

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

**Análise do Comportamento Mecânico de Rejeito de Minério de Ferro Submetido a Ativação Alcalina pelo Método “*One-Part*”**

**Fernanda Maria Jaskulski**

Porto Alegre  
2022

FERNANDA MARIA JASKULSKI

**ANÁLISE DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE  
REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO SUBMETIDO A  
ATIVACÃO ALCALINA PELO MÉTODO “ONE-PART”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul,  
como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em  
Engenharia.

Porto Alegre  
2022



**FERNANDA MARIA JASKULSKI**

**ANÁLISE DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE REJEITO DE  
MINÉRIO DE FERRO SUBMETIDO A ATIVAÇÃO ALCALINA PELO  
MÉTODO “ONE-PART”**

Esta dissertação de mestrado foi julgada aprovada para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA, Área de Concentração (Geotecnia), e aprovada em sua forma final pelo professor orientador e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 30 de março de 2022

Prof. Nilo Cesar Consoli  
Ph.D. Concordia University, Canada  
Orientador

Prof. Andres Mauricio Lotero Caicedo  
Dr. Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Coorientador

Prof. Lucas Festugato  
Coordenador do PPGEC/UFRGS

**BANCA EXAMINADORA**

**Dr. Bruno Guimarães Delgado (VALE S. A)**  
Ph.D. Universidade do Porto – Portugal

**Prof. Cesar Alberto Ruver (UFRGS)**  
Dr. Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**Dr. João Paulo Sousa Silva (VALE S.A.)**  
Dr. Universidade de Brasília

**Prof. Karla Salvagni Heineck (UFRGS)**  
Dr<sup>a</sup>. Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**Prof. Monica Prezzi (Purdue University - USA)**  
Dr<sup>a</sup>. University of California at Berkeley - USA

Dedico este trabalho a minha família e amigos que sempre me deram suporte e colaboração nas horas mais difíceis. Atribuo-lhes esta conquista com toda a minha gratidão.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, razão de vida, luz e sabedoria, por me fazer ver que não há vitória sem luta, mas que com sua presença é possível superar todas as dificuldades da vida.

Aos meus pais que sempre me apoiaram nesta caminhada e acreditaram no meu potencial, pela compreensão, paciência e incentivo para a concretização deste ideal. Amo vocês incondicionalmente.

Agradeço aos meus irmãos Fernando, Fabiano e meu afilhado e sobrinho Henrique Gabriel. Ao Henrique por me proporcionar tantas alegrias e descobertas e por tentar compreender como é ter uma “Dindinha” que só vê em alguns finais de semana, por não saber certo se eu estava em Guarani, Ijuí, Passo Fundo ou Porto Alegre, minhas desculpas pelas vezes que abri mão das nossas brincadeiras pelo dever de estudar e mesmo assim me disponibilizar todo seu carinho.

Ao meu noivo Rudi, meu porto seguro e ponto de equilíbrio, o melhor companheiro que eu poderia ter na vida. Obrigada pelo carinho, companheirismo, apoio incondicional e principalmente paciência. Pela ajuda prestada e, principalmente, por entender que muitas vezes a falta de tempo não significa falta de amor. Te amo.

Ao meu orientador professor Nilo e coorientador professor Andres. Primeiramente, por terem aceitado o desafio e acreditado em meu potencial. Pelo apoio, atenção e pelas contribuições feitas ao bom desenvolvimento e êxito na conclusão deste trabalho. Obrigada por dedicarem tantas horas de seu tempo (feriados e finais de semana), para orientação e apoio desta pesquisa.

Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil que transmitiram seus conhecimentos durante as aulas, contribuindo de forma significativa para minha formação.

Aos meus colegas de mestrado e a todos os membros do LEGG, por todo o conhecimento compartilhado, e por todo o auxílio e apoio durante a pós-graduação. Em especial, gostaria de agradecer aos colegas que de alguma forma auxiliaram neste estudo: Helder, Fernando, Helena, Ecclesielter, Luana.

À minha colega, amiga e parceira Taciane por ter se tornado uma grande amiga durante o mestrado, por dividir comigo muitos momentos de dúvidas, incertezas, alegrias e tristezas, pelos estudos árduos para execução dos mais diversos trabalhos e principalmente quando a esta dissertação, principalmente na execução dos ensaios. Enfim, por todas as aflições, risadas e bons momentos compartilhados. Espero que nossa amizade perdure por anos.

A Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul (UNIJUÍ), a qual sou egressa, por permitir meu retorno para a execução dos ensaios de compressão simples. Estendo também este agradecimento aos funcionários do LEC, em especial ao laboratorista Luiz e ao estagiário Victor, pela sua prontidão e disponibilidade no auxílio da execução dos ensaios, pelas sugestões e por toda a ajuda na resolução dos mais diversos percalços que ocorrem na adaptação de ensaios.

A Universidade de Passo Fundo, por permitir a realização dos ensaios triaxiais. Principalmente aos funcionários do CETEC, em especial ao Eduardo e Leunir pela atenção e disponibilidade na resolução dos diversos problemas que surgiram ao longo dos ensaios. Agradecimento especial ao professor Francisco, por toda a ajuda, paciência e disponibilidade no esclarecimento de dúvidas e auxílio na realização dos ensaios triaxiais, e pelas diversas contribuições neste estudo.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e em especial ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – PPGEC, pela oportunidade. Aos demais colaboradores, pela amizade, apoio, incentivo e auxílio que me deram durante a realização dos estudos e pesquisa.

Agradeço a CAPES pelo auxílio financeiro durante o desenvolvimento deste estudo.

A todos os meus sinceros agradecimentos.

Pensar é o trabalho mais difícil que existe. Talvez por  
isso tão poucos se dediquem a ele.

*Henry Ford*

## RESUMO

JASKULSKI, F. M. **Análise do Comportamento Mecânico de Rejeito de Minério de Ferro Submetido a Ativação Alcalina pelo método “One-Part”**. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

O setor da mineração representa uma atividade essencial para a economia do Brasil, representando cerca de 4% do PIB. Em contrapartida, geram um volume expressivo de resíduos decorrentes dos processos de lavra e beneficiamento, colocando o setor como o maior produtor mundial de resíduos. Ademais, a pressão pública alicerçada nas tragédias ocorridas em Brumadinho e Mariana, a proximidade de áreas urbanas e a dificuldade para novos licenciamentos forçam o setor de mineração a apoiar a utilização de novas alternativas para assim, garantir sua sobrevivência. Com isso, torna-se necessário, estudos que viabilizem a adoção de alternativas sistemáticas de disposição do rejeito de minério de ferro. Como alternativa, destaca-se a técnica de empilhamento a seco de rejeitos, com a incorporação de um agente cimentante obtido através da álcali-ativação. Desta forma, o objetivo geral é analisar o comportamento mecânico de um sistema de estabilização de rejeito de minério de ferro submetido a ativação alcalina pelo método “One-Part” utilizando como precursor o metacaulim ativado por hidróxido de sódio e silicato de sódio. Uma Análise de Variância (ANOVA), realizada para avaliar a eficácia da Metodologia de Superfície de Resposta foi utilizada para estruturar o estudo, revelou que esta foi capaz de prever, com precisão satisfatória, os valores máximos de resistência à compressão das amostras consideradas. Ao otimizar o ligante alternativo obteve-se uma relação de 3,39 para a variável  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e 0,49 para  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ . A metodologia e a análise microestrutural da matriz cimentante revelaram que ambas as variáveis analisadas não exercem influência após os 7 dias de cura e comprovaram a competitividade desse geopolímero ao compará-lo com o cimento Portland CP-V. O comportamento tensão-deformação da amostra com dosagem otimizada foi obtido através de ensaios triaxiais, os quais revelaram um comportamento característico de solos estruturados, com valores de  $\phi'_{pico}$  de  $45,6^\circ$ ,  $c'_{pico}$  de 157,5 kPa e  $\phi'_{última}$  de  $42^\circ$ .

**Palavras-chave:** *geopolímero; rejeito de minério de ferro; metacaulim; silicato de sódio; hidróxido de sódio.*

## ABSTRACT

JASKULSKI, F. M. **Analysis of the Mechanical Behavior of Iron Ore Tailings Submitted to Alkaline Activation by the “One-Part” Method.** 2022. Dissertation (Master’s in Civil Engineering) – Graduate Program in Civil Engineering, UFRGS, Porto Alegre.

The mining sector represents an essential activity for the Brazilian economy, representing around 4% of GDP. On the other hand, they generate a significant volume of waste resulting from the mining and processing processes, placing the sector as the world's largest producer of waste. In addition, public pressure based on the tragedies that occurred in Brumadinho and Mariana, the proximity to urban areas and the difficulty in obtaining new licenses force the mining sector to support the use of new alternatives in order to guarantee its survival. With this, it becomes necessary, studies that enable the adoption of systematic alternatives for the disposal of iron ore tailings. As an alternative, the technique of dry stacking of tailings stands out, with the incorporation of a cementing agent obtained through alkali-activation. Thus, the general objective is to analyze the mechanical behavior of an iron ore tailings stabilization system subjected to alkaline activation by the "One-Part" method using metakaolin activated by sodium hydroxide and sodium silicate as precursor. An Analysis of Variance (ANOVA), performed to evaluate the effectiveness of the Response Surface Methodology was used to structure the study, and revealed that it was able to predict, with satisfactory accuracy, the maximum values of compressive strength of the samples considered. When optimizing the alternative ligand, a ratio of 3.39 was obtained for the variable  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  and 0.49 for  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ . The methodology and microstructural analysis of the cement matrix revealed that both analyzed variables do not exert influence after 7 days of curing and proved the competitiveness of this geopolymer when comparing it with Portland cement CP-V. The stress-strain behavior of the sample with optimized dosage was obtained through triaxial tests, which revealed a characteristic behavior of structured soils, with values of  $\phi'_{peak}$  of  $45.6^\circ$ ,  $c'_{peak}$  de 157,5 kPa e  $\phi'_{last}$  de  $42^\circ$ .

**Keywords:** *geopolymer; iron ore tailings; metakaolin; sodium silicate; sodium hydroxide.*

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Alçamento a Montante (VICK, 1983) .....	32
Figura 2.2: Alçamento a Jusante (VICK, 1983) .....	33
Figura 2.3: Alçamento por Linha de Centro (VICK, 1983) .....	33
Figura 2.4: Empilhamento filtrado em La Coipa, Chile (DAVIES, 2004).....	37
Figura 2.5: Projetos de rejeitos filtrados em operação (Adaptado de Crystal et al., 2018).....	37
Figura 2.6: Obras construídas com a utilização de materiais alcalinamente ativados (TORRES-CARRASCO & PUERTAS, 2015) .....	41
Figura 2.7: Esquema representativo da classificação dos materiais alcalinamente ativados (adaptado de VAN DEVENTER et al., 2010).....	42
Figura 2.8: Quadro geral de aplicações conforme a relação Si/Al (Davidovits, 1999).....	45
Figura 2.9: (a) Estrutura do gel C-S-H (b) Estrutura do gel N-A-S-H (GARCÍA-LODEIRO <i>et al.</i> , 2010).....	47
Figura 2.10: Modelo conceitual simplificado da geopolimerização de aluminossilicatos (adaptado de DUXSON et al., 2007).....	48
Figura 3.1: Natureza sequencial do RSM (adaptado de MONTGOMERY, 2012).....	60
Figura 3.2: Modelo simplificado do Projeto Composto de segunda Ordem (adaptado de RIBEIRO & CATEN, 2011) .....	61
Figura 3.3: PCSO com seis análises no ponto central ( $n_0 = 6$ ) e 4 pontos axiais (estrela) localizados nas faces a uma distância constante ( $\alpha_f = 1$ ) com 3 replicas, totalizando 30 análises (adaptado de RIBEIRO & CATEN, 2011).....	61
Figura 3.4: Caminho de subida mais íngreme (adaptado de MONTGOMERY, 2012) .....	62
Figura 3.5: Etapas do ensaio de compressão simples: pesagem dos materiais secos (a) rejeito; (b) metacaulim; (c) separação de cada material; (d) junção dos materiais secos; (e) formação de um pó homogêneo e (f) mistura e adição da água .....	66
Figura 3.6: Etapas do ensaio de compressão simples: (a) separação das três amostras para verificação da umidade; (b) separação das três amostras; (c) secagem das amostras em estufa para verificação do teor de umidade e (d) compactação .....	67
Figura 3.7: Etapas do ensaio de compressão simples: (a) extração; (b) extração completa; (b) aferição das medidas; (d) colocação do corpo de prova em filme plástico e identificação; (e) cura; e (f) imersão das amostras em tanque de água .....	68
Figura 3.8: Equipamento triaxial utilizado .....	69

Figura 3.9: Componentes do equipamento triaxial: (a) interface ar/água para aplicação de pressão confinante; (b) e contrapressão; (c) transdutores de pressão confinante e (d) contrapressão da base .....	69
Figura 3.10: Componentes do equipamento triaxial: (a) contrapressão do topo; (b) medidor externo de variação volumétrica; (c) motor de passos e (d) célula de carga .....	70
Figura 3.11: Etapas do ensaio triaxial: (a) marcação da membrana; (b) limpeza da câmara; (c) colocação da membrana e os anéis de vedação (o-rings) no molde de PVC e (c) posicionamento da pedra porosa saturada e o papel filtro .....	70
Figura 3.12: Etapas do ensaio triaxial: (a) posicionamento do corpo de prova; (b) colocação dos transdutores de deslocamento; (c) posicionamento da câmara e (d) enchimento da câmara com água filtrada .....	71
Figura 3.13: Rejeito de Minério de Ferro (RMF) .....	73
Figura 3.14: Curva granulométrica do rejeito de minério de ferro .....	73
Figura 3.15: Curvas de compactação do rejeito de minério de ferro .....	75
Figura 3.16: Composição mineralógica do rejeito de minério de ferro por DRX (CT-Pedras/UPF) .....	76
Figura 3.17: Composição mineralógica do metacaulim comercial (CT-Pedras/UPF) .....	77
Figura 3.18: Forno mufla: a) Controlador de temperatura; b) metacaulim e c) forno .....	78
Figura 3.19: Composição mineralógica do metacaulim por DRX (CT-Pedras/UPF) .....	79
Figura 3.20: Silicato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) .....	80
Figura 3.21: Hidróxido de Sódio (NaOH) .....	81
Figura 3.22: Cimento Portland CP-V .....	82
Figura 4.1: Região experimental para otimização .....	85
Figura 4.2: Otimização para 7 dias de cura .....	86
Figura 4.3: a) Diagrama de efeitos principais e b) Diagrama de efeitos de interação para 7 dias de cura .....	91
Figura 4.4: a) Diagrama de efeitos principais e b) Diagrama de efeitos de interação para 28 dias de cura .....	91
Figura 4.5: ) Diagrama de efeitos principais e b) Diagrama de efeitos de interação para 60 dias de cura .....	92
Figura 4.6: Gráfico de superfície de resposta de $q_u$ (kPa) x Na/Si; Si/Al para a) 7 dias de cura, b) 28 dias de cura e c) 60 dias de cura .....	93

Figura 4.7: Gráfico de contorno de qu (kPa) x Na/Si; Si/Al para a) 7 dias de cura, b) 28 dias de cura e c) 60 dias de cura.....	93
Figura 4.8: Diagrama de resíduos para 7 dias de cura: a) Gráfico de probabilidade normal b) Versus ajustado c) Histograma e d) Versus ordem.....	94
Figura 4.9: Diagrama de resíduos para 28 dias de cura: a) Gráfico de probabilidade normal b) Versus ajustado c) Histograma e d) Versus ordem .....	95
Figura 4.10: Diagrama de resíduos para 60 dias de cura: a) Gráfico de probabilidade normal b) Versus ajustado c) Histograma e d) Versus ordem .....	95
Figura 4.11: Valores previstos para: a) 7 dias de cura, b) 28 dias de cura e c) 60 dias de cura	96
Figura 4.12: Não significância dos tempos de cura 28 e 60 dias.....	97
Figura 4.13: Resistência à compressão experimental e prevista para o geopolimero e o CP-V aos 7, 28 e 60 dias de cura.....	99
Figura 4.14: Microscopia eletrônica de varredura em amostras de RMF com geopolimero em distintas magnitudes: a) 200 vezes com 7 dias de cura; b) 2000 vezes aos 7 dias de cura; c) 150 vezes aos 60 dias e d) 2500 vezes com 60 dias .....	101
Figura 4.15: Detecção de energia dispersiva de amostras de RMF com geopolimero com dois EDS pontuais: a) spectrum 1 referente a minerais de ferro e b) spectrum 2 referente a areia	102
Figura 4.16: Detecção de energia dispersiva de amostras de RMF com geopolimero com dois EDS pontuais: a) spectrum 3 referente ao gel N-A-S-H presente 7 dias de cura e b) spectrum 4 referente ao gel N-A-S-H presente aos 60 dias de cura.....	103
Figura 4.17: Microscopia eletrônica de varredura em amostras de RMF com CP-V em distintas magnitudes: a) 200 vezes com 7 dias de cura; b) 2000 vezes aos 7 dias de cura; c) 150 vezes aos 60 dias e d) 2500 vezes com 60 dias .....	104
Figura 4.18: Detecção de energia dispersiva de amostras de RMF com geopolimero com três EDS pontuais: a) spectrum 1-minerais de ferro; b) spectrum 3-gel C-A-S-H presente aos 7 dias de cura e c) spectrum 4-gel C-A-S-H presente aos 7 dias de cura.....	106
Figura 4.19: Microscopia eletrônica de varredura em amostras de RMF com: a) geopolimero-7d-magnitude de 2000 vezes; b) geopolimero-60 dias-magnitude de 2500 vezes; c) CP-V-7d-magnitude de 2000 vezes e d) CP-V-60d- magnitude de 2000 vezes .....	107
Figura 4.20: Detecção de energia dispersiva com dois EDS pontuais de amostra de RMF com: a) geopolimero (spectrum 1) gel N-A-S-H e b) CP-V (spectrum 2) referente ao gel C-A-S-H .....	108

Figura 4.21: Ensaio triaxiais: (a) Curvas tensão-deformação axial e (b) variação volumétrica para ensaios CID nas amostras com dosagem ótimas sob tenção confinante de 50, 100 e 200 kPa .....	109
Figura 4.22: Curvas tensão-deformação axial para ensaios CID nas amostras com dosagem ótima sob tensão confinante de 50, 100 e 200 kPa com deformação máxima de 1% .....	110
Figura 4.23: Plano de ruptura nos ensaios CID de amostras ótimas com tensão efetiva de: (a) 50 kPa (b) 100 kPa e (c) 200 kPa .....	112
Figura 4.24: Mobilização das componentes de resistência do modelo de cisalhamento para solos cimentados (adaptado de HAJIABDOLMAJID et al., 2002) .....	112
Figura 4.25: Ensaio triaxiais: (a) curva tensão-deformação axial e (b) geração de poro pressão para ensaio CIU na amostra com dosagem ótima sob tenção confinante de 50 kPa.	113
Figura 4.26: Plano de ruptura nos ensaios CIU de amostras ótimas com tensão efetiva de 50 kPa .....	114
Figura 4.27: Ensaio triaxiais: (a) curva tensão-deformação axial e (b) variação volumétrica para ensaio CID de rejeito de minério de ferro, sem cimentação, sob tensão confinante de 50 kPa .....	115
Figura 4.28: Plano de ruptura nos ensaios CID de rejeito de minério de ferro, sem cimentação, sob tensão confinante de 50 kPa.....	115
Figura 4.29: Ensaio triaxial: (a) curva tensão-deformação axial e (b) geração de poro pressão para ensaios CIU nas com rejeito de minério de ferro, sem cimentação, sob tensão confinante de 50 kPa .....	116
Figura 4.30: Envoltória de resistência última.....	117
Figura 4.31: Envoltórias de resistência de pico .....	119

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Custo operacional relativo típico por tonelada de armazenamento de rejeito para diferentes tecnologias de desidratação de rejeitos, custos de capital e fechamento não incluídos .....	38
Tabela 2.2: Valores de ângulo de atrito e coesão obtidos por de ensaios CD e CU em minério de ferro da China .....	53
Tabela 2.3: Granulometria do material e valores de ângulo de atrito.....	54
Tabela 3.1: Fases do projeto de experimentos.....	56
Tabela 3.2: Variáveis independentes e dependetes para a Fase 2 e 3.....	58
Tabela 3.3: Ensaio realizados e suas respectivas normas .....	63
Tabela 3.4: Propriedades físicas de minério de ferro .....	74
Tabela 3.5: Ensaio de compactação do rejeito de minério de ferro.....	74
Tabela 3.6: Composição química do rejeito de minério de ferro por FRX (% em peso).....	75
Tabela 3.7: Composição química do metacaulim por FRX(% em peso) .....	79
Tabela 3.8: Análise do Silicato de Sódio.....	80
Tabela 3.9: Laudo do Hidróxido de Sódio .....	81
Tabela 3.10: Laudo do Cimento Portland CP-V .....	82
Tabela 3.11: Análise da Acetona.....	83
Tabela 4.1: Definição dos níveis para a relação Si/Al-Na/Si .....	87
Tabela 4.2: Tabela com o Projeto Composto de Segunda Ordem (PCSO) e os valores de resistência à compressão simples, obtidos para 7, 28 e 60 dias de cura.....	88
Tabela 4.3: ANOVA para a resistência a compressão simples aos 7 dias de cura.....	89
Tabela 4.4: ANOVA para a resistência a compressão simples aos 28 dias de cura.....	89
Tabela 4.5: ANOVA para a resistência a compressão simples aos 60 dias de cura.....	90
Tabela 4.6: Valores de resistência (qu) para 7 dias, 28 e 60 dias de cura .....	97
Tabela 4.7: Comparação entre valores de resistência (qu) obtidos pelo método one-part e two-parts para 7 dias, 28 e 60 dias de cura .....	98

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANA	Agência Nacional de Águas
ANM	Agência Nacional de Mineração
ANOVA	Análise de Variância
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BBC	<i>British Broadcasting Corporation</i>
BS	<i>British Standards</i>
CD	Ensaio triaxial consolidado drenado
CETEC	Laboratório do Centro de Tecnologias da Universidade de Passo Fundo
CID	Ensaio triaxial consolidado isotropicamente drenado
CIU	Ensaio triaxial consolidado isotropicamente não drenado
CP'S	Corpos de prova
CP-V	Cimento Portland de Alta Resistência Inicial
CT-Pedras	Centro tecnológico de Pedras
CU	Ensaio triaxial consolidado não drenado
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DOE	Delineamento de Experimentos
DPA	Dano Potencial Associado
DRX	Difratometria de raio-X
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente
FRX	Espectromia de fluorescência de raio-X
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IBM	<i>Indian Bureau of Mines</i>
IBRAM	Instituto Brasileiro de Mineração
ICOLD	International Commission on Large Dams
IP	Índice de Plasticidade
KCB	Klohn Crippen Berger
LabCEMM	Laboratório Central de Microscopia e Microanálise
LEC	Laboratório de Engenharia Civil
LEGG	Laboratório de Engenharia Geotécnica e Geotecnologia Ambiental
LL	Limite de Liquidez

LP	Limite de Plasticidade
LTDA	Limitada ou Sociedade Limitada
MC	Metacaulim
MG	Minas Gerais
NBR	Norma Brasileira
PCSO	Projeto Composto de Segunda Ordem
PIB	Produto Interno Bruto
PNSB	Política Nacional de Segurança das Barragens
PPGEC	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil
PUCRS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
RMF	Rejeito de minério de ferro
RSM	Metodologia de Superfície de Resposta
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UNIJUÍ	Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul
UPF	Universidade de Passo Fundo

## LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcento ou porcentagem
±	Para mais ou para menos
°C	Graus Celsius
Ag	Prata
Al	Alumínio
Al/Si	Relação entre alumínio e silício
$Al_2H_4O_9Si_2$	Caulinita
$Al_2O_3$	Óxido de Alumínio
$Al_3H_2KO_{12}Si_3$	Moscovita
$Al_6O_{13}Si_2$	Mullite
BaO	Óxido de bário
Ca	Cálcio
Ca/Si	Relação entre cálcio e silício
CaO	Óxido de cálcio
C-A-S-H	Aluminossilicato de cálcio hidratado
$CaSO_4$	Gipsita
$CeO_2$	Óxido de cério
$CH_3(CO)CH_3$	Acetona
Cl	Cloreto
$CO_2$	Dióxido de carbono
CoO	Óxido de Cobalto
$C'_{peak}$	Coessão efetica de pico
$Cr_2O_3$	Óxido de cromo
CuO	Óxido de cobre
Fe	Ferro
$Fe_2O_3$	Óxido de Ferro (hematita)
$FeHO_2$	Goethita
g	Gramas
$g/cm^3$	Gramas por centímetro cúbico
g/l	Gramas por litro
g/mol	Gramas por mol

G <sub>0</sub>	Módulo cisalhante do solo em pequenas deformações
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de gálio
H <sub>2</sub> O	Água
H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	Relação entre a água e o óxido de sódio
há	Hectares
Hg	Mercurio
K	Potássio
K <sub>2</sub>	Menaquinona
K <sub>2</sub> O	Óxido de potássio
kg	Quilogramas
kN/m <sup>3</sup>	Quilonewton por metro cúbico
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de lantânio
M	Mol
m/s	Metros por segundo
Mg	Magnésio
mg/g	Miligrama por grama
MgO	Óxido de magnésio
mm	Milimetro
MnO	Monóxido de Manganês
MPa	Mega Pascal
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de sódio
Na <sub>2</sub> O	Óxido de sódio
Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Relação entre o óxido de sódio e óxido de alumínio (alumina)
Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	Relação entre o óxido de sódio e dióxido de silício (sílica)
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Silicato de sódio
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
N-A-S-H	Aluminossilicato de sódio hidratado
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de neodímio
Ni	Níquel
NiO	Óxido de Níquel
SUCS	Sistema Unificado de Classificação de Solos

OH	Hidróxido
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ácido sulfúrico
pH	Potencial hidrogeniônico
Ppm	Concentração em partes por milhão
Si	Silício
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício (sílica) ou quartzo
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Relação entre o dióxido de silício (sílica) e óxido de alumínio (alumina)
SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	Relação entre o dióxido de silício (sílica) e óxido de sódio
SnO <sub>2</sub>	Dióxido de estanho
SO <sub>3</sub>	Óxido sulfúrico
SO <sub>4</sub>	Sulfato
TeO <sub>2</sub>	Dióxido de telúrio
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio ou anatase
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de vanádio ou anidrido vanádico
w ot	Umidade ótima
ZnO	Óxido de zinco
ZrO <sub>2</sub>	Dióxido de zircônio
γd máx	Peso específico aparente seco
φ' <sub>cs</sub>	Ângulo de atrito no estado crítico
φ' <sub>peak</sub>	Ângulo de atrito de pico

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>24</b>
1.1	RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA DA PESQUISA .....	24
1.2	OBJETIVOS.....	27
1.2.1	Objetivo Geral .....	27
1.2.2	Objetivos Específicos .....	27
1.3	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO .....	27
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>29</b>
2.1	REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO.....	29
2.1.1	Métodos de Disposição .....	30
2.1.1.1	<i>Barragens</i> .....	18
2.1.1.2	<i>Filtragem e Empilhamento de Rejeito</i> .....	48
2.2	ESTABILIZAÇÃO DE SOLOS .....	39
2.3	ATIVAÇÃO ALCALINA.....	41
2.3.1	Ativadores .....	43
2.3.2	Precursores .....	44
2.3.3	Sistemas com baixo e alto teor de cálcio.....	45
2.3.4	Mecanismo de reação .....	47
2.3.5	Ativação do metacaulim (geopolimerização).....	48
2.3.6	Método “ <i>One-Part</i> ” .....	51
2.3.7	Estabilização de solos por ativação alcalina.....	52
2.3.8	Álcali-ativação aplicada à rejeitos de mineração .....	53
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>55</b>
3.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	55
3.2	ETAPAS DO PROJETO DE EXPERIMENTOS .....	55
3.3	VARIÁVEIS INVESTIGADAS .....	58
3.4	DELINEAMENTO DE EXPERIMENTOS (DOE).....	59
3.4.1	Metodologia da Superfície de Resposta (RSM) .....	59
3.4.1.1	<i>Projeto composto de segunda ordem (PCSO)</i> .....	81

3.4.1.2	<i>Método de Subida mais Íngreme</i> .....	72
3.5	MATERIAIS .....	72
3.5.1	Rejeito de Minério de Ferro (RMF) .....	72
3.5.2	Metacaulim (MC).....	77
3.5.3	Silicato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) .....	80
3.5.4	Hidróxido de Sódio (NaOH) .....	81
3.5.5	Cimento Portland CP-V.....	82
3.5.6	Acetona $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ .....	83
3.5.7	Água ( $\text{H}_2\text{O}$ ).....	83
3.6	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO .....	62
3.6.1	Caracterização física.....	63
3.6.1.1	<i>Análise granulométrica</i> .....	63
3.6.1.2	<i>Limite de Consistência</i> .....	64
3.6.1.3	<i>Massa Específica Real dos Grãos</i> .....	64
3.6.1.4	<i>Compactação</i> .....	64
3.6.2	Caracterização química .....	64
3.6.2.1	<i>Espectrometria de Fluorescência de Raio-X (FRX)</i> .....	64
3.6.3	Caracterização mineralógica .....	65
3.6.3.1	<i>Difratometria de Raio-X (DRX)</i> .....	65
3.6.3.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)</i> .....	65
3.6.4	Determinação das propriedades mecânicas .....	65
3.6.4.1	<i>Resistência a Compressão Simples</i> .....	65
3.6.4.2	<i>Ensaio Triaxiais</i> .....	59
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E ANÁLISES .....</b>	<b>84</b>
4.1	REGIÃO EXPERIMENTAL E OTIMIZAÇÃO .....	84
4.1.1	Otimização de intervalo para a relação Si/Al-Na/Si aos 7 dias de cura .....	86
4.2	MODELO ESTATÍSTICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA .....	87
4.2.1	Resultados de resistência para os diferentes tempos de cura .....	87
4.2.2	Análise de variância ANOVA .....	88
4.2.3	Modelo de regressão e gráfico de superfície de resposta e de contorno .....	92
4.2.4	Validação do modelo.....	94

4.2.5	Valores de resistência em função do tempo de cura .....	96
4.2.6	Comparação de valores de resistência otimizados, experimentais e com cimento Portland CP-V .....	99
4.3	ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	100
4.3.1	Amostras contendo rejeito de minério de ferro e geopolímero .....	100
4.3.2	Amostras contendo rejeito de minério de ferro e CP-V .....	104
4.3.3	Comparação entre amostras com rejeito de minério de ferro contendo geopolímero e CP-V .....	106
4.4	ENSAIOS TRIAXIAIS .....	109
4.4.1	Ensaio triaxial consolidado isotropicamente drenado (CID) no rejeito de minério com geopolímero .....	109
4.4.2	Ensaio triaxial consolidado isotropicamente não drenado (CIU) no rejeito de minério com geopolímero.....	113
4.4.3	Ensaio triaxial consolidado isotropicamente drenado (CID) no rejeito de minério de ferro sem cimentação .....	114
4.4.4	Ensaio triaxial consolidado isotropicamente não drenado (CIU) no rejeito de minério de ferro sem cimentação.....	116
4.4.5	Envoltória e parâmetros de resistência.....	117
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>120</b>
5.1	CONCLUSÕES .....	120
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	124
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>125</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A disposição de rejeitos atualmente é um dos maiores desafios relacionados ao setor da mineração. A abundante produção, os impactos ao meio ambiente e principalmente as tragédias de Brumadinho e Mariana relatam a problemática enfrentada pelo setor. Ademais, a pressão pública alicerçada nas tragédias ocorridas, a proximidade de áreas urbanas e a dificuldade para novos licenciamentos forçam o setor de mineração a apoiar a utilização de novas alternativas para assim, garantir sua sobrevivência (GUIMARÃES *et al.*, 2012). Com isso, torna-se necessário o estudo de novas técnicas que permitam a adoção de metodologias de disposição mais seguras considerando a redução do volume de estocagem, otimizando os espaços e recursos disponíveis, a diminuição dos impactos ambientais e a garantia da segurança.

Desta forma, destaca-se a necessidade do aperfeiçoamento das ações da iniciativa privada e do poder público no sentido de evitar ou, ao menos, minimizar os riscos socioambientais oriundos da disposição dos resíduos da atividade de mineração. Dentre as soluções possíveis destaca-se a técnica de empilhamento de rejeitos filtrados a partir do seu melhoramento com a cimentação dessas pilhas, com base na geo polimerização, de modo a possibilitar grandes alturas de empilhamento.

## 1.1 RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA DA PESQUISA

O setor da mineração representa uma atividade essencial para a economia do Brasil, representando cerca de 4% do PIB do país conforme o IBGE, atingindo uma produção de 1 bilhão de toneladas no ano de 2020, faturamento de 209 bilhões de reais e geração de mais de cinco mil empregos no ano, contratando cerca de 180 mil trabalhadores (IBRAM, 2020). Segundo o mesmo instituto, dentro desse setor, o minério de ferro representou um faturamento de cerca de 100 bilhões de reais, com crescimento anual de 35%.

Contudo, essas atividades geram um volume expressivo de resíduos decorrentes dos processos de lavra e beneficiamento. Conforme Jones & Boger (2012), o setor de mineração é

considerado o maior produtor mundial de resíduos, gerando anualmente cerca de 65 bilhões de toneladas, destes 14 bilhões oriundos do beneficiamento de rejeitos.

Para comportar toda essa geração de resíduos, reservatórios criados por diques de contenção ou barragens são construídos (IBRAM, 2016). Essas barragens podem ser convencionais, com solo natural, ou, alteadas com rejeito, quando são executadas com o próprio material, sendo essa a mais utilizada. Autores como Davies & Martin (2000) salientam que o grande volume de rejeitos gerados e os altos custos de disposição justificam a utilização destes materiais na construção das próprias barragens.

Temporalmente, alteamentos sucessivos são construídos visando a diluição dos custos no processo de extração mineral. Esses alteamentos podem ser de três tipos: a montante, jusante ou linha de centro (IBRAM, 2016). O método a montante apresenta um baixo controle construtivo, pelo fato de os alteamentos serem realizados sobre materiais previamente depositados e não consolidados, sendo desta forma, o método mais crítico em relação à segurança (DE ARAÚJO, 2006).

O Brasil possui 717 barragens de mineração contendo rejeitos, destas 88 foram construídas pelo método a montante ou desconhecido, segundo Relatório da Agência Nacional de Águas (ANA, 2019). Outro fato alarmante, refere-se ao crescimento de 129%, em relação a 2019, no número de barragens em funcionamento consideradas críticas (ANA, 2019).

Além disso, as tragédias ocorridas em Itabirito (2014), Mariana (2015) e Brumadinho (2019) todas no estado de Minas Gerais, que acarretaram aproximadamente 292 mortes e quilômetros de devastação, induziram o Ministério de Minas e Energia com a Agência Nacional de Mineração, a estabelecer em oito de agosto de 2019 a descaracterização de todas as barragens de mineração alteadas pelo método a montante. Ademais, a partir de setembro de 2020 uma nova Política Nacional de Segurança das Barragens (PNSB) entrou em vigor com a Lei 14.066 proibindo a construção de barragens desse tipo (BRASIL, 2020).

Santamarina *et al.* (2019) salientam que a falta de um conhecimento mais aprofundado sobre a mecânica dos rejeitos e as deficiências de gerenciamento contribuem para os diversos acidentes catastróficos que assolaram o mundo nos últimos anos. Desta forma, conforme Berger (2017), devido ao grande risco potencial apresentado pelas barragens de rejeitos é necessário o estudo e viabilização de tecnologias viáveis que possam substituir esses barramentos. Desta forma, a busca por soluções para os rejeitos gerados que conciliem

questões socioambientais se tornou um dos grandes desafios da atualidade (PARVEEN *et al.*, 2018).

O rejeito retido no filtro (filtrado) representa uma alternativa viável para as operações em minas, utilizado em diversas partes do mundo (WICKLAND & LONGO, 2017). Autores como Guimarães *et al.* (2012) e Wisdom (2017) salientou que uma das grandes vantagens desse método consiste na recuperação da água no processo de filtração, podendo desta forma, ser utilizada novamente durante o processo de beneficiamento.

Em contrapartida, apesar de serem autoportantes, quando construídas com alturas superiores a 100 metros, problemas com relação à resistência e deformabilidade, condicionadas por mudanças no parâmetro de estado (CRYSTAL *et al.*, 2018). Desta forma, levando-se em consideração a crescente produção de minério e conseqüentemente a produção de rejeito torna-se necessário o estudo de alternativas que permitam a construção de pilhas mais estáveis e resistentes com alturas superiores as atuais, de modo a comportar todo esse material.

Uma opção possível alicerça-se na estabilização desses rejeitos utilizando agentes cimentantes comumente utilizados como o cimento Portland. Em contrapartida, a produção deste agente cimentante requer um enorme gasto energético e altas emissões de gás carbônico, conforme Mclellan *et al.* (2011). Além disso, utilização desse material contraria ideias de autores como Zhang *et al.* (2011), que salientam a necessidade de iniciativas de mineração sustentáveis (*green mining*) que alie desenvolvimento tecnológico, eficiência energética e inovação.

Desta forma, por ser considerado “um material ideal para o desenvolvimento sustentável” os cimentos alternativos, surgem como alternativa (DRECHSLER & GRAHAM, 2005; MAJIDI, 2009). Os autores salientam que esses cimentos apresentam desempenho semelhante ao cimento Portland, com alto e rápido desenvolvimento de resistência mecânica, resistência a ácidos, redução da emissão de gases do efeito estufa e imobilização de materiais tóxicos e perigosos.

Desta forma, a presente dissertação propõe a utilização de metacaulim como precursor ativado com hidróxido de sódio e silicato de sódio para possível estabilização de rejeito de minério de ferro via ativação alcalina. Em suma, a pesquisa propõe a busca por uma nova alternativa de ligante diferente do cimento Portland através da otimização das variáveis  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  com base na Metodologia de Superfície de Resposta. Sobre a amostra contendo rejeito de minério de ferro e o ligante otimizado foram realizados uma análise micro estrutural

da matriz cimentante para compreensão do comportamento desse material com o tempo além da análise de tensão-deformação através de ensaios triaxiais drenados e não drenados.

## 1.2 OBJETIVOS

O presente estudo é baseado em um objetivo geral, o qual é atingido por objetivos específicos.

### 1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho é analisar o comportamento mecânico de um sistema de estabilização de rejeito de minério de ferro submetido a ativação alcalina pelo método “*One-Part*” utilizando como precursor o metacaulim ativado por hidróxido de sódio e silicato de sódio.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- a) Otimização o precursor e os ativadores de modo a estabilizar o rejeito de minério de ferro através do ensaio de compressão simples com a maximização da resposta mecânica e com base na análise da superfície de resposta;
- b) Avaliação do ponto de vista micro estrutural da matriz cimentante do rejeito de minério de ferro estabilizado com geopolímero;
- c) Analise o comportamento tensão-deformação do rejeito de minério de ferro estabilizado com geopolímero e em sua condição natural através de ensaios triaxiais em condições drenadas e não drenadas.

## 1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O presente estudo está organizado em cinco capítulos, os quais estão apresentados a seguir.

