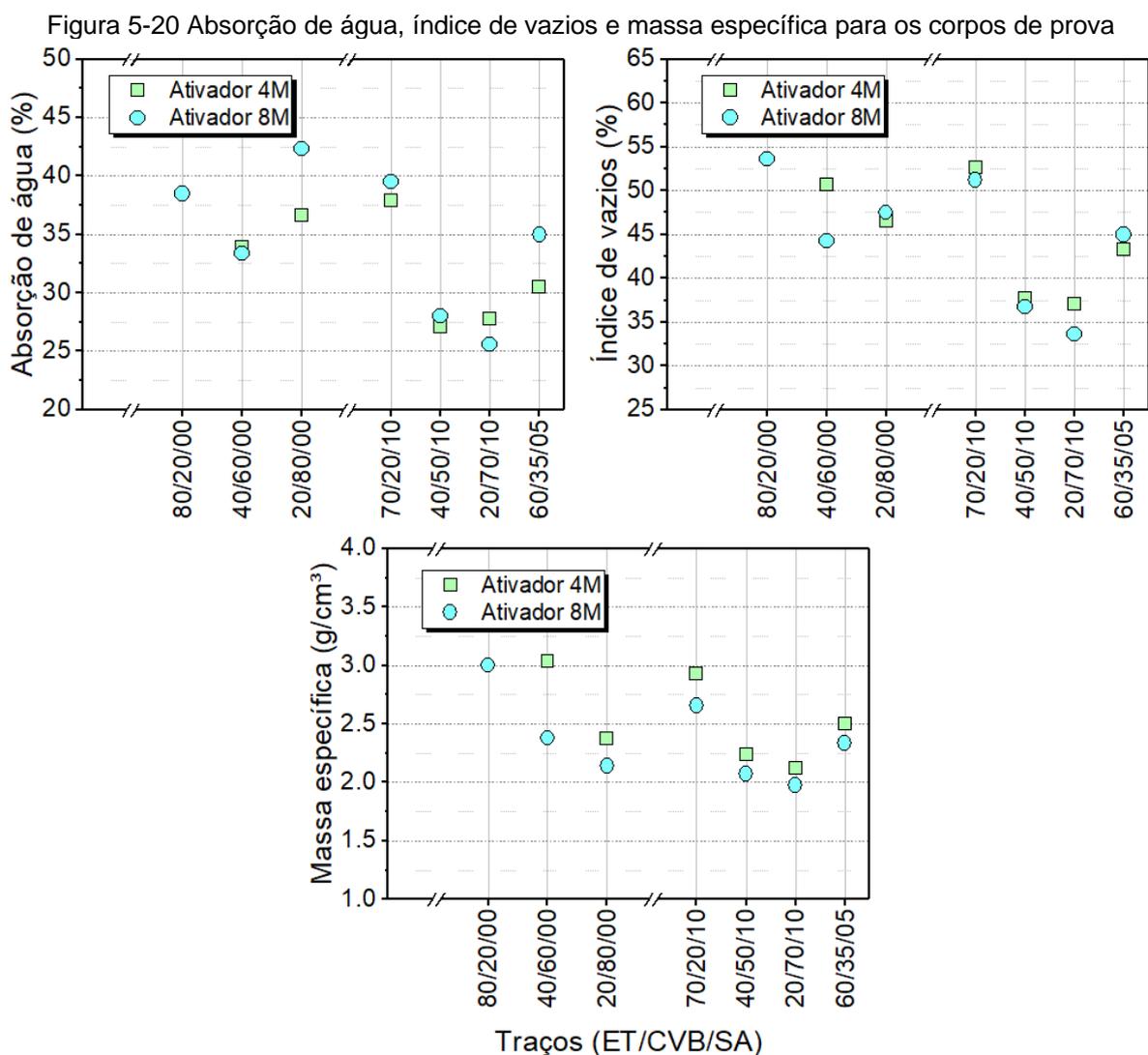
Do ponto de vista do ramo da construção civil e da substituição do cimento, se elaborados da forma descrita nesse trabalho, os MAAs aqui apresentados devem ser limitados às aplicações semiestruturais, as quais aceitam resistência mecânicas abaixo de 20MPa aos 28 dias (DE BRITO; PEREIRA; CORREIA, 2005; MAS et al., 2012; RODRÍGUEZ et al., 2016). Por outro lado, apesar dos resultados de resistência à compressão serem uma limitação para uma implementação mais ampla, foi possível verificar que existe um nível considerável de álcali-ativação em temperatura ambiente; este é um resultado importante para sistemas com alto teor de Fe, pois diversos trabalhos têm produzido MAAs somente em altas temperaturas para estes sistemas (BELL; KRIVEN, 2009; DI MARIA; VAN ACKER, 2018; OBONYO et al., 2014).

5.2.3 Absorção de água

Os CPs com resistência nula, identificados na seção anterior, não puderam ser analisados no ensaio de absorção de água; pois, como a reação de ativação nesses CPs não ocorreu, eles se desfaziam ao serem imersos em água.

Os resultados obtidos para esse ensaio, a partir das equações (4), (5) e (6), descritas na seção 4.2.3, podem ser observados na Figura 5-20. Como esperado, CPs elaborados com traços de maior teor de ET apresentaram maior densidade. Além disso, existe certa correlação entre as variações observadas nos três gráficos. No entanto, os valores obtidos nos parâmetros de absorção de água e índice de vazios são muito elevados para MAAs moldados com vibração; acima até mesmo de concretos permeáveis encontrados na literatura, os quais possuem cerca de 25% de porosidade (NGUYEN et al., 2014; XIE; AKIN; SHI, 2019). Acredita-se que, durante a

preparação (secagem) dos CPs para este ensaio, tenha ocorrido perda de água fracamente ligada na estrutura do MAA; daí a menor absorção de água pelos CPs com maior resistência mecânica (T4, T5, T11 e T12), pois nestes teria ocorrido menor perda de água durante a preparação das amostras. Bernal et al. (2014) descrevem que os mecanismos que governam a absorção de água nos MAAs ainda não são claros; e que para testes ainda não padronizados em MAAs, uma interpretação completa de resultados demanda uma análise química e microestrutural detalhada, a qual precisaria ser realizada durante todas as etapas do ensaio.



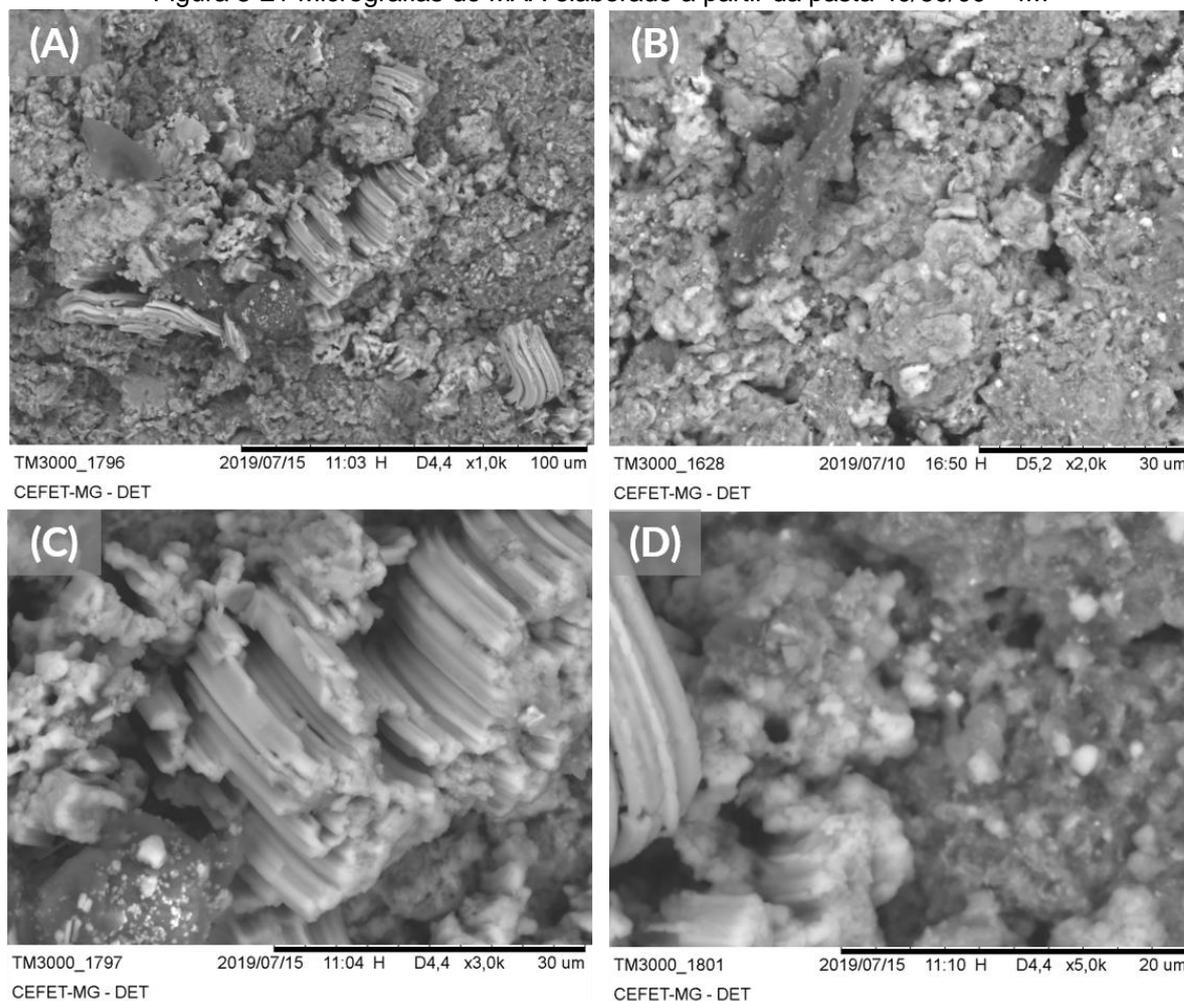
Fonte: Autoria própria

5.2.4 Microestrutura dos materiais-álcali-ativados

Assim como no ensaio de absorção de água, os CPs com resistência mecânica desprezível não conseguiram ser analisados quanto à microestrutura, pois estes se desfaziam durante a preparação da amostra.

Na Figura 5-21 são mostradas micrografias dos MAAs produzidos com a pasta 40/60/00 – 4M. Em (A) é possível observar que ocorreu a formação de estruturas prismáticas mais densas que a matriz, nota-se também algumas partículas menos densas sem adesão à matriz. Em (B) nota-se a existência de poros e trincas pela estrutura; atenta-se para a partícula de fibra vegetal da CVB que não reagiu, à esquerda da imagem. Em (C) são mostrados em detalhe os cristais prismáticos formados na estrutura. Em (D) é mostrado em maior detalhe partículas que não reagiram interligadas à matriz amorfa do MAA, na qual existem poros de aproximadamente 2 μ m.

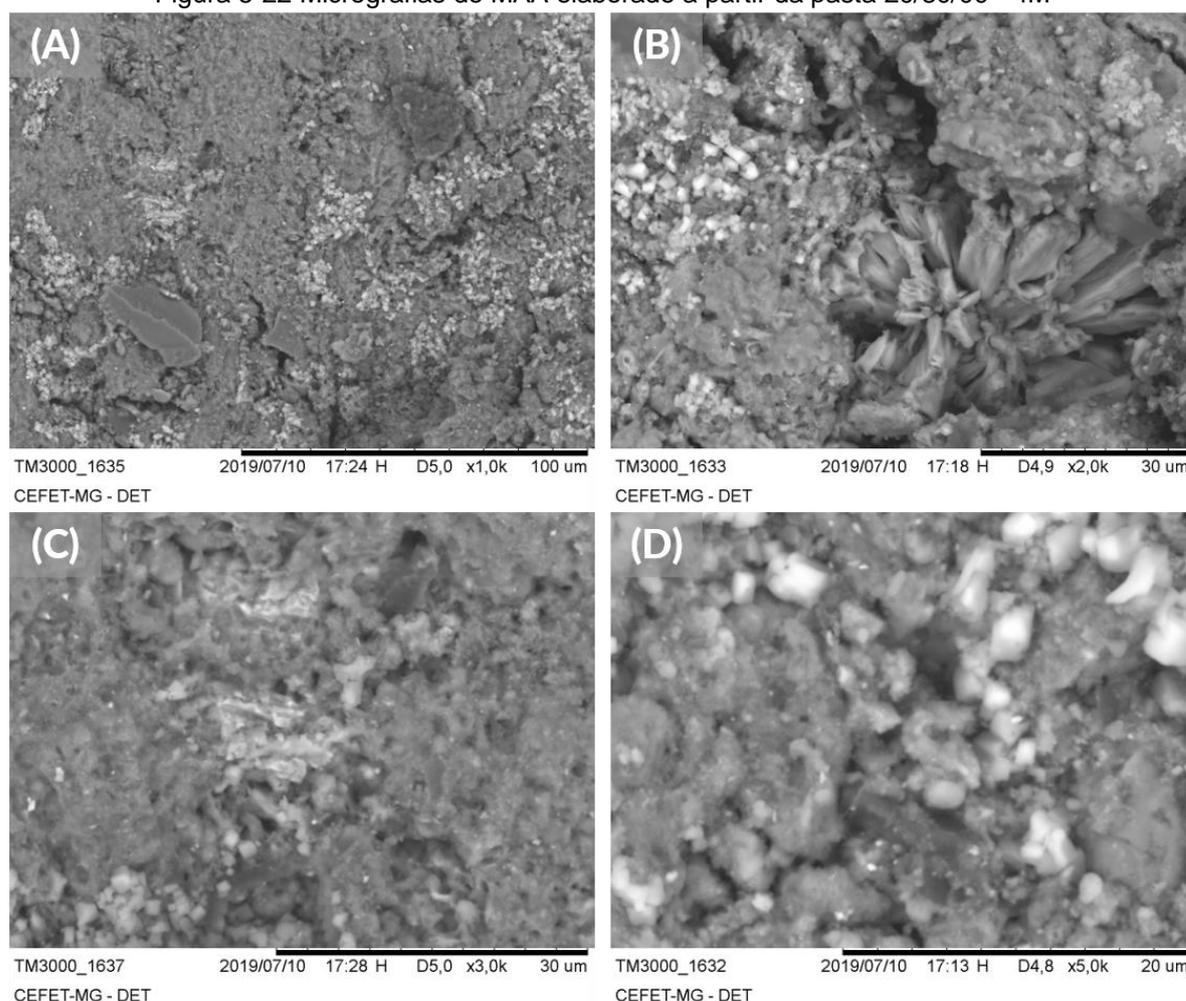
Figura 5-21 Micrografias do MAA elaborado a partir da pasta 40/60/00 - 4M



Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-22 são mostradas micrografias dos MAAs produzidos com a pasta 20/80/00 – 4M. Em (A) nota-se a existência de trincas na estrutura, bem como partículas não reagidas maiores (de aproximadamente $30\mu\text{m}$) na superfície; percebe-se a existência de uma fase mais densa incluída na matriz do MAA. Em (B) observa-se o crescimento de cristais na zona de trinca do MAA. Em (C) é mostrada a matriz do MAA, em que se observa a adesão da matriz com fase mais densa; além disso, os poros na matriz são da ordem de $1\mu\text{m}$, sendo menores que aqueles observados na figura anterior. Em (D) é detalhada a interface entre matriz e fase densa, nessa imagem é possível observar que os cristais mais densos foram congregados à estrutura do MAA; observa-se também que alguns cristais da fase mais densa apresentam formato tetragonal, o que leva a acreditar que estes são cristais de anatásio (PHILIPPE et al., 2018; SAYIN, 1975).

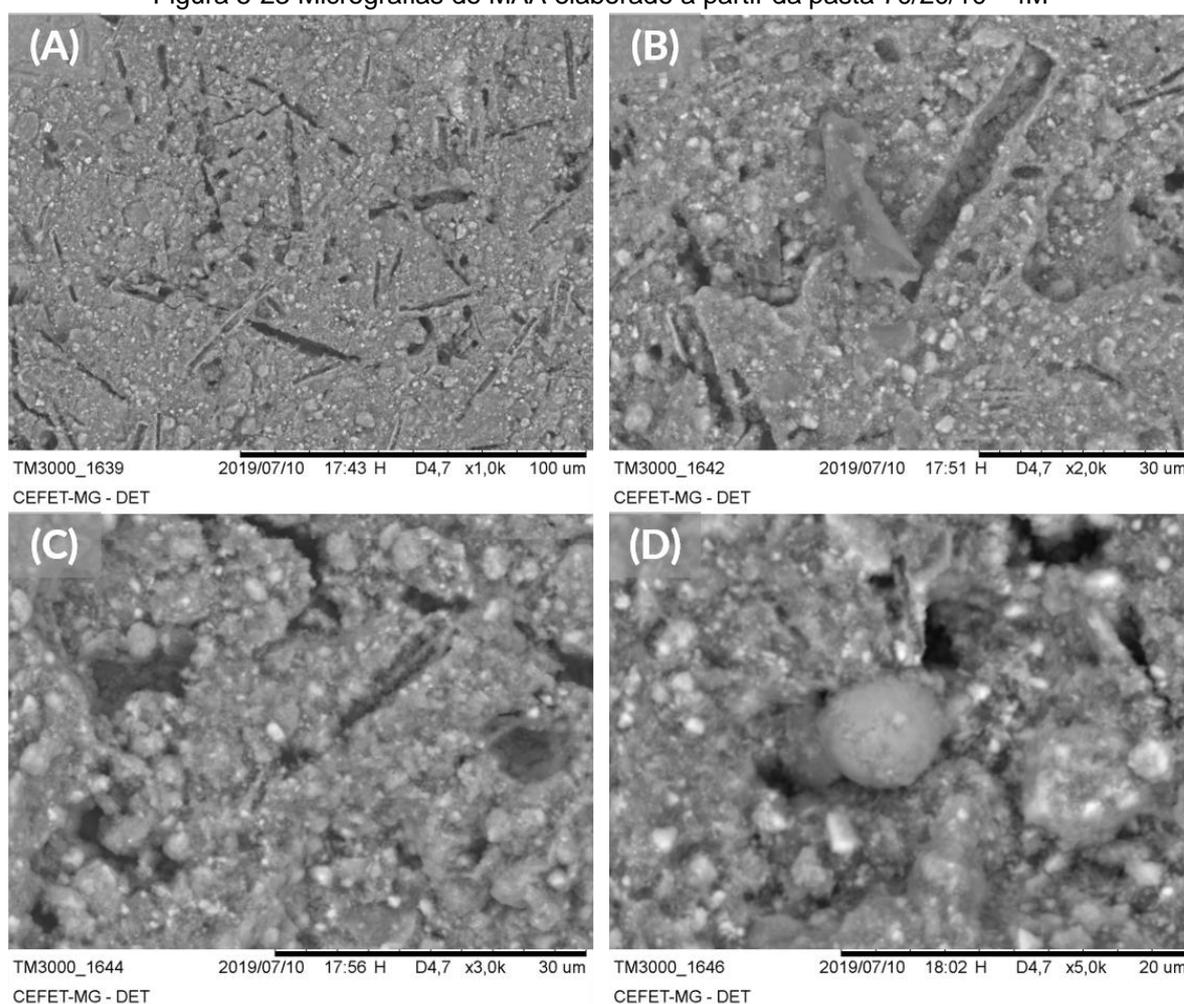
Figura 5-22 Micrografias do MAA elaborado a partir da pasta 20/80/00 - 4M



Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-23 são mostradas micrografias dos MAAs produzidos com a pasta 70/20/10 – 4M. Em (A) existe uma estrutura mais compacta que as anteriores, porém com presença de microfissuras na superfície. Em (B) nota-se que as microfissuras estão preenchidas, sendo assim descontinuidades apenas superficiais; além disso, na região central observa-se uma parte do gel amorpho formado durante a álcali-ativação. Em (C) é possível observar a maior coesão entre as partículas minerais e a matriz; daí o maior valor de resistência à compressão que os MAAs anteriores. Em (D) tem-se uma partícula esférica de CVB que sofreu reação incompleta; no quadrante inferior esquerdo da partícula nota-se uma superfície lisa, com menor grau de amorfização que o restante da partícula. No canto superior direito da imagem podem ser vistas partículas esféricas densas < 2 μ m, as quais correspondem a SA não reagida.

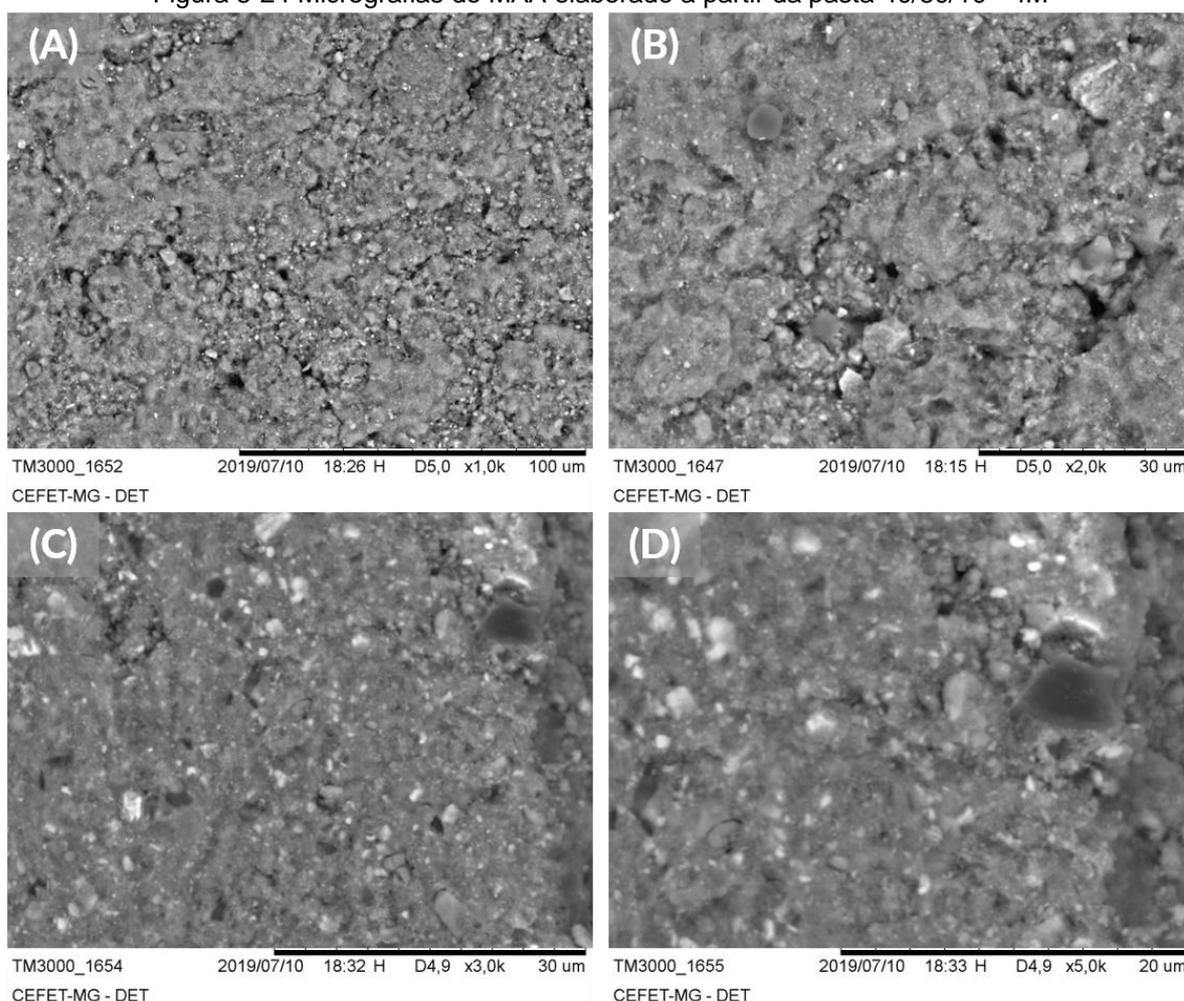
Figura 5-23 Micrografias do MAA elaborado a partir da pasta 70/20/10 - 4M



Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-24 são mostradas micrografias dos MAAs produzidos com a pasta 40/50/10 – 4M. Em (A) nota-se a existência de alguns poros e trincas na estrutura, bem como a existência de pequenas partículas mais densas distribuídas pela superfície do MAA. Em (B) é possível observar uma matriz compacta, com alguns poros pequenos; atenta-se para a partícula esférica de CVB não reagida na parte superior esquerda da imagem. Em (C) e (D) é possível observar que a adesão entre a matriz álcali-ativada e as partículas minerais não reagidas é mais intensa do que aquela observada nos MAAs anteriores; aqui é possível visualizar a maior coesão obtida com ativador a 4M tanto para as fases mais densas, quanto para as mais leves. A maior coesão observada entre matriz e partículas minerais resultou na maior resistência à compressão entre os MAAs ativados com solução ativadora a 4M (Figura 5-15).

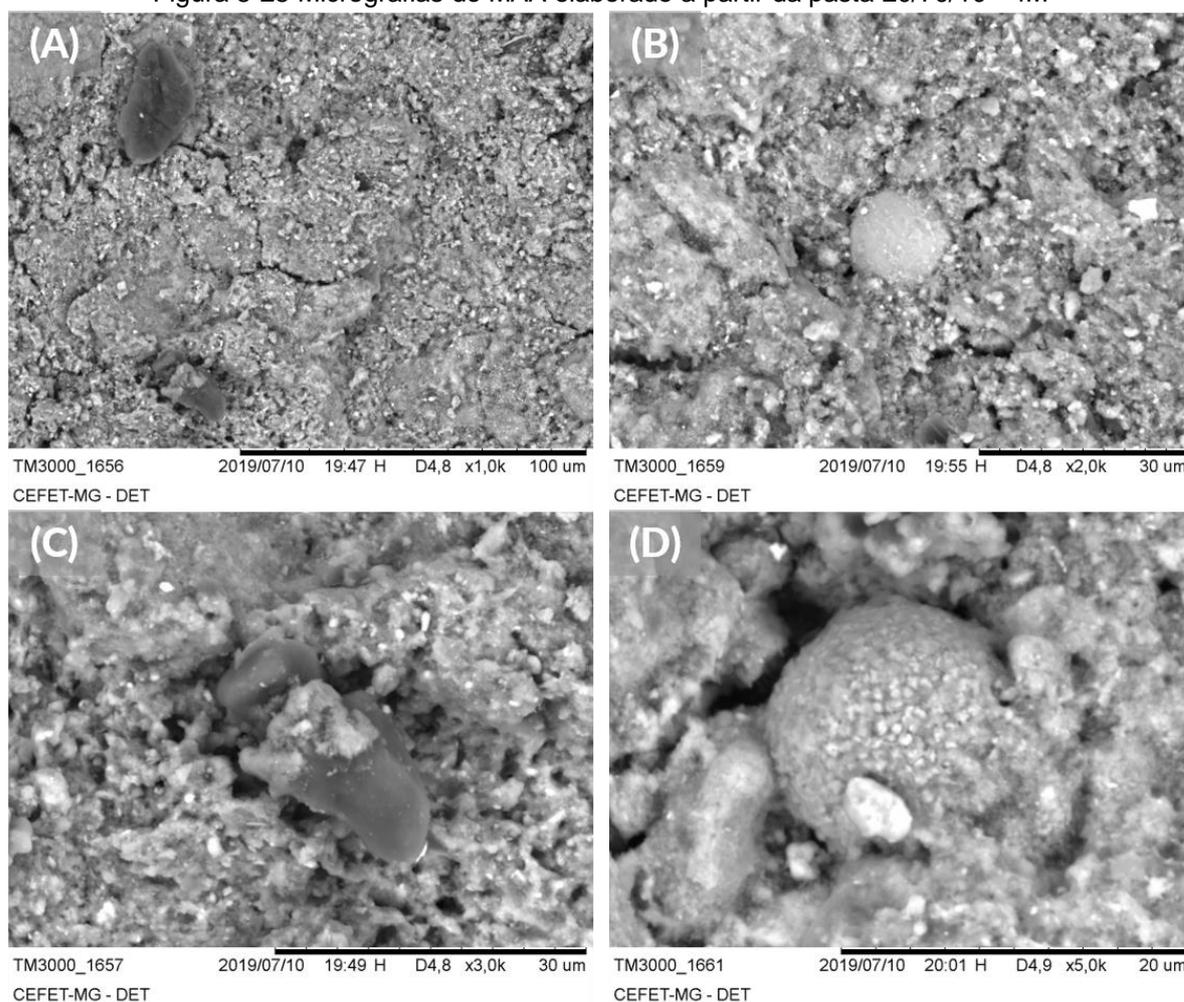
Figura 5-24 Micrografias do MAA elaborado a partir da pasta 40/50/10 - 4M



Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-25 são mostradas micrografias dos MAAs produzidos com a pasta 20/70/10 – 4M. Em (A) é possível observar trincas e poros distribuídos ao longo da estrutura do MAA; além disso, nota-se a existência de partículas menos densas com baixa ou sem adesão à matriz. Em (B) é notada uma partícula esférica não reagida de CVB, que se encontra inclusa na estrutura do MAA, porém com fraca adesão à matriz, como pode ser observado na região de interface. Nessa imagem atenta-se à menor coesão entre partículas densas não reagidas e matriz. Em (C) é evidenciada a fraca aderência entre uma partícula leve não reagida e a matriz do MAA. Em (D) pode ser observada uma partícula esférica de CVB com reação incompleta. Nota-se que uma das extremidades da partícula se encontra bem aderida à matriz, enquanto a outra produziu uma descontinuidade, resultando em porosidade na estrutura do MAA.

