ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA EM GEOPOLÍMEROS MODIFICADOS COM BASE EM LAMA VERMELHA APLICADOS NA REMOÇÃO DE CORANTES

Photocatalytic activity on modified red mud based geopolymer applied for dye removal

Marcio Mateus Pimenta
CEFET-MG | Belo Horizonte, Minas Gerais | marciomateus@cefetmg.br

Paulo Roberto Ribeiro Soares Junior
CEFET-MG | Belo Horizonte, Minas Gerais | pauloroberto.rsoares@gmail.com

Janaina Aguiar Park
CEFET-MG e IFMG | Belo Horizonte e Santa Luzia, Minas Gerais | janaina.park@ifmg.edu.br

Flavia Spitale Jacques Poggiali
CEFET-MG | Belo Horizonte, Minas Gerais | flaviaspitale@cefetmg.br

Augusto Cesar da Silva Bezerra
CEFET-MG | Belo Horizonte, Minas Gerais | augustobezerra@cefetmg.br

Resumo

Considerando a demanda universal por serviços de saneamento e o aumento na presença de poluentes emergentes nos esgotos urbanos e industriais, é essencial o desenvolvimento de tecnologias ecoeficientes para tratamento de efluentes. Neste contexto, o uso de geopolímeros com potencial fotocatalítico tem destaque como uma alternativa de baixo carbono para síntese e uso, pelo desenvolvimento de materiais para catálise heterogênea de poluentes induzidos pela luz ultravioleta solar. Sendo assim, este estudo utilizou lama vermelha e metacaulim como precursores e óxidos de titânio, nióbio e zinco como agentes modificadores para estudar o impacto dessas adições no desempenho mecânico e fotocatalítico de geopolímeros. Foram obtidos produtos de alto desempenho mecânico e observou-se que as adições de semicondutores não aumentaram a capacidade dos geopolímeros produzidos de degradar poluentes, mas contribuíram para manter a estabilidade do material em ciclos de reutilização, evitando perdas na eficiência do processo de remoção.

Palavras-chave: Geopolímero; Lama Vermelha; Fotocatálise; Semicondutores; Remoção de Corantes.

ABSTRACT

Based on the universal demand for sanitation services and the increasing in the presence of emerging pollutants in urban and industrial waste water, is essential the development of eco-efficient effluent treatment Technologies. In this context, the use of geopolymers with photocatalytic potential is highlighted as a low-carbon alternative for synthesis and use, through the development of materials for heterogeneous catalysis of pollutants induced by solar ultraviolet light. Therefore, this study used red mud and metakaolin as precursors and titanium, niobium, and zinc oxides as modifying agents to investigate the impact of these additions on the mechanical and photocatalytic performance of geopolymers. High mechanical performance products were obtained and it was observed that the additions of semiconductors did not increase the ability emissions from the geopolymers produced to degrade, but they contributed to maintaining the stability of the material in reuse cycles, avoiding losses in the efficiency of the removal process.

Keywords: Geopolymer; Red Mud; Photocatalysis; Semiconductors; Dye Removal.

1 INTRODUÇÃO

No ano de 2022 foi estimado que 52,2% do volume do esgoto gerado no Brasil é tratado enquanto a média de atendimento dos serviços de esgotamento sanitário é de apenas 56% da população brasileira (SNIS, 2022). Por consequência, o desenvolvimento de tecnologias e infraestrutura para tratamento de efluentes é essencial para garantir o desenvolvimento sustentável da sociedade.

Neste contexto, o desenvolvimento de geopolímeros, aglomerantes de baixo carbono com base em resíduos ricos em aluminosilicatos, é proposto com uma alternativa ecoeficiente para produção de materiais de construção e remoção de poluentes em aplicações ambientais. Em paralelo, o processo oxidativo avançado denominado fotocatálise tem destaque na bibliografia em aplicações de tratamento de poluentes emergentes (corantes e fármacos) com processos de baixo gasto energético para implementação e manutenção por meio da catálise heterogênea de poluentes adsorvidos induzidos por luz ultravioleta (Ettahiri *et al.*, 2024; Wang *et al.*, 2024; Zailan *et al.*, 2020).