**Capítulo 1:** expõe uma breve introdução ao tema tratado na dissertação, abrangendo a relevância e justificativa da pesquisa, o objetivo geral e específicos que conduziram a pesquisa, além da presente definição da organização do trabalho.

**Capítulo 2:** apresenta a revisão bibliográfica de tópicos importantes para compreensão do trabalho desenvolvido, incluindo uma contextualização sobre os rejeitos de minério de ferro, métodos de disposição com destaque para barragens e pilhas de rejeito; estabilização de solos, conceitos gerais sobre a ativação alcalina, ativadores, precursores, mecanismos de reação, sistemas com baixo e alto teor de cálcio, ativação do metacaulim, método “*one-part*” e estabilização de solos e rejeitos de minério a partir da álcali-ativação.

**Capítulo 3:** neste capítulo é descrito a metodologia experimental, variáveis investigadas, as etapas do projeto, delineamento de experimentos, os materiais utilizados e os ensaios de caracterização utilizados para o desenvolvimento do trabalho.

**Capítulo 4:** contém os resultados e análises provenientes do modelo Estatístico de Superfície de Resposta, da caracterização dos materiais, da análise micro estrutural da matriz cimentante e por fim os resultados referentes aos ensaios triaxiais realizados.

**Capítulo 5:** contém as conclusões e considerações finais obtidas em relação à estabilização de rejeito de minério de ferro submetido a ativação alcalina pelo método “*One-Part*” utilizando como precursor o metacaulim ativado por hidróxido de sódio e silicato de sódio.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresenta-se a revisão da literatura, compreendendo alguns conceitos gerais sobre rejeito de minério de ferro, métodos de disposição, barragens e riscos associados, pilhas de rejeito, estabilização de solos; ativação alcalina, ativadores, precursores, mecanismos de reação, sistemas com baixo e alto teor de cálcio, preparo da mistura e cura, ativação do metacaulim, método “*One-Part*” e estabilização de solos e rejeitos a partir da álcali-ativação.

### 2.1 REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO

O setor mineral brasileiro atingiu uma produção de 1 bilhão de toneladas no ano de 2020 com um faturamento de 209 bilhões de reais, empregando cerca de 180 mil trabalhadores (IBRAM, 2020). Além disso, mundialmente, em 2017 o Brasil ocupava a segunda posição no *ranking* de produção de minério de ferro, 18,9%, conforme Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2017).

No entanto, apesar de todos os benefícios econômicos apresentados pelo setor da mineração, Hartman e Mutmansky (2002) alertam para os riscos ambientais gerados nas operações, tornando desafiadora a busca por soluções que possibilitem uma redução do risco ambiental e social sem comprometer o potencial comercial da indústria da mineração.

Desta forma, um dos maiores riscos da indústria de mineração está na disposição dos rejeitos do processo de beneficiamento do rejeito de minério de ferro. Sendo esses rejeitos definidos como um material composto por rocha moída, reagentes químicos e água utilizada no processo, oriundos da separação de minerais valiosos. Apresentam granulometria fina com partículas de formato angular e composição química oriunda da rocha mãe (KOSSOFF *et al.*, 2014).

Fatores como a natureza dos fluidos utilizados no processamento, eficiência da técnica de beneficiamento, grau de intemperismo e mineralogia do material norteiam a composição química do rejeito (KOSSOFF *et al.*, 2014). A maioria dos rejeitos apresenta em sua composição sílica, ferro e oxigênio como matérias predominantes, além disso, elementos como alumínio, cálcio, potássio, magnésio, sódio, manganês, fósforo, titânio, enxofre e

materiais potencialmente tóxicos como elementos metálicos e metaloides também podem estar presentes (KOSSOFF *et al.*, 2014). Existem diversos métodos de disposição para os rejeitos de mineração, sendo assim, os métodos mais empregados são apresentados a seguir.

### 2.1.1 Métodos de Disposição

No Brasil a principal forma de disposição de rejeitos de mineração é através do método convencional, cerca de 51%. Nesse processo, o descarte do rejeito acontece na forma de polpa (mistura de água e sólidos) dispostos em barragens de contenção, conforme aponta a Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM, 2018), podendo formar o reservatório com barramentos convencionas construídos com controle de compactação similar a barragens para reservar água ou com barramentos construídos com o próprio rejeito na forma de polpa por disposição hidráulica. Além desse método de disposição, existem os métodos alternativos como o empilhamento drenado, para rejeito arenoso e finos, os métodos de lama espessada, pasta, disposição subaérea e disposição de rejeitos filtrados (*dry stacking*), conforme Alves (2020). Ademais, Gomes (2009) classifica os rejeitos de mineração da seguinte forma:

- a) Rejeitos em polpa (*slurry*): materiais com pequeno teor de sólidos e que conseqüentemente apresentam pouca ou nenhuma resistência ao transporte por gravidade, ou bombeamento;
- b) Rejeito espessados ou polpas de elevada densidade (*thickened tailings*): rejeitos em formato de polpa, mas parcialmente desaguados, onde o transporte por bombeamento é possível;
- c) Rejeitos em pasta (*paste tailings*): rejeitos espessados a partir da adição de aditivo químico, como cimento Portland, resultando em um material que não flui facilmente se não confinado, além de não liberar quantidades significativas de água durante sua disposição final;
- d) Rejeito filtrado úmido (*wet cake tailings*): rejeito com aspecto de uma massa saturada ou quase saturada não bombeável;
- e) Rejeito filtrado seco (*dry cake tailing*): rejeito não bombeáveis com aspecto de massa não saturada, com 70 a 85% de grau de saturação.

### 2.1.1.1 Barragens

Barragens, barramentos, diques, reservatórios ou cavas exauridas com barramentos construídos são as definições para barragens de mineração elencadas pela NBR 13028 (2017). A norma complementa que sua utilização tem a finalidade de conter, acumular ou decantar rejeitos de mineração, ou descarga de sedimentos oriundos de atividades de mineração, com ou sem a presença de água no processo.

Esse método de disposição em barragens, conhecido como método convencional, segundo Fernandez-Iglesias *et al.* (2013) apresenta como desvantagens o grande volume necessário para disposição dos rejeitos, necessidade de construção de estruturas de contenção/barramento e baixo potencial de recuperação de área. Ademais, umas das maiores problemáticas enfrentadas refere-se ao risco de ruptura dessas estruturas, pois, conforme estudo apresentado por Azam & Li (2010), mundialmente, a taxa de ruptura das barragens corresponde a 1,2% nos últimos 100 anos contra 0,01% apresentado por barragens convencionais com retenção de água.

Outros dados alarmantes, apontam, que mundialmente existem 3500 barragens de mineração, destas 1700 contendo rejeito. Ademais, desde 1915 foram registradas 364 rupturas, destas 71 desde 2010 (MINING WATCH CANADA, 2020). Conforme a Agência Nacional de Mineração (ANM, 2021), o Brasil possui 790 barragens contendo rejeitos, sendo 88 construídas pelo método a montante. Quanto ao dano potencial associado (DPA), 26,58%, dessas barragens brasileiras se enquadram como dano potencial elevado (ANA, 2019).

De acordo com dados do relatório da Agência de Meio Ambiente das Nações Unidas divulgado pela *British Broadcasting Corporation* (BBC NEWS, 2019), dentre os cinco maiores rompimentos de barragens ocorridos mundialmente, o Brasil detém três destes acidentes. Em 2014 o acidente registrado na barragem Herculano Mineração, em Itabirito (MG) com três mortos; o vazamento na barragem de Fundão em Mariana (MG) em 2015, com 19 mortes; e em 2019 o rompimento da barragem da Vale, na mina Córrego do Feijão, em Brumadinho (MG) com 259 pessoas mortas e outras onze desaparecidas.

Dentre esses acidentes a tragédia mineira ocorrida em 2015 que dizimou o distrito de Bento Rodrigues na cidade de Mariana (MG) é considerado o maior acidente em barragens no mundo nos últimos 100 anos, batendo um triplo recorde mundial: maior volume de rejeitos

despejados, entre 50 a 60 milhões de metros cúbicos; maior extensão de destruição, 680 km; e por fim o maior valor necessário em investimentos para reposição das perdas ocasionadas pelo acidente, estimado entre 5 a 55 bilhões de dólares (BOWKER ASSOCIATES, 2016). Ademais, conforme estudos realizados por Omachi *et al.* (2018) os rejeitos provindos do incidente em Mariana destruíram aproximadamente 457,6 há de Mata Atlântica, cobrindo de rejeitos uma área com 1176,6 hectares.

Quanto aos métodos de disposição, convencionalmente, existem três métodos construtivos básicos, nomeados em referência a técnica e direção do alteamento empregado, sendo eles: montante, jusante ou linha de centro. Diversos autores explicam essas técnicas entre eles Lucia (1981), Vick (1983), IBM (1995), Hallman & Dorey (1995), Mular *et al.* (2002), Gaioto (2003), De Araújo (2006), Soares (2010), Bhanbhro (2014), Fell *et al.* (2015) e mais recentemente Alsharedah (2015). Em síntese, conforme esses autores os métodos podem ser descritos e apresentados da seguinte forma:

O alteamento a montante consiste na construção de diques de alteamento sob a praia de rejeito. Considerado o mais econômico, porém o mais vulnerável. Um esquema representativo dessa categoria de barragem é apresentado na Figura 2.1.

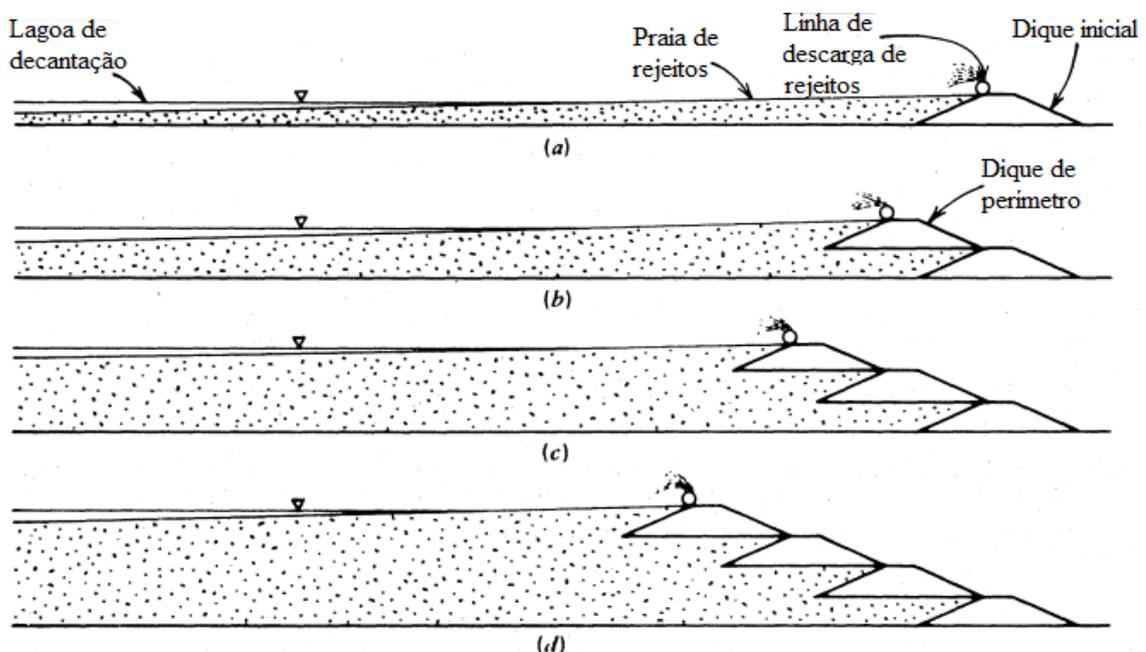


Figura 2.1: Alteamento a Montante (VICK, 1983)

O alteamento a jusante, Figura 2.2, baseia-se na construção de diques de alteamento sob o aterro inicial e terreno natural a jusante. Demanda maior área e volume de material para sua construção.

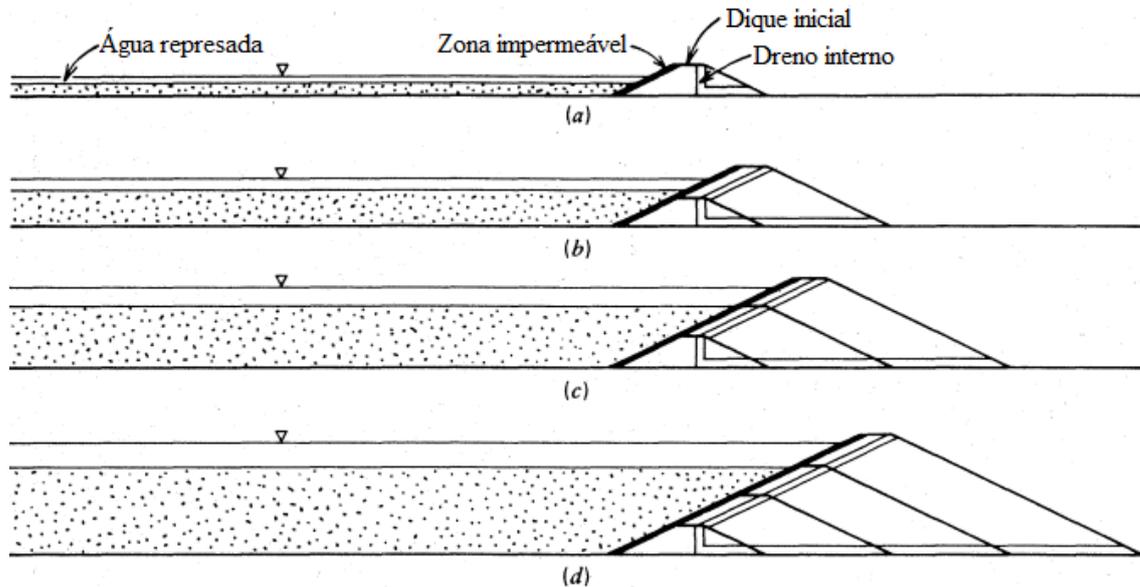


Figura 2.2: Alteamento a Jusante (VICK, 1983)

Por fim o alteamento por linha de centro consiste na construção de diques de alteamento sobre a praia de rejeito e o último alteamento construído, sendo considerado um método intermediário, conforme apresentado na Figura 2.3.

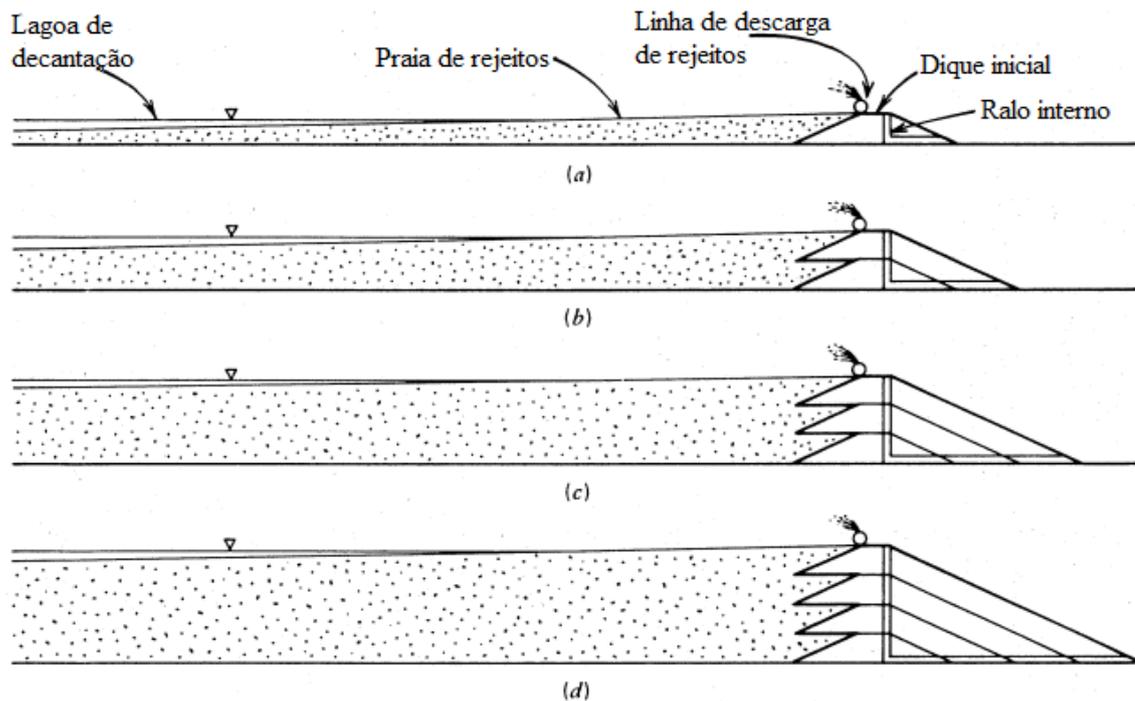


Figura 2.3: Alteamento por Linha de Centro (VICK, 1983)

Além desses métodos convencionais, Oliveira & Abrão (2015) fazem menção ao método misto, o qual mescla os alteamentos convencionais, embora a NBR 13028 (2017) cite apenas as técnicas convencionais. Ademais, embora as barragens responsáveis pelas maiores tragédias brasileiras, Mariana e Brumadinho, serem associadas ao alteamento a montante, essas barragens utilizavam uma combinação de alteamentos, inicialmente de alteamento por linha de centro e depois alteamento a montante, prática comum no Brasil até então (SILVA, 2001).

Entretanto, os métodos a montante assim como o de linha de centro são executados parcialmente sobre o rejeito já disposto, acarretando certa economia por necessitar de menor movimentação de terra para seu barramento, em contrapartida, apresenta um controle construtivo do barramento e de drenagem complexos (CARDOZO *et al.*, 2016). Desta forma, além de ser o método mais utilizado é a técnica que apresenta maiores riscos, conforme relatado por Rico *et al.* (2008), que analisaram rupturas mundiais ocorridas em 147 barragens de rejeitos, e constataram que em 66% delas a técnica a montante era a utilizada.

As principais dificuldades encontradas nessa categoria de alteamento referem-se à implementação do sistema de drenagem, necessidade de controle rígido da linha freática, capacidade limitada de reserva de água, além da altura e velocidade de alteamento (ESPÓSITO, 2000). Dentre essas dificuldades, o controle do nível de água é a mais preocupante, visto que pode levar a saturação do rejeito, e conseqüentemente a problemas como a liquefação (LIU *et al.*, 2013). Conforme Jefferies & Been (2015), a liquefação ocorre quando o solo perde muito de sua resistência ou rigidez em um espaço relativamente curto de tempo, ou seja, a água não consegue escoar de forma rápida o suficiente, formando um fluido denso a partir dos grãos que ficam suspensos, tornando a liquefação uma das principais causas de ruptura de barragens de acordo com Santamarina *et al.* (2019). Além disso, a partir de um levantamento de dados com 221 barragens, o ICOLD (2001) elencou os terremotos, instabilidade de taludes e o galgamento (*Overtopping*) como as principais causas de rompimentos em barragens, sendo que a maioria deles ocorreu em barragens com alteamento a montante.

A partir das tragédias de Mariana e Brumadinho em Minas Gerais a utilização da técnica de alteamento a montante passou a sofrer pressão para proibição no Brasil. Desta forma, a partir de 30 de setembro de 2020 uma nova Política Nacional de Segurança das Barragens (PNSB)

entrou em vigor com a Lei 14.066 a qual proíbe a construção de barragens a montante, além disso, a lei obriga a desativação, até 25 de fevereiro de 2022, de todas as barragens com esse tipo de alteamento.

Berger (2017) alerta que a localização e as características geográficas são fatores importantes para a seleção da tecnologia de disposição, sendo o gerenciamento da água um dos fatores mais importantes em todas as fases de construção, operação e pós-fechamento do sistema utilizado. Segundo a USCOLD (1994), a má gestão da água representa a causa raiz ou o fator primordial para diversos incidentes em barragens de rejeito. Ademais, Berger (2017) salienta que além do gerenciamento da água, fatores como condições climáticas e gestão/equilíbrio hídrico resultante; sismicidade; riscos geográficos; condições de fundação (geotécnicas e hidro geológicas); topografia; potenciais consequências a jusante (humanos e ambientais); e presença de recursos de mina existente devem ser considerados para essa seleção.

Desde então, a escolha pelo método de disposição adequado além de atender ao melhor custo-benefício deve associar uma série de fatores como os ambientais, sociais e econômicos (CARNEIRO & FOURIE, 2018). Sendo assim, os métodos de disposição de rejeito a partir da técnica de filtragem e empilhamento destaca-se em um número crescente de empreendimentos ao redor do mundo.

#### *2.1.1.2 Filtragem e Empilhamento de Rejeito*

A filtragem de rejeitos consiste em separar a fração sólida e líquida do material através da passagem da polpa por um meio filtrante, conforme relatado por Portes (2013). Nessa técnica, utiliza-se espessadores para atingir a consistência desejada do rejeito, para posterior passagem pelo filtro, o produto final é denominado torta filtrante (*filter cake*), conforme Oliveira & Abrão (2015). Ainda segundo os autores, o transporte, lançamento e compactação desse material é manejado conforme o teor de umidade apresentado pelo produto da filtragem, sendo essa umidade um dos fatores mais importantes nessa técnica.

Duas maneiras de filtragem desses rejeitos podem ser executadas, a filtragem a seco (*dry cake*) com grau de saturação entre 70 e 85% ou a filtragem a úmido (*wet cake*) com saturação na ordem de 100% (DAVIES, 2011). Ademais, conforme Guimarães (2011) é possível a utilização de diversas categorias de filtro (filtro horizontal de correia, filtro de disco convencional, filtro prensa horizontal, entre outros) para obtenção de tortas com umidades

entre 6 a 12%, possibilitando a disposição do rejeito em pilhas e conseqüentemente diminuição dos impactos ambientais.

Conforme Davies (2011), o teor de umidade predeterminado do material final, oriundo do processo de filtração, possibilita o transporte desse material por caminhão ou correia, até sua disposição e posterior compactação para formar uma pilha não saturada e densa, conhecida como pilha seca (*dry stack*). Davies (2011) afirma ainda que a chamada *dry stack*, na maioria das vezes, não necessita de uma contenção do material da pilha, por ser autoportante.

Dentre as técnicas existentes, a filtragem é a que produz rejeitos com um menor teor de umidade o que possibilita que os próprios rejeitos filtrados formam a estrutura de contenção, conforme Berger (2017). O autor complementa que para manter a estabilidade estrutural, os rejeitos devem ser bem drenados e/ou compactados de modo a evitar liquefação e garantir a estabilidade estática.

Por serem colocados parcialmente drenados, Berger (2017) alerta que normalmente as pilhas requerem gerenciamento ativo da poeira e como os rejeitos são expostos ao oxigênio, problemas como a lixiviação de metal e drenagem de rocha ácida (ML/ARD) podem ocorrer dependendo das propriedades geoquímicas dos rejeitos. Quanto a poeira, ela pode ser gerenciada com o uso de práticas convencionais como a compactação, supressores de poeira (surfactantes), vegetação, colocação de feno ou palha e reabilitação progressiva (BERGER, 2017).

Uma vantagem apresentada por essa técnica consiste na utilização da água retirada da polpa, durante a filtração e reutilização no processamento do minério (OLIVEIRA & ABRÃO, 2015). Por esse motivo, conforme Guimarães *et al.* (2012) e Crystal *et al.* (2018), essa vantagem faz com que essa técnica seja usualmente utilizada em regiões com presença de clima árido. De acordo com Davies (2004), em La Coipa no Chile, está localizada uma das maiores instalações de rejeito filtrado do mundo, apresentada na Figura 2.4, que apesar de estar situada em uma região sísmica mantém sua integridade intacta.

Além dessa pilha de rejeito filtrado de La Coipa, Crystal *et al.* (2018) relatam que diversas instalações com taxas de produção entre 2.500 a 30.000 toneladas diárias estão em operação atualmente, Figura 2.5. Ademais, relatos de minas com alta produção de rejeito, cerca de 50.000 toneladas/dia, utilizando essa tecnologia já são realidades segundo Ulrich (2019).



Figura 2.4: Empilhamento filtrado em La Coipa, Chile (DAVIES, 2004)

Entretanto, o crescimento da utilização dessa técnica está atrelado ao alto custo da operação quando comparado as técnicas convencionais como demonstrado por Berger (2017), o qual elencou uma estimativa de custos operacionais indicados na utilização desta técnica, conforme apresentado na Tabela 2.1. Com base nos custos apresentados, fica evidente o alto custo demandado para utilização desta tecnologia, o qual pode representar cerca de oito vezes superior a uma técnica convencional, sendo que o custo mais elevado se baseia nos custos referentes ao processamento e transporte. Em contrapartida, Berger (2017) alerta que para um determinado projeto, a solução ideal irá depender das propriedades dos rejeitos, escala de produção, características do local, tecnologias disponíveis e tipos de instalações.

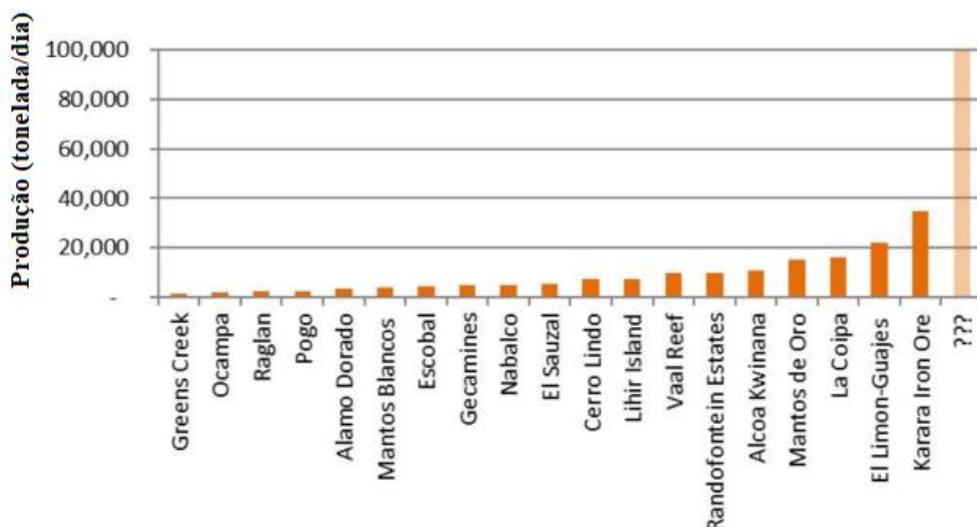


Figura 2.5: Projetos de rejeitos filtrados em operação (Adaptado de Crystal et al., 2018)

Ademais, conforme Carneiro & Fourie (2018), a escolha de um método de disposição de rejeitos não deve considerar somente esses custos, mas em um conjunto que forneça o melhor custo-benefício atrelando questões ambientais, econômicas, sociais e de risco. Desta forma, Davies (2011) elaborou uma lista contendo os principais casos ou problemáticas onde a técnica de rejeito filtrado seria indicada, dentre elas locais com presença de comunidades, áreas com dificuldades de obtenção de licença ambiental e lugares onde haja uma grande pressão social contra a construção de barragens são os indicados, ou seja, se adequa a todas as problemáticas enfrentadas pelo setor da mineração.

Tabela 2.1: Custo operacional relativo típico por tonelada de armazenamento de rejeito para diferentes tecnologias de desidratação de rejeitos, custos de capital e fechamento não incluídos

Tecnologia	Custo Típico de processamento e Transporte (\$/t)	Custo Típico de Gestão de Barragens e Água (\$/t)	Total Típico (\$/t)	Faixa de Custo (\$/t)
Não engrossado (convencional)	0,20	1,00	1,20	0,50 a 2,50
Engrossado	0,30	1,00	1,20	0,50 a 2,50
Engrossado com alta densidade	0,50	0,90	1,50	0,75 a 2,50
Pasta	1,50	0,50	2,00	2,00 a 8,00
Filtrado	5,00	0,20	5,20	4,00 a 12,00

Fonte: Berguer (2017)

Em sua maioria, essa técnica de descarte de rejeito em pilhas tem sido utilizada em pequena escala e em pequenas instalações, o que em teoria, possibilitaria sua ampliação para operações de mineração maiores. Em contrapartida, algumas considerações, listadas a seguir, devem ser compreendidas de modo a evitar complicações adicionais (BERGER, 2017):

- a) Complexidade operacional de grandes usinas de filtração;
- b) Variabilidade nas propriedades dos rejeitos;
- c) Capacidade de atingir os teores de umidade necessários;
- d) Transportar grandes quantidades de rejeitos filtrados por longas distâncias;
- e) Colocação e compactação eficazes, se necessário, de altas toneladas;
- f) Gerenciamento da água de grandes instalações de rejeitos (especialmente em climas úmidos); e

g) Alturas sem precedentes de tipos alternativos de instalações.

Ademais, conforme Galvão-Sobrinho (2014), com a elevada produção mineral ocorre a geração de uma abundante quantidade de rejeito e conseqüentemente uma necessidade maior do aumento do porte dessas pilhas. Mas autores como Crystal *et al.* (2018) alertam para os cuidados em relação à densidade e resistência dessas pilhas quando apresentam alturas superiores a 100 metros. Segundo os autores, uma análise do estado crítico pode explicar as limitações para a altura desses empilhamentos.

Os materiais densos dilatam enquanto os soltos contraem durante o cisalhamento com a finalidade de atingirem um índice de vazios comum em grandes deformações de distorção (índice de vazios crítico). Desta forma, se os rejeitos filtrados forem colocados sob alturas excessivas e/ou ângulos de repouso (não compactados a um estado dilatante) podem apresentar comportamento contrativo sob carregamento futuro (CRYSTAL *et al.*, 2018). Sob cisalhamento, os rejeitos contrativos podem levar a forças de cisalhamento estáticas não drenadas muito baixas, mesmo sob condições estáticas, na pilha seca (CRYSTAL *et al.*, 2018). Além disso, a liquefação da pilha pode ser evitada se a pilha for colocada e permanecer insaturada e/ou zonas estruturadas forem colocadas e compactadas em um estado denso de modo a evitar isso, perda de resistência associada e a deformação excessiva da pilha, seja estática ou sísmica, as principais zonas de estabilidade estrutural devem ser compactadas para um estado dilatante, normalmente exigido (CRYSTAL *et al.*, 2018). Desta forma, é necessário o melhoramento da técnica de empilhamento dos rejeitos a partir de soluções inovadoras que permitam pilhas com alturas mais elevadas.

## 2.2 ESTABILIZAÇÃO DE SOLOS

A técnica de estabilização de solos tem como finalidade melhorar os parâmetros geotécnicos do solo, como durabilidade, permeabilidade, resistência, entre outros, de modo a torná-lo um material mais adequado para utilização em obras de engenharia (PINTO, 2006). Gondim (2008) complementa que a estabilização busca reduzir os custos provenientes do uso desses materiais para aterro ou a mobilização desses materiais em grande escala.

Conforme Diniz (2009), a estabilização de solos pode ser realizada de forma mecânica ou química. A estabilização química faz uso de um aditivo químico como cimento, cal, polímero, materiais betuminosos etc., que reagem com as partículas do solo para melhorar as condições

mecânicas e hidráulicas desse material (BRUSCHI, 2020). Na estabilização mecânica utilizam técnicas como a compactação ou a correção granulométrica (LIMA *et al.*, 2003). O objetivo é atribuir ao solo uma condição de densificação máxima de modo a obter um produto final com uma estabilidade maior que os solos de origem (BRUSCHI, 2020).

O cimento e a cal são os aglomerantes utilizados há mais tempo; principalmente o cimento por apresentar ganho de resistência em pouco tempo (ROGERS & GLENDINNING, 2000; HOSSAIN, 2010; JEGANDAN *et al.*, 2010). Em contrapartida, a utilização desses aglomerantes esbarram em questões atreladas a sustentabilidade, visto que, a produção destes materiais demanda um alto consumo de energia e elevada emissão de carbono (GARTNER, 2004). Pinto (2004), cita algumas problemáticas envolvendo a utilização de cimento Portland, dentre elas: elevado consumo energético na fase de fabricação, por necessitar de temperaturas de até 1500°C; elevada poluição ambiental por liberar cerca de 1 kg de CO<sub>2</sub> na fabricação de 1 kg de clínquer; pouca resistência ao ataque de sulfatos, o que conseqüentemente provoca reações expansivas e considerável permeabilidade a penetração de cloretos, levando a redução do meio alcalino que protege as armaduras, etc.

A partir dessas problemáticas, já em meados dos anos 80 do século passado, Swamy (1986) alertava sobre o desafio da substituição dos materiais de cimento Portland por ligantes alternativos; de forma econômica, tecnológica e ambientalmente viáveis, para desta forma garantir o futuro da indústria da construção. Logo, é desejável a substituição desses cimentos convencionais por agentes que desempenhem papel semelhante, mas de forma adequada do ponto de vista ambiental.

Como alternativa, a utilização de ligante álcali-ativados tem demonstrado grande potencial, não só pela redução em até 64% das emissões de gases do efeito estufa, conforme McLellan *et al.* (2011), mas também por permitir a utilização de subprodutos industriais a base de alumínio silicatos (Weil *et al.*, 2009). Desta forma, o uso do processo de álcali-ativação na estabilização de solos é crescente, comprovado pelos inúmeros estudos elaborados nos últimos anos (AL-TABBAA & EVANS, 1999; HUGHES & GLENDINNING, 2004; ÂHNBERG, 2007; WILKINSON *et al.*, 2010; HORPIBULSUK *et al.*, 2011; SARGENT *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2013; BRUSCHI, 2020).

## 2.3 ATIVAÇÃO ALCALINA

Na ativação alcalina um material abundante em alumina e sílica reage com um composto alcalino, formando uma pasta que aglomera e endurece, semelhante ao que ocorre no processo de formação do cimento Portland hidratado (PALOMO *et al.*, 2009). Ou seja, por um processo químico, estruturas vítreas ou metaestáveis, total ou parcialmente amorfas transformam-se em estruturas cimentícias compactas (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2006). Fatores como a origem e dosagem do ativador, composição e microestrutura das matérias de partida e as condições de cura são fatores primordiais para produção desse material (Palomo *et al.*, 2007; Puertas *et al.*, 2011).

Conforme Davidovits (1994), a partir de estudos mineralógicos e químicos observou que os cimentos álcali-ativados eram utilizados nas pirâmides do Egito, onde seus blocos eram formados a partir de um aglomerante obtido da mistura de calcário de Gizé com hidróxido de sódio, produzidos *in loco* através da mistura de cal, carbonato de sódio e água. De forma patenteada a tecnologia da álcali-ativação teve origem no ano de 1908 por Kuhl, após isso entre 1930 e 1950, Purdon e Glukhovsky realizaram extensas pesquisas sobre a temática (DUXSON *et al.*, 2007). Entre os anos 1970 e 1973 tal tecnologia foi utilizada na França, surgiram com o propósito da criação de um material não inflamável e resistente ao fogo para combater os incêndios que ocorriam na região (PROVIS & VAN DEVENTER, 2009). Entre as obras realizadas, apresentadas na Figura 2.6, destacam-se: (a) o edifício residencial Berezina Street 2 construído em 1994, (b) o duto de canalização de água construído em 1964 e (c) os dormentes da linha férrea que liga Moscou a São Petersburgo construída em 1989.



Figura 2.6: Obras construídas com a utilização de materiais alcalinamente ativados (TORRES-CARRASCO & PUERTAS, 2015)

Entretanto, Palomo *et al.* (2014) salientam a falta de uma legislação específica para as matérias álcali-ativados, assim como a falta de uma nomenclatura oficial e clara para esta nova tecnologia (PALOMO *et al.*, 2014; KRIVENKO, 2017). Desta forma, encontram-se na literatura nomenclaturas como: geopolímeros (Davidovits, 1991); geocimentos (Krivenko, 1994); cimentos ativados por álcali (Palomo & De La Fuente, 2003); concreto de polímero inorgânico (Sofi *et al.*, 2007), entre outros.

Na classe dos materiais álcali-ativados existe um subgrupo denominado polímeros inorgânicos, caracterizados por formarem em sua fase primária uma rede desordenada de silicatos, desta forma, necessitam de uma maior quantidade de silicatos quando comparados ao cimento Portland (DUXSON *et al.*, 2007). Conforme Rahier *et al.* (1997), na classe dos polímeros inorgânicos existe uma subclasse denominada geopolímeros que se caracterizam por apresentarem uma estrutura altamente coordenada em sua fase ligante, composta basicamente por alumino silicatos. Nesse contexto, há ainda ideologias que tratam os termos álcali-ativação e geopolimerização de forma semelhante, outros de forma distinta, desta forma, optou-se nessa pesquisa por nomeá-las como geopolímeros por se tratar da ativação de metacaulim, rico em alumino silicatos. Um esquema com a classificação desses álcali-ativados pode ser observado na Figura 2.7.

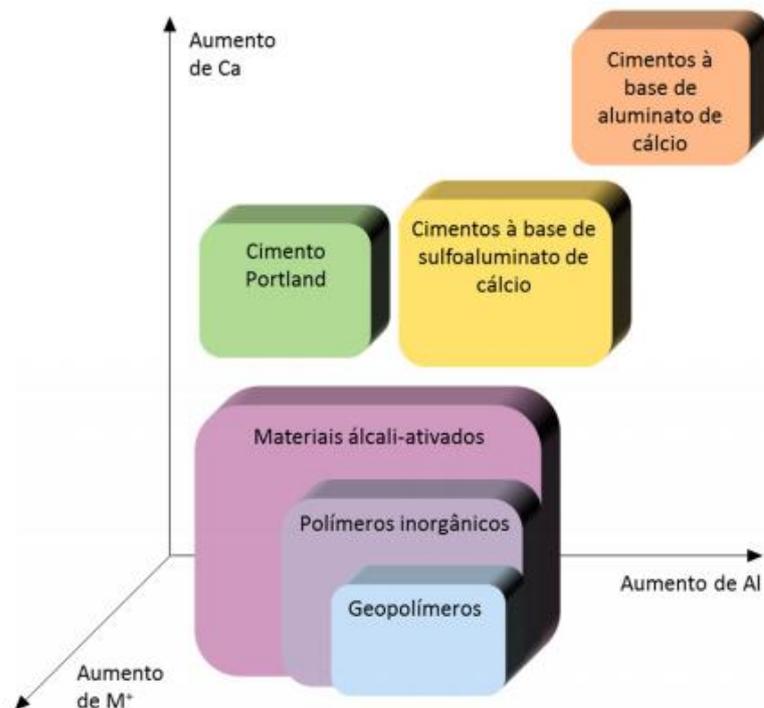


Figura 2.7: Esquema representativo da classificação dos materiais alcalinamente ativados (adaptado de VAN DEVENTER *et al.*, 2010)

Conforme Provis (2013), a principal vantagem apresentada por essa tecnologia, quando comparada ao cimento Portland, está relacionada a questão ambiental, devido à redução da emissão de CO<sub>2</sub>, pois, em sua produção não há calcinação à alta temperatura. Ademais, Provis & Bernal (2014) citam alguns benefícios, tais como elevadas resistências mecânicas à flexão e à compressão, resistência a ataques químicos (incluindo ácido) e altas temperaturas, isolamento térmico, baixa permeabilidade a fluidos e íons de cloreto, presença de adesão superficial ao metal e elementos não metálicos, baixo custo, estabilidade adimensional e possibilidade da incorporação de resíduos industriais. A estrutura semelhante aos zeólitos e feldspatóides apresentada, torna possível a imobilização de resíduos tóxicos como os metais pesados e até mesmo os radioativos (KUNZE *et al.*, 1999).