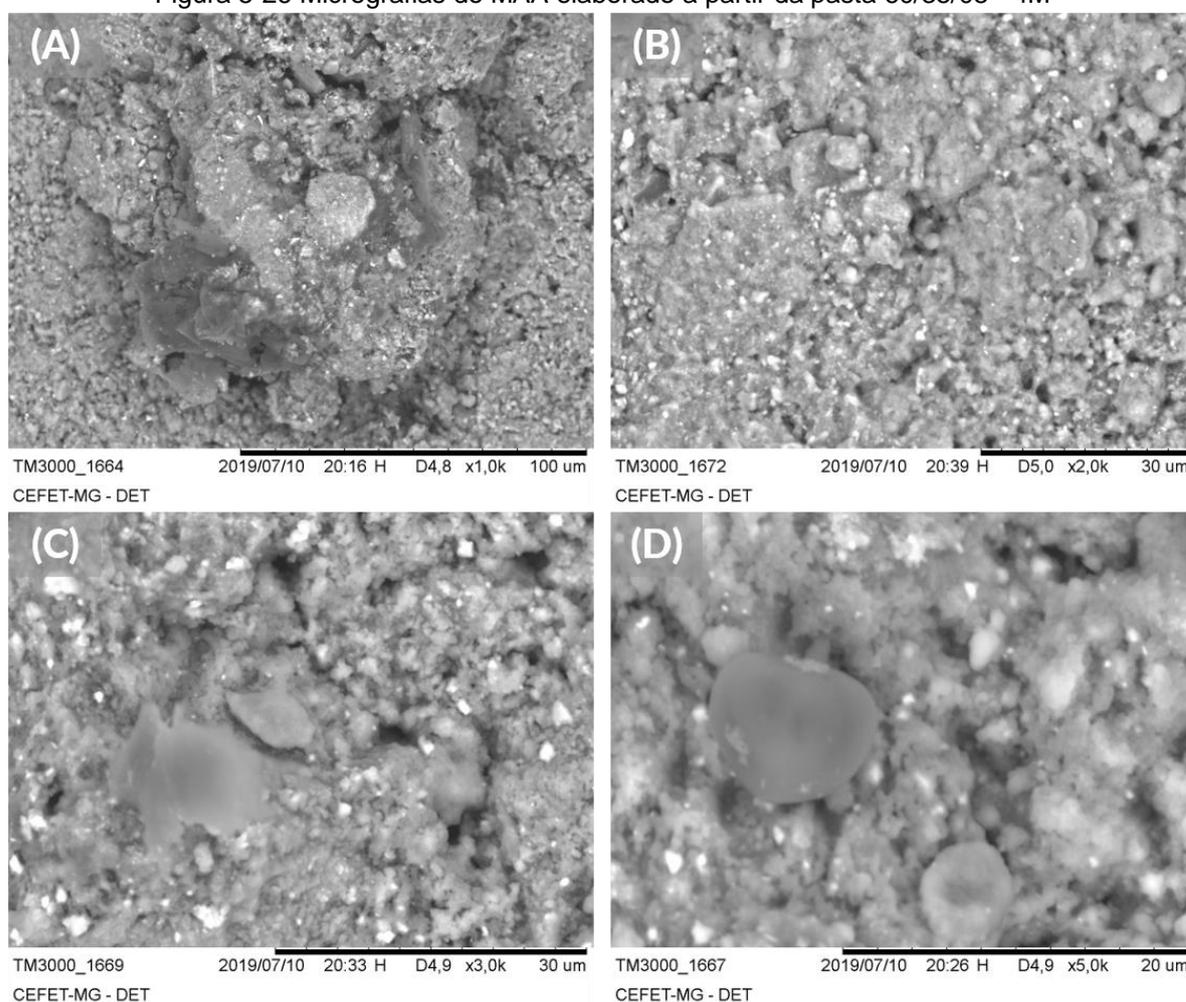
Figura 5-25 Micrografias do MAA elaborado a partir da pasta 20/70/10 - 4M



Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-26 são mostradas micrografias dos MAAs produzidos com a pasta 60/35/05 – 4M. Em (A) e (B) existe presença de poros na estrutura, bem como uma matriz coesa. Em (C), ligeiramente à esquerda do centro da imagem, é notada a existência de uma partícula com reação incompleta; observa-se como a superfície externa dessa partícula foi desestabilizada durante a reação de álcali-ativação, que resultou na maior densidade do seu contorno. Em (D), no segundo plano da imagem, é possível observar o gel amorfo resultante da álcali-ativação com adesão menos intensa das partículas não reagidas. No primeiro plano, nota-se uma partícula semiesférica de CVB não aderida à matriz, com um leve recobrimento de gel amorfo em alguns pontos da superfície.

Figura 5-26 Micrografias do MAA elaborado a partir da pasta 60/35/05 - 4M

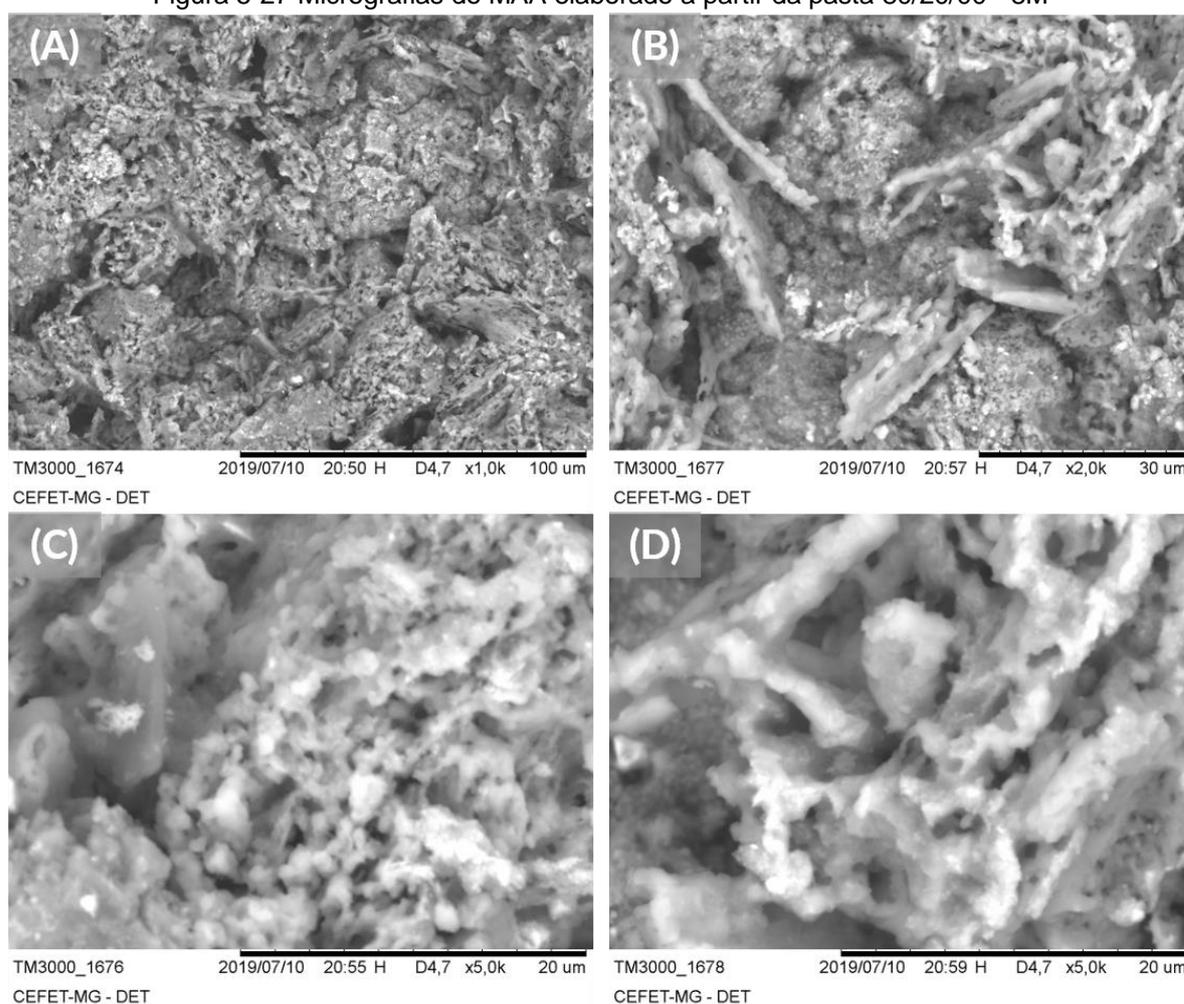


Fonte: Autoria própria

Aqui encerram-se as micrografias das pastas com ativador de 4M; da Figura 5-27 à Figura 5-33 são exibidas as micrografias das pastas ativadas com 8M.

Na Figura 5-27 são mostradas micrografias dos MAAs produzidos com a pasta 80/20/00 – 8M. Em (A) é possível observar uma matriz altamente porosa e irregular. Em (B) percebe-se que o MAA foi formado por diversas estruturas lamelares interpostas em uma matriz pouco coesa. Em (C) nota-se leve adesão de partículas densas com a matriz irregular de alta porosidade. Em (D) é mostrado que as estruturas lamelares formam uma rede tridimensional, similar àquelas comumente apresentadas por solos argilosos álcali-ativados. Essas estruturas tridimensionais, formadas pela álcali-ativação de argilas, colaboram com o aumento de resistência mecânica do material (LEMOUGNA et al., 2011). No entanto, acredita-se que a alta porosidade e a baixa coesão da matriz álcali-ativada resultaram em um elevado desvio padrão nos valores de resistência à compressão desse MAA (Figura 5-15).

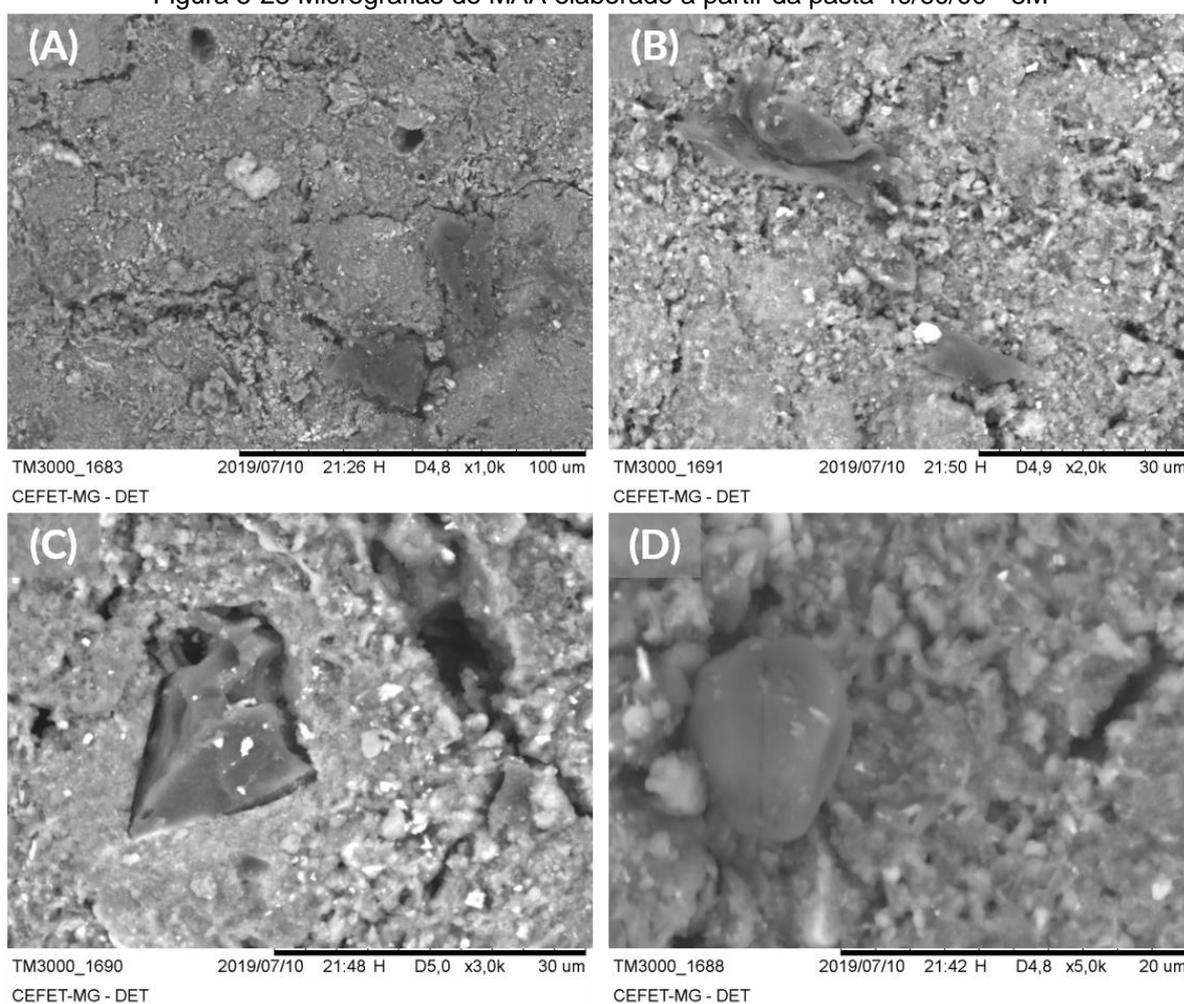
Figura 5-27 Micrografias do MAA elaborado a partir da pasta 80/20/00 - 8M



Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-28 são mostradas micrografias dos MAAs produzidos com a pasta 40/60/00 – 8M. Em (A) nota-se uma matriz mais compacta que àquela da formulação correspondente em 4M (Figura 5-21), porém aqui também existem poros e trincas na microestrutura do MAA; além disso, as fases minerais que não reagiram encontram-se fracamente aderidas à matriz. Em (B) é evidenciada novamente a presença de trincas na estrutura, assim como partículas leves da CVB que não reagiram e possuem pouca ou nenhuma adesão à matriz do MAA. Em (C) e (D) são mostradas partículas leves inclusas na matriz, mas aparentemente sem interação físico-química com esta; já as partículas mais densas aparentam estar aderidas à matriz. São observados poros de dimensões próximas àqueles vistos na formulação de 4M, mas em menor número aqui, característica essa que foi refletida na resistência mecânica.

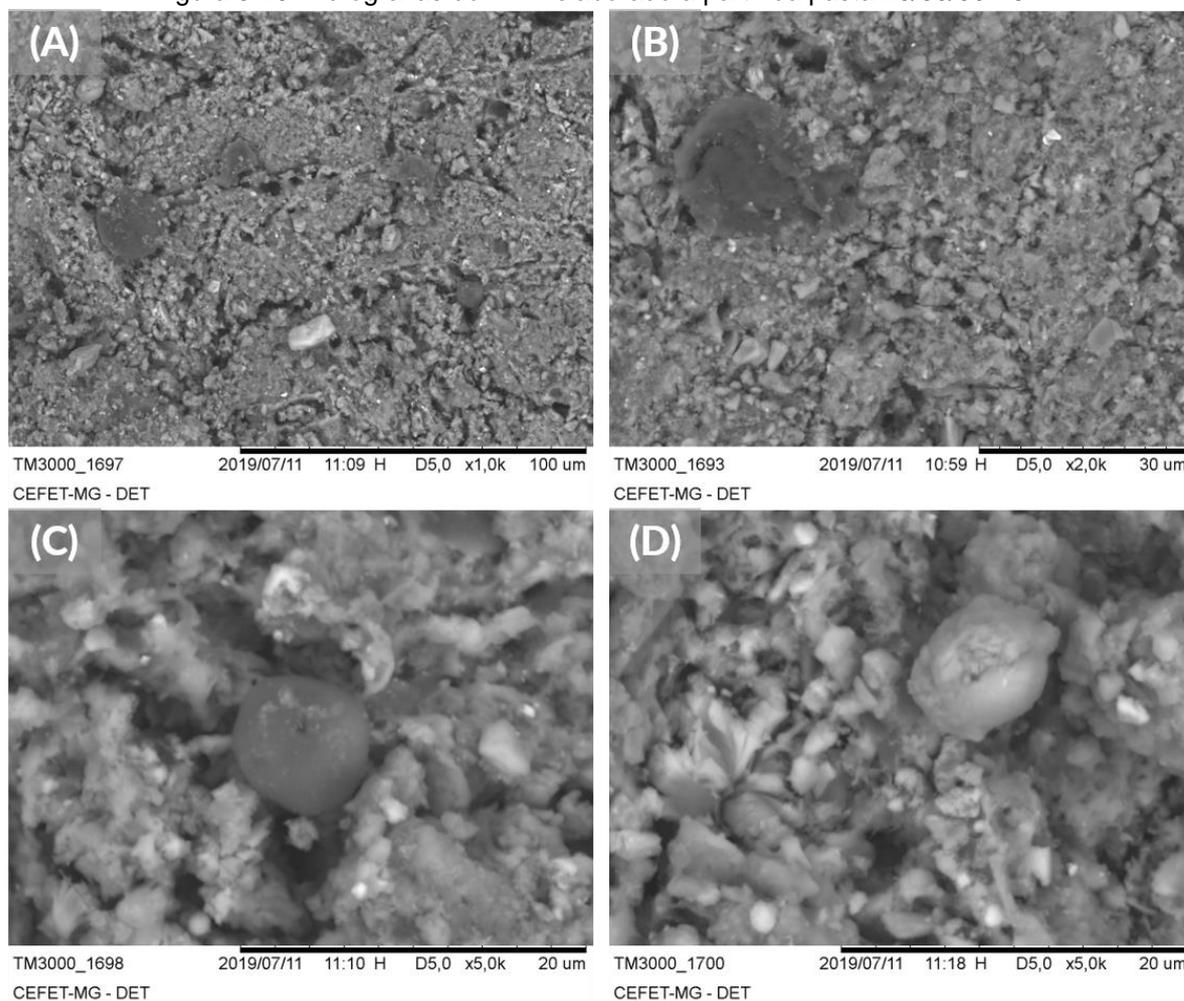
Figura 5-28 Micrografias do MAA elaborado a partir da pasta 40/60/00 - 8M



Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-29 são mostradas micrografias dos MAAs produzidos com a pasta 20/80/00 – 8M. Em (A) e (B) podem ser vistos diversos poros na microestrutura, bem como a presença de fases não reagidas fracamente ligadas à matriz; em meio às partículas não reagidas, notam-se partículas menos densas oriundas da CVB à esquerda das imagens. Em (C) é mostrada uma partícula esférica não reagida com baixa adesão à matriz. Em (D) é possível observar uma partícula esférica densa da CVB em que ocorreu reação incompleta; além disso, nota-se – na região central à esquerda – a presença da mesma estrutura responsável por preencher trincas no traço correspondente de 4M (Figura 5-22).

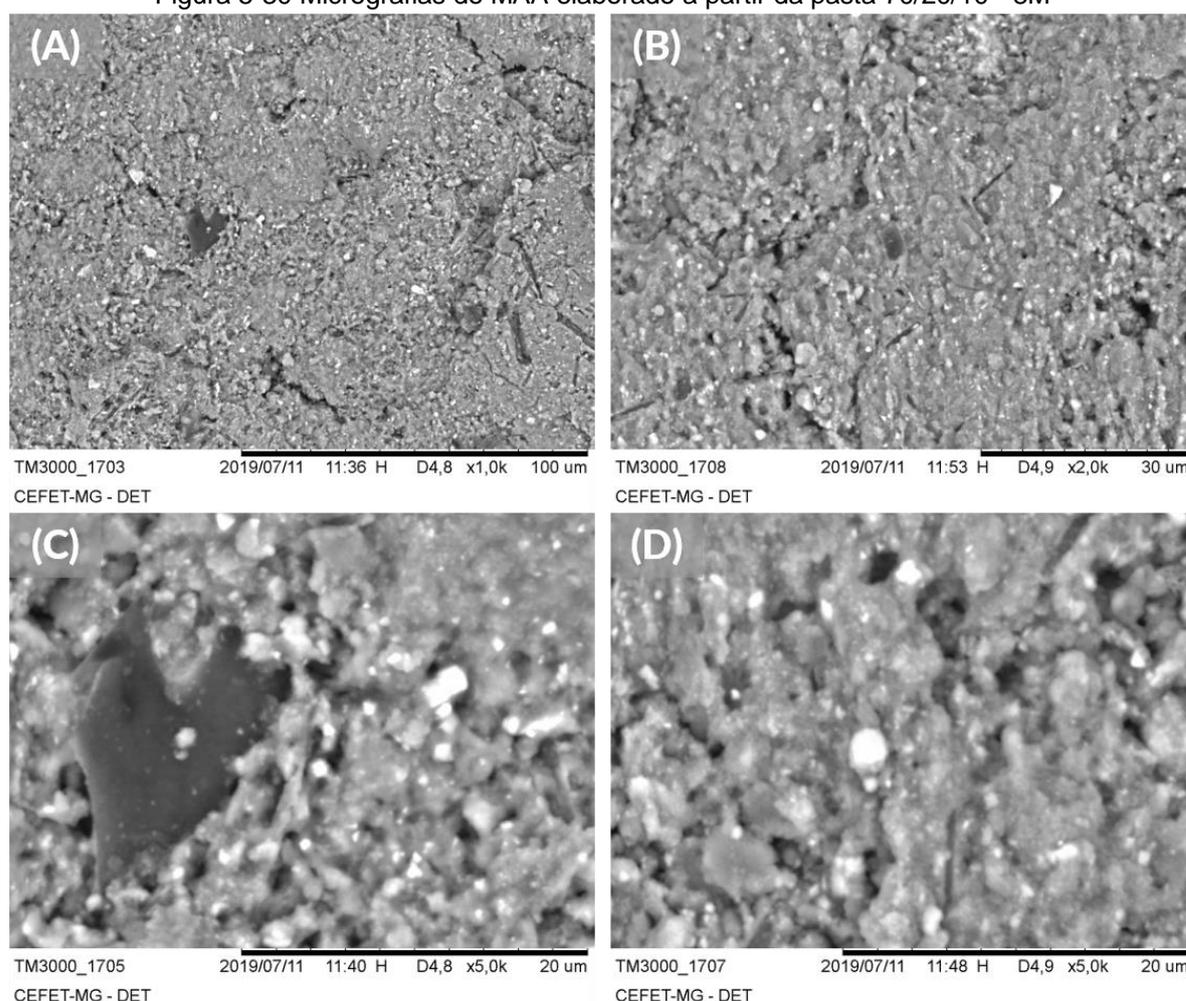
Figura 5-29 Micrografias do MAA elaborado a partir da pasta 20/80/00 - 8M



Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-30 são mostradas micrografias dos MAAs produzidos com a pasta 70/20/10 – 8M. Em (A) nota-se a presença de poros e trincas pela estrutura do MAA, bem como algumas partículas não reagidas inclusas na matriz. Em (B) são mostrados poros e trincas na microestrutura; observa-se também uma matriz mais coesa que os traços anteriores de 8M, com maior adesão entre partículas não reagidas e matriz. Em (C) é evidenciada a interação entre a matriz do MAA e uma partícula não reagida da CVB; nota-se, principalmente na parte superior, como a matriz envolve a partícula. Em (D) podem ser observadas partículas densas e esféricas < 2µm caracterizadas por SA não reagida. Apesar de possuir certa adesão à matriz, quando não reagida, a SA pode causar redução na resistência mecânica (NMIRI et al., 2019); uma possível razão da modesta resistência mecânica apresentada por uma matriz coesa (Figura 5-15).

