

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

EDUARDO ANTONIO PINTO DIAS

**CARBONATAÇÃO COMO PRÉ-TRATAMENTO DE ESCÓRIA DE ACIARIA PARA
CAPTURA DE CARBONO E UTILIZAÇÃO COMO AGREGADO EM MATERIAIS
ÁLCALI-ATIVADOS**

BELO HORIZONTE

2024

EDUARDO ANTONIO PINTO DIAS

**CARBONATAÇÃO COMO PRÉ-TRATAMENTO DE ESCÓRIA DE ACIARIA PARA
CAPTURA DE CARBONO E UTILIZAÇÃO COMO AGREGADO EM MATERIAIS
ÁLCALI-ATIVADOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Ribeiro Borges

BELO HORIZONTE

2024

Dias, Eduardo Antonio Pinto

D541c Carbonatação como pré-tratamento de escória de aciaria para captura de carbono e utilização como agregado em materiais álcaliativados. / Eduardo Antonio Pinto Dias. -- Belo Horizonte, 2024.
87 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. 2024.
Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Ribeiro Borges.

Bibliografia

1. Agregados – Materiais de construção. 2. Carbonatação. 3.
Escória de aciaria. I. Borges, Paulo Henrique Ribeiro. II. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. III. Título

CDD 691.9

EDUARDO ANTONIO PINTO DIAS

**CARBONATAÇÃO COMO PRÉ-TRATAMENTO DE ESCÓRIA DE ACIARIA PARA
CAPTURA DE CARBONO E UTILIZAÇÃO COMO AGREGADO EM MATERIAIS
ÁLCALI-ATIVADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do CEFET-MG como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Prof. Dr. Paulo Henrique Ribeiro Borges
Orientador
Departamento de Engenharia Civil, CEFET-MG

Prof.^a Dr.^a Flávia Spitale Jacques Poggiali
Departamento de Engenharia Civil, CEFET-MG

Prof.^a Dr.^a Elaine Carballo Siqueira Corrêa
Departamento de Engenharia de Materiais, CEFET-MG

Prof. Dr. João Paulo Castro Gomes+
Universidade da Beira Interior, UBI

Belo Horizonte, 01 de março de 2024

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero expressar minha profunda gratidão à Deus por guiar meus passos e fornecer a força necessária para concluir essa jornada, enfrentando os desafios encontrados.

Meu sincero agradecimento aos meus pais, Carlos e Andréa pelo amor incondicional e ao meu irmão, Vitor, pelo o apoio constante.

Ao meu orientador Prof. Paulo Borges, meu especial reconhecimento pelo valioso conhecimento compartilhado, orientação e auxílio diante dos momentos cruciais e adversidades enfrentadas durante a realização deste trabalho.

Ao José Claudio, por todos os momentos de cuidado, carinho, apoio, companheirismo e auxílio no durante essa jornada.

Aos meus amigos da Engenharia de Materiais, Thaís Filomena, Rayane Fernandes, Ana Clara, Frederico Meirelles, por todos os momentos de descontração, fofocas e alegrias compartilhados.

Aos amigos do 4º andar do PPGEC, Vitor Nunes, Camila Lacerda, Juliana Sofia, Rafaela de Kássia, Helena Branção, Patrícia Balbio e Henrique Comba, agradeço pelos momentos de café com fofocas, brincadeiras e alegrias compartilhados.

Aos técnicos de laboratório Ivan Batista e André Barroso do Departamento de Engenharia Civil, Prof. Augusto Bezerra, Márcio Pimenta e Richard do Departamento de Engenharia de Transportes e Prof.^a Elaine Carballo, Prof.^a Aline Magalhães do Departamento de Engenharia de Materiais, expresso minha gratidão pela valiosa ajuda durante a realização do trabalho experimental.

Ao Prof. Holmer Savastano e Adriano Azevedo pela disponibilidade e auxílio na realização dos experimentos de carbonatação.

Ao CEFET-MG, expresso meu agradecimento pela oportunidade de aprendizado e pela estrutura que viabilizou a condução desta pesquisa. À Capes, meu reconhecimento pelo suporte financeiro fornecido.

Obrigado a todos pelo papel fundamental desempenhado nessa jornada!

RESUMO

A carbonatação de resíduos sólidos ricos em cálcio e magnésio é um método transformador para controlar as emissões de CO₂ e eliminar resíduos e subprodutos, como a escória de aciaria (EA). Essa tecnologia é considerada um método viável para limitar a instabilidade volumétrica, causada pela hidratação de CaO e MgO livre, e agregar valor econômico e ambiental aos agregados de EA. Motivados pela demanda de ligantes alternativos ao cimento Portland (CP), os materiais álcali-ativados (MAA) ganharam destaque devido ao potencial de causar menor impacto ambiental, utilização de resíduos, como EA, e melhores propriedades em comparação ao CP. Em MAA, o uso da EA começou a ser estudado, mostrando uma rota promissora de reutilização. No entanto, a literatura sobre o assunto ainda é escassa e inconclusiva, com resultados contraditórios. Assim, esse estudo avaliou o efeito das condições de pré-tratamento por carbonatação da EA (temperatura, teor de umidade e pressão de CO₂), e posterior desempenho da EA carbonatada (C-EA) como agregado em MAA. Foram avaliadas as propriedades mecânicas, físicas e microestruturais de argamassas álcali-ativadas contendo 100% de agregados C-EA em diferentes condições. Os resultados indicaram que o processo de carbonatação dos agregados de EA é principalmente influenciado pelo teor de umidade, seguido pela pressão de CO₂. De maneira geral, os agregados C-EA apresentam, após o pré-tratamento, uma superfície mais rugosa caracterizada por uma maior área específica, o que melhora a aderência entre a matriz e o agregado, resultando em melhoria nas propriedades mecânicas das argamassas álcali-ativadas.

Palavras-chave: Materiais álcali-ativados; escoria de aciaria; carbonatação; captura e utilização de CO₂

ABSTRACT

Carbonation of Ca/Mg-rich solid waste is a transformative method to manage CO₂ emissions and eliminate waste and by-products, such as steel slag (SS). This technology is considered a feasible approach to limit volumetric instability, due to the hydration of free CaO and MgO, and bring economic and environmental value to SS aggregates. Alkali-activated materials (AAM) are a potential alternative to Portland cement (PC) due to their low environmental impact potential, utilization of waste materials, and superior properties compared to PC. The employment of SS in AAM has been recently explored, as a promising route for reuse. However, the literature on the subject is still scarce and inconclusive, with conflicting results. Therefore, this study evaluated the effect pre-treatment carbonation conditions (temperature, moisture content, and CO₂ pressure) of SS, and the subsequent performance of carbonated SS (C-SS) as aggregates in AAM. The mechanical, physical and microstructural properties of alkali-activated mortars containing 100% C-SS aggregates from different conditions were assessed. The results indicated that the carbonation process of SS aggregates is mainly influenced by its moist content, followed by CO₂ pressure. In general, C-SS aggregates present a rougher surface after the pre-treatment, characterized by a higher specific surface area that improves the bonding between the matrix and aggregate, with a consequent improvement in the mechanical properties of alkali-activated mortars.

Key-words: alkali-activated materials; steel slag; carbonation; CO₂ capture and utilization

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Tendências globais de emissão de CO ₂ e CH ₄ (adaptado de Liu <i>et al.</i> (2022)).	13
Figura 2.1 - Desenvolvimento dos MAA (adaptado de Zhang <i>et al.</i> (2020)).	18
Figura 2.2 - Classificação dos MAA e comparações em relação a composição química (adaptado de Gökçe, Tuyan e Nehdi (2021)).	20
Figura 2.3 - Processo de ativação alcalina de um precursor sólido de aluminossilicato (adaptado de Provis e Bernal (2014)).	21
Figura 2.4 - Diagrama esquemático do mecanismo de hidratação dos MAA (Sing e Middendorf (2020)).	23
Figura 2.5 - Representação esquemática da produção dos três tipos de escória (adaptado de Li, Ling e Pan (2022)).	24
Figura 2.6 - Classificação das rotas de carbonatação (adaptado de Liu <i>et al.</i> (2021a)).	33
Figura 2.7 - Diagrama esquemático da reação de carbonatação (Song <i>et al.</i> (2021)).	34
Figura 2.8 - Absorção de CO ₂ e grau de carbonatação em função de diferentes faixas granulométricas (Poletini, Pomi e Stramazzo (2016b)).	35
Figura 2.9 - Absorção de CO ₂ e grau de carbonatação em função de L/S na carbonatação via rota úmida (Huijgen, Witkamp e Comans, (2005)).	37
Figura 2.10 - Absorção de CO ₂ em função de L/S para carbonatação à seco (Bacocchi <i>et al.</i> , (2009, 2010)).	37
Figura 2.11 - Absorção de CO ₂ em função da concentração de CO ₂ (adaptado de Nielsen <i>et al.</i> (2020)).	38
Figura 2.12 - Absorção de CO ₂ em função da pressão parcial de CO ₂ (Poletini, Pomi e Stramazzo (2016b)).	39
Figura 2.13 - Efeito da temperatura no grau de carbonatação (Tao <i>et al.</i> (2021)).	41
Figura 2.14 - Absorção de CO ₂ e grau de carbonatação em função do tempo ((Huijgen, Witkamp e Comans (2005)).	42
Figura 2.15 - Grau de conversão em função do tempo de carbonatação (adaptado de Fang <i>et al.</i> (2022)).	42
Figura 2.16 - Sequestro de CO ₂ em função do tempo de carbonatação para via úmida (Ma <i>et al.</i> (2021))	43
Figura 2.17 - Sequestro de CO ₂ nas (a) primeiras 24 horas e (b) até os 28 dias de carbonatação para via seca (Ma <i>et al.</i> (2021)).	44
Figura 2.18 - Tecnologia Carbstone Innovation (ORBIX (2023)).	45
Figura 2.19 - CO ₂ ntainer (Carbon8 (2023)).	46

Figura 3.1 - Fluxograma das etapas propostas do trabalho.	47
Figura 3.2 - Sistema de carbonatação em autoclave.	49
Figura 4.1 - Curva granulométrica da EAF como ligante.	55
Figura 4.2 – Difração de raios X da EAF.	55
Figura 4.3 - Difração de raios X da EA.	56
Figura 4.4 - Distribuição granulométrica da EA e faixas de referência de agregados para concreto segundo a ABNT NBR 7211.	56
Figura 4.5 - Curvas de TG/DTG dos agregados (a) 25°C e L/S 0,15, (b) 25°C e L/S 0,30, (c) 75°C e L/S 0,15 e (d) 75°C e L/S 0,30.	58
Figura 4.6 - Absorção de CO ₂ dos agregados à (a) 25 °C e (b) 75 °C.	59
Figura 4.7 - Difratoogramas dos C-EA: (a) 25°C L/S 0,15; (b) 75°C L/S 0,15; (c) 25°C L/S 0,30 e (d) 75°C L/S 0,30.	60
Figura 4.8 - Espectros de FTIR dos C-EA à (a) 1bar (b) 3 bar e (c) 5 bar.	62
Figura 4.9 - Fotomicrografias dos agregados (a) N-EA e (b) T75H15P5.	64
Figura 4.10 - Índice de consistência das argamassas álcali-ativadas.	65
Figura 4.11 – Cinética de hidratação das argamassas álcali-ativadas: (a) fluxo de calor e (b) calor acumulado.	67
Figura 4.12 - Resistência à compressão argamassas álcali-ativadas: (a) 25°C L/S 0,15; (b) 75°C L/S 0,15; (c) 25°C L/S 0,30 e (d) 75°C L/S 0,30.	69
Figura 4.13 - Massa específica aparente, Porosidade e Absorção de água das argamassas álcali-ativadas.	70
Figura 4.14 - Fotomicrografias das argamassas (a) N-EA, (b) T25H30P5 e (c) T75H15P5.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Faixa de composição química das escórias de aciaria (% peso).	25
Tabela 2.2 - Utilização e propriedades da EA.	26
Tabela 2.3 - Escória de aciaria como agregados em MAA.	28
Tabela 2.4 - Reações químicas e respectivos dados termodinâmicos.	34
Tabela 2.5 - Área superficial específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) da EA antes e após a carbonatação.	36
Tabela 2.6 - Cálcio livre (% massa) em função da umidade em EA carbonatadas.	37
Tabela 2.7 - Cálcio livre (% massa) em função da temperatura em EA carbonatadas.	40
Tabela 3.1 - Parâmetros da carbonatação.	49
Tabela 4.1 - Propriedades físicas das matérias-primas.	54
Tabela 4.2 - Composição química dos materiais.	54
Tabela 4.3 - Distribuição de tamanho de partícula da EAF.	54
Tabela 4.4 - Propriedades físicas: massa específica, absorção de água e área superficial específica.	64
Tabela 4.5 - Resultados do ANOVA.	72
Tabela 4.6 - Resultados do teste de Tukey para os parâmetros de carbonatação.	73
Tabela 4.7 - Resultados do teste de Tukey para as propriedades das argamassas.	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

(MgCa(CO₃)₂ – Dolomita

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

Al – Alumínio

Al₂O₃ – Alumina / Óxido de alumínio

AODS – *Argon oxygen decarburization stainless steel slag*

BOFS – *Basic oxygen furnace slag*

C₂S – Silicato dicálcico

C₃S – Silicato tricálcico

C₄AF – Aluminato de ferro tetracálcico

Ca – Cálcio

Ca(OH)₂ – Portlandita / hidróxido de cálcio

CaCO₃ – Calcita ou Aragonita / Carbonato de cálcio

CaO – Cal / óxido de cálcio

C-A-S-H – Aluminossilicato de cálcio hidratado

CCUS - *Carbon capture, utilization and storage*

C-EA – Escória de aciaria carbonatada

CO₂ – Dióxido de carbono

CP – Cimento Portland

Cr – Crômio

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado

Cu – Cobre

DRX – Difração de raios X

DTG – Termogravimetria diferencial

EA – Escória de aciaria

EAF – Escória de alto forno

EAFS – *Electric arc furnace slag*

FA – *Fly ashes*

f-CaO – Óxido de cálcio livre

Fe – Ferro

FeO – Óxido de ferro

f-MgO – Óxido de magnésio livre

FRX – Fluorescência de raios X

FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

GEE – Gases de efeito estufa

h - Hora

H₂O – Água

K – Potássio

K₂SiO₃ – Silicato de potássio

KOBMS – *Klockner Oxygen Blown Maxhutte slag*

KOH – Hidróxido de potássio

L/S – Razão líquido-sólido

LD – *Linz e Donawitz*

LFS – *Ladle furnace slag*

MAA – Materiais álcali-ativados

MEV – Microscopia eletrônica de varredura
Mg – Magnésio
Mg(OH)₂ – Brucita / hidróxido de magnésio
MgCO₃ – Carbonato de magnésio
MgCO₃ – Magnesita / carbonatado de magnésio
MgO – Óxido de magnésio
min – Minutos
MnO – Óxido de manganês
Na – Sódio
Na₂SiO₃ – Silicato de sódio
NaOH – Hidróxido de sódio
N-A-S-(H) – Aluminossilicato alcalino
N-EA – Escória de aciaria natural (como recebida)
Ni – Níquel
P – Fósforo
P₂O₅ – Óxido de fósforo
PS – *Phosphorus slag*
S – Enxofre
s – Segundos
Si – Silício
SiO₂ – Sílica / óxido de silício
TG – Termogravimetria
Zn – Zinco
µm – Micrometro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	<i>PERGUNTA DE PESQUISA</i>	15
1.2	<i>OBJETIVOS</i>	15
1.3	<i>RESTRICÇÕES E LIMITAÇÕES DA PESQUISA</i>	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	<i>MATERIAIS ÁLCALI-ATIVADOS (MAA)</i>	17
2.1.1	<i>Histórico</i>	18
2.1.2	<i>Classificação e mecanismo de formação dos MAA</i>	19
2.2	<i>ESCÓRIA DE ACIARIA</i>	23
2.2.1	<i>Escória de aciaria como agregado em MAA</i>	28
2.2.2	<i>Carbonatação de escória de aciaria (EA)</i>	32
2.2.3	<i>Parâmetros de influência na carbonatação</i>	34
2.2.3.1	<i>Tamanho de partícula</i>	35
2.2.3.2	<i>Umidade total</i>	36
2.2.3.3	<i>Concentração e Pressão de CO₂</i>	38
2.2.3.4	<i>Temperatura</i>	40
2.2.3.5	<i>Tempo</i>	41
2.2.4	<i>Carbonatação industrial de EA</i>	44
3	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1	<i>CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS</i>	48
3.2	<i>CARBONATAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA EA</i>	48
3.2.1	<i>Processo de carbonatação acelerada</i>	48
3.2.2	<i>Métodos de análise da carbonatação da EA</i>	50
3.3	<i>ARGAMASSAS ÁLCALI-ATIVADAS</i>	51
3.3.1	<i>Formulações das argamassas</i>	51
3.3.2	<i>Moldagem e cura</i>	51
3.3.3	<i>Consistência e cinética de hidratação das argamassas por calorimetria</i>	52
3.3.4	<i>Ensaio de desempenho</i>	52
3.4	<i>ANÁLISE ESTATÍSTICA</i>	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1	<i>CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS</i>	54
4.2	<i>EFEITOS DOS PARÂMETROS DE CARBONATAÇÃO DA EA</i>	57

4.2.1	<i>Análise termogravimétrica (TG/DTG)</i>	57
4.2.2	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	60
4.2.3	<i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	61
4.2.4	<i>Área de superficial específica, Densidade e Absorção de água</i>	63
4.2.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	64
4.3	UTILIZAÇÃO DE C-EA COMO AGREGADO EM ARGAMASSAS ÁLCALI- ATIVADAS	65
4.3.1	<i>Índice de Consistência</i>	65
4.3.2	<i>Cinética de hidratação</i>	66
4.3.3	<i>Resistência à compressão</i>	68
4.3.4	<i>Absorção de água, porosidade e massa específica aparente</i>	70
4.3.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	71
4.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA	71
5	CONCLUSÕES	74
	REFERÊNCIAS	76

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, a mudança nas condições climáticas tem sido uma das preocupações mais significativas, pois afeta os aspectos econômicos, sociais e ambientais globais. O aumento dos gases de efeito estufa (GEE), como CO₂, CH₄ e N₂O, na atmosfera resulta de diversas atividades humanas, contribuindo para um aumento significativo da temperatura da Terra e, conseqüentemente, ameaçando a vida no planeta (HANIFA *et al.*, 2023). As atividades antrópicas contribuíram para o aquecimento global de 1,0 °C em relação aos níveis pré-industriais, com projeção de aumento de 2,1°C, em 2100. As emissões globais de CO₂, em 2021, realizadas pela combustão de energia e processos industriais, foram de 36,3 gigatoneladas (Gt). Seguindo as emissões dos últimos anos (Figura 1.1), o aumento de 1,5°C na temperatura global, considerado o limite para as mudanças climáticas, será atingido entre 2030 e 2050 se os atuais níveis de emissões de CO₂ assim continuarem (HANIFA *et al.*, 2023; HONG, 2022; INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021).

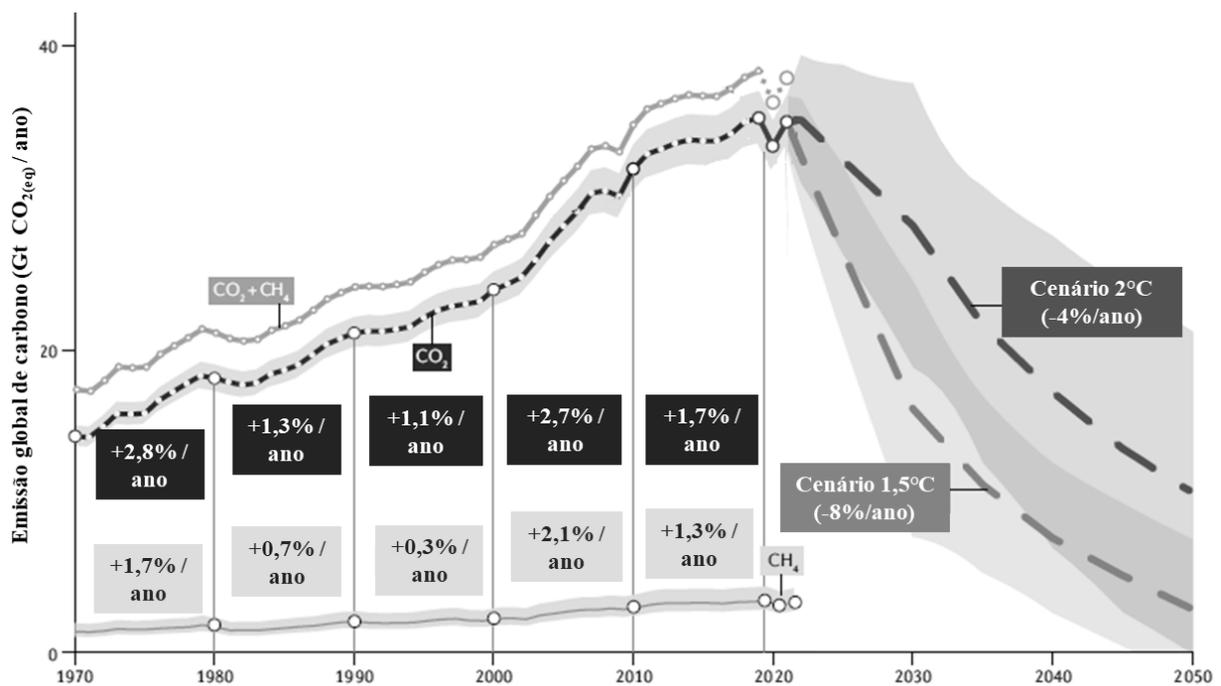


Figura 1.1 - Tendências globais de emissão de CO₂ e CH₄ (adaptado de Liu *et al.* (2022)).

As indústrias do cimento Portland (CP) e siderúrgica desempenham um papel significativo na emissão de CO₂. A primeira emite em média 0,5 a 0,6 toneladas de gás carbônico por tonelada de produção de cimento, o que representa aproximadamente 7% da emissão total de CO₂ no mundo (HANIFA *et al.*, 2023; INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2023a). Por sua vez, a indústria siderúrgica emite, para cada tonelada de aço produzida, 1,91 toneladas de CO₂ na atmosfera, representando entre 7% e 9% das emissões

antropogênicas globais de CO₂ (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2023b; WORLDSTEEL ASSOCIATION, 2023).

Além disso, de forma inevitável, na indústria siderúrgica são geradas escórias de alto forno (EAF) e de aciaria (EA) como subprodutos do processo de fabricação (WORLDSTEEL ASSOCIATION, 2013). Diferentemente das EAF, que são utilizadas em quase sua totalidade como matérias primas nas produções dos cimentos compostos e concretos, a EA, formada principalmente de sílica, óxido de magnésio, óxido de cálcio, alumínio e ferro, ainda tem limitações com relação ao reuso. Na construção civil seu emprego é dificultado principalmente devido à sua instabilidade volumétrica em decorrência da hidratação do CaO e MgO livres (f-CaO e f-MgO, respectivamente) (LI; LING; PAN, 2022; LI; LIU, 2021; YILDIRIM; PREZZI, 2011). Assim sendo, a EA é utilizada principalmente como agregados para bases de rodovias e seu excesso é armazenado em campo aberto, representando um problema ambiental para as usinas siderúrgicas (FISHER; BARRON, 2019; GUO; BAO; WANG, 2018; SELVAM *et al.*, 2022).

Diversos tratamentos para EA foram sugeridos para limitar a quantidade e os efeitos do f-CaO e do f-MgO e para melhorar as propriedades mecânicas, como intemperismo (ADEGOLOYE *et al.*, 2016), desgaste e quelação (DING *et al.*, 2017), têmpera (REDDY; PRADHAN; CHANDRA, 2006) e carbonatação (BACIOCCHI *et al.*, 2015; CHEN; LI; LIU, 2021; FANG *et al.*, 2022; MA *et al.*, 2021; POLETTINI; POMI; STRAMAZZO, 2016a). O processo de carbonatação é atualmente uma rota promissora, pois pode reutilizar o CO₂ emitido ao mesmo tempo que valoriza resíduos e subprodutos (LIU *et al.*, 2021d). Essa tecnologia, frequentemente referida como mineralização de CO₂, é uma estratégia reconhecida para captura, utilização e armazenamento de carbono (*carbon capture, utilization and storage - CCUS*) e é considerada um método viável para o armazenamento permanente de CO₂ (LEE *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2023). Portanto, a EA carbonatada (C-EA) pode ser empregada como matéria-prima (agregados), proporcionando benefícios econômicos e ambientais na perspectiva da economia circular (CHEN *et al.*, 2021b).

Motivados pela a demanda de ligantes alternativos ao CP, os materiais álcali-ativados (MAA) ganharam destaque devido ao potencial de causar menor impacto ambiental (SAMARAKOON *et al.*, 2019; SHI; QU; PROVIS, 2019), bem como garantir ótimas propriedades reológicas, mecânicas, de trabalhabilidade e durabilidade térmica e química quando comparados aos tradicionais à base de CP (KANAGARAJ *et al.*, 2023; LIU *et al.*, 2023b; PRADHAN *et al.*, 2022; UNIS AHMED *et al.*, 2022).

Os MAA são confeccionados a partir da reação entre um ou mais precursores no estado sólido, ricos em sílica e alumina, e uma solução álcali-ativadora, formando um gel aluminossilicato (MATSIMBE *et al.*, 2022; PROVIS, 2018). Dependendo das formulações desenvolvidas, os MAA reduzem consideravelmente a emissão de gases poluentes na atmosfera, variando de 9% a 97%, o qual depende da escolha dos precursores e demais características de produção dos MAA (PROVIS; BERNAL, 2014). Além de oferecerem potencial para minimizar o impacto ambiental associado ao uso do CP, os MAA também podem reduzir problemas de gerenciamento de resíduos sólidos de aluminossilicatos gerados por diversas indústrias, como EAF, EA e cinzas volantes (*fly ashes* – FA), utilizando-os como precursores (NODEHI; TAGHVAAEE, 2022).

Do ponto de vista dos MAA, o uso da EAF tem sido amplamente estudado (AZIZ *et al.*, 2022). No entanto, a EA começou a ser estudada como potencial precursor e agregado para MAA nos últimos anos. Os resultados mostram uma rota de reutilização promissora; entretanto, a literatura sobre o assunto ainda é escassa e inconclusiva, pois os resultados encontrados são contraditórios, principalmente devido a uma redução nas propriedades mecânicas, aumento na absorção de água, volume de vazios permeáveis (PALANKAR; RAVI SHANKAR; MITHUN, 2015) e redução na vida útil à fadiga (PALANKAR; RAVI SHANKAR; MITHUN, 2017). Contudo, esses estudos não comparam o desempenho da EA não carbonatada (N-EA) e da C-EA.

Além disso, a literatura não explora e documenta o efeito de diferentes condições de carbonatação no tratamento da EA como agregados em MAA. Nesse contexto, o presente estudo buscou explorar essa lacuna, avaliando a carbonatação de EA, como pré-tratamento, e o desempenho da C-EA como agregados em MAA.

1.1 PERGUNTA DE PESQUISA

Diante do que foi exposto na introdução, a pergunta de pesquisa proposta para este trabalho é: o processo de carbonatação, como pré-tratamento de escória de aciaria não tratada (N-EA), consegue melhorar as propriedades físicas, mecânicas e de durabilidade das argamassas álcali-ativadas, permitindo sua utilização como agregados em MAA?

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o processo de carbonatação de escória de aciaria como pré-tratamento, para posterior utilização como agregado em materiais álcali-

ativados formulados com resíduos siderúrgicos. Para cumprir o objetivo geral, são estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar o efeito dos parâmetros de carbonatação, (i) temperatura, (ii) umidade em termos de razão líquido/sólido (L/S) e (iii) pressão de CO₂, no processo de carbonatação da EA, avaliando como esses parâmetros afetam as propriedades físicas, químicas e mineralógicas da EA carbonatada;
- Quantificar a carbonatação da EA, por diversas técnicas, como Termogravimetria (TG), Difração de raios X (DRX) e Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- Analisar a influência da carbonatação da EA utilizada como agregado na microestrutura e propriedades físicas e mecânicas de uma única matriz de referência de MAA, em que o precursor e agregado foram EAF e EA, respectivamente;
- Determinar uma formulação de MAA que apresente os melhores resultados de propriedade mecânica, física e relacionadas à durabilidade e absorção de CO₂ dos agregados;

1.3 RESTRIÇÕES E LIMITAÇÕES DA PESQUISA

A EAF e EA, utilizadas nesta pesquisa como precursor e agregado, respectivamente, foram produzidas por uma indústria siderúrgica da região de Minas Gerais (Brasil) e sua composição pode variar se comparadas a de outras regiões. Desse modo, esta variação pode influenciar o processo de carbonatação, reação de ativação alcalina e, portanto, resistência à compressão em idades finais das argamassas de MAA.

A solução ativadora utilizada para a matriz de referência possui uma composição fixa, determinada em trabalhos anteriores (CAMARGOS *et al.*, 2023). Cabe ressaltar que o uso de diferentes ativadores e também o mesmo ativador em diferentes proporções pode influenciar a reação de ativação alcalina e as propriedades finais.

Os valores de absorção de CO₂ foram alcançados de acordo com os parâmetros utilizados, bem como de acordo com o equipamento e composição fixa da EA. Ressalta-se que a variação dessas condições pode influenciar nas propriedades e comportamentos encontrados.

Não foram realizadas comparações com argamassas com outros materiais precursores e CP.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 MATERIAIS ÁLCALI-ATIVADOS (MAA)

Materiais álcali-ativados (MAA) são uma classe de ligantes cimentícios, alternativos ao cimento Portland (CP), derivados da ativação alcalina de precursores à base de aluminossilicatos, ou seja, materiais ricos em alumina (Al_2O_3) e sílica reativas (SiO_2) (PROVIS; BERNAL, 2014). Esses precursores podem ser subprodutos industriais ou produtos naturais, sendo os mais utilizados para produção dos MAA, as cinzas volantes (*fly ashes* – FA), escórias metalúrgicas, como de alto-forno (EAF) e de aciaria (EA), e também minerais de argila calcinados, como a metacaulinita. Os ativadores, como por exemplo o hidróxido de sódio ou potássio (NaOH e KOH, respectivamente) e o silicato de sódio ou potássio (Na_2SiO_3 e K_2SiO_3 , respectivamente), são responsáveis pela dissolução dos átomos dos precursores, permitindo que reajam e formem novas estruturas endurecidas (ADESANYA *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2023b; PROVIS; BERNAL, 2014).