### 2.3.1 Ativadores

A função do ativador alcalino consiste em acelerar a solubilidade do material precursor; propiciar a formação de hidratos estáveis de baixa solubilidade e favorecer a formação de uma estrutura compacta desses hidratos formados (PUERTAS, 1995). De acordo com Provis (2014), a fonte alcalina (ativador) em uma mistura em uma parte pode ser formada por qualquer substância que forneça cátions alcalinos, aumente o pH da mistura de reação e facilite a dissolução. Conforme Pinto (2004), os ativadores alcalinos podem ser divididos em simples (base alcalina) ou compostos (base alcalina + silicato):

a) Ativadores simples:

- Hidróxido de sódio em diferentes concentrações;
- Hidróxido de potássio em diferentes concentrações;

b) Ativadores compostos: Misturas de hidróxido de sódio ou potássio e silicato de sódio ou potássio em misturas adequadas.

Os ativadores compostos apresentam um processo mais rápido e completo conforme aponta Krivenko (1994). Mas, quando se utiliza um ativador composto é difícil identificar o papel de cada componente, conforme alerta Pinto (2004). Já quando utilizado de forma composta, Cheng & Chiu (2003) mencionam que a função do ligante é atribuída ao silicato de sódio ou potássio, enquanto o hidróxido de sódio dissolve as matérias-primas. Quando adicionado como ligante simples, o hidróxido de sódio pode desempenhar dupla função: a de diluir o

alumino-silicato e posteriormente reorganizar a estrutura funcionando como ligante. Ademais, na forma simples, ativadores como o silicato e o hidróxido de sódio apresentam a desvantagem de possuir uma alta viscosidade, resultando em uma pasta gelatinosa de difícil homogeneização (PROVIS & BERNAL, 2014; PINTO, 2004).

Ativadores compostos a base de sódio são os mais utilizados, entre eles o hidróxido de sódio (NaOH), silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), conforme Torres-Carrasco & Puertas (2015). Dentre esses, o hidróxido de sódio é o mais amplamente usado, conforme Provis *et al.* (2005) e Torres-Carrasco & Puertas (2015), isso se deve ao baixo custo, viscosidade relativamente baixa e abundante disponibilidade apresentada pelo material. Em contrapartida, autores como Luukkonen *et al.* (2018) alertam que quando utilizado no estado sólido, o NaOH é corrosivo, higroscópico e forma carbonato de sódio quando exposto ao  $\text{CO}_2$ .

Ademais, quando o hidróxido de sódio é submetido a longos períodos de cura úmida ou curtos períodos a elevadas temperaturas, estruturas zeolíticas se formam (PROVIS & DEVENTER, 2009). Entretanto, tais autores afirmam que quando utilizado em altas concentrações podem gerar matrizes com presença de eflorescências, devido à reação do gás carbônico com o excesso de álcalis.

Estudos realizados por Soutsos *et al.* (2016) demonstraram que a utilização de hidróxido e silicato de sódio como ativadores resultaram em uma resistência a compressão, aos 28 dias, de 70 MPa quando fabricados com cinzas volantes. Ademais, quando precursores como metacaulim são ativados com silicato de sódio, resistências mecânicas superiores ao cimento Portland são verificadas, conforme estudos realizados por Favier *et al.* (2013).

### 2.3.2 Precursores

Conforme Duxson & Provis (2008), qualquer material que contenha em sua composição alumínio e silício pode ser utilizado como fonte precursora para a geopolimerização, mas a seleção de um material com as características ideais depende do tipo de aplicação desejada. Duxson *et al.* (2005a) afirma que uma das fontes mais pura de alumino silicatos é o metacaulim, formado através da calcinação da caulinita. Ao usar os materiais precursores, é importante atentar para a relação entre Si/Al presente nesses materiais, sendo que Davidovits

(1999) classificou os geopolímeros através desta razão, conforme elucidação apresentada na Figura 2.8.

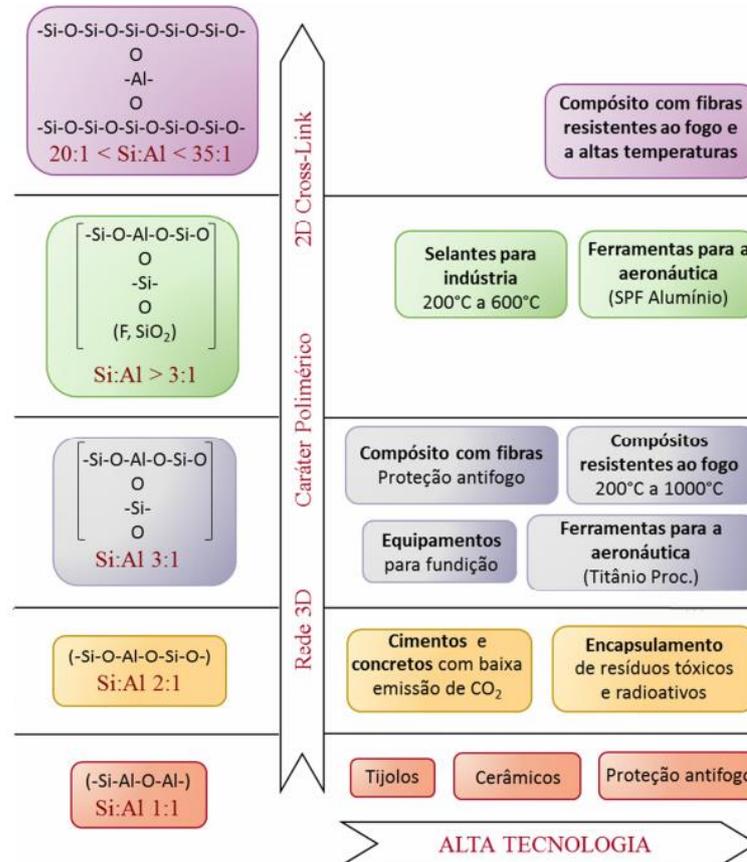


Figura 2.8: Quadro geral de aplicações conforme a relação Si/Al (Davidovits, 1999)

Para ativação de matérias como o metacaulim, autores como Aquino *et al.* (2001) e Temujin *et al.* (2009) sugerem a adoção de 1,5 e 2, respectivamente, como razões ideais de Si/Al. Duxson *et al.* (2005b) sugerem a utilização de 1,9, já Fernández-Jimenez *et al.* (2006) recomendam a adoção de valores da ordem de 1,4 a 2,38.

### 2.3.3 Sistemas com Baixo e Alto Teor de Cálcio

Quanto a composição básica do precursor, os materiais alcalinamente ativados podem ser divididos em dois grupos: os com alto teor de cálcio e os sistemas com baixo teor de cálcio. Provis *et al.* (2015) alertam que os teores de cálcio presente nos precursores influenciam diretamente na nanoestrutura dos materiais formados.

Conforme Torgal *et al.* (2015), quando os precursores apresentam alto teor de cálcio, necessitam de baixas condições alcalinas para ativação e formam um gel denominado C-A-S-H (alumino silicato de cálcio hidratado). Gartner (2004), alerta para a complexidade do processo de álcali-ativação desses materiais o qual ocorre em estágios, onde a dissolução do precursor é seguida pela condensação dos produtos de reação.

Ademais, segundo Shi *et al.* (2011) a estrutura formada é altamente desordenada e reticulada. Conforme Fernández-Jiménez & Puertas (2003), a estrutura e composição desse gel depende da natureza do ativador, desta forma, quando o ativador é um hidróxido alcalino do tipo NaOH a razão entre Ca/Si, deve permanecer entre 0,9 e 1, ademais quando for ativado por silicatos essa razão deve permanecer entre 0,6 e 0,7.

No entanto, quando os precursores apresentam baixos conteúdos de cálcio, como, por exemplo o metacaulim, é necessária uma quantidade maior do ativador alcalino e um tempo e temperatura de cura superiores para iniciar as reações (TORGAL *et al.*, 2015). Pois, longos tempos de cura originam produtos ricos em sílica e conseqüentemente produtos mais resistentes, já o aumento da temperatura acelera o processo de dissolução dos alumino silicatos gerando um melhor desenvolvimento da microestrutura do material (PALOMO *et al.*, 1999; MIKUNI *et al.*, 2007; AL BAKRI *et al.*, 2011; HEAH *et al.*, 2011).

O gel formado nessa reação é o N-A-S-H (alumino silicato de sódio hidratado) ou K-A-S-H, caracterizado por apresentar estrutura amorfa (GARCÍA-LODEIRO *et al.*, 2015). Ademais, o mecanismo geral da reação de álcali-ativação desses materiais constitui-se de três fases: (a) destruição-coagulação, (b) coagulação-condensação e (c) condensação-cristalização (SUKMAK *et al.*, 2013).

A diferença estrutural dos dois géis pode ser observada na Figura 2.9, onde na estrutura do gel C-S-H (a), dois tetraedros de silício (denominados tetraedros emparelhados) compartilham dois átomos de oxigênio com o CaO, enquanto um terceiro (tetraedro em ponte) compartilha átomos de oxigênio com os tetraedros emparelhados. Entretanto, no gel N-A-S-H (b) a estrutura é tridimensional, onde os tetraedros de silício e alumínio são distribuídos aleatoriamente (GARCÍA-LODEIRO *et al.*, 2010).

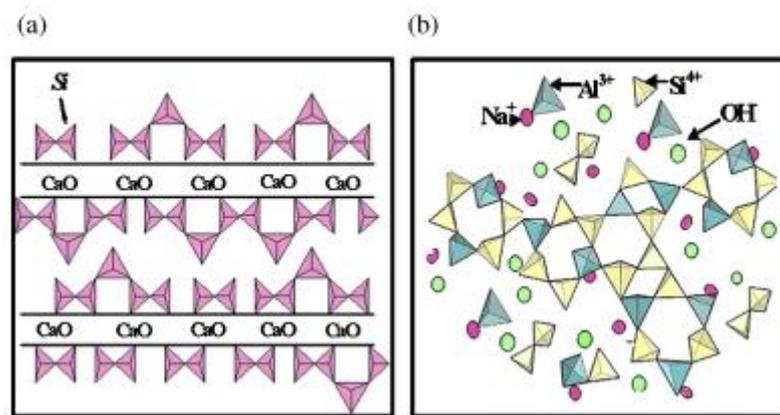


Figura 2.9: (a) Estrutura do gel C-S-H (b) Estrutura do gel N-A-S-H (GARCÍA-LODEIRO *et al.*, 2010)

### 2.3.4 Mecanismo de Reação

O processo de ativação alcalina ocorre por fenômeno exotérmico devido a poli condensação dos compostos dissolvidos, com a ativação da sílica e da alumina presente no material em uma solução alcalina fortemente concentrada (PINTO, 2004). Conforme Duxson *et al.* (2007), Victor Glukhovsky (1959) propôs um modelo conceitual geral para a ativação de materiais alcalinos, com ausência de  $\text{Ca}^{2+}$ , composto por três fases: destruição-coagulação; coagulação-condensação e condensação-cristalização.

- 1) Destruição-coagulação: nessa fase ocorre a dissolução de alumino-silicatos (monômeros) através de hidrólise alcalina gerando uma solução supersaturada que forma um gel;
- 2) Coagulação-condensação: precipitação do gel e a perda de água;
- 3) Coagulação-cristalização: nessa fase ocorre a organização dos produtos de reação em uma estrutura cristalina tridimensional, ou seja, a polimerização.

Posteriormente, em 2007 autores como Duxson, Fernández-Jiménez, Provis, Lukey, Palomo e Van Deventer ampliaram essa teoria proposta por Glukhovsky, acrescentando conhecimentos sobre a síntese de zeólitas exclusivamente para ativação das cinzas volantes (Duxson *et al.*, 2007). Na Figura 2.10, é possível observar um modelo de reação muito simplificado para o processo de geopolimerização dos aluminossilicatos.

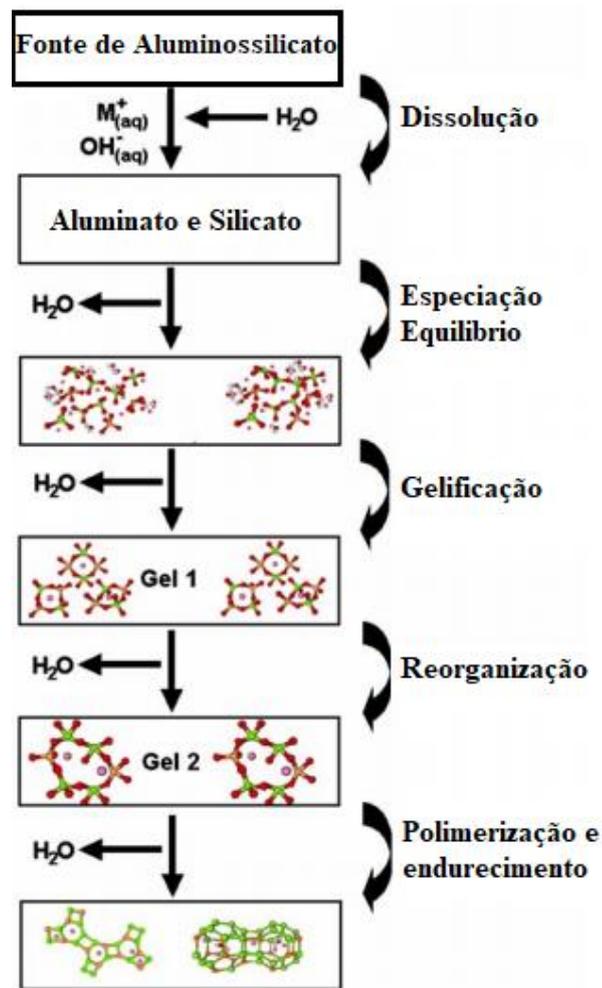


Figura 2.10: Modelo conceitual simplificado da geopolimerização de aluminossilicatos (adaptado de DUXSON et al., 2007)

### 2.3.5 Ativação do Metacaulim (geopolimerização)

O caulim ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) em sua forma desidroxilada, metacaulim ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ), é uma das fontes de aluminossilicato mais estudadas para preparação de geopolímeros (LUUKKONEN *et al.*, 2018). O Caulim é constituído principalmente pela caulinita, um silicato de alumínio hidratado, com granulometria fina, cor branca e normalmente baixo teor de ferro (GRIM, 1958). Quando calcinado a temperaturas entre 560 e 980°C, remove-se quase totalmente os grupos de hidroxilas (OH) de sua estrutura cristalina e a água na forma de vapor presente no material, produzindo um material amorfo, de melhor opacidade e resistência, com elevada atividade pozolânica, ou seja, o metacaulim (BARATA & DAL MOLIN, 2002). Sabir *et al.* (2001), complementam que as características físicas e químicas do metacaulim são

influenciadas pelas condições de queima, granulometria e composição mineralógica do caulim.

Quando calcinado a temperaturas superiores a 980°C, ocorre a formação da mulita, fracamente cristalizada (BARATA & DAL MOLIN, 2002). Entretanto, Netto (2006) salienta que quando submetidos a temperaturas elevadas, além do tempo necessário, pode ocorrer a formação de novos compostos cristalinos estáveis, e consequente queda da atividade pozolânica do material. Shafiq *et al.* (2015), realizaram estudos referentes a calcinação do caulim em intervalos de 1-5 horas com temperaturas entre 600 e 800°C e concluíram que amostras calcinadas a 800°C, durante 3-4 horas apresentaram os maiores picos de sílica amorfa.

Conforme autores como Davidovits (1994), Weng *et al.* (2002) e Silva *et al.* (2007), por se tratar de um sistema com baixo teor de cálcio, as reações de dissolução, hidrólise e condensação do metacaulim são descritas abaixo:



De acordo com Silva *et al.* (2007) o componente Al presente no metacaulim dissolve-se mais rápido que o silicato. Desta forma, conforme estudos realizados pelos autores, sistemas com maiores teores de Si, produzem estrutura poli (sialate) e poli (sialate-disixolo) responsáveis por produzirem estruturas mais rígidas, resistentes e homogêneas, enquanto o alumínio regula o tempo de pega.

Sendo assim, a composição química e o grau de finura do material comandam a reação da ativação, desta forma, o tipo, dosagem e concentração do ativador devem ser selecionados conforme o material utilizado. Partindo deste princípio, Davidovits (1982, 1985), sugere, com base na química dos zeólitos, vários limites e razões molares a serem utilizados de modo a propiciar condições de resistência mecânica e resistência para ativação do metacaulim:

a) No ativador:  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1.85$

b) No metacaulim:  $0.20 < \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 < 0.48$

$$3.30 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4.50$$

$$0.80 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.60$$

c) Entre o ativador e o metacaulim:  $10 < \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} < 25$

Ademais, autores como Duxson *et al.* (2005b) sugerem a adoção de razões de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 3 a 3,8. Stevenson & Sagoe-Crentsil (2005) também recomendam a adoção de 3 a 3,8 para a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e uma proporção de 1 para  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Já Rashad (2013) amplia essa relação indicando a utilização entre 3,5 a 5,5 para a razão molar entre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

De acordo com Diaz *et al.* (2012), ao investigarem a resistência a compressão de metacaulim com 30% de quartzo calcinado, ativado por silicato e hidróxido de sódio, obtiveram-se os melhores resultados para as relações  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2,96 e  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,62 e 0,93. Além disso, esses resultados foram obtidos com a cura realizada em 80°C logo nos primeiros dias.

Autores como Hajimohammadi *et al.* (2017) aumentaram de 1,75 para 2,25 a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ao analisarem geopolímeros em uma parte a base de metacaulim, e com isso a resistência à compressão aumentou. No entanto, ao aumentar essa relação para outros tipos de materiais como cinzas volantes e resíduos de produção de clorosilano observou-se uma redução na resistência (LUUKKONEN *et al.*, 2018). Esses resultados revelam que a resistência a compressão não é função da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e depende de fatores adicionais (LUUKKONEN *et al.*, 2018).

Como cada material natural possui uma composição específica é muito difícil garantir as razões sugeridas pelos autores, desta forma, conforme alerta Pinto (2004), é preciso realizar correções através de adições. O autor complementa que é desta forma é imprescindível a composição química das matérias de partida, para que se possa assim, formular uma composição que otimize os melhores resultados.

Outra questão relevante refere-se à dissolução dos ativadores como o hidróxido de sódio e potássio. Autores como Granizo (1998) sugerem a utilização da concentração de 12M para a dissolução da sílica e da alumina para ativação de metacaulim. Desta forma, como concentração máxima Davidovits (1999) orienta a utilização de 20M, sendo que acima deste valor não há registro de efeitos nos produtos.

Em seus estudos, Torgal *et al.* (2011) ao analisarem diferentes concentrações de sódio e distintas porcentagens de hidróxido de sódio substituído o metacaulim, concluíram que a resistência a compressão e a flexão aumentaram cerca de 35% com o aumento dos teores molares na concentração de hidróxido de sódio, tendo como melhor resultado a concentração de 12 mols e 10% de substituição do metacaulim por hidróxido de sódio.

Além disso, conforme Luukkonen *et al.* (2018), a sílica amorfa reativa e a alumina são geralmente fornecidas em parte por precursores de alumina silicato, como o metacaulim, por exemplo, mas conforme os autores, eles devem ser suplementados por uma solução aquosa de silicato de sódio ou potássio, ou aluminatos em duas partes convencionais. Ademais, complementam que o aluminato de sódio sólido é comumente utilizado como um ativador fonte de alumina reativa adicional.

### 2.3.6 Método “One-Part”

O método “*One-part*” conhecido também como “*one-part-mixing*” ou “*just add water*” consiste na produção de cimentos alternativos através da mistura do ativador e precursor ambos no estado sólido, formando um material seco, somente ao final do processo adiciona-se água para obter propriedades aglomerantes, semelhante ao processo que ocorre no cimento Portland (YE *et al.*, 2016). Vários estudos envolvendo a ativação alcalina de diversos materiais a partir do método “*one-part*” foram publicados (KOLOUSEK *et al.*, 2007; YANG *et al.*, 2008; 2009; HAJIMOHAMMADI *et al.*, 2008; 2011; O’CONNOR & MACKENZIE, 2010; FENG *et al.*, 2012; YE *et al.*, 2016; MATALKAH *et al.*, 2017).

Segundo Ye *et al.* (2016), o método surgiu em oposição a metodologia “*two part*”, onde se produz uma solução alcalina de elevada molaridade com adição do precursor sólido ao final do processo. Desta forma, o método procura evitar problemas oriundos do método em duas partes, onde é necessário trabalhar com soluções cáusticas, problemas de baixa trabalhabilidade e surgimento de eflorescências, problemas que comprometem o controle de qualidade da ativação alcalina (YE *et al.*, 2016; PROVIS & VAN DEVENTER, 2009).

Nesse tipo de mistura, o precursor sólido é submetido a ativação mecanoquímica, ou seja, moagem a seco do precursor e ativador, ou é submetido a uma ativação térmica onde ocorre a calcinação do precursor (BALCZÁR *et al.*, 2016). Esse processo tem o intuito de tornar os

materiais mais reativos através da modificação das propriedades físicas, químicas, estruturais ou de superfície desses materiais (BALCZÁR *et al.*, 2016).

Autores como Feng *et al.* (2012), produziram precursores através de ativação térmica da albite com carbonato e hidróxido de sódio e constataram uma resistência a compressão maior da albite com o hidróxido de sódio submetido a ativação térmica quando comparado as do albite com carbonato de sódio sem a ativação térmica, demonstrando o grande potencial da ativação térmica para fabricação dessa tecnologia. Ademais, Ye *et al.* (2016) realizaram estudos utilizando o método “*one-part*” para ativação alcalina de lama vermelha com adição de sílica ativa submetida a ativação térmica, desta forma, resistências a compressão de cerca de 30 MPa foram obtidas aos 28 dias. Resistências a compressão de 35 MPa também foram obtidas por Matakah *et al.* (2017), ao analisarem a ativação mecanoquímica de cinzas volantes para a produção de matrizes álcali-ativadas pela metodologia “*One-Part*”.

### 2.3.7 Estabilização de solos por ativação alcalina

A estabilização de solos é uma técnica bastante estudada, tendo origem com a incorporação da cal em 1948, quando Aaron estabilizou um solo na região do Texas utilizando 2% de cal, de modo a reduzir a plasticidade deste solo. A partir dali vários estudos vêm sendo realizados, principalmente quanto a estabilização de solos argilosos (POURAKBAR *et al.*, 2015 ; PHETCHUAY *et al.*, 2016; POURAKBAR & HUAT, 2017; DORNELLES, 2020).

Além desses, destacam-se trabalhos como o de Liu *et al.* (2016) que analisaram um solo siltoso (colapsível) utilizando como precursor cinza volante e NaOH e KOH como ativadores, nas proporções de 10, 20 e 30%. Também em 2016, Sargent *et al.* (2016) analisaram areia siltosa (mole colapsível) com 2,5%, 5%, 7,5% e 10% de escória de alto-forno como material precursor e NaOH como ativador. Estudos referentes a estabilização de solo argiloso com cinza de óleo de palma ativada alcalinamente com dois tipos de ativadores (KOH e NaOH) foram realizadas por Pourakbar *et al.* (2015). Mais recentemente, autores como Coudert *et al.* (2019) analisaram a estabilização de argila mole com cinza volante de alto teor de cálcio ativada alcalinamente. Com base nessas informações, é possível identificar que na maioria dos trabalhos foi utilizado como precursor materiais alternativos como as cinzas volantes e que dentre os ativadores, destaca-se o uso do hidróxido de sódio.

### 2.3.8 Álcali-Ativação Aplicada à Rejeitos de Mineração

A utilização da álcali-ativação como alternativa para estabilização de rejeitos de mineração ganhou destaque após estudos realizados por Davidovits (1994) e Van Jaarsveld *et al.* (2000). Ademais, diversos estudos utilizando esses resíduos foram realizados, especialmente com a utilização de rejeito de cobre (SULTAN, 1978, 1979; ZHANG *et al.*, 2011; AHMARI *et al.*, 2012); rejeito de tungstênio (PACHEO-TORGAL *et al.*, 2010); rejeito de chumbo (OGUNDIRAN *et al.*, 2013); rejeito de bauxita (ALAM *et al.*, 2019; BRUSCHI, 2020), todos com utilização parcial ou total desses rejeitos. Outro estudo relevante realizado por Xu *et al.* (2006) e Zhang *et al.* (2008) demonstraram que o encapsulamento físico e das ligações químicas provocadas pela álcali-ativação barram os metais tóxicos provindos dos rejeitos.

Recentemente, Servi (2022) avaliou a resposta mecânica, a partir de ensaios de resistência e durabilidade, de resíduo de minério de ferro estabilizado com diferentes agentes cimentantes, sendo estes: (i) cimento Portland de alta resistência inicial; e (ii) ligante álcali-ativado. Para desenvolvimento do ligante alternativo utilizou-se, como fonte de alumínio silicato e cálcio, a cinza de casca de arroz e a cal de carbureto e, como fonte de elemento alcalino, uma mistura de hidróxido e silicato de sódio. A partir de um estudo estatístico experimental, desenvolveram-se diferentes dosagens de materiais precursores e ativadores alcalinos que atingiram valores na faixa de 1 a 13 MPa aos 7 dias de cura.

Em 2017, Hu *et al.* (2017) estudaram rejeitos de minério de ferro fino (classificado como areia fina – CL pela USCS) e granulares (classificado como areia siltosa – SM pela USCS) de Yuhezhai-China. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.2, sendo que os valores  $\phi_{cu}$  e  $C_{cu}$  denotam os parâmetros em tensão total calculada a partir de ensaios CU; onde  $\phi'$  e  $C'$  denotam os parâmetros em termos de tensão efetiva calculados a partir de ensaios CU e  $\phi_{cd}$  e  $C_{cd}$  denotam os parâmetros de tensão em termos de tensão efetiva calculados a partir de ensaios CD.

Tabela 2.2: Valores de ângulo de atrito e coesão obtidos por de ensaios CD e CU em minério de ferro da China

Tipo	CU				CD	
	$\phi_{cu}$ (°)	$C_{cu}$ (kPa)	$\phi'$ (°)	$C'$ (kPa)	$\phi_{cd}$ (°)	$C_{cd}$ (kPa)
Granular	25	194	41	8,8	40	30,1
Fino	16	13,8	32	7,4	35	28,5

Fonte: HU et al. (2017)

Demais estudos foram realizados como o de Presotti (2002), Pereira (2005) e Motta (2008). Os autores analisaram rejeito de minério de ferro proveniente de diferentes cidades do estado de Minas Gerais. Presotti (2002) analisou um rejeito arenoso de amostras obtidas por Ribeiro (2000) e realizou ensaios triaxiais drenados em uma prensa com deformação controlada. Pereira (2005) realizou ensaios triaxiais não-drenados, para tensões confinantes de 50, 100 e 200kPa, sob deformação controlada em seis locais diferentes. Já Motta (2008), realizou ensaios triaxiais drenados em rejeito finos e utilizou resultados obtidos por Telles (2017). Os resultados obtidos pelos autores são apresentados na Tabela 2.3, onde  $\phi'_{ss}$  denota o estado “*steady state*” ou estado crítico, sendo portanto, um parâmetro último.

Tabela 2.3: Granulometria do material e valores de ângulo de atrito

Amostra	Autor	Local (MG)	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)	$\phi'_{ss}$ (°)
1	Presotti (2002)	Barragem de Piracicaba (rejeito arenoso)	4	16	80	36
2	Presotti (2002)	Barragem de Piracicaba (rejeito arenoso)	0	12	88	35
3	Presotti (2002)	Barragem de Piracicaba (rejeito arenoso)	5	5	90	35
4	Presotti (2002)	Barragem de Piracicaba (rejeito arenoso)	5	3	92	35
5	Pereira (2005)	Barragem de Germano (rejeito granular)	13	48	39	38
6	Pereira (2005)	Barragem de rejeitos de Itabiruçu	13,5	20,5	66	35
7	Pereira (2005)	Barragem de rejeitos de Forquilha III	18,5	55	26,5	39
8	Pereira (2005)	Barragem de rejeitos de Forquilha II	13	11	76	32
9	Pereira (2005)	Barragem de rejeitos de Campo Grande	12	38	30	32
10	Pereira (2005)	Barragem de rejeitos de Córrego do Doutor	12	35	53	33
11	Motta (2008)	Barragem de Germano (rejeito fino)	7	71	22	36

Fonte: Presotti (2002); Pereira (2005) & Motta (2008)

Desta forma, a partir do apresentado fica claro a possibilidade da incorporação de resíduos da mineração na estabilização de rejeito de mineração de ferro. No entanto, estudos referentes a utilização de resíduos de minério de ferro é quase nula, ainda mais quanto a utilização é total desses rejeitos.

### 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Neste capítulo é apresentada a metodologia experimental utilizada para elaboração deste estudo. Além disso, são apresentadas as variáveis investigadas, as etapas do projeto de experimentos, delineamento da caracterização química, física e mineralógica dos materiais de partida com todos os ensaios, procedimentos e equipamento utilizados, assim como sua regulamentação. Por fim, é apresentado a descrição dos materiais utilizados neste estudo, além de todos os detalhes pertinentes a execução do trabalho.

#### 3.2 ETAPAS DO PROJETO DE EXPERIMENTOS

Através do projeto de experimentos é possível prever um resultado através da introdução de uma alteração das pré-condições. Desta forma, o emprego de uma variável geralmente resulta em uma alteração em uma ou mais variáveis de respostas (GLAVAN *et al.*, 2019).

Logo, uma metodologia de experimentos dividida em três fases foi proposta, conforme Tabela 3.1. Após a revisão bibliográfica e a obtenção dos materiais, na primeira etapa foi realizada a caracterização físico-química e mineralógica dos materiais de partida. O hidróxido e o silicato de sódio tiveram suas propriedades obtidas através dos dados fornecidos pelos fabricantes. Já o minério de ferro foi submetido a análise granulométrica, obtenção dos limites de consistência, ensaios de compactação e massa específica, Sistema Unificado de Classificação de Solos (SUCS), determinação do peso específico dos sólidos e por fim, realização de ensaios de Espectromia de fluorescência de raio-x (FRX) e Difractometria de raio-x (DRX). Quanto ao metacaulim, de modo a obter um material com reatividade mais elevada do que os metacaulins disponíveis para comercialização, optou-se pela compra do caulim natural e a partir disso realizou-se sua calcinação a 800°C durante 4 horas, conforme recomendação dos autores. Posterior a isso, o material calcinado foi submetido a ensaios FRX e DRX para verificação da sua reatividade.

Tabela 3.1: Fases do projeto de experimentos

Fases		Material	Tipo de ensaio/procedimento		
1ª Fase	Caracterização dos materiais	Rejeito de minério de ferro (RMF)	Caracterização	Peso específico relativo (Gs)	
				Análise granulométrica	
				Limites de consistência	
				Compactação	
				Massa específica	
				Classificação USCS	
		Ensaio	Espectromia de fluorescência de raio-x (FRX)		
			Difratometria de raio-x (DRX)		
		Metacaulim (MC)	Silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )	Caracterização	Informações do fabricante
					Hidróxido de sódio (NaOH)
Ensaio	Procedimento		Calcinação: 800°C - 4 horas		
	Ensaio		Espectromia de fluorescência de raio-x (FRX)		
Difratometria de raio-x (DRX)					
2ª Fase	Estudo da otimização do ligante	Mistura: RMF + 5% de CAA (MC como precursor e ativadores $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ )	Abordagem e ensaios	Ensaio de compressão simples para 7, 28 e 60 dias de cura	
				Otimização para 7 dias de cura e projeto de experimentos para 7, 28 e 60 dias de cura	
3ª Fase	Estudo da dosagem ótima	Mistura ótima (7 dias de cura)	Ensaio mineralógicos	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Sistema de energia dispersiva (EDS)	
				Ensaio triaxiais (tensão-deformação)	CID de 50, 100 e 200 kPa; Yd máx.: 19,2 kN/m <sup>3</sup> e W ot: 11,2 % no RMF com 5% de CAA
			CIU de 50 kPa de tensão efetiva e Yd máx.: 19,2 kN/m <sup>3</sup> e W ot: 11,2 % no RMF com 5% de CAA		
			CID de 50 kPa de tensão efetiva e Yd máx.: 19,2 kN/m <sup>3</sup> e W ot: 11,2 % no RMF sem cimentante		
			CIU de 50 kPa de tensão efetiva e Yd máx.: 19,2 kN/m <sup>3</sup> e W ot: 11,2 % no RMF sem cimentante		

Tendo a composição física e mineralógica dos materiais, as dosagens foram estabelecidas com base na relação das variáveis Si/Al e Na/Si. Desta forma, na fase, dois o foco principal do estudo foi a otimização do cimento álcali ativado (CAA) através de ensaios de compressão

simples com a maximização da resposta mecânica e com base na análise da superfície de resposta.

Desta forma, para a realização dos ensaios de compressão simples todos os corpos de prova ensaiados tinham em sua composição rejeito de minério de ferro com 5% de geopolímero. Valores entre 1% a 5% foram analisados com base em estudos de solo-cimento obtidos por Mitchell (1981) e Consoli *et al.* (2007, 2009, 2016). Ademais, a escolha pelos 5% de cimentante deu-se pelo fato de valores inferiores a esse não apresentarem estabilidade ao serem manuseados, já acima desse valor se tornariam inviáveis financeiramente. A massa específica aparente seca e umidade ótima, obtidas a partir de ensaio de compactação na energia normal, respectivamente 19,2 kN/m<sup>3</sup> e 11,2%. A cura foi realizada aos 7, 28 e 60 dias com o intuito de avaliar o ganho inicial e gradativo de resistência da mistura, visto que materiais como o metacaulim, que apresentam baixo teor de cálcio, necessitam de longos tempos de cura para originar produtos ricos em sílica e conseqüentemente produtos mais resistentes (PALOMO *et al.*, 1999; MIKUNI *et al.*, 2007; AL BAKRI *et al.*, 2011; HEAH *et al.*, 2011). A temperatura de cura utilizada foi a temperatura ambiente (23°C), escolhida por ser a temperatura possível para a reprodução em campo.

Na última etapa, fase três, as características micro estruturais da matriz cimentante na amostra ótima aos 7 dias de cura foram avaliadas através do ensaio MEV-EDS. Ademais, analisou-se o comportamento tensão-deformação do rejeito de minério de ferro estabilizado com geopolímero e na sua composição natural, através de ensaios triaxiais em condições drenadas e não drenadas.

Desta forma, foram identificados e caracterizados todos os materiais utilizados na realização deste estudo. A caracterização do rejeito de minério de ferro foi realizada no Laboratório de Engenharia Geotécnica e Geotecnologia Ambiental (LEGG) da UFRGS em Porto Alegre-RS. As análises de FRX e DRX dos materiais precursores foram todas realizadas pelo Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do Rio Grande do Sul (CT-Pedras/UPF) da Universidade de Passo Fundo-RS. Os ensaios MEV-EDS foram realizados no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. Os ensaios de compressão simples, assim como a moldagem dos corpos de prova e a calcinação do caulim, foram realizados no Laboratório de Engenharia Civil da UNIJUÍ (LEC), localizado na cidade de Ijuí-RS. Os ensaios triaxiais foram realizados na Universidade de Passo Fundo (UPF), mais

especificamente no Laboratório do Centro de Tecnologias da UPF (CETEC), localizado na cidade de Passo Fundo-RS.

### 3.3 VARIÁVEIS INVESTIGADAS

As variáveis foram divididas em dependentes e independentes. Já as variáveis independentes foram classificadas em fatores controláveis e constantes; que correspondem aos fatores do plano experimental que poderiam causar algum efeito nas variáveis dependentes. As variáveis dependentes são os fatores de resposta do experimento. Desta forma, na Tabela 3.2 é apresentado todas as variáveis analisadas para as Fases 2 e 3 descritas anteriormente no item 3.2 deste estudo.

Tabela 3.2: Variáveis independentes e dependentes para a Fase 2 e 3

Variáveis	Fatores	Fase 2	Fase 3	
Independentes	Controláveis	<i>Dosificação do cimento alcalino (Na/Si-Si/Al):</i> relação Na/Si (quantidade de álcali) e Si/Al (quantidade de silicato) ou seja, a dosificação entre o material precursor (MC) adicionado e o teor de ativador utilizado (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH). <i>OBS:</i> Intervalo analisado entre 2,5-4,5 para a relação Si/Al e entre 0,2-0,7 para Na/Si		
			<i>Relação (Na/Si-Si/Al):</i> quantidade de material precursor (MC) adicionado e o teor de ativador utilizado (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH). <i>OBS:</i> Relação de 3,39 para a relação Si/Al e 0,49 para Na/Si	
	Constantes	<i>Teor de cimentante utilizado em relação ao rejeito (% CAA/RMF):</i> relação em porcentagem entre o teor de cimento álcali-ativado (%CAA) e o teor de rejeito de minério de ferro (RMF)		
		<i>Porosidade do sistema rejeito de minério de ferro/ligante ativado por álcali:</i> expressa através do peso específico aparente seco ( $\gamma_d$ ) da mistura compactada;		
		<i>Tipo de rejeito:</i> rejeito de minério de ferro oriundo do Quadrilátero Ferrífero		
		<i>Tipo de Precursor:</i> caulim calcinado (metacaulim)		
		<i>Tipo de ativador alcalino:</i> Hidróxido de sódio (98% de pureza) e Silicato de sódio		
		<i>Umidade de compactação (%<math>\omega</math>):</i> peso de água dividido pelo peso de sólidos		
		<i>Temperatura de cura (°C):</i> temperatura submetida aos corpos de prova, expressa em graus centígrados		
		<i>Tempo de cura (t):</i> tempo de residência dos corpos de prova em condições de temperatura controlada após sua moldagem até o momento do ensaio, expresso em dias		
Dependentes	De resposta	<i>Resistência à compressão simples (qu)</i>	<i>Comportamento microestrutural</i> <i>Comportamento tensão-deformação</i>	

### 3.4 DELINEAMENTO DE EXPERIMENTOS (DOE)

O delineamento de experimentos (*Desing of Experiments*) ou projeto de experimentos foi empregado inicialmente no ramo da agricultura por Fischer em 1935, hoje se aplica virtualmente em todas as áreas do conhecimento, incluindo a engenharia (RIBEIRO & CATEN, 2011). Os autores complementam que se trata de uma metodologia que emprega conceitos estatísticos com o intuito de otimizar um sistema.

Sendo assim, os experimentos são realizados de forma planejada, onde as variáveis independentes são alteradas com o intuito de impactar a resposta variável (Rodrigues & Lemma, 2005). Desta forma, conforme Ribeiro & Caten (2011) o objetivo da otimização do sistema baseia-se em: maximizar o desempenho do sistema, minimizar custos e tornar o desempenho do sistema pouco sensível ao efeito dos fatores de ruído.

Dentre as metodologias utilizadas para a realização do delineamento de experimentos, Gomes (2010) destaca quatro: Planejamento Fatorial Completo, Planejamento Fatorial Fracionado, arranjos de Taguchi e a Metodologia de Superfície de Resposta. Desta forma, neste trabalho optou-se pelo emprego da Metodologia da Superfície de Resposta.