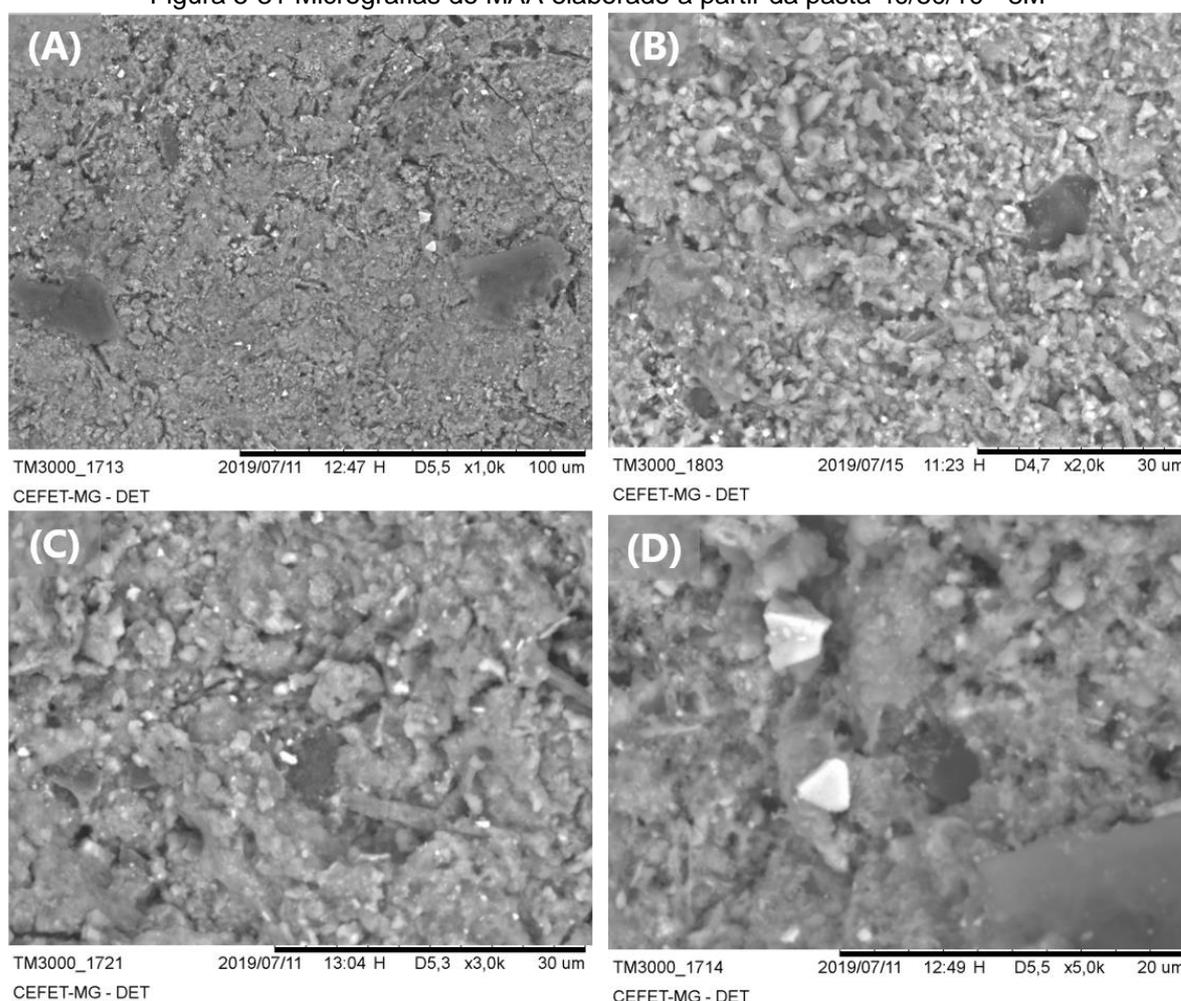
Figura 5-30 Micrografias do MAA elaborado a partir da pasta 70/20/10 - 8M



Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-31 são mostradas micrografias dos MAAs produzidos com a pasta 40/50/10 – 8M. Em (A) podem ser observados poros e trincas na estrutura do MAA com dimensões consideravelmente menores que em outros traços apresentados anteriormente; além disso, notam-se partículas em que ocorreu reação incompleta, a qual é caracterizada pela leve mudança de cor nas extremidades e perda do aspecto cristalino em relação às partículas não reagidas de CVB. Em (B) e (C) existem partículas não reagidas de CVB, bem como partículas densas, ambas com adesão mais intensa à matriz que os demais traços de 8M. Em (D) são observadas partículas não reagidas aderidas à matriz do MAA; nota-se – no canto inferior direito – uma partícula de CVB que sofreu álcali-ativação. A matriz com defeitos menores, aliada à maior adesão partícula/matriz, resultaram na maior resistência mecânica obtida.

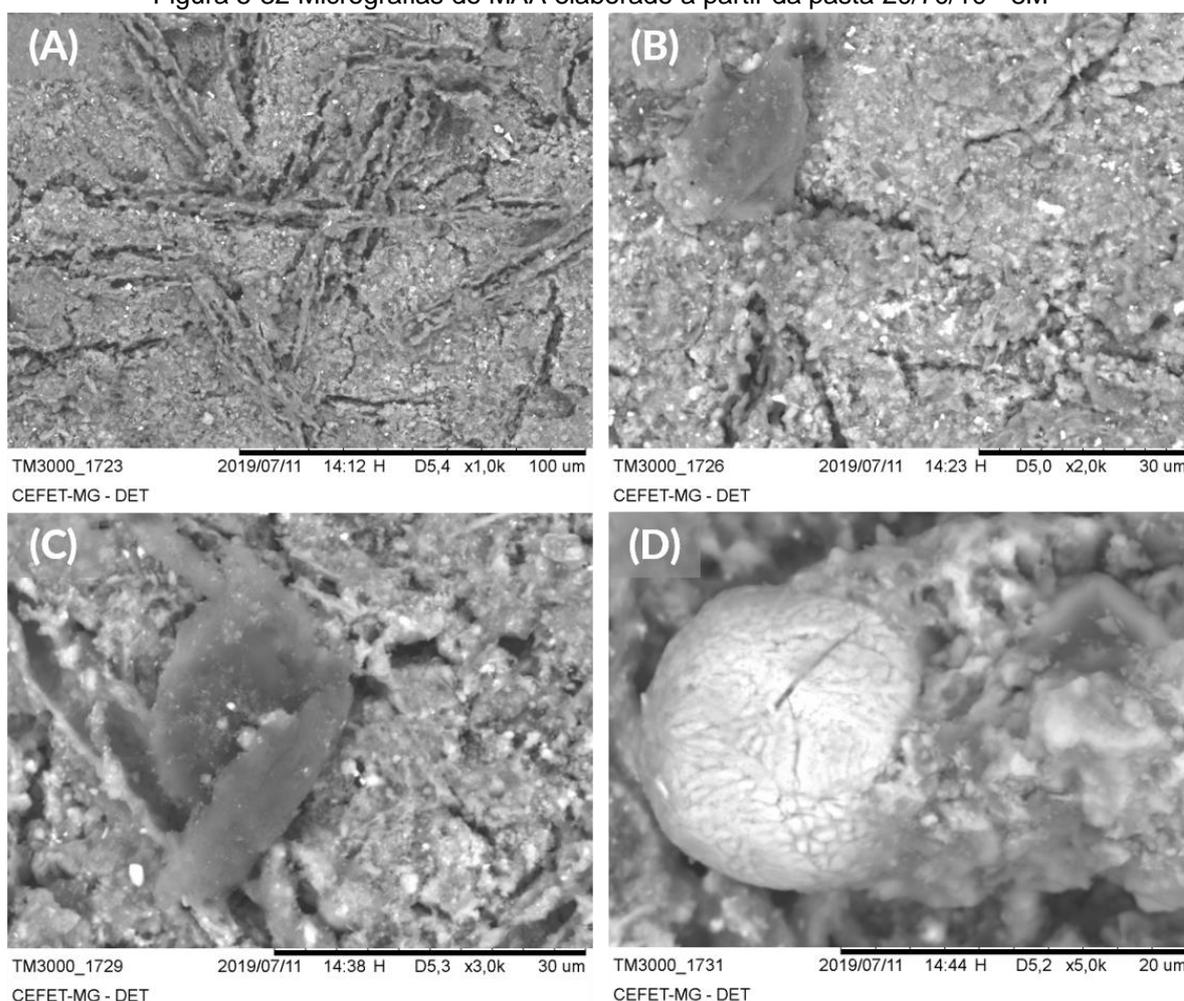
Figura 5-31 Micrografias do MAA elaborado a partir da pasta 40/50/10 - 8M



Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-32 são mostradas micrografias dos MAAs produzidos com a pasta 20/70/10 – 8M. Em (A) são apresentadas formações alongadas e diversas trincas na estrutura do MAA, é possível perceber certa preferência na orientação dessas formações ao longo das descontinuidades. Em (B) é observada boa aderência entre partículas minerais e matriz; no entanto, existem diversas fraturas na matriz, o que resultou em menor resistência à compressão em relação ao traço anterior. Em (C) é mostrada a adesão entre uma partícula com reação incompleta e a matriz; também são observados poros e uma trinca preenchida pela estrutura alongada. Em (D) é exibida uma partícula esférica de CVB que sofreu leve desestabilização superficial, caracterizada pelo crescimento de alguns cristais e pela trinca provocados por ataque alcalino; além disso, nota-se o recobrimento parcial da partícula pela matriz.

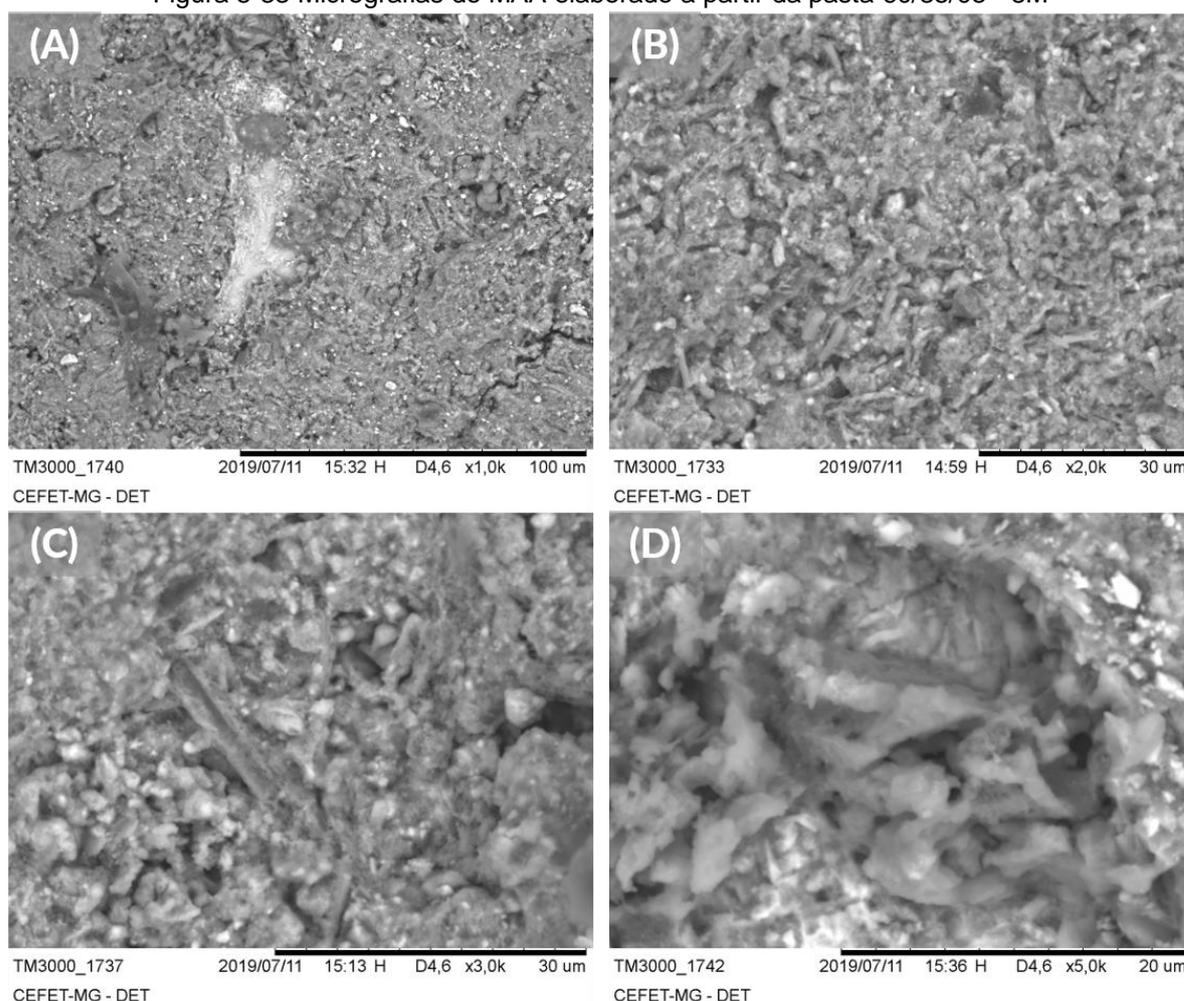
Figura 5-32 Micrografias do MAA elaborado a partir da pasta 20/70/10 - 8M



Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-33 são mostradas micrografias dos MAAs produzidos com a pasta 20/70/10 – 8M. Em (A) podem ser observadas fases minerais, em que ocorreram reações de álcali-ativação incompletas, inclusas na matriz do MAA; nota-se a existência de diversos poros e algumas trincas na superfície do material. Em (B) e (C) é mostrada a matriz do MAA, ressalta-se a adesão das partículas não reagidas com a matriz álcali-ativada, com a presença de alguns poros, similar aos dois traços anteriores. Em (D) é exibido o gel amorfo formado pela álcali-ativação. Apesar do pequeno número de descontinuidades na matriz e de interação partícula/matriz semelhante aos dois últimos traços apresentados, esse MAA apresentou resistência à compressão ligeiramente menor que aqueles (Figura 5-15), o que leva a crer que algum outro fator – atuante no ensaio de resistência mecânica – não pôde ser analisado por microscopia.

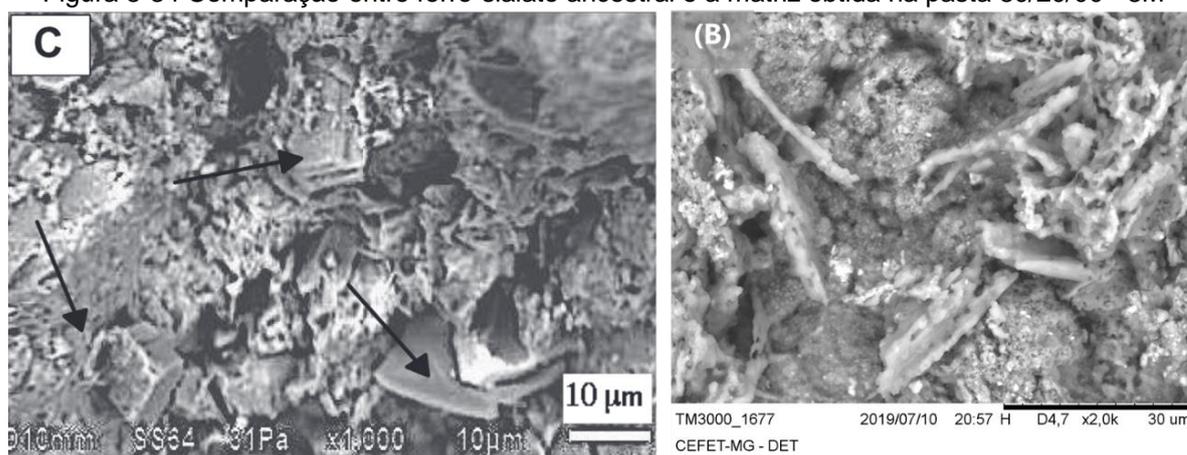
Figura 5-33 Micrografias do MAA elaborado a partir da pasta 60/35/05 - 8M



Fonte: Autoria própria

Alguns destaques importantes dessa seção do trabalho são lembrados aqui. O primeiro deles é que, para as formulações ativadas a 4M foi observado um número significativo de partículas não reagidas de CVB em todas as pastas analisadas no MEV; enquanto para os traços de 8M, essas partículas só foram observadas em quantidade significativa para pastas com teor de CVB acima de 50%. O segundo destaque é que o traço 80/20/00 – 8M (Figura 5-27) apresenta uma matriz muito diferente dos demais MAAs; acredita-se que a estrutura formada se trata de um ferro-sialato, pois a mesma é visualmente muito similar àquela observada por Davidovits, Huaman e Davidovits (2019) em fragmentos de rocha¹ do templo *Pumapunku* na Bolívia, como pode ser visto na Figura 5-34, exceto pelas partículas aderidas à matriz, que no caso do ferro-sialato ancestral se tratam de grãos de quartzo e feldspato.

Figura 5-34 Comparação entre ferro-sialato ancestral e a matriz obtida na pasta 80/20/00 - 8M



À esquerda rocha ancestral com matriz de ferro-sialato, e à direita pasta 80/20/00-8M do presente trabalho. Fonte: Adaptado de Davidovits, Huaman e Davidovits (2019).

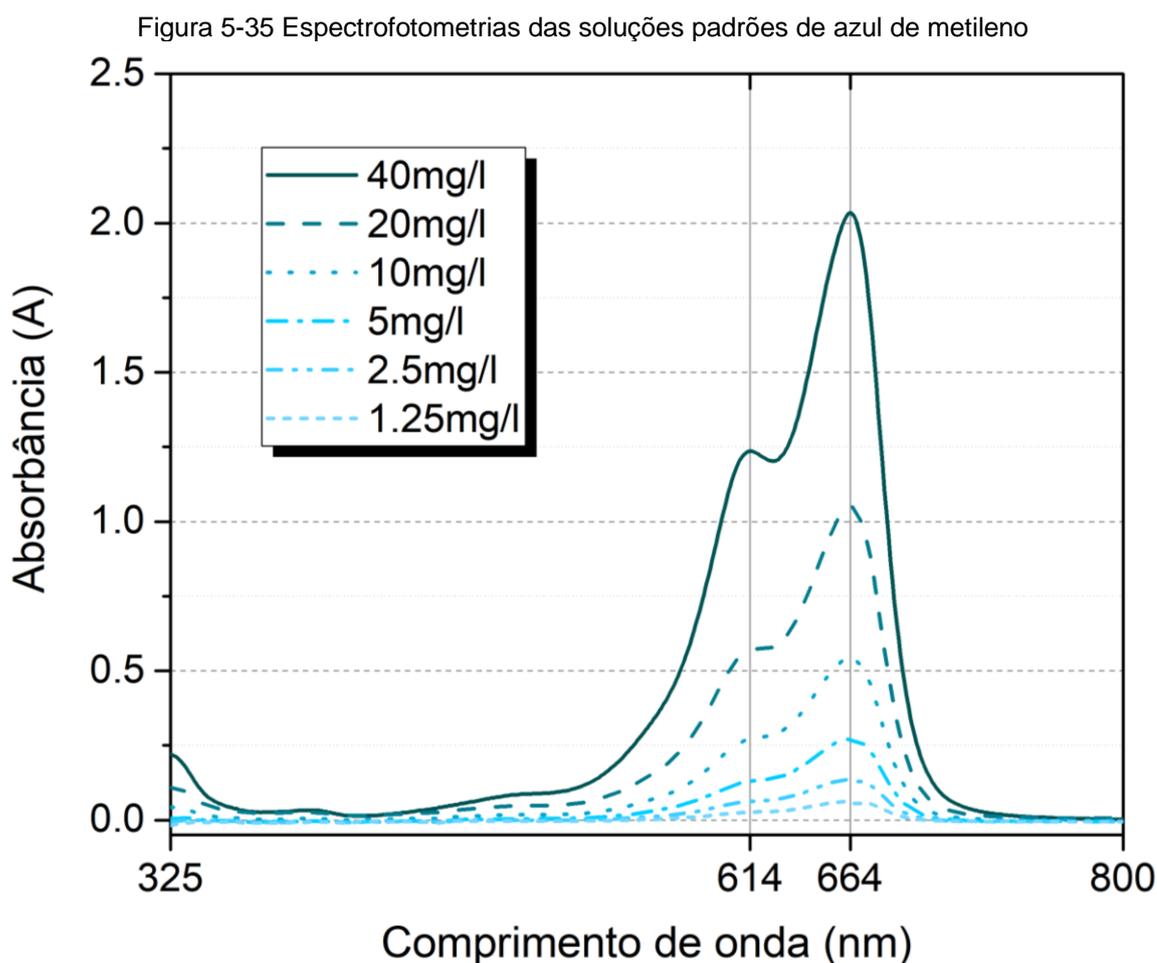
É importante ressaltar que ainda não existe um teste padronizado que tenha sido desenvolvido especificamente para identificar e/ou quantificar estruturas em MAAs. Contudo, diversos autores apontam que a microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados, muitas vezes aplicada paralelamente com análises de composição, é considerada a melhor técnica de análise 2D para distinguir entre porosidades, fases minerais reagidas e não-reagidas; com a principal desvantagem

¹ O autor Joseph Davidovits possui uma hipótese alternativa, mas bastante controversa, sobre como grandes blocos de rocha em monumentos antigos (ex. *Pumapunku* e as pirâmides do Egito) são na verdade produtos da geopolimerização de fragmentos menores; se confirmada a hipótese, esse material não deve ser denominado como rocha, pois esse termo define um material de origem natural.

sendo a análise somente superficial dos poros, sem a possibilidade de compreender como (e se) estes estão interconectados na estrutura (BERNAL et al., 2014).

5.2.5 Potencial descontaminante

Na Figura 5-35 são mostradas as curvas, obtidas por espectrofotometria UV-Vis, das soluções de azul de metileno (AM) preparadas em concentrações conhecidas; como esperado, nota-se a existência de duplo pico nos comprimentos de onda 664 e 614nm, referentes aos monômeros e dímeros do AM respectivamente, como visto na seção 3.6. 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.



Fonte: Autoria própria

Em ensaios de fotocatalise de AM, diversos autores – para efeitos de simplificação – destacam somente o pico de absorbância em $\lambda = 664\text{nm}$. Entretanto, alguns estudos evidenciaram que a taxa de degradação de monômeros e dímeros durante a fotocatalise 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 fotocatalise; estas são apresentadas na Figura 5-36.

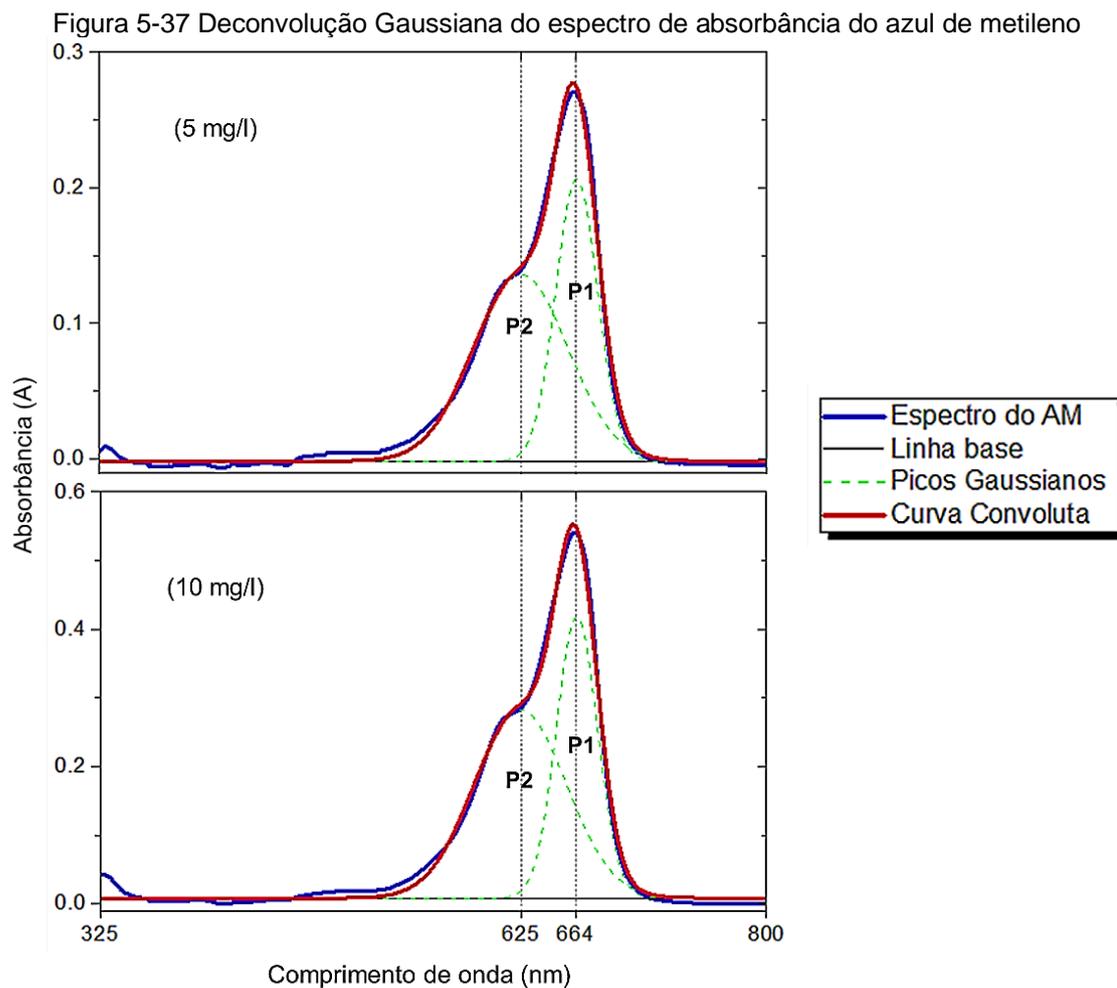
Figura 5-36 Fases formadas durante a degradação do azul de metileno

Tionina (TN) ◀ Azure C (AZC) ◀ Azure A (AZA) ◀ Azure B (AZB) ◀ Azul de Metileno (AM)
593nm 604nm 611nm 647nm 664nm

Fonte: Autoria própria

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 5-37 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.



Fonte: Autoria própria

Em sequência, na Tabela 5-8 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 h_1 e h_2 nas diferentes concentrações de solução, o que sugere que ocorre apenas dissolução.

Tabela 5-8 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
λ_1 (nm)	664	664	664	664	664	664
λ_2 (nm)	614	614	615	615	615	617
σ_1 (nm)	0,138	0,132	0,117	0,109	0,126	0,235
σ_2 (nm)	0,844	0,971	0,952	0,908	1,077	1,540
h_1 (A ₁)	1,491	0,786	0,410	0,208	0,106	0,048
h_2 (A ₂)	1,183	0,552	0,274	0,138	0,069	0,034

λ = Comprimento de onda do pico Gaussiano

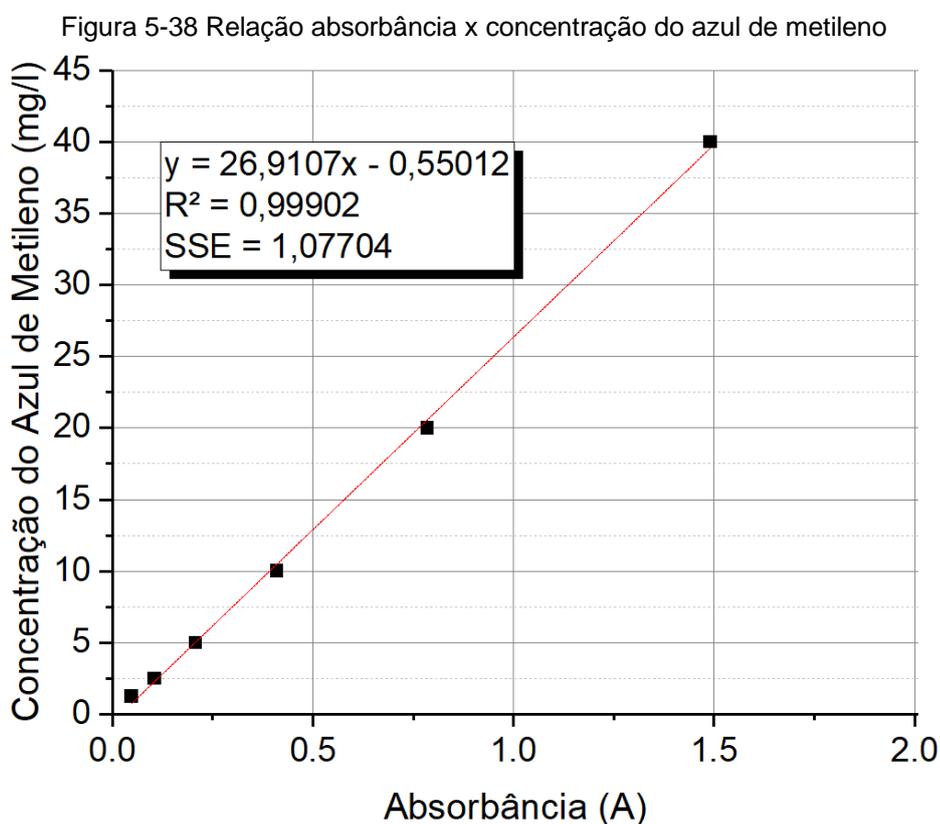
σ = Desvio padrão

h = Altura do pico (Absorbância)

Fonte: Autoria própria

A partir dos valores de h_1 , foi traçado o gráfico de linearização mostrado na Figura 5-38; também foi determinada a equação linearizada (13), em que C é a concentração (mol/l) e A é a absorbância determinada durante o ensaio.