O processo de pega, endurecimento e ganho de resistência mecânica para o CP tradicional é induzido simplesmente pela mistura com água, ou seja, ocorre pela a formação de produtos hidratados. Diferentemente, os MAA requerem a adição de um componente alcalino normalmente na forma aquosa (PROVIS, 2018; PROVIS; BERNAL, 2014).

Tecnicamente, quando comparados ao CP, os MAA têm mostrado propriedades físicas equivalentes ou superiores, incluindo resistência à compressão, tempo de pega e endurecimento, redução da retração, melhores propriedades térmicas, resistência ao gelo-degelo, baixa reatividade álcali-sílica e maior durabilidade (ELAHI *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2023a; NODEHI; TAGHVAEE, 2022; PROVIS; BERNAL, 2014; SAEED *et al.*, 2022; TANG *et al.*, 2019; UNIS AHMED *et al.*, 2022).

Do ponto de vista fabril, destaca-se que a geração dos MAA pode ocorrer a partir de diversos precursores de aluminossilicatos, dependendo da disponibilidade, reatividade, custo, o que os tornam versáteis e adaptáveis localmente, tornando o processo de fabricação versátil (KANAGARAJ *et al.*, 2023; LIU *et al.*, 2023a). Contudo, devido ao fato de as matérias primas serem provenientes de diversas fontes, torna-se necessário investimento e certificação de cada formulação. Além disso, adiciona-se também que esse é um fator causador de problemas de controle de processo e variabilidade para produção em larga escala (DUXSON *et al.*, 2007; PROVIS, 2018; PROVIS; BERNAL, 2014).

No contexto ambiental, o potencial de aquecimento global dos MAA é estimado em 45-80% menor do que o do CP. No entanto, isso depende de vários fatores, tais como (i) as matérias primas empregadas, (ii) do consumo de energia na produção dos ativadores alcalinos, (iii)

transporte, pré-tratamento dos precursores, (iv) condições de cura do material (ADESANYA *et al.*, 2021; SHEHATA *et al.*, 2022), bem como (v) a maior capacidade de incorporar uma maior fração de resíduos do que as misturas de CP, contribuindo para retirada desses materiais de aterros (ELAHI *et al.*, 2020; SHEHATA *et al.*, 2022; TANG *et al.*, 2019).

Apesar das emissões de efeito estufa mais baixas, a produção dos MAA incorpora outras questões ambientais, como a destruição da camada de ozônio, ecotoxicidade terrestre e aquática e toxicidade humana, os quais podem comprometer a sustentabilidade geral dos MAA. Esses impactos são decorrentes principalmente da produção dos ativadores alcalinos, induzindo assim uma modificação do tipo de poluição causada quando MAA são usados como um substituto para CP (ADESANYA *et al.*, 2021; HABERT; D’ESPINOSE DE LACAILLERIE; ROUSSEL, 2011).

2.1.1 Histórico

O desenvolvimento dos materiais álcali-ativados, apresentado sumariamente na Figura 2.1, teve o primeiro uso moderno por volta de 1900, pela combinação de um aluminossilicato com um componente alcalino para produção de um ligante cimentício, quando Kühl relatou e patenteou seus estudos sobre a mistura de EAF e um álcali (PROVIS; BERNAL, 2014). No entanto, o primeiro extenso estudo de laboratório sobre cimentos a base de um aluminossilicato e álcalis ocorreu em 1940, onde Purdon demonstrou a síntese de materiais de construção por ativação alcalina de escórias de alto forno com alto teor de cálcio (NODEHI; TAGHVAEE, 2022; PACHECO-TORGAL, 2015; PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008).

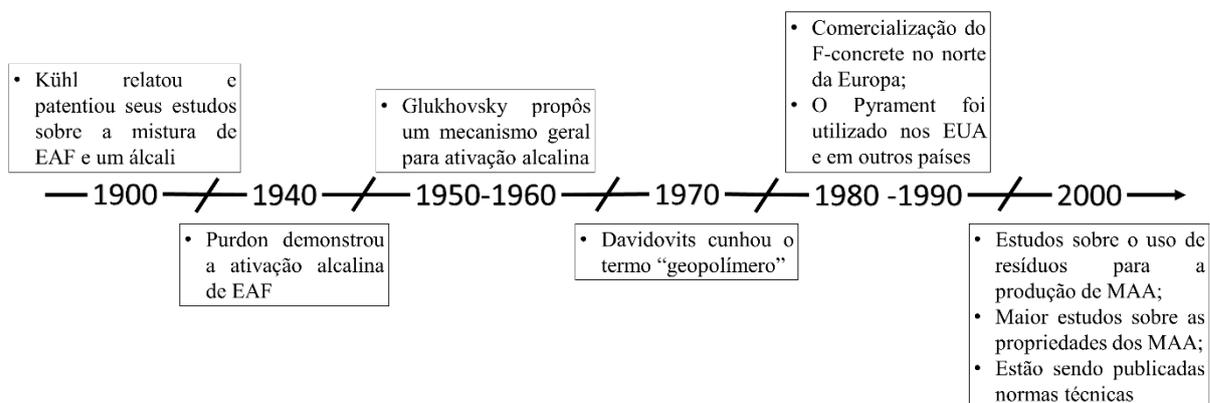


Figura 2.1 - Desenvolvimento dos MAA (adaptado de Zhang *et al.* (2020)).

Nas décadas seguintes, o campo da ativação alcalina era quase inexistente, sendo a única exceção o trabalho de Glukhovsky no desenvolvimento de aglutinantes utilizando precursores

de aluminossilicatos com baixo teor de cálcio ou sem cálcio, ativados por soluções alcalinas contendo metais alcalinos. Pelos resultados documentados, Glukhovsky propôs um mecanismo geral para ativação alcalina de materiais contendo sílica reativa e alumina, sendo essa a primeira base teórica para o desenvolvimento de cimentos alcalinos (NODEHI; TAGHVAEE, 2022; PROVIS; BERNAL, 2014).

Mudanças relevantes relativas à química da ativação alcalina ocorreu na década de 1970 com as descobertas do pesquisador e engenheiro Joseph Davidovits, que patenteou várias formulações e cunhou o termo geopolímero para designar aluminossilicatos inorgânicos submetidos à ativação alcalina semelhante ao modelo de Glukhovsky (PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008; PROVIS, 2018).

O processo de produção e tecnologia dos MAA e geopolímeros são conhecidos pela indústria da construção civil há mais de 50 anos, porém a utilização comercial ainda é limitada. Nos anos 1980, no norte da Europa, concretos de escória ativados com álcalis foram comercializados, conhecidos como *F-concrete*. Nos Estados Unidos e em outros países, nas décadas de 1980 a 1990, *Pyrament*, um concreto híbrido de CP/MAA foi comercializado, sendo principalmente utilizado na Guerra do Golfo em 1991 para a rápida construção de pista aeroportuária. Entretanto, teve sua comercialização encerrada em 1996 por motivos extrínsecos às questões técnicas do produto (PROVIS; BERNAL, 2014).

Recentemente no início dos anos 2000 valiosos estudos de Palomo (1999), Puertas (2000), Bakharev (2001-2002), Duxson (2007) e Provis e van Deventer (2009) contribuíram para o desenvolvimento do MAA (PACHECO-TORGAL, 2015). Atualmente, estudos têm sido relatados em todo o mundo, incluindo países em desenvolvimento na América Latina e na Ásia, interessados em desenvolver MAA através do uso de uma variedade de materiais cimentícios e ativadores, principalmente à base de resíduos, bem como a publicação das primeiras normas técnicas (NODEHI; TAGHVAEE, 2022; PROVIS *et al.*, 2014).

2.1.2 Classificação e mecanismo de formação dos MAA

O termo Material Álcali-ativado define um grupo de materiais ligantes mais amplo e que abrange qualquer sistema aglomerante derivado da reação entre um precursor aluminossilicato e um ativador alcalino (LIU *et al.*, 2023a). De acordo com Provis e Bernal (2014), os MAA são classificados de acordo com a química de ativação e da natureza das fases ligantes, sendo da seguinte forma distinguidos em:

- Sistemas de alto cálcio, baseados na ativação de escória metalúrgicas;

- Sistemas de baixo cálcio, baseado na ativação de precursores ricos em aluminossilicatos alcalinos, como metacaulim e cinzas volantes, que inclui os geopolímeros;
- Sistemas intermediários, definidos como blendas dos sistemas de alto e baixo cálcio, ou seja, coexistem os dois sistemas.

A Figura 2.2 apresenta uma representação esquemática desses sistemas, bem como a comparação com a química do cimento Portland e dos cimentos de sulfoaluminato de cálcio. Quanto mais escuro o sombreado, maiores as concentrações de sódio (Na) e/ou potássio (K). Desta forma, destaca-se que os geopolímeros são um subconjunto dos MAA com as maiores concentrações de alumínio (Al), menores concentrações de cálcio, além da redução da presença de hidratos na formação do MAA (GÖKÇE; TUYAN; NEHDI, 2021; PROVIS, 2018; PROVIS; BERNAL, 2014).

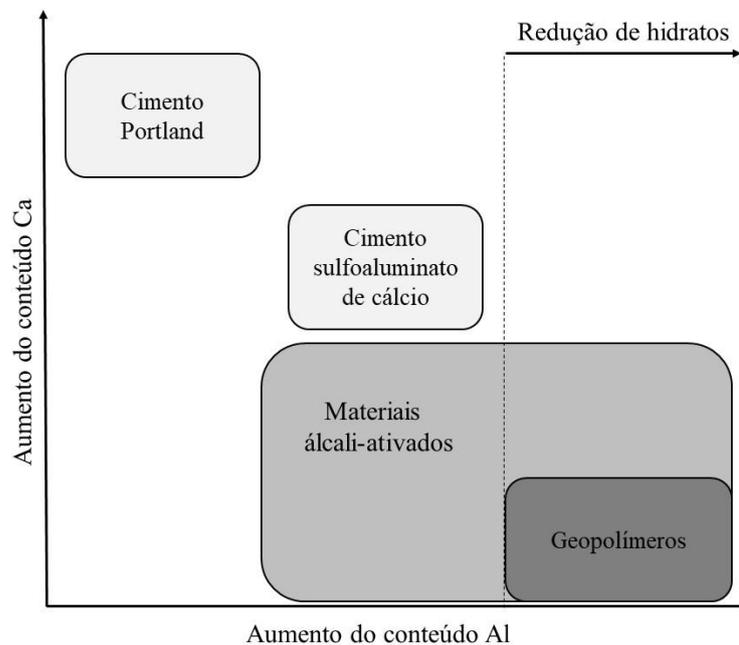


Figura 2.2 - Classificação dos MAA e comparações em relação a composição química (adaptado de Gökçe, Tuyan e Nehdi (2021)).

Assim, é fundamental classificar esses sistemas de acordo com o tipo de gel que controla a estrutura, como apresentado na Figura 2.3. Esta última mostra que os sistemas com alto teor de cálcio reagem de acordo com a via da esquerda (azul), com a natureza dos produtos secundários determinada pelo teor de Mg, enquanto os sistemas com baixo teor de cálcio reagem de acordo com a via da direita (verde). Para cada tipo de precursor, a ativação do hidróxido tende a aumentar a proporção de produtos cristalinos para desordenados em comparação com a ativação com o uso de silicatos (PROVIS; BERNAL, 2014).

Para os sistemas ricos em cálcio, o produto primário da reação é um gel aluminossilicato de cálcio hidrato (C-A-S-H), com estrutura aproximada de $x\text{Ca}_2\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot w\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, e para

os sistemas de baixo cálcio, os produtos da reação são um gel do tipo aluminossilicato alcalino (N-A-S-(H)) com estrutura aproximada de $x\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3\cdot w\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$; em ambos os casos, os coeficiente estequiométricos x , y , w e z variam ao longo da microestrutura (PROVIS; BERNAL, 2014).

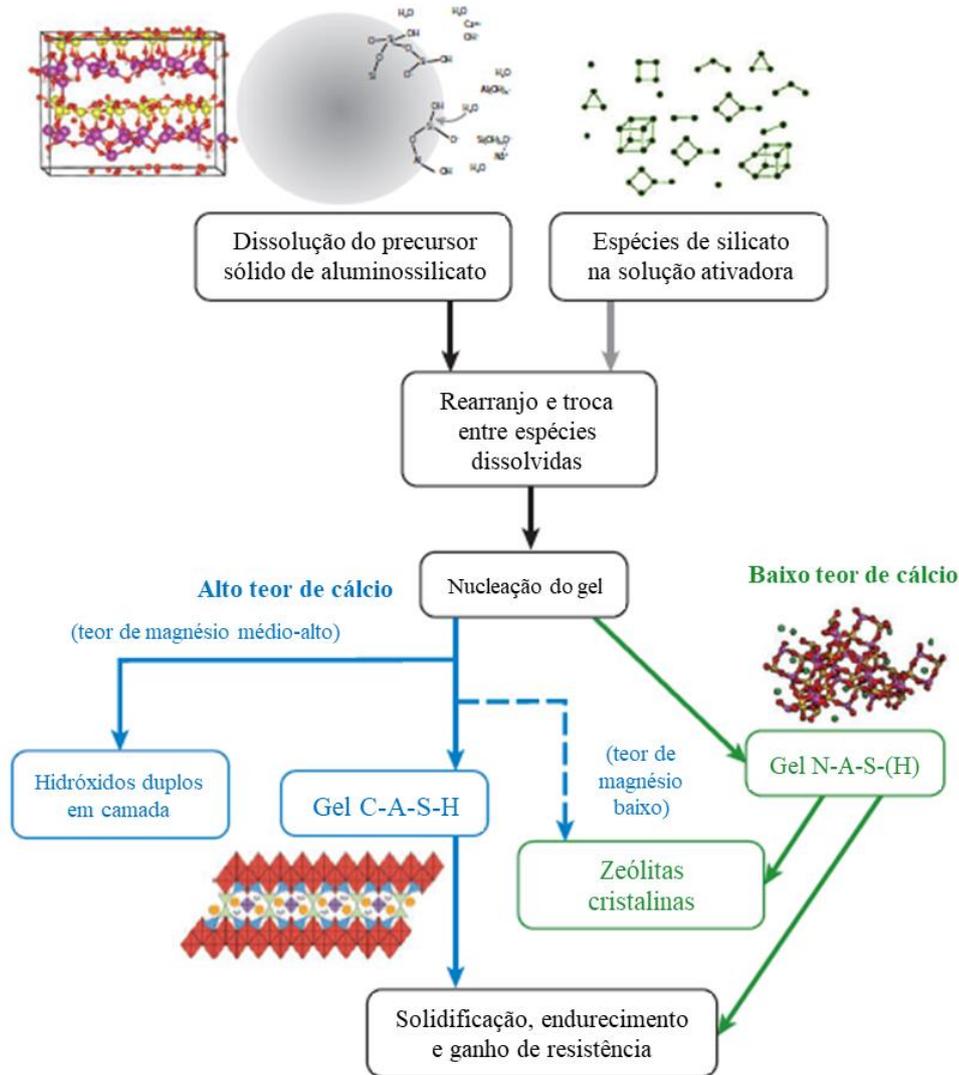


Figura 2.3 - Processo de ativação alcalina de um precursor sólido de aluminossilicato (adaptado de Provis e Bernal (2014)).

O teor de cálcio está intimamente ligado à composição química dos aluminossilicatos precursores. De forma mais geral, a EAF produz um sistema com alto teor de cálcio enquanto o metacaulim ou cinzas volantes produzem sistemas com baixo teor de cálcio (SUN; YE; DE SCHUTTER, 2022).

Nos sistemas de alto cálcio, a estrutura e composição do gel C-A-S-H produzido depende diretamente da natureza e quantidade do ativador utilizado. O gel formado pela ativação de EAF por hidróxido apresenta uma relação Ca/Si maior e uma estrutura mais

ordenada e cristalina do que em um ligante BFS ativado por silicato (PROVIS; BERNAL, 2014).

A participação do cálcio neste sistema pode ser na forma de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), substituindo cátions dentro da mistura e ligando-se a ela, ou reagindo com espécies de silicato e aluminato dissolvidas para formar inicialmente gel C-S-H. Esta adição de materiais com alto teor de cálcio altera principalmente o tempo de pega e a química do produto, haja visto que íons como Al^{3+} , Si^{4+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} são relatados como os principais modificadores da rede na cadeia de reação (NODEHI; TAGHVAEE, 2022).

Os produtos da reação da MAA com alto teor de cálcio apresentam semelhanças com os produtos de hidratação do CP. No primeiro, o produto principal é um gel C-A-S-H, e os demais produtos secundários dependem do ativador utilizado, fonte e composição de cálcio e condições de cura. No CP, o principal produto é um gel do tipo C-S-H e produtos secundários são portlandita, etringita e monosulfoaluminato de cálcio (SUN; YE; DE SCHUTTER, 2022)..

Durante o processo de mistura, a EAF reage lentamente com a água apenas para formar um aglutinante endurecido; assim, o papel principal do ativador alcalino é acelerar essa reação, permitindo que o material endureça e desenvolva resistência horas após a mistura (PROVIS, 2018).

No sistema de baixo teor de cálcio seu principal produto é um gel N-A-S-(H) estruturalmente desordenado. A estrutura desse gel é constituída por uma rede tridimensional de átomos de silício e alumínio reticulados em uma coordenação tetraédrica (NODEHI; TAGHVAEE, 2022). Três estruturas básicas são formadas durante a ativação: Poli(sialato), Poli(sialato-siloxo) e Poli(sialato-disiloxo) (MOHAMED *et al.*, 2022).

Os precursores com baixo teor de cálcio necessitam de um pH relativamente alto para induzir a sua reação, enquanto os precursores com alto teor de cálcio reagem em um pH mais moderado, permitindo o uso de diversos ativadores. No entanto, ativadores com maior alcalinidade proporcionam endurecimento mais rápido e desenvolvimento de resistência sob condições de cura ambiente (PROVIS, 2018).

Apesar dos MAA serem tradicionalmente divididos nesses dois sistemas, os dois tipos de gel, C-A-S-H e N-A-S-(H), podem coexistir em determinados ligantes, dependendo dos precursores e ativadores utilizados. Em geral, os sistemas híbridos apresentam resistência química e térmica, devido a presença do gel N-A-S-(H), e com menor permeabilidade devido ao gel C-A-S-H. A coexistência desses géis depende do pH do sistema, da disponibilidade de cálcio e da taxa de dissolução do precursor. Geralmente, é necessário uma quantidade

significativa de cálcio solúvel na mistura e pH não muito alto para evitar a precipitação do cálcio como portlandita (NODEHI; TAGHVAEE, 2022).

Embora os MAA tenham uma variedade de matérias-primas e ativadores, seu mecanismo de reação de hidratação (Figura 2.4) pode ser resumido em primeiro momento pela dissolução de matérias-primas em meio alcalino, seguido pela a formação de pequenas estruturas condensadas a partir de monômeros e íons oligômeros formados por dissolução-recombinação entre os mesmos, resultando na policondensação para formar a fase de gel do produto (SINGH; MIDDENDORF, 2020). O processo termina com o endurecimento para formar uma matriz enrijecida. Contudo, destaca-se que dada a variabilidade de matérias-primas, o mecanismo de hidratação dos MAA ainda precisa ser completamente entendido (LIU *et al.*, 2023).

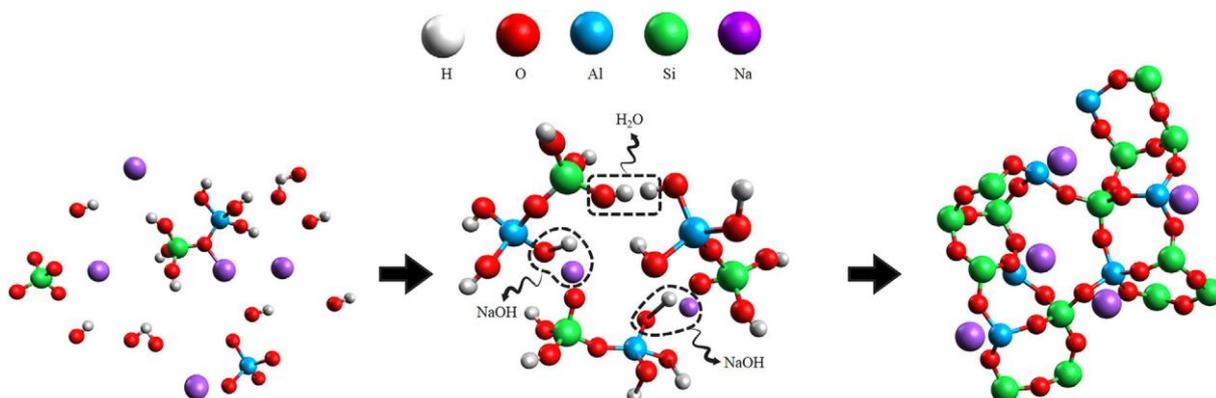


Figura 2.4 - Diagrama esquemático do mecanismo de hidratação dos MAA (Sing e Middendorf (2020)).

2.2 ESCÓRIA DE ACIARIA

A escória de aciaria (EA) é um resíduo sólido gerado durante o processo de refino do aço (LI; LING; PAN, 2022; NUNES; BORGES, 2021; YANG; FIRSBACH; SOHN, 2022). Com base no forno de produção, uma grande diversidade de EA é gerada, como escórias BOFS (*basic oxygen furnace slag* - BOFS ou *Linz e Donawitz* - LD), escória de aciaria elétrica (*electric arc furnace slag* - EAFS), escória de forno panela (*ladle furnace slag* - LFS), escória de aço inoxidável (*Argon oxygen decarburization stainless steel slag* - AODS), escória de fósforo (*phosphorus slag* - PS) e escória do tipo *Klockner Oxygen Blown Maxhutte* (KOBMS) (SONG *et al.*, 2021).

Contudo, as escórias do tipo BOFS, EAFS e LFS são os principais tipos de EA produzidas (LI; LING; PAN, 2022). A principal diferença entre BOFS, EAFS e processo de panela é a fonte de energia e as impurezas no final do processo (NUNES; BORGES, 2021). A BOFS e a EAFS são produzidas durante o primeiro refino do aço, e escória de forno panela é o

subproduto após refino adicional do aço fundido, que passa por um processo de metalurgia secundária quando o aço é dessulfurado na panela, como mostrado na Figura 2.5.

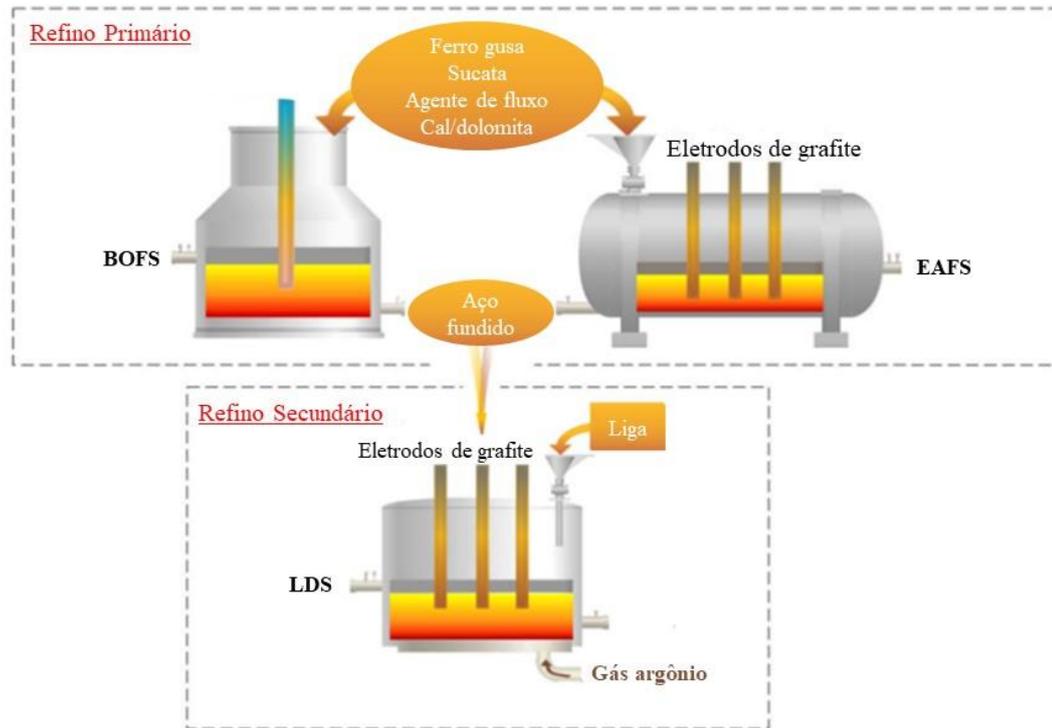


Figura 2.5 - Representação esquemática da produção dos três tipos de escória (adaptado de Li, Ling e Pan (2022)).

A BOFS é produzida pela adição de sucata, utilizada para controlar a temperatura, ferro-gusa, proveniente do alto-forno, e fundentes no forno. Em seguida, após o carregamento do forno, uma lança sopra oxigênio com alta pureza para iniciar a reação de oxidação a uma alta temperatura, com o intuito de reduzir o teor de carbono e impurezas. Durante o processo, a escória flutua sobre o aço fundido, e o forno é inclinado em uma direção para despejar o aço em panelas. E após a remoção total, o forno é inclinado em direção oposta para remoção da escória líquida, que em seguida é reprocessada (LI; LING; PAN, 2022; WEN *et al.*, 2021; YILDIRIM; PREZZI, 2011).

Ao contrário dos combustíveis gasosos usados na BOFS, o forno elétrico é equipado com três eletrodos de grafite conectados a um transformador de arco elétrico usado para aquecer o aço. Esse processamento inicia-se pelo carregamento de sucata no forno, e em seguida são baixados eletrodos de grafite. Com o forno montado, um arco elétrico é gerado através dos eletrodos e do metal, gerando calor e derretendo a sucata, e à medida que o material funde, os eletrodos são empurrados mais profundamente no forno. Após a fusão completa, inicia-se o refino do aço, em que é injetado oxigênio para oxidar a impurezas e formar a escória. O processo é finalizado quando a composição química do aço é alcançada, e o forno é inclinado para a

remoção do aço e da escória em panelas distintas (LI; LING; PAN, 2022; PAN *et al.*, 2016; PEYS *et al.*, 2022; YILDIRIM; PREZZI, 2011).

Um forno panela é semelhante a um forno elétrico, mas menor em tamanho, o qual tem funções importantes, como desoxidação, homogeneização, dessulfurização, redução de inclusões e produção de ligas diferentes do aço ao carbono tradicional (YANG; FIRSBACH; SOHN, 2022). Além disso, o fundo do forno panela é equipado com uma tubulação onde os gases argônio são injetados para agitar o aço líquido e a demais ligas metálicas para produzir diferentes graus de aço com as ligas desejadas, como, por exemplo, cobre (Cu), zinco (Zn) e níquel (Ni) (LI; LING; PAN, 2022).

Após ser extraída dos fornos de refino, a EA passa por alguns tipos de processamento, como resfriamento para a solidificação, trituração e separação magnética para recuperar o ferro metálico, trituração e classificação para ajustar o tamanho dos grãos e tratamento de envelhecimento para melhorar a sua qualidade e estabilidade volumétrica (HORII *et al.*, 2015; PAN *et al.*, 2016; YANG; FIRSBACH; SOHN, 2022).

As composições químicas das escórias de aciaria LD e aciaria elétrica são semelhantes, contudo a composição da escória de forno panela é bem diferente das anteriores (FISHER; BARRON, 2019; NUNES; BORGES, 2021; YILDIRIM; PREZZI, 2011). Os principais óxidos constituintes dos três tipos de EA são óxido de cálcio (CaO), sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃), óxido de magnésio (MgO) e óxido de ferro (FeO), conforme apresentado na Tabela 2.1. No entanto, a composição química das escórias varia de acordo com o tipo de forno e parâmetros metalúrgicos utilizados, classes de aço, método de pré-tratamento e matérias-primas utilizadas (YANG; FIRSBACH; SOHN, 2022).

Tabela 2.1 - Faixa de composição química das escórias de aciaria (% peso).

	BOFS	EAFS	LFS
CaO	35 – 60	22 – 60	30 – 60
SiO₂	7 – 18	5 – 34	2 – 35
Al₂O₃	0,5 – 5	3 – 18	5 – 35
MgO	0,4 – 14	3 – 13	1 – 10
FeO	10 – 38	< 40	0,1 – 1,5
MnO	2 – 6	-	0 – 5
P₂O₅	1 – 4	2 – 5	≤ 0,9

Fonte: Yang, Firsbach e Sohn (2022).

Como o volume de escória produzida em uma usina siderúrgica é enorme, existem várias opções de gerenciamento para lidar com esse resíduo siderúrgico, como é apresentado na Tabela 2.2, de forma resumida (AZIZ *et al.*, 2022). Contudo, devido às características químicas, a aplicação da EA é limitada, uma vez que está associada a uma série de problemas potenciais, como expansão de volume, autodesintegração, falta de características cimentícias, lixiviação tóxica, dentre outros problemas (YANG; FIRSBACH; SOHN, 2022).

Tabela 2.2 - Utilização e propriedades da EA.