#### 3.4.1 Metodologia da Superfície de Resposta (RSM)

A metodologia de superfície de resposta (*Response Surface Methodology*) baseia-se em uma compilação de técnicas elaboradas por estatísticos e matemáticos a fim de modelar e analisar problemas em que a resposta de interesse é influenciada por diversas variáveis, desta forma, o objetivo é otimizar essa resposta (MONTGOMERY, 2012). Geralmente, a metodologia de superfície de resposta objetiva a identificação da relação existente entre as variáveis controláveis (variáveis independentes) e as respostas (variáveis dependentes) do sistema em estudo. Desta forma, a resposta obtida consiste em um gráfico que descreve o comportamento da resposta em função dos fatores, dois a dois, permitindo assim, analisar os fatores que afetam o sistema (RODRIGUES & LEMMA, 2005; NETO *et al.*, 2010). De maneira simplificada, o RSM norteia um caminho para que se possa sair de uma posição de partida (atual) por um caminho de melhoria até estabelecer a região do ótimo, conforme Figura 3.1.

Um projeto experimental adequado para a coleta de dados permite uma estimativa mais eficiente para os coeficientes dos modelos. Esses projetos são chamados de projetos de

superfície de resposta (RIBEIRO & CATEN, 2011). Desta forma, para ajustar modelos pode-se utilizar projeto para modelos lineares ou quadráticos. Para modelos lineares toda a classe de experimentos  $2k$  são particularmente eficientes, desta forma, para o ajuste de modelos quadráticos, o Projeto Composto de Segunda Ordem (PCSO) foi utilizado neste estudo.

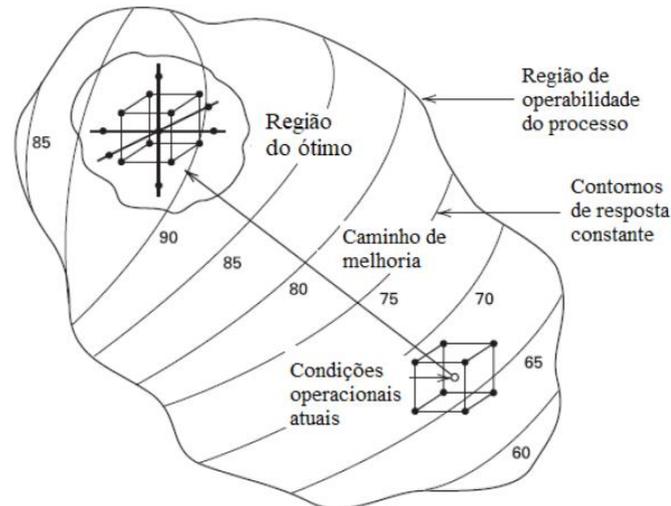


Figura 3.1: Natureza sequencial do RSM (adaptado de MONTGOMERY, 2012)

#### 3.4.1.1 Projeto Composto de Segunda Ordem (PCSO)

Para o ajuste de modelos quadráticos, o Projeto Composto de Segunda Ordem (PCSO) é recomendado, pois tem como base um projeto  $2k$ , exige um número pequeno de ensaios, pode contemplar blocagem, rotacionalidade e ortogonalidade (RIBEIRO & CATEN, 2011). O PCSO é a soma de um experimento  $2k$ , mais uma estrela, mais pontos centrais, por isso o nome projeto composto. Os pontos da parte fatorial ( $2k$ ) permitem a estimativa de termos lineares e interações. Um Modelo simplificado do Projeto Composto de segunda Ordem pode ser observado da Figura 3.2.

Os pontos da estrela, permitem a estimativa de efeitos quadráticos puros. Em suma, conforme Ribeiro & Caten (2011) o PCSO consiste em três partes:

- 1) A parte fatorial, ou seja,  $2k$  vértices de um cubo  $k$  dimensional (ou uma fração desses vertices) com coordenadas  $\pm 1, \pm 1, \dots, \pm 1$ ;
- 2) A parte em estrela,  $2k$  vértices com coordenadas  $0, \dots, \pm\alpha, \dots, 0$ ;
- 3)  $n_0$  pontos centrais, com coordenadas  $0, 0, \dots$

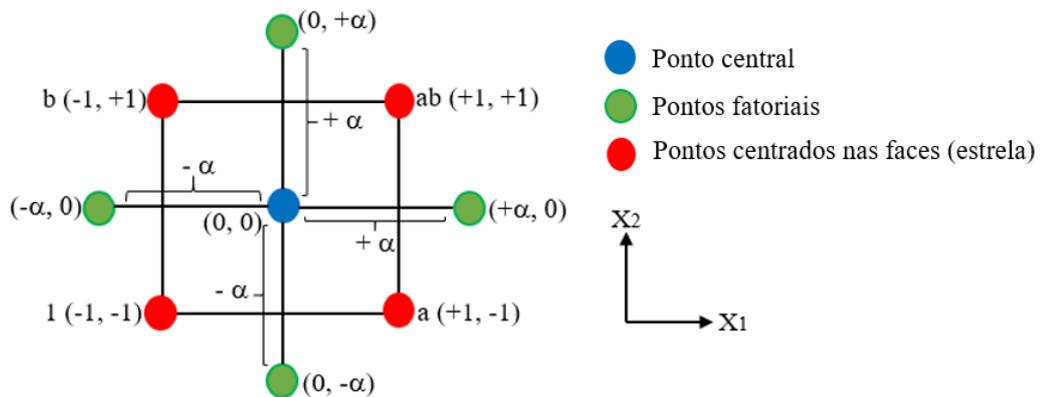


Figura 3.2: Modelo simplificado do Projeto Composto de segunda Ordem (adaptado de RIBEIRO & CATEN, 2011)

Neste estudo o PCSO foi construído a partir de um modelo fatorial completo de dois fatores ( $2^2$ ), através da análise das duas variáveis de resposta nos vértices do cubo (Na/Si e Si/Al), formados pelos níveis (alto e baixo) das variáveis controláveis do experimento. Seis análises foram incluídas no ponto central do desenho ( $n_0 = 6$ ) e 4 pontos axiais (formando uma estrela) localizados nas faces a uma distância constante ( $\alpha_f = 1$ ) do ponto central. Para este estudo, exclusivamente no ponto central, obteve-se seis repetições ( $n_0 = 6$ ) pois, de acordo com as indicações de Montgomery (2012) a inclusão de mais repetições no ponto central permite uma análise mais detalhada dos fatores, possibilitando obter graus de liberdade adicionais para desenvolver a análise de variância de todos os termos dentro do experimento. Ademais, a adição dos pontos em estrela (axiais) permitem a definição dos efeitos quadráticos puros e sua significância (GUTIÉRREZ & DE LA VARA, 2012). Além disso, foi adotado um número de 3 réplicas e 6 análises para o ponto central, totalizando um total de 30 análises experimentais (incluindo réplicas) para as diferentes variáveis de resposta a serem estudadas, conforme esquema apresentado na Figura 3.3.

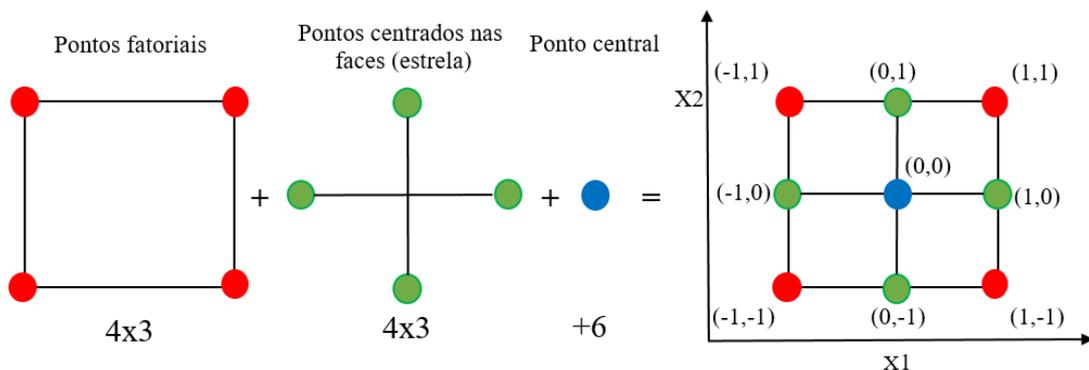


Figura 3.3: PCSO com seis análises no ponto central ( $n_0 = 6$ ) e 4 pontos axiais (estrela) localizados nas faces a uma distância constante ( $\alpha_f = 1$ ) com 3 réplicas, totalizando 30 análises (adaptado de RIBEIRO & CATEN, 2011)

### 3.4.1.2 Método de subida mais íngreme

Conforme mencionado anteriormente, o objetivo do RSM é determinar uma região do espaço das variáveis onde os requisitos operacionais sejam satisfeitos, ou seja, permitir a otimização das variáveis analisadas (MONTGOMERY, 2012). Inicialmente, parte-se de condições operacionais distantes do ótimo real, desta forma, o objetivo é mover-se para a vizinhança geral da maximização. Sendo assim, quando se busca a resposta mínima do sistema utiliza-se o método de descida mais íngreme, caso contrário utiliza-se o método de subida mais íngreme (MONTGOMERY, 2012). Como neste estudo o objetivo é buscar otimizar um valor ótimo (máximo) de resistência a compressão simples através da variação da relação das variáveis Si/Al e Na/Si foi utilizado o método de subida mais íngreme, apresentado na Figura 3.4.

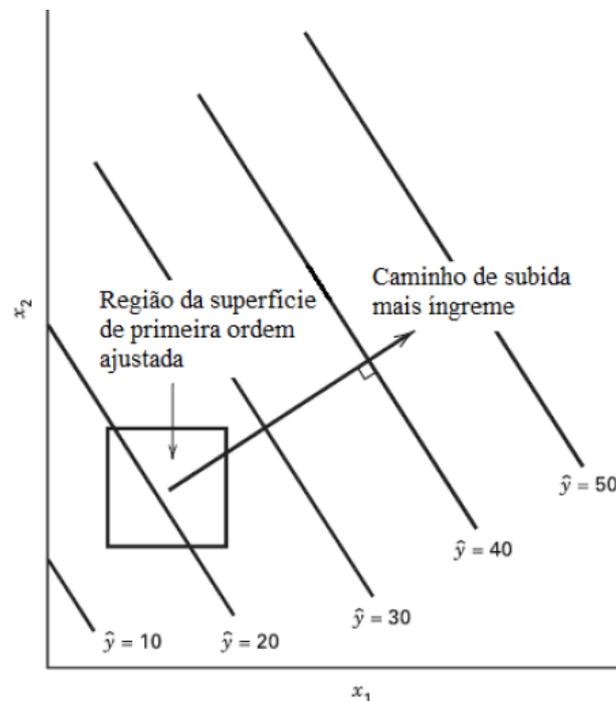


Figura 3.4: Caminho de subida mais íngreme (adaptado de MONTGOMERY, 2012)

## 3.5 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste item são abordados todos os ensaios e procedimentos adotados para realização deste estudo. Desta forma na Tabela 3.3 são apresentados os ensaios realizados e suas respectivas normas, conforme o andamento do estudo.

Tabela 3.3: Ensaios realizados e suas respectivas normas

Material Analisado	Ensaio	Norma
Rejeito de Minério de Ferro	Análise Granulométrica	NBR 7181 (ABNT, 2018)
	Determinação do Limite de Plasticidade	NBR 7180 (ABNT, 2016)
	Determinação do Limite de Liquidez	NBR 6459 (ABNT, 2017)
	Ensaio de Compactação	NBR 7182 (ABNT, 2020)
	Determinação da Massa Específica	NBR 6458 (ABNT, 2017)
	Classificação	ASTM D2487
	Caracterização Química FRX	-
	Caracterização Mineralógica DRX	-
	Caracterização Mineralógica DRX	-
Metacaulim	Caracterização Química FRX	-
	Caracterização Mineralógica DRX	-
Rejeito + 5% de CAA (7, 28 e 60 dias de cura)	Resistência a Compressão Simples	NBR 12025 (ABNT, 2012)
Amostra com dosagem ótima aos 7 dias de cura	Ensaio Triaxiais CD	ASTM D7181 - 20
	Ensaio Triaxiais CU	ASTM D4767- 11(2020)
	Caracterização Mineralógica DRX	-
		-

### 3.5.1 Caracterização física

#### 3.5.1.1 Análise Granulométrica

A distribuição granulométrica do rejeito de minério de ferro foi realizada conforme a NBR 7181 (ABNT, 2018) através do método de peneiramento e sedimentação.

#### 3.5.1.2 Limites de Consistência

A determinação dos limites de consistência foi realizada segundo as indicações da NBR 6459 (ABNT, 2017) e NBR 7180 (ABNT, 2016).

### 3.5.1.3 Densidade relativa

O ensaio para determinação da densidade relativa ou massa específica real dos grãos do rejeito de minério de ferro foi realizado seguindo as especificações da norma NBR 6458 (ABNT, 2017).

### 3.5.1.4 Compactação

O ensaio de compactação foi realizado consoante os procedimentos da norma NBR 7182 (ABNT, 2020). Este ensaio requer a verificação da umidade ótima e o peso específico aparente seco máximo do material analisado para as energias normal, intermediária e modificada.

## 3.5.2 Caracterização química

### 3.5.2.1 Espectromia de Fluorescência de Raio-X (FRX)

A análise química dos elementos foi determinada por espectrometria de fluorescência de raio-X (FRX), que permite a identificação dos elementos presentes em uma amostra, além de aferir a proporção qualitativa dos seus elementos. O espectrômetro de Florescência de Raios-X (FRX) utilizado é da marca BRUKER®, modelo S2 RANGER. Inicialmente foi realizada a conferência do tamanho médio dos grãos através de peneiramento mecânico vibratório de 200 mesh.

Para a análise das amostras, foi criada uma pastilha com a amostra em pó do material misturada com o aditivo Wax Panalytical®, nas proporções de 9g de pó e 1g de aditivo. A pastilha foi confeccionada com auxílio da Prensa Manual Fluxana à 25 toneladas. Após esta etapa, a pastilha foi disposta em um porta amostra padronizado, utilizado para a análise o método Equa\_Oxides na programação do equipamento de Fluorescência de raios-X. Para obtenção da análise química sem quantitativa, o espectro gerado a partir da amostra foi avaliado pelo *software Spectra EDX* sem curva de calibração específica. Para a programação do equipamento foi utilizado o método Equa\_Oxides e para a obtenção da análise química sem quantitativa, o espectro gerado a partir da amostra foi avaliado pelo *software Spectra EDX* sem curva de calibração específica.

### 3.5.3 Caracterização mineralógica

#### 3.5.3.1 Difratomia de Raio-X (DRX)

A análise mineralógica dos elementos foi determinada por Difratomia de Raios-x. O equipamento utilizado é da marca BRUKER®, modelo D2 PHASER. O procedimento aplicado consiste no método do pó, desta forma, inicialmente o material passou por uma conferência do tamanho médio dos grãos, através do peneiramento mecânico vibratório em peneira de 400 mesh, para que os grãos ficassem no tamanho adequado para a realização do ensaio.

Os resultados obtidos na análise de difratometria de raios-X foram tratados no *software Diffrac Eva* versão 5.0. Utilizou-se a base de dados *Crystallography Open Database Inorganic* (CHATEIGNER *et al.*, 2019) para efetuar o cruzamento de picos e identificação de minerais.

#### 3.5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Esse ensaio foi utilizado para avaliar a microestrutura dos produtos de reação do geopolímero utilizado neste estudo, com o intuito de avaliar o progresso dessas reações. A técnica MEV permite observar e caracterizar a superfície (análise morfológica) em escala manométrica de um material sólido, pois produz imagens de alta ampliação e resolução através da varredura da superfície do material com feixe de elétrons irradiados (LOTERO, 2020).

Geralmente esta técnica é complementada pela utilização da análise EDS. Conforme Lotero (2020), o ensaio baseia-se em um detector de raios-x característico, o qual emite linhas típicas correspondentes a cada elemento da tabela periódica. Desta forma, com a identificação de cada pico formado e sua intensidade é possível determinar os elementos presentes no material, por análise específica ou com um mapeamento composicional total da amostra (LOTERO, 2020).

### 3.5.4 Determinação das propriedades mecânicas

#### 3.5.4.1 Resistência à Compressão Simples

Nesse ensaio mede-se a resistência aos esforços de compressão, suportados pela superfície do corpo de prova quando submetido a uma força axial direcionada para o interior do elemento. Os corpos de prova para os testes de resistência à compressão apresentam diâmetro de 50 mm por 100 mm de altura. Tanto para moldagem quanto para o rompimento fez-se uso uma prensa hidráulica da marca ®ENIC com capacidade de 30 toneladas. As etapas do ensaio podem ser observadas nas Figuras 3.5; 3.6 e 3.7, descritas a seguir.

O processo de moldagem foi semelhante para todos os CP's e iniciou pela pesagem dos materiais secos (Figura 3.5c), rejeito (Figura 3.5a), silicato de sódio, hidróxido de sódio e metacaulim (Figura 3.5b), misturados até a formação de um pó homogêneo (Figura 3.5d e 3.5e). Por fim, como indica o método “*One-Part*”, foi-se despejando a quantidade correta de água destilada para garantir a umidade desejada e então, a mistura prosseguiu até a formação de uma mistura de consistência uniforme (Figura 3.5f). Como na ativação alcalina do metacaulim com soluções de silicato e hidróxido de sódio produz um gel heterogêneo de silicato rico em alumínio que se forma em menos de 15 minutos após a mistura, conforme estudos de Favier *et al.* (2013), a moldagem foi realizada de forma rápida.

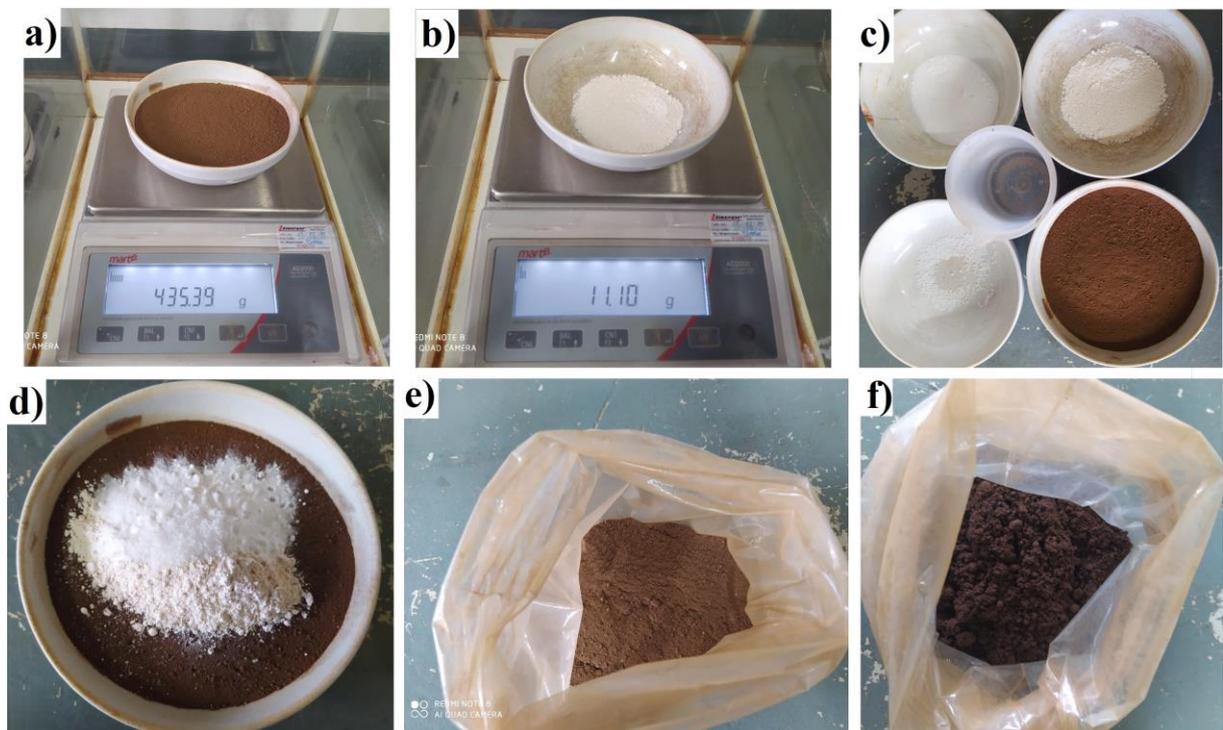


Figura 3.5: Etapas do ensaio de compressão simples: pesagem dos materiais secos (a) rejeito; (b) metacaulim; (c) separação de cada material; (d) junção dos materiais secos; (e) formação de um pó homogêneo e (f) mistura e adição da água

Posteriormente, três pequenas porções da mistura foram separadas para verificar o teor de umidade de moldagem (Figura 3.6a) e levadas para a estufa (Figura 3.6c) e três amostras foram separadas para serem compactadas (Figura 3.6b). Logo após, a amostra foi compactada estaticamente em três camadas (Figura 3.6d) e a parte superior de cada camada foi ligeiramente escarificada dentro de um molde cilíndrico maciço, até sua densidade seca de referência conforme o método de sub compactação (LADD, 1978).

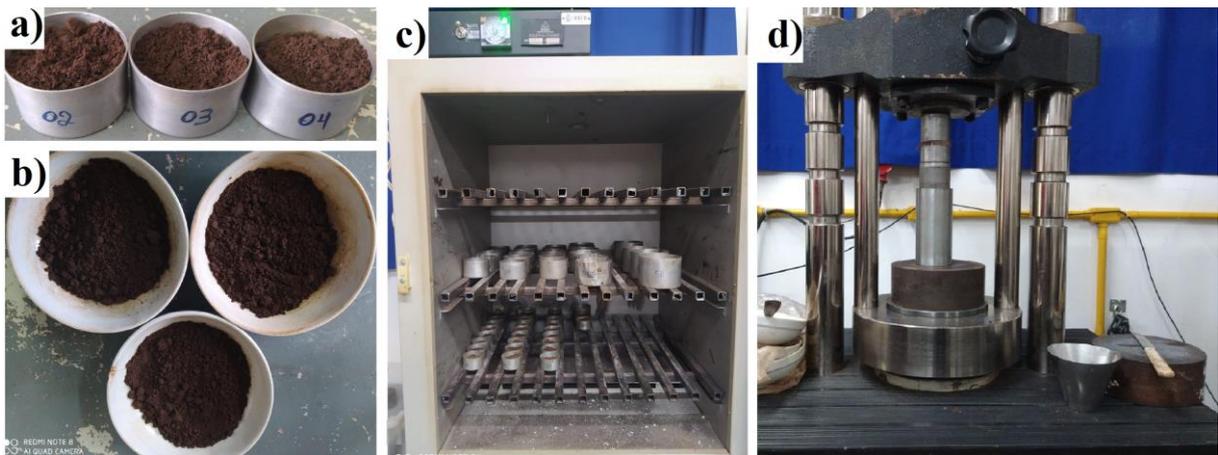


Figura 3.6: Etapas do ensaio de compressão simples: (a) separação das três amostras para verificação da umidade; (b) separação das três amostras; (c) secagem das amostras em estufa para verificação do teor de umidade e (d) compactação

Em seguida, o corpo de prova foi retirado do molde via extrusão (Figura 3.7a e 3.7b), medido (Figura 3.7c) e pesado com precisão de cerca de 0,1 mm e 0,01 g, correspondentemente. Como os materiais alcalinos são muito sensíveis ao processo de cura, principalmente pela perda de água que acarreta o risco de retração do material, conforme Granizo *et al.* (1997), os CP's foram envoltos em filme plástico (Figura 3.7d), para eliminar qualquer possibilidade de troca de água com o ambiente. Logo após, foram devidamente identificados (Figura 3.7d) e curados em local fechado com umidade controlada (Figura 3.7e), ou seja, temperatura de  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  e a umidade relativa do ar em torno de 95% (ASTM C511, 2013). De modo a reduzir possíveis efeitos de sucção, as amostras foram imersas em um tanque de água (Figura 3.7f) com temperatura de  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , 24 horas antes de o período de cura ser encerrado (CONSOLI *et al.* 2007, 2011). Cada amostra foi considerada adequada para teste quando os seguintes requisitos foram satisfeitos:  $\gamma_d$  dentro de  $\pm 1\%$  do valor referência;  $w$  dentro de  $\pm 0,5\%$  do valor referência e altura e diâmetro dentro de  $\pm 1\%$  do valor de referência.

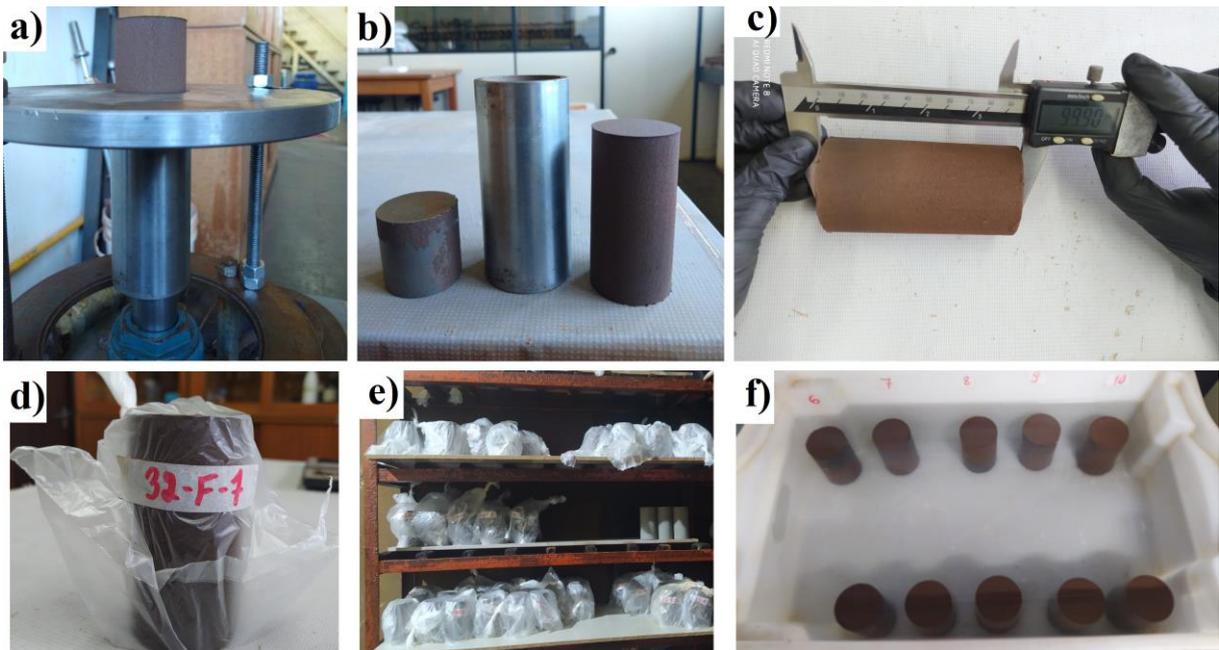


Figura 3.7: Etapas do ensaio de compressão simples: (a) extração; (b) extração completa; (b) aferição das medidas; (d) colocação do corpo de prova em filme plástico e identificação; (e) cura; e (f) imersão das amostras em tanque de água

#### 3.5.4.2 Ensaios Triaxiais

Uma série de ensaios de compressão triaxial consolidados isotopicamente drenados (CID) e consolidados isotopicamente não drenados (CIU) foram realizados nas amostras ótimas dos rejeitos de minério de ferro filtrado e cimentado artificialmente aos 7 dias de cura, de modo a avaliar o comportamento tensão-deformação dos materiais. Os testes triaxiais foram realizados com tensões confinantes efetivas de 50, 100 e 200 kPa para ensaios CID e somente de 50 kPa para ensaios CIU em função da capacidade do equipamento utilizado. A execução dos testes triaxiais obedeceu aos procedimentos gerais descritos pela BS 1377 (1990).

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Geotecnia (LABGEO), da Universidade de Passo fundo, que consiste em uma prensa triaxial, Figura 3.8, do tipo Bishop-Wesley (BISHOP & WESLEY, 1975). Para o estudo foram realizados ensaios seguindo os procedimentos gerais descritos por Bishop & Henkel (1962). Neste ensaio, é ensaiado na câmara triaxial um corpo de prova cilíndrico, com 50 mm de diâmetro por 100 mm de altura, conforme norma internacional 7181 (ASTM, 2020) envolto em uma membrana de látex. O intuito é a aplicação de pressão da água (pressão confinante  $\sigma'_c$ ) ao corpo de prova. Para a correção da área do corpo de prova, utilizou-se as considerações de La Rochelle *et al.* (1998).



Figura 3.8: Equipamento triaxial utilizado

Para aplicação da pressão confinante e a contrapressão o equipamento possui duas interface ar/água para aplicação de pressão confinante (Figura 3.9a) e contrapressão (Figura 3.9b), sendo as pressões medidas por três transdutores de pressão: confinante (Figura 3.33c), contrapressão da base (Figura 3.9d) e contrapressão do topo (Figura 3.10a), sendo seu controle efetuado de forma manual. Possui um medidor externo do tipo *Imperial College* para obtenção da variação volumétrica (Figura 3.10b).

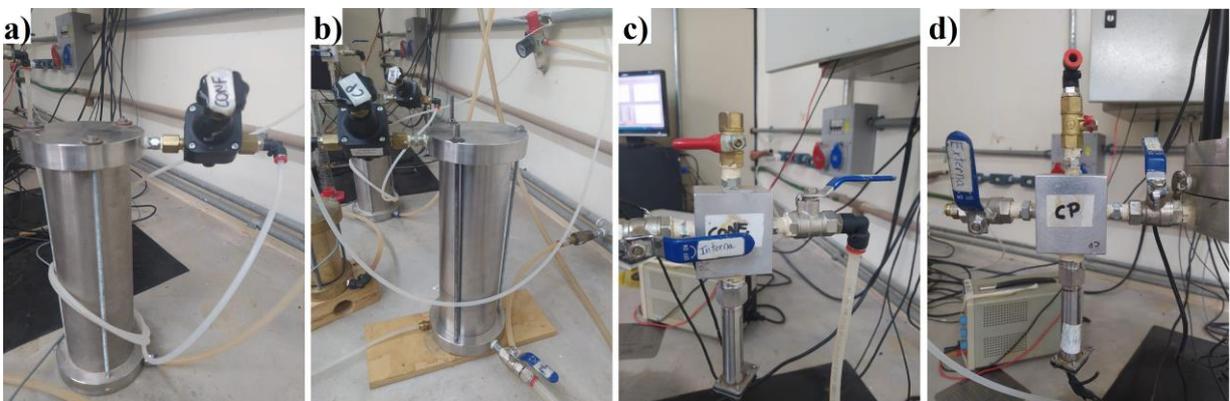


Figura 3.9: Componentes do equipamento triaxial: (a) interface ar/água para aplicação de pressão confinante; (b) e contrapressão; (c) transdutores de pressão confinante e (d) contrapressão da base

Dois transdutores de pressão, aderidos à membrana são responsáveis pelas medições dos deslocamentos internos. Já as medidas externas de deslocamentos são obtidas através da conversão de passos do motor (Figura 3.10c). A medida da carga foi realizada por uma célula de carga (Figura 3.10d) e o carregamento foi aplicado pelo motor de passo localizado internamente no suporte do equipamento.

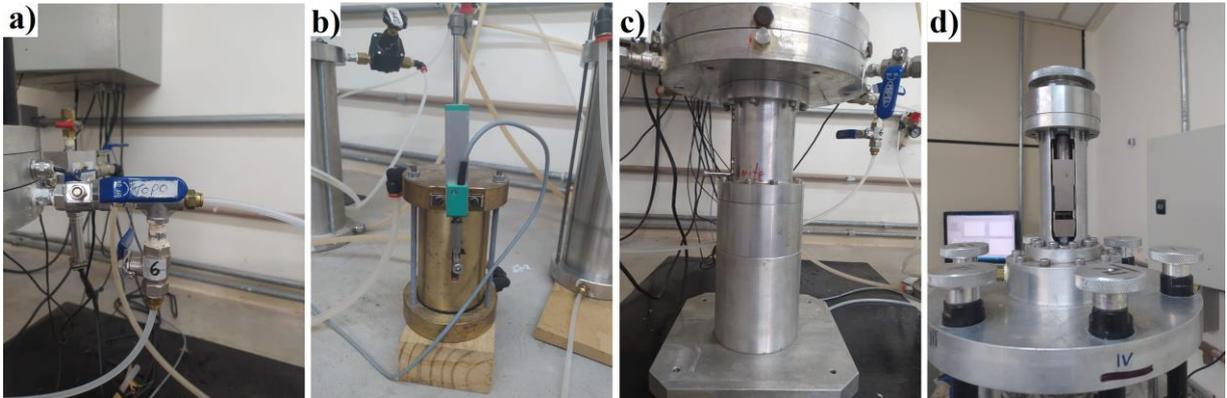


Figura 3.10: Componentes do equipamento triaxial: (a) contrapressão do topo; (b) medidor externo de variação volumétrica; (c) motor de passos e (d) célula de carga

Primeiramente, após aferição das medidas e peso do corpo de prova, realizou-se a montagem do ensaio. Desta forma, realizou-se a marcação na membrana para colocação dos sensores internos (Figura 3.11a). Em seguida realizou-se limpeza de toda a câmara, principalmente da base do equipamento (Figura 3.11b). Posicionou-se a membrana e os anéis de vedação (*o-rings*) no molde de PVC (Figura 3.11c), e posteriormente, colocou-se a membrana no corpo de prova. Logo após, colocou-se a pedra porosa saturada e o papel filtro (Figura 3.11d) e sobre ele o corpo de prova.

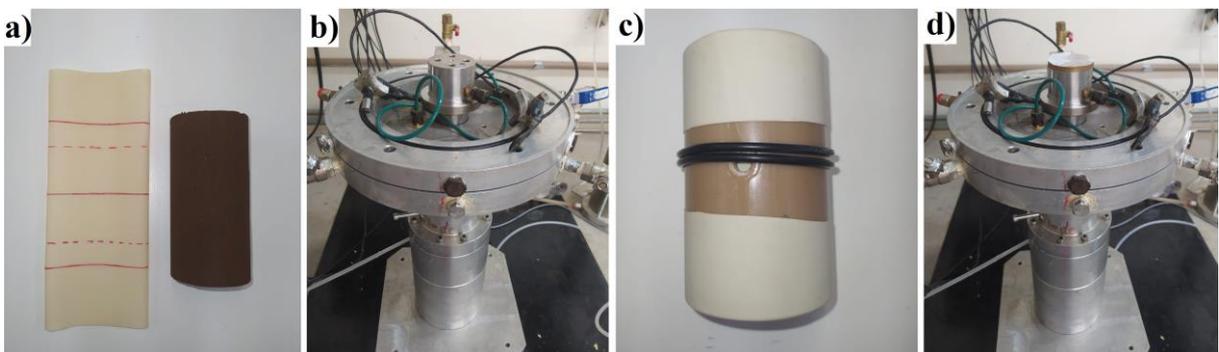


Figura 3.11: Etapas do ensaio triaxial: (a) marcação da membrana; (b) limpeza da câmara; (c) colocação da membrana e os anéis de vedação (*o-rings*) no molde de PVC e (d) posicionamento da pedra porosa saturada e o papel filtro

Em cima do corpo de prova colocou-se o papel filtro, a pedra porosa e o cabeçote de topo, respectivamente (Figura 3.12a). Após a colocação do corpo de prova colou-se na parte demarcada da membrana os transdutores de deslocamento (Figura 3.12b). Finalmente, colocou-se a câmara, atentando-se para que o pistão da célula de carga estivesse na posição correta, (Figura 3.12c), e assim a câmara foi fechada. Por fim a câmara foi enchida com água filtrada (Figura 3.12d).

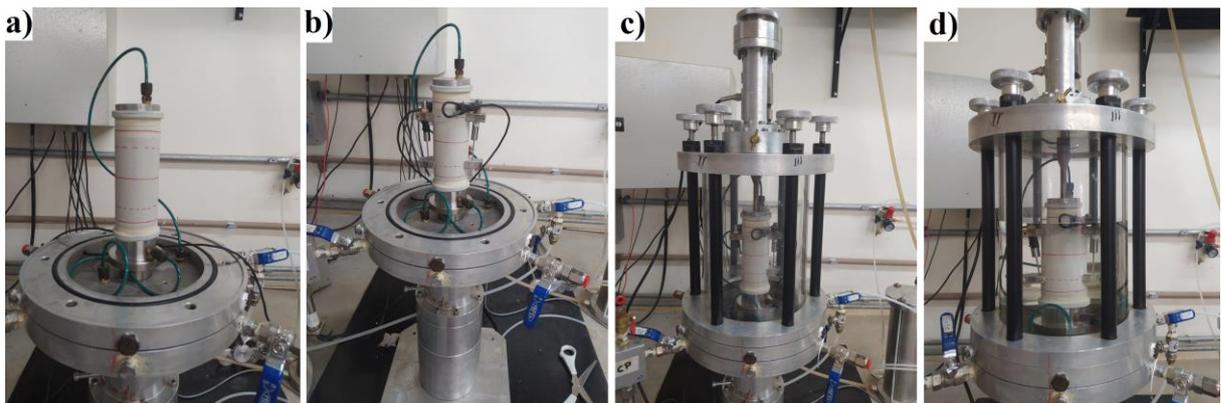


Figura 3.12: Etapas do ensaio triaxial: (a) posicionamento do corpo de prova; (b) colocação dos transdutores de deslocamento; (c) posicionamento da câmara e (d) enchimento da câmara com água filtrada

Posterior a fase de montagem do ensaio, iniciou-se a fase de saturação da amostra através de duas técnicas distintas, contrapressão e percolação. O processo de saturação permite dissolução das bolhas de ar presentes na amostra e nas linhas de drenagem (HEAD, 1998). Desta forma, primeiramente, percolou-se a água no sentido do topo para a base, mantendo uma tensão efetiva de 15 kPa, para evitar que houvesse fluxo d'água entre a membrana e o corpo de prova. O processo foi findado quando o volume de água percolado foi equivalente a duas vezes o volume de vazios do corpo de prova, conforme BS 1377 (1990), nesse caso 125 ml. Na segunda etapa, aplicaram-se incrementos de pressão confinante e contrapressão de mesma magnitude, de modo a manter uma tensão efetiva de 20kPa. Este processo foi interrompido somente ao atingir a máxima saturação do corpo de prova. Para verificar se o grau de saturação estava satisfatório, calculou-se o parâmetro B (SKEMPTON, 1954), o qual consiste na determinação do grau de saturação do corpo de prova através da medição da tensão pelos transdutores de pressão, que fornecem a tensão aplicada internamente ao corpo de prova. O valor máximo obtido do parâmetro B foi cerca de 0,70, para todas as amostras com geopolímero. Este valor corresponde com os estudos de Prietto (1996), o qual demonstrou que o parâmetro diminui linearmente com o aumento da cimentação, chegando a valores entre

0,70 e 0,85 na saturação completa em solos com cimentação entre 3 e 5%. Desta forma, como o teor de agente cimentante foi de 5%, conclui-se que os corpos de prova estavam em sua condição saturada, ou quase saturada. Para os corpos de prova sem cimentação, parâmetros B maiores que 90% foram obtidos.