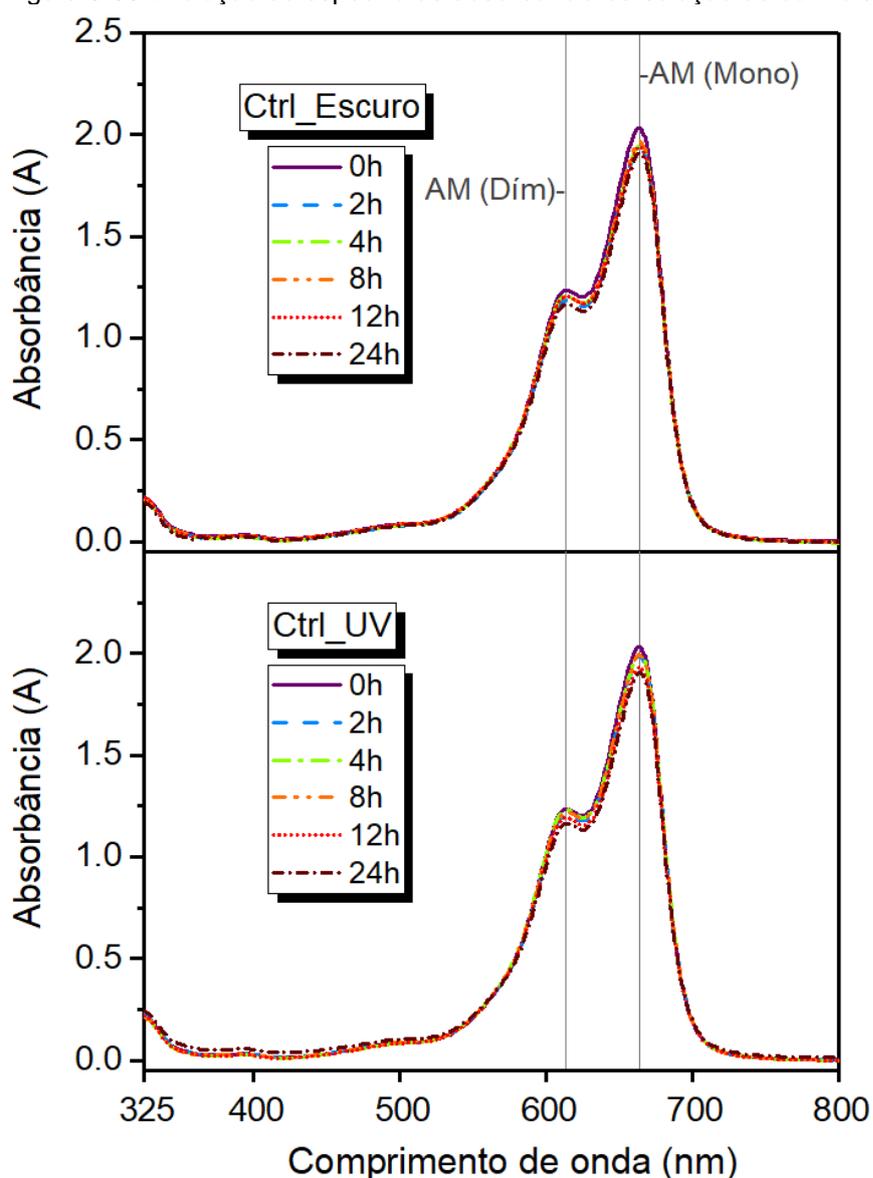
$$C = 26,9107A - 0,55012 \quad (13)$$



Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-39 é mostrada a evolução do espectro de absorvância 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 5-39 Evolução do espectro de absorvância da solução de controle



Fonte: Autoria própria

A fim de agilizar a execução dos testes e elaboração dos espectros, os CPs analisados foram nomeados de T1 a T13 conforme a Tabela 5-9.

Tabela 5-9 Códigos atribuídos aos CPs no ensaio de fotocatalíse

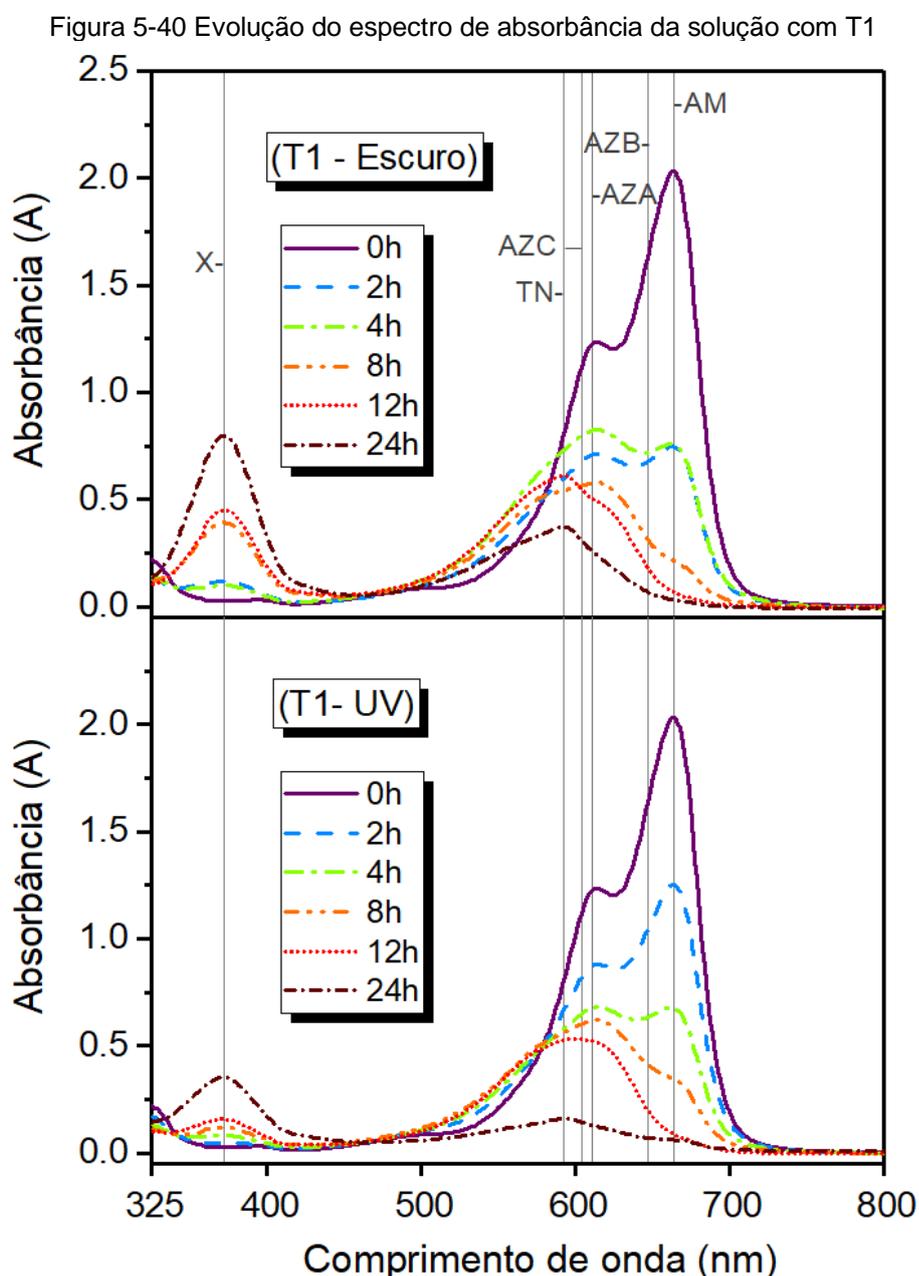
Código Béquer	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13
Pastas	40/60/00-4M	20/80/00-4M	70/20/10-4M	40/50/10-4M	20/70/10-4M	60/35/05-4M	80/20/00-8M	40/60/00-8M	20/80/00-8M	70/20/10-8M	40/50/10-8M	20/70/10-8M	60/35/05-8M

Fonte: Autoria própria

Uma vez que todos os traços apresentam formação de fases intermediárias durante ambas as etapas do ensaio (escuro e UV), a quantificação das fases intermediárias demandaria a deconvolução de dez curvas (cinco para cada fase) em cada CP analisado; um total de 130 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 CO₂ + água (RAUF et al., 2010; YOGI et al., 2008; ZHANG et al., 2001).

Foi notado que a formação de fases intermediárias durante a degradação do AM é semelhante em todos os MAAs analisados, porém com taxas de degradação distintas. Assim, para evitar repetição na descrição dos espectros, foram ressaltadas aqui somente as principais diferenças observadas entre os espectros das soluções em contato com os MAAs. Além disso, em todos os traços ensaiados, foi notada a presença de TN com valores de absorvância consideráveis após a etapa no escuro; porém após a etapa com UV, a TN foi praticamente removida de todas as soluções em contato com os MAAs.

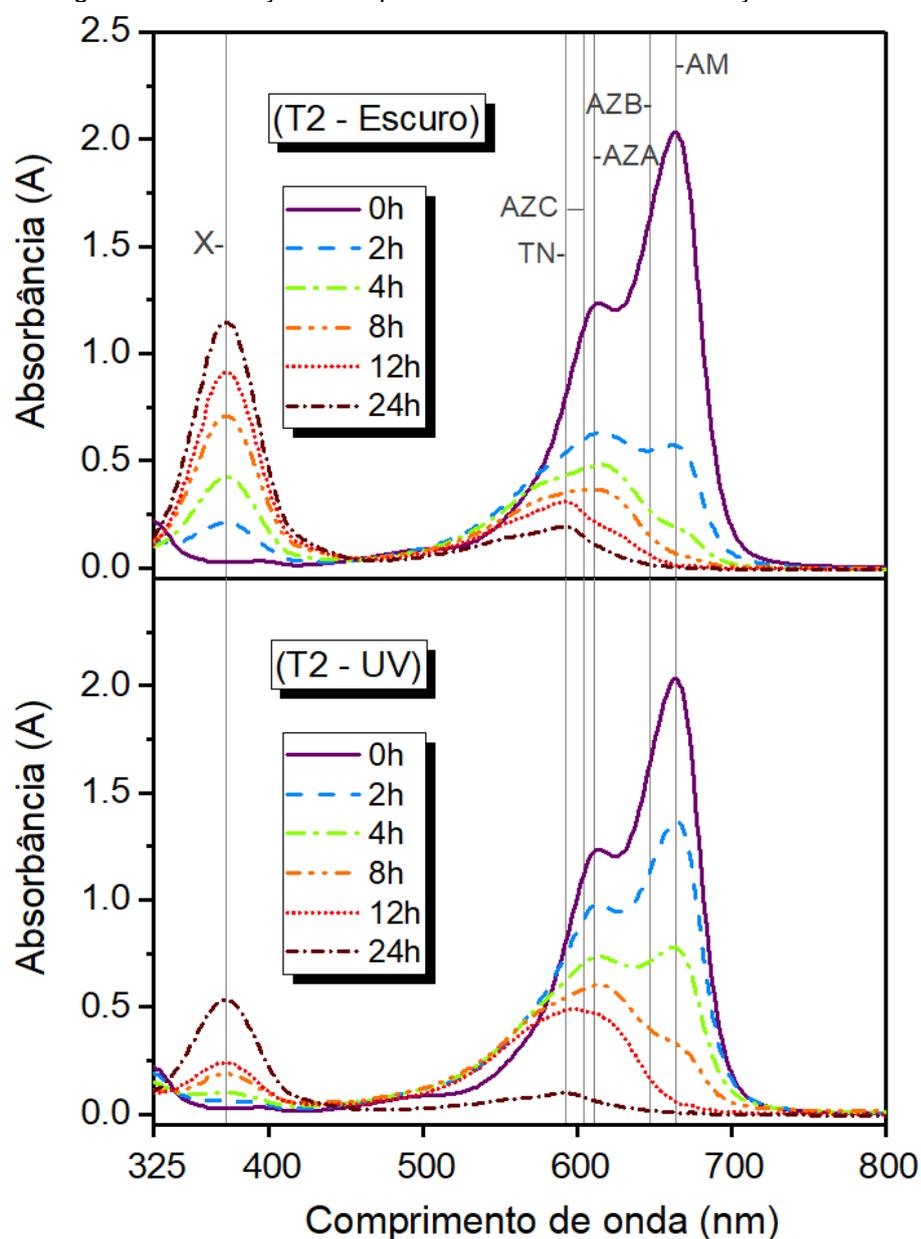
Na Figura 5-40 pode ser observado que para a solução de AM, em contato com T1 durante a etapa no escuro, a concentração de AZA aumentou de 2h para 4h de ensaio, enquanto a concentração de AM permaneceu praticamente constante. Isso demonstra que nesse intervalo a desmetilação de AZB para AZA foi intensificada. Além disso, nota-se um deslocamento hipsocrômico de 8h para 12h, com a transformação de AZA em TN. Após a etapa com emissão de UV, observou-se que após 12h, a concentração de TN na solução era praticamente igual à exibida na etapa anterior. Porém, a concentração final das fases intermediárias após 24h foi menor que aquela observada durante a etapa no escuro.



Fonte: Autoria própria

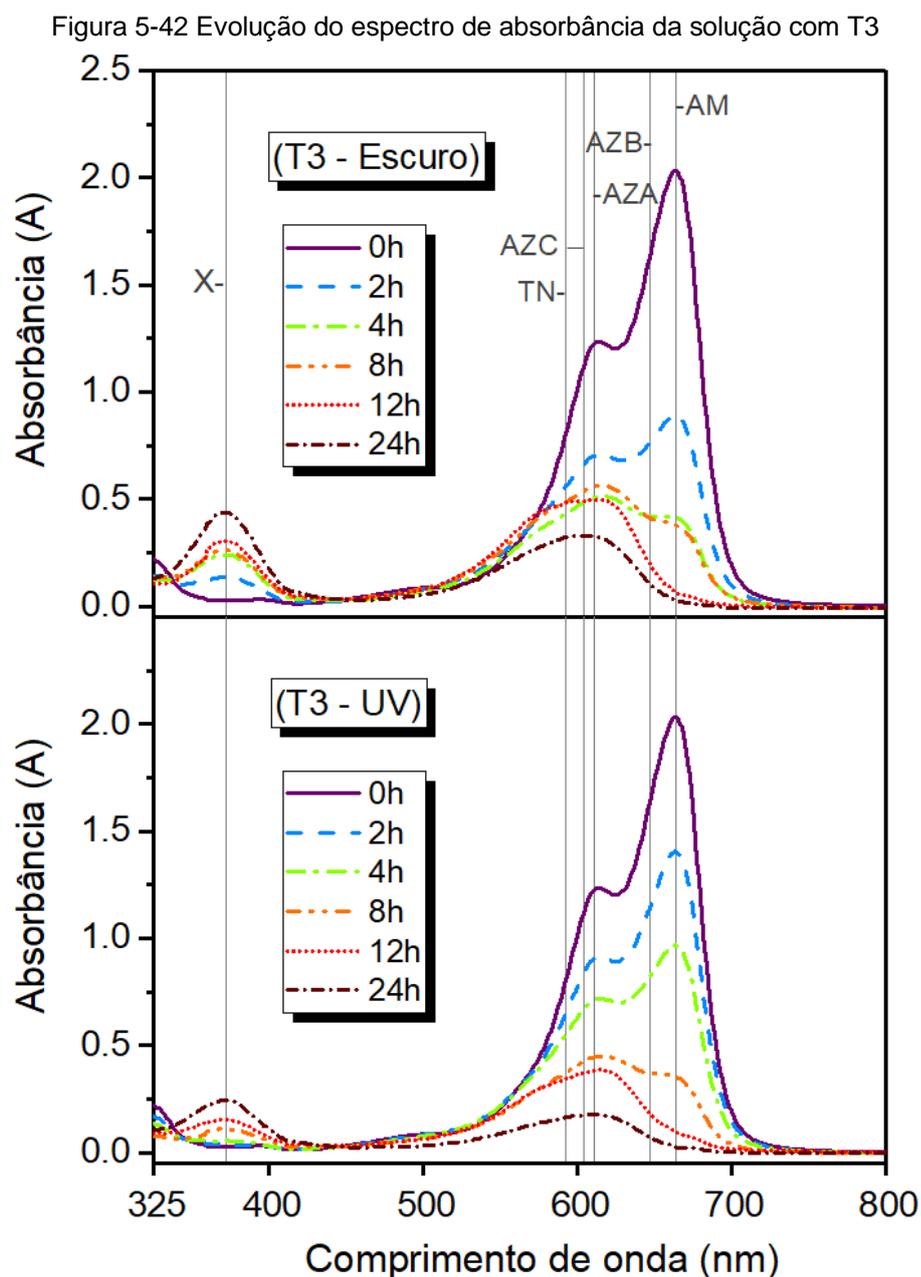
Na Figura 5-41 são apresentados os espectros das soluções em contato com T2. Nota-se o alto valor de absorvância no pico para o pico X (em $\lambda = 372\text{nm}$). Observa-se que o T2 foi o MAA que obteve maior adsorção de AM nas duas primeiras horas; um resultado sem correlação direta com os valores encontrados anteriormente para absorção de água e índice de vazios. Por isso, acredita-se que a formação (lixiviação) do composto X esteja diretamente relacionada à desmetilação do AM na fase escura. Além disso, T2 foi um dos MAAs mais eficientes na degradação de TN, até mesmo sem ação de luz UV.

Figura 5-41 Evolução do espectro de absorvância da solução com T2



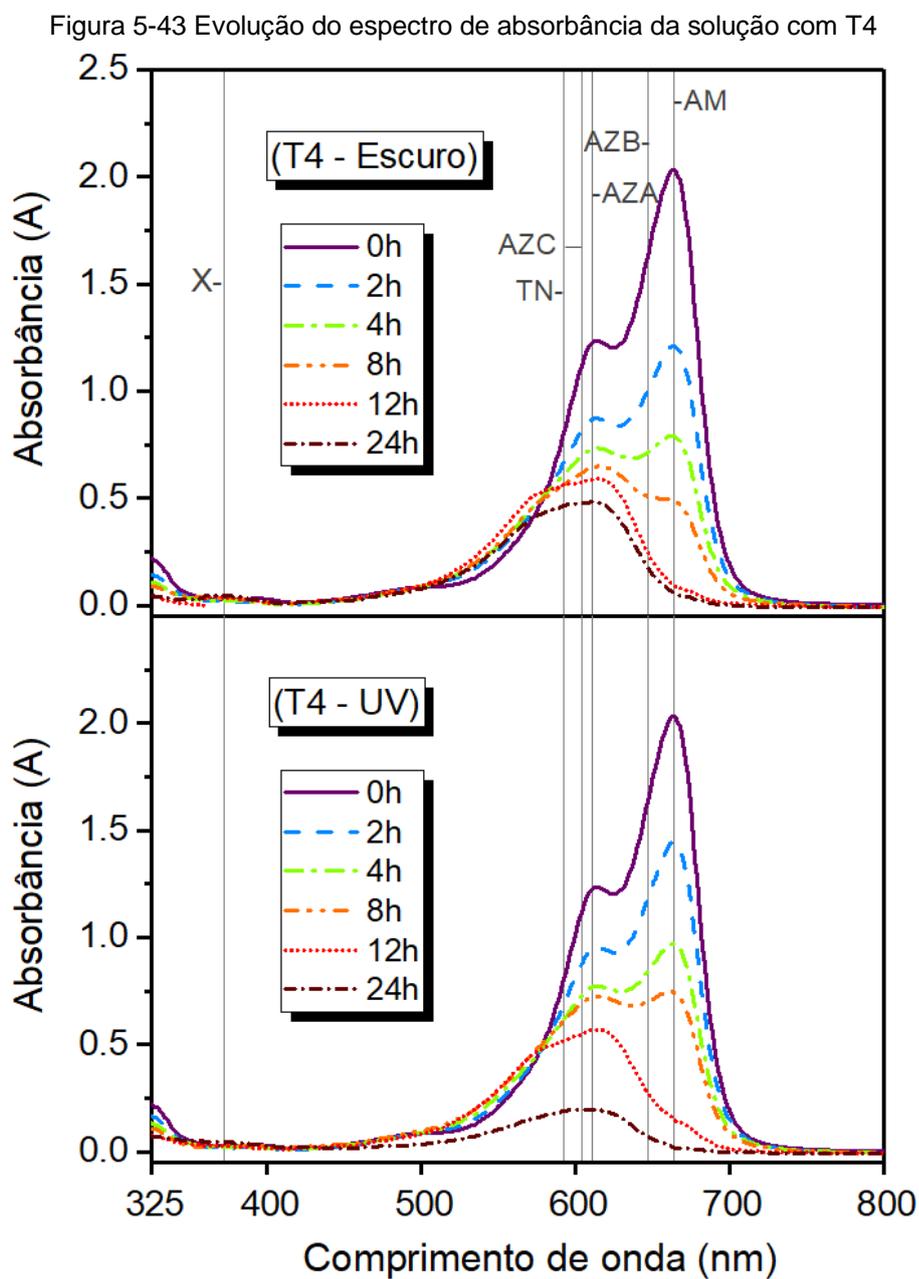
Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-42 são apresentados os espectros das soluções em contato com T3. Entre 4h e 8h da etapa no escuro é notado um aumento do pico em AZA, enquanto a concentração de AM se manteve praticamente constante, o que indica que a desmetilação de AZB foi intensificada nesse intervalo. Entretanto, para esse mesmo intervalo, não foi notado aumento significativo na concentração de X.



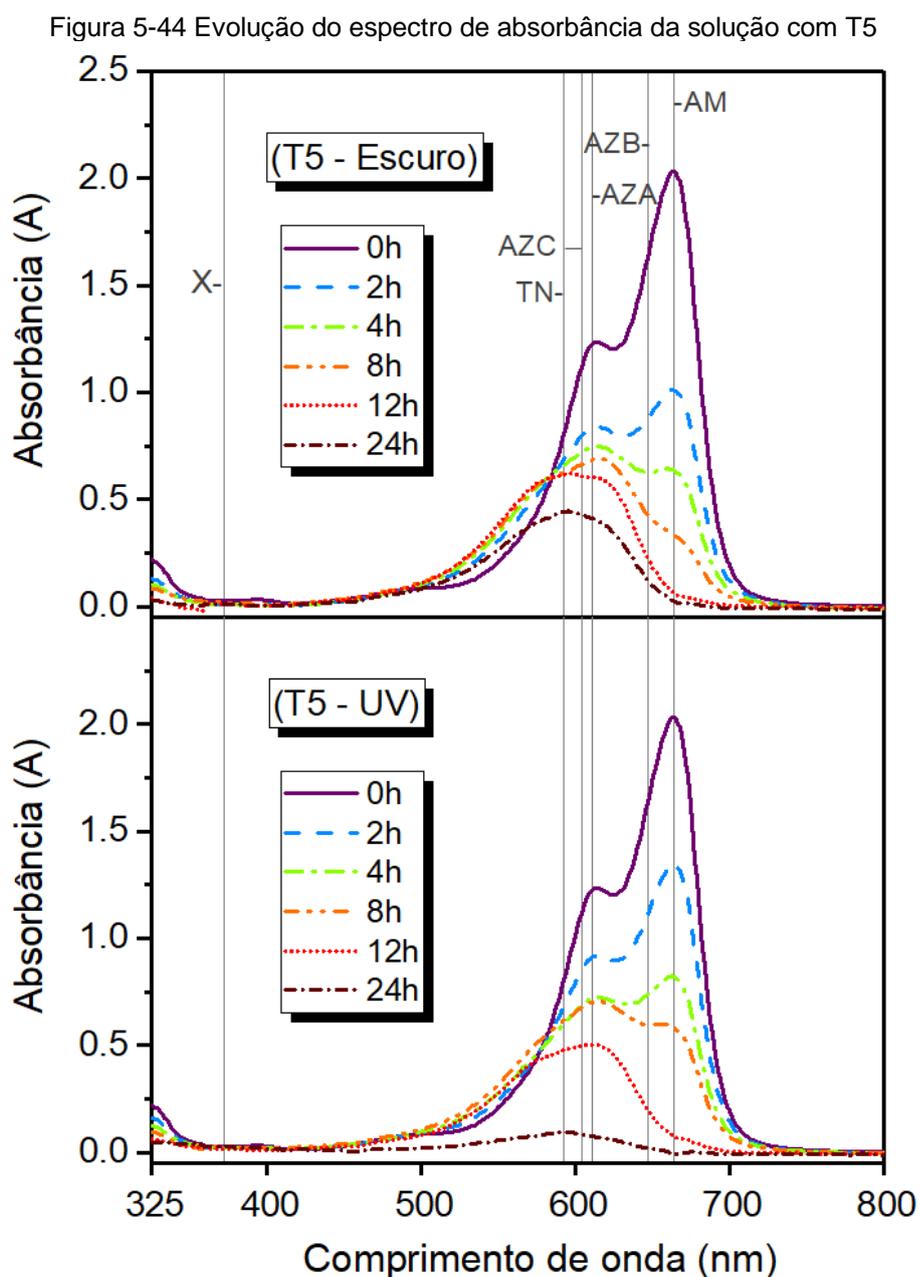
Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-43 são apresentados os espectros das soluções em contato com T4. É possível observar que a desmetilação do AM para fases intermediárias acontece mais lentamente; de forma que após 24h, em ambas as fases, o pico predominante ainda é o de AZA. Além do mais, não foi notada formação significativa de X.