Utilização	Propriedades ou características	Volume de utilização
Agregados para construção de estradas e hidráulica	Duro, resistente ao desgaste, aderente	Alto
Produção de cimento e concreto	Componentes cimentícios (C ₃ S, C ₂ S e C ₄ AF)	
Matéria-prima para produção do clínquer	Componentes FeO, CaO, SiO ₂	
Fertilizantes Estabilizador de solos	Componentes fertilizantes como CaO, SiO ₂ e MgO, FeO e P ₂ O ₅	Médio
Recifes artificiais e Fornecedor de nutrição marinha	Fonte de ferro e fertilizante à base de silício e cálcio; Alta estabilidade	
Substituto em cerâmicas vermelhas	Alta densidade; melhor resistência mecânica e à corrosão	
Tratamento de águas residuais	Poroso; alcalino	Baixo
Captura de CO ₂	Componentes CaO e MgO	
Catálise	Componentes CaO e MgO	

Fonte: Dhoble e Ahmed (2018) (Adaptado).

A primeira forma de utilização da EA é ainda no interior das indústrias siderúrgicas. Reutilizada como matéria-prima para a recuperação de resíduos de aço, por meio dos processos de trituração, triagem, separação magnética e peneiramento, essa pode ser usada como agente de fluxo em alto forno para substituir parcialmente a cal comercial (FISHER; BARRON, 2019; YANG; FIRSBACH; SOHN, 2022).

A EA pode ser utilizada na agricultura, devido à sua composição química estar relacionada aos componentes fertilizantes como CaO, SiO₂ e MgO, FeO e P₂O₅. Além disso, é empregada como corretor de acidez do solo, devido à sua alta alcalinidade (FISHER; BARRON, 2019; NUNES; BORGES, 2021). Dado o uso bem-sucedido como fertilizante, a EA começou a ser estudada como material para estabilização do solo, proporcionando grande capacidade de preenchimento, o que melhora diretamente a resistência à compressão e a estabilidade do solo, além do aumento do pH, que propicia melhores características gerais do solo (PAN *et al.*, 2016; SINGH; REKHA; SURYA, 2020).

A EA também tem sido empregada em ambientes aquáticos, tais como oceanos e em estações de tratamentos de águas residuais. Nessa última, a EA apresenta estrutura porosa e grande área superficial, que possibilita alta adsorção de materiais contaminantes, além da sua alta densidade, que possibilita sua remoção da água (DHOBLE; AHMED, 2018).

Já em ambientes marinhos, a EA também tem se mostrado potencialmente benéfica, como o uso como recife artificial na restauração de recifes de corais, devido à porosidade e à presença de CaCO_3 , fertilizante e recurso nutritivo para regeneração de algas marinhas e crescimento de fitoplâncton marinho. Além disso, pode atuar como areia para cobrir solos contaminados e melhorar a estabilidade de solos costeiros (FISHER; BARRON, 2019; YANG; FIRSBACH; SOHN, 2022).

Outras aplicações que têm sido apontadas na literatura são a captura de CO_2 e catálise de gases de combustão devido ao alto teor de CaO . A captura de CO_2 na forma de carbonatos usando EA foi bem-sucedida em laboratório, mas a aplicação industrial ainda é incipiente (FISHER; BARRON, 2019; NUNES; BORGES, 2021). Esse último ponto, captura de CO_2 , será discutido no item 2.2.2.

Na construção civil, a EA apresenta algumas aplicações. Como ligante, a EA possui propriedades cimentícias, devido à presença das fases C_3S , C_2S e C_4AF , que possibilitam seu uso em cimentos e concretos (DHOBLE; AHMED, 2018; SINGH; REKHA; SURYA, 2020). No entanto, a principal limitação da aplicação da EA deve-se à instabilidade de volume advinda da hidratação da CaO e MgO livres, ocasionando a expansão descontrolada na pasta de cimento endurecida e causando desintegração, perda do desempenho e durabilidade do material. Componentes como sulfatos, enxofre, alto teor de FeO e cloretos podem contribuir para a instabilidade volumétrica (DHOBLE; AHMED, 2018; GENCEL *et al.*, 2021; LI; LING; PAN, 2022; PAN *et al.*, 2016). Buscando superar as barreiras de utilização da escória, as usinas siderúrgicas fazem tratamentos para garantir a estabilidade de volume, como procedimentos de intemperismo, imersão e envelhecimento e carbonatação acelerada (GENCEL *et al.*, 2021; PAN *et al.*, 2016)

Como agregado, a EA pode ser aplicada principalmente na engenharia hidráulica, em barragens e diques, reabastecimento de áreas de erosão e estabilização das margens dos rios (PAN *et al.*, 2016). Outra forma de utilização se dá em revestimentos primários de rodovias, juntamente a pavimentos asfálticos, devida à boa resistência mecânica e à abrasão, e aderência ao ligante (GUO; BAO; WANG, 2018; HORII *et al.*, 2015; YI *et al.*, 2012). Em menores quantidades, é empregada na produção de cerâmicas vermelhas, como substituto parcial das matérias-primas base da produção de tijolos, cerâmicas, ladrilhos e telhas (YANG; FIRSBACH; SOHN, 2022; YI *et al.*, 2012). Além dessas aplicações citadas acima, a EA pode ser utilizada em materiais álcali-ativados, como ligantes, e agregados. (NUNES; BORGES, 2021). A aplicação da EA como agregado será detalhadamente discutido no item que se segue (2.2.1).

2.2.1 Escória de aciaria como agregado em MAA

O papel da EA no desenvolvimento dos MAA ainda está longe de ser esclarecido ou compreendido pela comunidade científica, uma vez que os estudos realizados não apresentam consenso de resultados, devido à diversidade de condições experimentais (NUNES; BORGES, 2021). Alguns estudos começaram a avaliar o uso de EA como um precursor para MAA (ADESANYA *et al.*, 2017; PONTIKES *et al.*, 2013; SALMAN *et al.*, 2015) e afirmaram que EA mostrou um potencial para atuar como um aglutinante cimentício.

Ainda assim, uma investigação mais aprofundada e minuciosa deve ocorrer para a aplicação da EA até mesmo como agregado em MAA, dada a sua instabilidade volumétrica. Deste modo, o papel da EA como agregado em argamassas ou concretos álcali-ativadas está sendo estudado, e os artigos que empregaram a EA como agregado estão sumarizados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Escória de aciaria como agregados em MAA.

Autor	Precursor	Solução Ativador	Agregado miúdo	Agregado graúdo	Pré-tratamento
Palankar; Ravi Shankar; Mithun, (2015)	FA (75%) EAF (25%)	NaOH Na ₂ SiO ₃	Areia (100%)	Agregado de granito natural (100%, 75%, 50%, 25%, 0%) BOFS (0%, 25%, 50%, 75%, 100%)	Exposição ao clima local (6 meses)
Khan <i>et al.</i> (2016)	FA (90%) EAF (10%)	NaOH Na ₂ SiO ₃	Areia (100%)	Basalto (100% e 0%) BOFS (0% e 100%)	Nenhum
Palankar; Ravi Shankar; Mithun, (2016)	FA (0%, 25%, 50%, 75%) EAF (100%, 75%, 50%, 25%)	NaOH Na ₂ SiO ₃	Areia (100%)	Agregado de granito natural (100%, 50%, 0%) BOFS (0%, 50%, 100%)	Exposição ao clima local (6 meses)
Palankar; Ravi Shankar; Mithun, (2017)	FA (50%) EAF (50%)	NaOH Na ₂ SiO ₃	Areia (100%)	Agregado de granito natural (100%, 75%, 50%, 25%, 0%) BOFS (0%, 25%, 50%, 75%, 100%)	Exposição ao clima local (6 meses)
Palankar; Ravi Shankar, Mithun (2018)	FA (25%) EAF (75%)	NaOH Na ₂ SiO ₃	Areia (100%)	Agregado de granito natural (100%, 75%, 50%, 25%, 0%) BOFS (0%, 25%, 50%, 75%, 100%)	Exposição ao clima local (6 meses)
Manjunath; Narasimhan, (2018)	EAF (100%)	NaOH Na ₂ SiO ₃	Areia de EAFS (100%)	EAFS (100%)	Pré-processamento industrial
Manjunath <i>et al.</i> , (2019)	EAF (85%) Pó fino de quartzo amorfo (15%)	NaOH Na ₂ SiO ₃	Areia de quartzo (25%) Areia de EAFS (75%)	EAFS (100%)	Pré-processamento industrial
Mastali <i>et al.</i> , (2019)	EAF (100%, 50%, 0%) EA (0%, 50%, 100%)	NaOH Na ₂ SiO ₃	Areia (100%, 0%) BOFS (0%, 100%)	-	Carbonatação

(Continuação da Tabela 2.3).

Lee <i>et al.</i> (2020)	FA (40%, 50%, 70%) EAF (60%, 50%, 30%)	NaOH Na ₂ SiO ₃	BOFS (100%)	BOFS (100%)	Nenhum
Mahmood; Foster; Castel, (2020)	FA (85%, 80%, 65%) EAF (15%, 20%, 35%)	NaOH Na ₂ SiO ₃	BOFS (100%)	BOFS (100%)	Ciclos de molhagem e secagem
Manjunath <i>et al.</i> , (2020)	EAF (85%) Pó fino de quartzo amorfo (15%)	NaOH Na ₂ SiO ₃	Areia de quartzo (25%) Areia de EAFS (75%)	EAFS (100%)	Pré-processamento industrial
Amani; Ramezaniapour; Palassi (2021)	EAF (100%)	NaOH Na ₂ SiO ₃	Areia (100% e 50%) EAFS (0% e 50%)	Cascalho (100% e 0%) EAFS (0% e 100%)	Nenhum
Amin <i>et al.</i> (2021)	FA (50%) EAF (50%)	NaOH Na ₂ SiO ₃	Areia (100%)	Dolomita (100%, 75%, 50%, 25%, 0%) EAFS (0%, 25%, 50%, 75%, 100%)	Nenhum
Kumar; Chethan; Kumar, (2021)	Cinzas de bagaço de cana (0%, 25%, 50%) EAF (100%, 75%, 50%)	NaOH Na ₂ SiO ₃	Areia (100%)	Cascalho (100%, 50%, 0%) BOFS (0%, 50%, 100%)	Nenhum
Sun <i>et al.</i> , (2021)	Metacaulim	NaOH Na ₂ SiO ₃	Areia (100%)	Calcário (100%, 0%) BOFS (0%, 100%)	Exposição ao clima local (1 mês)
Premkumar; Chokkalingam; Rajesh, (2022)	FA (100%)	NaOH Na ₂ SiO ₃	Areia (100% a 0%) BOFS (0% a 100%)	Agregado de granito natural (100%)	Exposição ao clima local (6 meses)

Palankar, Ravi Shankar e Mithun, (2015, 2016, 2017, 2018) realizaram quatro estudos sobre a incorporação de agregados graúdos de EA, em comparação com agregados de granito, em diversas matrizes álcali-ativadas. Em seu primeiro estudo, a incorporação de EA ocasionou redução das propriedades mecânicas e aumento da absorção de água e de volumes de vazios permeáveis (PALANKAR; RAVI SHANKAR; MITHUN, 2015). No segundo estudo, ao comparar EA com os agregados naturais, observaram-se os mesmos resultados anteriores, além de menor resistência ao ataque com ácido sulfúrico e com sulfato de magnésio. O estudo ainda destacou o menor custo e consumo de energia com a incorporação de EA (PALANKAR; RAVI SHANKAR; MITHUN, 2016).

Nos últimos estudos de Palankar, Ravi Shankar e Mithun (2017, 2018), a incorporação da EA em MAA ocasionou em redução das propriedades mecânicas e da vida em fadiga, mas encontraram que o desempenho da EA como agregado atende às expectativas para utilização

como agregado para pavimentação, bem como maior atenção deve ser dada para ao pré-tratamento para melhor sua estabilização volumétrica (PALANKAR; RAVI SHANKAR; MITHUN, 2017, 2018).

Por outro lado, Khan *et al.* (2016), avaliando o desempenho da EA como agregado graúdo em uma matriz baixo cálcio (90% de FA e 10% de EAF), observaram que o uso de EA ofereceu maior resistência à compressão, bem como nenhuma expansão volumétrica e zona interfacial porosa. Esses resultados foram justificados devido à difusão de Ca na estrutura, densificando-a e causando melhor ligação entre o agregado e a matriz.

Nos três estudos de Manjunath *et al.*, (2018, 2019, 2020), a EA foi utilizada como agregado fino e graúdo. Em seus estudos, foram desenvolvidas formulações de MAA variando a quantidade de ligante (700 a 900 kg/m³), relação água/ligante (*water/binder* – w/b) (0,40 a 0,480) e % Na₂O (5 a 9). Os autores, utilizando análise estatística, encontraram que a resistência à compressão, à tração por compressão diametral, e à flexão, bem como o módulo de elasticidade, são afetados pelo %Na₂O, conteúdo de ligante e relação água/ligante, nessa ordem especificamente. Os mesmos destacaram que a utilização da EA como agregado demonstra estar em conformidade com as diretrizes europeias e que sua utilização é vantajosa, uma vez que as EA podem utilizar grandes quantidades desse resíduo em MAA, ocasionando em construções mais ecológicas e econômicas.

Mastali *et al.* (2019), em seu estudo experimental, buscaram desenvolver concretos álcali-ativados contendo EA carbonatada em substituição a agregados naturais comumente utilizados. Os resultados mostraram que a EA carbonatada proporcionou maior resistência à compressão e à flexão. Os autores justificaram esse aumento devido a densificação da matriz e formação de um gel, na zona interfacial, que melhorou a compatibilidade entre matriz e agregado. Contudo, os autores não compararam o desempenho da EA não carbonatada e carbonatada.

Outro estudo buscou estabilizar a EA para reduzir sua instabilidade volumétrica, neste caso utilizando a matriz de MAA como mecanismo reativo devido ao silício livre formado durante a ativação alcalina. Os resultados encontrados, a partir da resistência à compressão e expansão em autoclave, demonstraram que a matriz álcali-ativada não apenas reduz a instabilidade volumétrica da EA, como também transforma as escórias em produtos de valor agregado (LEE *et al.*, 2020).

Buscando desenvolver um concreto álcali-ativado de alta densidade, Mahmmud, Foster e Castel (2020) utilizaram EA como agregado miúdo e graúdo para construção de quebra-mares. Eles observaram que o uso de EA como agregado aumentou a densidade aparente. Além disso,

o ligante (EAF e FA) usado neste estudo levou a um ganho de resistência e permitiu difusão da cal livre da EA para matriz, eliminando a hidratação e expansão tardia do agregado.

Avaliando a substituição de agregados naturais por EA, Amani, Ramezaniyanpour e Palassi (2021) avaliaram as propriedades um MAA por meio de diferentes testes mecânicos e de durabilidade, além de características microestruturais. Além disso, calcularam as emissões de CO₂ relacionadas à produção do concreto convencional e dos MAA desenvolvidos. Os resultados obtidos indicaram que substituir agregados naturais graúdos por EA não resultou em diminuição significativa nas propriedades mecânicas. No entanto, o uso de EA como agregado miúdo causou uma diminuição nas propriedades mecânicas. No geral, o MAA proposto apresentou baixo consumo de energia e baixa emissão de CO₂ (redução de 50%) e menor custo (redução de 30%), em comparação com o CP.

Amin *et al.* (2021) utilizaram EA como agregado graúdo para desenvolver um concreto álcali-ativado de alta densidade para blindagem de alta radiação, baseado em FA e EAF. Em seu estudo substituíram a dolomita triturada por EA nas seguintes percentagens: 0%, 25%, 50%, 75% e 100% em volume. Os resultados mostram um bom efeito da substituição da dolomita por EA nas propriedades mecânicas e massa específica. Além disso, a substituição da dolomita por EA melhorou a atenuação radioativa em 27%. Esse achado confirma que a EA como agregado em MAA é importante para a redução da permeabilidade dos raios x.

Em seu estudo, Kumar *et al.* (2021) utilizaram como alternativa aos materiais tradicionais, a cinza do bagaço da cana (CBC) e EA como ligante e agregado graúdo, respectivamente, na produção de concreto. O planejamento experimental baseou-se em duas variáveis de entrada, ou seja, CBC (0, 25 e 50%) e EA (0, 50 e 100%) em substituição à EAF e agregado graúdo natural, respectivamente. Sob condições ambientais, a resistência mecânica reduziu à medida que a porcentagem de EA aumentou. Contudo, sob alta temperatura, observou-se melhoria na resistência à compressão residual para maiores teores incorporados de EA. Os autores concluíram que o uso da EA é uma saída para a melhoria das propriedades residuais após condições extremas, tais como eventos de incêndio, além de sua contribuição para redução da disposição dos resíduos em aterros e minimização das emissões de CO₂.

Sun *et al.* (2021) avaliaram a viabilidade da EA como agregado em MAA à base de metacaulim. Os resultados mostraram que o uso da EA como substituto ao calcário natural pode produzir maior estabilidade volumétrica e resistência à compressão, bem como menor retração por secagem e melhor desempenho sob ciclos de gelo/degelo. Segundo os autores, a superioridade EA se dá a partir da sua reação química, quando matriz e zona de transição interfacial se densificam pela difusão de íons Ca para formar o gel na microestrutura.

O estudo mais recente de Premkumar, Chokkalingam e Rajesh (2022) avaliou a resistência à compressão, absorção de água e densidade de concretos álcali-ativados à base de cinzas volantes, variando a substituição de areia por EA em 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% e 100%. Os resultados encontrados mostraram que a resistência à compressão e densidade aumentava proporcionalmente à quantidade de EA, com consequente redução da porosidade e absorção de água.

Considerando os estudos descritos anteriormente, o desenvolvimento de materiais álcali-ativados utilizando EA ainda é limitado e seus resultados são conflitantes. Além disso, os estudos não focaram em analisar o pré-tratamento dado a EA para sua reutilização, fazendo com que essa análise seja inovadora. De qualquer forma, o uso desse coproduto é de especial interesse da indústria siderúrgica para sua valorização, bem como redução dos estoques passivos.

2.2.2 Carbonatação de escória de aciaria (EA)

A captura, utilização e armazenamento de carbono (*carbon capture, utilization and storage* - CCUS) se apresenta como a principal estratégia para redução de emissão de CO₂ no período atual, sendo um método tecnicamente viável para reduzir as emissões provenientes da geração de energia, processos industriais e da produção de gás natural. Estima-se que a tecnologia CCUS será amplamente aplicada na geração de energia, bem como em outras indústrias em todo o mundo e pode sequestrar mais de 7 bilhões de toneladas de CO₂ anualmente até 2050 (KRAMER; HAIGH, 2009).

O armazenamento ou fixação de CO₂ pode ser classificado em fixação geológica, oceânica e mineral. O mecanismo de armazenamento geológico é semelhante ao processo de formação de combustíveis fósseis na natureza, no qual o CO₂ é injetado em ambiente geológico subterrâneo adequado ou estrato com profundidade específica. O armazenamento oceânico, semelhante ao armazenamento geológico, envolve a injeção de CO₂ no oceano profundo, o qual lagos de CO₂ líquido são formados devido à alta pressão e ao estado supercrítico (BAI; ZHANG; FU, 2016).

O armazenamento mineral de CO₂, denominado também como mineralização de CO₂ ou carbonatação mineral, mimetiza o processo natural de intemperismo das rochas, de forma acelerada, no qual o CO₂ reage com minerais contendo cálcio ou magnésio para torná-lo permanentemente armazenado na forma de carbonato estável (PANDEY; SRIVASTAVA; KUMAR, 2021)

As matérias-primas disponíveis para o armazenamento do mineral de CO_2 incluem minerais naturais, bem como os resíduos sólidos alcalinos, como escórias de alto-forno e aciaria (EAF e EA, respectivamente), resíduos de cimento e cinzas volantes, devido à sua reatividade relativamente alta e alcalinidade intrínseca. A mineralização de CO_2 com EA como matéria-prima pode transferir os componentes instáveis para a forma de carbonatos, de modo a obter duplo benefícios, a redução das emissões de CO_2 e resolver o problema da estabilidade. Assim, a EA tem recebido mais atenção em sua carbonatação (PAN, *et al.*, 2020).

Existem duas maneiras de reduzir a emissão de CO_2 , ou seja, duas rotas de carbonatação acelerada: a carbonatação direta e indireta, como mostrado na Figura 2.6. Na carbonatação direta, os minerais, resíduos ou suas pastas aquosas reagem com CO_2 gasoso. A via seca geralmente se refere a situação nas quais a umidade inferior a 0,2 (20% em massa), enquanto a via úmida refere-se à umidade superior a 0,2. Na carbonatação indireta, se faz necessária duas reações sucessivas, ou seja, extração ácida do Ca ou Mg da matéria-prima, e seguida pela carbonatação do Ca e Mg extraídos em condições alcalinas (LIM *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2021a).

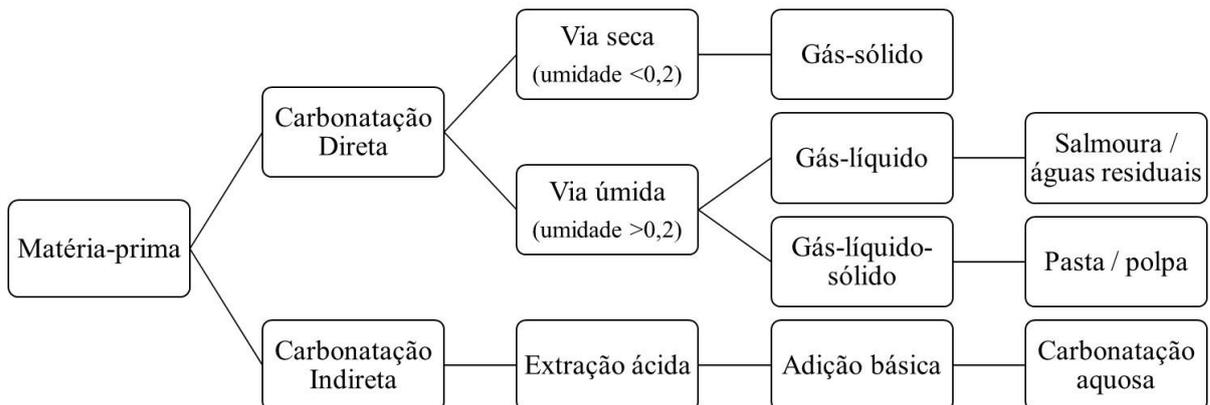


Figura 2.6 - Classificação das rotas de carbonatação (adaptado de Liu *et al.* (2021a)).

Na carbonatação direta, os compostos contendo Ca, como CaO livre e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, e Mg, como MgO livre e $\text{Mg}(\text{OH})_2$, contidos na EA reagirão com CO_2 , como mostrado na Figura 2.7, para formar carbonatos que, além de reduzirem a instabilidade volumétrica, efetivamente densificam a estrutura e, assim, melhoram a resistência mecânica e a durabilidade. Os carbonatos podem fornecer locais de nucleação adicionais para a hidratação da EA. Assim, os produtos de carbonatação e hidratação preenchem vazios maiores e ligam a EA à matriz cimentícia, resultando em um aumento na densidade e resistência do compósito (SONG *et al.*, 2021).

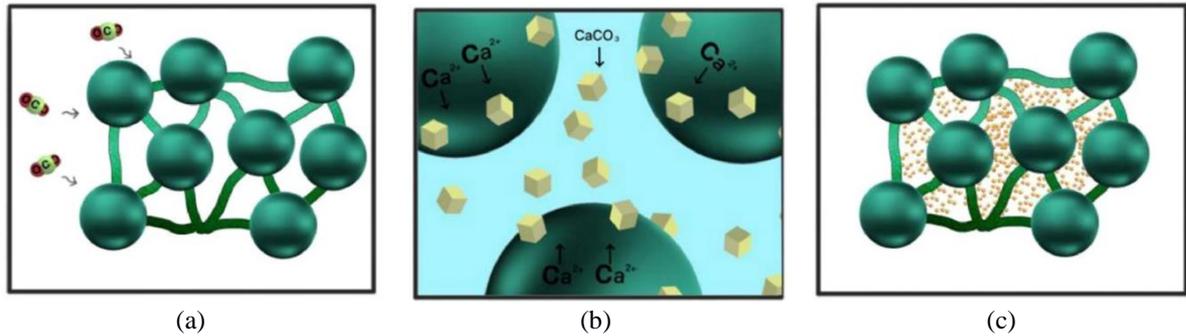


Figura 2.7 - Diagrama esquemático da reação de carbonatação (Song et al. (2021)).

As reações que descrevem o processo de carbonatação são apresentadas na Tabela 2.4, que também fornece dados termodinâmicos sobre cada reação envolvida no processo. Como pode-se observar, a energia livre de Gibbs dessas reações químicas é negativa, o que indica que a reação de carbonatação é uma reação espontânea, bem como exotérmica. Além disso, comparando os óxidos de magnésio e cálcio, o CaO é mais provável de ser carbonatado (SONG *et al.*, 2021; YI *et al.*, 2012).

Tabela 2.4 - Reações químicas e respectivos dados termodinâmicos.

	ΔH (kg.mol ⁻¹)	ΔG_T (kg.mol ⁻¹)
$CaO_{(s)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow Ca(OH)_{2(s)}$	-99	-57,16
$Ca(OH)_{2(s)} + CO_{2(s)} \leftrightarrow CaCO_{3(s)} + H_2O_{(l)}$	-68	-73,04
$MgO_{(s)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow Mg(OH)_{2(s)}$	-78	-26,99
$Mg(OH)_{2(s)} + CO_{2(s)} \leftrightarrow MgCO_{3(s)} + H_2O_{(l)}$	-37	-38,06

Fonte: Song *et al.* (2021) (Adaptado).

A combinação de uma alta taxa de carbonatação, a rápida formação dos carbonatos estáveis e um nível elevado de CO₂ sequestrado é o elemento-chave de uma carbonatação eficaz da EA. Com base nos mecanismos microscópicos da carbonatação da escória siderúrgica, a dissolução dos íons de cálcio e a difusão do CO₂ desempenham um papel decisivo no grau da carbonatação (SONG *et al.*, 2021).

Diferentes tipos de EA têm diferentes sensibilidades à carbonatação acelerada devido às suas inúmeras propriedades. Assim, a lei de carbonatação acelerada não pode ser definida uniformemente para todas as EA devido à sua ampla gama de composições químicas.

2.2.3 Parâmetros de influência na carbonatação

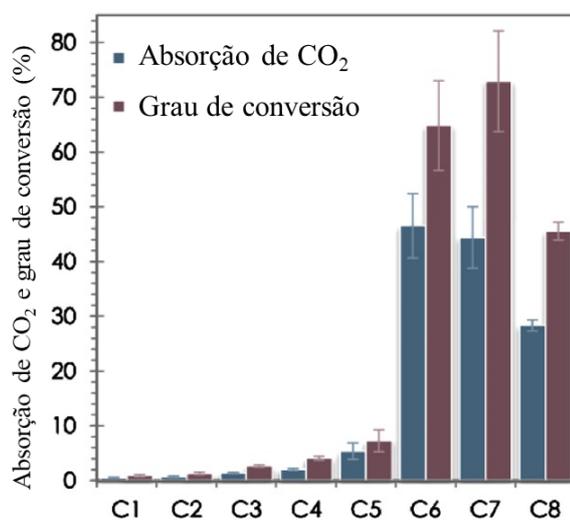
Além das composições minerais variadas da EA, variações no tempo, temperatura, concentração e pressão de CO₂, tamanho de partícula, umidade do material, umidade do ambiente, dentre outros parâmetros, também afetam o grau de carbonatação (POLETTINI;

POMI; STRAMAZZO, 2016a). O efeito de vários fatores no comportamento da carbonatação de EA será analisado nas seções 2.2.3.1 à 2.2.3.5.

2.2.3.1 Tamanho de partícula

O tamanho de partícula na carbonatação de EA é um fator chave para a carbonatação. Baciocchi *et al.*, (2010, 2009) estudaram o processo de carbonatação de escória de aciaria gerada por arco elétrico (EAFS) em quatro tamanhos de grão e constataram que a reação de carbonatação diminuiu com o aumento do tamanho de partícula.

Da mesma forma, Poletini, Pomi e Stramazzo (2016b) relataram que a capacidade de carbonatação da escória de aciaria pelo processo LD (BOFS) mais fina foi maior que a da BOFS mais grossa, como apresentado na Figura 2.8. Além disso, o grau de conversão, razão entre o percentual de absorção de CO₂ e percentual molares dos óxidos carbonatáveis (Ca e Mg, principalmente), aumentou com a redução do tamanho de partícula. Esses autores justificaram que, à medida que o tamanho das partículas aumenta, a área superficial específica das partículas diminui correspondentemente, tornando a escória menos reativa ao CO₂ (POLETTINI; POMI; STRAMAZZO, 2016b).



(C1) 850–1000 μm; (C2) 500–850 μm; (C3) 250–500 μm; (C4) 150–250 μm; (C5) 100–150 μm; (C6) 63–100 μm; (C7) 38–63 μm; (C8) <38 μm

Figura 2.8 - Absorção de CO₂ e grau de carbonatação em função de diferentes faixas granulométricas (Poletini, Pomi e Stramazzo (2016b)).

Ko, Chen e Jiang (2015) relataram que, em comparação com outros tipos de escória de aciaria, a BOFS que apresentava menor tamanho de partícula, e conseqüente maior área superficial específica, continha mais CaO livre, possuindo assim uma maior capacidade de reagir com mais CO₂.

Tu *et al.* (2015), estudando a cinética de reação da carbonatação direta pela rota úmida, observaram também o efeito do tamanho de partícula. Para a EA estudada, os valores do diâmetro médio (d_{50}) foram de 12,8 μm , 22,4 μm e 118,8 μm e os resultados encontrados sugeriram que o grau de carbonatação aumenta com a diminuição do tamanho de partícula, também justificado pelo aumento na área superficial específica. Da mesma forma, a área superficial específica da EA não carbonatada sofreu alteração (aumento) após a carbonatação, para distintas faixas granulométricas carbonatadas, como mostrado na Tabela 2.5 .

Tabela 2.5 - Área superficial específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) da EA antes e após a carbonatação.

d_{50}	Antes da carbonatação	Após a carbonatação
12,8 μm	1,61	18,71
22,4 μm	0,94	14,82
118,8 μm	0,57	6,00

Fonte: Tu *et al.* (2015).