Após a fase de saturação da amostra, deu-se início a fase de consolidação isotrópica. Nela, aplicaram-se incrementos na pressão confinante, até atingir a tensão efetiva desejada (50 kPa, 100 kPa ou 200 kPa). Nessa etapa, as drenagens da base e do topo do corpo de prova permanecem abertas, permitindo assim a medição da variação volumétrica através do medidor externo do tipo *Imperial College*.

Ao fim desta etapa, deu-se início ao cisalhamento do corpo de prova, com velocidade de 2 mm/h. durante esta etapa, as válvulas da câmara triaxial permaneceram abertas de modo a permitir a medição da variação volumétrica quando ensaiado de forma drenada. Já para o ensaio não drenado, as válvulas eram fechadas, possibilitando assim a leitura da poropressão gerada. O cisalhamento foi realizado até atingir a deformação de 20%, mesmo para os CP's não cimentados e independente das condições de estabilização da tensão desviadora. Por fim, o corpo de prova foi retirado da câmara triaxial e suas medidas foram aferidas.

### 3.6 MATERIAIS

Os materiais utilizados nesta pesquisa se categorizam em: (i) agente a ser estabilizado (rejeito de minério de ferro); (ii) precursor (metacaulim) e (iii) ativadores alcalinos (hidróxido de sódio e silicato de sódio), além de materiais secundários como acetona e água.

#### 3.6.1 Rejeito de Minério de Ferro (RMF)

O resíduo de minério de ferro (RMF) utilizado é um material gerado na cadeia produtiva de obtenção do minério de ferro, oriunda do estado de Minas Gerais, Brasil. O local de extração, lavra e tratamento do resíduo está localizado no Quadrilátero Ferrífero.

Ao ser recebido, o material passou pelo processo de secagem a uma temperatura de  $100 \pm 5^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Posteriormente, o material foi submetido a um processo de peneiramento através da peneira #200 (75  $\mu\text{m}$ ) com o intuito de homogeneizar e diminuir o tamanho

máximo do material. A partir desse material passante, Figura 3.13, amostras de rejeito foram submetidas a caracterização física.



Figura 3.13: Rejeito de Minério de Ferro (RMF)

A curva de distribuição granulométrica do rejeito de minério de ferro é apresentada na Figura 3.14.

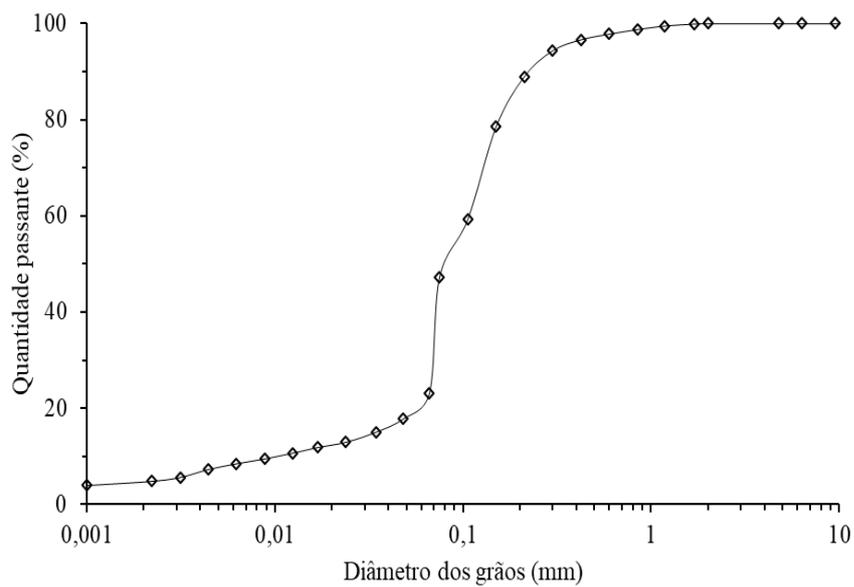


Figura 3.14: Curva granulométrica do rejeito de minério de ferro

Na Tabela 3.4 a seguir, é apresentada uma síntese das propriedades físicas do rejeito de minério de ferro analisado com a respectiva norma empregada.

Tabela 3.4: Propriedades físicas de minério de ferro

Propriedades físicas	Rejeito de minério de ferro (RMF)
Densidade relativa (g/cm <sup>3</sup> )	2.916
Coefficiente de uniformidade	10.7
Coefficiente de curvatura	3.9
Diâmetro médio das partículas (D50) - (mm)	0.085
Limite de liquidez (%)	-
Limite de plasticidade (%)	-
Índice de plasticidade (%)	Não plástico
Areia media (0.425 mm < <i>d</i> < 0.200 mm) (%)	4.0
Areia fina (0.075 mm < <i>d</i> < 0.425 mm) (%)	49.0
Silte (0.002 mm < <i>d</i> < 0.075 mm) (%)	42.0
Argila ( <i>d</i> < 0.002 mm) (%)	5.0
Classificação USCS (ASTM 2017)	SM
Peso específico aparente seco na energia normal de compactação (kN/m <sup>3</sup> )	19.2
Teor de umidade ideal na energia padrão de compactação (%)	11.2

Com base nos dados apresentados é notável a predominância no material de areia fina (49%) e silte (42%). Ademais, de modo a obter um comportamento quanto a compactação do material, foram realizados testes com a energia normal e modificada, sem o reaproveitamento do material. Neste estudo optou-se por não realizar a compactação através da energia do ensaio do proctor intermediário, visto que a energia desse ensaio proporciona níveis de densificação intermédios entre os valores extremos de interesse obtidos dos ensaios na energia normal e modificada, além do intuito da economia de material. Na Tabela 3.5 é possível observar uma síntese dos valores de peso específico aparente seco máximo e umidade ótima conforme a energia aplicada.

Tabela 3.5: Ensaio de compactação do rejeito de minério de ferro

Energia do ensaio	Peso específico aparente seco máximo (kN/m <sup>3</sup> )	Umidade ótima (%)
Normal	19,2	11,2
Modificada	20,6	9,2

Para a energia normal obteve-se 19,2 kN/m<sup>3</sup> para o peso específico aparente seco com umidade ótima de 11,2% e um valor para a energia modificada de 20,6 kN/m<sup>3</sup> para o peso

específico aparente seco com umidade ótima de 9,2%. A Figura 3.15 apresenta as curvas de compactação conforme as energias aplicadas.

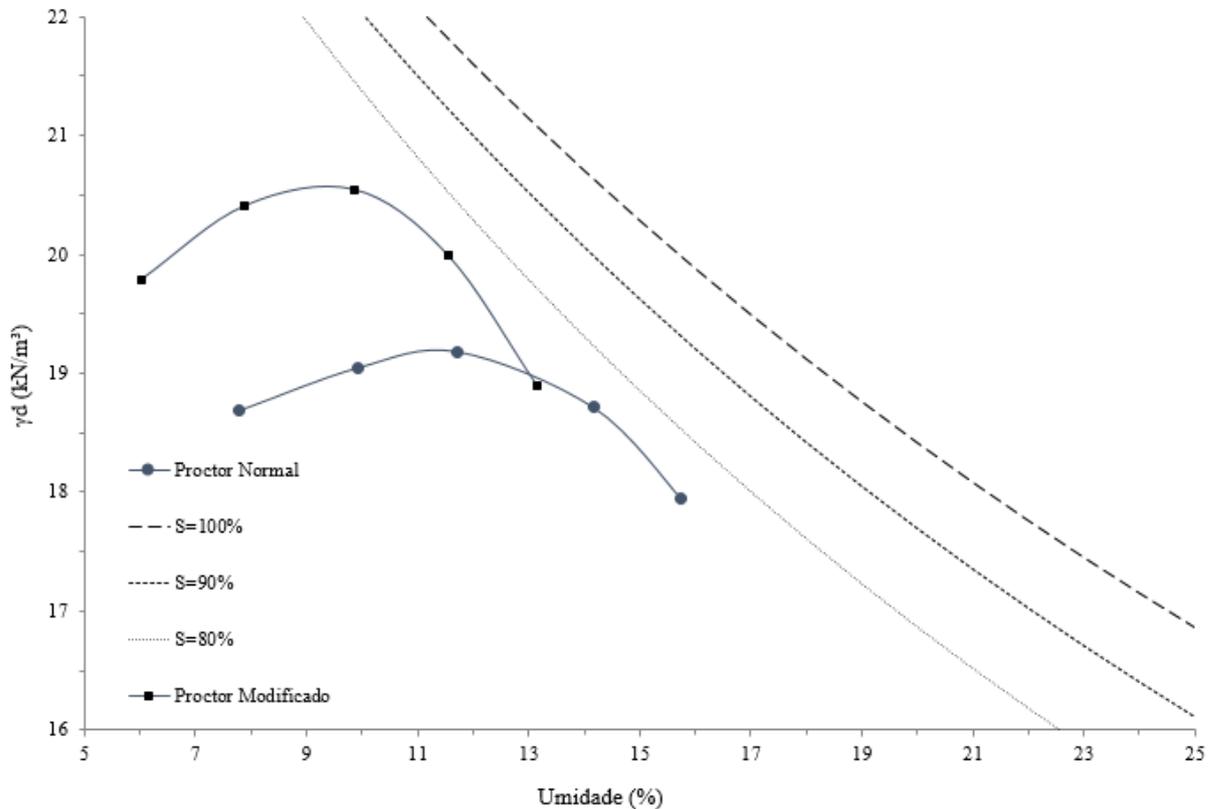


Figura 3.15: Curvas de compactação do rejeito de minério de ferro

A composição química do rejeito de minério de ferro, determinada através do ensaio de FRX, é apresentada na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Composição química do rejeito de minério de ferro por FRX (% em peso)

Fórmula	Concentração (%)	Fórmula	Concentração (%)
SiO <sub>2</sub>	69,74	TiO <sub>2</sub>	0,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,04	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,77	Cl	0,04
MnO	0,40	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02
MgO	0,30	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,25	BaO	0,01
K <sub>2</sub> O	0,15	TeO <sub>2</sub>	0,01
SO <sub>3</sub>	0,08	SnO <sub>2</sub>	0,01

O resultado da análise química demonstrou que o rejeito de minério de ferro é composto principalmente por sílica (69,74%), óxido de ferro ou hematita (24,04%) e óxido de alumínio ou alumina (4,77%) e uma parcela residual de outros elementos (1,45%). A composição mineralógica do rejeito de minério de ferro, determinada através de difratometria de raios-X (DRX), é apresentada na Figura 3.16.

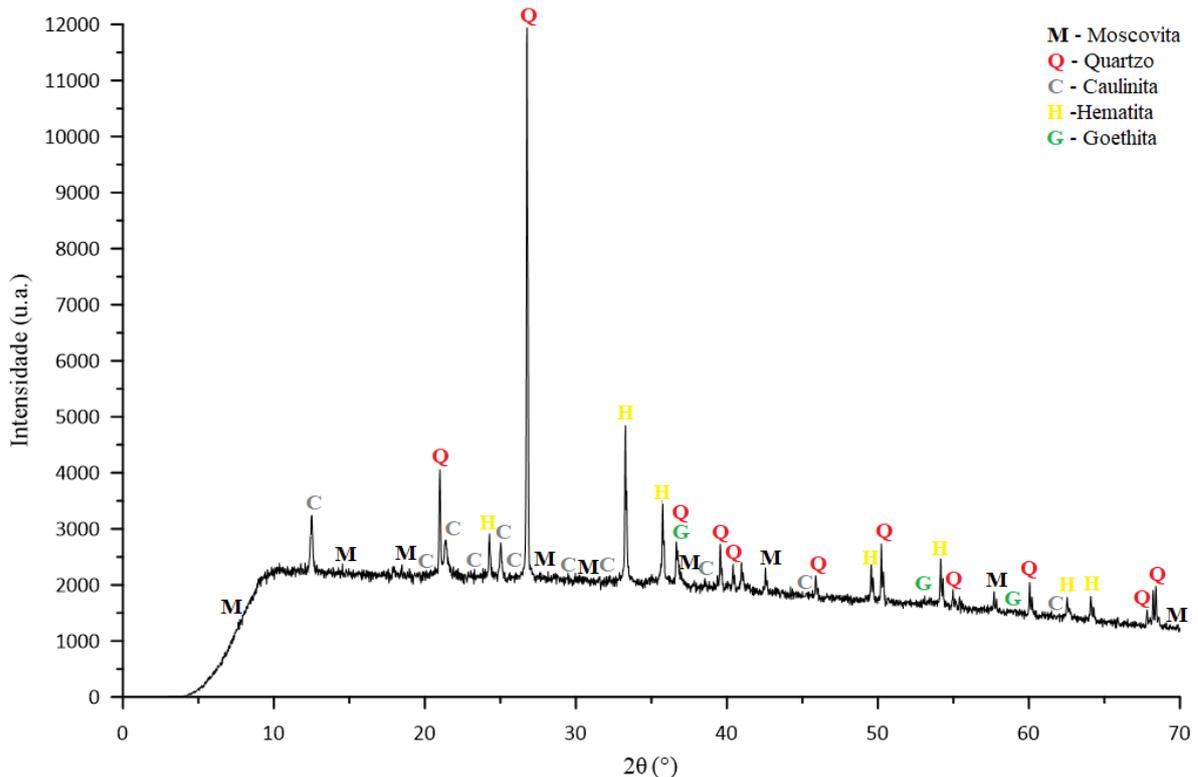


Figura 3.16: Composição mineralógica do rejeito de minério de ferro por DRX (CT-Pedras/UPF)

O difratograma da Figura 3.16 evidencia a natureza semicristalina do rejeito, apontando para a possibilidade do uso desse material como uma pozolana. A partir da análise do difratograma da amostra é possível identificar a existência de minerais como quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), goethita ( $\text{FeHO}_2$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), caulinita ( $\text{Al}_2\text{H}_4\text{O}_9\text{Si}_2$ ) e moscovita ( $\text{Al}_3\text{H}_2\text{KO}_{12}\text{Si}_3$ ). A presença das fases de quartzo, hematita e caulinita, já era esperado por se tratar de amostras de rejeitos da mineração do ferro. O resultado apresentado na Tabela 3.6, que demonstrou a presença, principalmente, de sílica, óxido de ferro (hematita) e óxido de alumínio (alumina) é confirmada pelo DRX, visto que foi encontrado picos de hematita, óxido de alumínio derivado da caulinita e sílica, presente no quartzo e na caulinita.

### 3.6.2 Metacaulim (MC)

Como fonte de alumina e sílica para produção do cimento alcalino optou-se pela utilização do Metacaulim. O material foi escolhido para atuar como precursor por apresentar elevada atividade pozolânica, conforme Li *et al.* (2010), e por ser uma das fontes mais puras de alumino silicatos (DUXSON *et al.*, 2005a). Como os materiais disponíveis para comercialização não apresentaram reatividade satisfatória quando analisados por ensaios DRX, Figura 3.17, optou se pela compra do caulim e posterior calcinação deste material. Apesar de necessário, a calcinação apresenta uma etapa adicional para a fabricação do geopolímero proposto neste estudo, além de aumentar a emissão de carbono quando produzido em grande escala (LUUKKONEM *et al.*, 2018).

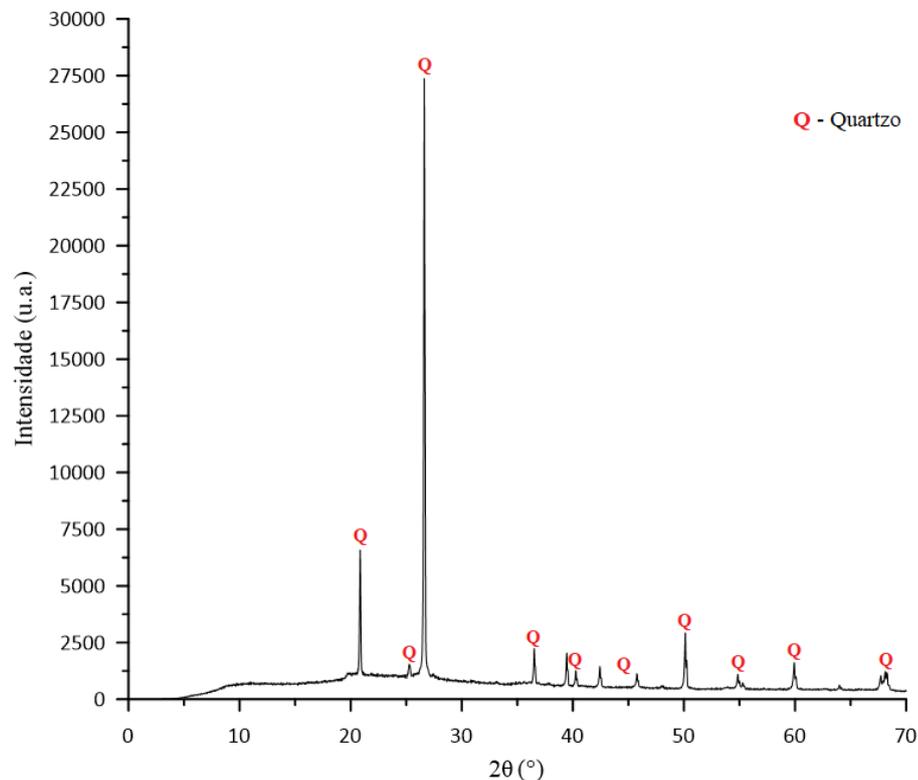


Figura 3.17: Composição mineralógica do metacaulim comercial (CT-Pedras/UPF)

O fornecedor do caulim é a @TOPSUL representante da empresa @BM BRASILMINAS. Ao ser recebido o material foi diretamente calcinado, pois, apresentava granulometria ideal para a produção do material pozolânico. Autores como Koloušek *et al.* (2007) e Peng *et al.* (2015) recomendam a calcinação de alumino silicatos como o caulim entre 550-1100°C, quando se trata de geopolímeros ativados em uma parte. Sendo assim, a calcinação foi realizada em

forno tipo mufla da @FORNOS LAVOISIER, modelo 402C, com capacidade de 1200°C, a 800°C durante 4 horas e resfriado dentro do forno por 20 horas, conforme recomendação de Barata & Dal Molin (2002) e Shafiq *et al.* (2015). O principal fenômeno que ocorre durante a calcinação do caulim baseia-se na transformação do Al octaédrico em Al tetraédrico, a amorfização da estrutura e retenção de um tipo de camada 1:1 (SPERINCK *et al.*, 2011). Imagens do metacaulim e do forno mufla são apresentadas na Figura 3.18.

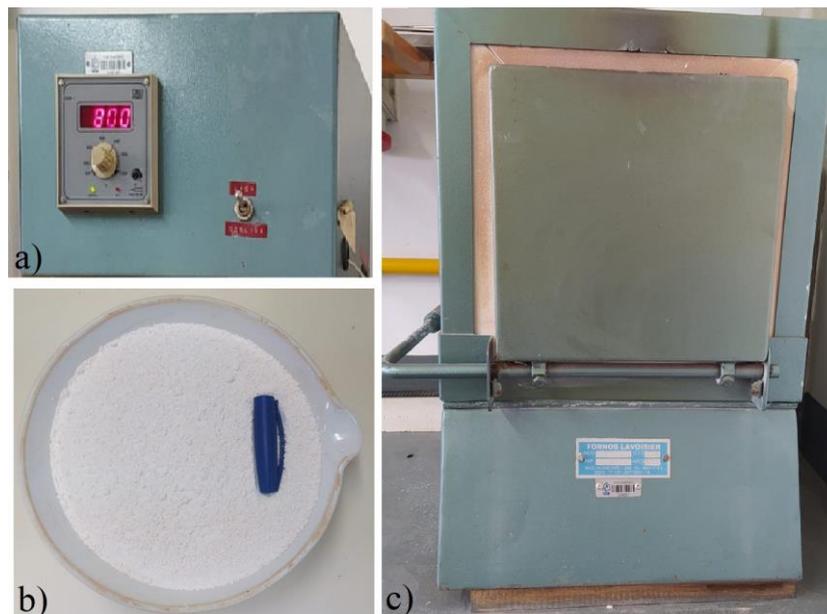


Figura 3.18: Forno mufla: a) Controlador de temperatura; b) metacaulim e c) forno

A composição química do metacaulim, determinada por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), é apresentada na Tabela 3.7. A densidade relativa apresentada pelo material, via ensaio, é de 2,60 g/cm<sup>3</sup>. O resultado da análise química demonstrou que o metacaulim é composto principalmente por sílica (52,59%) e óxido de alumínio ou alumina (43,97%) e uma parcela residual de outros elementos (3,44%). A composição mineralógica do metacaulim, determinada por difratometria de raios-X (DRX), é apresentada na Figura 3.19.

A partir da análise do difratograma da amostra, Figura 3.19, é possível identificar a existência de minerais como quartzo (SiO<sub>2</sub>), goethita (FeHO<sub>2</sub>), hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), caulinita (Al<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>9</sub>Si<sub>2</sub>), moscovita (Al<sub>3</sub>H<sub>2</sub>KO<sub>12</sub>Si<sub>3</sub>), gipsita (CaSO<sub>4</sub>), anatase ou dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), mullite (Al<sub>6</sub>O<sub>13</sub>Si<sub>2</sub>) e sanidina (K, Na) (Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>8</sub>. A ocorrência do quartzo pode estar associada à presença de impurezas no caulim e a caulinita como uma incompleta calcinação do caulim (ALVARENGA, 2018; PHAIR & VAN DEVENTER, 2002). Ademais, autores como Boschi *et al.* (2016) afirmam que a presença de algumas fases cristalinas como a de muscovita e

quartzo no metacaulim podem afetar a reatividade na geopolimerização. O resultado apresentado na Tabela 3.7 que demonstrou a presença, principalmente de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) é confirmada pelo DRX, visto que foi encontrado picos desse material.

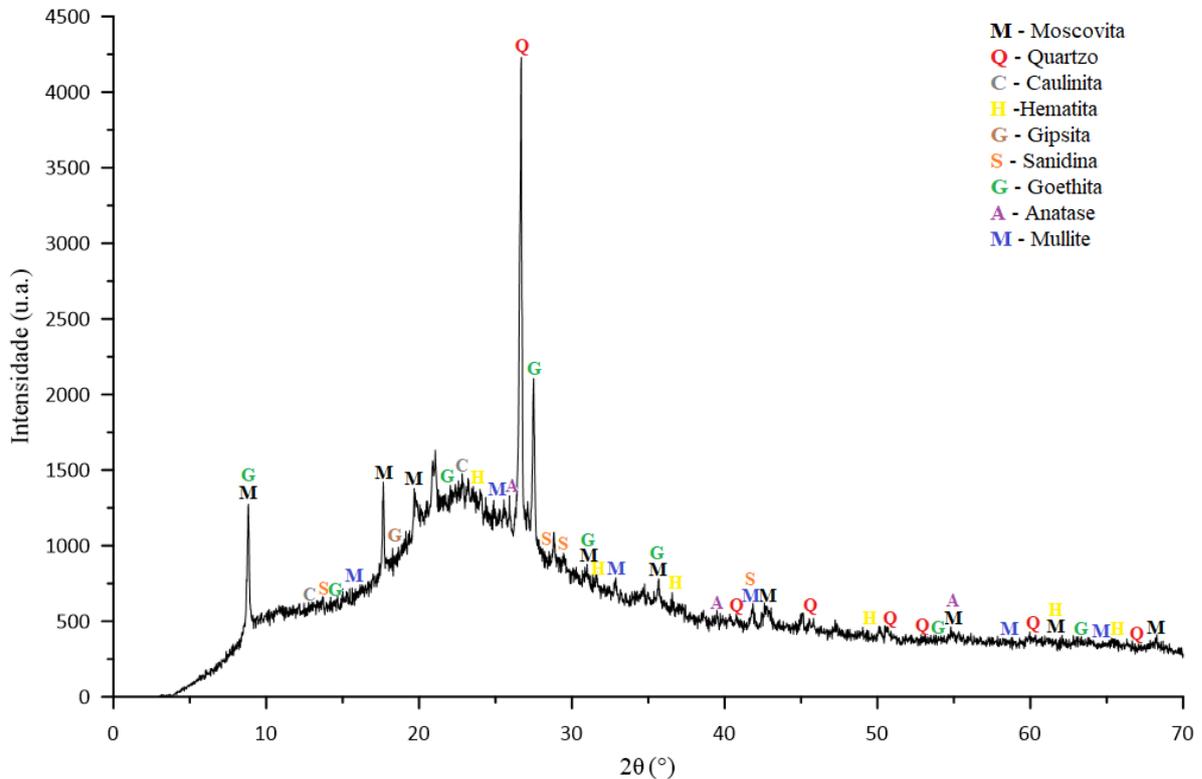


Figura 3.19: Composição mineralógica do metacaulim por DRX (CT-Pedras/UPF)

Tabela 3.7: Composição química do metacaulim por FRX(% em peso)

Fórmula	Concentração (%)	Fórmula	Concentração (%)
$\text{SiO}_2$	52,59	$\text{CeO}_2$	0,02
$\text{Al}_2\text{O}_3$	43,97	Cl	0,02
$\text{K}_2\text{O}$	1,26	MnO	0,02
MgO	0,80	PbO	0,01
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,52	$\text{V}_2\text{O}_5$	0,01
BaO	0,38	$\text{Rb}_2\text{O}$	0,01
$\text{SO}_3$	0,17	SrO	0,01
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,07	CuO	0,01
$\text{TiO}_2$	0,03	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	0,01
$\text{ZrO}_2$	0,03		

### 3.6.3 Silicato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )

O silicato de sódio foi escolhido como um dos ativadores por apresentar, segundo Favier *et al.* (2013) resistências superiores ao cimento Portland quando utilizado em conjunto com o metacaulim. A imagem do produto é apresentada na Figura 3.20.



Figura 3.20: Silicato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )

O fabricante do silicato de sódio é a Dinâmica Química Contemporânea Ltda. O material apresenta aspecto de pó branco, e as informações adicionais sobre esse produto são apresentadas na Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Análise do Silicato de Sódio

Propriedades	Valores
$\text{Na}_2\text{O}$	18,50%
$\text{SiO}_2$	63,40%
Peso molecular	122,06 g/mol,
Ph	12,5 a 10g/l a 20°C
Densidade relativa	2,61 g/cm <sup>3</sup>
Ponto de fusão	1090°C

Fonte: Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

De acordo com as informações do fabricante o material possui 18,50% de óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) e 63,40% de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) o que representa uma relação molar entre  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 3,54. Como Davidovits (1982, 1985), sugere a utilização de 1,85 para a relação molar entre  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  no ativador, optou-se por seguir este critério, desta forma para obter a relação de 1,85 será adicionado hidróxido de sódio como fonte de  $\text{Na}_2\text{O}$ , para balancear a

relação, conforme recomenda Pinto (2004). Portanto, desta forma será utilizado um ativador composto, que por serem ligeiramente menos viscosos, possibilitam uma melhoria nas condições operativas com o material (PINTO, 2004).

### 3.6.4 Hidróxido de Sódio (NaOH)

Como visto no item anterior, o ativador utilizado para complementar o silicato de sódio e atender aos preceitos de Davidovits (1982, 1985) é o hidróxido de sódio. Ademais, foi escolhido por apresentar baixo custo, viscosidade relativamente baixa e abundante disponibilidade (PROVIS *et al.*, 2005; TORRES-CARRASCO & PUERTAS, 2015). O produto utilizado nesta pesquisa é oriundo da empresa @Neon Comercial Reagentes Analíticos LTDA. Uma imagem do produto é apresentada na Figura 3.21.



Figura 3.21: Hidróxido de Sódio (NaOH)

Optou-se por ela em virtude da pureza analítica de 98,6% apresentada pelo material. Ademais, apresenta aparência de micro pérolas brancas, com massa molecular de 40g/mol e ponto de fusão/ponto de congelamento de 318°C, além de ser altamente tóxico e corrosivo. Na Tabela 3.9 a seguir, são apresentadas informações sobre o hidróxido de sódio conforme o fabricante.

Tabela 3.9: Laudo do Hidróxido de Sódio

Determinação	Especificação	Resultado
Teor	$\geq 97 \%$	$\geq 98,60 \%$
Ferro (Fe)	$\leq 10 \text{ ppm}$	5 ppm
Aparência	Micro pérola branca	Micro pérola branca
Cloreto (Cl)	$\leq 0,005\%$	0,01%
Potássio (k)	$\leq 0,03\%$	0,03%

Determinação	Especificação	Resultado
Sulfato (SO <sub>4</sub> )	< = 30 ppm	30 ppm
Cálcio (Ca)	< = 0,01 %	0,01%
Níquel (Ni)	< = 20 ppm	20 ppm
Mercúrio (Hg)	< = 0,1 ppm	0,1 ppm
Magnésio (Mg)	< = 50 ppm	50 ppm
Metais pesados (com Ag)	< = 10 ppm	10 ppm
Carbonato (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	< = 1 %	0,70%

### 3.6.5 Cimento Portland CP-V

Com o intuito de realizar comparações, em relação à resistência e mineralogia, entre o geopolímero e os cimentos convencionais utilizou-se o Cimento Portland CP-V. O produto utilizado nesta pesquisa é oriundo da empresa ®Votorantim Cimentos Brasil S.A. Uma imagem do produto é apresentada na Figura 3.22.



Figura 3.22: Cimento Portland CP-V

Optou-se por ele em virtude da alta resistência inicial e resistência máxima que oferece, indicado para fins industriais e meios agressivos Na Tabela 3.10 a seguir, são apresentadas informações sobre o Cimento Portland CP-V.

Tabela 3.10: Laudo do Cimento Portland CP-V

Componentes (% em massa)			
Clínquer + Gesso	Escória de Alto-Forno	Pozolana	Material Carbonático
90 - 100	-	-	0 - 10

Fonte: Votorantim Cimentos Brasil S.A.

### 3.6.6 Acetona $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$

A acetona com pureza analítica de 99% foi utilizada para paralisar as reações nas amostras sem cura térmica utilizadas nos ensaios mineralógicos. O fabricante da acetona é a ®NEON. O material apresenta aspecto de pó branco, e as informações adicionais sobre esse produto são apresentadas na tabela da Tabela 3.11

Tabela 3.11: Análise da Acetona

Determinações	Especificações	Resultados
Teor	$\geq 99,5\%$	99,61%
Aparência	Líquido límpido incolor	Líquido límpido incolor
Solubilidade em água	Solúvel	Solúvel
Cor (APHA)	$\leq 10$	0
Água (K.F)	$\leq 0,50\%$	0,40%
Resíduo após evaporação	$\leq 0,001\%$	0,001%
Substâncias que reduzem o $\text{KMnO}_4$	Passa teste	Passa teste
Densidade ( $20^\circ\text{C}$ )	entre 0,7900g/mL e 0,7930g/mL	0,7926g/mL

Fonte: NEON

### 3.6.7 Água ( $\text{H}_2\text{O}$ )

Água destilada foi utilizada na preparação das amostras e na realização dos ensaios.

## 4 RESULTADOS E ANÁLISES

No presente capítulo serão abordados todos os resultados obtidos durante o desenvolvimento desta pesquisa com a sua análise. Foram analisados os resultados obtidos nos ensaios de compressão simples e a otimização dos resultados via modelo estatístico de superfície de resposta, a composição micro estrutural da matriz cimentante das amostras ótimas e os ensaios triaxiais realizados.

### 4.1 REGIÃO EXPERIMENTAL E OTIMIZAÇÃO

Como não existe até o momento pesquisas referentes a estabilização de rejeito de minério de ferro utilizando como precursor o metacaulim ativado pela combinação de silicato e hidróxido de sódio não se tinha certeza sobre a relação ideal para as variáveis  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ . Desta forma, conforme a literatura apresentada anteriormente autores como Davidovits (1982, 1985), sugerem combinações entre Na/Al entre 0,20-0,48 e de 3,30-4,50 para Si/Al. Duxson *et al.* (2005b) sugerem a adoção de razões de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 3 a 3,8. Stevenson e Sagoe-Crentsil (2005) também recomendam a adoção de 3 a 3,8 para a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Rashad (2013) amplia essa relação indicando a utilização entre 3,5 a 5,5 para a razão molar entre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Diaz *et al.* (2012), recomenda a adoção para as relações  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2,96 e  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,62 e 0,93. Já Hajimohammadi *et al.* (2017) recomendam 2,25 para a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Partindo dessas premissas, optou-se por começar o estudo da região experimental a partir da relação Na/Si de 0,2-0,4 e Si/Al entre 2,5-4,5, como apresentado na Figura 4.1a, por serem esses os mínimos valores recomendados pelos autores mencionados. Desta forma, assim como em todo este estudo, as variáveis  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  foram calculadas considerando as proporções de cada componente presente no precursor e no ativador. Para todas elas se fez uso de 5% de geopolímero em relação ao rejeito de minério de ferro. Essas amostras foram curadas conforme o tempo de cura previsto, nesse caso 7 dias, e apresentavam peso específico aparente seco de 19,2 kN/m<sup>3</sup> e umidade ótima de 11,2%.

Desta forma, na fase (a), valores de resistência entre 0,14 MPa e 1,26 MPa foram obtidos, originando uma otimização para a relação Si/Al nesta primeira etapa. Sendo assim, manteve

se a relação Si/Al fixada em 2,5-4,5 para as demais fases. Na fase (a), ampliou-se a relação Na/Si de 0,3 a 0,5, Figura 4.1b, como recomenda o método da subida mais íngreme. Nesta etapa obteve-se valores de resistência entre 0,62 MPa e 1,49 MPa, não sendo possível a otimização da variável Na/Si.

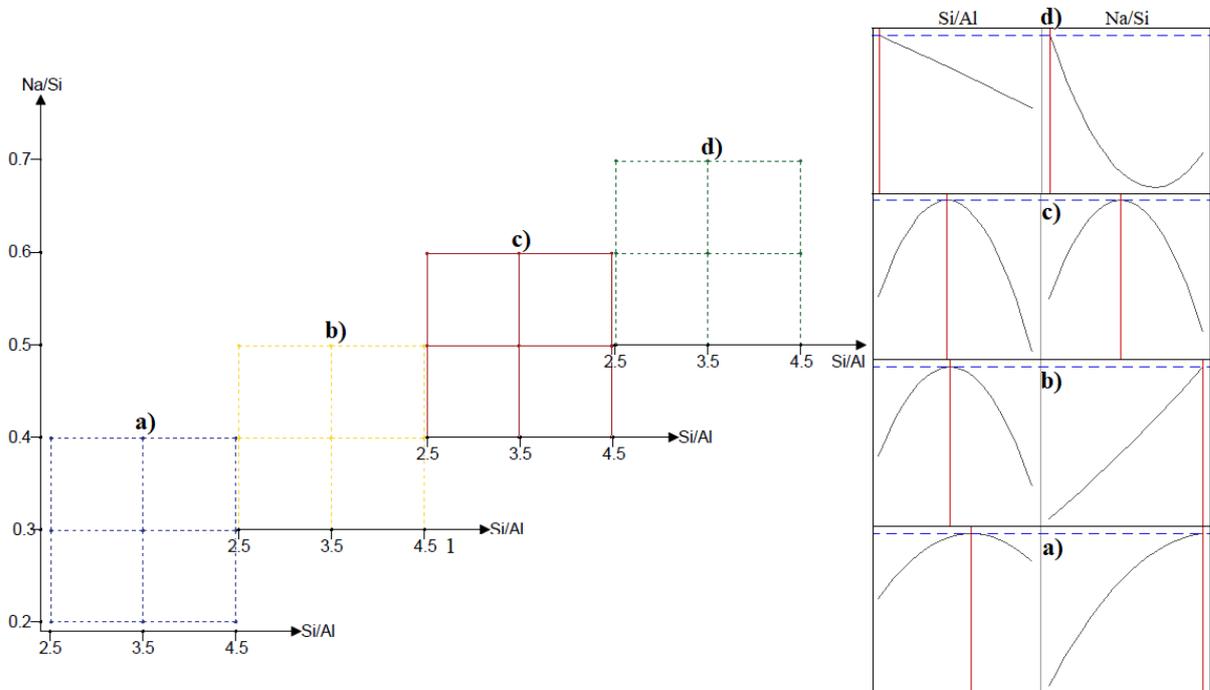


Figura 4.1: Região experimental para otimização

Sendo assim, mais uma vez, ampliou-se a relação Na/Si para 0,4-0,6, Figura 4.1c, obtendo resistências na ordem de 0,64 MPa e 1,45 MPa, sendo possível atingir a otimização para esta relação. Para confirmar e refinar a maximização, optou-se por ampliar de 0,5 a 0,7 a relação Na/Si, Figura 4.1d. Nesta fase, resistências entre 0,58 MPa e 1,49 MPa foram alcançadas, mas a otimização para a variável Na/Si não se afunilou, pelo contrário, perdeu-se a otimização. Sendo assim, o intervalo otimizado corresponde a fase anterior (c), ou seja, 0,40-0,60 para a relação Na/Si e entre 2,50-4,50 para Si/Al.

Anterior a isso, dezenas de ensaios foram realizados variando entre 2, 3, 4, 10 e 15% a quantidade de geopolímero utilizado através do emprego de diferentes metodologias analisadas. Como resultado, a maioria dos corpos de prova se desmanchavam quando imersos em água, 24 horas antes do rompimento para ensaio de compressão simples aos 7 dias de cura. Outros apresentavam resistências muito baixas como 0,08 MPa ou altas como 1,56 MPa, mas com 15% de substituição de cimento.

#### 4.1.1 Otimização de intervalo para a relação Si/Al-Na/Si aos 7 dias de cura

A partir do método de subida mais íngreme foi possível através de uma região experimental determinar a combinação entre as variáveis Si/Al e Na/Si que maximizem a resistência à compressão simples do geopolímero analisado aos 7 dias de cura, pois, conforme Rivera *et al.* (2016) dependendo da composição do precursor e das propriedades do ativador, há sempre um valor de resistência de pico, correspondente a uma combinação de razões molares, resultando em uma inflexão clara dos resultados (otimização) como pode ser visto na Figura 4.2. O valor otimizado foi de 3,39 para a variável  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e de 0,49 para a relação  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ . Esses valores otimizados pertencem ao intervalo de 2,50 a 4,50 para as variáveis Si/Al e entre 0,40 a 0,60 para a relação Na/Si.

Ademais, na otimização apresentada é fornecido o valor da função de conveniência de otimização, obtido a partir da função de deseabilidade (d). Esta função (d) vai de zero a um, onde o valor um é o caso ideal, resultado favorável, e o valor zero indica que a resposta está fora dos limites aceitáveis pré-definidos. Com base na Figura 4.2, é possível observar um valor de 0,94 para a função de deseabilidade (d), o qual se aproxima do valor ideal um, ou seja, a otimização pode ser considerada 94% ideal.