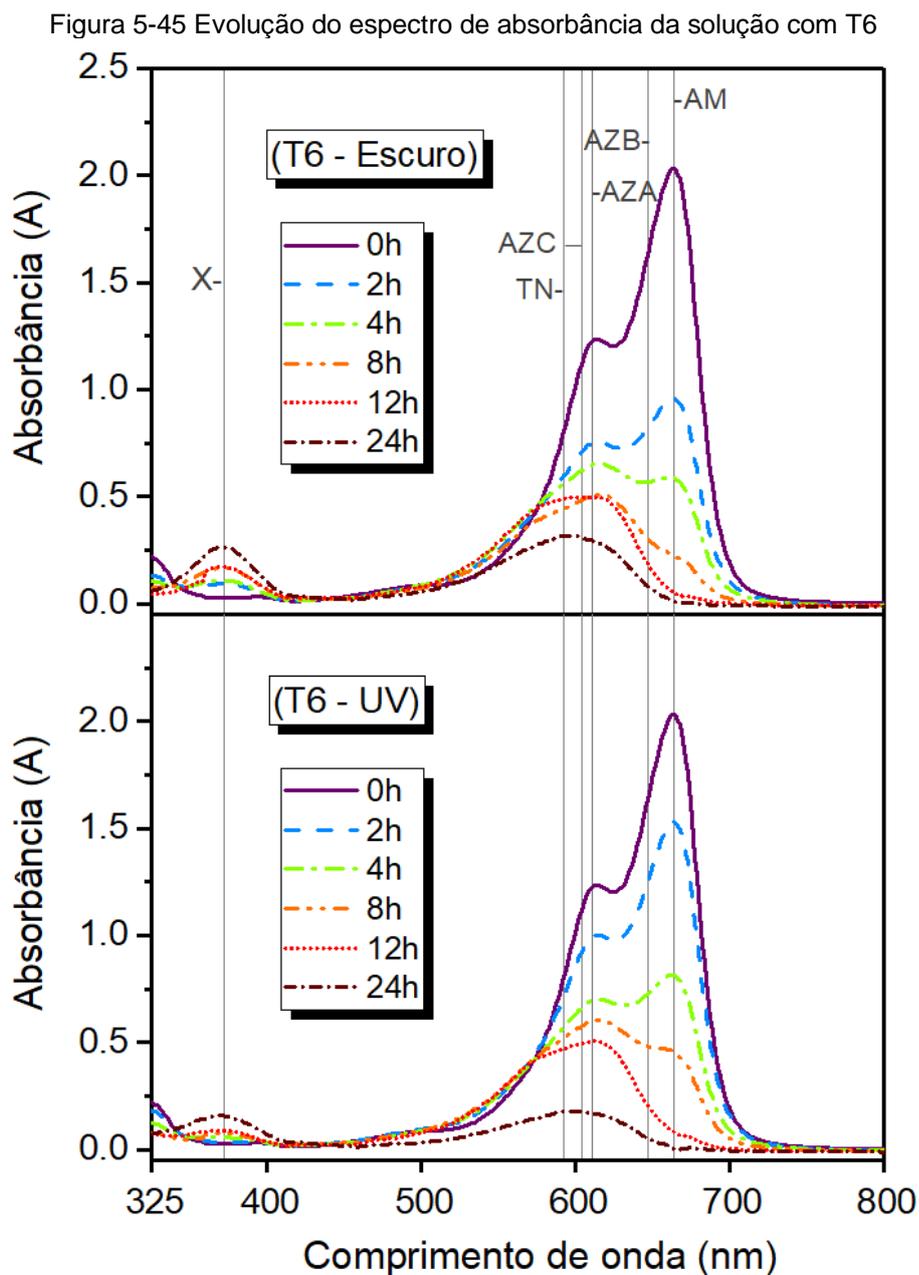
Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-44 são apresentados os espectros das soluções em contato com T5. Nota-se que não ocorreu formação significativa de X; no entanto, a desmetilação do AM acontece de forma mais intensa que aquela apresentada por T4, com presença significativa de TN após 12h tanto no escuro quanto sob luz UV. O fato de T5 não ter apresentado o pico X durante a decomposição o torna o MAA mais eficiente para descontaminação, pois este obteve o espectro mais próximo da linha de base ($A=0$) referente à água destilada.



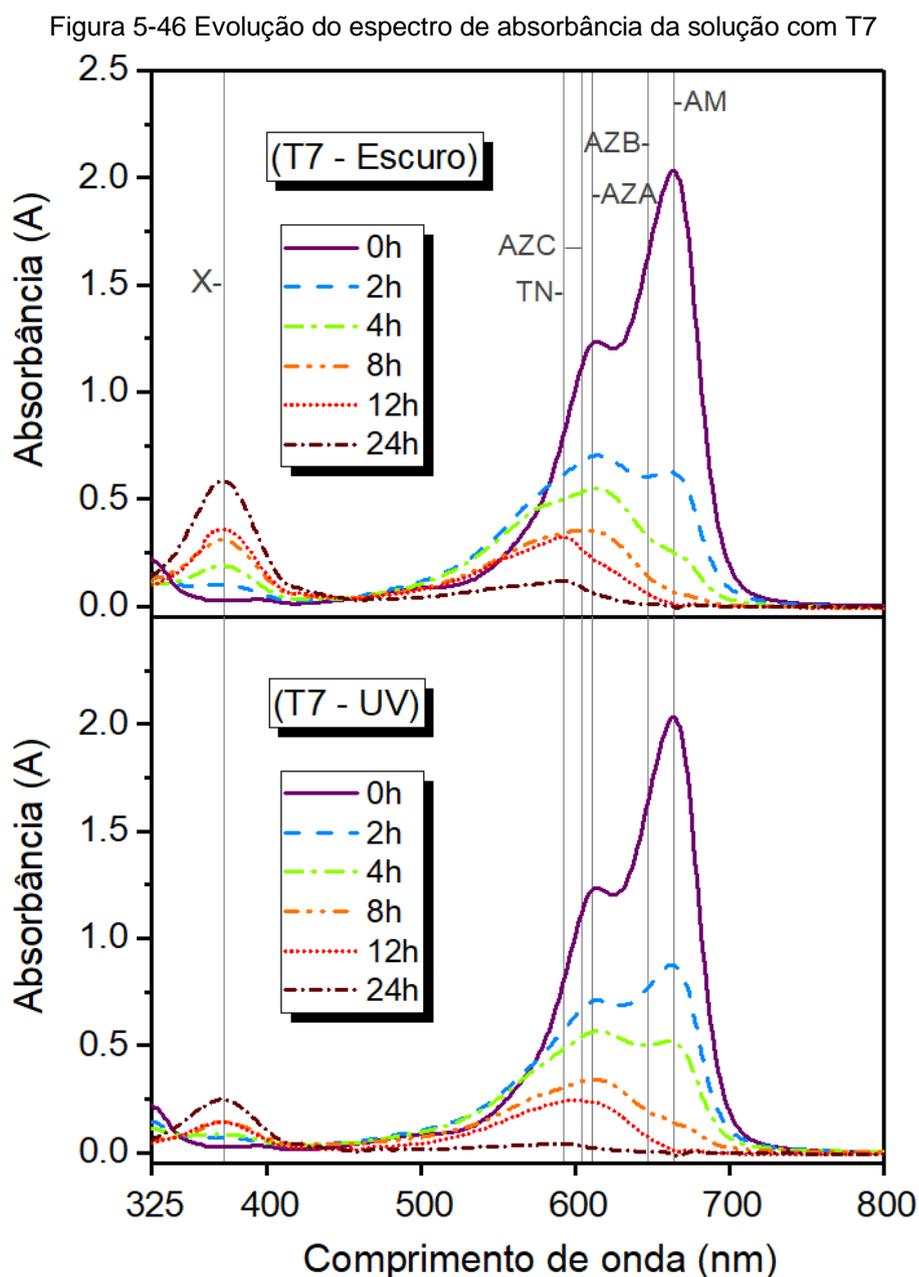
Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-45 são apresentados os espectros das soluções em contato com T6. O processo de desmetilação se deu de forma muito similar a outros MAAs analisados. O principal destaque para esse traço reside na menor das degradações de AM observadas durante as primeiras duas horas da etapa UV. Entretanto, o início lento não afetou o desempenho final da degradação do MAA durante a fase UV, pois houve uma intensificação no consumo de AM após as duas horas iniciais.



Fonte: Autoria própria

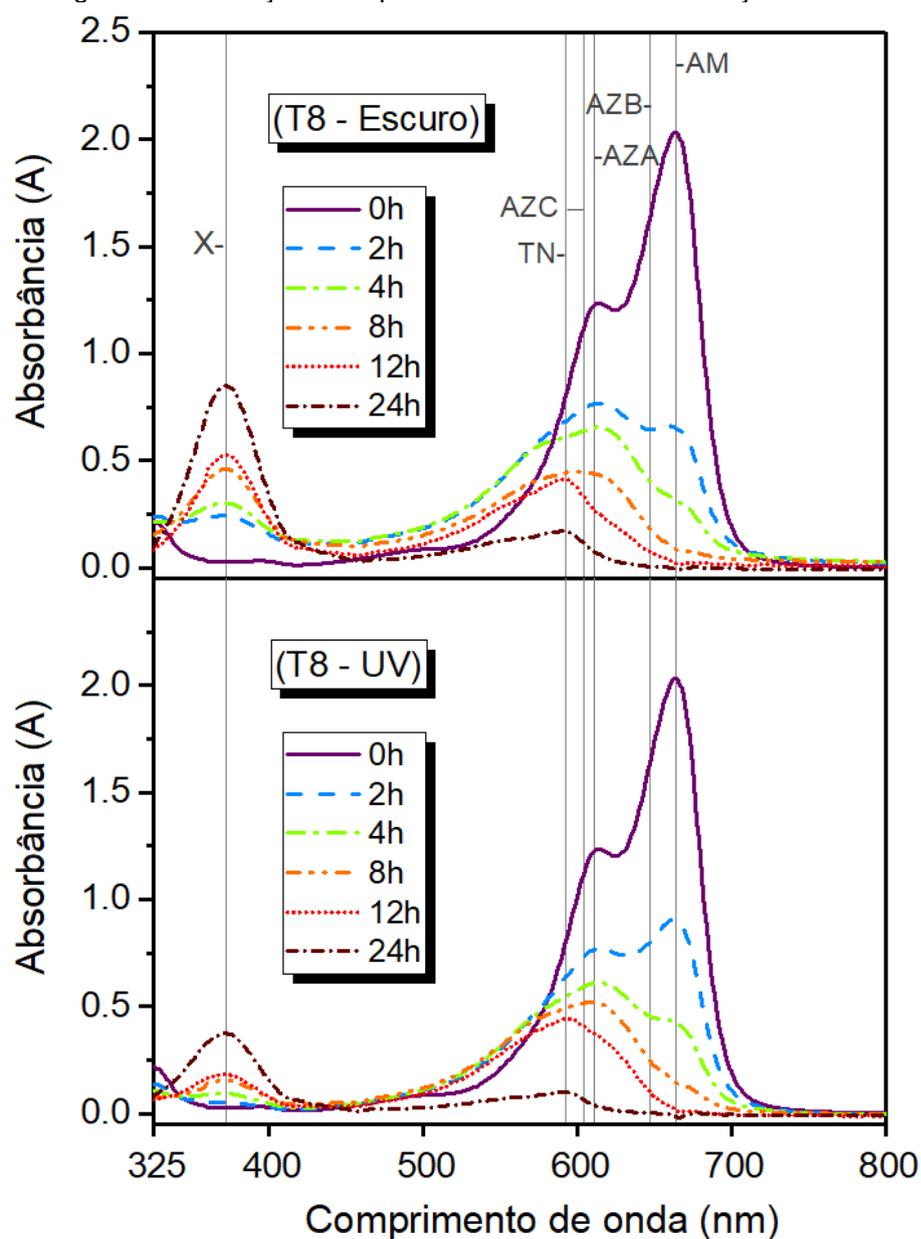
Na Figura 5-46 são apresentados os espectros das soluções em contato com T7. Observa-se uma degradação intensa em ambos estágios do ensaio, com concentrações praticamente nulas para o AM e suas fases intermediárias de degradação. Contudo, esse MAA não foi considerado o descontaminante mais eficaz porque existe a evolução do pico X ao longo do ensaio.



Fonte: Autoria própria

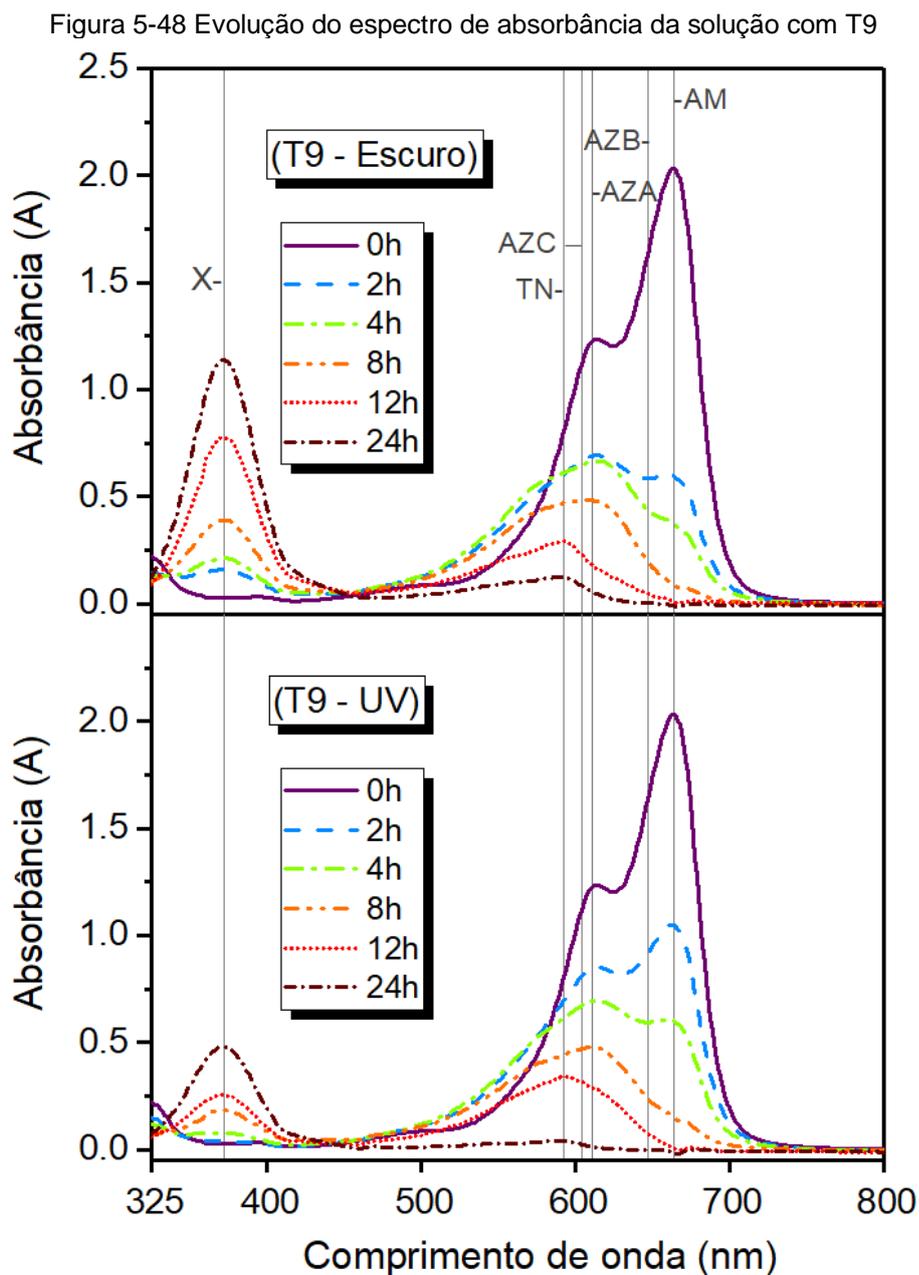
Na Figura 5-47 são apresentados os espectros das soluções em contato com T8. Entre 8 e 12h, tanto no escuro quanto sob luz UV, notou-se um deslocamento hipsocrômico intenso de AZA para TN. Além disso, esse foi único MAA que provocou um aumento dos valores de absorvância da região $450 < \lambda < 500 \text{ nm}$ durante a etapa escura, porém sem formação de um pico bem definido. Durante a fase UV, a absorvância do espectro foi reestabelecida nessa região.

Figura 5-47 Evolução do espectro de absorvância da solução com T8



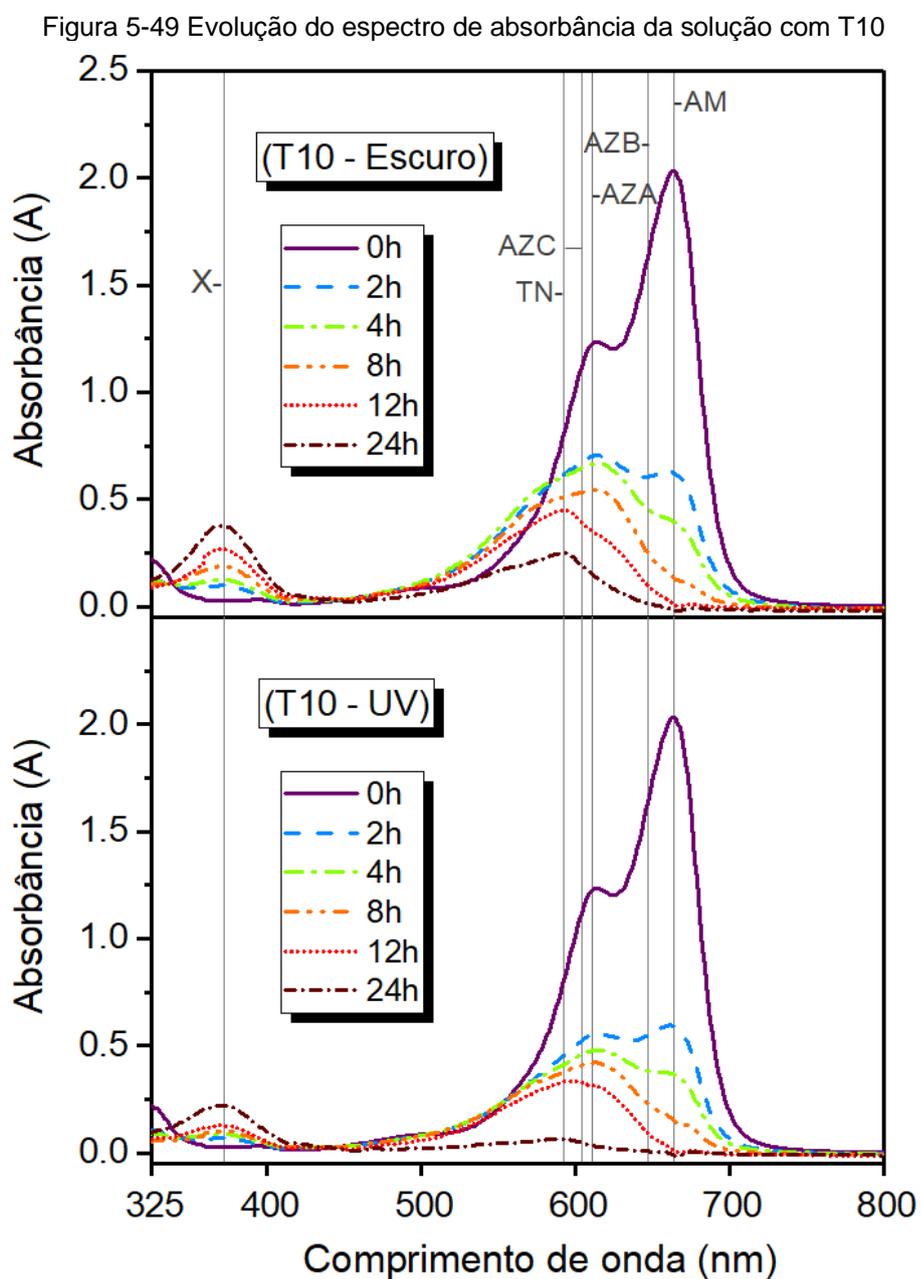
Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-48 são apresentados os espectros das soluções em contato com T9. O MAA T9, assim como seu traço correspondente de 4M (T2), apresentou uma absorvância muito elevada no pico X, principalmente na primeira etapa do ensaio. Esse MAA também foi capaz de adsorver bastante o AM nas primeiras horas do ensaio no escuro, e ao final do ensaio, o mesmo removeu a maior parte da TN, mesmo durante a fase escura.



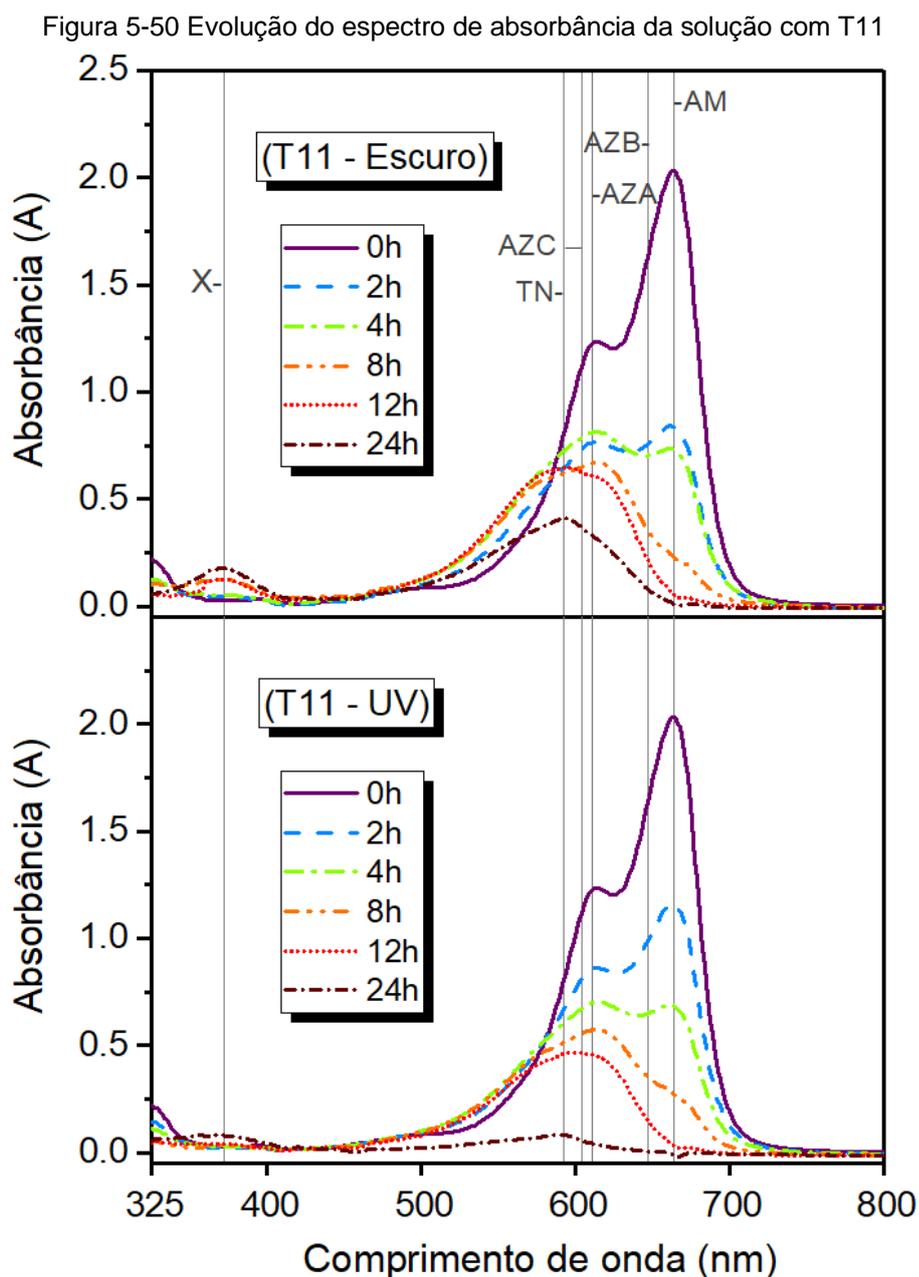
Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-49 são apresentados os espectros das soluções em contato com T10. A evolução da degradação do AM nesse MAA ocorreu de forma muito similar ao T9, mas houve menor formação de X na solução.



Fonte: Autoria própria

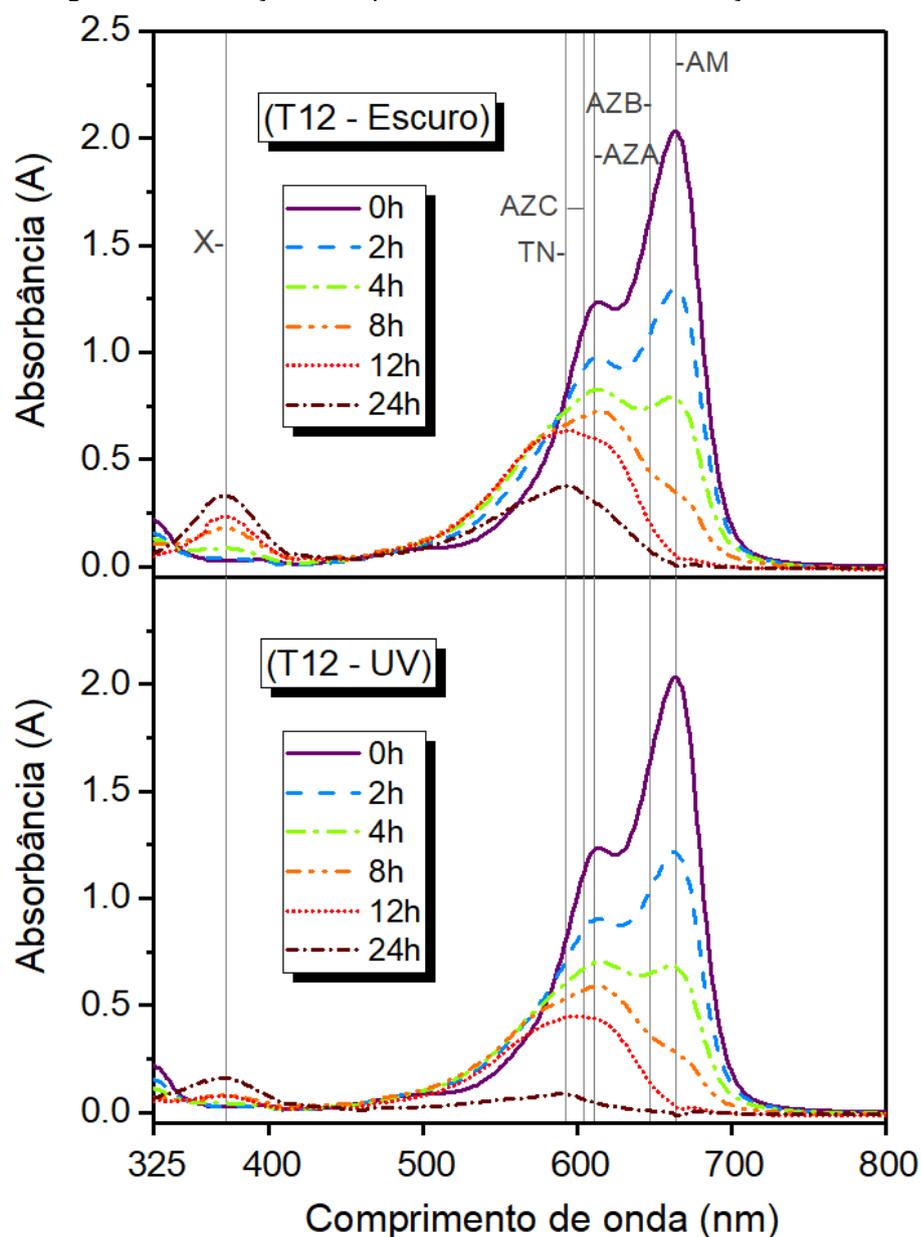
Na Figura 5-50 são apresentados os espectros das soluções em contato com T11. Dentre os MAAs em que houve formação do composto X, T11 foi o que apresentou tal característica somente durante a etapa escura do ensaio. Nota-se solução; porém, com 24h no UV, a solução foi praticamente limpa dos contaminantes orgânicos, de forma semelhante ao exibido por T4 durante a etapa UV na Figura 5-43.