Combinando estes conceitos, a funcionalização de superfícies de geopolímeros para fotocatálise pode ser feita por meio da adição de semicondutores ou resíduos com potencial fotocatalítico no momento da mistura (Kaya-Özkiper; Uzun; Soyer-Uzun, 2021; Wan *et al.*, 2022). Entre os potenciais resíduos para produção de geopolímeros funcionais, a lama vermelha, originada do beneficiamento da bauxita pelo método Bayer, é utilizada como precursor devido à sua composição química baseada em aluminosilicatos, essenciais para produção de geopolímeros. Além disso, apresente ferro e titânio na forma dos minerais goetita e anatásio, com potencial de ativação nos processos de catálise (Alves *et al.*, 2024; Kaya-Özkiper; Uzun; Soyer-Uzun, 2024; Meng *Et Al.*, 2022).

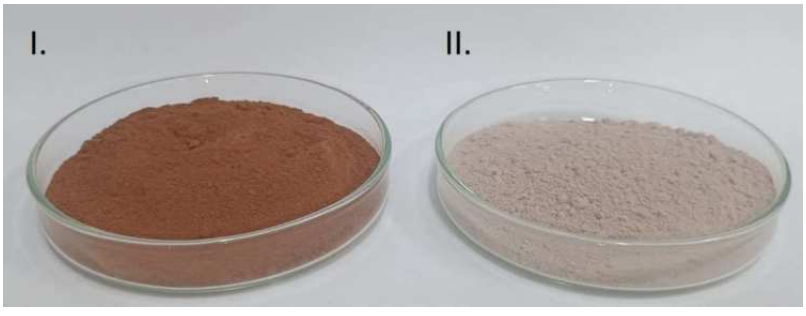
Portanto, este trabalho investigou o desempenho fotocatalítico de geopolímeros a base de lama vermelha com adições de diferentes semicondutores metálicos (óxidos de titânio, nióbio e zinco). Os geopolímeros modificados foram avaliados quanto ao seu desempenho mecânico na compressão, porosidade aberta a água e eficiência na degradação de azul de metileno em solução.

2 METODOLOGIA

2.1 MATERIAIS

A Figura 1 apresenta os precursores utilizados, sendo que a lama vermelha foi doada pela empresa ACTECH e o metacaulim foi doado pela empresa Metacaulim Brasil. Os agentes modificadores escolhidos foram os semicondutores metálicos dióxido de titânio, pentóxido de nióbio e óxidos de zinco devido ao seu potencial fotocatalítico (Moreira *et al.*, 2020; Xing *et al.*, 2018; Zailan *et al.*, 2020). Para ativação alcalina foi feito uma combinação de silicato de sódio com hidróxido de sódio fornecidos pelas empresas Sulfal Química e Êxodo Científica, respectivamente, para garantir uma relação mássica SiO_2/Na_2O do ativador de 2, conforme indicado pela bibliografia (Occhicone *et al.*, 2021).

Figura 1: Precursores utilizados neste trabalho: I.) Lama Vermelha e II.) Metacaulim.