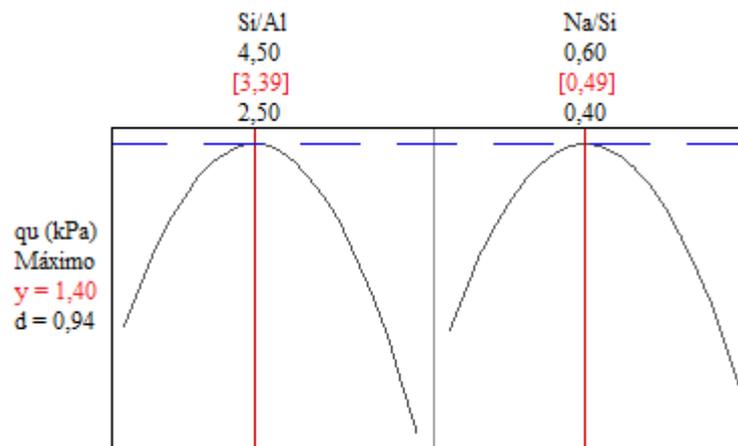


Figura 4.2: Otimização para 7 dias de cura

Sendo assim, optou-se por avaliar o comportamento mecânico dessa relação otimizada com o tempo. Desta forma, replicou-se o intervalo otimizado, apresentado na Tabela 4.1, para 28 e 60 dias de curas. Para cada tempo de cura analisado 30 corpos de prova foram ensaiados, totalizando 126 ensaios.

Tabela 4.1: Definição dos níveis para a relação Si/Al-Na/Si

Nível	Variável	
	Si/Al	Na/Si
Inferior (-)	2.5	0.4
Superior (+)	4.5	0.6
Ponto central	3.5	0.5

## 4.2 MODELO ESTATÍSTICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes a análise de variância (ANOVA) utilizada para analisar o comportamento, em relação ao tempo, das variáveis  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ , referenciadas como Si/Al e Na/Si. As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do *software* estatístico e são apresentadas para cada um dos três tempos de cura analisados. A adequação do modelo para cada tempo de cura foi avaliada utilizando um nível de significância de 5% (Valor-P < 0,05), ou um nível de confiabilidade de 95%.

### 4.2.1 Resultados de resistência para os diferentes tempos de cura

Como visto anteriormente, determinou-se uma região onde se obteve a otimização para a relação Si/Al e Na/Si com base na realização de ensaios de compressão simples. Com o intuito de analisar o comportamento em função do tempo para essa mesma região, determinada anteriormente replicou-se esse intervalo para 28 e 60 dias de cura. Desta forma, as relações utilizadas com os referidos intervalos e os valores de resistência a compressão simples, obtidos conforme cada tempo de cura são apresentados na Tabela 4.2.

Com base nos valores obtidos na tabela é possível observar valores de resistência variando na ordem de 0,64 MPa e 1,45 MPa para 7 dias de cura, entre 0,76-1,55 MPa para 28 dias e para 60 dias variando entre 0,84-1,59 MPa. Os valores destacados em vermelho, referente aos 28 dias de cura, foram removidos da análise devido à grande discrepância obtida quando comparados com os demais valores da triplicata, eventualmente devido algum erro oriundo da realização do ensaio.

Tabela 4.2: Tabela com o Projeto Composto de Segunda Ordem (PCSO) e os valores de resistência à compressão simples, obtidos para 7, 28 e 60 dias de cura

Ordem	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Si/Al	Na/Si	qu (MPa) 7 dias	qu (MPa) 28 dias	qu (MPa) 60 dias	Ordem	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Si/Al	Na/Si	qu (MPa) 7 dias	qu (MPa) 28 dias	qu (MPa) 60 dias
1	1	1	4,50	0,60	0,69	0,80	0,84	16	1	1	4,50	0,60	0,64	0,76	1,05
2	0	-1	3,50	0,40	1,31	1,46	1,59	17	1	-1	4,50	0,40	0,96	1,24	1,31
3	0	0	3,50	0,50	1,36	1,27	1,35	18	-1	-1	2,50	0,40	0,84	1,01	1,22
4	-1	1	2,50	0,60	1,02	1,42	1,45	19	0	0	3,50	0,50	1,38	1,30	1,47
5	0	0	3,50	0,50	1,38	1,28	1,33	20	1	0	4,50	0,50	1,11	0,96	1,21
6	-1	-1	2,50	0,40	0,81	0,98	1,08	21	0	-1	3,50	0,40	1,33	1,61	1,59
7	-1	1	2,50	0,60	1,07	1,55	1,57	22	-1	0	2,50	0,50	1,15	1,31	1,31
8	0	0	3,50	0,50	1,39	1,24	1,37	23	0	0	3,50	0,50	1,31	1,22	1,37
9	-1	-1	2,50	0,40	0,79	0,80	1,03	24	0	1	3,50	0,60	1,01	1,14	1,22
10	-1	0	2,50	0,50	1,21	1,20	1,31	25	1	1	4,50	0,60	0,72	0,80	0,92
11	-1	1	2,50	0,60	1,09	1,46	1,54	26	0	1	3,50	0,60	0,98	1,22	1,27
12	-1	0	2,50	0,50	1,22	1,26	1,39	27	1	0	4,50	0,50	1,09	0,95	1,07
13	0	1	3,50	0,60	0,97	1,20	1,37	28	0	0	3,50	0,50	1,45	1,27	1,37
14	1	0	4,50	0,50	1,04	1,05	1,15	29	1	-1	4,50	0,40	0,88	1,32	1,37
15	1	-1	4,50	0,40	0,83	1,28	1,29	30	0	-1	3,50	0,40	1,33	1,50	1,56

#### 4.2.2 Análise de variância ANOVA

A análise de variância (ANOVA) para cada uma das variáveis Si/Al e Na/Si, analisadas e seus respectivos efeitos lineares, quadráticos e de interação podem ser visualizados, respectivamente, nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5, assim como a adequação do modelo utilizando um nível de significância de 5% ( $P < 0,05$ ).

Com base nos resultados apresentados na ANOVA é possível afirmar que o modelo proposto fornece uma aproximação satisfatória dos valores para os três tempos de cura estudados. Conforme Montgomery (2009), os coeficientes  $R^2$  e  $R^2$  ajustado possibilitam a medição da qualidade global do modelo e, como o valor de  $R^2$  foi de 89,66% (7 dias), 91,11% (28 dias) e 82,24% (60 dias de cura) é possível afirmar que o modelo proposto consegue explicar de maneira satisfatória a variabilidade das respostas.

Ademais, o valor obtido de  $R^2$  ajustado de 87,51% (7 dias), 89,09% (28 dias) e 78,54% (60 dias de cura) reafirmam essa hipótese, pois, esses valores são superiores aos 70% recomendado como mínimo por Gutiérrez & De La Vara (2012) para fins de otimização. Além disso, segundo autores como Montgomery (2004) e Gullu & Fedakar (2017) se a diferença entre os valores de  $R^2$  Ajustado e  $R^2$  Pred for inferior a 20%, então o RSM desenvolvido

pode ser considerado eficaz, e como essa diferença é de 4,55%, 5,22% e 9,43%, respectivamente para 7, 28 e 60 dias, pode-se supor que esse modelo foi realmente eficaz.

Tabela 4.3: ANOVA para a resistência a compressão simples aos 7 dias de cura

7 dias de cura						
Termo	Graus de liberdade	Soma dos quadrados ajustados	Quadrados médios ajustados	Valor-F	Valor-P	Significância (Valor-P < 0,05)
Linear	2	0,12943	0,064714	9,37	0,001	sim
Si/Al	1	0,08542	0,085422	12,37	0,002	sim
Na/Si	1	0,044006	0,044006	6,37	0,019	sim
Quadrado	2	1,15444	0,577219	83,58	0,000	sim
(Si/Al) <sup>2</sup>	1	0,51481	0,51481	74,54	0,000	sim
(Na/Si) <sup>2</sup>	1	0,44576	0,447557	64,81	0,000	sim
Interação	1	0,15413	0,154133	22,32	0,000	sim
Si/Al*Na/Si	1	0,15413	0,154133	22,32	0,000	sim
Erro	24	0,16575	0,006906			
Erro puro	21	0,03262	0,001553			
Total	29	1,60375				

S (desvio padrão) = 0,08310

R<sup>2</sup> = 89,66%

R<sup>2</sup> Ajustado = 87,51%

R<sup>2</sup> Pred = 83,53%

Tabela 4.4: ANOVA para a resistência a compressão simples aos 28 dias de cura

28 dias de cura						
Termo	Graus de liberdade	Soma dos quadrados ajustados	Quadrados médios ajustados	Valor-F	Valor-P	Significância (Valor-P < 0,05)
Linear	2	0,25187	0,125936	25,83	0,000	sim
Si/Al	1	0,22821	0,228208	46,80	0,000	sim
Na/Si	1	0,03581	0,035813	7,34	0,013	sim
Quadrado	2	0,16090	0,080449	16,5	0,000	sim
(Si/Al) <sup>2</sup>	1	0,16086	0,160863	32,99	0,000	sim
(Na/Si) <sup>2</sup>	1	0,00665	0,006653	1,36	0,255	não
Interação	1	0,60602	0,606020	124,28	0,000	sim
Si/Al*Na/Si	1	0,60602	0,60602	124,28	0,000	sim
Erro	22	0,10728	0,004876			
Erro puro	19	0,03412	0,001796			
Total	27	1,2063				

S (desvio padrão) = 0,06983

R<sup>2</sup> = 91,11%

R<sup>2</sup> Ajustado = 89,09%

R<sup>2</sup> Pred = 84,44%

Tabela 4.5: ANOVA para a resistência a compressão simples aos 60 dias de cura

Termo	60 dias de cura					
	Graus de liberdade	Soma dos quadrados ajustados	Quadrados médios ajustados	Valor-F	Valor-P	Significância (Valor-P < 0,05)
Linear	2	0,19512	0,097561	12,08	0,000	sim
Si/Al	1	0,15867	0,158672	19,65	0,000	sim
Na/Si	1	0,03645	0,03645	4,51	0,044	sim
Quadrado	2	0,22615	0,113074	14,00	0,000	sim
(Si/Al) <sup>2</sup>	1	0,22441	0,224406	27,79	0,000	sim
(Na/Si) <sup>2</sup>	1	0,00143	0,001429	0,18	0,678	não
Interação	1	0,47601	0,476008	58,95	0,000	sim
Si/Al*Na/Si	1	0,47601	0,476008	58,95	0,000	sim
Erro	24	0,19379	0,008075			
Erro puro	21	0,09127	0,004346			
Total	29	1,09107				

S (desvio padrão) = 0,08985

R<sup>2</sup> = 82,24%

R<sup>2</sup> Ajustado = 78,54%

R<sup>2</sup> Pred = 71,13%

O valor de desvio padrão de 0,083; 0,070 e 0,090, para 7, 28 e 60 dias de cura respectivamente, pode ser considerado baixo considerando os valores de resistência obtidos. Por fim, considerando os valores-P, é possível afirmar a significância de todas as variáveis analisadas (lineares, quadráticos e de interação) para 7 dias de cura, pois, apresentam valores superiores aos 5% proposto inicialmente. Esse fato revela que ambas as variáveis consideradas assumem uma proporção significativa da responsabilidade pela resistência mecânica das misturas.

Já para 28 e 60 dias de cura o efeito quadrático da variável Na/Si, demonstrou ser menos significativo, 0,255 para 28 dias e 0,678 para 60 dias, principalmente para 60 dias por apresentar valor mais distante do nível de confiabilidade proposto. Isso pode estar relacionado com a hipótese de que a variável Si/Al pode exercer maior influência com o aumento do tempo de cura, tornando assim, a variável Na/Si menos determinante.

No diagrama dos efeitos principais e de interação apresentados nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 (7, 28 e 60 dias de cura, respectivamente) mostra-se como a resistência a compressão simples no intervalo estudado tende a ser maximizada para valores intermediários entre o nível baixo e alto utilizados para o tempo de cura de 7 dias, Figura 4.3. Já as Figuras 4.4 e 4.5 demonstram como a variável Na/Si não exerce mais influência a partir dos 7 dias de cura.

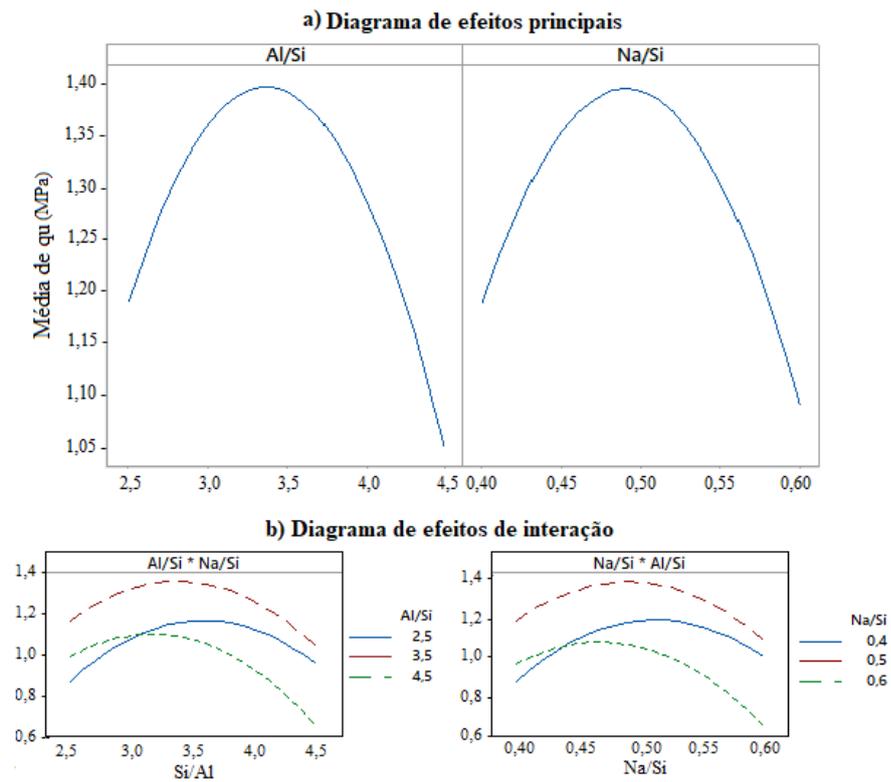


Figura 4.3: a) Diagrama de efeitos principais e b) Diagrama de efeitos de interação para 7 dias de cura

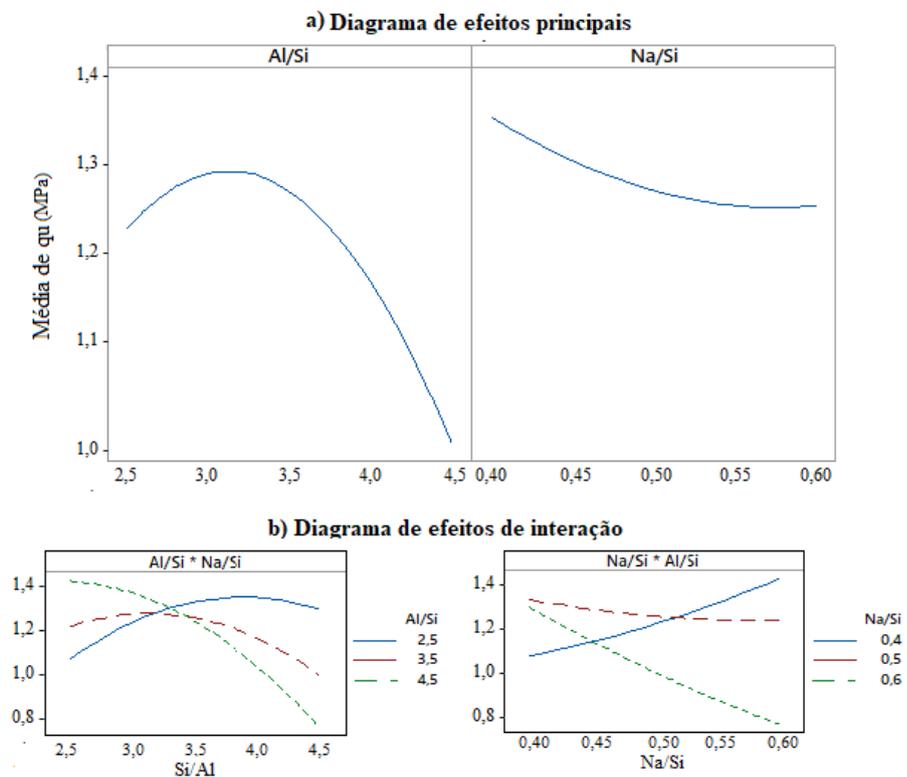


Figura 4.4: a) Diagrama de efeitos principais e b) Diagrama de efeitos de interação para 28 dias de cura

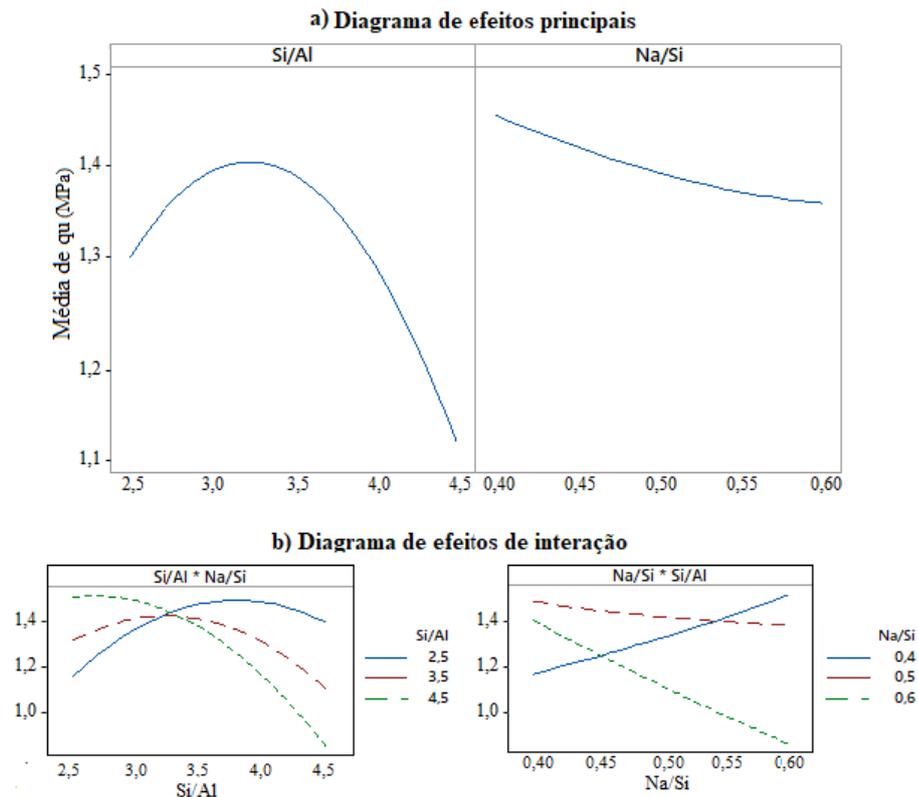


Figura 4.5: a) Diagrama de efeitos principais e b) Diagrama de efeitos de interação para 60 dias de cura

#### 4.2.3 Modelo de regressão e gráfico de superfície de resposta e de contorno

A partir dos resultados de resistência a compressão simples, obtidos e com o auxílio do *software* estatístico utilizado, obteve-se uma equação de regressão múltipla baseada nos efeitos significativos (lineares, quadráticos e de interação). Com base nessas equações é possível gerar uma superfície de resposta e a obtenção de qualquer valor de resistência a partir do fornecimento dos valores de Si/Al e Na/Si. Abaixo, são apresentadas as Equações 4.1, 4.2 e 4.3 (respectivamente para 7, 28 e 60 dias de cura). Optou-se pela retirada das variáveis sem significância, apresentadas anteriormente na tabela ANOVA, da equação de regressão. Na Figura 4.6 é apresentado a superfície de resposta gerada a partir das diferentes combinações geradas e suas interações significativas.

$$q_u \text{ (MPa)} = -9,76 + 2,275 \text{ Si/Al} + 29,91 \text{ Na/Si} - 0,2577 \text{ Si/Al}^2 - 26,94 \text{ Na/Si}^2 - 1,074 \text{ Al/Si} * \text{Na/Si} \quad (4.1)$$

$$q_u \text{ (MPa)} = -3,968 + 2,062 \text{ Si/Al} + 7,47 \text{ Na/Si} - 0,1597 \text{ Si/Al}^2 - 2,124 \text{ Al/Si} * \text{Na/Si} \quad (4.2)$$

$$q_u \text{ (MPa)} = -6,296 + 0,751 \text{ Si/Al} + 25,38 \text{ Na/Si} - 0,0477 \text{ Si/Al} * \text{ Si/Al} - 1,008 \text{ Al/Si} * \text{ Na/Si} \tag{4.3}$$

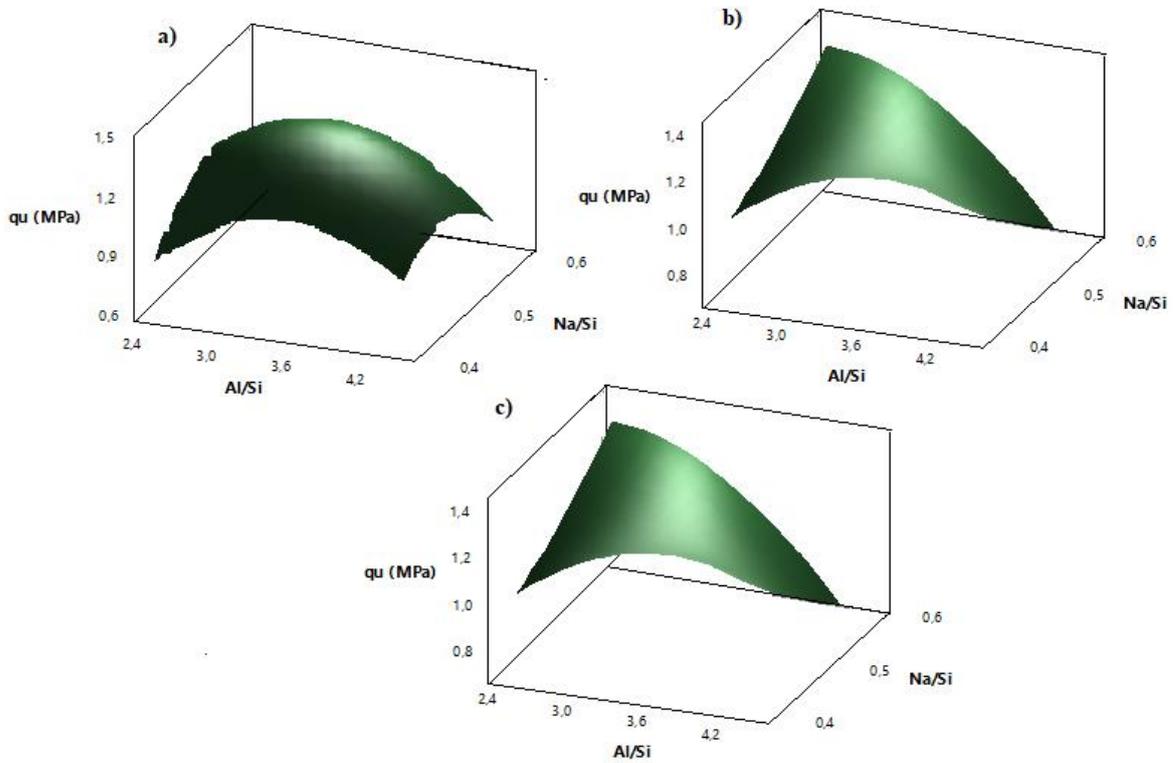


Figura 4.6: Gráfico de superfície de resposta de  $q_u$  (kPa) x Na/Si; Si/Al para a) 7 dias de cura, b) 28 dias de cura e c) 60 dias de cura

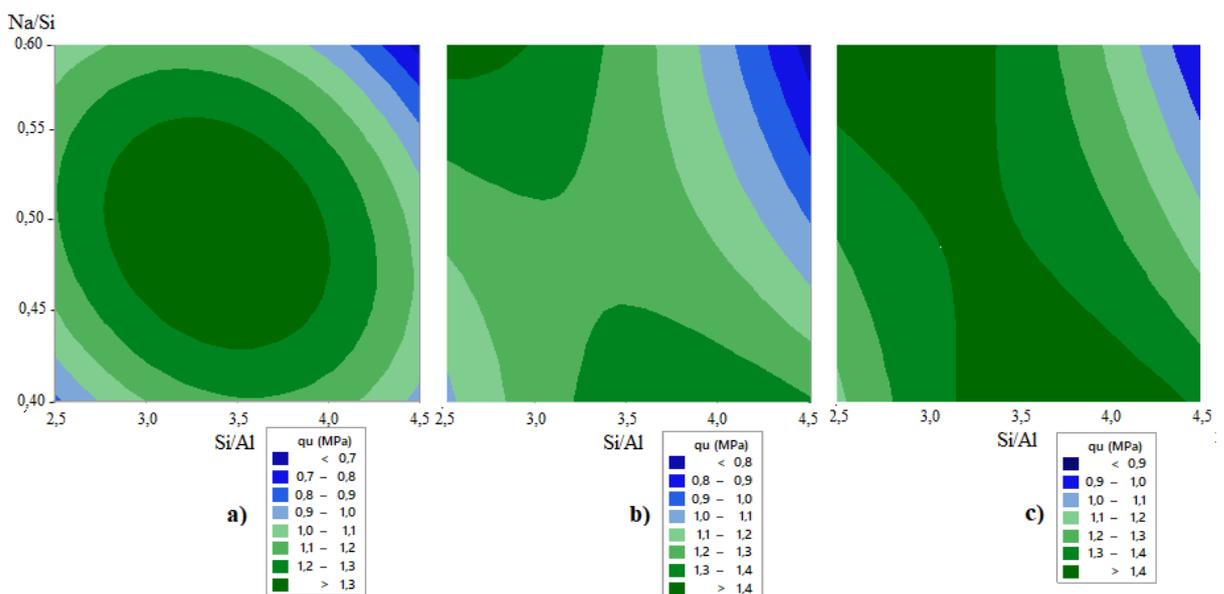


Figura 4.7: Gráfico de contorno de  $q_u$  (kPa) x Na/Si; Si/Al para a) 7 dias de cura, b) 28 dias de cura e c) 60 dias de cura

A forma do modelo de superfície de resposta para a mistura a 7 dias de cura, apresentada nas Figuras 4.6-a e 4.7-a, corroboram com a ideia de significância das duas variáveis analisadas, Si/Al-Na/Si, ao mostrar áreas mais escuras, ou seja, com maior resistência, em pontos bem localizados, apresentando uma zona ótima muito clara. Esta zona é centralizada em torno do ponto Si/Al = 3,5 e Na/Si = 0,5 apresentando valores de ( $q_u$ ) na ordem de 1,4 MPa, conforme apresentado anteriormente na otimização. Assim como na seção anterior, observa-se, Figuras 4.6b-c e 4.7b-c, que a variável Na/Si não exerce mais influência a partir dos 7 dias de cura.

#### 4.2.4 Validação do modelo

Como afirma Montgomery (2009), a análise dos resíduos é um dos fatores primordiais para a validação do modelo a partir da verificação da distribuição normal dos resultados e a homogeneidade das variâncias de cada grupo. Em um modelo de regressão múltipla, como neste caso, essa verificação é feita a partir do gráfico de diagrama de resíduos, Figuras 4.8, 4.9 e 4.10, considerando a existência de múltiplos fatores no modelo. A suposição de normalidade é avaliada com base no gráfico de probabilidade de dados (Figura 4.8a, 4.9a 4.10a), onde é possível observar que a normalidade é alcançada de forma satisfatória, pois, os pontos em azul (resultados) ficam praticamente “em cima” da linha de normalidade, para os três tempos de cura avaliados. Esse resultado é confirmado a partir da análise do histograma de frequência residual (Figuras 4.8c, 4.9c, 4.10c).

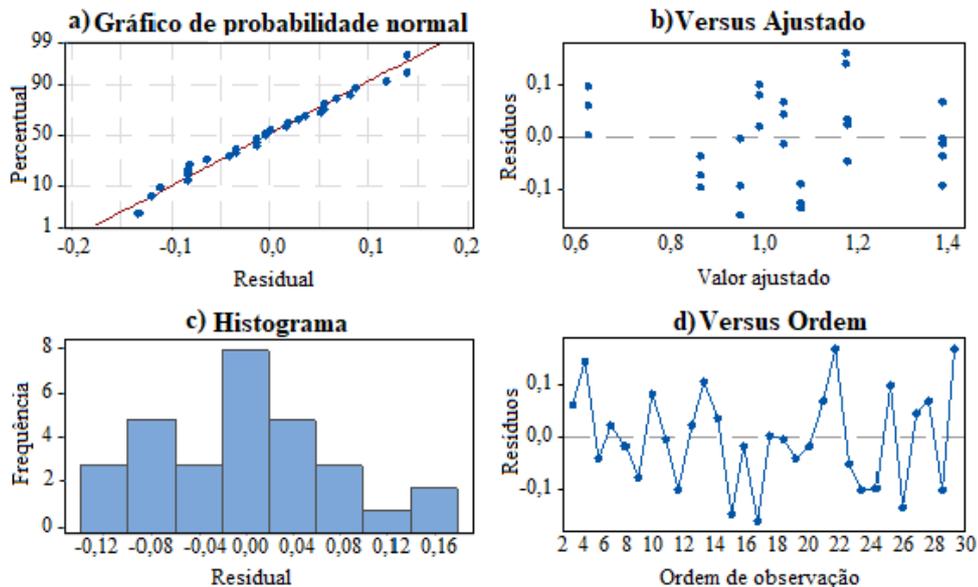


Figura 4.8: Diagrama de resíduos para 7 dias de cura: a) Gráfico de probabilidade normal b) Versus ajustado c) Histograma e d) Versus ordem

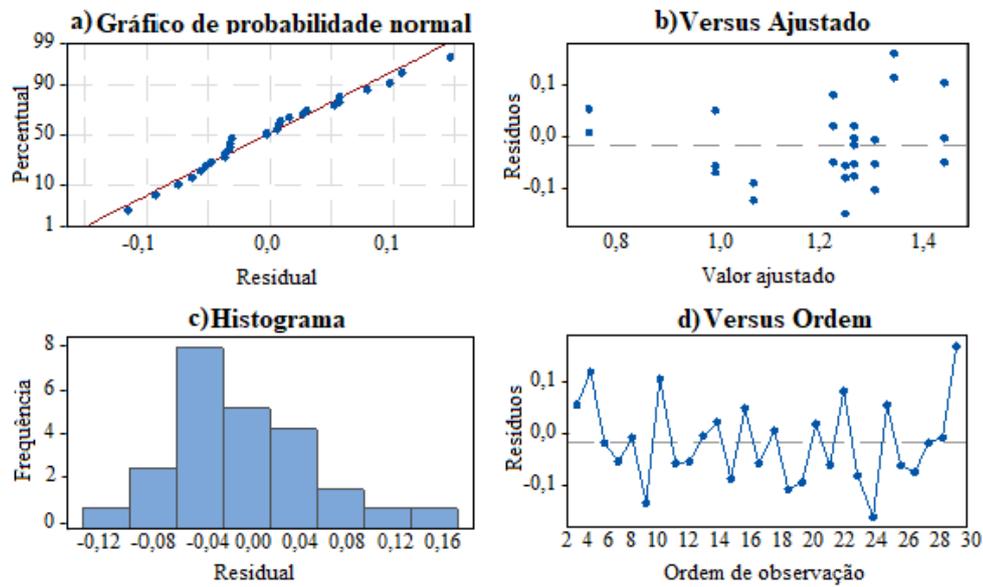


Figura 4.9: Diagrama de resíduos para 28 dias de cura: a) Gráfico de probabilidade normal b) Versus ajustado c) Histograma e d) Versus ordem

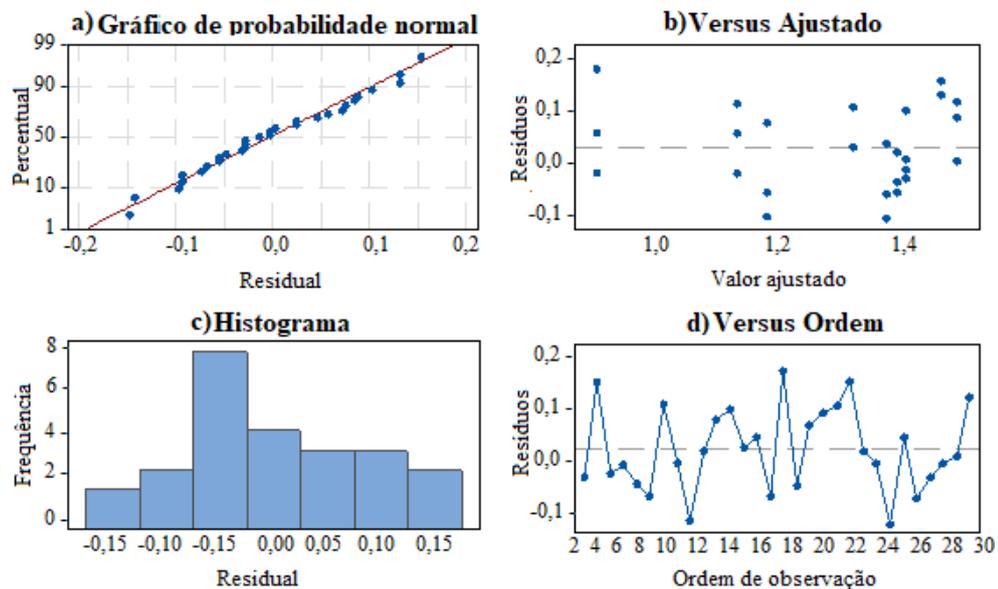


Figura 4.10: Diagrama de resíduos para 60 dias de cura: a) Gráfico de probabilidade normal b) Versus ajustado c) Histograma e d) Versus ordem

A variância constante (homogeneidade) é confirmada pelos gráficos das Figuras 4.8b, 4.9b e 4.10b, onde se observa que os pontos são distribuídos verticalmente de forma aleatória dentro de uma faixa horizontal. Já os gráficos apresentados nas Figuras 4.8d, 4.9d e 4.10d relacionam a ordem de realização dos ensaios versus os resíduos, observados neles a suposição de independência, pois também não seguem um padrão.

#### 4.2.5 Valores de resistência em função do tempo de cura

Os resultados para as variáveis Na/Si e Si/Al assim como os valores previstos de resistência obtidos através da replicação do intervalo maximizado, obtido pela otimização aos 7 dias de cura, podem ser observados na Figura 4.11. Nela pode se ver a otimização alcançada aos 7 dias de cura.

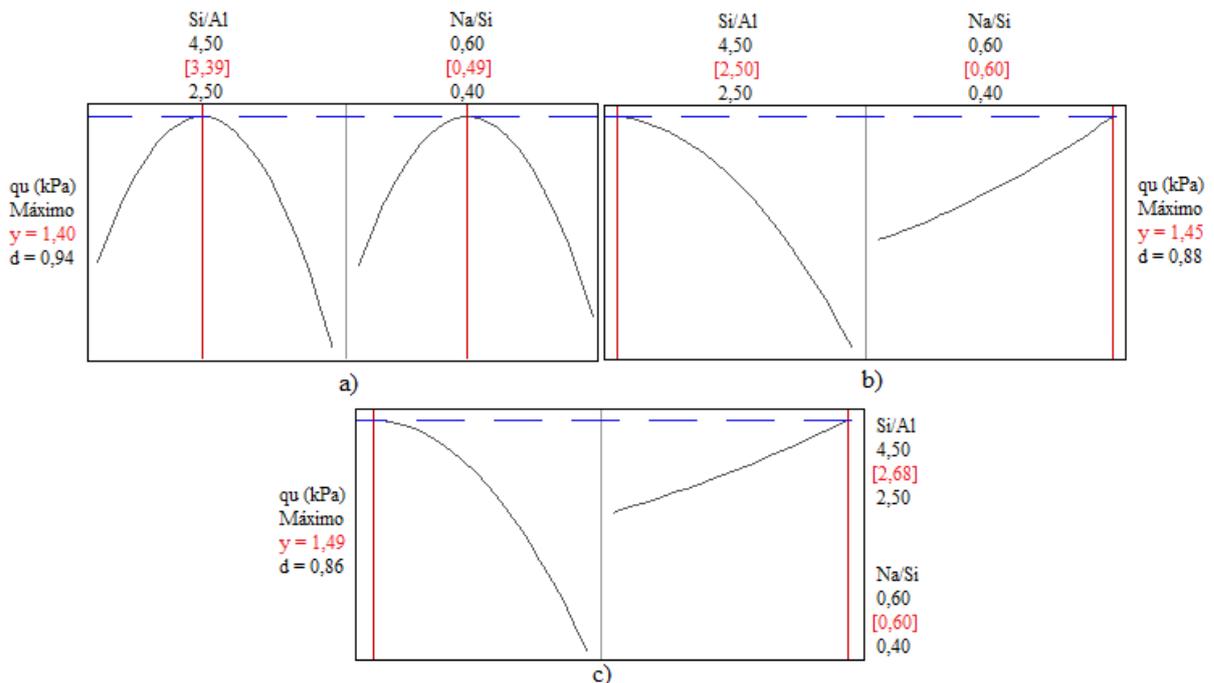


Figura 4.11: Valores previstos para: a) 7 dias de cura, b) 28 dias de cura e c) 60 dias de cura

Ao analisar as imagens, pode afirmar-se, que o conteúdo de Na/Si, aos 28 e 60 dias de cura não é significativo, conforme apresentado anteriormente pela tabela ANOVA, ou seja, não há alumínio silicatos solubilizados suficientes para poderem reagir com o sódio. Pois, ao aumentar a quantidade Na/Si (teor alcalino) praticamente não se altera a resistência prevista pela metodologia (1,40 para 7 dias e 1,49 para 60 dias de cura), ou seja, a 28 e 60 dias essa variável não exerce mais influência. De modo a verificar a não influência do tempo de cura de 28 e 60 dias uma análise estatística simples foi realizada, apresentada na Figura 4.12, nela o valor de P (P-Value) é superior aos 5% do nível de significância proposto, ou seja, ambos os tempos de cura não exercem influência na resistência.