De forma geral, os estudos demonstram que, para duas rotas de carbonatação direta, a redução do tamanho da partícula aumenta a área de superficial específica, de forma a apresentar maior área de contato com o CO_2 , e logo maior região para a reação de carbonatação. No entanto, a pulverização da EA em pós mais finos consome mais energia, o que aumenta desfavoravelmente o custo (LI *et al.*, 2021). Portanto, é de grande importância encontrar um equilíbrio entre uma gradação satisfatória, melhorando o processo de moagem existente (de maneira econômica) e um alto grau de carbonatação.

2.2.3.2 Umidade total

A água participa da reação de carbonatação como meio de difusão do gás CO_2 , solubilização e difusão de cálcio e magnésio, bem como sítio de reação entre as fases carbonatáveis da EA e o gás carbônico (NIELSEN *et al.*, 2020; SONG *et al.*, 2021).

Huijgen, Witkamp e Comans (2005) realizaram a carbonatação direta pela rota úmida usando uma autoclave e descobriram que uma diminuição na razão líquido-sólido (L/S) aumentou o grau de conversão de CO_2 , como apresentado na Figura 2.9. Porém, em uma razão L/S abaixo de 2, a autoclave não apresentou bom funcionamento, resultando em um contato insuficiente entre o CO_2 e os íons cálcio e, assim, reduzindo o grau de carbonatação.

Ko, Chen e Jiang (2015) estudaram um processo de carbonatação via rota úmida usando um forno rotativo feito de aço inoxidável com o intuito de acelerar a carbonatação. Os autores observaram que a rotação e umidade relativa tiveram influência significativa na carbonatação. Observou-se que o teor de cálcio livre residual, ou seja, o CaO não carbonatado, reduziu com o aumento da umidade relativa, ou seja, a carbonatação aumentou gradualmente com o aumento da umidade relativa (UR) de 0 a 60%, como apresentado na Tabela 2.6. Contudo, o teor de CaO

livre residual voltou a aumentar quando se utilizou UR de 80%. Isso foi justificado pelos autores devido ao excesso de umidade que tende a bloquear os poros na superfície dos sólidos, limitando a penetração do CO₂.

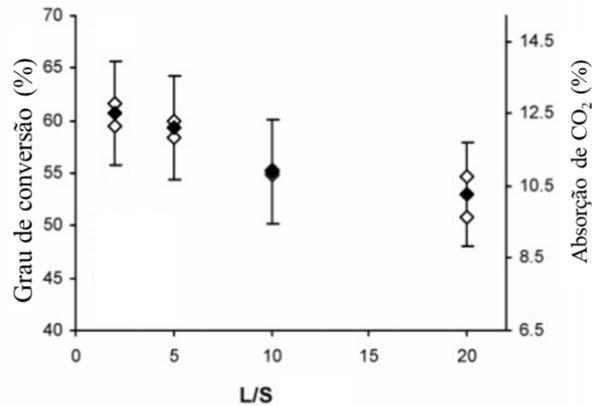


Figura 2.9 - Absorção de CO₂ e grau de carbonatação em função de L/S na carbonatação via rota úmida (Huijgen, Witkamp e Comans, (2005)).

Tabela 2.6 - Cálcio livre (% massa) em função da umidade em EA carbonatadas.

		Tamanho de partícula (mm)		
		3,5–7	7–15	15–25
UR	10%	3,71	3,44	3,96
	30%	3,93	2,56	2,04
	60%	1,45	0,63	0,37
	80%	3,20	4,35	2,96

Fonte: Ko, Chen e Jiang (2015).

Ao contrário dos estudos mencionados anteriormente, Baciocchi *et al.* (2009), realizando carbonatação via rota seca, descobriram que a relação L/S ideal foi de 0,4, como apresentado Figura 2.10. Os autores relataram que o sequestro de carbono não foi maior em seu estudo porque não foram detectados compostos hidratados, sugerindo que parte da água estava envolvida na reação de hidratação de silicatos e óxidos em EA, ao invés de utilizada para dissolução de CO₂ e lixiviação de íons de cálcio.

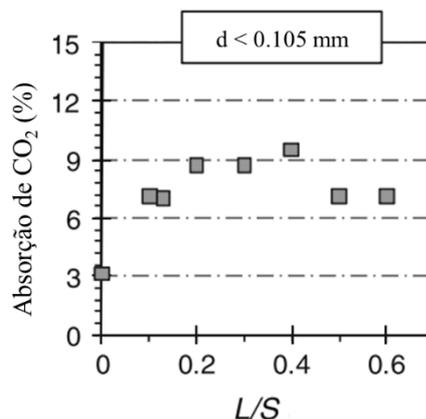


Figura 2.10 - Absorção de CO₂ em função de L/S para carbonatação à seco (Baciocchi *et al.*, (2009, 2010)).

Descobertas anteriores demonstram que um baixo teor de umidade reduz a dissolução de CO_2 e íons de cálcio, enquanto que um alto teor de umidade bloqueia os poros da EA e, assim, dificulta desfavoravelmente a difusão de CO_2 . Ambos não são propícios para acelerar a carbonatação (CHANG *et al.*, 2011; YU; WANG, 2011). Sumariamente, a literatura indica que, na rota seca, baixos teores de umidade impedem o contato entre o CaO e MgO livre com o CO_2 . Contudo, o excesso de água tende a bloquear os poros na superfície dos sólidos, limitando a penetração do CO_2 a uma maior profundidade. Para a rota úmida, baixos teores de umidade impedem a movimentação do equipamento e conseqüente redução do contato entre o CaO e MgO livre com o CO_2 , e o excesso de água tende a lixiviar o Ca e Mg e impedir a reação. Portanto, encontrar um teor de umidade ideal no processo de carbonatação é a chave para uma carbonatação eficiente e econômica.

2.2.3.3 Concentração e Pressão de CO_2

As taxas de difusão e dissolução do CO_2 na escória de aciaria são os fatores diretos e decisivos que afetam a taxa de carbonatação. Nielsen *et al.* (2020) estudaram o efeito da concentração de CO_2 no grau de carbonatação da EA inoxidável em uma faixa mais ampla, variando de 5, 17 e 100% sob uma pressão de CO_2 mais baixa (1,5 bar). Os resultados apontaram que uma maior concentração de CO_2 alcançou uma maior taxa de reação inicial. Contudo, ressalta-se que, sob uma concentração menor de CO_2 com maior tempo de reação (carbonatação), alcançaram-se iguais ou maiores taxas de fixação de carbono quando comparadas às obtidas utilizando uma concentração maior de CO_2 (Figura 2.11).

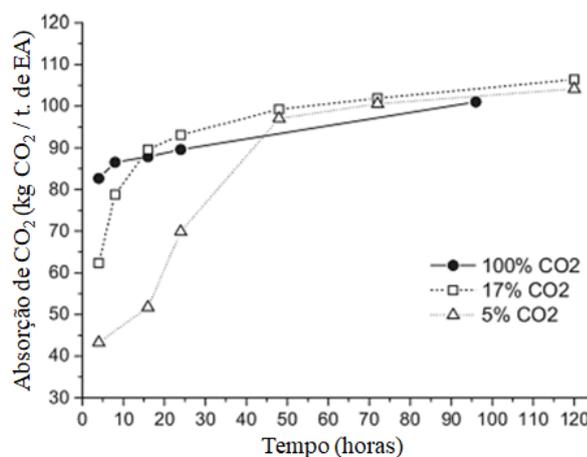


Figura 2.11 - Absorção de CO_2 em função da concentração de CO_2 (adaptado de Nielsen *et al.* (2020)).

Yu e Wang (2011) estudaram a influência da concentração de CO_2 na carbonatação de BOFS e EAFS. Em seu estudo, o sequestro de CO_2 não aumentou com o aumento da concentração de CO_2 . Esses dois tipos de escórias de aciaria tiveram a menor fixação de carbono

quando a concentração de CO_2 foi fixada em 50%. Curiosamente, utilizando concentrações de CO_2 extremas (10% ou 100%), o grau de carbonatação foi aumentado. Os autores explicam que, sob baixas concentrações de CO_2 , outros componentes na EA (Fe, Mn e Al) atuaram como catalisadores para promover a reação de carbonatação. No entanto, esta conclusão foi tirada apenas com base nos dados experimentais, e nenhuma pesquisa experimental adicional sobre o mecanismo catalítico foi realizada.

Geralmente, uma pressão de CO_2 mais alta é benéfica para a dissolução desse gás na água, o que pode aumentar o grau de carbonatação. Todavia, esta suposição é verdadeira apenas até um limite de pressão de difusão de CO_2 . O impacto negativo da alta pressão parcial de CO_2 no sequestro de carbono foi relatado por Poletini; Pomi e Stramazzo (2016b). Os autores observaram que o aumento da pressão parcial de CO_2 reduziu a absorção de CO_2 , como apresentado na Figura 2.12. Esse comportamento foi justificado pela elevada difusão ocasionada pela alta pressão parcial, que acarretou numa rápida precipitação de carbonato na superfície da EA. Essa rápida precipitação impediu a difusão de CO_2 , devido ao preenchimento mais rápido dos poros da escória e à rápida formação de camadas protetoras.

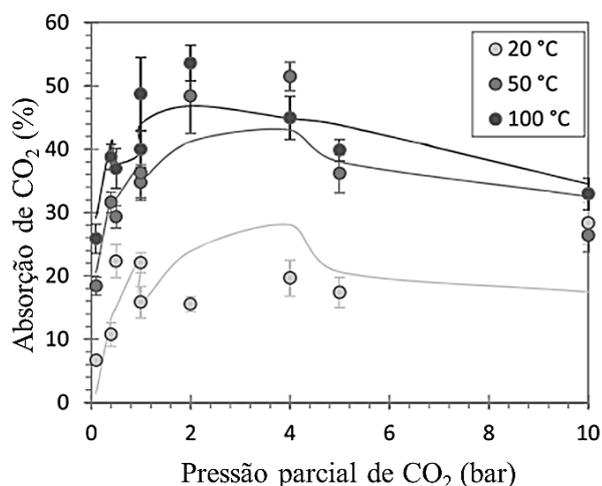


Figura 2.12 - Absorção de CO_2 em função da pressão parcial de CO_2 (Poletini, Pomi e Stramazzo (2016b)).

Em síntese, as pesquisas anteriores apontam que o aumento da concentração e pressão de CO_2 melhora a taxa de reação de carbonatação sob uma condição relativamente suave, ou seja, sobre baixas pressões no campo da carbonatação subcrítica, em que o CO_2 está no estado gasoso. Mas ressalta-se que, sob uma concentração menor de CO_2 e prolongamento da duração do processo de carbonatação, pode-se alcançar a mesma ou até maior taxa de absorção de CO_2 obtida sob uma concentração maior de CO_2 .

Para o campo da carbonatação supercrítica, onde o CO_2 está no estado líquido, e na qual utilizam-se elevadas pressões de CO_2 , a pressão de CO_2 também mostrou um efeito positivo na

captura de CO₂. O aumento da pressão parcial de CO₂ resulta no aumento da concentração dos íons envolvidos. Além disso, ocorre um aumento na concentração de CO₂ dissolvido com o aumento da pressão. E como a concentração de CO₂ dissolvido governa o equilíbrio das reações globais de carbonatação, esse aumento acentuado de CO₂ dissolvido promove o processo de reação, aumentando o grau de carbonatação. Contudo, o gasto energético deve ser levado em consideração e pode inviabilizar economicamente o processo (KIM; AZIMI, 2021).

2.2.3.4 Temperatura

A temperatura de carbonatação tem uma influência importante na carbonatação da escória de aço. Para a carbonatação direta úmida, Nielsen *et al.* (2020) defenderam que a temperatura exerce grande impacto tanto na taxa de dissolução dos componentes da escória quanto na solubilidade do CO₂. Além disso, a taxa de nucleação do cristal de carbonatos e crescimento das células unitárias dos produtos cristalinos de carbonatação, bem como a morfologia microscópica, depende fortemente da temperatura de carbonatação.

Ko, Chen e Jiang (2015), em seus estudos, descobriram que o aumento da temperatura promoveu a reação de carbonatação, devido à redução do cálcio livre, mas reduziu a solubilidade do CO₂ em água. No entanto, o aumento da temperatura acima de 200°C acarretou uma diminuição na taxa de carbonatação (Tabela 2.7). Assim, a temperatura de carbonatação mais adequada em seu estudo foi de 200°C. Da mesma forma, outro estudo também confirmou que o aumento da temperatura promoveu a dissolução de minerais, e maior grau de carbonatação (CHANG *et al.*, 2011).

Tabela 2.7 - Cálcio livre (% massa) em função da temperatura em EA carbonatadas.

		Tamanho de partícula (mm)		
		3,5–7	7–15	15–25
Temperatura	100°C	3,76	2,48	2,66
	150°C	3,22	1,70	2,55
	200°C	1,45	0,63	0,37
	230°C	2,88	2,01	2,07
	250°C	4,59	2,15	3,40

Fonte: Ko, Chen e Jiang (2015).

Em seus estudos sobre o efeito da temperatura de reação e demais parâmetros na carbonatação da escória de aço inoxidável (AODS), Tao *et al.* (2021) observaram que a o grau de conversão da AODS a 60°C foi de 23,4% após 5 minutos de reação. Entre 80-100 °C, o grau de carbonatação ficou na faixa de 42-43%. Com o aumento do tempo, o grau de carbonatação aumentou gradualmente. Nas maiores temperaturas, atingiu-se o valor máximo de 66–67%, em

20 min., contudo a 60°C, o valor máximo foi de 50-51% após 40 min (Figura 2.13). A justificativa apontada foi que à medida que a temperatura da reação aumentava (de 60 para 80°C), o número de moléculas de dióxido de carbono ativas no sistema aumentava e, por consequência, também o grau de carbonatação. Contudo, na faixa de temperatura mais alta (80 a 100 °C), o grau de carbonatação da escória diminuiu devido a redução da solubilidade do CO₂.

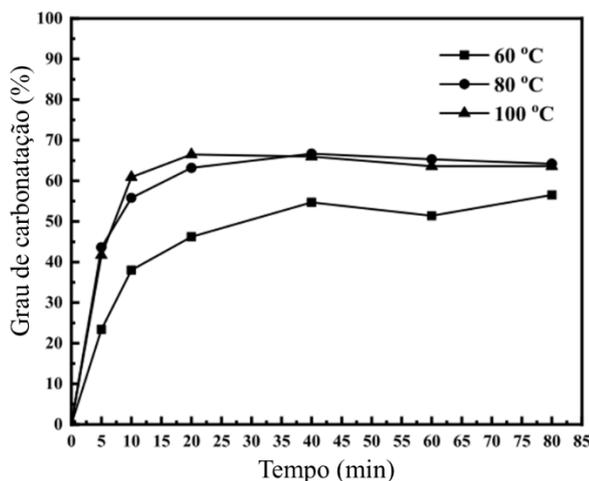


Figura 2.13 - Efeito da temperatura no grau de carbonatação (Tao *et al.* (2021)).

Em resumo, os estudos anteriores demonstram que o aumento da temperatura estimula uma difusão e dissolução mais rápida de CO₂, aumentando o grau de carbonatação até um limite de temperatura. Acima desse limite de temperatura ocorre redução da taxa de difusão interna de CO₂, devido a redução da solubilidade, que combinada ao percentual de CO₂ e umidade acarreta uma diminuição no grau de carbonatação.

2.2.3.5 Tempo

O tempo também tem um impacto significativo na carbonatação da EA, contudo é o parâmetro mais influenciável pelos anteriores, ou seja, é o mais afetado e dependente. Huijgen; Witkamp e Comans (2005) carbonataram EA e descobriram que um maior tempo de carbonatação resultou em um maior grau de carbonatação. Além disso, a reação de fixação de carbono no estágio inicial foi mais rápida e gradualmente se tornou estável com o passar do tempo: nos primeiros 2 minutos 40% do cálcio livre foi carbonatado, aos 15 minutos 50% e após 30 minutos atingiu um patamar de 53%, não ocorrendo mais reação, como apresentado na Figura 2.14.

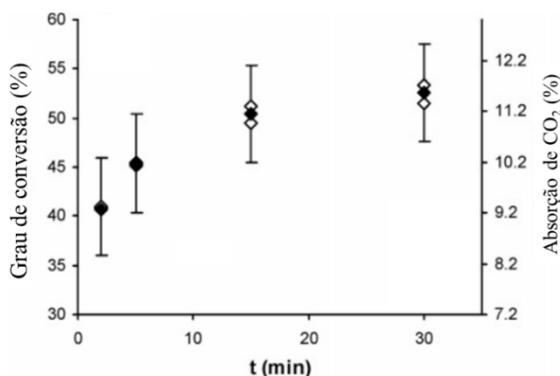


Figura 2.14 - Absorção de CO₂ e grau de carbonatação em função do tempo ((Huijgen, Witkamp e Comans (2005)).

A influência de outros fatores (como temperatura, pressão, etc.) afetam no grau de carbonatação da EA; contudo esses parâmetros também podem ser influenciados pelo tempo de reação. Por exemplo, quando a escória EA inoxidável foi submetida à carbonatação acelerada sob a influência da concentração de CO₂, com o aumento do tempo de reação, foram obtidos grau de carbonatação iguais ou maiores sob baixa concentração quando comparadas às obtidas sob uma concentração maior de CO₂. Assim, com o aumento do tempo é possível atingir o mesmo patamar de carbonatação sob diferentes parâmetros, como apresentado na Figura 2.11 (NIELSEN *et al.*, 2020).

Buscando aumentar a estabilidade volumétrica e realizar uma correlação entre o tempo e grau de conversão, Fang *et al.* (2022) realizaram a carbonatação da EA numa câmara sob pressão e umidade controlada, com o tempo variando de 1 a 30 min. O perfil de carbonatação da EA apresentou alto grau de carbonatação nos primeiros três minutos do processo, sendo que a carbonatação chega a 15,55%, representando 66,9% do progresso de carbonatação durante 30 min, como apresentado na Figura 2.15.

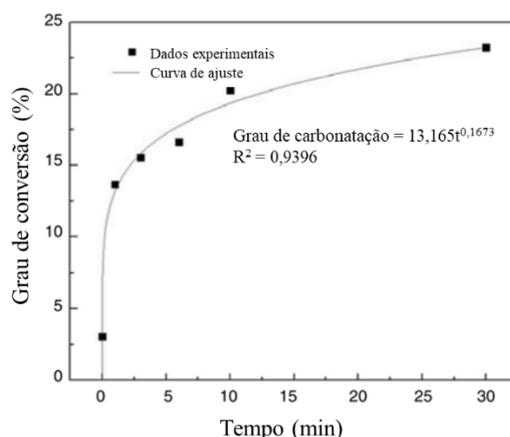


Figura 2.15 - Grau de conversão em função do tempo de carbonatação (adaptado de Fang *et al.* (2022)).

MA *et al.* (2021) buscaram determinar influência de parâmetros de reação, incluindo razão sólido-líquido, taxa de fluxo de CO₂, temperatura, volume de água e tempo de carbonatação na carbonatação direta úmida da BOFS na maximização do sequestro de CO₂, bem como comparou o tempo de carbonatação direta pela rota seca. Na rota úmida, os autores observaram que a capacidade de sequestro de CO₂ do BOFS aumentou com o tempo de reação, sendo o máximo de 16,34% alcançado após 180 minutos. Notou-se também que houve uma rápida conversão nos primeiros 30 minutos, alcançando 12,63%, tendo diminuído com o tempo subsequente (Figura 2.16). Em outras palavras, 78% da quantidade máxima de sequestro de carbono ocorreu nos primeiros 30 minutos. Este resultado mostrou que a reação de carbonatação atingiu seu pico na primeira meia hora, reduzindo a conversão, sendo provável devido à formação de uma fina camada de carbonato na superfície das partículas, impedindo a difusão de CO₂.

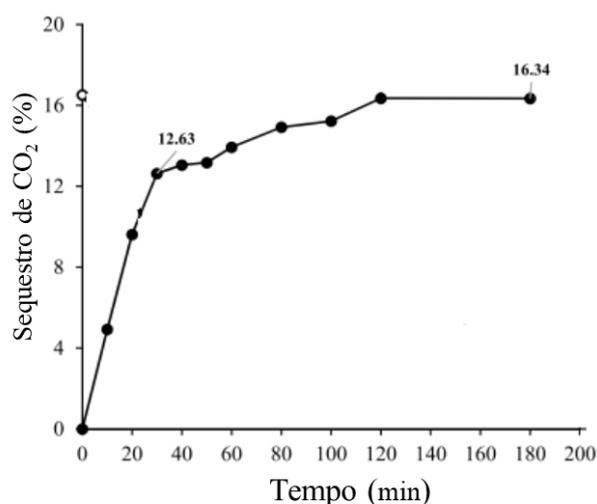


Figura 2.16 - Sequestro de CO₂ em função do tempo de carbonatação para via úmida (Ma *et al.* (2021))

Comparativamente, na rota seca, o aumento do tempo de carbonatação aumentou o sequestro de CO₂, com uma quantidade máxima de 4,91% após 28 dias de carbonatação (Figura 2.17). A conversão também foi relativamente maior nos primeiros 7 dias para carbonatação seca, atingindo cerca de 75% do CO₂ sequestrado aos 28 dias. Nota-se que a carbonatação via rota seca demorou mais tempo e não atingiu os patamares da carbonatação via úmida (MA *et al.*, 2021).

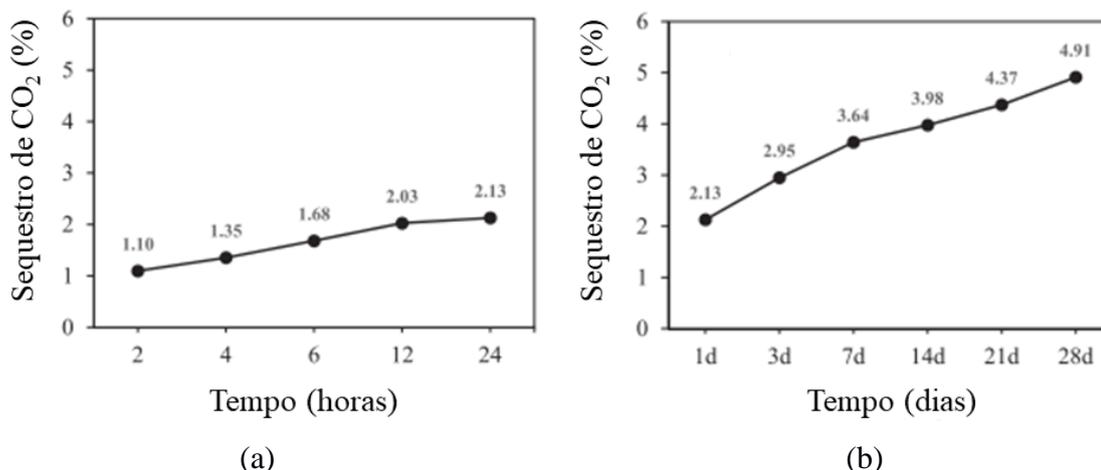


Figura 2.17 - Sequestro de CO₂ nas (a) primeiras 24 horas e (b) até os 28 dias de carbonatação para via seca (Ma *et al.* (2021)).

Brevemente, a literatura reporta que maiores tempos de carbonatação resultam em um maior grau de carbonatação, bem como a reação de fixação de carbono no estágio inicial se apresenta mais rápida e gradualmente se torna estável em tempos longos. O grau limitado de reação de carbonatação é uma característica comum de todos os tipos de EA, pois as partículas de CaCO₃ geradas preenchem os poros, dificultando a difusão de CO₂. O fator tempo se apresenta como o mais influenciável, uma vez que os parâmetros apresentados anteriormente definem o tempo de reação, ou seja, influencia no tempo necessário para fixação de carbono.

2.2.4 Carbonatação industrial de EA

A carbonatação industrial ainda está incipiente, e apresenta poucos exemplos em todo o mundo. Uma tecnologia patenteada na Bélgica, *Carbstone Innovation*®, utiliza o conceito do processo de captura de CO₂, a qual converte escórias ricas em cálcio (por exemplo, EA) em materiais de construção sustentáveis. Essa tecnologia utiliza CO₂ e o *Carbinox*®, pó ultrafino de EA, e demais agregados que se combinam para atuar como um aglutinante, não utilizando cimento, como mostrado na Figura 2.18 (ORBIX, 2023; VITO, 2023).

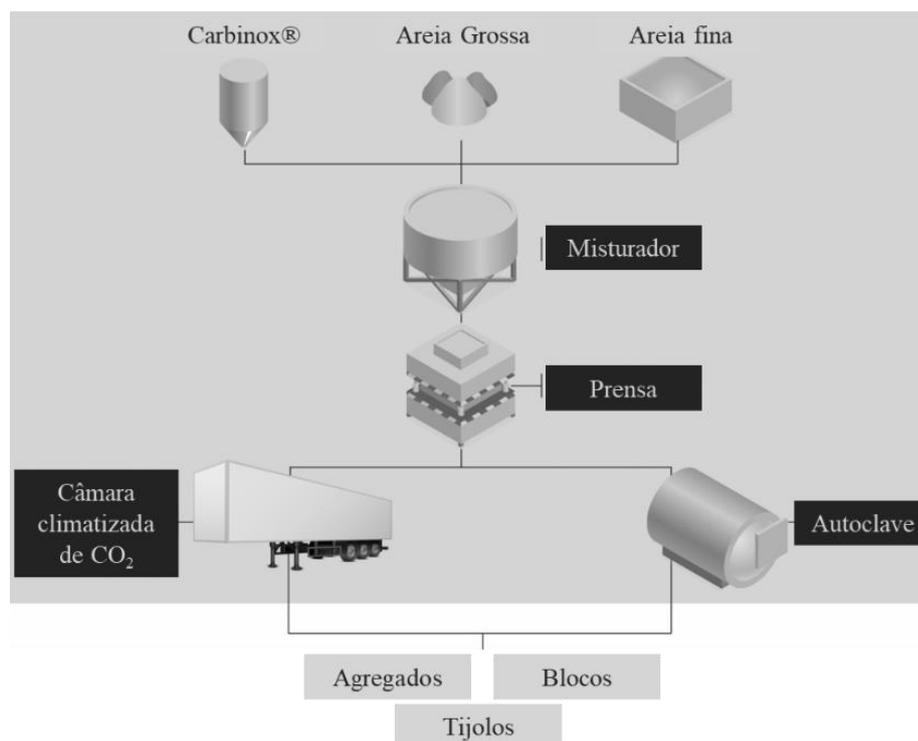


Figura 2.18 - Tecnologia Carbstone Innovation (ORBIX (2023)).

A tecnologia *Carbstone Innovation* possibilita o desenvolvimento de materiais em todos os tipos de formas, como de ladrilhos e telhas, blocos de construção e até briquetes para a própria indústria siderúrgica. Esses produtos, de acordo com a empresa, são extremamente duráveis e ecologicamente corretos, pois garantem um armazenamento único e permanente de uma quantidade substancial de CO₂ (ORBIX, 2023; VITO, 2023).

No Canadá, outra tecnologia foi recentemente patenteada, *Carbicrete®*, ainda em escala piloto. Essa tecnologia, para o ramo pré-moldado da construção civil, afirma permitir a produção de concreto com carbono negativo usando subprodutos da siderurgia e captura de CO₂ (CARBICRETE, 2023). Na *Carbicrete®*, o sistema de produção é análogo aos processos convencionais de produção de concreto pré-moldado, com duas diferenças. A primeira está na substituição do cimento por EA, que é misturada à água e agregados. Em seguida, essa mistura é moldada nas máquinas convencionais, seguida de cura em uma câmara de absorção de CO₂, sendo essa a segunda diferença. Esse CO₂ é oriundo coleta de gás industrial, das redes vizinhas (CARBICRETE, 2023).

Os benefícios da *Carbicrete®* são redução dos custos de matérias-primas de 10 a 20% e remoção de cerca de 30kg de CO₂ por peça pré-moldada. Segundo a empresa detentora da tecnologia, as propriedades mecânicas das peças são 30% melhores que as produzidas com CP, e atingem a resistência à compressão máxima em 24 horas (CARBICRETE, 2023).

A empresa britânica Carbon8 (2023) detém a tecnologia de carbonatação de resíduos industriais para captura de CO₂. A tecnologia, chamada de CO₂ntainer, apresentada na Figura 2.19, é uma câmara de carbonatação acelerada, compacta, móvel e do tipo *plug and play*, que permite a integração de forma fácil na cadeia produtiva de diversos setores industriais.



Figura 2.19 - CO₂ntainer (Carbon8 (2023)).

A tecnologia britânica combina o gás carbônico e resíduos industriais, como a EA, de forma que cria produtos, como agregados para materiais de construção com baixo teor de carbono, o *CircaBuild*®, e fertilizantes, o *CircaGrow*® (CARBON8, 2023).

Em todos os métodos das empresas anteriores, o processo de moagem da EA é considerado, seja para o emprego como ligante ou fertilizante e para aglomeração e formação de agregados. Esse processo é uma etapa crítica, e o custo associado a essa operação é elevado, devido à alta dureza da EA, o que resulta em elevado tempo gasto e, conseqüente alto gasto energético para redução granulométrica (CHEN *et al.*, 2021b).

Em países em desenvolvimento, como o Brasil, onde há pressão por redução de custos em processos, a viabilidade econômica dessa etapa pode ser questionada e inviabilizar o método. Desse modo, uma abordagem para superar os desafios de custo pode ser a promoção da utilização da EA como obtida após o refino do aço, e seu respectivo beneficiamento pelos tratamentos de solidificação, trituração, separação magnética e classificação granulométrica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O programa experimental deste trabalho se divide na caracterização das matérias-primas, carbonatação da EA, caracterização da EA carbonatada e desenvolvimento e avaliação do comportamento da EA não carbonatada e carbonatada como agregado em argamassas álcali-ativadas. Em um primeiro momento, realizou-se a caracterização das matérias-primas. A primeira fase se concentrou na carbonatação da EA, bem como a caracterização da mesma, com o intuito de avaliar a influência dos parâmetros na fixação de CO₂. A segunda fase envolveu o desenvolvimento das argamassas álcali-ativadas, a partir de uma formulação de referência com EA não carbonatada e demais formulações com EA carbonatada. Por fim, foram avaliadas as propriedades no estado fresco, mecânicas, físicas e microestruturais, bem como o processo de hidratação, das formulações. O escopo do estudo é apresentado na Figura 3.1.