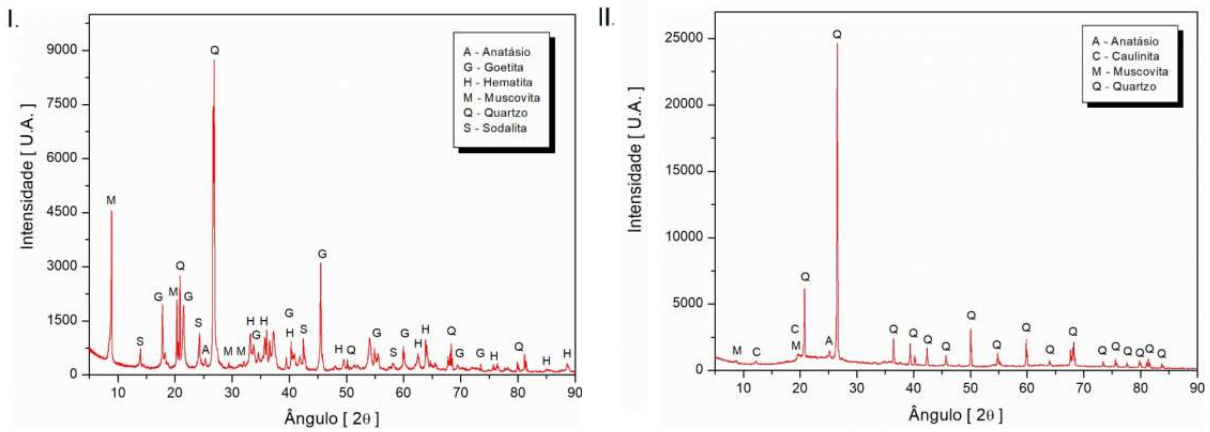
A análise por fluorescência de raios X detalhada na Tabela 1 indica que a lama vermelha é composta majoritariamente por óxidos de ferro, alumínio e silício, enquanto no metacaulim são predominantes os óxidos de silício e alumínio. Por meio da análise mineralógica por difração de raios X dos precursores (Figura 2) foi determinado que as principais fases minerais da lama vermelha são goetita, quartzo, muscovita e sodalita,

enquanto o metacaulim é composto em sua maioria por estruturas amorfas com presença de fases cristalinas características da metacaulinita e quartzo.

Tabela 1: Composição química da lama vermelha e metacaulim por fluorescência de raios X.

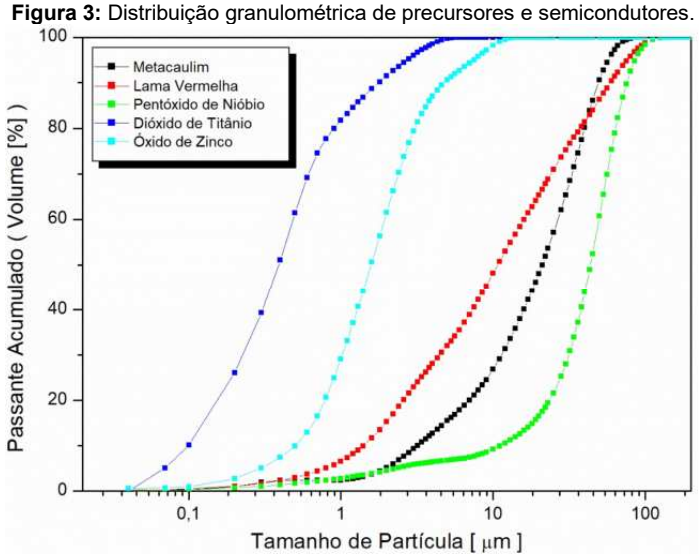
Precursor	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_5	TiO_2	Outros Óxidos
Lama Vermelha	14,9	59,5	17,8	4,1	3,7
Metacaulim	59,7	4,5	32,2	2,5	1,1

Figura 2: Difratograma da lama vermelha (I) e metacaulim (II).



A Figura 3 contém a curva granulométrica dos precursores e semicondutores. A lama vermelha foi seca em estufa a 50°C e cominuída em um moinho de esferas de aço até obter um diâmetro médio das partículas de 21 µm. O metacaulim e os agentes modificadores foram utilizados nas misturas sem pré-tratamentos, sendo o diâmetro médio do metacaulim de 24 µm, enquanto os óxidos de titânio, nióbio e zinco possuem diâmetro médio de 0,7 µm, 44,2 µm e 2,2 µm, respectivamente.

Figura 3: Distribuição granulométrica de precursores e semicondutores.