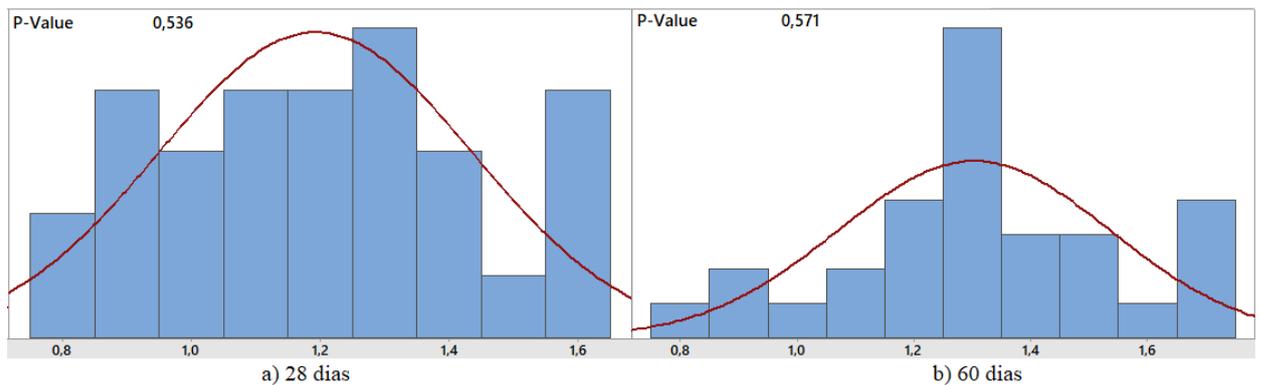


Figura 4.12: Não significância dos tempos de cura 28 e 60 dias

Para verificar se a resistência ( $q_u$ ) do material não se alterava de forma prática, assim como o previsto pela utilização do *software*, cinco corpos de prova contendo a dosagem ótima, obtida a 7 dias de cura (3,39 para a relação Si/Al e 0,49 para Na/Si), foram moldados e ensaiados para 7, 28 e 60 dias de cura. Os resultados obtidos podem ser verificados na Tabela 4.6

Tabela 4.6: Valores de resistência ( $q_u$ ) para 7 dias, 28 e 60 dias de cura

Tempo de cura	Si/Al	Na/Si	$q_u$ (MPa)
7 dias	3,39	0,49	1,22
28 dias	3,39	0,49	1,27
60 dias	3,39	0,49	1,28

Assim como previsto pelo *software*, o crescimento da resistência ( $q_u$ ) em função do tempo de cura foi muito baixo, de 1,22 MPa aos 7 dias de cura para 1,28 MPa aos 60 dias de cura, pois não houve um aumento significativo dessa resistência com o passar do tempo. Uma hipótese para esse crescimento muito pequeno pode estar atrelada a utilização de um valor relativamente baixo de cimento alternativo utilizado, 5%, tornando muito difícil a avaliação do verdadeiro comportamento da geopolimerização em relação ao tempo de cura.

Além disso, outra hipótese a ser considerada, baseia-se na justificativa de que a água utilizada para compactação seja muito pequena e tenham provavelmente sido insuficientes para hidratar o cimento alternativo. Pois, como ocorre em diferentes tipos de misturas, os ativadores teriam que se dissolver ao longo do tempo, isso de fato parece ter ocorrido aos 7 dias de cura, mas não com os demais tempos. Segundo Suwan & Fan (2017) a mistura a seco requer mais água para dissolver todos os materiais sólidos, bem como compensar a perda de umidade resultante de seu auto aquecimento (processo exotérmico).

No estudo de Suwan & Fan (2017) misturas de cimentos alcalinos a base de cinzas volantes foram analisadas. Dentre elas, o método em uma parte foi analisado e seus resultados foram comparados com os métodos convencionais de mistura. Os resultados mostraram que o processo de mistura pré-seca (uma parte) proporcionou alto potencial de liberação de calor, o que pode ser benéfico para fins de cura. No entanto, verificou-se que o alto calor gerado no processo resultou em um aumento da reação cimentícia, o que possivelmente resultou na rápida perda de umidade e ligeira solidificação, ou seja, sem proteção contra umidade, o calor gerado pelo processo em uma parte pode causar severa perda de conteúdo de água.

Essa hipótese também é confirmada a partir da análise do estudo realizado por Fracaro (2022), a qual realizou o mesmo estudo apresentado nesta pesquisa, mas utilizando o processo da mistura em duas partes. Os resultados são apresentados na Tabela 4.7 e neles observa-se que apesar de não serem incrementos muito grandes de resistência (qu) denotam maior crescimento; de 0,97 MPa aos 7 dias de cura para 1,73 MPa para 60 dias de cura, provavelmente porque o cimento alcalino é empregado de forma solúvel, ou seja, sem reação exotérmica tão significativa. Isso corrobora para a hipótese de que os ativadores alcalinos utilizados nesta pesquisa, não foram completamente dissolvidos com o tempo, pois o alto calor gerado durante a adição da água no final do processo em *one-part* gera uma severa perda de conteúdo de água, fazendo com que falte água para dissolver todo o conteúdo de ativadores.

Tabela 4.7: Comparação entre valores de resistência (qu) obtidos pelo método *one-part* e *two-parts* para 7 dias, 28 e 60 dias de cura

Tempo de cura	qu (MPa)	qu (MPa)
	1 parte	2 partes (Fracaro, 2022)
7 dias	1,20	0,97
28 dias	1,27	1,70
60 dias	1,28	1,73

Uma alternativa a ser considerada refere-se ao uso de aditivos retardantes para prolongar o tempo de pega. Diversos tipos de aditivos vêm sendo estudados para esta finalidade, como aditivos a base de fosfato de sódio (Gong & Yang, 2000), ácido fosfórico (Chang, 2003), sacarose (Kusbiantoro *et al.*, 2013), cloreto de sódio, demais sais inorgânicos e ácido málico (Brough *et al.*, 2000), todos esses para o uso em misturas em duas partes. Quanto a cimentos álcali-ativados em uma parte destaca-se o estudo de (Van Deventer *et al.*, 2010) com ácido tartárico.

#### 4.2.6 Comparação de valores de resistência otimizados, experimentais e com cimento Portland CP-V

Para fins de comparação, três corpos de prova contendo 5% de cimento Portland CP-V foram ensaiados para 7, 28 e 60 dias de cura. Todos os cp's foram moldados sob as mesmas condições e apresentavam peso específico aparente seco de ( $\gamma_d$ ) de 19,2 kN/m<sup>3</sup>. Os resultados contendo as amostras com RMF com 5% de geopolímero (dosagem ótima) e CP-V são apresentados na Figura 4.13, assim como também os valores previstos pelo *software*.

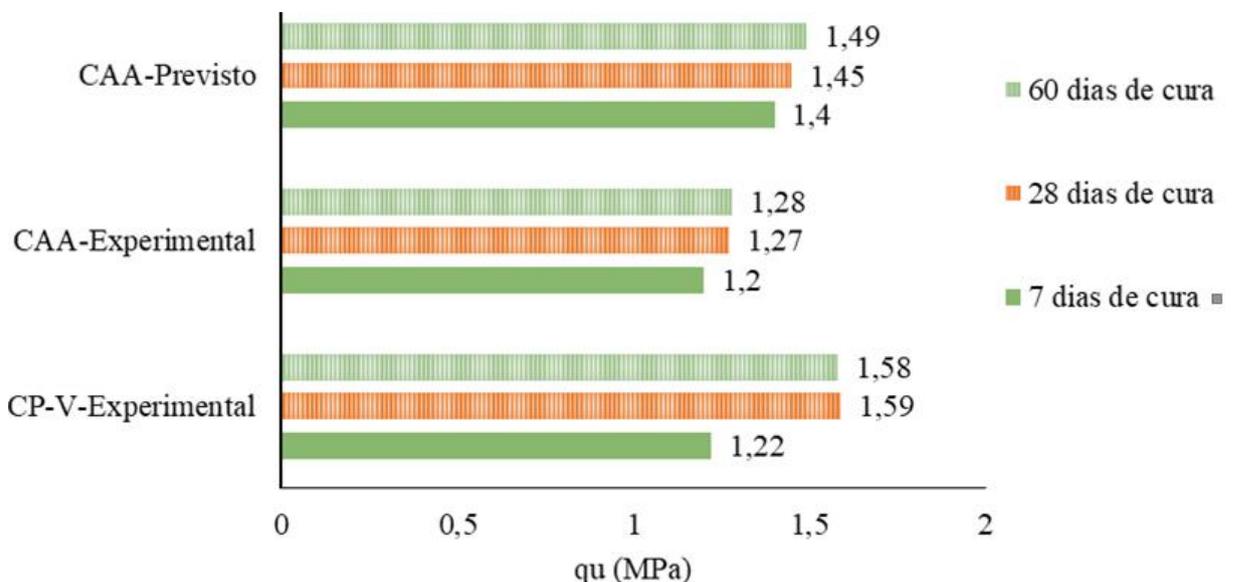


Figura 4.13: Resistência à compressão experimental e prevista para o geopolímero e o CP-V aos 7, 28 e 60 dias de cura

Com base nos resultados apresentado na Figura 4.13 é possível concluir que o RSM conseguiu prever de forma satisfatória os valores de resistência a compressão simples das amostras contendo geopolímero para os três tempos de cura analisados. Ademais, quando comparado com o cimento convencional CP-V é notável a eficiência do geopolímero proposto neste estudo, tornando-se competitivo perante os cimentos convencionais. Além disso, os resultados obtidos demonstram que o geopolímero desenvolvido neste estudo tem resistências aceitáveis para o uso em aplicações práticas, mas que pode ainda ser potencializado, embora com valores relativamente reduzidos comparativamente ao cimento convencional.

### 4.3 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DA MATRIZ CIMENTANTE

Nesta seção são apresentados os resultados referentes a análise micro estrutural da matriz cimentante realizada nas amostras com os valores otimizados, ou seja, 3,39 para a variável Si/Al e de 0,49 para Na/si. Dois tipos de análises foram realizados, com cura térmica (7 dias de cura) e sem cura térmica (60 dias de cura). As amostras com cura térmica foram curadas termicamente por 48 horas a uma temperatura de 70 °C com o intuito de acelerar suas reações. Já as amostras sem cura térmica foram submersas na acetona por 48 horas, a fim de paralisar suas reações, e depois foram colocadas na estufa por 24 horas a uma temperatura de 40 °C.

#### 4.3.1 Amostras contendo rejeito de minério de ferro e geopolímero

Para analisar a morfologia e composição dos produtos de reação presentes na amostra contendo rejeito de minério de ferro com adição de geopolímeros aos 7 e 60 dias de cura, imagens de alta ampliação (entre 150 e 2500 vezes) foram realizadas, Figura 4.14. As imagens da Figura 4.14a e 4.14b referem-se a mistura com 7 dias de cura, já as amostras com 60 dias correspondem as Figuras 4.14c e 4.14d. A Figura 4.14b representa uma imagem retro espalhada, onde a presença de minerais mais pesados, como os de ferro, são identificados pelas cores mais claras e minerais menos pesados, como o quartzo, em tons mais escuros.

As imagens apresentam basicamente o rejeito de minério de ferro composto principalmente por grãos de areia e minerais de ferro ligados através dos produtos de reação pela hidratação do gel cimentante. A presença de minerais de ferro como (goethita, hematita e muscovita) detectadas no ensaio de FRX do RMF, apresentado anteriormente na Tabela 3.6, referem se ao *spectrum 1* demarcados na Figura 4.14b-d, e apresentados na Figura 4.15a. Já a presença de areia (quartzo) refere aos *spectrum 2* demarcados na Figura 4.14b-d, e apresentados na Figura 4.15b.

A presença da cimentação é comprovada a partir da Figura 4.14, onde o *spectrum 3* demarcado na Figura 4.14b e apresentado na Figura 4.16a e refere-se ao gel cimentante presente aos 7 dias de cura. Aos 60 dias é demarcado pelo *spectrum 4*, Figura 4.14d e apresentados na Figura 4.16b. O gel cimentante apresentado denota a formação de um gel rico em silício (Si) incorporando sódio (Na) em sua composição, denominado gel N-A-S-H (alumino silicato de sódio hidratado). Esse gel é característico da utilização dos precursores

com baixos conteúdos de cálcio, como o metacaulim (TORGAL *et al.*, 2015). Segundo García-Lodeiro *et al.* (2010) esse gel N-A-S-H apresenta uma estrutura tridimensional, onde os tetraedros de silício e alumínio são distribuídos aleatoriamente.

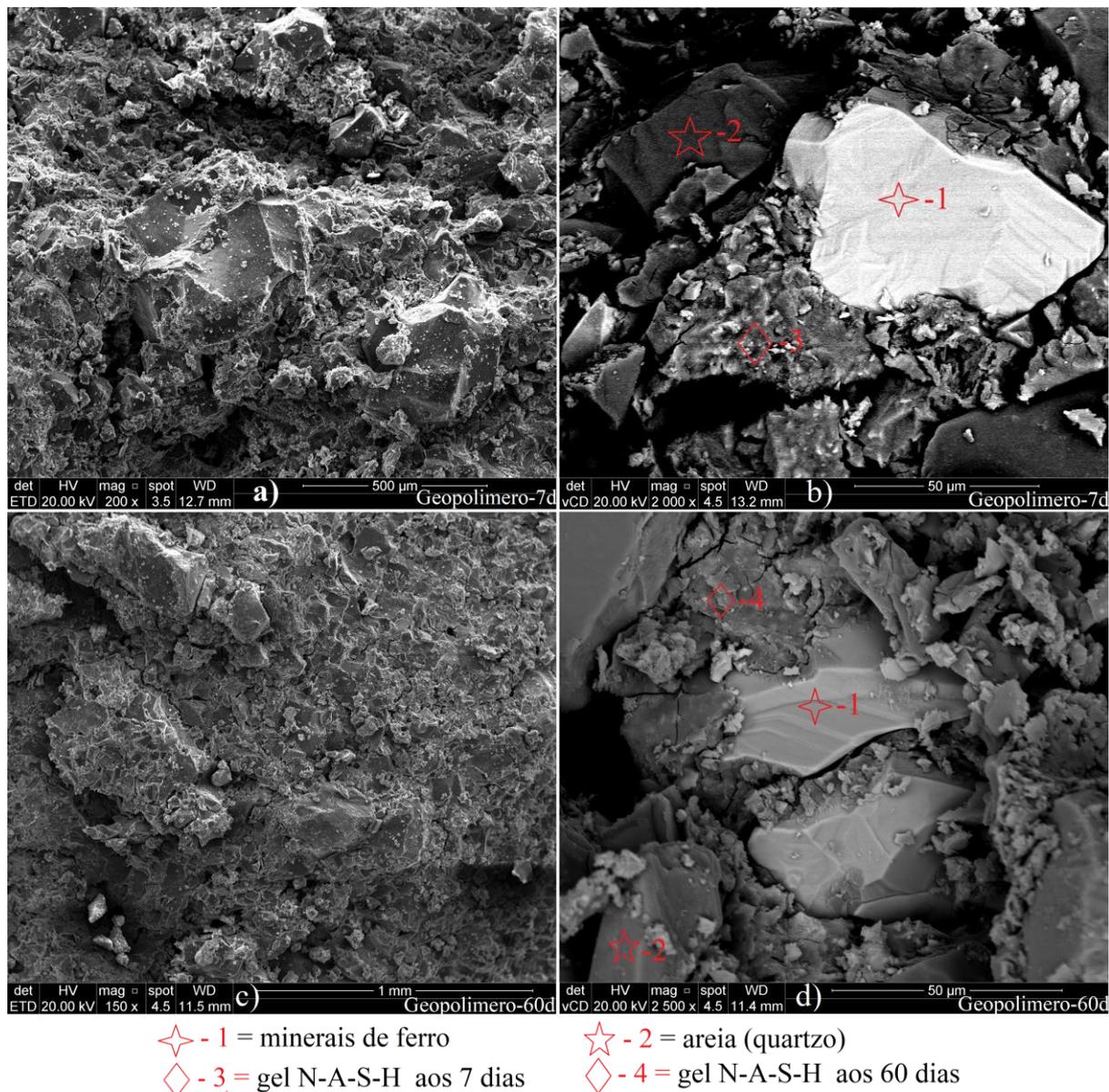


Figura 4.14: Microscopia eletrônica de varredura em amostras de RMF com geopolimero em distintas magnitudes: a) 200 vezes com 7 dias de cura; b) 2000 vezes aos 7 dias de cura; c) 150 vezes aos 60 dias e d) 2500 vezes com 60 dias

Ao comparar a evolução das amostras de RMF cimentadas artificialmente com geopolimero, aos 7 e 60 dias, conclui-se que a análise micro estrutural da matriz cimentante demonstrou que tanto a 7 quanto 60 dias os produtos de reação e a morfologia são iguais e levam a formação do mesmo agente cimentante, gel N-A-S-H, característico de materiais contendo metacaulim.

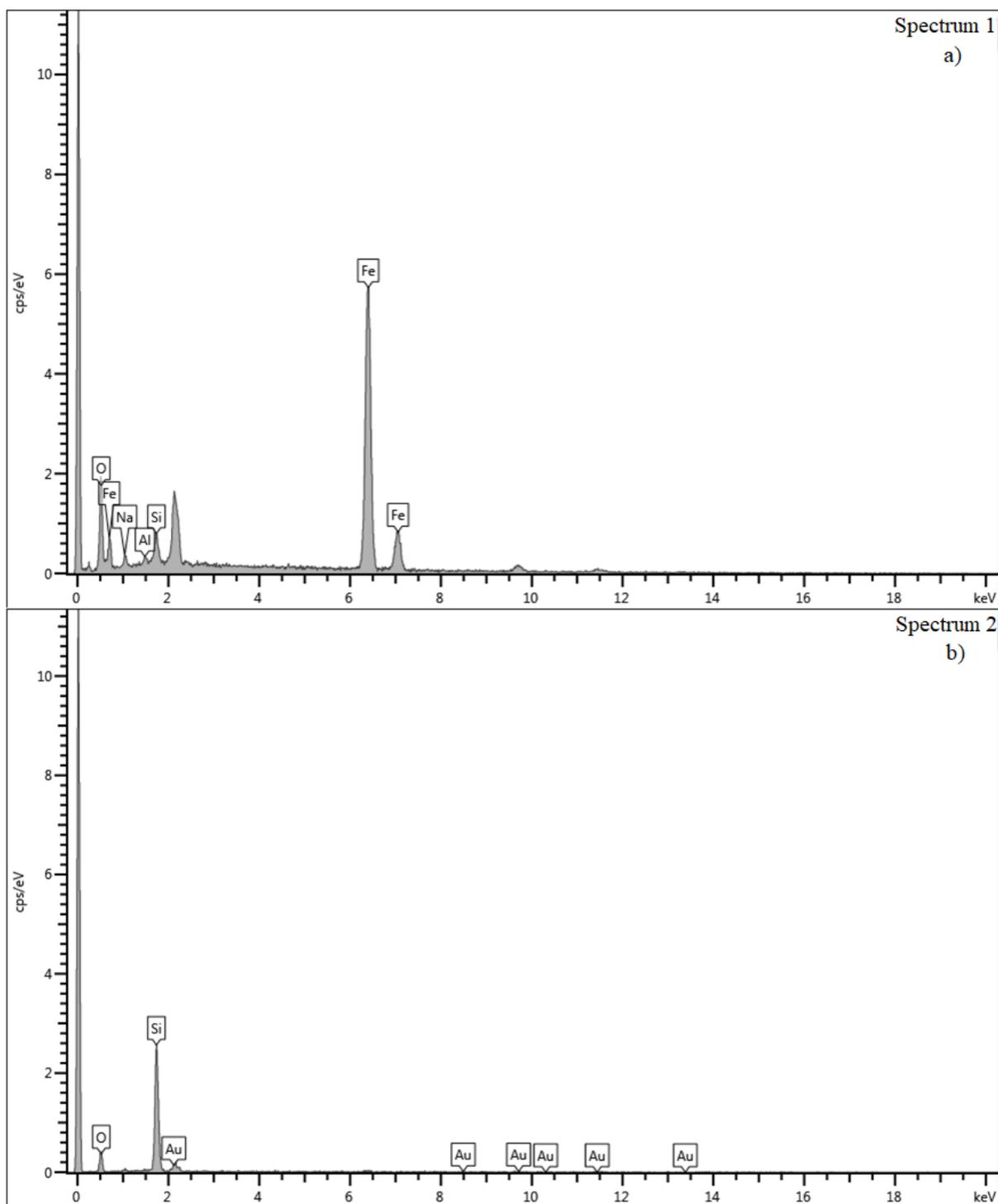


Figura 4.15: Detecção de energia dispersiva de amostras de RMF com geopolimero com dois EDS pontuais: a) spectrum 1 referente a minerais de ferro e b) spectrum 2 referente a areia

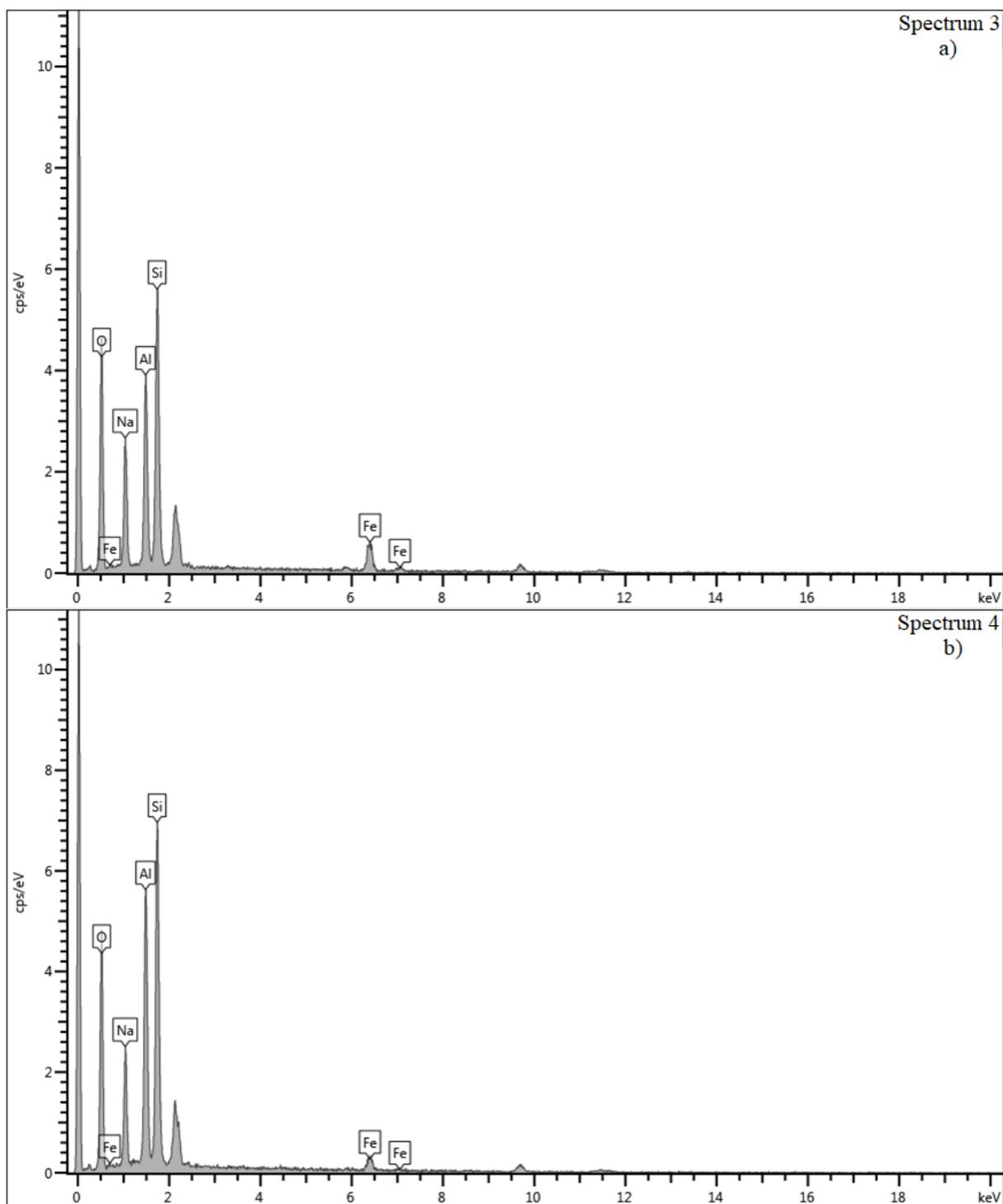


Figura 4.16: Detecção de energia dispersiva de amostras de RMF com geopolimero com dois EDS pontuais: a) spectrum 3 referente ao gel N-A-S-H presente 7 dias de cura e b) spectrum 4 referente ao gel N-A-S-H presente aos 60 dias de cura

### 4.3.2 Amostras contendo rejeito de minério de ferro e CP-V

Para analisar a morfologia e composição dos produtos de reação presentes na amostra contendo rejeito de minério de ferro com adição do cimento Portland CP-V aos 7 e 60 dias de cura, imagens de alta ampliação (entre 150 e 2500 vezes) foram obtidas, Figura 4.17. As imagens da Figura 4.17a e 4.17b referem-se a mistura com 7 dias de cura, já as amostras com 60 dias correspondem as Figuras 4.17c e 4.17d. A Figura 4.17b representa uma imagem retro espalhada, onde a presença de minerais mais pesados, como os de ferro, são identificados pelas cores mais claras e minerais menos pesados, como o quartzo, em tons mais escuros.

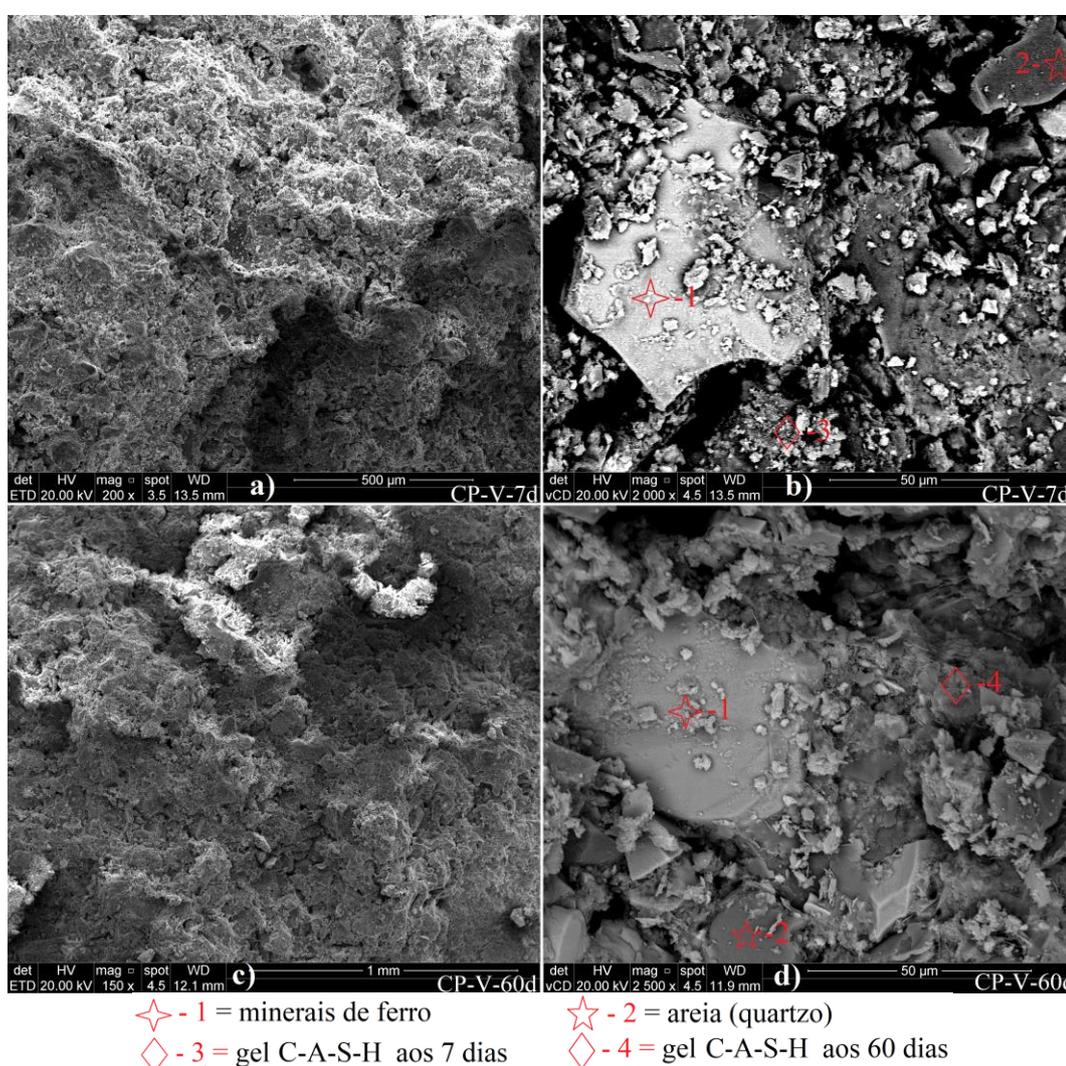
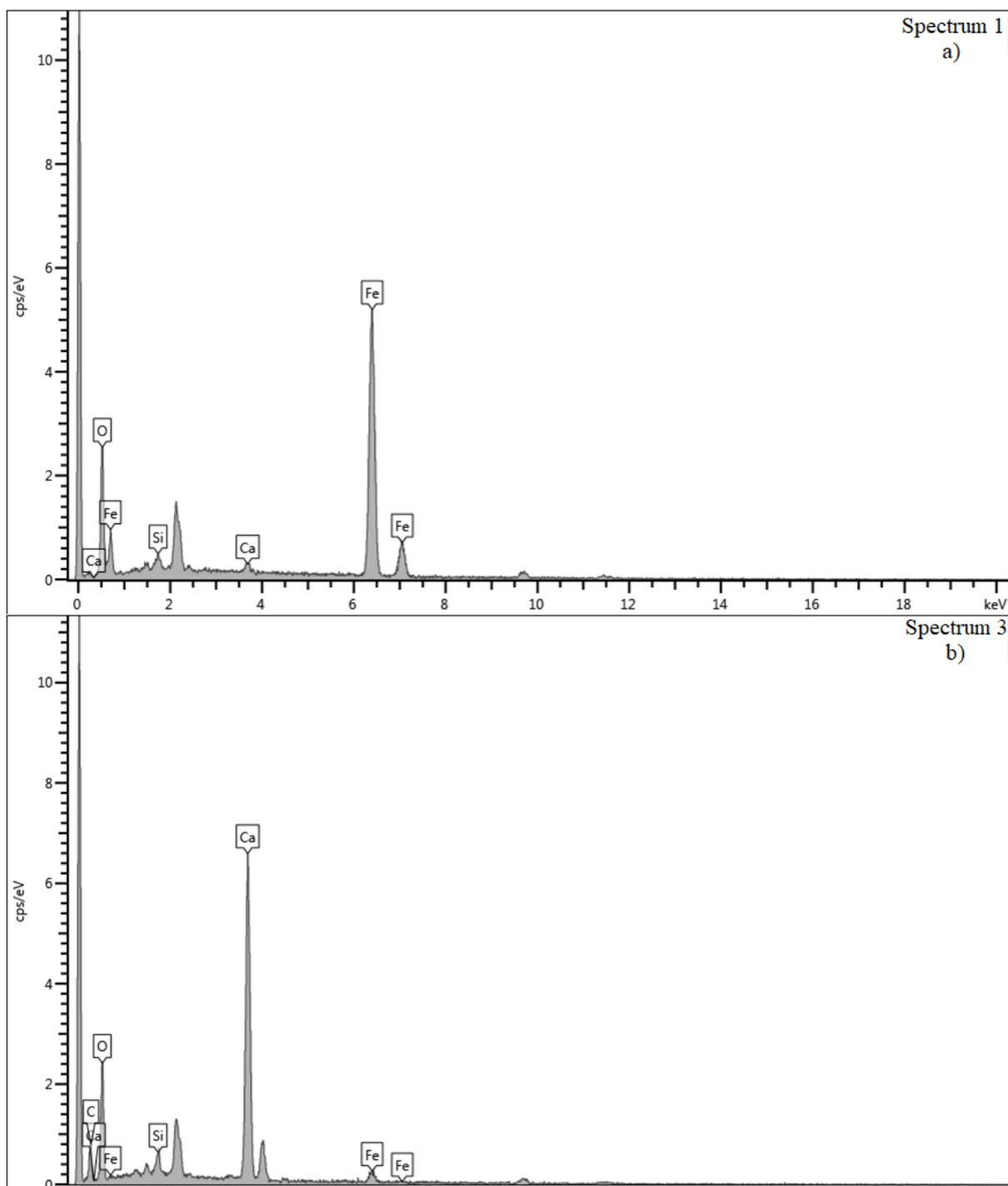


Figura 4.17: Microscopia eletrônica de varredura em amostras de RMF com CP-V em distintas magnitudes: a) 200 vezes com 7 dias de cura; b) 2000 vezes aos 7 dias de cura; c) 150 vezes aos 60 dias e d) 2500 vezes com 60 dias

As imagens apresentam basicamente o rejeito de minério de ferro composto principalmente por grãos de areia e minerais de ferro ligados através dos produtos de reação pela hidratação do gel cimentante. A presença de minerais de ferro como (goethita, hematita e muscovita) referem se ao *spectrum 1* demarcados na Figura 4.17b-d, e apresentados na Figura 4.14a. Já a presença de areia (quartzo) refere aos *spectrum 2* demarcados na Figura 4.17b-d.



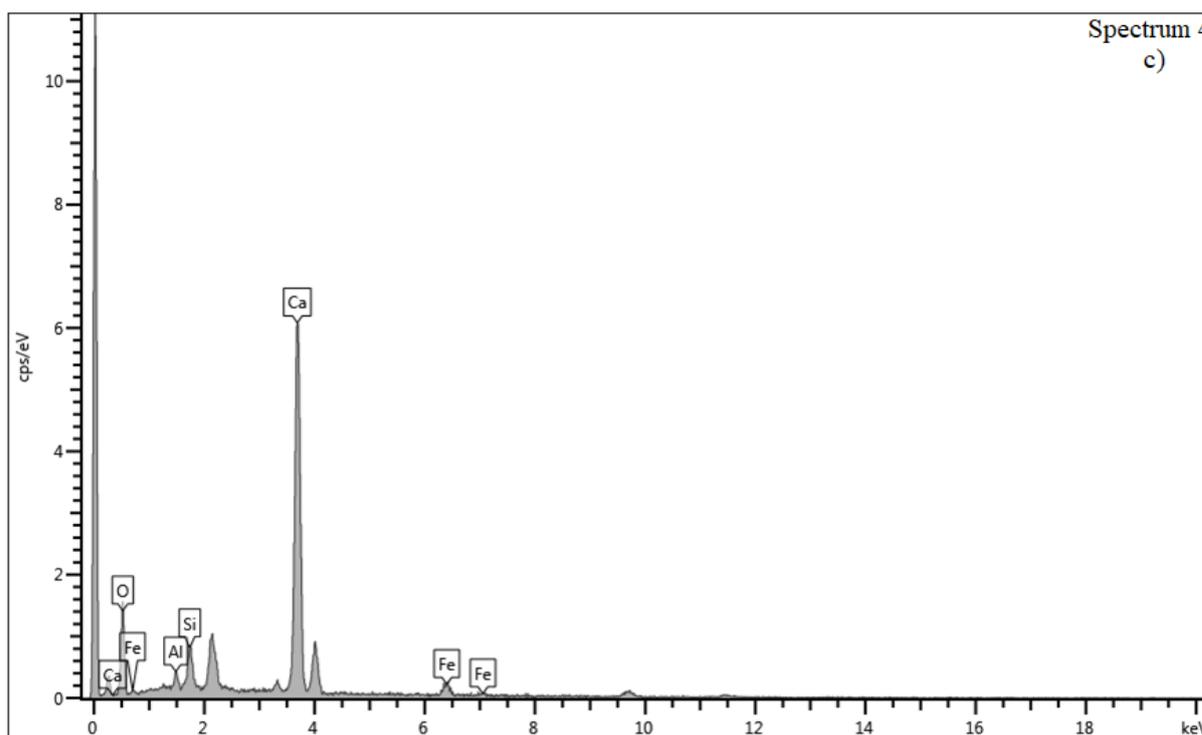


Figura 4.18: Detecção de energia dispersiva de amostras de RMF com geopolimero com três EDS pontuais: a) spectrum 1-minerais de ferro; b) spectrum 3-gel C-A-S-H presente aos 7 dias de cura e c) spectrum 4-gel C-A-S-H presente aos 7 dias de cura

A presença da cimentação é comprovada a partir da Figura 4.17, onde o *spectrum 3* demarcado na Figura 4.17b e apresentado na Figura 4.18b e refere-se ao gel cimentante presente aos 7 dias de cura. Aos 60 dias é demarcado pelo *spectrum 4*, Figura 4.17d e apresentados na Figura 4.18c. O gel cimentante apresentado denota a formação de um gel rico em silício (Si) incorporando cálcio (Ca) em sua composição, denominado gel C-A-S-H (alumino silicato de cálcio hidratado), sendo este o principal produto da reação de cimentos convencionais. Ao comparar a evolução das amostras de RMF cimentadas artificialmente com cimento convencional CP-V, aos 7 e 60 dias, conclui-se que a análise micro estrutural da matriz cimentante sugere que tanto a 7 quanto 60 dias os produtos de reação e a morfologia semelhantes e levam a formação do mesmo agente cimentante, gel C-A-S-H, característico de materiais contendo cimentos convencionais.

### 4.3.3 Comparação entre amostras com rejeito de minério de ferro contendo geopolimero e CP-V

De modo a comparar as amostras contendo geopolimero e CP-V imagens de alta ampliação (entre 2000 e 2500 vezes) foram realizadas, Figura 4.19. Nas quatro imagens fornecidas

percebe-se basicamente o rejeito de minério de ferro, composto por minerais de ferro em sua forma mais básica (goethita, hematita e muscovita) e partículas de areia (quartzo) aglomerados por cimentos. Os géis cimentantes formados são a principal diferença encontrada nas amostras, sendo que a amostra com adição de geopolimero é cimentada através do gel N-A-S-H (Figura 4.20a) e a amostra contendo CP-V sendo cimentada através do gel C-A-S-H (Figura 4.20b).