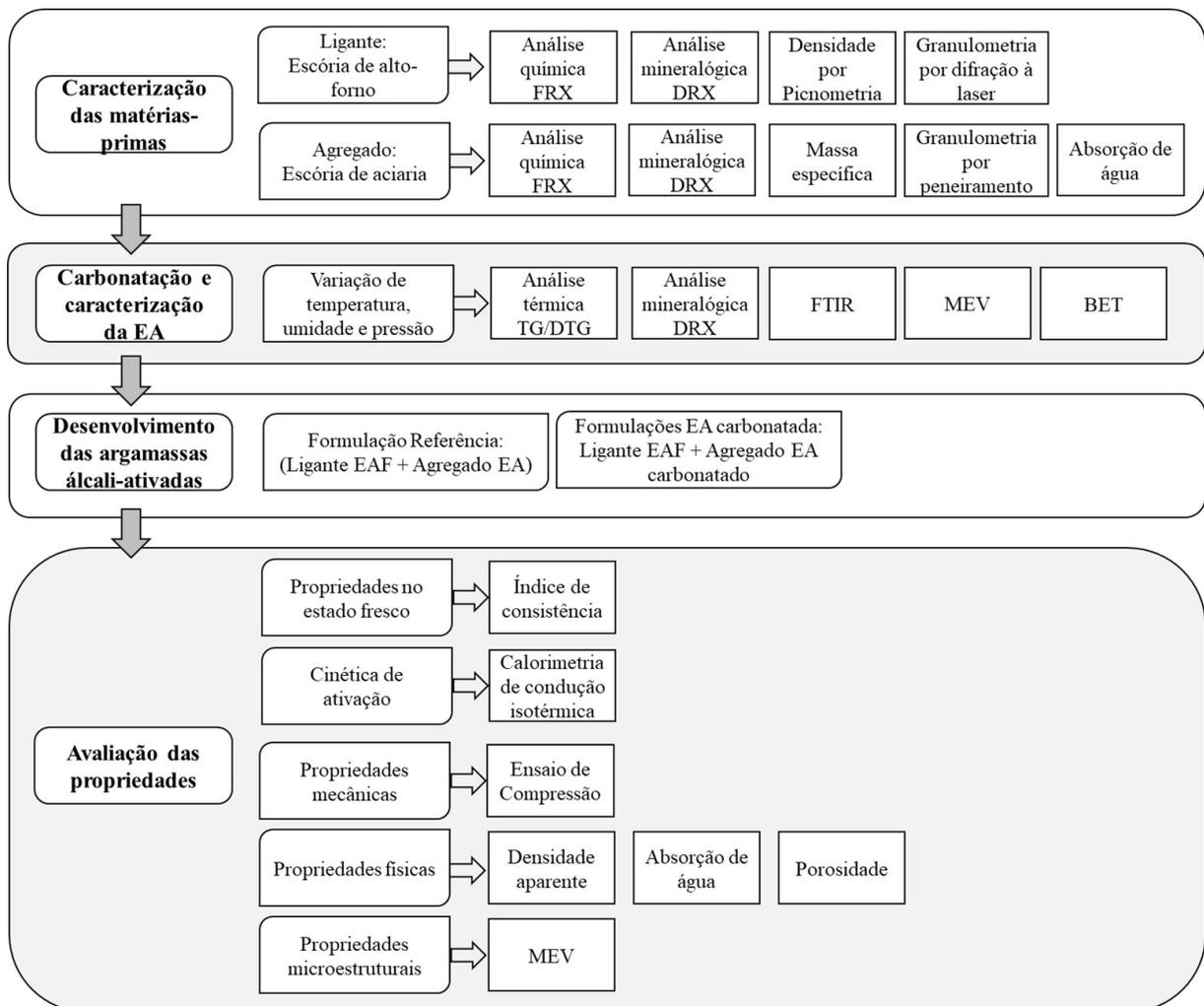


Figura 3.1 - Fluxograma das etapas propostas do trabalho.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

Para o desenvolvimento das argamassas álcali-ativadas, foram utilizados os dois coprodutos da siderurgia, escória de alto-forno (EAF), como precursor, e escória de aciaria (EA) do tipo BOFS, como agregado, ambas sendo fornecidas pela empresa Gerdau S.A, unidade de Ouro Branco – MG.

A EAF granulada moída, utilizada nessa pesquisa como precursor aluminossilicato (ligante), foi caracterizada pela composição química, mineralógica e também avaliadas suas propriedades físicas: densidade e distribuição granulométrica. A composição química foi determinada por fluorescência de raios X (FRX) utilizando o equipamento Bruker S2 Ranger. A composição mineralógica foi determinada pela difração de raios X (DRX), utilizando o equipamento Shimadzu XRD-7000, empregando-se radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, velocidade angular de $0,02^\circ$ por segundo e 2θ variando de 05° a 80° . A densidade da escória foi determinada pelo ensaio de picnometria a gás hélio, usando o equipamento Multipycnometer MVP-6DC Quantachrome. A distribuição granulométrica foi determinada por granulometria por difração à LASER, utilizando o equipamento CILAS 1090.

O hidróxido de sódio (NaOH), com pureza de 99%, e solução de silicato de sódio (Na_2SiO_3), com composição $\text{SiO}_2 = 32,19\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 14,91\%$; $\text{H}_2\text{O} = 52,90\%$, foram fornecidos pela empresa Getex Indústria e Comércio Ltda. A solução alcalina foi produzida misturando inicialmente hidróxido de sódio e água e mantida em repouso até completo resfriamento, visto que ocorre um aquecimento durante essa mistura. Após esse processo, a solução aquosa de hidróxido de sódio foi misturada ao silicato de sódio.

A EA foi utilizada neste trabalho com tamanho de partícula abaixo de 4,8 mm, haja visto que o estudo se deu em argamassas. A composição granulométrica do agregado foi determinada por peneiramento de acordo com a ABNT NBR NM 248 (ABNT, 2003) utilizando o agitador mecânico de peneiras. Além da determinação da composição granulométrica, foram determinados a massa específica e a absorção de água de acordo com a ABNT NBR 16916 (ABNT, 2021) para os agregados miúdos utilizados. Adiciona-se que EA teve sua composição química determinada por FRX utilizando o equipamento Bruker S2 Ranger.

3.2 CARBONATAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA EA

3.2.1 Processo de carbonatação acelerada

Três parâmetros de pré-carbonatação foram investigados: (i) temperatura (25 e 75°C); (ii) teor de umidade (0,15 e 0,30 kg/kg), medido em termos de relação líquido/sólido (L/S), e

(iii) pressão de CO₂ (1, 3 e 5 bar). A combinação dos parâmetros anteriores originou 12 formulações diferentes, conforme Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Parâmetros da carbonatação.

Formulação	Temperatura (°C)	Razão Líquido/Sólido (L/S – kg/kg)	Pressão de CO ₂ (Bar)
T25H15P1	25	0,15	1
T25H15P3			3
T25H15P5			5
T25H30P1		0,30	1
T25H30P3			3
T25H30P5			5
T75H15P1	75	0,15	1
T75H15P3			3
T75H15P5			5
T75H30P1		0,30	1
T75H30P3			3
T75H30P5			5

A rota de carbonatação foi conduzida em uma autoclave com uma bomba de vácuo e uma placa de aquecimento acoplada a um sensor de temperatura, mostrada esquematicamente na Figura 3.2. O tempo de carbonatação e concentração de CO₂ foram fixados, respectivamente, em 4 h e 100%. Essa concentração foi utilizada com o intuito de simular os gases de combustão derivados de um estágio de captura preliminar (POLETTINI; POMI; STRAMAZZO, 2016a). Antes da carbonatação, foi aplicado vácuo por 5 minutos para retirada de ar da autoclave. Após o pré-tratamento, as amostras foram secas em estufa a 105 °C por 24 horas e realizados os ensaios para a avaliação da carbonatação segundo os métodos apresentados no item 3.2.2..

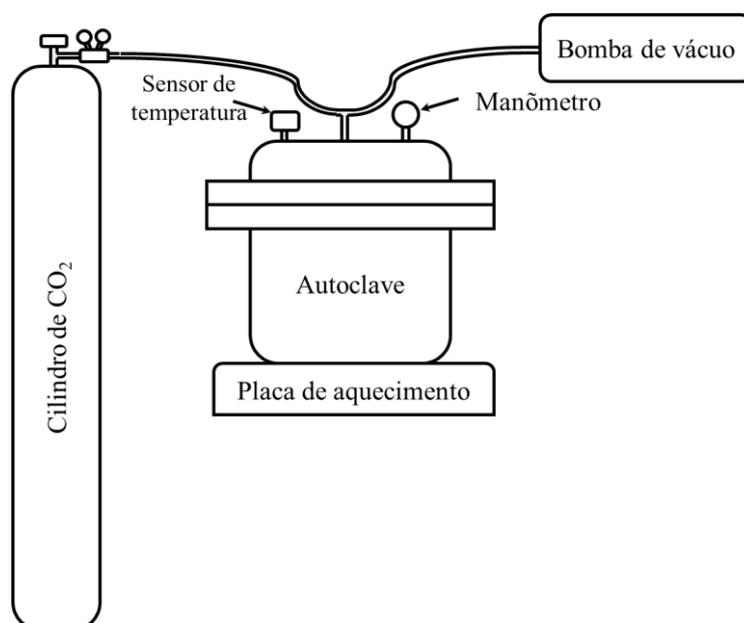


Figura 3.2 - Sistema de carbonatação em autoclave.

Para maior facilidade, o termo N-EA foi usado para designar a EA não tratada (natural), enquanto o termo C-EA designou a EA resultante de qualquer uma das condições mostradas na Tabela 3.1.

3.2.2 Métodos de análise da carbonatação da EA

Diversos métodos experimentais podem avaliar o grau de carbonatação e a real captura de CO₂ realizado pela EA (HUMBERT; CASTRO-GOMES, 2019). A análise das modificações mineralógicas foi determinada pela difração de raios X, utilizando o equipamento Shimadzu XRD-7000, empregando-se radiação CuK α , tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, velocidade angular de 0,02° por segundo e 2 θ variando de 05° a 80°. A identificação de fases foi realizada a partir dos difratogramas pelo método de comparação com os dados das fases obtidos a partir de busca no banco de dados *American Mineralogist Crystal Structure Database* (AMCSD) e *Crystallography Open Database* (COD).

Para identificar e quantificar a variação das fases sólidas, análise termogravimétrica acoplada à análise térmica diferencial (TGA-DTA) foi realizado no equipamento Hitachi STA73000. A N-EA e C-EA foram aquecidas de 25 °C a 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em uma atmosfera de nitrogênio de alta pureza. O cálculo de massa e de absorção de CO₂ foram calculadas perda de massa de 540 a 950 °C obtidas pela TGA/DTG utilizando a (Equação 3.1 e (Equação 3.2, respectivamente (CHEN *et al.*, 2021a; LIBRANDI *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2021b; MA *et al.*, 2021).

$$CO_2(\%) = \frac{\Delta m_{CO_2}}{m_{105^\circ C}} \times 100 \quad (\text{Equação 3.1})$$

$$\text{Absorção de } CO_2(\%) = \frac{CO_{2\ C-EA} - CO_{2\ N-EA}}{100 - CO_{2\ C-EA}} \times 100 \quad (\text{Equação 3.2})$$

Em que:

Δm_{CO_2} é a perda de massa devido a decomposição dos carbonatos de 540 a 950°C;

$m_{105^\circ C}$ é a massa seca à 105°C;

Para examinar as modificações estruturais das C-EA, foi utilizado o espectroscópio de infravermelho com transformada de Fourier ThermoFischer Scientific, modelo Nicolet Summit PRO. A análise FTIR foi realizada em uma faixa de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹ com uma resolução espectral de 0,4 cm⁻¹.

As propriedades físicas dos agregados N-EA e C-EA também foram avaliadas, especificamente, densidade, absorção de água e área superficial específica (S_{BET}). A densidade e a absorção de água foram realizadas de acordo com a Norma Brasileira ABNT NBR 16916 (ABNT, 2021). A S_{BET} foi real por adsorção de nitrogênio usando um analisador Quantachrome NOVA 2200E BET, realizada na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido de $-196,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (77 K). A S_{BET} foi derivada das isotermas de adsorção pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

3.3 ARGAMASSAS ÁLCALI-ATIVADAS

3.3.1 Formulações das argamassas

Treze argamassas foram produzidas utilizando a EA como agregado: uma argamassa referência, com a N-EA, e doze argamassas com C-EA, nomeadas de acordo como o agregado pré-carbonatado, ou seja, com as condições apresentadas na Tabela 3.1. A relação agregado/ligante (*aggregate/binder*, a/b) e a relação água/ligante (*water/binder*, w/b), foram fixadas em 2:1 (em volume) e 0,62, respectivamente. A formulação final das argamassas possui uma composição constante com módulo de sílica (razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ms) de 0,78 e 6% Na_2O (em relação a massa do ligante), utilizadas em trabalhos anteriores (CAMARGOS *et al.*, 2023).

3.3.2 Moldagem e cura

As argamassas foram misturadas em uma argamassadeira de giro planetário. A solução alcalina, previamente misturada e resfriada, foi adicionada primeiro, seguida pelo precursor a uma velocidade de mistura mais baixa. Após a homogeneização da pasta, sob baixa velocidade, foi adicionado o N-EA ou C-EA (Tabela 3.1), utilizado como agregado miúdo. Por fim, a argamassa foi misturada durante 1 minuto em velocidade mais alta, a fim de garantir a homogeneização da mistura. Este processo foi realizado de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 2019a).

Foram produzidos 24 corpos de prova cilíndricos (25 mm x 50 mm) de cada formulação, suficientes para ensaios de resistência à compressão, massa específica aparente (ρ_s), absorção de água (A), porosidade aparente (P) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os corpos de prova foram adensados em mesa vibratória e desmoldados em 24 horas. A cura foi realizada a temperatura ambiente, com os corpos de provas mantidos submersos em água até o ensaio. A cura submersa foi escolhida para evitar a rápida perda de água que leva a uma possível retração e fissuração dos corpos de provas (CAMARGOS *et al.*, 2023; NUNES *et al.*, 2022).

3.3.3 *Consistência e cinética de hidratação das argamassas por calorimetria*

O índice de consistência das argamassas foi determinado de acordo com a NBR 13276 (ABNT, 2016) utilizando a mesa de *flow table*. A cinética de reação foi realizada por calorimetria de condução isotérmica. Esse ensaio consiste na medida do calor liberado pelas reações químicas durante a formação dos compostos.

As medidas do calor liberado foram realizadas em um sistema fechado com temperatura constante de 23°C e sem trocas de calor com o meio externo. Para isso utilizou-se o calorímetro isotérmico Calmetrix I-CAL 2000 HPC. As amostras foram preparadas seguindo as etapas: (I) preparação da solução ativadora, (II) mistura da solução ativadora com o ligante e agregado, (III) e carregamento da mistura no calorímetro. As medidas foram realizadas a cada 5s durante as primeiras 72h após a confecção das argamassas.

3.3.4 *Ensaio de desempenho*

A resistência à compressão das argamassas a 1, 3, 7 e 28 dias foi determinada de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 2019a) utilizando a máquina de ensaio universal EMIC DL30000, com célula de carga de 300 kN e velocidade de 0,25 MPa/s. Foram moldados 4 corpos de prova por idade e antes de realizar esse ensaio, a superfície dos corpos de prova foi regularizada com uma retífica.

Foram realizados ensaios para avaliar as propriedades físicas, massa específica aparente, porosidade e absorção de água, aos 28 dias pelo método de saturação em água, similar a NBR 9778 (ABNT, 2005). Para esse ensaio, três corpos de prova cilíndricos foram utilizados.

A massa do corpo de prova saturado imerso em água (m_i) foi determinada com o uso de uma balança hidrostática e a massa do corpo de prova saturado com superfície seca (m_{sat}) foi determinada com a retirada das amostras da água, que foram curadas durante 28 dias em água. A massa seca (m_s) foi determinada após secagem em estufa a temperatura de (105 ± 5) °C até apresentar constância de massa.

Após a determinação das massas, a massa específica aparente (ρ_s), a absorção de água (A), a porosidade aparente (P) foram calculadas por meio das (Equação 3.3, (Equação 3.4)(Equação 3.5, respectivamente.

$$\rho_s = \frac{m_s}{m_{sat} - m_i} \quad \text{(Equação 3.3)}$$

$$A = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} \times 100 \quad \text{(Equação 3.4)}$$

$$P = \frac{m_{sat} - m_s}{m_{sat} - m_i} \times 100 \quad \text{(Equação 3.5)}$$

A análise microestrutural foi realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico de varredura de bancada, marca HITACHI modelo TM 3000 e Shimadzu SEM modelo SSX-500 operando com sensores para elétrons retroespalhados e elétrons secundários, respectivamente. Foram produzidos corpos de prova cilíndricos de 25 mm x 10 mm, a partir do corte de corpos de prova de 25mm x 50 mm, tendo sido descartados suas duas extremidades (topo e fundo). Após os 28 dias de cura, os corpos de prova foram lixados, polidas e secos como procedimento de preparação da superfície antes do ensaio.

3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística foi realizada para verificar o efeito dos parâmetros de carbonatação sobre a trabalhabilidade e propriedades físicas e mecânicas das argamassas. Para esse fim, foram realizados testes ANOVA e de Tukey para determinar se havia diferenças entre as médias populacionais obtidas. O teste ANOVA e HSD de Tukey foram realizados com o *software* R e o nível de significância foi definido em 95%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A densidade da EAF como ligante, e a massa específica e absorção de água da N-EA, como agregado, são apresentados na Tabela 4.1. A densidade por picnometria da EAF como ligante resultou em 3,04 g/cm³. Para a EA como agregado, a massa específica e absorção de água foram de 3,77 g/cm³ e 6,60%, respectivamente. A alta absorção de água para EA, quando comparada absorção de água dos agregados naturais, já foi reportada anteriormente (SANTHOSH; SUBHANI; BAHURUDEEN, 2021), sendo atribuída ao rápido resfriamento em água utilizada no processo de resfriamento da EA, resultando na formação de uma estrutura porosa nas partículas de escória. A massa específica da EA se apresentou mais alta que a da EAF, devido à maior presença de óxidos de ferro (KHATER; RAMADAN; GHARIEB, 2021; SHEN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2020a).

Tabela 4.1 - Propriedades físicas das matérias-primas.

	EAF (ligante)	EA (agregado)
Densidade (g/cm ³)	3,04	3,35
Massa específica (g/cm ³)	-	3,77
Absorção de água (%)	-	6,60

A composição química da EAF e da N-EA obtidas por FRX são apresentadas na Tabela 4.2. Para a EAF, os principais óxidos constituintes são os óxidos de cálcio, silício e alumínio, enquanto para a EA, são os óxidos de cálcio, ferro e silício. Composição semelhantes já foram reportadas (AZIZ *et al.*, 2022; NODEHI; TAGHVAEE, 2022; YILDIRIM; PREZZI, 2011).

Tabela 4.2 - Composição química dos materiais.

Composição	EAF (%)	N-EA (%)
CaO	41,14	36,66
SiO ₂	33,37	12,10
Al ₂ O ₃	14,64	3,84
FeO	-	24,19
MgO	5,57	10,60
MnO	-	4,53
SO ₃	1,56	0,71
P ₂ O ₅	1,53	1,11
Fe ₂ O ₃	1,13	-
Mn ₂ O ₃	0,94	-
TiO ₂	0,53	0,40
Na ₂ O	0,29	<0,1
K ₂ O	0,25	<0,01
Cr ₂ O ₃	-	0,10
LOI	0,50	5,64

A curva granulométrica da EAF é apresentada na Figura 4.1, e a distribuição do tamanho de partículas está resumida na Tabela 4.3. A EAF tem um tamanho médio de partícula de 17,39 micrômetros, o que indica que é fino o suficiente para a ativação alcalina.

Tabela 4.3 - Distribuição de tamanho de partícula da EAF.

Material	D _{10%} (μm)	D _{50%} (μm)	D _{90%} (μm)	D _{Médio} (μm)
EAF	1,97	13,87	38,10	17,39

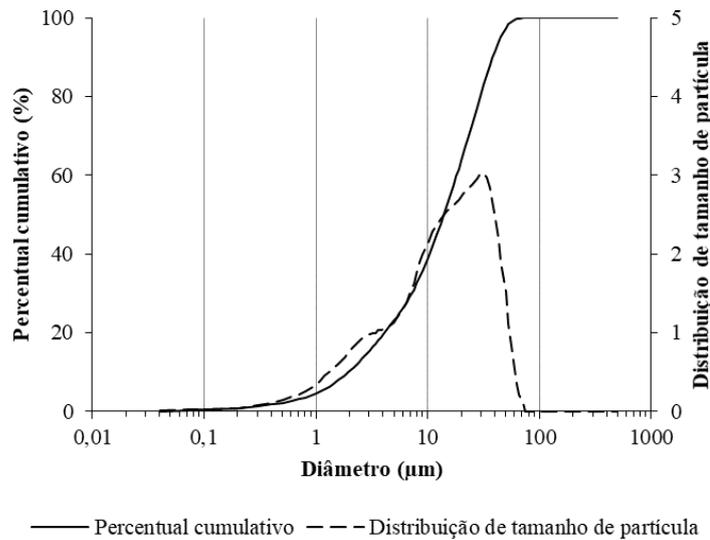


Figura 4.1 - Curva granulométrica da EAF como ligante.

O resultado de DRX para a EAF é apresentado na Figura 4.2. É possível concluir que EAF apresenta uma estrutura amorfa, devido à ausência de picos cristalinos no difratograma, o que indica a reatividade necessária para a ativação alcalina. Um único pico é observado para o mineral gehlenita (em torno de $2\theta = 30^\circ$), tipicamente encontrado em escórias de alto-forno.

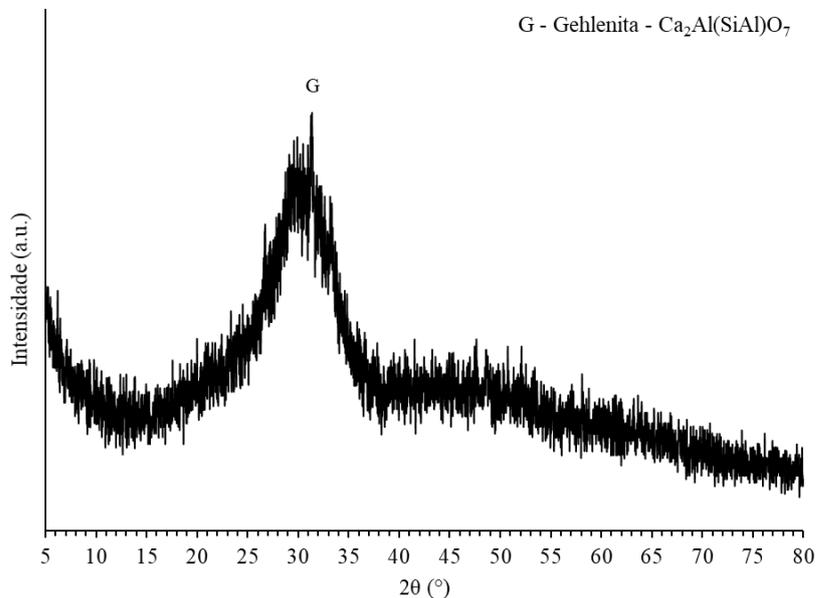


Figura 4.2 – Difração de raios X da EAF.

Por sua vez, o difratograma da N-EA, apresentado na Figura 4.3, mostrou uma fração considerável de compostos cristalinos, tais como larnita (C_2S), srebrodolskita (C_2F), brownwillerita (C_4AF), portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), calcita (CaCO_3), quartzo (SiO_2), wustita (FeO) e periclásio (MgO). Essa composição complexa encontrada já foi relatada anteriormente em diversos estudos (LU *et al.*, 2018; NUNES *et al.*, 2022; YILDIRIM; PREZZI, 2011). O caráter

crystalino da N-EA acaba reduzindo seu potencial como ligante em materiais álcali-ativados, sendo tratado preferencialmente como agregado.

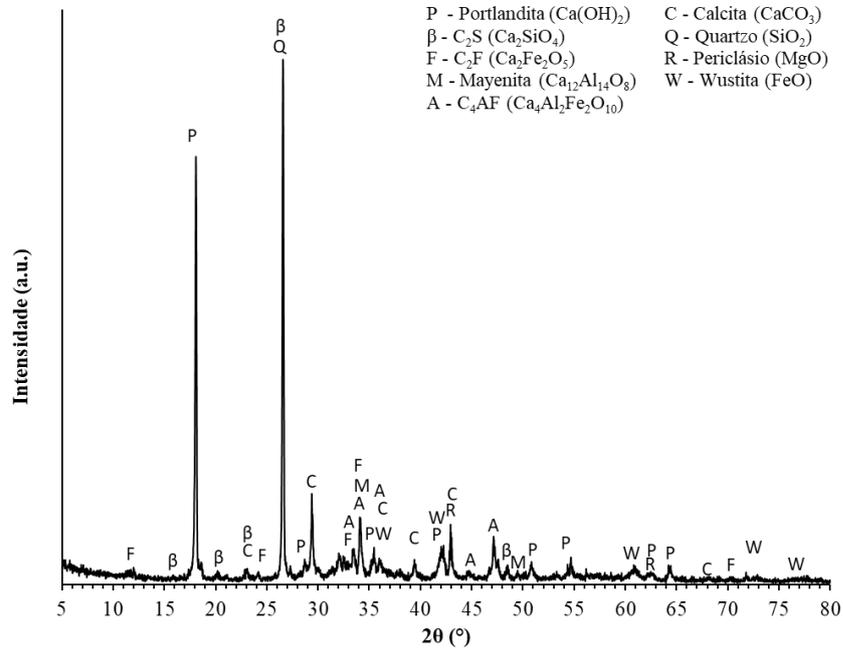


Figura 4.3 - Difração de raios X da EA.

A distribuição granulométrica da EA, utilizada como agregado é dada na Figura 4.4, juntamente com as faixas ótima e utilizável da norma ABNT NBR 7211 (ABNT, 2019b) de agregados para concreto (curvas pontilhadas). A N-EA apresenta porções ligeiramente fora da faixa de utilização da ABNT NBR 7211; porém a distribuição granulométrica encontrada foi mantida por não inviabilizar a produção das argamassas e também para evitar qualquer outro processamento extra na geração pelas indústrias.

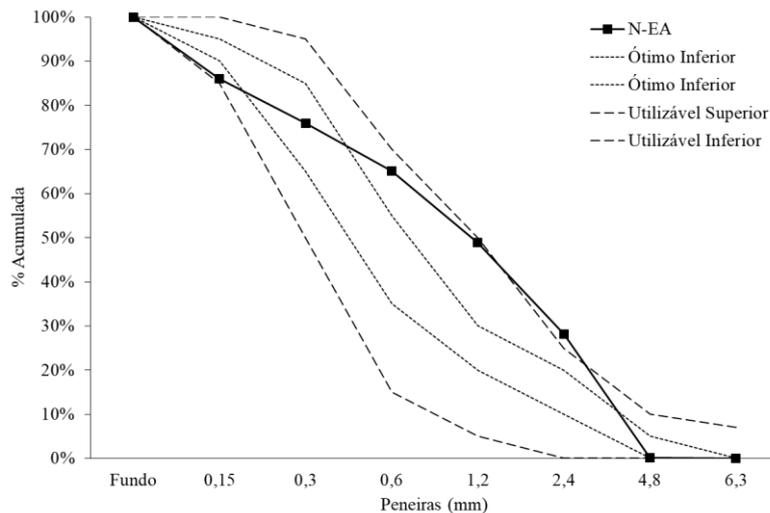


Figura 4.4 - Distribuição granulométrica da EA e faixas de referência de agregados para concreto segundo a ABNT NBR 7211.

4.2 EFEITOS DOS PARÂMETROS DE CARBONATAÇÃO DA EA

4.2.1 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A Figura 4.5 apresenta curvas de TG/DTG dos agregados N-EA e C-EA em função dos parâmetros de carbonatação temperatura e razão L/S. A perda de massa após o aquecimento está diretamente relacionada à decomposição de carbonatos e hidratos, que ocorrem em faixas de temperatura discretas e, portanto, pode ser usada para estimar a conversão de carbonatação (BACIOCCHI *et al.*, 2015; CHEN; LI; LIU, 2021; GHOULEH; GUTHRIE; SHAO, 2017; JIANG; LING, 2020; LIU *et al.*, 2021b; MA *et al.*, 2021; POLETTINI; POMI; STRAMAZZO, 2016a; SANTOS *et al.*, 2013).

Em todas as condições de carbonatação, apresentada na Figura 4.5, podem ser observadas três regiões distintas de perda de massa, bem definidas nas curvas DTG. O principal pico de decomposição foi observado entre 600 e 800°C, o qual está associado à decomposição dos carbonatos (NUNES *et al.*, 2022). Os dois outros picos observados, o primeiro entre 300 e 400 °C e o segundo entre 400 e 500 °C, podem ser atribuídos à decomposição do Mg(OH)₂ e Ca(OH)₂, respectivamente (CHEN *et al.*, 2021c; WANG *et al.*, 2020b). Além disso, observa-se a perda de massa abaixo de 250 °C atribuída à água quimicamente ligada (MA *et al.*, 2021).

Em geral, é possível observar, nas curvas de TG da Figura 4.5, que após a carbonatação ocorreu uma maior perda de massa relacionado à decomposição dos carbonatos das C-EA quando comparada à N-EA. Além disso, independente da temperatura ou do fator L/S, o aumento da pressão de CO₂ acarretou uma maior perda de massa observada.