2.2. MÉTODOS

Para preparo do geopolímero de referência (G-R) foi utilizado uma relação mássica de ativador/precursor de 0,5, utilizando 50% de lama vermelha e 50% de metacaulim como precursores. Para preparo dos geopolímeros modificados foram feitas 3 composições com substituição de 10% em massa de precursores por óxido de titânio (G-Ti), nióbio (G-Nb) e zinco (G-Zn). Foram moldados corpos de prova cilíndricos com diâmetro de 25mm e altura de 50mm. A síntese foi realizada por meio de uma adaptação da normativa NBR 7215 (ABNT, 2019), sendo misturado nos primeiros 30s apenas a lama vermelha e a solução ativadora, seguido pela adição de metacaulim com semicondutores ao longo dos 3s subsequentes.

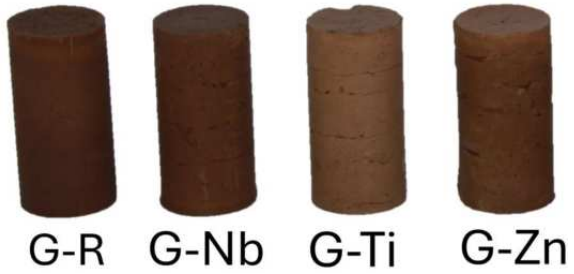
Aos 28 dias foi feita a avaliação da resistência mecânica à compressão usando o equipamento universal de ensaio EMIC DL3000 com velocidade de carregamento de 0,25 MPa/s. Para avaliar a porosidade dos geopolímeros foi realizado o ensaio de absorção de água com os corpos de prova aos de mesma idade com base na NBR 9778 (ABNT, 2009).

Para atividade fotocatalítica foram preparadas soluções de azul de metileno na concentração de 40 mg/L para avaliar a degradação deste corante em função do tempo em contato com os geopolímeros modificados. Para cada composição foi realizado o ensaio de degradação de corantes em três condições: a - escuro com luz UV desligada (Escuro), b - luz UV ligada (UV-1) e c - luz UV ligada reutilizando os corpos de prova (UV-2). Os ensaios foram feitos nestas 3 condições para separar efeitos de adsorção, fotocatálise e reuso do geopolímero (Silva *et al.*, 2022). Para verificar a degradação do corante foi feita a coleta da solução antes de entrar em contato com o geopolímero e após 2, 4, 8 e 24 horas em contato. A eficiência na degradação de corantes foi definida pela razão entre a área sob o espectro de absorbância após 24 horas e a área sob o espectro de absorbância da solução inicial.

3 RESULTADOS E ANÁLISES

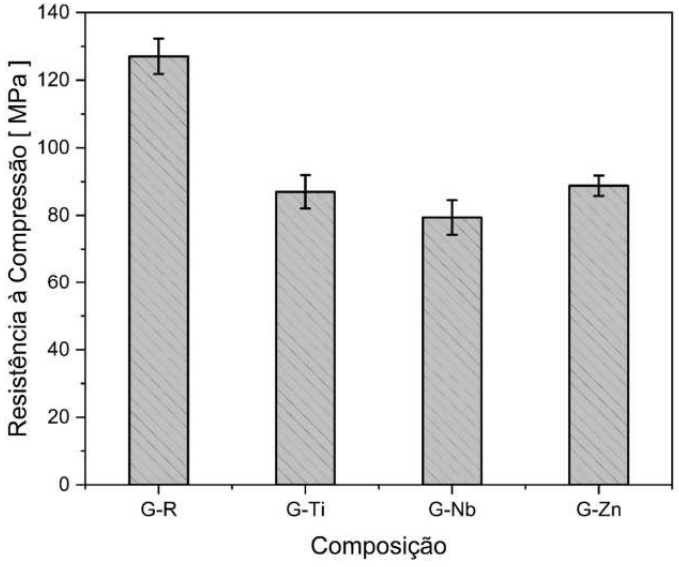
Os geopolímeros modificados produzidos são apresentados na Figura 4. Destaca-se que as composições com adições de semicondutores (G-Ti, G-Nb e G-Zn) apresentaram imperfeições superficiais, poros e indícios de retração da pasta, enquanto a composição referência G-R apresentou uma superfície uniforme. Contudo, todas as composiçõesapresentaram integridade da matriz após a desmoldagem, o que permitiu avaliação de desempenho mecânico e fotocatalítico.