Fonte: Autoria própria

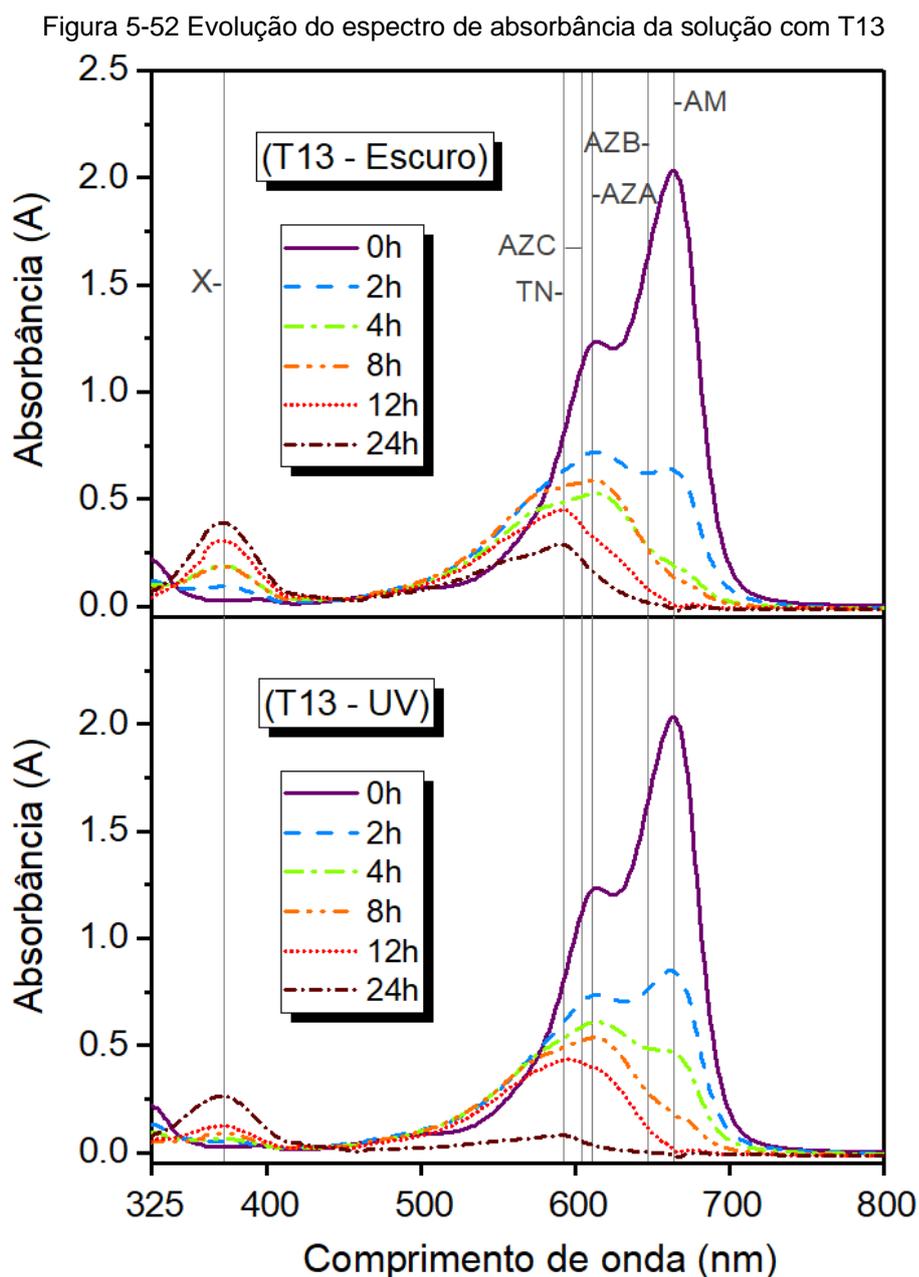
Na Figura 5-51 são apresentados os espectros das soluções em contato com T12. A principal distinção entre esse resultado e os demais é que T12 apresentou o menor valor para adsorção de AM nas primeiras horas da fase escura. Esse resultado corrobora com a menor absorção de água e menor índice de vazios encontrados para esse MAA (70/20/10 – 8M) na Figura 5-20. Contudo, isso não foi refletido na degradação, uma vez que a TN se mostrou como fase principal após 12h tanto no escuro quanto no UV; de forma análoga ao que foi exibido por outros MAAs ensaiados.

Figura 5-51 Evolução do espectro de absorvância da solução com T12



Fonte: Autoria própria

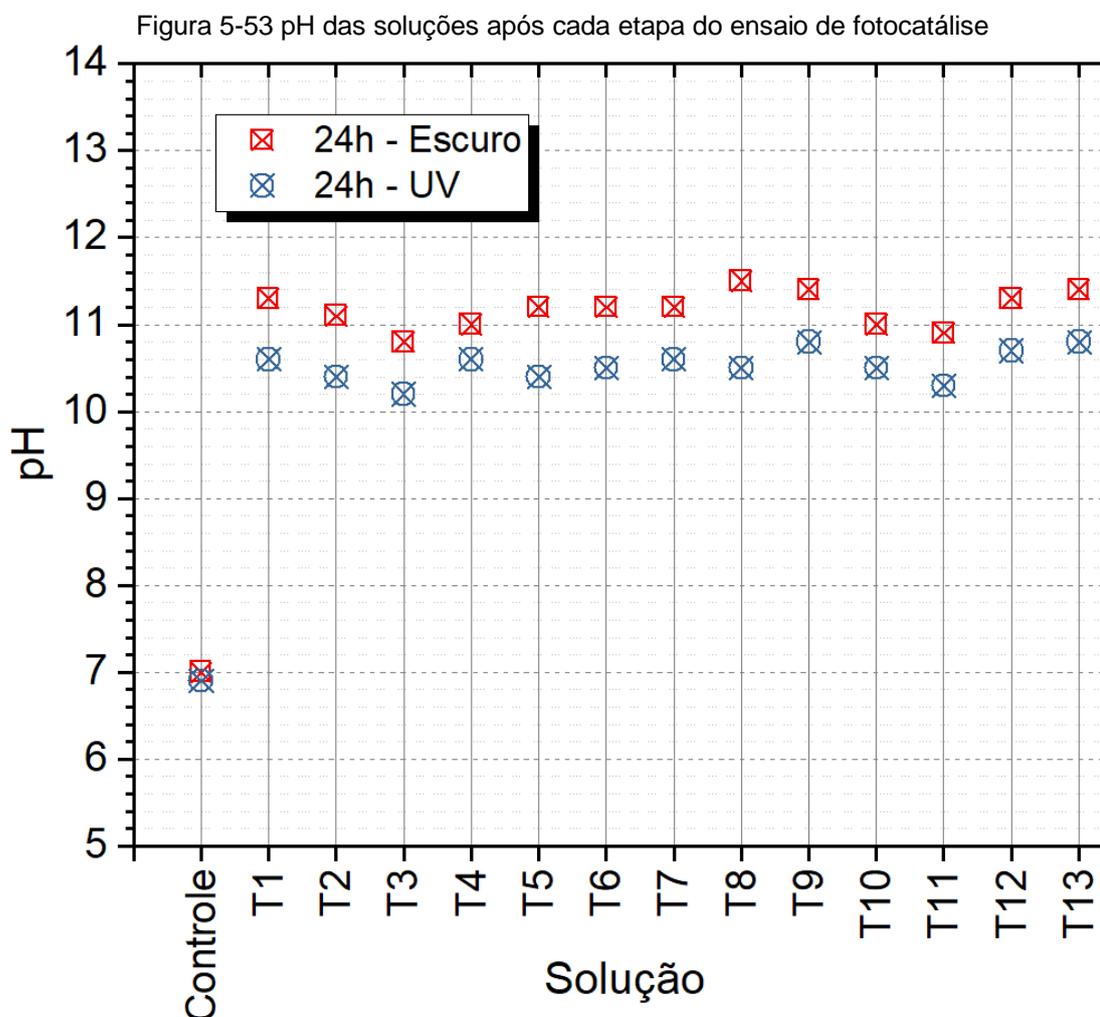
Na Figura 5-52 são apresentados os espectros das soluções em contato com T13. O principal destaque de T13 reside na alta adsorção apresentada nas primeiras horas da fase escura. Porém este resultado não pode ser correlacionado diretamente aqueles encontrados para o índice de vazios ou absorção de água, pois o traço em questão obteve valores intermediários para aqueles ensaios.



Fonte: Autoria própria

Como pôde ser visto da Figura 5-40 à Figura 5-52, ocorreu deslocamento hipsocrômico dos picos de AM em todos os traços ensaiados, para ambos estágios do ensaio (escuro e UV). Era esperado que durante a fase escura ocorresse somente

adsorção, e com isso seria observado somente a redução do pico de AM; sem degradação do corante em fases intermediárias, semelhante à dissolução exibida na Figura 5-35. No entanto, essa degradação observada durante a fase escura leva a crer que ocorreu lixiviação dos MAAs.



Fonte: Autoria própria

Existem outras razões para o levantamento da hipótese de lixiviação, uma delas está no surgimento – e crescimento com o tempo – do pico X para quase todos os MAAs ensaiados, salvos os traços T4, T5 e T11 (esse último somente durante a etapa UV). Os maiores valores de absorvância nesse pico X foram observados para as soluções em T1, T2, T8 e T9; um indício de que a possível lixiviação estaria associada à quantidade de CVB na pasta, principalmente para aquelas que não contém SA. Outra razão está no pH apresentado pelas soluções com MAAs imersos – como pode ser observado na Figura 5-53 – uma vez que o pH diminuiu ligeiramente entre uma fase e outra do ensaio; indicativo de redução na intensidade de liberação

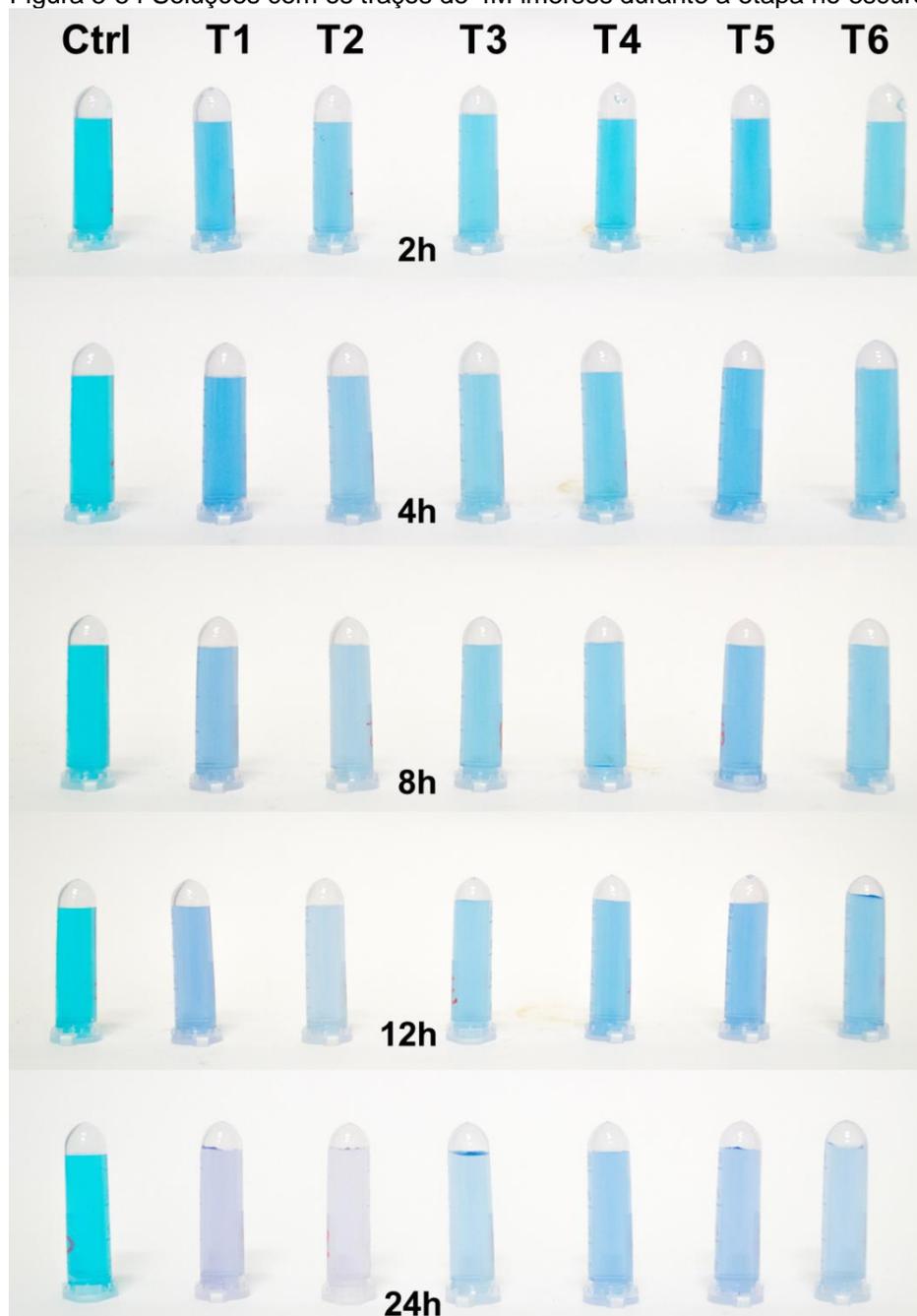
de hidróxido de sódio por parte dos MAAs. No entanto a liberação de hidróxido de sódio e o crescimento do pico X não podem ser correlacionadas, visto que T4 e T5 também apresentaram pH elevado, mesmo não exibindo o pico X em seus espectros.

Até a presente data, não foi possível identificar o composto responsável pela absorbância no pico X; essencialmente porque na grande maioria dos trabalhos sobre degradação de AM, com uso de MAAs, não são mostrados os espectros de absorbância, e sim os gráficos que correlacionam as concentrações inicial e final. Os trabalhos que apresentam espectros de absorbância optam por não exibir a seção abaixo de 400nm, mesmo possuindo espectrofotômetros capazes de analisar essa faixa. Além disso, muitos autores descrevem o monitoramento da degradação somente como a tomada do valor de absorbância em $\lambda = 664 \pm 2$ nm (LI; WANG; ZHU, 2006; MAINGI; MBUVI; MWANGI, 2017; NOVAIS et al., 2018, 2019; ZHANG et al., 2012; ZHANG; LIU, 2013). Se observados os gráficos aqui apresentados é possível notar a inconsistência nessa prática, uma vez que MAAs – principalmente aqueles avaliados quanto à fotocatalise – podem produzir fases intermediárias durante a degradação do AM. Por exemplo, na Figura 5-52 se tomada a linha do espectro em 12h, seja na etapa escura ou UV, e essa fosse analisada somente no pico em 664nm, seria reportada uma degradação de AM superior a 95%; no entanto, a solução ainda apresentaria uma quantidade considerável de TN como contaminante, a qual não seria reportada se analisado somente $\lambda = 664$ nm.

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 5-54 são mostradas as soluções – analisadas durante a etapa no escuro – que continham os MAAs elaborados com ativador a 4M. É possível observar que em apenas 2h, as soluções com T1 e T2 sofreram uma rápida mudança no tom de azul, enquanto T4 apresentou a menor variação na coloração. Após 24h, T1 e T2 exibiram um tom roxo, causado pela predominância de TN na solução, enquanto os demais ainda apresentavam AZA e/ou AZC como fases principais.

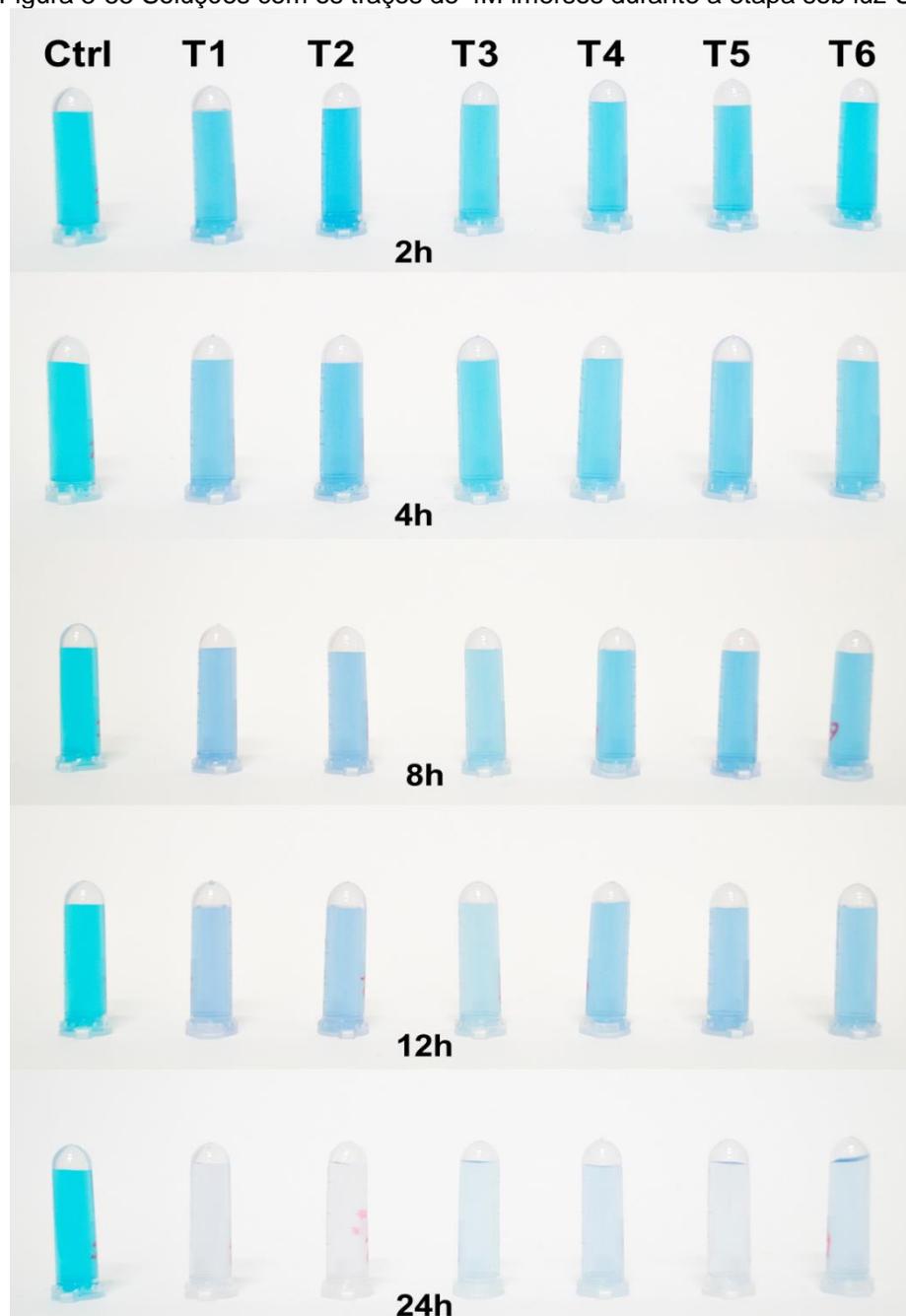
Figura 5-54 Soluções com os traços de 4M imersos durante a etapa no escuro



Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-55 é mostrada a descoloração das soluções com os mesmos MAAs anteriores, porém durante a etapa com emissão de luz UV. Nota-se que a mudança de cor nas primeiras duas horas é bem menos intensa que aquela observada na etapa anterior. Porém, a descoloração das soluções após 24h é muito mais intensa; com apenas T3, T4 e T6 tendo apresentado leve tonalidade azul, enquanto as demais soluções se tornaram essencialmente transparentes.

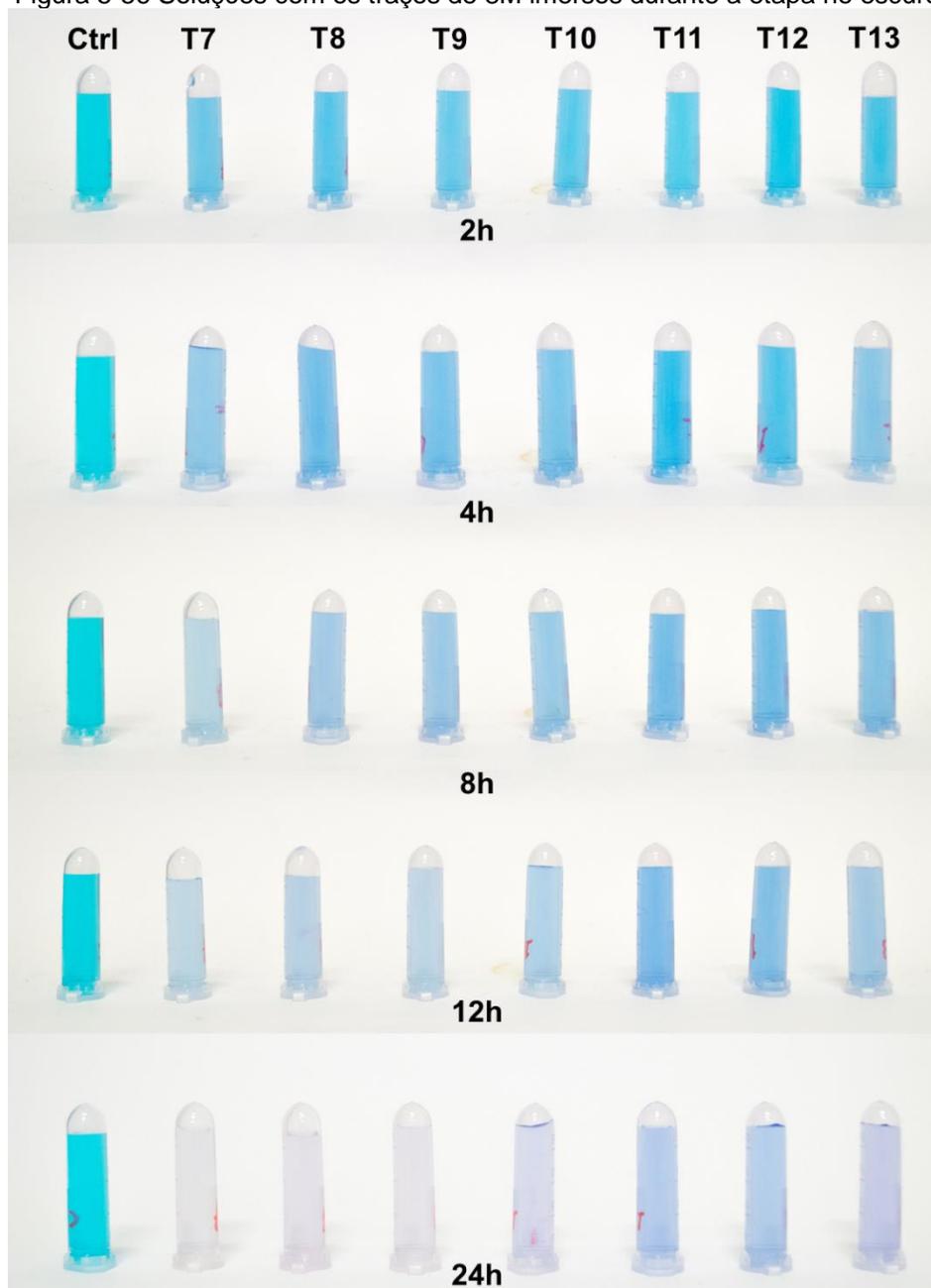
Figura 5-55 Soluções com os traços de 4M imersos durante a etapa sob luz UV



Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-56 é mostrada a descoloração das soluções com os MAAs elaborados com ativador a 8M na ausência de luz. Percebe-se que, se comparados aos espectros de absorbância, as soluções que apresentaram tom roxo (T10 e T13), são aquelas em que o pico de TN é bem definido; ou seja, picos largos que abrangem outras fases intermediárias tendem a exibir a cor das demais fases. Isso confirma que apesar de estar presente nas soluções finais de coloração azul, a TN é um corante mais fraco que o AZA ou AZC.

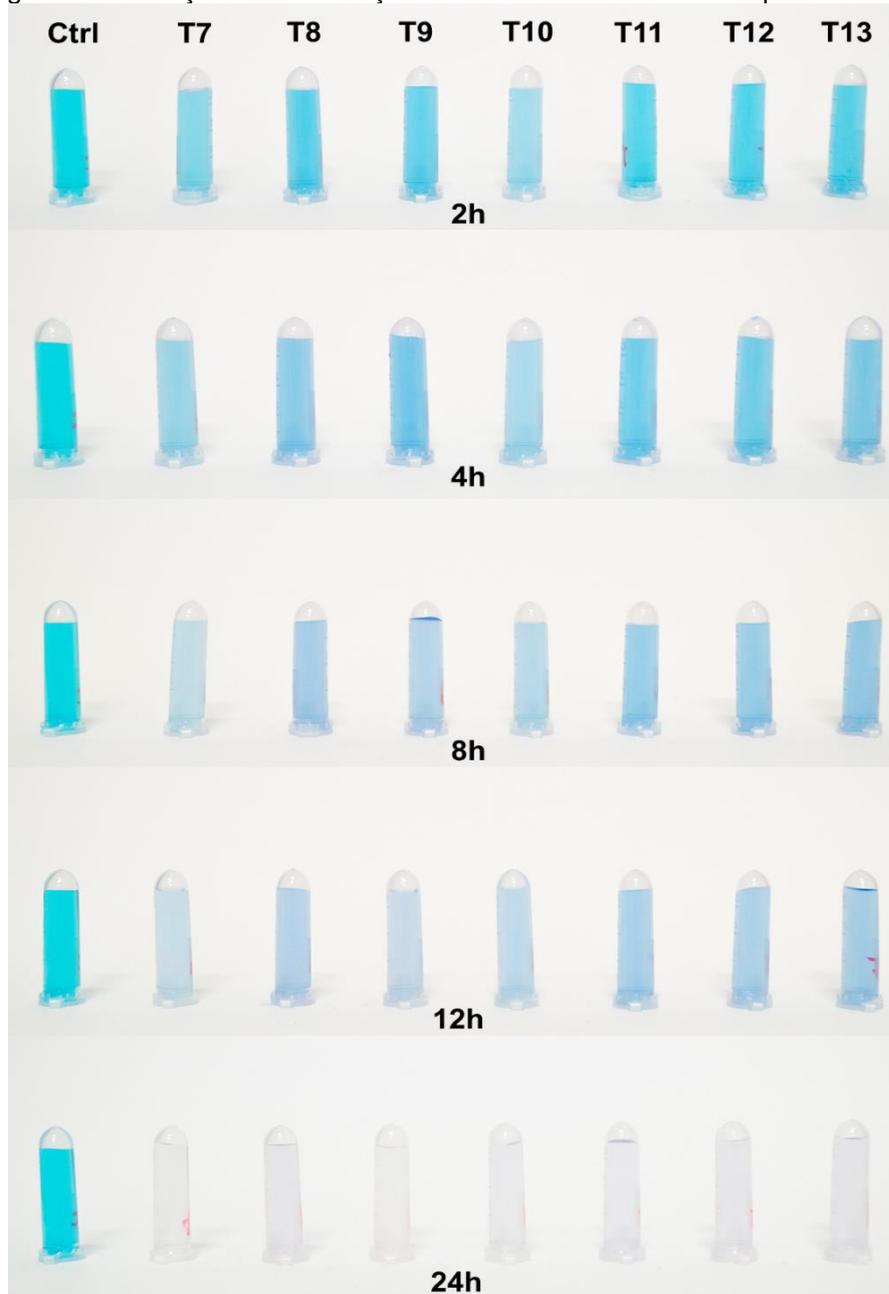
Figura 5-56 Soluções com os traços de 8M imersos durante a etapa no escuro



Fonte: Autoria própria

Na Figura 5-57 é mostrada a descoloração das soluções com os MAAs elaborados com ativador a 8M sob luz UV. Nota-se que todos os traços foram capazes de clarificar a água, com os traços T7 e T10 exibindo descoloração mais intensa que os demais em tempos menores que 24h.