Destaca-se que quando a razão L/S é mais alta (0,30 kg/kg), ocorre uma redução da perda de massa na faixa de decomposição dos carbonatos e aumento da perda de massa na faixa de decomposição de Mg(OH)₂ e Ca(OH)₂. Esse fenômeno ocorre devido a hidratação dos f-CaO e f-MgO presentes na EA durante processo de carbonatação em autoclave, ou seja, pode ser atribuída à reação química com a água com esses óxidos livres, favorecida pela pressão e temperatura, bem como pela maior disponibilidade de água para a reação no sistema (CHEN *et al.*, 2021c; WANG; SHI; ZHANG, 2015).

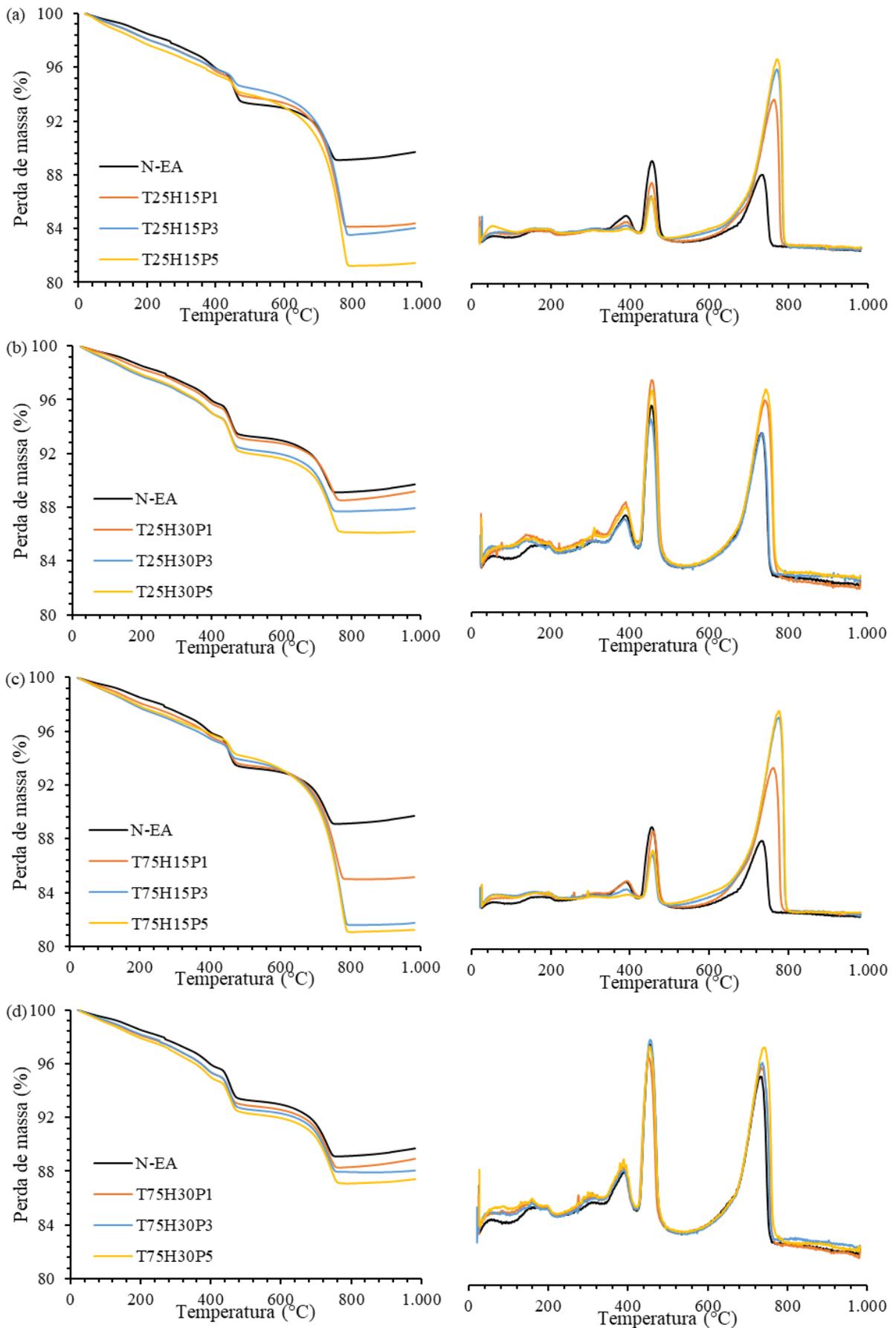


Figura 4.5 - Curvas de TG/DTG dos agregados (a) 25°C e L/S 0,15, (b) 25°C e L/S 0,30, (c) 75°C e L/S 0,15 e (d) 75°C e L/S 0,30.

A Figura 4.6 (a) e (b) mostra a absorção de CO₂, calculadas utilizando a (Equação 3.1 e (Equação 3.2, após o processo de carbonatação da EA à 25 e 75 °C, respectivamente, e permite uma melhor interpretação. Os percentuais de absorção de CO₂ variaram entre 0,29% para T25H30P1 e 10,49% para T75H15P5. Ou seja, em 1 kg de EA pode-se absorver entre 29,00 e 100,49 g de CO₂, dependendo dos parâmetros utilizados.

A absorção de CO₂ é influenciada principalmente pela razão L/S, seguida da pressão de CO₂. Contudo, o efeito da temperatura utilizada é pouco observado na absorção de CO₂. A redução da carbonatação para o maior valor de razão L/S (0,30 kg/kg) foi justificado por Wang *et al.* (2020): uma vez que o teor de umidade (aqui medido como razão L/S) é aumentado, a reação de carbonatação é dificultada, primeiro devido ao bloqueio dos poros, bem como pela redução da difusão e o movimento das moléculas de CO₂, reduzindo o contato com o íons Ca e Mg lixiviados. Como resultado, o grau de carbonatação diminuiu significativamente.

A absorção de CO₂ também foi promovida com um aumento da pressão de 1 a 5 bar em todos os casos, conforme visto na Figura 4.6. Na realidade, a reação de carbonatação é intensificada devido ao aumento da difusão do gás. De acordo com a lei dos gases ideais, a temperatura e volume constantes, a pressão do gás é proporcional ao número de moléculas de gás. Por conseguinte, um aumento da pressão de CO₂ aumenta a difusão, bem como o número de moléculas disponíveis para a reação (UKWATTAGE; RANJITH; LI, 2017). Resultados semelhantes do efeito da umidade e da pressão de CO₂ na carbonatação da EA também foram relatados na literatura (HUIJGEN; WITKAMP; COMANS, 2005; SANTOS *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2020b).

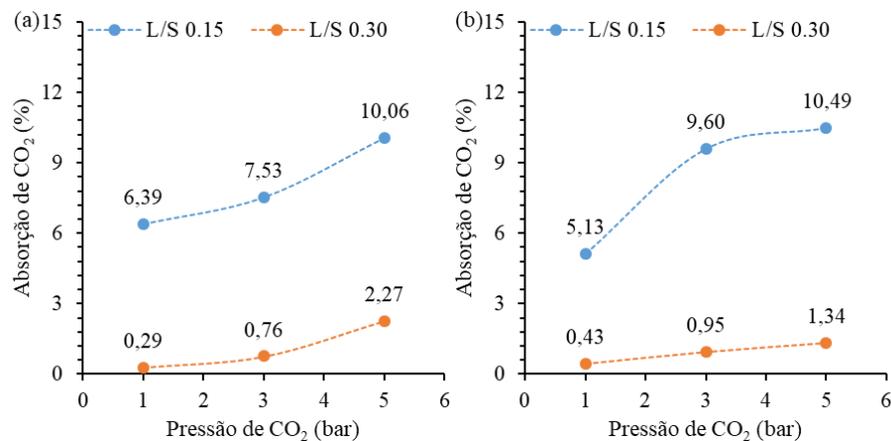
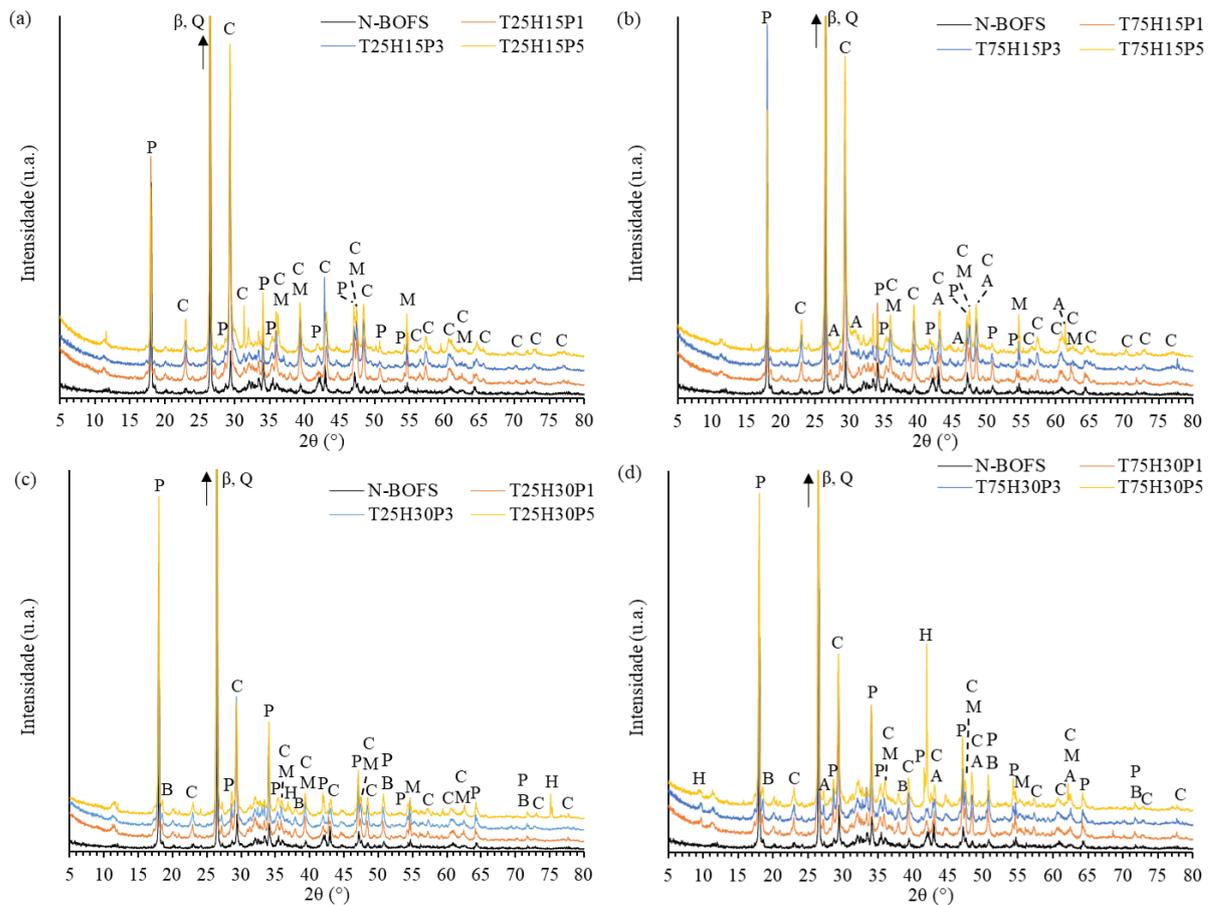


Figura 4.6 - Absorção de CO₂ dos agregados à (a) 25 °C e (b) 75 °C.

4.2.2 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 4.7 apresenta os difratogramas dos agregados C-EA e a EA não carbonatada (N-EA, curva em preto). A N-EA tem uma composição mineralógica complexa (Figura 4.3) e, mesmo após a carbonatação, os padrões de difração de todas as C-EA mantiveram uma fração considerável de compostos cristalinos, bem como composição complexa de diversas fases minerais, em concordância com o que já foi relatado em diversos estudos anteriores (LIU *et al.*, 2021b; MA *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2021).



(P: Portlandita; B: Brucita; C: Calcita; M: Magnesita; A: Aragonita; H: Mono-hidrocalcita; β: Larnita; Q: Quartzo)

Figura 4.7 - Difratogramas dos C-EA: (a) 25°C L/S 0,15; (b) 75°C L/S 0,15; (c) 25°C L/S 0,30 e (d) 75°C L/S 0,30.

Os resultados da identificação de fase mostraram que as principais fases carbonatadas foram a calcita (CaCO_3) e a magnesita (MgCO_3), assim como as principais fases afetadas pela carbonatação foram a portlandita (Ca(OH)_2) e o periclásio (MgO) em todas os casos. Destaca-se que alguns carbonatos (Aragonita - CaCO_3) e hidratos (brucita - Mg(OH)_2) adicionais também apareceram com o aumento da temperatura (Figura 4.7 (b) e (d)) e da umidade (Figura 4.7 (c) e (d)), respectivamente.

Em relação ao efeito da temperatura, a uma temperatura de carbonatação de 25 °C, as fases eram calcita e magnesita. Contudo, quando essa temperatura foi aumentada para 75 °C, a aragonita começou a precipitar na C-EA (Figura 4.7 (d)). A precipitação da aragonita além de ser promovida pela temperatura à 75 °C, também pode ter sido ocasionada pela presença de Mg na EA, que favorece sua formação, como foi encontrado em estudos anteriores (SANTOS *et al.*, 2013; SANTOS; CEULEMANS; VAN GERVEN, 2012). A utilização de outras temperaturas, bem como outros parâmetros e tipos de carbonatação, também pode ocasionar, numa terceira fase polimórfica da calcita, a vaterita, como foi reportado em estudos anteriores (MO *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2020b).

Quanto ao teor de umidade (razão L/S), ocorreram dois fenômenos quando essa foi aumentada de 0,15 para 0,30 kg/kg. No primeiro fenômeno, o pico de portlandita aumentou e o pico de brucita (Mg(OH)₂) apareceu, devido ao processo de hidratação de f-CaO e f-MgO, como indicado nos resultados TG (Figura 4.5) (CHEN *et al.*, 2021c). No segundo fenômeno, ocorreu a precipitação de mono-hidrocalcita (CaCO₃.H₂O), devido à reação da calcita com a água (MA *et al.*, 2021; SANTOS *et al.*, 2013). Na literatura, também foram encontrados resultados semelhantes de DRX sobre o efeito da umidade (razão L/S) e da temperatura no pré-tratamento da EA por carbonatação (CHANG *et al.*, 2011; SANTOS *et al.*, 2013; TAO *et al.*, 2021).

Embora o EA tivesse uma elevada percentagem de teor de Fe na composição inicial (Tabela 4.2), não foi observado o pico relativo à fase FeCO₃ e os resultados de DRX indicaram a ocorrência de carbonatação dominada por Ca e Mg. Os carbonatos de outros minerais, por exemplo, Al, Na, K e Li, também não foram observados na análise (Figura 4.7).

Além disso, também, não foi observada nenhuma redução óbvia na intensidade dos demais picos das fases cristalinas presentes na C-EA, o que implica que essas tem uma reação de carbonatação mais lenta (POLETTINI; POMI; STRAMAZZO, 2016a; YADAV; MEHRA, 2017). Os resultados mineralógicos confirmam que não só o cálcio, mas também o magnésio, estão envolvidos no processo de carbonatação. Além disso, a natureza dos minerais de carbonato formados depende muito das condições de carbonatação aplicadas.

4.2.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 4.8 (a), (b) e (c) apresentam os espectros de FTIR da C-EA carbonatadas à 1, 3 e 5 bar, respectivamente. Os resultados apresentam forte influência da carbonatação na mineralogia e estrutura da EA, embora a matriz mineralógica complexa da EA dificulte a interpretação dos resultados.

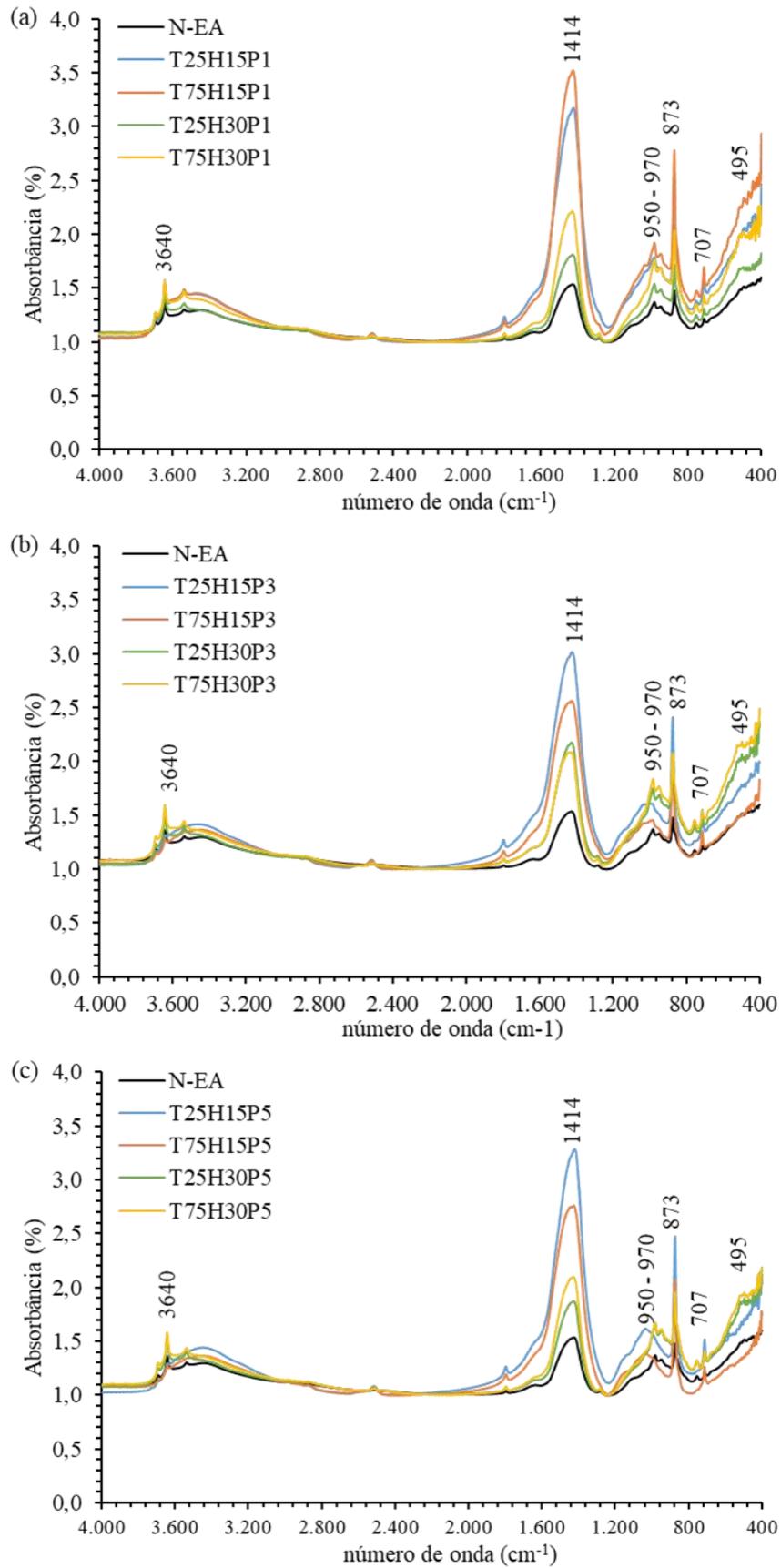


Figura 4.8 - Espectros de FTIR dos C-EA à (a) 1bar (b) 3 bar e (c) 5 bar.

Todas as EA apresentaram um pico em 3640 cm^{-1} , associado ao modo de estiramento das vibrações da ligação O-H no $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$, bem como, em baixos números de onda (número de onda $< 495\text{ cm}^{-1}$), os espectros de FTIR mostraram um aumento na absorção, provavelmente relacionado à presença de óxidos de ferro (BACIOCCHI *et al.*, 2015; STUMPE *et al.*, 2012).

Os picos observados em números de onda de 950 a 970 cm^{-1} podem ser associados à vibração das ligações nos tetraedros de silicatos (SiO_4^{4-}), correspondente ao estiramento das ligações Si-O-Si. Entretanto, as ligações Si-O-Al, bem como somente as ligações Al-O apresentam faixas de absorção nessas mesmas posições; portanto não se pode excluir a possibilidade da sua presença (WANG *et al.*, 2020b; ZHANG *et al.*, 2021).

Os picos nos comprimentos de onda de 1414 , 873 e 707 cm^{-1} são atribuídos à ligação de carbonato (CO_3^{2-}) na calcita, aragonita e magnesita (BACIOCCHI *et al.*, 2015; KO; CHEN; JIANG, 2015; ZHANG *et al.*, 2021). Devido ao processo de carbonatação, esses picos se tornaram mais pronunciados em todos os C-EA, quando comparado à N-EA.

Embora não seja utilizado quantitativamente, o FTIR foi utilizado para confirmar os resultados da TGA/DTG de que a carbonatação de EA é principalmente influenciada pela umidade na EA (aqui em função da razão L/S). De fato, as curvas em azul e laranja (correspondentes a razão L/S de $0,15\text{ kg/kg}$), principalmente no comprimento de onda 1414 cm^{-1} , nas Figura 4.8 (a), (b) e (c) são sempre mais elevadas, e da mesma forma, como apontado anteriormente, o efeito da temperatura não é evidente.

4.2.4 Área de superficial específica, Densidade e Absorção de água

A área de superfície (S_{BET}), a densidade e a absorção de água dos agregados N-EA e de um único C-EA (no caso, T75H15P5, devido ao seu alto teor de absorção de CO_2), como comparação, é apresentado na Tabela 4.4. É possível verificar que a S_{BET} e a absorção de água da EA aumentaram significativamente após o pré-tratamento. A área superficial específica aumentou $116,49\%$, enquanto a absorção de água aumentou $36,61\%$. No entanto, a densidade aparente diminuiu $5,62\%$. Este comportamento pode estar relacionado à lixiviação de Ca e Mg das fases minerais do EA durante o processo de carbonatação, que destruiu a microestrutura densa original dos agregados e produziu um produto de carbonatação esponjoso e poroso com uma elevada S_{BET} . Outro ponto que pode ter favorecido o aumento da área superficial específica e, conseqüentemente da absorção de água é devido a expansibilidade do produto da reação de hidratação do MgO, o qual durante a reação ocorre a fissuração do agregado ocasionando no aumento da S_{BET} (CHEN *et al.*, 2021c; KATO *et al.*, 2018).

Geralmente, uma microestrutura porosa e com elevada área superficial resulta numa maior necessidade de água de amassamento em argamassas, o qual será discutido na seção 4.3.1. Em seus estudos sobre o pré-tratamento de escória de aciaria por carbonatação, Liu *et al.* (2021b) e Liu *et al.* (2021a) também observaram um aumento da área superficial específica e da absorção de água e uma redução da densidade aparente após o pré-tratamento por carbonatação.

Tabela 4.4 - Propriedades físicas: massa específica, absorção de água e área superficial específica.

	N-EA	T75H15P5
Massa específica (g/cm ³)	3,774	3,562
Absorção de água (%)	6,598	9,014
S _{BET} (m ² /g)	6,457	13,979

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias de ambos os agregados, N-EA e C-EA (T75H15P5, mesma condição de carbonatação apresentada na seção 4.2.4), são apresentados na Figura 4.9. Na Figura 4.9 (a), é possível observar a partícula N-EA, a qual apresentou uma superfície mais lisa e mais densa do que a C-EA. Esta última (Figura 4.9 (b)) apresentou uma superfície mais irregular, o que está de acordo com uma maior área superficial específica após a carbonatação, como mostram os resultados de área superficial (S_{BET}). Ukwattage, Ranjith e Li (2017) e Ma *et al.* (2021) salientaram que os produtos carbonatados são caracterizados por uma microestrutura porosa e, portanto, apresentam um aumento na área de superfície específica.

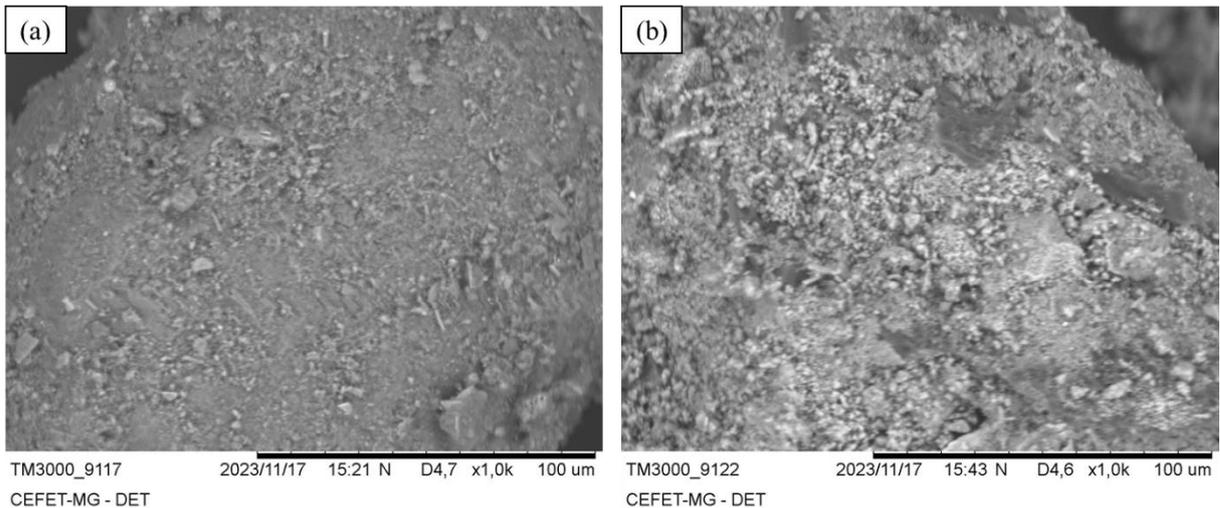


Figura 4.9 - Fotomicrografias dos agregados (a) N-EA e (b) T75H15P5.

4.3 UTILIZAÇÃO DE C-EA COMO AGREGADO EM ARGAMASSAS ÁLCALI-ATIVADAS

4.3.1 Índice de Consistência

A Figura 4.10 apresenta o índice de consistência das argamassas álcali-ativadas. A argamassa de referência (barra preta) foi confeccionada com N-EA e as outras com C-EA. É possível observar que a consistência diminuiu com a substituição dos agregados N-EA por agregados carbonatados (C-EA). Os valores do índice de consistência das argamassas com C-EA diminuíram entre 8 e 14%, dependendo das condições de carbonatação, quando comparada a argamassa com N-EA. Como a relação água/ligante foi fixada para todas as argamassas (0,62), a menor consistência pode ser explicada pela maior área superficial específica dos agregados C-EA (como discutido na seção 4.2.4), o que aumenta absorção de água pelo o agregado de C-EA.

Entre as diferentes condições de carbonatação, algumas tendências podem ser observadas. Independente da temperatura ou do fator L/S, o aumento da pressão de CO₂ acarretou no aumento do índice de consistência. Além disso, para mesma pressão de CO₂ e de razão L/S, o aumento da temperatura acarretou no aumento do índice de consistência. Já para variação da razão L/S, os índices de consistência não apresentaram variação. Contudo, essas tendências nos resultados do índice de consistência para as argamassas com C-EA não apresentaram alterações significativas, uma vez que para a variação da pressão de CO₂, os valores do índice de consistência aumentaram entre 0,5 e 2,9% e, para o aumento da temperatura, os valores do índice de consistência aumentaram entre 3,1 e 4,3%.

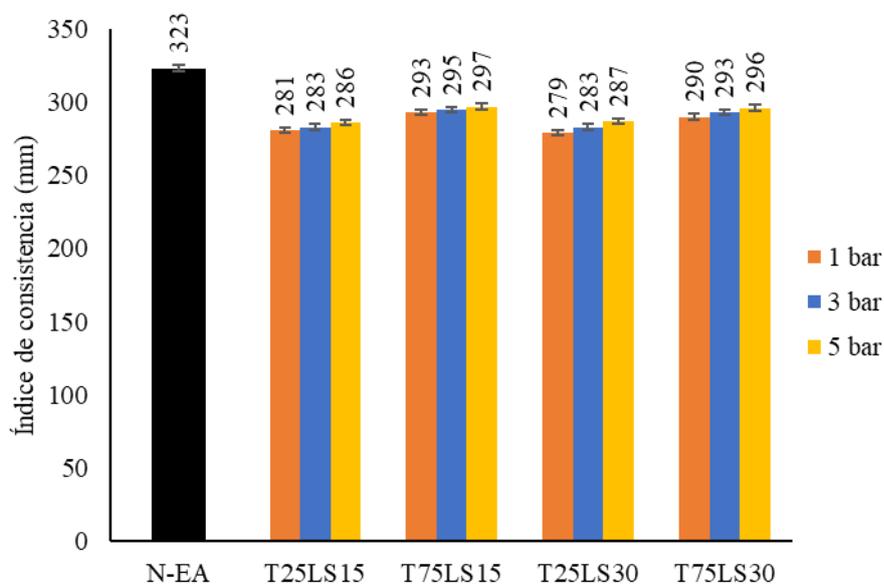


Figura 4.10 - Índice de consistência das argamassas álcali-ativadas.

4.3.2 Cinética de hidratação

As Figura 4.11 (a) e (b) apresentam, respectivamente, o fluxo de calor e o calor acumulativo durante a hidratação inicial das argamassas álcali-ativadas. Três formulações foram escolhidas para comparação: a argamassa de referência (N-EA), T25H30P1 e T75H15P5. As duas últimas representam argamassas contendo agregados C-EA processado em condições completamente diferentes (apresentada na Tabela 3.1), bem como os percentuais de absorção de CO₂ são de duas classes diferentes, T25H30P1 abaixo de 5% e T75H15P5 acima de 5%. Em geral, semelhante aos materiais à base de cimento Portland, o processo de hidratação ativado por álcalis pode ser dividido em cinco estágios: (i) dissolução inicial rápida, (ii) indução/reorganização, (iii) aceleração, (iv) desaceleração e (v) períodos de estabilização (CHITHIRAPUTHIRAN; NEITHALATH, 2013; FIRDOUS *et al.*, 2021; SUN; VOLLPRACHT, 2018).