Figura 4: Aspecto visual dos corpos de prova dos geopolímeros modificados.



A Figura 5 contém o desempenho mecânico à compressão dos geopolímeros. A composição G-R sem adições de semicondutores apresentou 127 MPa aos 28 dias, sendo um desempenho superior ao máximo de 70 MPa encontrado na bibliografia de composições com materiais semelhantes(Fagundes *et al.*, 2024; Hu *et al.*, 2019; Occhicone *et al.*, 2021, 2024).

Figura 5: Resistência à compressão aos 28 dias em função de cada composição.



As composições com adições de semicondutores apresentaram queda na resistência à compressão, sendo que G-Ti e G-Zn obtiveram um desempenho 10% superior à composição G-Nb. O desempenho mecânico não é um parâmetro essencial para aplicações catalíticas, contudo, um aglomerante de alto desempenho mecânico indica uma microestrutura densa para suporte das partículas de semicondutores. A resistência similar das composições G-Ti e G-Zn ocorre pela similaridade granulométrica dos óxidos de titânio e zinco utilizados, enquanto a composição G-Nb, com adições de partículas grossas de óxidos de nióbio, apresentou a menor resistência de 79 MPa, o que ainda é uma resistência mecânica elevada para a aplicação proposta.

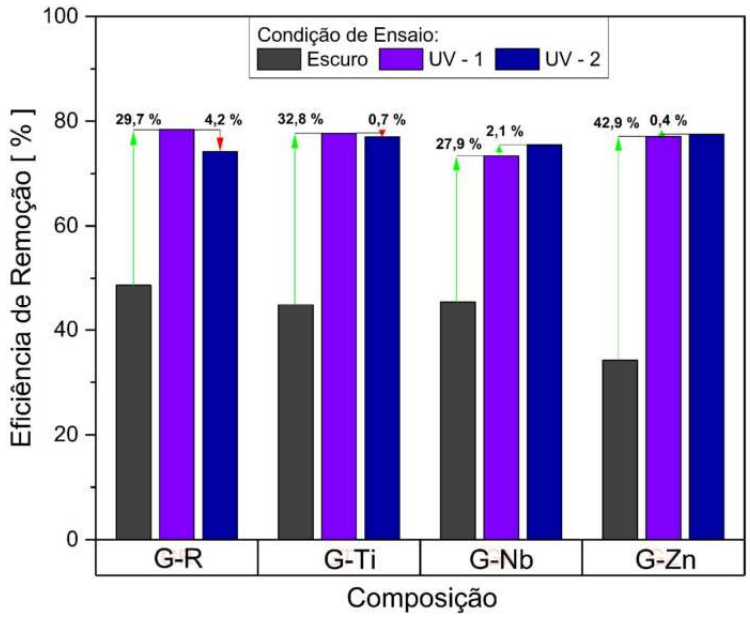
A Tabela 2 apresenta resultados de absorção de água e índice de vazios dos geopolímeros. Apesar da expressiva diferença na resistência à compressão dos geopolímeros com adições de semicondutores em comparação com a composição G-R, não houve correlação com os valores de porosidade e absorção de água, uma vez que não há diferença significativa entre G-R e demais composições. A avaliação de porosidade por meio da absorção de água é consolidada na caracterização de aglomerantes com base em cimento. Contudo, para o estudo da porosidade de geopolímeros pode ser necessária a utilização de técnicas como microtomografia computadorizada e análise de adsorção gasosa para correlacionar a estrutura porosa destes materiais com seu desempenho mecânico de forma mais assertiva (PROVIS *et al.*, 2012).