Figura 5-57 Soluções com os traços de 8M imersos durante a etapa sob luz UV



Fonte: Autoria própria

Apesar de todas as soluções terem sofrido intensa descoloração após 24h no UV, defende-se que T4, T5 e T11 são os melhores MAAs para serem empregados em processos de descontaminação de água. Esses MAAs foram capazes de descontaminar a água do corante orgânico sem o surgimento de outros picos no espectro, os quais configurariam uma nova contaminação na solução. Dada a natureza até então desconhecida do pico X, não se pode recomendar nenhum dos outros MAAs para a descontaminação de água, a menos que – após a identificação

da fase desconhecida – seja possível colocar em prática ações para remediar ou eliminar tal fase das soluções.

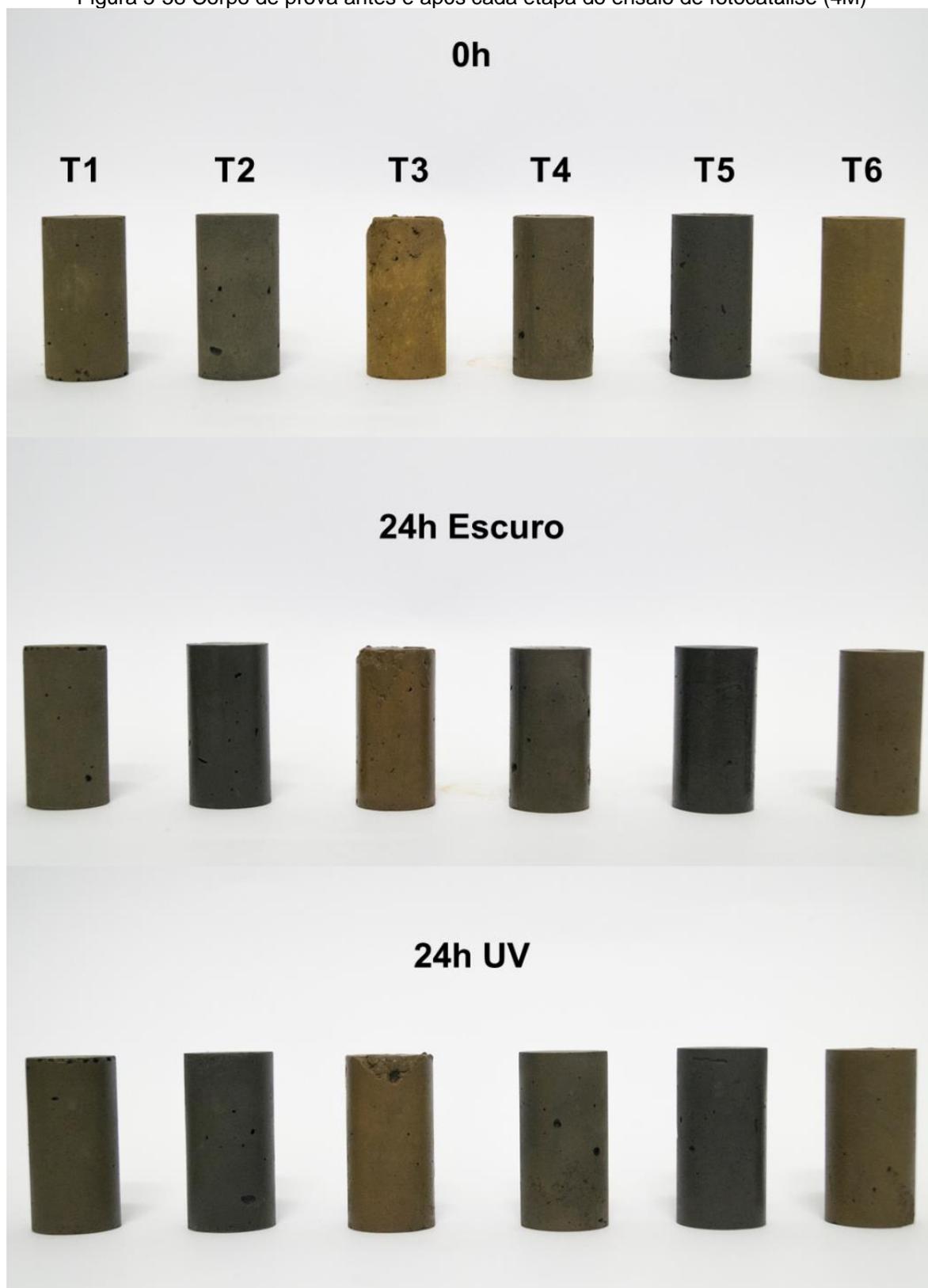
Vale ressaltar que dois dos melhores MAAs para descontaminação também apresentaram os maiores valores para a resistência à compressão com 28 dias; são estes 40/50/10 – 4M (T4) e 40/50/10 – 8M (T11) (Figura 5-15). Este é um resultado muito positivo, pois garante que os MAAs eficientes em descontaminação possuem resistência mecânica adequada para serem empregados em aplicações semiestruturais.

Em frente aos resultados apresentados nesta seção, pode ser levantada a questão da influência da evolução do pico X na degradação das soluções. Essa fase sem identificação é certamente um composto incolor; daí sua absorbância abaixo de 380nm (faixa UV do espectro). Acredita-se que essa substância não tenha influência direta na degradação, mas pode estar correlacionada com a intensa adsorção demonstrada por alguns MAAs. Argumenta-se que a formação desse composto se dê através da lixiviação do hidróxido de sódio (NaOH), utilizado como ativador nos MAAs, aliado à lixiviação de alguma fase mineral ou vegetal não reagida da CVB; uma vez que os traços com alto teor desse precursor – quando sem SA – apresentaram a maior absorbância para o pico X. A possível formação do composto X por este processo de lixiviação resultaria na criação de poros na estrutura à medida que os materiais são lixiviados. Esse aumento na porosidade não necessariamente afetaria a degradação, mas poderia acelerar o processo de adsorção do corante, assim como foi observado nas primeiras horas para os MAAs em que ocorreu a maior formação do pico X.

Na Figura 5-58 e Figura 5-59 são mostrados os CPs que foram submersos nas soluções de AM. O objetivo das imagens é comparar somente a coloração; considerações quanto ao tamanho dos CPs devem ser dispensadas, devido às alterações oriundas do posicionamento para fotografia e corte das imagens.

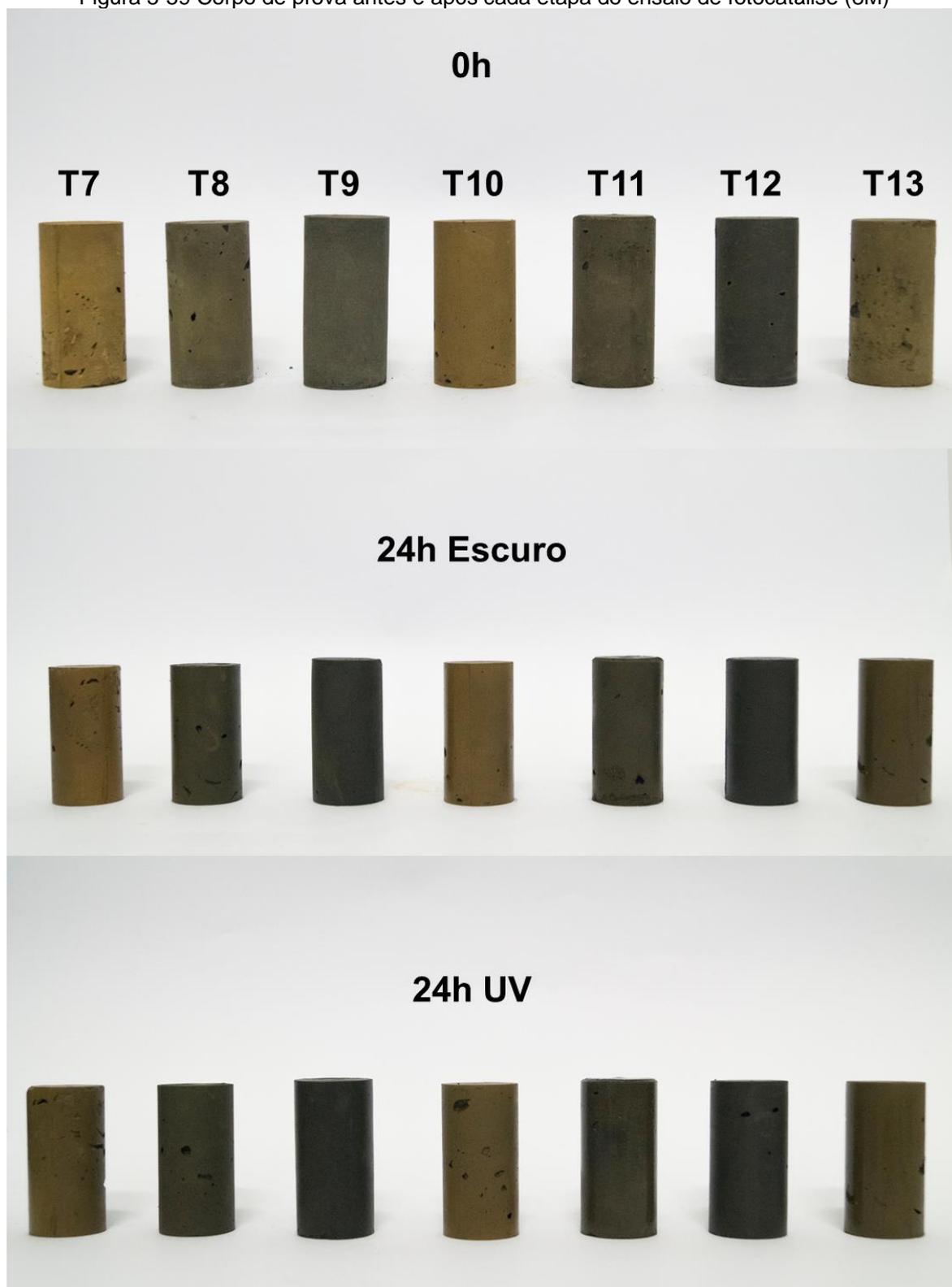
Notou-se que a coloração dos CPs foi muito pouco alterada, mesmo após duas etapas de imersão por 24h em solução a 40mg/l de AM. Essa característica sugere propriedades auto-limpantes nesses materiais. No entanto, é preciso ter cuidado ao atribuir tal rótulo aos MAAs aqui produzidos; é preciso avaliar se a fotocatalise foi capaz de produzir uma superfície auto-limpante, e a confirmação só é dada após análises de ângulo de contato, para avaliar se a superfície é super-hidrofílica ou super-hidrofóbica (WANG et al., 1997).

Figura 5-58 Corpo de prova antes e após cada etapa do ensaio de fotocatalise (4M)



Fonte: Autoria própria

Figura 5-59 Corpo de prova antes e após cada etapa do ensaio de fotocatalise (8M)



Fonte: Autoria própria

6 CONCLUSÕES

A utilização de materiais álcali ativados e geopolímeros tem se mostrado crescente como alternativa ao CPC. As pesquisas nessa área mostram resultados promissores dos pontos de vista técnico e econômico. À medida que a pesquisa avança, a adoção dos MAAs como alternativa ao cimento Portland tem mostrado maior expressão em países europeus e na Austrália. No entanto, no Brasil a adoção desses materiais em cenários expressivos é inexistente.

Neste trabalho foi mostrada a possibilidade de produzir precursores, com área superficial e granulometria adequadas ao processo de álcali-ativação, aplicando somente moagem. A revisão da literatura confirmou que a composição e morfologia desses resíduos é semelhante à de outros materiais utilizados para esse fim, os quais possuem resultados promissores. Contudo, a tentativa por parte deste trabalho de promover a álcali-ativação em temperatura ambiente resultou em resistências mecânicas mais modestas que trabalhos feitos com cura térmica.

O modelamento de misturas foi capaz de definir as principais interações entre variáveis na resistência mecânica desse sistema. Em geral, a ativação com solução a 8M, maior teor de SA e teor de até 80% de ET mostraram melhora considerável na resistência à compressão. Além disso, foi possível observar como as alterações nas formulações afetam diretamente a microestrutura dos MAAs nesse sistema, e correlacioná-las diretamente aos valores encontrados no ensaio de resistência mecânica. Dessa forma, a existência de trincas e fases não reagidas se mostraram como os principais agentes deletérios para a resistência mecânica.

Os MAAs produzidos mostraram potencial de degradação AM muito promissor. De forma que os CPs analisados foram capazes de desmetilar o AM a fases mais simples até sua completa mineralização. Finalmente, através da análise de espectros efetuada, os traços T4, T5 e T11 são aqueles com o mais alto potencial para aplicações de tratamento de água.

Este trabalho mostrou que é possível obter MAAs com propriedades especiais a partir de resíduos industriais que atualmente não possuem nenhum valor econômico. A proximidade dos pontos de coleta – em um raio de três cidades – aliada ao possível valor agregado a esses materiais, pode se tornar uma alternativa economicamente viável de reaproveitamento para esses resíduos.

7 RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Pela primeira vez, materiais álcali-ativados foram produzidos a partir de estéril da mineração de rochas fosfáticas – em Tapira – e de cinza volante de biomassa, produzida como resíduo pela usina termelétrica da Nestlé – em Ibiá. Apesar de nem todas as misturas propostas apresentarem excelentes resultados, a mistura de 40% de estéril, 50% de cinza volante e 10% de sílica ativa apresentou resultados promissores de resistência mecânica, além de excelente potencial para descontaminação de água.

Ambos os resíduos utilizados, na data desse estudo, possuem baixo ou nenhum valor econômico agregado. Acredita-se que esse trabalho foi capaz de introduzir a álcali-ativação como um dos meios de atribuir valor a esses materiais. Além disso, a aplicação dos materiais produzidos em atividades de alta especificação como a descontaminação de água, e possivelmente como superfícies auto-limpantes, podem se mostrar de grande interesse econômico em um cenário mundial que investe cada vez mais em tecnologias de fotocatalise, e que busca manter a sustentabilidade dos processos produtivos.

Além do ponto de vista ambiental e econômico, o presente trabalho contribui para a literatura acerca de álcali-ativação de sistemas mistos de alto cálcio e ferro. Uma vez que a pesquisa nesse campo ainda é modesta, quando comparada a sistemas de metacaulim ou escória, a apresentação de novos resultados pode encorajar a discussão e o engajamento de outros pesquisadores neste campo.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Apesar da extensa análise dos precursores e dos resultados promissores que a álcali-ativação apresentou nesse sistema, as misturas aqui apresentadas apenas arranham a superfície em termos de possibilidades. Podem ser feitas modificações no tipo e concentração do ativador, na temperatura de cura e nas relações molares entre Si, Al, Fe e Ca. Trabalhos que visam empregar esse sistema em aplicações estruturais, devem avaliar através de modelamento estatístico, as principais variáveis que resultam em maior resistência mecânica.

Para aqueles que desejam compreender melhor a química dos ligantes produzidos, e caracterizá-los quanto às fases formadas nos MAAs, podem ser realizadas análises de difração de raios X e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para avaliar/quantificar a formação de gel amorfa. Outra análise desse tipo, pertinente a MAAs com altos teores de ferro, é a espectroscopia Mössbauer.

Em relação ao potencial descontaminante, a avaliação pode ser realizada com outros corantes, ou ainda diferentes fontes luminosas (como luz visível por exemplo), e até mesmo partículas de MAAs menores sob agitação. Outros pontos que podem ser modificados, os quais alterariam consideravelmente o potencial de descontaminação são: a síntese dos MAAs por processos mais complexos como injeção de pastas em polietilenoglicol; adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para formação de poros; moagem de precursores a frações ainda mais finas.

9 REFERÊNCIAS

AIKEN, T. A. et al. Resistance of geopolymer and Portland cement based systems to silage effluent attack. **Cement and Concrete Research**, v. 92, p. 56–65, fev. 2017.

ALSHAAER, M. et al. Development of functional geopolymers for water purification, and construction purposes. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, p. S85–S92, 1 set. 2016.

ARVANITI, E. C. et al. Determination of particle size, surface area, and shape of supplementary cementitious materials by different techniques. **Materials and Structures**, v. 48, n. 11, p. 3687–3701, 4 nov. 2015.

ASHBY, M. F.; BALAS, D. F.; CORAL, J. S. **Materials and Sustainable Development**. [s.l.] Elsevier, 2016.

ASHBY, M. F.; SHERCLIFF, H.; CEBON, D. **Materials : engineering, science, processing and design**. 2. ed. Cambridge: Butterworth-Heinemann, 2010.

ASTM C192/C192M-18. **Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Laboratory**, 2018.

ASTM C39/C39M-18. **Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens BT - Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens**, 2018.

BAHMANI, S. H. et al. Stabilization of residual soil using SiO₂ nanoparticles and cement. **Construction and Building Materials**, v. 64, p. 350–359, 14 ago. 2014.

BAKHAREV, T. Resistance of geopolymer materials to acid attack. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 4, p. 658–670, abr. 2005.

BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J. G.; CHENG, Y.-B. Alkali activation of Australian slag cements. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 1, p. 113–120, jan. 1999.

BAKRI, A. M. M. AL et al. Comparison of Geopolymer Fly Ash and Ordinary Portland Cement to the Strength of Concrete. **Advanced Science Letters**, v. 19, n. 12, p. 3592–3595, 1 dez. 2013.

BALLARI, M. M. et al. NO_x photocatalytic degradation employing concrete pavement containing titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 95, n. 3–4, p. 245–254, 6 abr. 2010.

BANISHARIF, A. et al. Highly active Fe₂O₃-doped TiO₂ photocatalyst for degradation of trichloroethylene in air under UV and visible light irradiation: Experimental and computational studies. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.

165, p. 209–221, abr. 2015.

BARBERIS, E. et al. Aggregation of soil particles by iron oxides in various size fractions of soil B horizons. **Journal of Soil Science**, v. 42, n. 4, p. 535–542, 1 dez. 1991.

BASHA, E. A. et al. Stabilization of residual soil with rice husk ash and cement. **Construction and Building Materials**, v. 19, n. 6, p. 448–453, 1 jul. 2005.

BCC RESEARCH. **Photocatalysts: Technologies and Global Markets AVM069B**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <www.bccresearch.com>. Acesso em: 30 abr. 2019.

BEHNOOD, A. Soil and clay stabilization with calcium- and non-calcium-based additives: A state-of-the-art review of challenges, approaches and techniques. **Transportation Geotechnics**, v. 17, p. 14–32, 1 dez. 2018.

BELL, J. L. et al. Atomic Structure of a Cesium Aluminosilicate Geopolymer: A Pair Distribution Function Study. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 14, p. 4768–4776, jul. 2008.

BELL, J. L.; KRIVEN, W. M. Formation of an Iron-Based Inorganic Polymer (Geopolymer). In: **Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites IV**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2009. p. 301–312.

BELVER, C. et al. Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. In: **Nanoscale Materials in Water Purification**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 581–651.

BERNAL, S. A. et al. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 1, p. 46–54, jan. 2011.

BERNAL, S. A. et al. Durability and Testing – Degradation via Mass Transport. In: **Alkali Activated Materials**. [s.l.] Springer Netherlands, 2014. p. 223–276.

BERNAL, S. A. Advances in near-neutral salts activation of blast furnace slags. **RILEM Technical Letters**, v. 1, p. 39, 21 jun. 2016.

BEZERRA, A. C. DA S. et al. Alkaline activation of high-calcium ash and iron ore tailings and their recycling potential in building materials. **Ambiente Construído**, v. 19, n. 3, p. 99–112, set. 2019.

BIRICIK, H.; SARIER, N. Comparative study of the characteristics of nano silica - , silica fume - and fly ash - incorporated cement mortars. **Materials Research**, v. 17, n. 3, p. 570–582, 9 maio 2014.

BLACK, L. Low clinker cement as a sustainable construction material. In:

Sustainability of Construction Materials. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 415–457.

BRANDON, C. et al. The Roman Maritime Concrete Study (ROMACONS): the harbour of Chersonisos in Crete and its Italian connection. **Méditerranée**, n. 104, p. 25–29, 1 abr. 2005.

BROUGH, A. .; ATKINSON, A. Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 6, p. 865–879, jun. 2002.

BUCHWALD, A. et al. Purdocement: application of alkali-activated slag cement in Belgium in the 1950s. **Materials and Structures**, v. 48, n. 1–2, p. 501–511, 22 jan. 2015.

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.

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

Chiesa di Dio Padre Misericordioso. Disponível em: <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:IT-Rom-dives-in-mis-1.jpg>>. Acesso em: 9 maio. 2019.

CLERY, D. S. et al. The effects of an additive on the release of potassium in biomass combustion. **Fuel**, v. 214, p. 647–655, 15 fev. 2018.

CRIADO, M.; JIMÉNEZ, A. F.; PALOMO, A. Effect of sodium sulfate on the alkali activation of fly ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 8, p. 589–594, set. 2010.

CUI, Y.-F. et al. Preparation and Photocatalytic Activity of ZnO/Fe₂O₃ Nanorod Arrays and ZnO/NiO Nanotube Arrays. **Chinese Physics Letters**, v. 29, n. 3, p. 037201, mar. 2012.

DAMTOFT, J. S. et al. Sustainable development and climate change initiatives. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 2, p. 115–127, fev. 2008.

DAVIDOVITS, J. **Mineral polymers and methods of making them**USA, 1980. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US4349386A/en>>

DAVIDOVITS, J. **Red geopolymers cement could become the standard – Geopolymer Institute.** Disponível em: <<https://www.geopolymer.org/news/red-geopolymer-cement-could-become-the-standard/>>. Acesso em: 14 maio. 2019.

DAVIDOVITS, J. et al. **Geopolymer Cement of the Calcium Ferro-Aluminosilicate Polymer Type and Production Process**, 3 maio 2012. Disponível em:

<<https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2012056125&tab=PCTBIBLIO&maxRec=1000>>. Acesso em: 14 maio. 2019

DAVIDOVITS, J.; HUAMAN, L.; DAVIDOVITS, R. Ancient geopolymer in south-American monument. SEM and petrographic evidence. **Materials Letters**, v. 235, p. 120–124, 15 jan. 2019.

DE BARROS, S. R. et al. Iron Distribution in Geopolymer with Ferromagnetic Rich Precursor. **Materials Science Forum**, v. 643, n. December, p. 131–138, 2010.

DE BRITO, J.; PEREIRA, A. S.; CORREIA, J. R. Mechanical behaviour of non-structural concrete made with recycled ceramic aggregates. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 4, p. 429–433, 1 abr. 2005.

DI MARIA, A.; VAN ACKER, K. Turning Industrial Residues into Resources: An Environmental Impact Assessment of Goethite Valorization. **Engineering**, v. 4, n. 3, p. 421–429, 1 jun. 2018.

DIAZ-LORA, E. I.; ALLOUCHE, E. N.; VAIDYA, S. Mechanical Properties of Fly-Ash-Based Geopolymer Concrete. **ACI Materials Journal**, v. 108, n. 3, p. 300–306, 2011.

DIEBOLD, J. P.; BRIDGWATER, A. V. **Developments in Thermochemical Biomass Conversion: Volume 1 / Volume 2**. [s.l.] Springer Netherlands, 1997.

DIMAS, D. D.; GIANNOPOULOU, I. P.; PANIAS, D. UTILIZATION OF ALUMINA RED MUD FOR SYNTHESIS OF INORGANIC POLYMERIC MATERIALS. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 30, n. 3, p. 211–239, 14 maio 2009.

DJEBBAR, K.; SEHILI, T. Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over titanium dioxide and zinc oxide in aqueous solution. **Pesticide Science**, v. 54, n. 3, p. 269–276, 1 nov. 1998.

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

EL ALOUANI, M. et al. Removal of Cationic Dye – Methylene Blue - from Aqueous Solution by Adsorption on Fly Ash - based Geopolymer. **Journal of Materials and Environmental Sciences**, v. 9, n. 1, p. 32–46, 1 jan. 2018.

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.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. et al. Sustainable alkali activated materials: Precursor and activator derived from industrial wastes. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 1200–1209, set. 2017.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PUERTAS, F. Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements. **Advances in Cement Research**, v. 15, n. 3, p. 129–136, jul. 2003.

FERRARI-LIMA, A. M. et al. Synthesis, characterisation and photocatalytic activity of N-doped TiO₂–Nb₂O₅ mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 254, p. 119–128, 1 out. 2015.

FLETCHER, R. A. et al. The composition range of aluminosilicate geopolymers. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 9, p. 1471–1477, 1 jun. 2005.

FROMM, J. Wood formation of trees in relation to potassium and calcium nutrition. **Tree Physiology**, v. 30, n. 9, p. 1140–1147, 1 set. 2010.

FUJISHIMA, A. et al. Broad Spectrum Microbicidal Activity of Photocatalysis by TiO₂. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 310–323, 2013.

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

GABAS, N.; HIQUILY, N.; LAGUÉRIE, C. Response of Laser Diffraction Particle Sizer to Anisometric Particles. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 11, n. 2, p. 121–126, 1 abr. 1994.

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Crucial insights on the mix design of alkali-activated cement-based binders. In: **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. United Kingdom: Elsevier, 2015. p. 49–73.

GARTNER, E. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1489–1498, set. 2004.

GATES, B.; GATES, M. **We didn't see this coming | Annual Letter 2019**. Disponível em: <<https://www.gatesnotes.com/2019-Annual-Letter>>. Acesso em: 25 abr. 2019.

GHAFAARI, E.; COSTA, H.; JÚLIO, E. Critical review on eco-efficient ultra high performance concrete enhanced with nano-materials. **Construction and Building**

Materials, v. 101, p. 201–208, 30 dez. 2015.

GIALANELLA, S. et al. On the goethite to hematite phase transformation. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 102, n. 3, p. 867–873, 13 dez. 2010.

GLUKHOVSKY, V. D. **Ancient, modern and future concretes**. Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes. **Anais...Kiev**, Ukraine: 1994

GOMAA, E. et al. Fresh properties and compressive strength of high calcium alkali activated fly ash mortar. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, v. 29, n. 4, p. 356–364, 2017.

GOMES, K. C.; TORRES, S. M. Mechanical Properties of Geopolymers with Iron Rich Precursors. **13th International Congress on the Chemistry of Cement.**, n. July 2011, p. 1–7, 2011.

GOTTI, E. et al. A COMPARISON OF THE CHEMICAL AND ENGINEERING CHARACTERISTICS OF ANCIENT ROMAN HYDRAULIC CONCRETE WITH A MODERN REPRODUCTION OF VITRUVIAN HYDRAULIC CONCRETE*. **Archaeometry**, v. 50, n. 4, p. 576–590, jul. 2008.

GRAND VIEW RESEARCH. **Photocatalyst Market Analysis and Segment Forecasts to 2025 Photocatalyst Market**. USA: [s.n.]. Disponível em: <<http://mba.nmmu.ac.za/content/about-us>>.

GUALTIERI, A. F.; VENTURELLI, P. In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction. **American Mineralogist**, v. 84, n. 5–6, p. 895–904, 1 jun. 1999.

GURVICH, L. V et al. Thermodynamic Properties of Alkali Metal Hydroxides. Part 1. Lithium and Sodium Hydroxides. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 25, n. 4, p. 1211–1276, jul. 1996.