Apesar das diferenças de intensidades, um pico exotérmico surge imediatamente quando o ativador é misturado com o material sólido (estágio 1), devido ao umedecimento e dissolução do precursor. Esse comportamento é evidente na curva ampliada na Figura 4.11, que mostra o fluxo de calor de 0 a 2 horas.

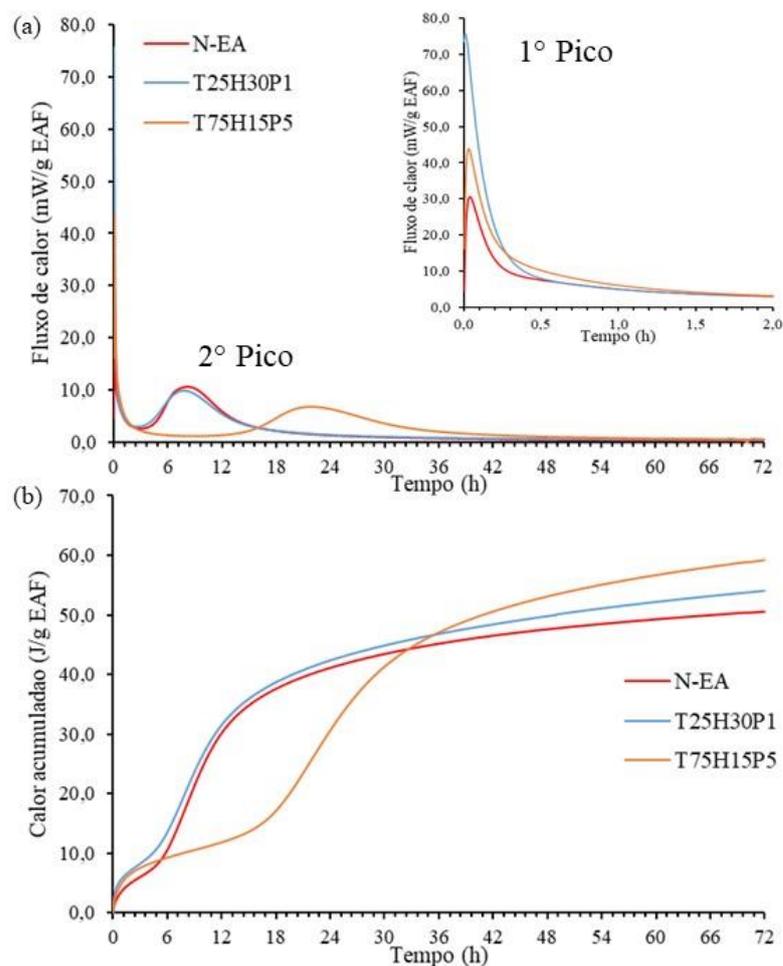


Figura 4.11 – Cinética de hidratação das argamassas álcali-ativadas: (a) fluxo de calor e (b) calor acumulado.

O estágio inicial de dissolução parece ser afetado pelo agregado C-EA, dado que a magnitude do pico inicial foi aumentada pelo pré-tratamento, apresentando intensidade de 43,9 e 75,7 mW/g, respectivamente, para T75H15P5 (agregado com maior absorção de CO₂) e T25H30P1 (agregado com menor absorção de CO₂), comparada à 30,6 mW/g para N-EA. Esses resultados indicam que durante o pico calorimétrico inicial, os carbonatos também são dissolvidos, quando o ativador é misturado com o precursor, conforme observado por Firdous *et al.* (2021).

Outro comportamento identificado no estágio de dissolução, comparando as duas C-EA, foi a de um pico inicial mais baixo, mas um tempo de dissolução mais longo, corresponde ao agregado com maior percentual de absorção de CO₂, ou seja, T75H15P5 (cor laranja na Figura 4.11 (a)). Em outras palavras, a calorimetria está indicando que quanto mais carbonatos são formados, mais tempo leva para que esses sejam dissolvidos.

O segundo pico exotérmico (estágios de aceleração e desaceleração) também pode ser observado na curva de evolução do calor (Figura 4.11 (a)). A precipitação de produtos de reação, como C-A-S-H, é relatada como responsável por este pico. Em comparação à N-EA, o aparecimento do segundo pico foi significativamente retardado para T75H15P5. Isso é evidente na curva de calor acumulado (Figura 4.11 (b)). Esse comportamento deve-se provavelmente à reação dos álcalis da solução alcalina com o excesso de carbonatos do C-EA, produzindo C-(N)-A-S-H e carbonato de sódio. Conforme relatado por Firdous *et al.* (2021), essa reação pode ter consumido parte dos álcalis e, assim, diminuído a concentração de álcalis do ativador, o que desacelerou a formação do gel C-(N)-A-S-H.

Por outro lado, para um EA com menor absorção de CO₂ (T25H30P1), o segundo pico foi ligeiramente acelerado (curvas azuis na Figura 4.11). Nesse caso, as partículas de carbonato podem ter servido como sítios de nucleação para a álcali-ativação do precursor, o que acelerou as reações de ativação alcalina (HOU *et al.*, 2018; LIU; LIU; QI, 2016). Os resultados indicam que a atividade inicial de hidratação das argamassas foi promovida por um menor teor de CaCO₃/MgCO₃ (menor absorção de CO₂ do agregado), mas foi dificultada quando a carbonatação do agregado é maior.

O calor acumulado, apresentado na Figura 4.11 (b), em 72 horas para N-EA, T25H30P1 e T75H15P5 é de 50,6, 54,0 e 59,2 J/g de EAF, respectivamente. É possível observar que, após 36 horas, o calor acumulado de ambas as argamassas com agregados C-EA é maior do que a de N-EA, sendo de 46,8, 47,0 para T25H30P1 e T75H15P5, respectivamente, comparada à 45,2

J/g para a N-EA. Assim, pode-se concluir que a carbonatação como pré-tratamento pode ter melhorado a ativação alcalina, independentemente dos parâmetros de processamento, embora uma reação retardada seja observada até 36 horas para o agregado com maior absorção de CO₂ (T75H15P5). Contudo, os efeitos desses parâmetros de carbonatação nas propriedades da argamassa no estado endurecido serão discutidos nas próximas seções (Seção 4.3.3, 4.3.4 e 4.3.5).

4.3.3 Resistência à compressão

A Figura 4.12 apresenta as resistências à compressão das argamassas álcali-ativadas em função dos parâmetros de carbonatação, temperatura, razão L/S e pressão de CO₂, onde o desvio padrão é representado pelas barras de erro. É possível observar que o tratamento de pré-carbonatação levou a dois comportamentos diferentes em idades iniciais: uma melhoria na resistência mecânica usando agregados de absorção de CO₂ abaixo de 5% (T25H30P1, T25H30P3, T25H30P5, T25H15P1, T75H15P1, T75H30P1, T75H30P3, T75H30P5) e uma redução na resistência mecânica usando agregados de absorção de CO₂ acima de 5% (T25H15P3, T25H15P5, T75H15P3, T75H15P5), como indicado na cinética de hidratação (Seção 4.3.2). Da mesma forma, é possível observar que o pré-tratamento aumentou a resistência à compressão das argamassas a 3, 7 e 28 dias, o que está alinhado com os resultados da calorimetria.

Entre as diferentes condições de carbonatação, algumas tendências podem ser observadas. Independente da temperatura ou do fator L/S, o aumento da pressão de CO₂ acarretou na redução das resistências à compressão à 1 e 3 dias e no aumento à 7 e 28 dias. Além disso, para mesma pressão de CO₂ e temperatura, o aumento da razão L/S acarretou na redução da resistência à compressão à 1 dia e no aumento nas demais idades. Já para variação da temperatura, dois comportamentos distintos ocorreram em função da razão L/S, e independente da pressão de CO₂. Em baixa umidade (razão L/S 0,15 kg/kg), o aumento da temperatura acarretou em maiores resistências à compressão. Já para a alta umidade (razão L/S 0,30 kg/kg), o aumento da temperatura ocasionou em redução da resistência à compressão à 1 e 3 dias, e nas demais idades resistências à compressão semelhantes.

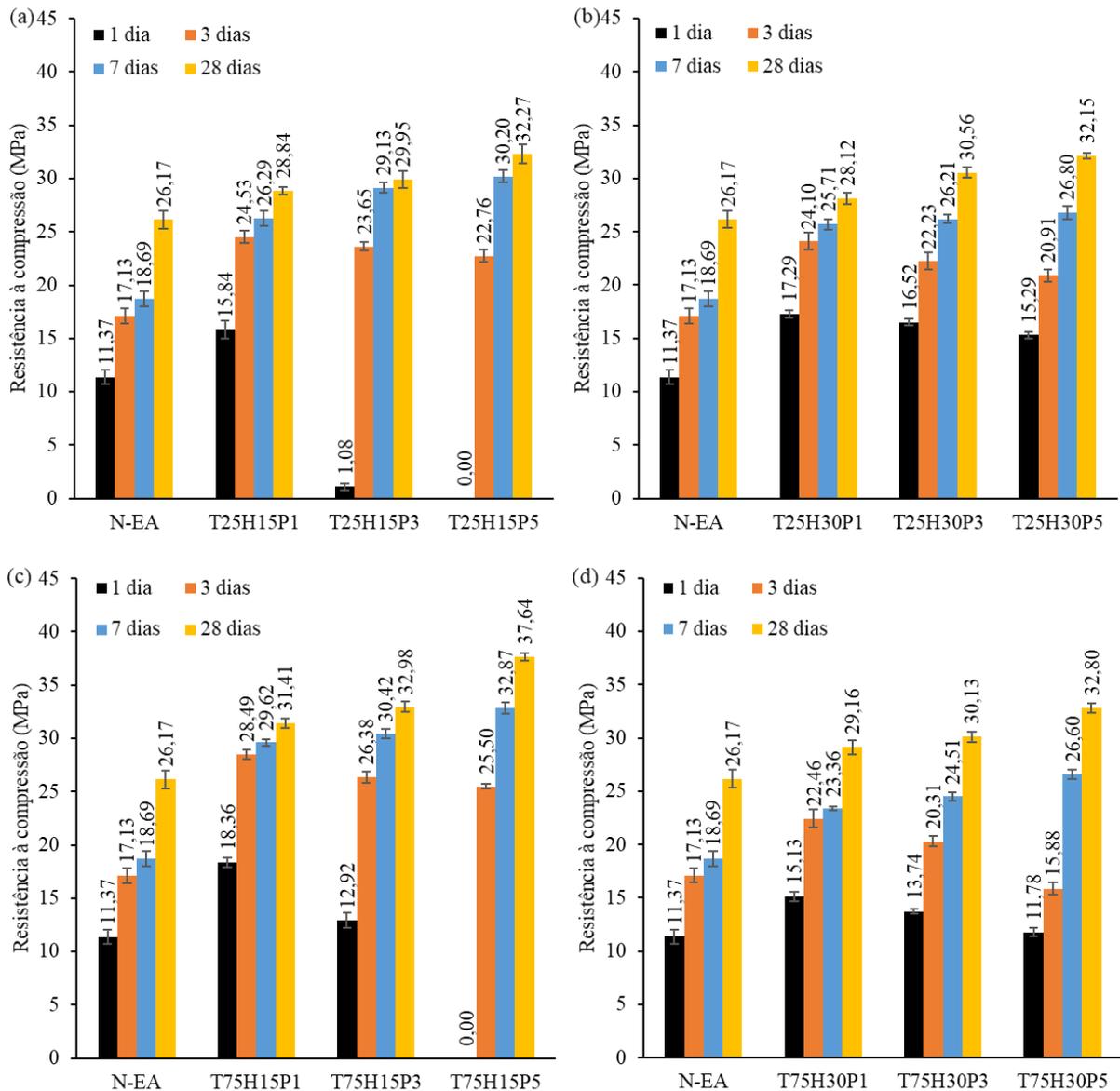


Figura 4.12 - Resistência à compressão argamassas álcali-ativadas: (a) 25°C L/S 0,15; (b) 75°C L/S 0,15; (c) 25°C L/S 0,30 e (d) 75°C L/S 0,30.

Como indicado nos resultados de calorimetria, a reação de ativação alcalina foi promovida com a carbonatação dos agregados. Além dessa potencialização da reação, outra explicação pode estar ligada à maior área superficial específica da C-EA (Tabela 4.4). Mais especificamente, a C-EA pode apresentar íons ou grupos ativos, que podem formar uma certa quimiossorção com os elementos Si e Al na argamassa. Além disso, os agregados de C-EA têm uma absorção de água mais alta e, portanto, podem armazenar água que promove e melhora a ligação entre a pasta e o agregado, como observado por Sun *et al.* (2021).

As resistências extremamente baixas à compressão a 1 dia para T25H15P3, T25H15P5 e T75H15P5 estão alinhados com a maior absorção de CO₂ dos agregados (Figura 4.6). É provável que algumas fases da C-EA, observados nos resultados de DRX (Figura 4.7), como

carbonato de cálcio e magnésio, possam consumir parte do ativador alcalino, como indicado na cinética de hidratação (Seção 4.3.2), o que conseqüentemente reduz a reação de álcali-ativação nas argamassas. De modo geral, a resistência à compressão dos MAA à base de EAF está positivamente relacionada à reação de ativação alcalina (LIU *et al.*, 2021c). Portanto, a resistência à compressão em 1 dia foi reduzida após a incorporação de C-EA.

4.3.4 Absorção de água, porosidade e massa específica aparente

A Figura 4.13 apresenta os resultados médios para a densidade aparente, absorção de água e porosidade das argamassas aos 28 dias, no qual as barras de erro indicam o desvio padrão. Os valores de densidade aparente variaram entre 2,07 e 2,15 g/cm³, enquanto as médias de porosidade e absorção de água variaram, respectivamente, de 29,32% a 32,55% e de 14,02% a 15,62%. Ao contrário da resistência à compressão, é possível observar que o pré-tratamento de carbonatação não afetou significativamente nem as propriedades físicas nem as relacionadas à durabilidade.

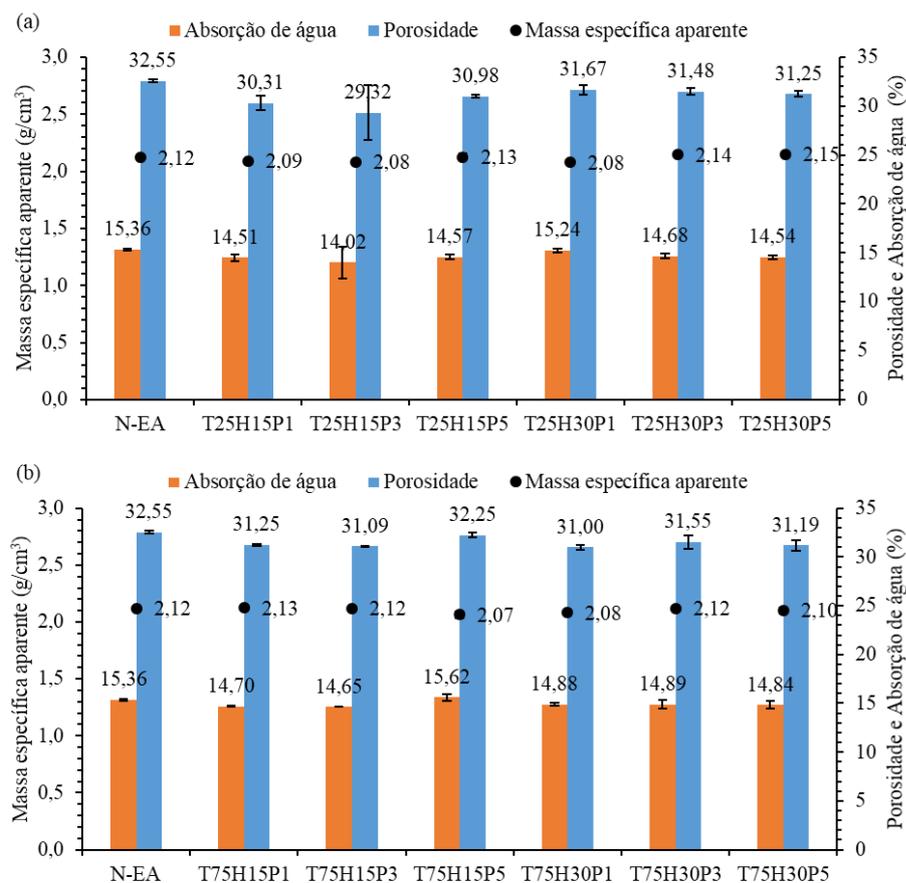


Figura 4.13 - Massa específica aparente, Porosidade e Absorção de água das argamassas álcali-ativadas.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4.14 (a), (b) e (c) mostram imagens de MEV das argamassas N-EA, T25H30P1 e T75H15P5, respectivamente. É possível observar que a argamassa N-EA (Figura 4.14 (a)) apresenta uma matriz menos homogênea e menos densa do que a argamassa com C-EA (Figura 4.14 (b) e (c)). Isso pode estar relacionado com a menor resistência da argamassa N-EA em comparação com todas as argamassas com C-EA.

Da mesma forma, é possível notar que a argamassa T75H15P5 (agregado com maior absorção de CO₂) possui uma melhor aderência entre a matriz e o agregado. Por outro lado, a argamassa T25H30P1 (menor absorção de CO₂) exibe uma matriz composta por regiões homogêneas (densas) e não homogêneas, resultando em uma matriz intermediária entre as argamassas não carbonatadas e as de alta absorção de CO₂. Consequentemente, ela apresenta uma resistência mecânica intermediária.

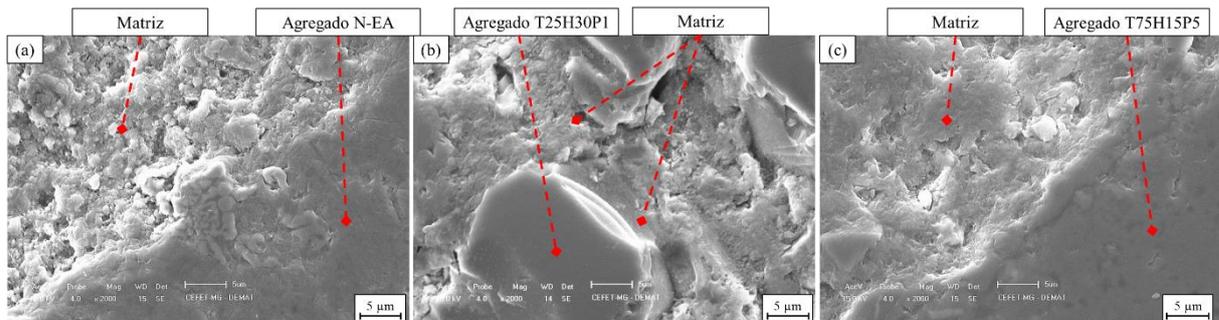


Figura 4.14 - Fotomicrografias das argamassas (a) N-EA, (b) T25H30P5 e (c) T75H15P5.

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O teste ANOVA foi realizado nos resultados de absorção de CO₂ do agregado, e nas propriedades das argamassas, trabalhabilidade, resistência à compressão à 1, 3, 7 e 28 dias, densidade aparente, porosidade e absorção de água. As variáveis envolvidas na absorção de CO₂ foram temperatura, teor de umidade (em termos de razão L/S) e pressão de CO₂. Contudo, para as propriedades da argamassa, as variáveis foram divididas em três classes, em função do pré-tratamento de carbonatação com base na absorção de CO₂ do agregado: não carbonatada (classe 0), absorção de CO₂ abaixo de 5% (classe 1) e absorção de CO₂ acima de 5% (classe 2). Os resultados detalhados da análise estão apresentados na Tabela 4.5. Nesta tabela, SS_q, gf e MS representam, respectivamente, a soma dos quadrados, os graus de liberdade e a média dos quadrados de cada variável. Além disso, o p-valor e F são utilizados para testes de hipóteses estatísticas, conforme apresentado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Resultados do ANOVA.

Propriedade	Variável	gf	SSq	MS	F	p-valor	Critério de significância (p < 0.05)
Absorção de CO ₂	Temperatura	1	0,03	0,03	0,028	0,8721	NS
	Razão L/S	1	155,23	155,23	126,828	0,0000	S
	Pressão de CO ₂	2	17,83	8,91	7,283	0,0195	S
	Resíduos	7	8,57	1,22			
Índice de consistência	Classe	2	3292	1646,2	42,99	0,0000	S
	Resíduos	36	1378	38,3			
Resistência à compressão - 1 dia	Classe	2	508,3	254,17	8,167	0,0009	S
	Resíduos	48	1493,8	31,12			
Resistência à compressão - 3 dias	Classe	2	357,0	178,52	34,45	0,0000	S
	Resíduos	48	248,7	5,18			
Resistência à compressão - 7 dias	Classe	2	499,7	249,84	87,86	0,0000	S
	Resíduos	48	136,5	2,84			
Resistência à compressão - 28 dias	Classe	2	131,2	65,61	11,97	0,0001	S
	Resíduos	48	263,1	5,48			
Massa específica aparente	Classe	2	0,00374	0,001868	0,808	0,4530	NS
	Resíduos	38	0,08790	0,002313			
Porosidade	Classe	2	7,30	3,648	3,857	0,0599	NS
	Resíduos	38	35,94	0,946			
Absorção de água	Classe	2	0,867	0,4335	0,922	0,4060	NS
	Resíduos	38	17,869	0,4702			

S: Significante; NS: Não significante

Os resultados do ANOVA sugeriram que a razão L/S e a pressão de CO₂ foram estatisticamente significativas na absorção de CO₂; no entanto a temperatura não apresentou influência (p-valor = 0,8721). Em relação às propriedades das argamassas, os fatores estudados foram estatisticamente significativos para o índice de consistência e resistência à compressão em todas as idades, exceto para as propriedades físicas e relacionadas à durabilidade (p-valor > 0,05 na Tabela 4.5). Em outras palavras, o pré-tratamento de carbonatação não influenciou a densidade aparente e a absorção de água (p-valor = 0,453 e 0,406, respectivamente), assim como a porosidade (p-valor = 0,0599).

O teste de Tukey foi realizado para determinar se havia diferenças entre as médias obtidas variando (i) os parâmetros de carbonatação envolvidos na absorção de CO₂ (temperatura, razão L/S e pressão de CO₂) e (ii) o pré-tratamento de carbonatação baseado no percentual de absorção de CO₂ dos agregados (classe 0, 1 e 2). Os resultados da análise para os parâmetros de carbonatação e do pré-tratamento são apresentados, respectivamente, na Tabela 4.6 e

Tabela 4.7. Nestas tabelas, a mesma letra representa a ausência de diferença entre as médias das amostras.

Tabela 4.6 - Resultados do teste de Tukey para os parâmetros de carbonatação.

Parâmetro de carbonatação	Absorção de CO ₂	
	Temperatura	25°C
75°C		A
Razão L/S	0.15	A
	0.30	B
Pressão de CO ₂	1 bar	A
	3 bar	AB
	5 bar	B

Tabela 4.7 - Resultados do teste de Tukey para as propriedades das argamassas.

Classe	Índice de consistência	Resistência à compressão				Massa específica aparente	Porosidade	Absorção de água
		1 dia	3 dias	7 dias	28 dias			
Classe 1	A	A	A	A	A	A	A	A
Classe 2	B	B	B	B	B	A	A	A
Classe 3	B	B	C	C	C	A	A	A

Os resultados do teste de Tukey sugeriram que o efeito da variação da razão L/S e da pressão de CO₂ foram estatisticamente significativos para a absorção de CO₂; contudo o efeito da temperatura não ocasionou diferença (Tabela 4.6). A análise indicou que a variação na razão L/S e na pressão de CO₂ resulta em absorção de CO₂ estatisticamente diferente, justificando os valores apresentados na Figura 4.6. Por outro lado, a variação na temperatura não influencia a absorção de CO₂, de forma que, os valores obtidos dependem exclusivamente da razão L/S e da pressão de CO₂.

Em relação ao pré-tratamento da EA, o teste de Tukey indicou que o uso de C-EA foi estatisticamente significativo para o índice de consistência e resistência à compressão em todas as idades (Tabela 4.7). Porém para os resultados de densidade aparente, porosidade e absorção de água não indicou diferença. A análise estatística mostrou que o pré-tratamento causa uma redução na consistência ao comparar N-CA e C-EA, como mostrado na Figura 4.10, mas sem diferença entre as C-EA. Quanto às propriedades mecânicas, o uso de C-EA reduz a resistência à compressão a 1 dia utilizando os agregados de maior absorção de CO₂ (Classe 2) e aumenta a resistência à compressão a 1 dia utilizando os agregados de menor absorção de CO₂ (Classe 2). Para as resistências à compressão à 3, 7 e 28 dias, o pré-tratamento aumenta as resistências à compressão proporcionalmente com aumento do percentual de absorção de CO₂ do agregado. No que diz respeito as propriedades físicas e relacionadas à durabilidade, a Figura 4.13 mostra que o processo de carbonatação não as afeta, o que se mostra interessante tendo em vista a

possibilidade de se alcançar uma maior resistência mecânica e absorção e utilização de CO₂ ao mesmo tempo em que se preserva as propriedades físicas e relacionadas à durabilidade.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, os agregados de escória de aciaria (EA) foram pré-tratados por carbonatação variando os parâmetros: temperatura (25 e 75 °C), umidade (em termos de razão L/S de 0,15 e 0,30 kg/kg) e pressão de CO₂ (1, 3 e 5 bar). Posteriormente, o efeito desse pré-tratamento nas propriedades mecânicas, físicas e microestruturais de argamassas álcali-ativadas utilizando EA carbonatada (C-EA) como agregado foi avaliado e comparado. Os principais resultados deste estudo são:

- A absorção de CO₂ é principalmente influenciada pelo teor de inicial de umidade da EA (razão L/S), seguida pela pressão de CO₂, enquanto o efeito da temperatura não é significativo, nas condições de carbonatação utilizadas.
- Os resultados de DRX e FTIR confirmaram que os produtos de carbonatação são principalmente calcita (CaCO₃) e magnesita (MgCO₃). Com o aumento da razão L/S ocorreu a precipitação de portlandita e brucita a partir da hidratação do CaO e MgO livres, bem como de mono-hidrocalcita (CaCO₃.H₂O) a partir da hidratação da calcita. Com a elevação da temperatura, ocorreu a precipitação de aragonita.
- A área superficial específica (S_{BET}) e a absorção de água dos agregados EA após a carbonatação aumentaram significativamente. Imagens do MEV confirmaram que o processo de carbonatação destruiu a microestrutura densa original dos agregados de BOFS e produziu uma superfície carbonatada esponjosa e porosa.
- A utilização dos agregados C-EA tem um efeito duplo nas argamassas, em idades iniciais, com base na absorção de CO₂. Aqueles com menor absorção de CO₂ forneceram sítios de nucleação para a hidratação do precursor, acelerando a reação de ativação alcalina. Agregados com maior absorção de CO₂ atuam como uma fase reativa, consumindo álcalis, diminuindo a concentração destes no ativador e desacelerando a formação do gel C-(N)-A-S-H.
- O processo de pré-tratamento por carbonatação aumentou a resistência à compressão das argamassas em idades mais avançadas, devido à melhor aderência entre a matriz e o agregado, assim como à densificação da matriz, como apontado em imagens de MEV. No entanto, o pré-tratamento não afetou as propriedades físicas e relacionadas à durabilidade das argamassas.
- A análise estatística confirmou que a absorção de CO₂ dos agregados de EA é afetado pela variação da razão L/S e da pressão de CO₂; contudo, a temperatura não é um fator significativo. Em relação ao pré-tratamento da EA, os testes estatísticos indicaram que o

uso de C-EA foi significativo para o índice de consistência e resistência à compressão em todas as idades, porém para os resultados de densidade aparente, porosidade e absorção de água não indicou diferença.

- Neste estudo, um melhor desempenho de resistência (37,27 MPa aos 28 dias) foi alcançado quando C-EA com maior absorção de CO₂ (10,49%) foram utilizados como agregados em argamassas. Isso sugere que é possível alcançar simultaneamente maior resistência mecânica e maior absorção de CO₂.

REFERÊNCIAS

ABNT. **NBR NM 248. Agregados - Determinação da composição granulométrica.** Rio de Janeiro, Brasil: ABNT, 2003. .

ABNT. **NBR 9778. Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica.** Rio de Janeiro, Brasil: ABNT, 2005. .

ABNT. **NBR 13276. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do índice de consistência.** Rio de Janeiro, Brasil: ABNT, 2016. .

ABNT. **NBR 7215. Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos.** Rio de Janeiro, Brasil: ABNT, 2019a. .

ABNT. **NBR 7211. Agregados para concreto - Especificação.** Rio de Janeiro, Brasil: A, 2019b. .

ABNT. **NBR 16916. Agregado miúdo — Determinação da densidade e da absorção de água.** Rio de Janeiro, Brasil: ABNT, 2021. .

ADEGOLOYE, G.; BEAUCOUR, A.-L.; ORTOLA, S.; NOUMOWE, A. Mineralogical composition of EAF slag and stabilised AOD slag aggregates and dimensional stability of slag aggregate concretes. **Construction and Building Materials**, v. 115, p. 171–178, 2016.

ADESANYA, E.; OHENOJA, K.; KINNUNEN, P.; ILLIKAINEN, M. Alkali Activation of Ladle Slag from Steel-Making Process. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 3, n. 2, p. 300–310, 1 jun. 2017.

ADESANYA, E.; PERUMAL, P.; LUUKKONEN, T.; YLINIEMI, J.; OHENOJA, K.; KINNUNEN, P.; ILLIKAINEN, M. Opportunities to improve sustainability of alkali-activated materials: A review of side-stream based activators. **Journal of Cleaner Production**, v. 286, p. 125558, 1 mar. 2021.

AMANI, A.; RAMEZANIANPOUR, A. M.; PALASSI, M. Investigation on the sustainable use of electric arc furnace slag aggregates in eco-friendly alkali-activated low fineness slag concrete as a green construction composite. **Journal of Cleaner Production**, v. 307, p. 127257, 20 jul. 2021.

AMIN, M.; ZEYAD, A. M.; TAYEH, B. A.; AGWA, I. S. Effect of high temperatures on mechanical, radiation attenuation and microstructure properties of heavyweight geopolymer concrete. **Structural Engineering and Mechanics**, v. 80, n. 2, p. 181–199, 25 out. 2021.