Tabela 2: Absorção de água e índice de vazios dos geopolímeros.

Composição	Absorção de Água [%]	Índice de Vazios [%]
G-R	14,53	7,07
G-Ti	14,40	7,33
G-Nb	14,35	7,16
G-Zn	15,98	8,00

A eficiência de degradação de corante dos geopolímeros é exposta na Figura 6.

Figura 6: Eficiência na remoção de azul de metileno após 24 horas de contato com os geopolímeros nas condições de ensaio Escuro, UV - 1 e UV - 2.



Destaca-se uma diferença significativa na eficiência do processo de remoção do azul de metileno ao comparar os ensaios feitos na condição escura com a condição sob luz UV. Há estudos com geopolímeros em aplicações ambientais com eficiências de remoção de corante acima de 90%, contudo, este trabalho está avaliando materiais sem utilização de agentes modificadores de porosidade (Gonçalves *et al.*, 2023). Este resultado confirma a hipótese de uma matriz fotocatalítica, uma vez que na condição escura a remoção de corante ocorre predominantemente por efeitos de adsorção, enquanto na condição UV - 1 ocorre por adsorção e fotocatálise combinadas, garantindo assim uma maior eficiência. Na condição UV - 1 não houve diferença significativa na eficiência de remoção entre as composições G-R, G-Ti e G-Zn, enquanto a composição G-Nb apresentou uma pequena redução na eficiência. Sendo assim, a matriz geopolimérica apresenta potencial fotocatalítico pelo uso da lama vermelha com presença de fases fotoativas (goetita e anatase), mas o uso de adições de semicondutores não contribuiu para maior eficiência na remoção de corante. Na condição UV - 2

é perceptível o potencial de reuso dos geopolímeros já que foi mantida a capacidade de degradar corantes em uso consecutivos. As adições de semicondutores garantiram manutenção da eficiência enquanto a composição G-R apresentou uma queda de 4,2%.

4 CONCLUSÃO

Este trabalho demonstrou o potencial fotocatalítico de geopolímeros modificados com base em lama vermelha para aplicação em tratamento de efluentes. Os geopolímeros obtidos apresentaram alto desempenho mecânico, sendo que a composição referência (G-R) apresentou o melhor desempenho com 127 Mpa e as composições com adições reportaram desempenho igual ou superior aos obtidos por geopolímeros sem adições apontados na bibliografia. As composições G-Ti, G-Nb e G-Zn com adições de semicondutores obtiveram um desempenho mecânico inferior provocado, pela redução de precursores nestas composições. Os resultados de absorção de água não foram conclusivos para justificar a diminuição de resistência nas composições com semicondutores. Em todas as composições foi possível observar a atividade fotocatalítica dos geopolímeros pela maior capacidade de degradação do azul de metileno nos ensaios sob luz UV em comparação com os de ensaio sem luz UV. A maior eficiência na remoção de azul de metileno de 78% foi obtida pela composição G-R, destacando o potencial da lama como precursor em geopolímeros para tratamento de efluentes. Apesar de não incrementar a capacidade de remoção de azul metileno, o uso dos semicondutores em geopolímeros evitou perdas eficiência ao reutilizar os catalisadores, enquanto a composição G-R apresentou uma redução de 4% na eficiência. Portanto, este estudo apresenta indícios de que o uso de semicondutores em matrizes geopoliméricas fotoativas garante manutenção da eficiência na remoção de poluentes. Em futuros estudos, deve-se avaliar a utilização combinadas de geopolímeros à base de lama vermelha com agentes modificadores de porosidade, e desvendar o comportamento das superfícies catalíticas nas estruturas de alta porosidade.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) por seu apoio para participação no evento e com infraestrutura de equipamentos [Convênio: PCE-00405-24, APQ-01425-22 e RED-00191-23], e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo incentivo de produtividade em pesquisa [Convênio: PQ 316846/2023-6], bem como à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215** Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019.