HABERT, G.; D'ESPINOSE DE LACAILLERIE, J. B.; ROUSSEL, N. An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 11, p. 1229–1238, jul. 2011.

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.

HAJJAJI, W. et al. Aqueous Acid Orange 7 dye removal by clay and red mud mixes. **Applied Clay Science**, v. 126, p. 197–206, 2016.

HAMMERSLEY, J. M.; HANDSCOMB, D. C. **Monte Carlo Methods**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1964.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855–874, 2011.

HARLOV, D. E.; AUSTRHEIM, H. (HÅKON). **Metasomatism and the chemical transformation of rock: the role of fluids in terrestrial and extraterrestrial processes**. [s.l.] Springer, 2013.

HERMMAN, J.-M. (ECOLE C. DE L. Heterogeneous Photocatalysis _ Fundamentals and applications to the removal of various types of aquos pollutants.pdf. **Catalysis Today**, v. 53, p. 115–129, 1999.

HERRMANN, J.-M.; PICHAT, P. Heterogeneous photocatalysis. Oxidation of halide ions by oxygen in ultraviolet irradiated aqueous suspension of titanium dioxide. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 76, p. 1138, 1980.

HIRD, M. J. Waste, Environmental Politics and Dis/Engaged Publics. **Theory, Culture & Society**, v. 34, n. 2–3, p. 187–209, 29 maio 2017.

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

HOOTON, R.; LEMING, M.; NGUYEN, B. Limits on Alkali Content in Cement—Results from a Field Study. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 22, n. 1, p. 41, 2000.

HOURLIER, D. Thermal decomposition of calcium oxalate: beyond appearances. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 136, n. 6, p. 2221–2229, 9 jun. 2019.

HÜSKEN, G.; HUNGER, M.; BROUWERS, H. J. H. Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification. **Building and Environment**, v. 44, n. 12, p. 2463–2474, 1 dez. 2009.

ICIS. **Caustic Soda | unbiased prices, reliable market news | ICIS.com**. Disponível em: <<https://www.icis.com/explore/commodities/chemicals/caustic-soda/>>. Acesso em: 24 abr. 2019.

ILUKA RESOURCES LTD. **Iluka Tapira Evaluation Terminated Australian Securities Exchange Notice** Perth ILUKA LTD., , 2016. Disponível em: <<https://www.asx.com.au/asxpdf/20161201/pdf/43ddnlh087x4c2.pdf>>

JILLIAN R. BANFIELD; DAVID R. VEBLEN. **Conversion of perovskite to anatase and TiO₂ (B): A TEM study and the use of fundamental building blocks for understanding relationships among the TiO₂ minerals.** *American Mineralogist*.

Anais...1992Disponível em:
<http://www.minsocam.org/ammin/AM77/AM77_545.pdf>. Acesso em: 18 jun. 2019

JUENGER, M. C. G. et al. Advances in alternative cementitious binders. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1232–1243, dez. 2011.

JUENGER, M. C. G.; MONTEIRO, P. J. M.; GARTNER, E. M. In situ imaging of ground granulated blast furnace slag hydration. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 21, p. 7074–7081, 1 nov. 2006.

KAJASTE, R.; HURME, M. Cement industry greenhouse gas emissions – management options and abatement cost. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 4041–4052, jan. 2016.

KANG, L. et al. Alkali-Activated Steel Slag-Based Mesoporous Material as a New Photocatalyst for Degradation of Dye from Wastewater. **Integrated Ferroelectrics**, v. 162, n. 1, p. 8–17, 4 maio 2015.

KAZE, C. R. et al. Effect of silicate modulus on the setting, mechanical strength and microstructure of iron-rich aluminosilicate (laterite) based-geopolymer cured at room temperature. **Ceramics International**, v. 44, n. 17, p. 21442–21450, 2018a.

KAZE, R. C. et al. Microstructure and engineering properties of Fe₂O₃(FeO)-Al₂O₃-SiO₂ based geopolymer composites. **Journal of Cleaner Production**, v. 199, p. 849–859, 2018b.

KHAN, M. M.; ADIL, S. F.; AL-MAYOUF, A. Metal Oxides as Photocatalysts.pdf. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 19, p. 462–464, 2015.

KHODAIE, M. et al. Removal of Methylene Blue from Wastewater by Adsorption onto ZnCl₂ Activated Corn Husk Carbon Equilibrium Studies. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1–6, 7 mar. 2013.

KIVENTERÄ, J. et al. Alkali activation as new option for gold mine tailings inertization. **Journal of Cleaner Production**, v. 187, p. 76–84, jun. 2018.

KOLARIK, J.; TOFTUM, J. The impact of a photocatalytic paint on indoor air pollutants: Sensory assessments. **Building and Environment**, v. 57, p. 396–402, 1 nov. 2012.

KOLLIAS, N.; RUVOLO JR, E.; SAYRE, R. M. The Value of the Ratio of UVA to UVB in Sunlight. **Photochemistry and Photobiology**, v. 87, n. 6, p. 1474–1475, 1

nov. 2011.

KOMLJENović, M.; BAŠČAREVIĆ, Z.; BRADIĆ, V. Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1–3, p. 35–42, 15 set. 2010.

KONG, D. L. Y.; SANJAYAN, J. G. Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 2, p. 334–339, fev. 2010.

KRIVENKO, P. V. **Alkaline cements: Structure, properties, aspects of durability**. Proceedings of the Second International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine. **Anais...1999**

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

KÜHL, H. **Slag Cement and Process of Making the Same**, 1908. Disponível em:

<<https://patentimages.storage.googleapis.com/01/6d/9c/e419a866806506/US900939.pdf>>. Acesso em: 23 abr. 2019

KUMAR, A.; KUMAR, S. Development of paving blocks from synergistic use of red mud and fly ash using geopolymerization. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 865–871, jan. 2013.

KUMAR, S. et al. Geopolymerization behavior of fine iron-rich fraction of brown fly ash. **Journal of Building Engineering**, v. 8, p. 172–178, 2016.

KURT, C.; BITTNER, J. Sodium Hydroxide. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.

LANGMUIR, D. **Aqueous environmental geochemistry**. [s.l.] Prentice Hall, 1997.

LASAGNI, M. TOTAL ORGANIC CARBON IN FLY ASH FROM MSW INCINERATORS AS A POTENTIAL COMBUSTION INDICATOR: SETTING UP OF THE MEASUREMENT METHODOLOGY AND PRELIMINARY EVALUATION. **Waste Management & Research**, v. 15, n. 5, p. 507–521, 1 out. 1997.

LEA, F. M. (FREDERICK M.; HEWLETT, P. C.; LISKA, M. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 5th. ed. [s.l.] Elsevier, 2019.

LEMOUGNA, P. N. et al. Laterite Based Stabilized Products for Sustainable Building Applications in Tropical Countries: Review and Prospects for the Case of

Cameroon. **Sustainability**, v. 3, n. 1, p. 293–305, 19 jan. 2011.

LEMOUGNA, P. N. et al. Influence of the processing temperature on the compressive strength of Na activated lateritic soil for building applications. **Construction and Building Materials**, v. 65, p. 60–66, 2014.

LI, L.; WANG, S.; ZHU, Z. Geopolymeric adsorbents from fly ash for dye removal from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 300, n. 1, p. 52–59, 1 ago. 2006.

LI, Z.; LIU, S. Influence of Slag as Additive on Compressive Strength of Fly Ash-Based Geopolymer. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 19, n. 6, p. 470–474, jun. 2007.

LIU, Y. et al. A facile method for preparation of floatable and permeable fly ash-based geopolymer block. **Materials Letters**, v. 185, p. 370–373, 15 dez. 2016.

LUMLEY, J. S. ASR suppression by lithium compounds. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 2, p. 235–244, fev. 1997.

LUUKKONEN, T. et al. One-part alkali-activated materials: A review. **Cement and Concrete Research**, v. 103, p. 21–34, jan. 2018.

LUUKKONEN, T. et al. Application of alkali-activated materials for water and wastewater treatment: a review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 18, n. 2, p. 271–297, 2 jun. 2019.

MAINGI, F. M.; MBUVI, H. M.; MWANGI, H. Adsorption Kinetics and Isotherms of Methylene Blue by Geopolymers Derived from Common Clay and Rice Husk. **Physical Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 87–97, 2017.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 15–23, 1 fev. 2016.

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.

MARENGO, E.; TODESCHINI, R. A new algorithm for optimal, distance-based experimental design. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 16, n. 1, p. 37–44, 1 set. 1992.

MARÍN-LÓPEZ, C. et al. Synthesis and characterization of a concrete based on metakaolin geopolymer. **Inorganic Materials**, v. 45, n. 12, p. 1429–1432, 5 dez. 2009.

MAS, B. et al. Influence of the amount of mixed recycled aggregates on the properties of concrete for non-structural use. **Construction and Building Materials**, v. 27, n. 1, p. 612–622, 1 fev. 2012.

MATOS NETO, J. A. DE et al. Sterile Clay Pozzolans from Phosphate Mining. **Materials Research**, v. 18, n. suppl 2, p. 230–234, 17 nov. 2015.

MCINTOSH, A. et al. Selection and characterisation of geological materials for use as geopolymer precursors. **Advances in Applied Ceramics**, v. 114, n. 7, p. 378–385, 3 out. 2015.

MCLEAN, R. A.; ANDERSON, V. L. Extreme Vertices Design of Mixture Experiments. **Technometrics**, v. 8, n. 3, p. 447, ago. 1966.

MCLELLAN, B. C. et al. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 9–10, p. 1080–1090, jun. 2011.

MELLOTT, N. P. et al. Commercial and laboratory prepared titanium dioxide thin films for self-cleaning glasses: Photocatalytic performance and chemical durability. **Thin Solid Films**, v. 502, n. 1–2, p. 112–120, 28 abr. 2006.

MINING DATA ONLINE. **Major Mines & Projects | Tapira Mine**. Disponível em: <<https://miningdataonline.com/property/1513/Tapira-Mine.aspx>>. Acesso em: 24 abr. 2019.

MONNIN, C.; DUBOIS, M. Thermodynamics of the LiOH + H₂O System. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 50, n. 4, p. 1109–1113, jul. 2005.

MORAES, L. C. DE; SEER, H. J. Titânio. In: PEDROSA-SOARES, A. C.; CUNHA, E. C. (Eds.). **Recursos Minerais de Minas Gerais Online**. 1st. ed. [s.l.] Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (CODEMGE), 2018. p. 1–21.

MOSESON, A. J.; MOSESON, D. E.; BARSOU, M. W. High volume limestone alkali-activated cement developed by design of experiment. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 3, p. 328–336, mar. 2012.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response Surface Methodology - Process and Product Optimization Using Design Experiments**. 4th. ed. [s.l.] Wiley, 2016.

MYERS, R. J. et al. Generalized Structural Description of Calcium–Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels: The Cross-Linked Substituted Tobermorite Model. **Langmuir**, v. 29, n. 17, p. 5294–5306, 30 abr. 2013.

NBR 6118. **NBR6118: Projeto de estruturas de concreto -**

Procedimento ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, , 2014.

NBR 9778. **NBR9778: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica** ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, , 2009.

NGUYEN, D. H. et al. A modified method for the design of pervious concrete mix. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 271–282, 30 dez. 2014.

NICOLAS, R. S. et al. Alkali-activated slag cements produced with a blended sodium carbonate/sodium silicate activator. **Advances in Cement Research**, p. 1–12, 25 jun. 2015.

NMIRI, A. et al. Replacement of alkali silicate solution with silica fume in metakaolin-based geopolymers. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 26, n. 5, p. 555–564, 3 maio 2019.

NOACK, Y. et al. Secondary-mineral formation during natural weathering of pyroxene; review and thermodynamic approach. **American Journal of Science**, v. 293, n. 2, p. 111–134, 1 fev. 1993.

NOVAIS, R. M. et al. Biomass fly ash geopolymer monoliths for effective methylene blue removal from wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 783–794, 10 jan. 2018.

NOVAIS, R. M. et al. Synthesis of porous biomass fly ash-based geopolymer spheres for efficient removal of methylene blue from wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v. 207, p. 350–362, 10 jan. 2019.

NOVAIS, R. M.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Porous geopolymer spheres as novel pH buffering materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 1114–1122, 1 fev. 2017.

NRIAGU, J. O. Phosphate – clay mineral relations in soils and sediments. **Canadian Journal of Earth Sciences**, v. 13, n. 6, p. 717–736, jun. 1976.

OBONYO, E. A. et al. A sustainable approach for the geopolymerization of natural iron-rich aluminosilicate materials. **Sustainability (Switzerland)**, v. 6, n. 9, p. 5535–5553, 2014.

OECD. **Countries that import Cement (2017)**. Disponível em: <https://atlas.media.mit.edu/en/visualize/tree_map/hs92/import/show/all/2523/2017/> . Acesso em: 24 abr. 2019.

OLIVIER, J. G. J.; SCHURE, K. M.; PETERS, J. A. H. W. **Trends in global CO2 and total greenhouse gas emissions: 2017 Report**. [s.l.: s.n.]. Disponível em:

<www.pbl.nl/en>. Acesso em: 23 abr. 2019.

PACHECO-TORGAL, F. et al. **Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2015.

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J. P.; JALALI, S. Investigations of tungsten mine waste geopolymeric binder: Strength and microstructure. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 11, p. 2212–2219, nov. 2008.

PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S.; CASTRO GOMES, J. P. Utilization of mining wastes to produce geopolymer binders. In: **Geopolymers**. [s.l.] Elsevier, 2009. p. 267–293.

PACHECO-TORGAL, F.; LABRINCHA, J. A. The future of construction materials research and the seventh UN Millennium Development Goal: A few insights. **Construction and Building Materials**, v. 40, p. 729–737, mar. 2013.

PALOMO, A. et al. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. **Materiales de Construcción**, v. 64, n. 315, p. 22, 30 set. 2014.

PALOMO, Á. et al. Alkaline Activation of Fly Ashes: NMR Study of the Reaction Products. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 6, p. 1141–1145, 1 jun. 2004.

PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; CRIADO, M. Activación alcalina de cenizas volantes. Estudio comparativo entre activadores sódicos y potásicos. **Materiales de Construcción**, v. 56, n. 281, 2006.

PHILIPPE, A. et al. Characterization of the Natural Colloidal TiO₂ Background in Soil. **Separations**, v. 5, n. 4, p. 50, 20 out. 2018.

PONTIKES, Y. et al. Slags with a high Al and Fe content as precursors for inorganic polymers. **Applied Clay Science**, v. 73, p. 93–102, mar. 2013.

PROVIS, J. L. **Activating solution chemistry for geopolymers** Elsevier, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1533/9781845696382.1.50>>

PROVIS, J. L. et al. Historical Aspects and Overview. In: **Alkali Activated Materials**. [s.l.: s.n.]. p. 11–57.

PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 40–48, dez. 2018.

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Binder Chemistry – Blended Systems and Intermediate Ca Content. In: **Alkali Activated Materials**. [s.l.] Springer Netherlands, 2014. p. 125–144.

PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 12, p. 3075–3085, jun. 2005.

PROVIS, J. L.; PALOMO, A.; SHI, C. Advances in understanding alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 110–125, dez. 2015.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 9, p. 2318–2329, maio 2007.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Geopolymers: structure, processing, properties and industrial applications**. [s.l.] Woodhead, 2009.

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

PUERTAS, F.; PALACIOS, M.; PROVIS, J. L. Admixtures. In: PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (Eds.). **Alkali Activated Materials State-of-the-Art Report , RILEM TC 224-AAM**. [s.l: s.n.]. p. 145–156.

PURDON, A. O. The action of alkalis on blast-furnace slag. **Journal of the Society of Chemical Industry**, v. 59, n. 9, p. 191–202, 1940.

RABA, A. M.; BARBA-ORTEGA, J.; JOYA, M. R. The effect of the preparation method of Nb₂O₅ oxide influences the performance of the photocatalytic activity. **Applied Physics A**, v. 119, n. 3, p. 923–928, 20 jun. 2015.

RAJAMMA, R. et al. Biomass fly ash effect on fresh and hardened state properties of cement based materials. **Composites Part B: Engineering**, v. 77, p. 1–9, 1 ago. 2015.

RASHAD, A. M. An exploratory study on sodium sulfate activated slag modified with Portland cement. **Materials and Structures**, v. 48, n. 12, p. 4085–4095, 18 dez. 2015.

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

RIOS, S. et al. Colombian Soil Stabilized with Geopolymers for Low Cost Roads.

Procedia Engineering, v. 143, p. 1392–1400, 1 jan. 2016.

RODRÍGUEZ, C. et al. The incorporation of construction and demolition wastes as recycled mixed aggregates in non-structural concrete precast pieces. **Journal of Cleaner Production**, v. 127, p. 152–161, 20 jul. 2016.

ROY, D. M.; LANGTON, C. A. **Studies of ancient concrete as analogs of cementitious sealing materials for a repository in tuff**. Los Alamos, NM (United States): Office of Scientific and Technical Information (OSTI), 1 mar. 1989. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2172/60684>>.

SANTOS, R. L. C.; SOBRAL, L. G. S.; ARAÚJO, R. V. V. **PRODUÇÃO DE FOSFATO NO BRASIL: COMPLEXO DE MINERAÇÃO DE TAPIRA / FOSFERTIL**. XIX ENTMME. **Anais...Pernambuco: 2002** Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/images/congressos/2002/CAC00500002.pdf>>. Acesso em: 24 abr. 2019

SARAPÃÃ, O. et al. High-Tech Metals in Finland. In: **Mineral Deposits of Finland**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 613–632.

SATHONSAOWAPHAK, A.; CHINDAPRASIRT, P.; PIMRAKSA, K. Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 1, p. 44–50, 30 ago. 2009.

SAYIN, M. Anatase and Rutile Determination in Kaolinite Deposits. **Clays and Clay Minerals**, v. 23, n. 6, p. 437–443, 1975.

SCHULTZ, D. M.; YOON, T. P. Solar Synthesis: Prospects in Visible Light Photocatalysis. **Science**, v. 343, n. 6174, p. 1239176–1239176, 28 fev. 2014.

SHI, C.; DAY, R. L. A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 6, p. 1333–1346, ago. 1995.

SHI, C.; KRIVENKO, P. V.; ROY, D. **Alkali-Activated Cements and Concretes**. Abingdon, UK: Taylor & Francis, 2006.

SIDDIQUE, R. Utilization of silica fume in concrete: Review of hardened properties. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, n. 11, p. 923–932, 1 set. 2011.

SILVA, I.; CASTRO-GOMES, J.; ALBUQUERQUE, A. Mineral Waste Geopolymeric Artificial Aggregates as Alternative Materials for Wastewater-Treatment Processes: Study of Structural Stability and pH Variation in Water. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 24, n. 6, p. 623–628, jun. 2012.

SILVA, I. M. P. et al. Different dye degradation mechanisms for ZnO and ZnO

doped with N (ZnO:N). **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 417, p. 89–100, jun. 2016.

SIMONSON, J. M.; MESMER, R. E.; ROGERS, P. S. Z. The enthalpy of dilution and apparent molar heat capacity of NaOH(aq) to 523 K and 40 MPa. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 21, n. 6, p. 561–584, jun. 1989.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1 jan. 1982.

ŠKVARLA, J. et al. The potential use of fly ash with a high content of unburned carbon in geopolymers. **Acta Geodyn. Geomater**, v. 8, n. 2, p. 123–132, 2011.

SMAOUI, N. et al. Effects of alkali addition on the mechanical properties and durability of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 2, p. 203–212, fev. 2005.

SOLIMAN, N. A.; TAGNIT-HAMOU, A. Partial substitution of silica fume with fine glass powder in UHPC: Filling the micro gap. **Construction and Building Materials**, v. 139, p. 374–383, 15 maio 2017.

SOUNTHARARAJAN, V. M.; SIVAKUMAR, A. The Effect of Accelerators and Mix Constituents on the High Early Strength Concrete Properties. **ISRN Civil Engineering**, v. 2012, p. 1–7, 15 jul. 2012.

SPERINCK, S. et al. Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin—a molecular dynamics study. **J. Mater. Chem.**, v. 21, n. 7, p. 2118–2125, 1 fev. 2011.

TARELHO, L. A. C. et al. Characteristics of distinct ash flows in a biomass thermal power plant with bubbling fluidised bed combustor. **Energy**, v. 90, p. 387–402, 1 out. 2015.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. [s.l.] Thomas Telford Publishing, 1997.

TAYLOR, M.; TAM, C.; GIELEN, D. **Energy Efficiency and CO2 Emissions from the Global Cement Industry**. IEA-WBCSD Workshop. **Anais...Paris: 2006** Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/237232402_Energy_Efficiency_and_CO2_Emissions_from_the_Global_Cement_Industry>

TAZAKI, K.; FYFE, W. S.; DISSANAYAKE, C. B. Weathering of apatite under extreme conditions of leaching. **Chemical Geology**, v. 60, n. 1–4, p. 151–162, 10 mar. 1987.

TECNOSIL. **Sílica Ativa** - **Tecnosil**. Disponível em:

<<https://www.tecnosilbr.com.br/silica-ativa/>>. Acesso em: 20 set. 2019.

TEIXEIRA, E. R.; CAMÕES, A.; BRANCO, F. G. Valorisation of wood fly ash on concrete. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 145, p. 292–310, 1 jun. 2019.

THE ESSENTIAL CHEMICAL INDUSTRY. **Sodium carbonate**. Disponível em: <<http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/sodium-carbonate.html>>.

Acesso em: 24 abr. 2019.

THOMAS, M. The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: A review. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1224–1231, dez. 2011.

UNITED NATIONS. **National Accounts - Analysis of Main Aggregates (AMA)**. Disponível em: <<https://unstats.un.org/unsd/snaama/Index>>. Acesso em: 24 abr. 2019.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY - USGS. **CEMENT**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/mcs-2018-cemen.pdf>>. Acesso em: 24 abr. 2019.

URIBE LÓPEZ, M. C. et al. Synthesis and Characterization of ZnO-ZrO₂ Nanocomposites for Photocatalytic Degradation and Mineralization of Phenol. **Journal of Nanomaterials**, v. 2019, p. 1–12, 10 jan. 2019.

USGS. **SODIUM SULFATE - Statistical Compendium**. Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/sodium_sulfate/stat/>. Acesso em: 24 abr. 2019.

UYGUNER-DEMIREL, C. S.; BIRBEN, N. C.; 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 and Biomass Valorization**, v. 1, n. 1, p. 145–155, 16 mar. 2010.

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

WANG, S.-D.; SCRIVENER, K. L. Hydration products of alkali activated slag cement. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 3, p. 561–571, abr. 1995.

WANG, W. et al. Enhanced Adsorptive Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Alkali-Activated Palygorskite. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 226, n. 3, p. 83, 27 mar. 2015.

WBCSD. **World Business Council for Sustainable Development - Cement Sustainability Initiative**. Disponível em: <<http://www.wbcscement.org/GNR-2016/index.html>>. Acesso em: 24 abr. 2019.

WELDES, H. H.; LANGE, K. R. PROPERTIES OF SOLUBLE SILICATES. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 61, n. 4, p. 29–44, abr. 1969.

WETCHAKUN, K.; WETCHAKUN, N.; SAKULSERMSUK, S. An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 19–49, 25 mar. 2019.

WHITE, C. E. et al. Molecular Mechanisms Responsible for the Structural Changes Occurring During Geopolymerization: Multiscale Simulation. **AIChE Journal**, v. 55, n. 8, p. 2000–2012, 2012.

WILLIAMS, P. J. et al. Microanalysis of alkali-activated fly ash–CH pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 6, p. 963–972, jun. 2002.

WILSON, M. J. Weathering of the primary rock-forming minerals: processes, products and rates. **Clay Minerals**, v. 39, n. 3, p. 233–266, 9 set. 2004.

WRIGHTON, M. S. et al. Strontium titanate photoelectrodes. Efficient photoassisted electrolysis of water at zero applied potential. **Journal of the American Chemical Society**, v. 98, n. 10, p. 2774–2779, maio 1976.

XIE, N.; AKIN, M.; SHI, X. Permeable concrete pavements: A review of environmental benefits and durability. **Journal of Cleaner Production**, v. 210, p. 1605–1621, 10 fev. 2019.

XU, H. et al. Characterization of Aged Slag Concretes. **ACI Materials Journal**, v. 105, n. 2, p. 131–139, 1 mar. 2008.

XU, H. et al. Recent advances in TiO₂-based photocatalysis. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 32, p. 12642, 16 jun. 2014.

XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. **International Journal of Mineral Processing**, v. 59, n. 3, p. 247–266, 1 jun. 2000.

YASERI, S. et al. The role of synthesis parameters on the workability, setting and strength properties of binary binder based geopolymer paste. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 534–545, 30 dez. 2017.

YIP, C. K.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation.

Cement and Concrete Research, v. 35, n. 9, p. 1688–1697, set. 2005.

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.

YOU, S. et al. Techno-economic analysis of geopolymers production from the coal fly ash with high iron oxide and calcium oxide contents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 361, n. August 2018, p. 237–244, jan. 2019.

ZAHARAKI, D.; GALETAKIS, M.; KOMNITSAS, K. Valorization of construction and demolition (C&D) and industrial wastes through alkali activation. **Construction and Building Materials**, v. 121, p. 686–693, set. 2016.

ZAJAÇ, G. et al. Chemical Characteristics of Biomass Ashes. **Energies**, v. 11, n. 11, p. 2885, 24 out. 2018.

ZANOLETTI, A. et al. A New Porous Hybrid Material Derived From Silica Fume and Alginate for Sustainable Pollutants Reduction. **Frontiers in Chemistry**, v. 6, p. 60, 19 mar. 2018.

ZHANG, G.; HE, J.; GAMBRELL, R. Synthesis, Characterization, and Mechanical Properties of Red Mud-Based Geopolymers. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**, v. 2167, n. January 2016, p. 1–9, 2010.

ZHANG, J. et al. Durability of alkali-activated materials in aggressive environments: A review on recent studies. **Construction and Building Materials**, v. 152, p. 598–613, out. 2017.

ZHANG, M. et al. Experimental feasibility study of geopolymers as the next-generation soil stabilizer. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 1468–1478, 1 out. 2013a.

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, mar. 2012.

ZHANG, Y. J. et al. A facile and low-cost synthesis of granulated blast furnace slag-based cementitious material coupled with Fe₂O₃ catalyst for treatment of dye wastewater. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 138–139, p. 9–16, 17 jul. 2013b.

ZHANG, Y. J. et al. Synthesis of a novel alkali-activated magnesium slag-based nanostructural composite and its photocatalytic performance. **Applied Surface Science**, v. 331, p. 399–406, 15 mar. 2015.

ZHANG, Y. J. et al. Green transforming metallurgical residue into alkali-activated silicomanganese slag-based cementitious material as photocatalyst. **Materials**, v. 11, n. 9, p. 1–10, 2018.

ZHANG, Y.; LIU, L. Fly ash-based geopolymer as a novel photocatalyst for degradation of dye from wastewater. **Particuology**, v. 11, n. 3, p. 353–358, 2013.

ZHAO, H.; DARWIN, D. Quantitative backscattered electron analysis of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 22, n. 4, p. 695–706, jul. 1992.

ZIMBILI, O.; SALIM, W.; NDAMBUKI, M. A Review on the Usage of Ceramic Wastes in Concrete Production. **International Journal of Civil and Environmental Engineering**, v. 8, n. 1, p. 91–95, 2014.

ZUO, R. et al. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using TiO₂ Impregnated Diatomite. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, p. 1–7, 11 jun. 2014.