AZIZ, I. H.; ABDULLAH, M. M. A. B.; SALLEH, M. A. A. M.; MING, L. Y.; LI, L. Y.; SANDU, A. V.; VIZUREANU, P.; NEMES, O.; MAHDI, S. N. Recent Developments in Steelmaking Industry and Potential Alkali Activated Based Steel Waste: A Comprehensive Review. **Materials**, v. 15, n. 5, p. 1948, 6 mar. 2022.

BACIOCCHI, R.; COSTA, G.; BARTOLOMEO, E. D.; POLETTINI, A.; POMI, R. Carbonation of stainless steel slag as a process for CO₂ storage and slag valorization. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 4, p. 467–477, 2010.

BACIOCCHI, R.; COSTA, G.; DI GIANFILIPPO, M.; POLETTINI, A.; POMI, R.;

STRAMAZZO, A. Thin-film versus slurry-phase carbonation of steel slag: CO₂ uptake and effects on mineralogy. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 302–313, fev. 2015.

BACIOCCHI, R.; COSTA, G.; POLETTINI, A.; POMI, R. Influence of particle size on the carbonation of stainless steel slag for CO₂ storage. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 4859–4866, fev. 2009.

BAI, M.; ZHANG, Z.; FU, X. **A review on well integrity issues for CO₂ geological storage and enhanced gas recovery** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Pergamon, 1 jun. 2016.

CAMARGOS, J. S. F.; DIAS, E. A. P.; DA SILVA, G. M.; NUNES, V. A.; BORGES, P. H. R. Development of sustainable foamed alkali-activated materials for modular construction. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 45, n. 8, p. 436, 31 ago. 2023.

CARBICRETE. **CarbiCrete: Concrete carbon removal**. Disponível em: <<https://carbicrete.com/>>. Acesso em: 26 jan. 2023.

CARBON8. **Accelerated Carbonation Technology (ACT)**. Disponível em: <<https://www.carbon8.co.uk/>>. Acesso em: 26 jan. 2023.

CHANG, E.-E.; CHEN, C.-H.; CHEN, Y.-H.; PAN, S.-Y.; CHIANG, P.-C. Performance evaluation for carbonation of steel-making slags in a slurry reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 558–564, 2011.

CHEN, Y. X.; LIU, G.; SCHOLLBACH, K.; BROUWERS, H. J. H. Development of cement-free bio-based cold-bonded lightweight aggregates (BCBLWAs) using steel slag and miscanthus powder via CO₂ curing. **Journal of Cleaner Production**, v. 322, n. April, p. 129105, 2021a.

CHEN, Z.; CANG, Z.; YANG, F.; ZHANG, J.; ZHANG, L. Carbonation of steelmaking slag presents an opportunity for carbon neutral: A review. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 54, p. 101738, dez. 2021b.

CHEN, Z.; LI, R.; LIU, J. Preparation and properties of carbonated steel slag used in cement cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 283, p. 122667, maio 2021.

CHEN, Z.; LI, R.; ZHENG, X.; LIU, J. Carbon sequestration of steel slag and carbonation for activating RO phase. **Cement and Concrete Research**, v. 139, n. September 2020, p. 106271, 2021c.

CHITHIRAPUTHIRAN, S.; NEITHALATH, N. Isothermal reaction kinetics and temperature dependence of alkali activation of slag, fly ash and their blends. **Construction and Building Materials**, v. 45, p. 233–242, ago. 2013.

DHOBLE, Y. N.; AHMED, S. Review on the innovative uses of steel slag for waste minimization. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 20, n. 3, p. 1373–1382, 2018.

DING, Y.-C.; CHENG, T.-W.; LIU, P.-C.; LEE, W.-H. Study on the treatment of BOF slag to replace fine aggregate in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 644–651,

2017.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. The role of inorganic polymer technology in the development of “green concrete”. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 12, p. 1590–1597, 1 dez. 2007.

ELAHI, M. M. A.; HOSSAIN, M. M.; KARIM, M. R.; ZAIN, M. F. M.; SHEARER, C. A review on alkali-activated binders: Materials composition and fresh properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 260, p. 119788, 10 nov. 2020.

FANG, Y.; SU, W.; ZHANG, Y.; ZHANG, M.; DING, X.; WANG, Q. Effect of accelerated precarbonation on hydration activity and volume stability of steel slag as a supplementary cementitious material. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, n. 11, p. 6181–6191, 2022.

FIRDOUS, R.; HIRSCH, T.; KLIMM, D.; LOTHENBACH, B.; STEPHAN, D. Reaction of calcium carbonate minerals in sodium silicate solution and its role in alkali-activated systems. **Minerals Engineering**, v. 165, p. 106849, maio 2021.

FISHER, L. V.; BARRON, A. R. The recycling and reuse of steelmaking slags — A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 146, p. 244–255, 1 jul. 2019.

GENCEL, O.; KARADAG, O.; OREN, O. H.; BILIR, T. Steel slag and its applications in cement and concrete technology: A review. **Construction and Building Materials**, v. 283, p. 122783, 2021.

GHOULEH, Z.; GUTHRIE, R. I. L.; SHAO, Y. Production of carbonate aggregates using steel slag and carbon dioxide for carbon-negative concrete. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 18, p. 125–138, 2017.

GÖKÇE, H. S.; TUYAN, M.; NEHDI, M. L. Alkali-activated and geopolymer materials developed using innovative manufacturing techniques: A critical review. **Construction and Building Materials**, v. 303, p. 124483, 11 out. 2021.

GUO, J.; BAO, Y.; WANG, M. Steel slag in China: Treatment, recycling, and management. **Waste Management**, v. 78, p. 318–330, 2018.

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, 1 jul. 2011.

HANIFA, M.; AGARWAL, R.; SHARMA, U.; THAPLIYAL, P. C.; SINGH, L. P. A review on CO₂ capture and sequestration in the construction industry: Emerging approaches and commercialised technologies. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 67, p. 102292, 1 jan. 2023.

HONG, W. Y. A techno-economic review on carbon capture, utilisation and storage systems for achieving a net-zero CO₂ emissions future. **Carbon Capture Science & Technology**, v. 3, p. 100044, 1 jun. 2022.

HORII, K.; TSUTSUMI, N.; KATO, T.; KITANO, Y.; SUGAHARA, K. Overview of iron/steel slag application and development of new utilization technologies. **Nippon Steel & Sumitomo Metal Technical Report**, v. 109, n. 109, p. 5–11, 2015.

HOU, J.; LIU, Q.; LIU, J.; WU, Q. Material Properties of Steel Slag-Cement Binding Materials Prepared by Precarbonated Steel Slag. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 30, n. 9, set. 2018.

HUIJGEN, W. J. J.; WITKAMP, G. J.; COMANS, R. N. J. Mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 24, p. 9676–9682, 2005.

HUMBERT, P. S.; CASTRO-GOMES, J. CO₂ activated steel slag-based materials: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 208, p. 448–457, 2019.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector**. Paris, França: IEA Publications, 2021. Disponível em: <www.iea.org>. Acesso em: 31 jan. 2023.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Cement – Analysis - IEA**. Paris, França: IEA Publications, 2023a. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/cement>>. Acesso em: 5 jan. 2024.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Iron & steel - Fuels & Technologies - IEA**. Paris, França: IEA Publications, 2023b. Disponível em: <<https://www.iea.org/fuels-and-technologies/iron-steel>>. Acesso em: 5 jan. 2024.

JIANG, Y.; LING, T.-C. Production of artificial aggregates from steel-making slag: Influences of accelerated carbonation during granulation and/or post-curing. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 36, n. June 2019, p. 135–144, fev. 2020.

KANAGARAJ, B.; LUBLOY, E.; ANAND, N.; HLAVICKA, V.; KIRAN, T. Investigation of physical, chemical, mechanical, and microstructural properties of cement-less concrete – state-of-the-art review. **Construction and Building Materials**, v. 365, p. 130020, 15 fev. 2023.

KATO, M.; TSUKAGOSHI, K.; AIMOTO, M.; SAITO, S.; SHIBUKAWA, M. Determination of free magnesium oxide in steelmaking slags by microwave-assisted-hydration/thermogravimetry. **ISIJ International**, v. 58, n. 10, p. 1834–1839, 2018.

KHAN, M. S. H.; CASTEL, A.; AKBARNEZHAD, A.; FOSTER, S. J.; SMITH, M. Utilisation of steel furnace slag coarse aggregate in a low calcium fly ash geopolymer concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 89, p. 220–229, 1 nov. 2016.

KHATER, H. M.; RAMADAN, W.; GHARIEB, M. Impact of alkali activated mortar incorporating different heavy metals on immobilization proficiency using gamma rays attenuation. **Progress in Nuclear Energy**, v. 137, p. 103729, 1 jul. 2021.

KIM, J.; AZIMI, G. The CO₂ sequestration by supercritical carbonation of electric arc furnace slag. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 52, n. July, p. 101667, 2021.

KO, M. S.; CHEN, Y. L.; JIANG, J. H. Accelerated carbonation of basic oxygen furnace slag and the effects on its mechanical properties. **Construction and Building Materials**, v. 98, p. 286–293, 2015.

KRAMER, G. J.; HAIGH, M. No quick switch to low-carbon energy. **Nature**, v. 462, n. 7273, p. 568–569, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/462568a>>.

KUMAR, D. S. S.; CHETHAN, K.; KUMAR, B. C. Effect of Elevated Temperatures on Sugarcane Bagasse Ash-Based Alkali-Activated Slag Concrete. **Sugar Tech**, v. 23, n. 2, p. 369–381, 30 abr. 2021.

LEE, W.-H.; CHENG, T.-W.; LIN, K.-L.; LIN, K.-Y.; WU, C.-C.; TSAI, C.-T. Geopolymer Technologies for Stabilization of Basic Oxygen Furnace Slags and Sustainable Application as Construction Materials. **Sustainability**, v. 12, n. 12, p. 5002, 18 jun. 2020.

LI, L.; JIANG, Y.; PAN, S.-Y. Y.; LING, T.-C. C. Comparative life cycle assessment to maximize CO₂ sequestration of steel slag products. **Construction and Building Materials**, v. 298, p. 123876, 2021.

LI, L.; LING, T.-C. C.; PAN, S.-Y. Y. Environmental benefit assessment of steel slag utilization and carbonation: A systematic review. **Science of The Total Environment**, v. 806, p. 150280, 2022.

LI, Y.; LIU, Y.-M. Progress and trend of bulk utilization technology of metallurgical solid wastes in China. **Gongcheng Kexue Xuebao/Chinese Journal of Engineering**, v. 43, n. 12, p. 1713–1724, 2021.

LIBRANDI, P.; COSTA, G.; SOUZA, A. C. B.; STENDARDO, S.; LUNA, A. S.; BACIOCCHI, R. Carbonation of Steel Slag: Testing of the Wet Route in a Pilot-scale Reactor. **Energy Procedia**, v. 114, n. November 2016, p. 5381–5392, 2017.

LIM, M.; HAN, G. C.; AHN, J. W.; YOU, K. S. Environmental remediation and conversion of carbon dioxide (CO₂) into useful green products by accelerated carbonation technology. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 7, n. 1, p. 203–228, 2010.

LIU, G.; SCHOLLBACH, K.; LI, P.; BROUWERS, H. J. H. Valorization of converter steel slag into eco-friendly ultra-high performance concrete by ambient CO₂ pre-treatment. **Construction and Building Materials**, v. 280, p. 122580, 2021a.

LIU, J.; DOH, J.-H.; ONG, D. E. L.; LIU, Z.; HADI, M. N. S. Methods to evaluate and quantify the geopolymerization reactivity of waste-derived aluminosilicate precursor in alkali-activated material: A state-of-the-art review. **Construction and Building Materials**, v. 362, p. 129784, 2 jan. 2023a.

LIU, P.; ZHONG, J.; ZHANG, M.; MO, L.; DENG, M. Effect of CO₂ treatment on the microstructure and properties of steel slag supplementary cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 309, n. October, p. 125171, 2021b.

LIU, Q.; LIU, J.; QI, L. Effects of temperature and carbonation curing on the mechanical properties of steel slag-cement binding materials. **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 999–1006, 2016.

LIU, Q.; ZHANG, J.; SU, Y.; LÜ, X. Variation in Polymerization Degree of C-A-S-H Gels and Its Role in Strength Development of Alkali-activated Slag Binders. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 36, n. 6, p. 871–879, 19 dez. 2021c.

LIU, W.; TENG, L.; ROHANI, S.; QIN, Z.; ZHAO, B.; XU, C. C.; REN, S.; LIU, Q.; LIANG, B. CO₂ mineral carbonation using industrial solid wastes: A review of recent developments.

Chemical Engineering Journal, v. 416, n. November 2020, p. 129093, 2021d.

LIU, X.; LI, S.; DING, Y.; LU, Z.; STEPHAN, D.; CHEN, Y.; WANG, Z.; CUI, S. Investigation on admixtures applied to alkali-activated materials: A review. **Journal of Building Engineering**, v. 64, p. 105694, 1 abr. 2023b.

LIU, Z.; DENG, Z.; DAVIS, S. J.; GIRON, C.; CIAIS, P. Monitoring global carbon emissions in 2021. **Nature Reviews Earth & Environment**, v. 3, n. 4, p. 217–219, 21 mar. 2022.

LU, T.-H.; CHEN, Y.-L.; SHIH, P.-H.; CHANG, J.-E. Use of basic oxygen furnace slag fines in the production of cementitious mortars and the effects on mortar expansion. **Construction and Building Materials**, v. 167, p. 768–774, 10 abr. 2018.

MA, M.; MEHDIZADEH, H.; GUO, M.-Z.; LING, T.-C. Effect of direct carbonation routes of basic oxygen furnace slag (BOFS) on strength and hydration of blended cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 304, n. March, p. 124628, out. 2021.

MAHMOOD, A. H.; FOSTER, S. J.; CASTEL, A. Development of high-density geopolymer concrete with steel furnace slag aggregate for coastal protection structures. **Construction and Building Materials**, v. 248, p. 118681, 10 jul. 2020.

MANJUNATH, R.; NARASIMHAN, M. C. An experimental investigation on self-compacting alkali activated slag concrete mixes. **Journal of Building Engineering**, v. 17, p. 1–12, 1 maio 2018.

MANJUNATH, R.; NARASIMHAN, M. C.; SHASHANKA, M.; VIJAYANAND, S. D.; VINAYAKA, J. Experimental studies on shear strength characteristics of alkali activated slag concrete mixes. **Materials Today: Proceedings**, v. 27, p. 275–279, 1 jan. 2020.

MANJUNATH, R.; NARASIMHAN, M. C.; UMESH, K. M.; KUMAR, S.; BALA BHARATHI, U. K. Studies on development of high performance, self-compacting alkali activated slag concrete mixes using industrial wastes. **Construction and Building Materials**, v. 198, p. 133–147, 20 fev. 2019.

MASTALI, M.; ALZAZA, A.; SHAAD, K. M.; KINNUNEN, P.; ABDOLLAHNEJAD, Z.; WOOFF, B.; ILLIKAINEN, M. Using carbonated BOF slag aggregates in alkali-activated concretes. **Materials**, v. 12, n. 8, 2019.

MATSIMBE, J.; DINKA, M.; OLUKANNI, D.; MUSONDA, I. Geopolymer: A Systematic Review of Methodologies. **Materials**, v. 15, n. 19, p. 6852, 2 out. 2022.

MO, L.; YANG, S.; HUANG, B.; XU, L.; FENG, S.; DENG, M. Preparation, microstructure and property of carbonated artificial steel slag aggregate used in concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 113, n. June, p. 103715, 2020.

MOHAMED, R.; ABD RAZAK, R.; ABDULLAH, M. M. A. B.; ABD RAHIM, S. Z. A.; YUAN-LI, L.; SUBAER; SANDU, A. V.; WYSŁOCKI, J. J. Heat evolution of alkali-activated materials: A review on influence factors. **Construction and Building Materials**, v. 314, p. 125651, 3 jan. 2022.

NIELSEN, P.; BOONE, M. A.; HORCKMANS, L.; SNELLINGS, R.; QUAGHEBEUR, M. Accelerated carbonation of steel slag monoliths at low CO₂ pressure - Microstructure and

strength development. **Journal of CO2 Utilization**, v. 36, n. October 2019, p. 124–134, 2020.

NODEHI, M.; TAGHVAEE, V. M. Alkali-Activated Materials and Geopolymer: a Review of Common Precursors and Activators Addressing Circular Economy. **Circular Economy and Sustainability**, v. 2, n. 1, p. 165–196, 5 mar. 2022.

NUNES, V. A.; BORGES, P. H. R. R. Recent advances in the reuse of steel slags and future perspectives as binder and aggregate for alkali-activated materials. **Construction and Building Materials**, v. 281, p. 122605, 2021.

NUNES, V. A.; SURANENI, P.; BEZERRA, A. C. S.; THOMAS, C.; BORGES, P. H. R. Influence of Activation Parameters on the Mechanical and Microstructure Properties of an Alkali-Activated BOF Steel Slag. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 12, n. 23, p. 12437, 5 dez. 2022.

ORBIX. **Carbstone Innovation**. Disponível em: <<https://www.orbix.be/en/technologies/carbonation>>. Acesso em: 26 nov. 2023.

PACHECO-TORGAL, F. **Introduction to Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2015. 1–16 p.

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 7, p. 1305–1314, 2008.

PALANKAR, N.; RAVI SHANKAR, A. U.; MITHUN, B. M. Studies on eco-friendly concrete incorporating industrial waste as aggregates. **International Journal of Sustainable Built Environment**, v. 4, n. 2, p. 378–390, 1 dez. 2015.

PALANKAR, N.; RAVI SHANKAR, A. U.; MITHUN, B. M. Durability studies on eco-friendly concrete mixes incorporating steel slag as coarse aggregates. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 437–448, 15 ago. 2016.

PALANKAR, N.; RAVI SHANKAR, A. U.; MITHUN, B. M. Investigations on Alkali-Activated Slag/Fly Ash Concrete with steel slag coarse aggregate for pavement structures. **International Journal of Pavement Engineering**, v. 18, n. 6, p. 500–512, 2017.

PALANKAR, N.; RAVI SHANKAR, A. U.; MITHUN, B. M. Alkali activated concrete with steel slag aggregate for concrete pavements. **International Journal of Engineering and Technology(UAE)**, v. 7, n. 3.34 Special Issue 34, p. 818–822, 2018.

PAN, S.-Y.; CHEN, Y.-H.; FAN, L.-S.; KIM, H.; GAO, X.; LING, T.-C.; CHIANG, P.-C.; PEI, S.-L.; GU, G. CO₂ mineralization and utilization by alkaline solid wastes for potential carbon reduction. **Nature Sustainability**, v. 3, n. 5, p. 399–405, 2 maio 2020.

PAN, S. Y.; ADHIKARI, R.; CHEN, Y. H.; LI, P.; CHIANG, P. C. Integrated and innovative steel slag utilization for iron reclamation, green material production and CO₂ fixation via accelerated carbonation. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 617–631, 2016.

PANDEY, S.; SRIVASTAVA, V. C.; KUMAR, V. Comparative thermodynamic analysis of CO₂ based dimethyl carbonate synthesis routes. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 99, n. 2, p. 467–478, 1 fev. 2021.

PEYS, A.; ISTERI, V.; YLINIEMI, J.; YORKSHIRE, A. S.; LEMOUGNA, P. N.; UTTON, C.; PROVIS, J. L.; SNELLINGS, R.; HANEIN, T. Sustainable iron-rich cements: Raw material sources and binder types. **Cement and Concrete Research**, v. 157, p. 106834, 1 jul. 2022.

POLETTINI, A.; POMI, R.; STRAMAZZO, A. CO₂ sequestration through aqueous accelerated carbonation of BOF slag: A factorial study of parameters effects. **Journal of Environmental Management**, v. 167, p. 185–195, 2016a.

POLETTINI, A.; POMI, R.; STRAMAZZO, A. Carbon sequestration through accelerated carbonation of BOF slag: Influence of particle size characteristics. **Chemical Engineering Journal**, v. 298, p. 26–35, ago. 2016b.

PONTIKES, Y.; KRISKOVA, L.; CIZER, Ö.; JONES, P. T.; BLANPAIN, B. On a new hydraulic binder from stainless steel converter slag. In: *Advances in Cement Research*, 1., 2013, [...]. Thomas Telford Ltd, 2013. v. 25, p. 21–31.

PRADHAN, P.; DWIBEDY, S.; PRADHAN, M.; PANDA, S.; PANIGRAHI, S. K. Durability characteristics of geopolymer concrete - Progress and perspectives. **Journal of Building Engineering**, v. 59, p. 105100, 1 nov. 2022.

PREMKUMAR, R.; CHOKKALINGAM, R. B.; RAJESH, S. Performance of fly ash based geopolymer concrete with partial replacement of fine aggregate by steel mill slag. **Materials Today: Proceedings**, v. 59, p. 496–500, 1 jan. 2022.

PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 40–48, 1 dez. 2018.

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers and related alkali-activated materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, n. January, p. 299–327, 2014.

PROVIS, J. L.; DUXSON, P.; KAVALEROVA, E.; KRIVENKO, P. V.; PAN, Z.; PUERTAS, F.; VAN DEVENTER, J. S. J. Historical aspects and overview. **RILEM State-of-the-Art Reports**, v. 13, p. 11–57, 2014.

REDDY, A. S.; PRADHAN, R. K.; CHANDRA, S. Utilization of Basic Oxygen Furnace (BOF) slag in the production of a hydraulic cement binder. **International Journal of Mineral Processing**, v. 79, n. 2, p. 98–105, maio 2006.

SAEED, A.; NAJM, H. M.; HASSAN, A.; SABRI, M. M. S.; QAIDI, S.; MASHAAN, N. S.; ANSARI, K. Properties and Applications of Geopolymer Composites: A Review Study of Mechanical and Microstructural Properties. **Materials**, v. 15, n. 22, p. 8250, 21 nov. 2022.

SALMAN, M.; CIZER, Ö.; PONTIKES, Y.; SNELLINGS, R.; VANDEWALLE, L.; BLANPAIN, B.; BALEN, K. Van. Cementitious binders from activated stainless steel refining slag and the effect of alkali solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 211–219, 9 abr. 2015.

SAMARAKOON, M. H.; RANJITH, P. G.; RATHNAWEERA, T. D.; PERERA, M. S. A. Recent advances in alkaline cement binders: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 227, p. 70–87, 1 ago. 2019.

SANTHOSH, K. G.; SUBHANI, S. M.; BAHURUDEEN, A. Cleaner production of concrete

by using industrial by-products as fine aggregate: A sustainable solution to excessive river sand mining. **Journal of Building Engineering**, v. 42, n. January, p. 102415, 2021.

SANTOS, R. M.; CEULEMANS, P.; VAN GERVEN, T. Synthesis of pure aragonite by sonochemical mineral carbonation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 6, p. 715–725, jun. 2012. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263876211004771>>.

SANTOS, R. M.; VAN BOUWEL, J.; VANDEVELDE, E.; MERTENS, G.; ELSSEN, J.; VAN GERVEN, T. Accelerated mineral carbonation of stainless steel slags for CO₂ storage and waste valorization: Effect of process parameters on geochemical properties. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 17, p. 32–45, 2013.

SELVAM, M.; DEBBARMA, S.; SINGH, S.; SHI, X. Utilization of alternative aggregates for roller compacted concrete pavements – A state-of-the-art review. **Construction and Building Materials**, v. 317, 2022.

SHEHATA, N.; MOHAMED, O. A.; SAYED, E. T.; ABDELKAREEM, M. A.; OLABI, A. G. Geopolymer concrete as green building materials: Recent applications, sustainable development and circular economy potentials. **Science of The Total Environment**, v. 836, p. 155577, 25 ago. 2022.

SHEN, W.; LIU, Y.; WU, M.; ZHANG, D.; DU, X.; ZHAO, D.; XU, G.; ZHANG, B.; XIONG, X. Ecological carbonated steel slag pervious concrete prepared as a key material of sponge city. **Journal of Cleaner Production**, v. 256, p. 120244, 2020.

SHI, C.; QU, B.; PROVVIS, J. L. Recent progress in low-carbon binders. **Cement and Concrete Research**, v. 122, p. 227–250, 1 ago. 2019.

SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview. **Construction and Building Materials**, v. 237, p. 117455, 2020.

SINGH, S. K.; REKHA, P.; SURYA, M. Utilization of Linz–Donawitz slag from steel industry for waste minimization. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 22, n. 3, p. 611–627, 2020.

SONG, Q.; GUO, M. Z.; WANG, L.; LING, T. C. Use of steel slag as sustainable construction materials: A review of accelerated carbonation treatment. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 173, n. January, p. 105740, 2021.

STUMPE, B.; ENGEL, T.; STEINWEG, B.; MARSCHNER, B. Application of PCA and SIMCA Statistical Analysis of FT-IR Spectra for the Classification and Identification of Different Slag Types with Environmental Origin. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 7, p. 3964–3972, 3 abr. 2012.

SUN, B.; YE, G.; DE SCHUTTER, G. A review: Reaction mechanism and strength of slag and fly ash-based alkali-activated materials. **Construction and Building Materials**, v. 326, p. 126843, 4 abr. 2022.

SUN, K.; PENG, X.; CHU, S. H.; WANG, S.; ZENG, L.; JI, G. Utilization of BOF steel slag aggregate in metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 300, p. 124024, 20 set. 2021.

SUN, Z.; VOLLPRACHT, A. Isothermal calorimetry and in-situ XRD study of the NaOH activated fly ash, metakaolin and slag. **Cement and Concrete Research**, v. 103, n. September 2017, p. 110–122, 2018.

TANG, Z.; LI, W.; HU, Y.; ZHOU, J. L.; TAM, V. W. Y. Review on designs and properties of multifunctional alkali-activated materials (AAMs). **Construction and Building Materials**, v. 200, p. 474–489, 10 mar. 2019.

TAO, M. J.; WANG, Y. J.; LI, J. G.; ZENG, Y. N.; LIU, S. H.; QIN, S. Slurry-phase carbonation reaction characteristics of aod stainless steel slag. **Processes**, v. 9, n. 12, 2021.

TU, M.; ZHAO, H.; LEI, Z.; WANG, L.; CHEN, D.; YU, H.; QI, T. Aqueous carbonation of steel slag: A kinetics study. **ISIJ International**, v. 55, n. 11, p. 2509–2514, 2015.

UKWATTAGE, N. L.; RANJITH, P. G.; LI, X. Steel-making slag for mineral sequestration of carbon dioxide by accelerated carbonation. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 97, p. 15–22, 2017.

UNIS AHMED, H.; MAHMOOD, L. J.; MUHAMMAD, M. A.; FARAJ, R. H.; QAIDI, S. M. A.; HAMAH SOR, N.; MOHAMMED, A. S.; MOHAMMED, A. A. Geopolymer concrete as a cleaner construction material: An overview on materials and structural performances. **Cleaner Materials**, v. 5, p. 100111, 1 set. 2022.

VITO. **CARBSTONE**. Disponível em: <<https://vito.be/en/carbstone>>. Acesso em: 26 jan. 2023.

WANG, Q.; SHI, M.; ZHANG, Z. Hydration properties of steel slag under autoclaved condition. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, n. 2, p. 1241–1248, 15 maio 2015.

WANG, S.; ZHANG, G.; WANG, B.; WU, M. Mechanical strengths and durability properties of pervious concretes with blended steel slag and natural aggregate. **Journal of Cleaner Production**, v. 271, p. 122590, 2020a.

WANG, Y.-J.; ZENG, Y.-N.; LI, J.-G.; ZHANG, Y.-Z.; ZHANG, Y.-J.; ZHAO, Q.-Z. Carbonation of argon oxygen decarburization stainless steel slag and its effect on chromium leachability. **Journal of Cleaner Production**, v. 256, p. 120377, maio 2020b.

WEN, Y.; SUN, H.; HU, S.; XU, G.; WU, X.; SONG, C.; LIU, Z.; LI, Z. Microstructure and life prediction model of steel slag concrete under freezing-thawing environment. **Nanotechnology Reviews**, v. 10, n. 1, p. 1776–1788, 2021.

WORLDSTEEL ASSOCIATION. **Steel industry co-products**. Beijing, China: Worldsteel Association, 2013. .

WORLDSTEEL ASSOCIATION. **Sustainability Indicators 2023 report**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://worldsteel.org/steel-topics/sustainability/sustainability-indicators-2023-report/>>. Acesso em: 5 jan. 2024.

YADAV, S.; MEHRA, A. Experimental study of dissolution of minerals and CO₂ sequestration in steel slag. **Waste Management**, v. 64, p. 348–357, 2017.

YANG, J.; FIRSBACH, F.; SOHN, I. Pyrometallurgical processing of ferrous slag “co-product” zero waste full utilization: A critical review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 178, p. 106021, mar. 2022.

YI, H.; XU, G.; CHENG, H.; WANG, J.; WAN, Y.; CHEN, H. An Overview of Utilization of Steel Slag. **Procedia Environmental Sciences**, v. 16, p. 791–801, 2012.

YILDIRIM, I. Z.; PREZZI, M. Chemical, mineralogical, and morphological properties of steel slag. **Advances in Civil Engineering**, v. 2011, 2011.

YU, J.; WANG, K. Study on characteristics of steel slag for CO₂ capture. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 11, p. 5483–5492, 2011.

ZHANG, P.; WANG, K.; LI, Q.; WANG, J.; LING, Y. Fabrication and engineering properties of concretes based on geopolymers/alkali-activated binders - A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, p. 120896, 2020.

ZHANG, S.; GHOULEH, Z.; LIU, J.; SHAO, Y. Converting ladle slag into high-strength cementing material by flue gas carbonation at different temperatures. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 174, n. July, p. 105819, 2021.

ZHANG, Y.; YU, L.; CUI, K.; WANG, H.; FU, T. Carbon capture and storage technology by steel-making slags: Recent progress and future challenges. **Chemical Engineering Journal**, v. 455, p. 140552, jan. 2023.