ALVES, Z. *et al.,* Synthesis of geopolymer composites using bauxite residue-based spheres as aggregate: Novel and eco-friendly strategy to produce lightweight building materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 148, p. 105478, 2024. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105478

ETTAHIRI, Y. *et al.,* From synthesis to applications: A comprehensive review of geopolymer materials for photocatalytic degradation of organic pollutants. **Separation and Purification Technology**, v. 330, p. 125396, 2024. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125396

FAGUNDES, J. T. *et al.,*Synthesis and characterization of geopolymer from “In Natura” red mud and glass waste. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 21, n. 1, p. 158–168, 2024. Disponível em: https://doi.org/https://doi.org/10.1111/ijac.14511

GONÇALVES, N. P. F. *et al.,*3D-printed red mud/metakaolin-based geopolymers as water pollutant sorbents of methylene blue. **Journal of Cleaner Production**, v. 383, p. 135315, 2023. Disponível em: https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135315

HU, Y. *et al.* Role of Fe species in geopolymer synthesized from alkali-thermal pretreated Fe-rich Bayer red mud. **Construction and Building Materials**, v. 200, p. 398–407, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.122

KAYA-ÖZKIPER, K.; UZUN, A.; SOYER-UZUN, S. Red mud- and metakaolin-based geopolymers for adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue: Towards self-cleaning construction materials. **Journal of Cleaner**

Production, v. 288, p. 125120, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125120

KAYA-ÖZKIPER, K.; UZUN, A.; SOYER-UZUN, S. Boosting methylene blue adsorption capacity of an industrial waste-based geopolymer by depositing graphitic carbon nitride onto its surface: Towards sustainable materials for wastewater treatment. **Chemical Engineering Science**, v. 284, p. 119398, 2024. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119398

MENG, F. *et al.,* Synthesis of visible-light-driven photocatalyst of TiO2 modified waste red mud and its application in tetracycline hydrochloride removal. **Surfaces and Interfaces**, v. 35, p. 102482, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102482

MOREIRA, M. A. N. S. *et al.,*Photocatalytic performance of cementitious materials with addition of red mud and Nb2O5 particles. **Construction and Building Materials**, v. 259, p. 119851, 2020. Disponível em: https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119851

OCCHICONE, A. *et al.,*Synthesis and characterization of new acid-activated red mud-metakaolin geopolymers and comparison with their alkaline counterparts. **Journal of Cleaner Production**, v. 435, p. 140492, 2024. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.140492

OCCHICONE, A. *et al.,* Red Mud-Blast Furnace Slag-Based Alkali-Activated Materials. **Sustainability**, v. 13, n. 20, p. 11298, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.3390/su132011298

PROVIS, J. L. *et al.,*X-ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 6, p. 855–864, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.004

SILVA, T. H. *et al.,*Alkali-activated materials produced using high-calcium, high-carbon biomass ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 132, p. 104646, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104646

Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. . Brasília, 2022. Disponível em: https://www.gov.br/cidades/pt-br/acesso-a-informacao/acoes-e-programas/saneamento/snis/painel/es. Acesso em: 4 mar. 2024.

WAN, H. *et al.,*Slag-based geopolymer microspheres as a support for CO2 methanation. **Fuel**, v. 319, p. 123627, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123627

WANG, Y. *et al.,*A novel self-cleaning ceramic waste-slag geopolymer with nano-SiO2-TiO2 photocatalytic coating. **Ceramics International**, v. 50, n. 10, p. 17135–17144, 2024. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.190

XING, Z. *et al.,*Recent advances in floating TiO2-based photocatalysts for environmental application. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 225, p. 452–467, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.005

ZAILAN, S. N. *et al.,* Influence of ZnO Nanoparticles on Mechanical Properties and Photocatalytic Activity of Self-cleaning ZnO-Based Geopolymer Paste. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 30, n. 6, p. 2007–2016, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s10904-019-01399-3