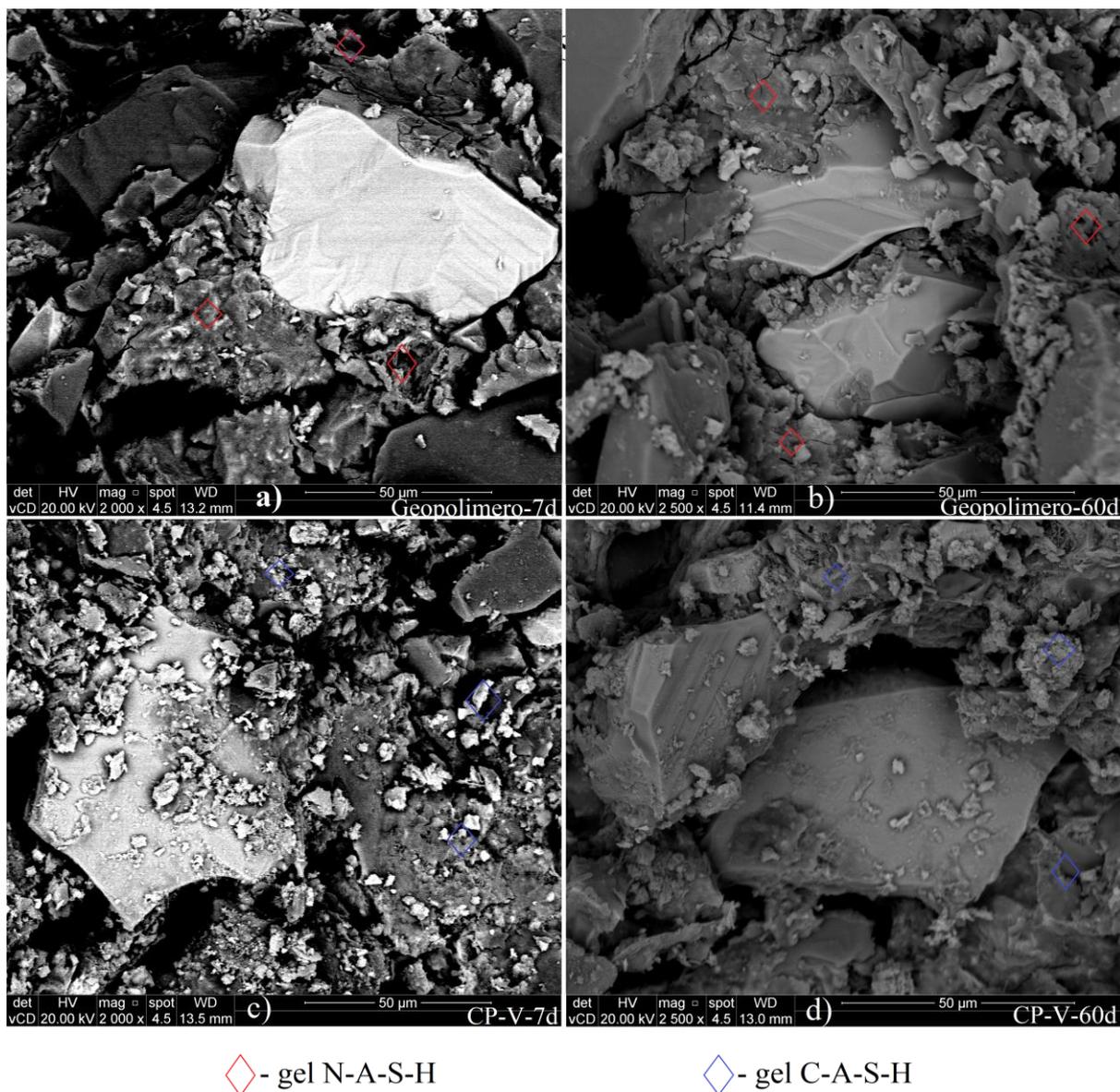


Figura 4.19: Microscopia eletrônica de varredura em amostras de RMF com: a) geopolimero-7d-magnitude de 2000 vezes; b) geopolimero-60 dias-magnitude de 2500 vezes; c) CP-V-7d-magnitude de 2000 vezes e d) CP-V-60d- magnitude de 2000 vezes

Em suma, a análise micro estrutural da matriz cimentante das amostras contendo RMF com adição de geopolímero, tanto a 7 quanto 60 dias, mostrou que os produtos de reação formados e a morfologia são consideravelmente similares e levam a formação do mesmo agente cimentante, gel N-A-S-H, característico de materiais contendo metacaulim. Essa hipótese sustenta os resultados apresentados pelos ensaios mecânicos referentes a resistência a compressão simples, apresentados anteriormente no item 4.1, de que entre 7 e 60 dias de cura, praticamente não há variação.

Ao compararmos as amostras contendo RMF com adição do cimento convencional CP-V, também observamos as mesmas características, ou seja, que tanto para 7 quanto para 60 dias os produtos de reação e morfologia são muito similares e levam a formação do agente cimentante comum a esse tipo de cimentos, gel C-A-S-H. Por fim, ao compararmos as mostras contendo geopolímero e CP-V, tanto para 7 quanto 60 dias, é visível a semelhança de ambos em termo do avanço das reações e da morfologia, mas que levam a formação de distintos agentes cimentantes, gel N-A-S-H para a amostra com geopolímero e C-A-S-H para a amostra contendo CP-V, conforme apresentado na Figura 4.20.

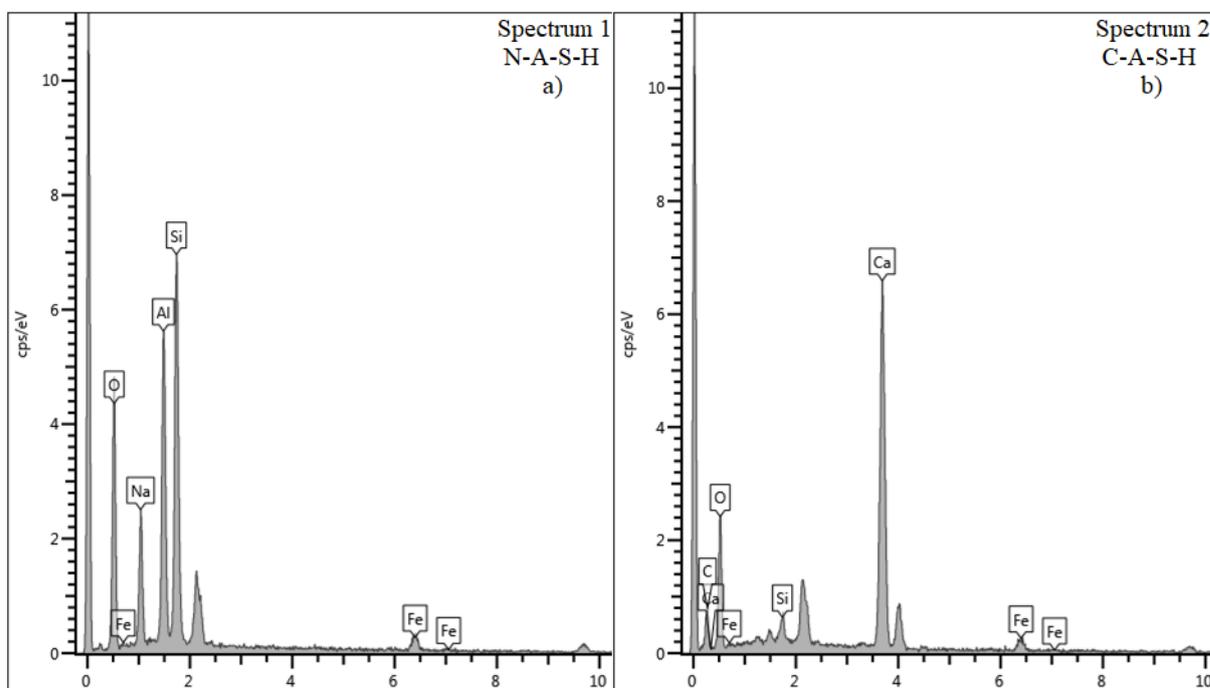


Figura 4.20: Detecção de energia dispersiva com dois EDS pontuais de amostra de RMF com: a) geopolímero (spectrum 1) gel N-A-S-H e b) CP-V (spectrum 2) referente ao gel C-A-S-H

## 4.4 ENSAIOS TRIAXIAIS

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes aos ensaios triaxiais drenados e não drenados realizados nesta pesquisa. São apresentadas observações referentes ao comportamento tensão-deformação, variação volumétrica, geração de poropressão e trajetórias de tensões. As tensões efetivas empregadas variaram entre 50, 100 e 200 kPa e não foram maiores por limitações do equipamento triaxial utilizado. Assim como os ensaios macroestruturais os ensaios desta seção foram realizados nas amostras com os valores otimizados, ou seja, 3,39 para a variável Si/Al e de 0,49 para Na/si. Ademais, todos os corpos de prova foram moldados com peso específico aparente seco ( $\gamma_d$ ) de 19,2 kN/m<sup>3</sup>.

### 4.4.1 Ensaios triaxiais consolidados isotropicamente drenados (CID) no rejeito de minério com geopolímero

Nas Figuras 4.21a e 4.21b é possível observar as curvas tensão-deformação axial e tensão-deformação volumétrica, respectivamente, dos ensaios triaxiais consolidado drenados sob tensões confinantes de 50, 100 e 200 kPa realizados em corpos de prova de rejeito de minério de ferro com geopolímero.

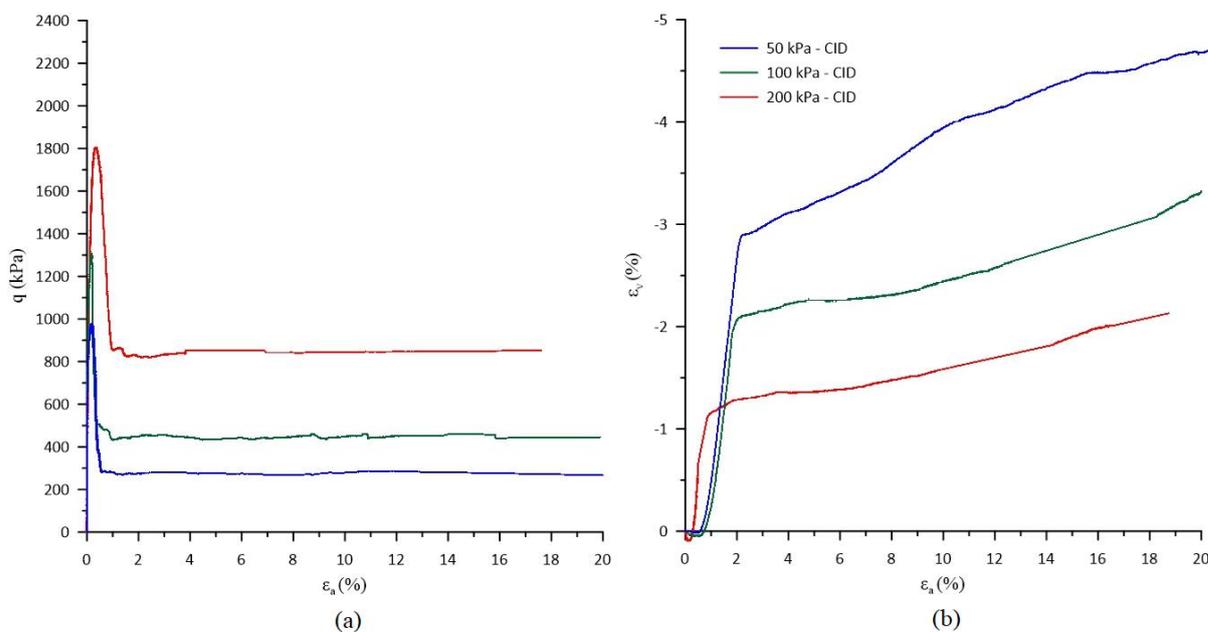


Figura 4.21: Ensaios triaxiais: (a) Curvas tensão-deformação axial e (b) variação volumétrica para ensaios CID nas amostras com dosagem ótimas sob tenção confinante de 50, 100 e 200 kPa

Conforme a Figura 4.21a, com o aumento da tensão de confinamento a uma elevação na resistência e rigidez inicial do material. Schnaid *et al.* (2001) apontam que em seus estudos sobre solos cimentados, ocorreu a presença de um comportamento rígido e linear no início do cisalhamento até um ponto bem definido da plastificação a partir do qual o solo sofre deformações plásticas até a ruptura, caracterizada pela fragilidade e formação de plano de cisalhamento o que ocorre de fato nesta análise.

Ademais, todas as amostras ensaiadas, Figura 4.21b, apresentaram comportamento bastante rígido a pequenas deformações axiais, Figura 4.22, com pouca contração do material, seguida por um comportamento bastante dilatante (eixo negativo das ordenadas da Figura 4.21b), com potencial para geração de excessos negativos de poropressão no caso de um cisalhamento não drenado e conseqüentemente frágil. Pode-se observar que a máxima dilatância é alcançada após ser atingido a máxima tensão desvio durante o cisalhamento, esse fato pode ser explicado a partir de estudos de Cuccovillo & Coop (1999), entretanto a dilatância continua crescendo, embora a uma taxa de incremento inferior ao ponto correspondente de máxima tensão desvio (pico). Os autores afirmam que após ser alcançado o ponto de plastificação, ocorre gradualmente um processo de desestruturação da cimentação existente, permitindo, assim, que a dilatância aumente até alcançar um valor máximo.

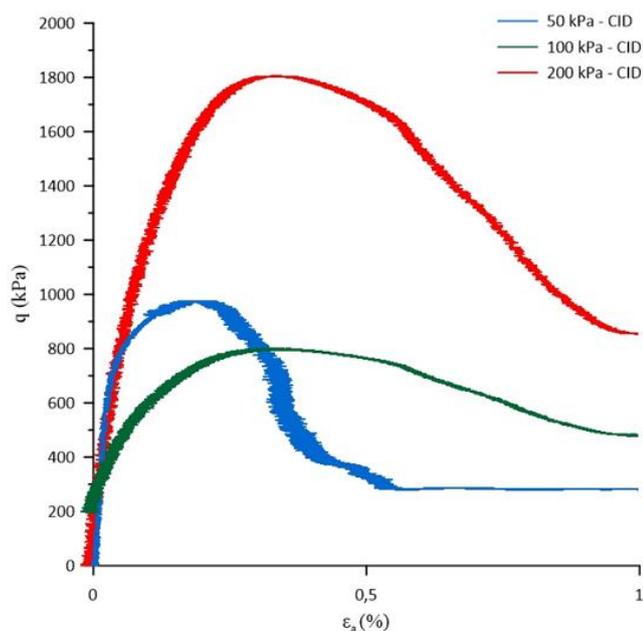


Figura 4.22: Curvas tensão-deformação axial para ensaios CID nas amostras com dosagem ótima sob tensão confinante de 50, 100 e 200 kPa com deformação máxima de 1%

Além disso, a tendência à fragilidade e dilatação é gradualmente reduzida com o aumento das tensões de confinamento, o que condiz com estudos de Clough *et al.* (1981); Elliot & Brown (1985) e Gens & Nova (1993), que enfatizam que a rigidez inicial pode diminuir quando as tensões de confinamento são altas, ocorrendo transição de um comportamento dilatante e frágil para um comportamento compressível e dúctil, o que provavelmente aconteceria se tensões mais elevadas fossem empregadas.

Autores como Leroueil & Vauglan (1990) e Gens & Nova (1993) apontam que materiais estruturados quando submetidos a ensaios triaxiais com baixas tensões de confinamento, apresentam características bem definidas tais como resistência de pico bem pronunciada, seguida por um decréscimo de resistência com um conseqüente aumento das deformações (característico do *strain-softening*) associado a presença de deformações de expansão. Características essas, presente claramente nos ensaios apresentados na Figura 4.21.

Comportamentos muito semelhantes foram obtidos por Consoli *et al.* (2022) ao realizarem ensaios triaxiais consolidado drenados com as mesmas tensões confinantes e mesmo peso específico aparente seco (19 kN/m<sup>3</sup>) no mesmo rejeito de minério de ferro analisado neste estudo, mas com adição de 5% de cimento Portland. Além disso, o comportamento frágil e com presença de deformações em tensões confinantes baixas é semelhante ao comportamento apresentado por uma ampla gama de areais cimentadas e ensaiadas a baixas tensões de confinamento, tais como as apresentadas por Cuccovillo & Coop (1999) e Consoli *et al.* (2012). Na Figura 4.23 são apresentados o modo de ruptura dos corpos de prova nas três tensões analisadas.

Conforme apresentado, para às três tensões efetivas de confinamento empregadas nos ensaios observou-se a formação de um plano de cisalhamento bem definido. Esse comportamento é típico de solos cimentados e pode ser explicado conforme analogia realizada por Hajiabdolmajid *et al.* (2002), e apresentado esquematicamente na Figura 4.24. Nessa figura, inicialmente observa-se o início da curva tensão-deformação crescendo linearmente (I) até o início da aparição de microfissuras na amostra (II), ou seja, a amostra atingiu a superfície de plastificação dando início a quebra da cimentação. Nesta fase, a resistência que antes possuía apenas uma parcela coesiva, passa a mobilizar uma parcela friccional cada vez mais influente à medida que aumenta a degradação da cimentação. A amostra passa a sofrer deformações plásticas crescentes até a ruptura (III) e a influência da tensão de confinamento aumenta,

devido ao aumento da parcela friccional, isso é visivelmente perceptível com a presença de um pico bem pronunciado no gráfico tensão-deformação. Após atingir o pico de resistência, a parcela coesiva começa a reduzir drasticamente (IV) até um valor residual e a resistência passa a ser controlada quase que exclusivamente pela parcela de atrito.

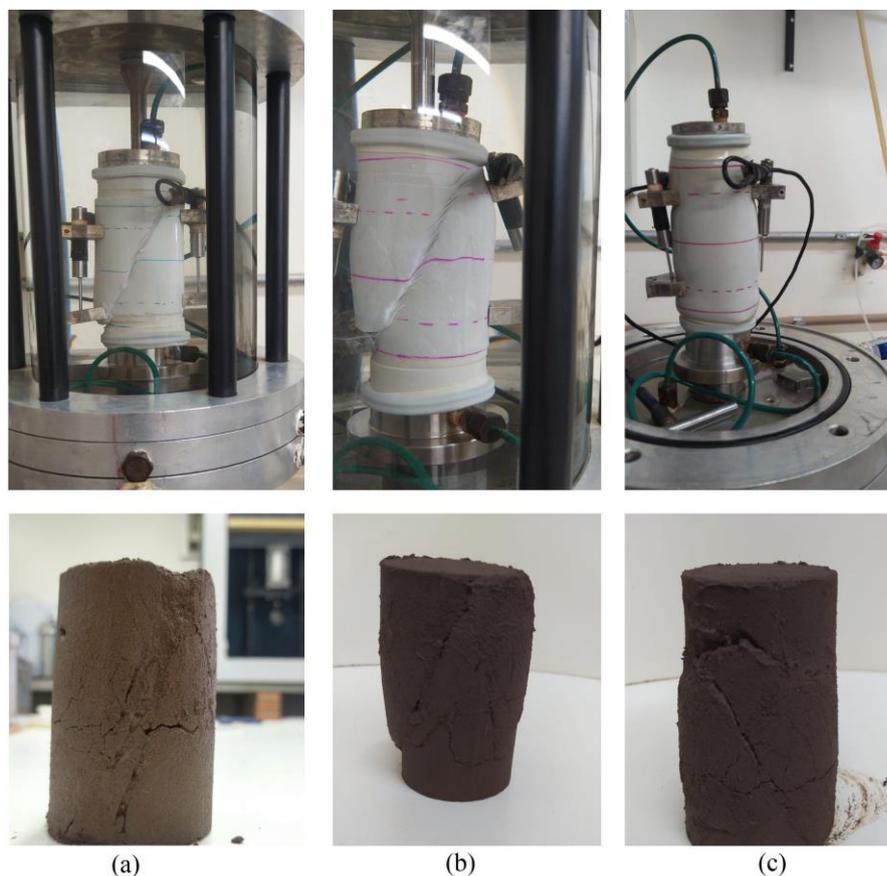


Figura 4.23: Plano de ruptura nos ensaios CID de amostras ótimas com tensão efetiva de: (a) 50 kPa (b) 100 kPa e (c) 200 kPa

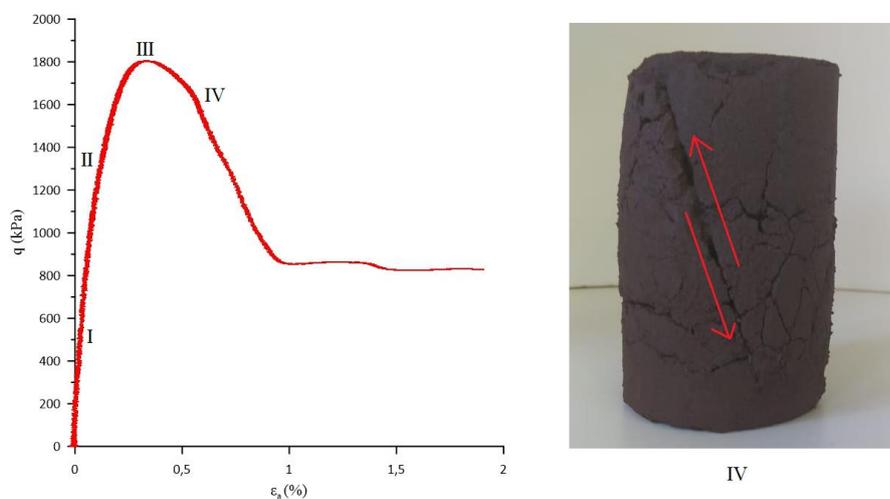


Figura 4.24: Mobilização das componentes de resistência do modelo de cisalhamento para solos cimentados (adaptado de HAJIABDOLMAJID et al., 2002)

#### 4.4.2 Ensaios triaxiais consolidados isotropicamente não drenados (CIU) no rejeito de minério com geopolímero

É apresentada na Figura 4.25 a curva tensão-deformação e geração de poropressão do ensaio triaxial consolidado não drenado com tensão confinante de 50 kPa realizado na amostra contendo rejeito de minério de ferro e geopolímero. Na Figura 4.26, observa-se a formação de um plano de cisalhamento bem definido, muito semelhante ao que ocorreu nas amostras CID apresentadas no item 4.3.1.

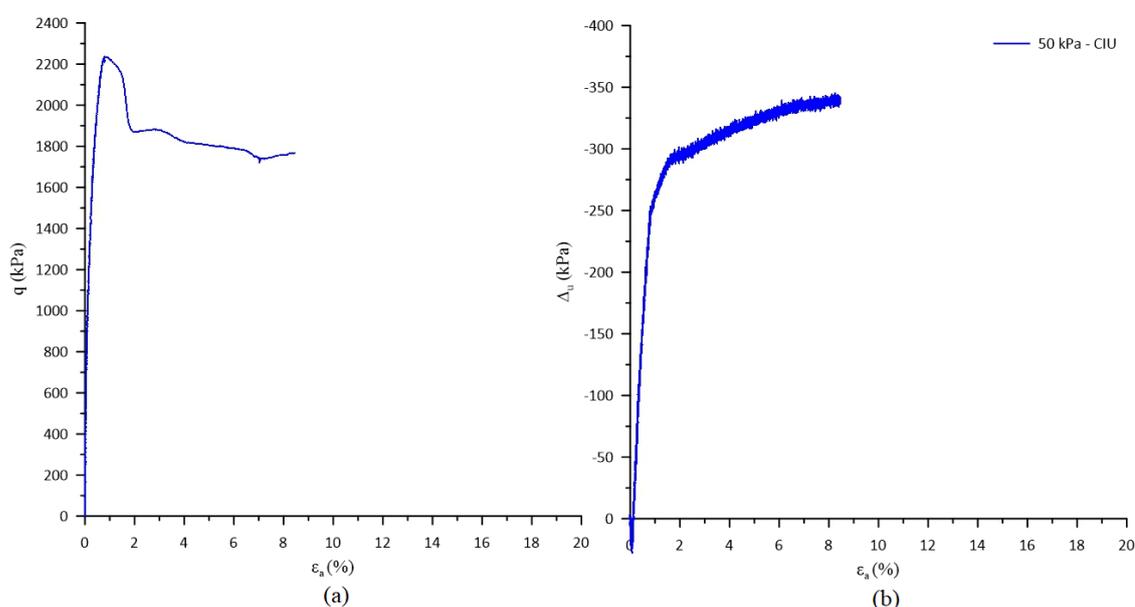


Figura 4.25: Ensaios triaxiais: (a) curva tensão-deformação axial e (b) geração de poropressão para ensaio CIU na amostra com dosagem ótima sob tensão confinante de 50 kPa

Com base na Figura 4.26, é notável que o corpo de prova demonstrou um pico bem definido na curva  $q$ -  $\epsilon_a$  com uma subsequente queda de resistência até o final do ensaio. Quanto a geração da poropressão, observa-se a ocorrência de uma pequena geração de poropressão positiva no início do ensaio seguida de uma grande geração de poropressão negativa. É notável a similaridade apresentada ao se comparar as curvas  $\epsilon_a$ -  $\epsilon_v$  dos ensaios CID com as curvas  $\Delta u$ - $\epsilon_a$  do ensaio CIU, enquanto os corpos de prova nos ensaios drenados expandem nos não drenados geram excessos negativos de poropressão. Esse comportamento é tipicamente encontrado em areias mediamente densas sendo descrito por Atkinson & Bransby (1978).

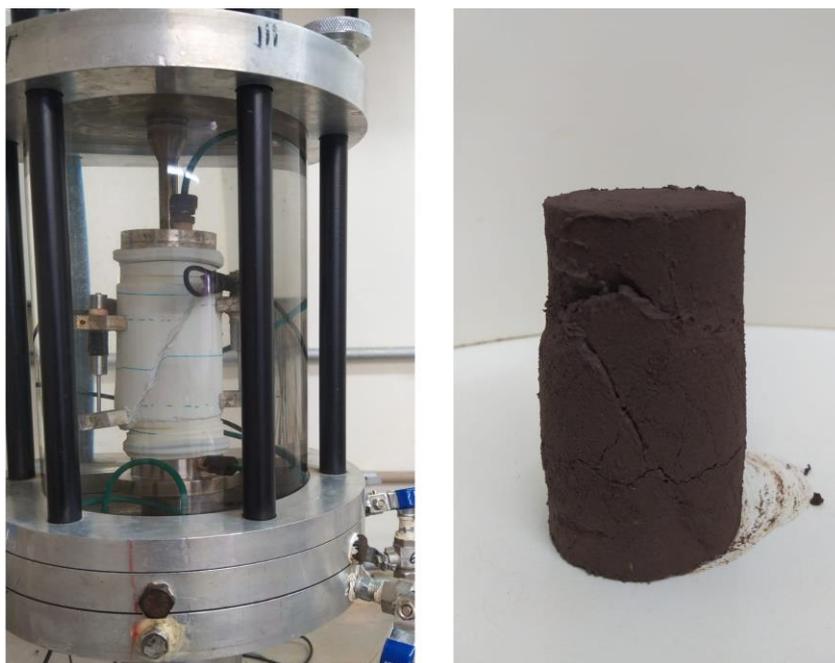


Figura 4.26: Plano de ruptura nos ensaios CIU de amostras ótimas com tensão efetiva de 50 kPa

#### 4.4.3 Ensaios triaxiais consolidados isotropicamente drenados (CID) no rejeito de minério de ferro sem cimentação

A partir da Figura 4.27 observa-se a curva tensão-deformação axial e variação volumétrica do ensaio triaxial consolidado drenado com tensão confinante de 50 kPa do corpo de prova de rejeito de minério de ferro em seu estado natural, ou seja, sem cimentação, e com peso específico aparente seco ( $\gamma_d$ ) de 19,2 kN/m<sup>3</sup>, como as demais amostras ensaiadas.

Conforme a Figura 4.27 (a), a amostra apresentou comportamento semelhante ao ensaio drenado ensaiado com a mesma tensão confinante, mas de maneira menos pronunciada. Enquanto no ensaio com geopolímero a curva  $q$ - $\epsilon_a$  apresentou um comportamento bastante rígido, com cerca de 980 kPa de resistência a uma pequena deformação de 0,20% a mesma amostra ensaiada de forma natural apresentou uma resistência de pico máxima de 320 kPa com deformação axial de 2,80%, ou seja, um pico bem menos pronunciado, característico de materiais com pouca ou nenhuma cimentação, ainda que considerados densos para este nível de tensão média efetiva.

Ademais, ao analisar a curva  $\epsilon_v$ - $\epsilon_a$  observa-se também uma similaridade com o ensaio contendo geopolímero, pouca contração do material, seguida por um comportamento dilatante

(com potencial para geração de excessos de poropressão no caso de um cisalhamento não drenado) e conseqüentemente certa fragilidade, porém, menos pronunciado. Enquanto no ensaio com geopolímero alcançou-se uma dilatação de no máximo 4,70% no estado natural obtiveram-se 3,47%, ou seja, um comportamento menos frágil. No entanto, diferente dos ensaios triaxiais em amostras contendo geopolimerização, os ensaios realizados na amostra em seu estado natural não apresentaram uma superfície de cisalhamento tão bem definida, com uma tendência ao embarrigamento, (Figura 4.28), comportamento esperado para materiais contráteis.

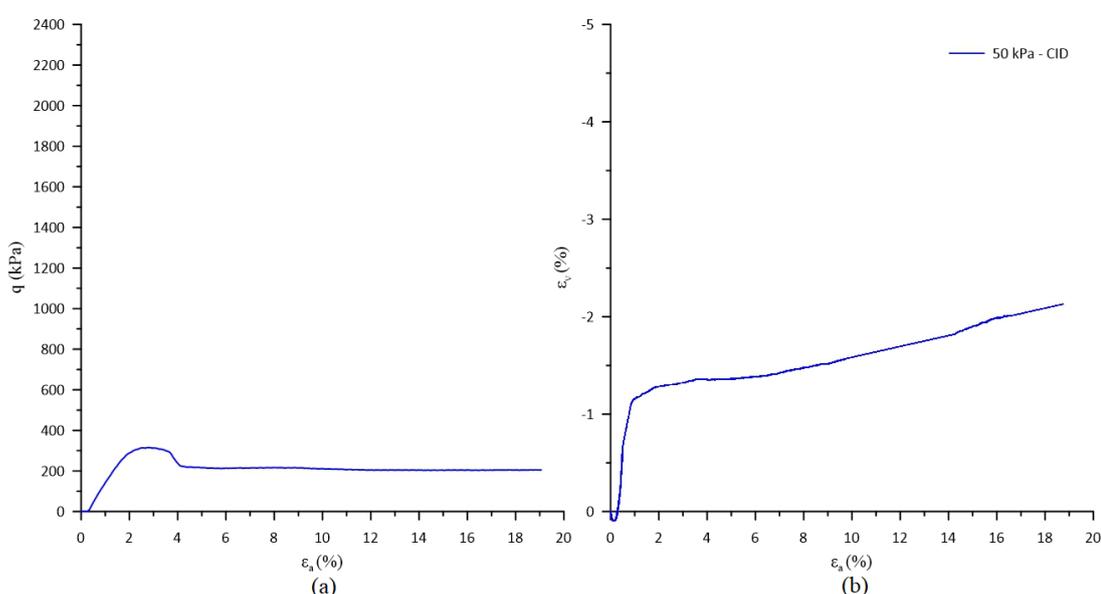


Figura 4.27: Ensaio triaxiais: (a) curva tensão-deformação axial e (b) variação volumétrica para ensaio CID de rejeito de minério de ferro, sem cimentação, sob tensão de 50 kPa

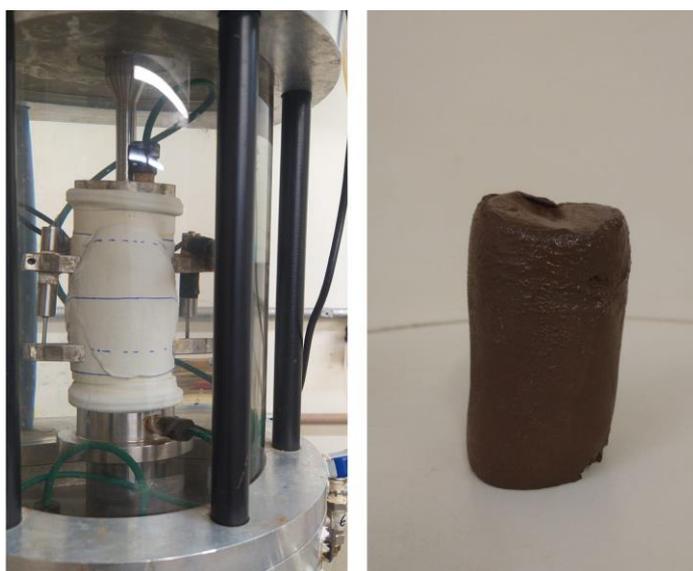


Figura 4.28: Plano de ruptura nos ensaios CID de rejeito de minério de ferro, sem cimentação, sob tensão confinante de 50 kPa

#### 4.4.4 Ensaios triaxiais consolidados isotropicamente não drenado (CIU) no rejeito de minério de ferro sem cimentação

Na Figura 4.29 é apresentada a curva tensão-deformação axial e geração de poropressão do ensaio triaxial consolidado não drenado com tensão confinante de 50 kPa do rejeito de minério de ferro, também no seu estado natural, ou seja, sem cimentação.

Com base na Figura 4.29, observa-se a mesma similaridade apresentada pelos ensaios drenados, principalmente quanto a geração de poropressão negativa. Já no gráfico  $q$ - $\varepsilon_a$  ocorreu uma grande discrepância, justificada pela não formação de um pico de resistência pronunciado na amostra em seu estado natural, típico de ensaios com nenhuma cimentação.

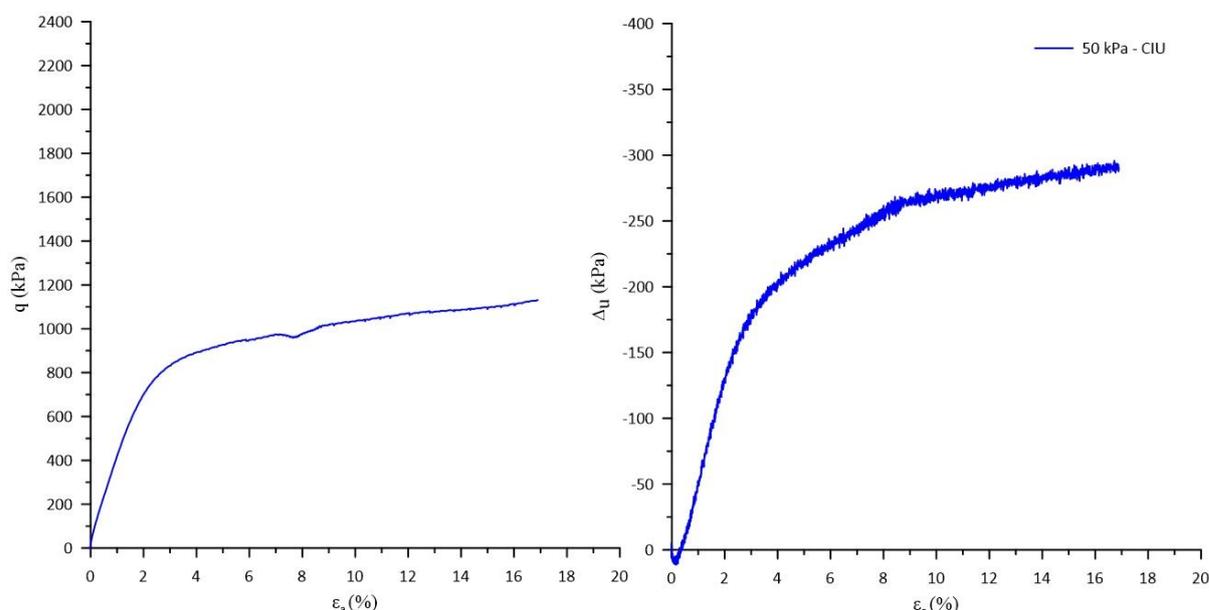


Figura 4.29: Ensaio triaxial: (a) curva tensão-deformação axial e (b) geração de poropressão para ensaios CIU nas com rejeito de minério de ferro, sem cimentação, sob tensão confinante de 50 kPa

Ademais, enquanto no ensaio da amostra com dosagem otimizada a curva  $q$ - $\varepsilon_a$  apresentou um comportamento bastante rígido, com cerca de 2236 kPa de resistência a uma pequena deformação de 0,80%, o corpo de prova com nível similar de densificação prévia, porém sem adição de nenhum tipo de aglomerante apresentou uma resistência máxima de 1131 kPa com deformação axial crescente, atingindo seu máximo em 17% de deformação axial.

Além disso, ao analisar a curva de poropressão observa-se uma maior similaridade com o ensaio contendo geopolímero, uma pequena geração de poropressão positiva no início do

ensaio seguida de uma grande geração de poropressão negativa. Entretanto, enquanto no ensaio com a dosagem otimizada alcançaram-se negativos excessos de poropressão de 330 kPa, no corpo de prova não cimentado obteve-se um valor de 290 kPa, ou seja, um comportamento menos frágil.

Desta forma, ao comparar os ensaios realizados com e sem cimentação, é perceptível a influência da cimentação no comportamento do rejeito de minério de ferro. O incremento de cimentação gera efeitos diretamente no aumento da tensão de pico na curva  $q-\varepsilon_a$ , com aumento da rigidez inicial e aumento da fragilidade, comportamento muito semelhante ao de solos cimentados relatados por Leroueil & Vaughan (1990), Huang & Airey (1993) e Rotta *et al.* (2003) entre outros.

#### 4.4.5 Envoltória e parâmetros de resistência

As trajetórias de tensões, no espaço  $p' \times q$ , são apresentadas nas Figuras 4.30. As envoltórias foram definidas utilizando três ensaios drenados e um não drenado pertencentes a amostra contendo geopolímero. Além delas, um ensaio drenado e um não drenado no rejeito sem cimentação, estado natural, foram incluídas na análise. Todas às cinco amostras apresentaram peso específico aparente seco ( $\gamma_d$ ) de 19,2 kN/m<sup>3</sup>.

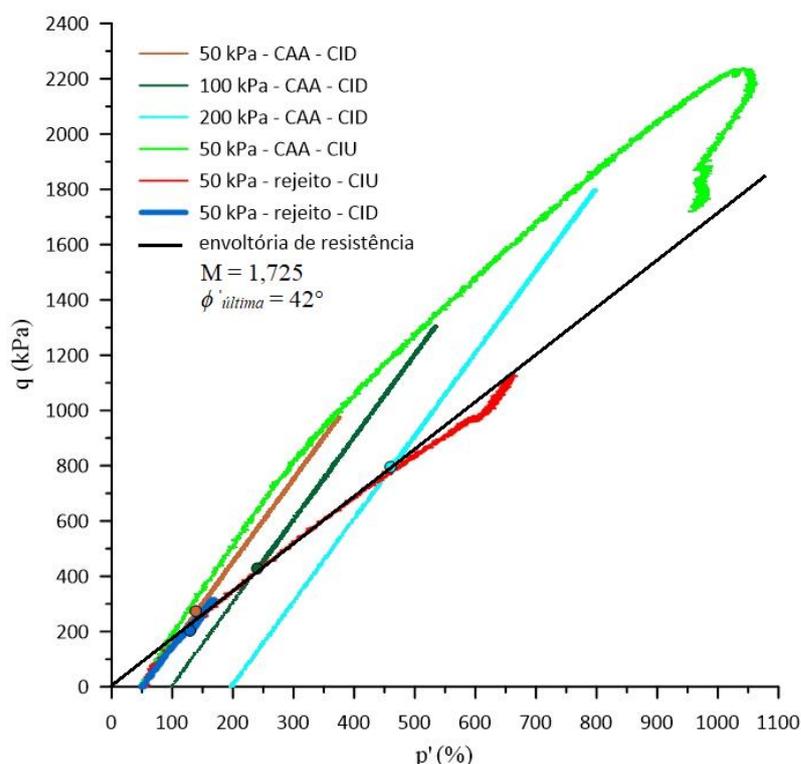


Figura 4.30: Envoltória de resistência última

Em termos de trajetórias, a amostra ensaiada na tensão efetiva de 50 kPa de forma não drenada, sem cimentação, apresentou a tendência de “andar” sobre a envoltória, permitindo assim, sua clara identificação. Na Figura 4.29b ocorre uma redução no incremento de excesso de poropressão. Ademais, as tensões de 50, 100 e 200 kPa ensaiadas de forma drenada com geopolímero, ao final do ensaio (demarcado) tenderam ao encontro da envoltória de estado crítico. No aspecto geral, em termos de parâmetros de resistência última, obteve-se um ângulo de atrito no estado crítico de  $42^\circ$ . Fracaro (2022) ao realizar o mesmo estudo presente nesta pesquisa, mas com a mistura em two-parts, obteve ângulo de atrito no estado crítico de  $40,3^\circ$ .

Embora os valores de  $q'$  alcançados na ruptura possam ser extremamente diferentes em ensaios drenados e não drenados, pois a variação da poropressão nos ensaios CIU proporciona um estado de tensões completamente distinto, ambas as trajetórias de carregamento obedecem praticamente a mesma envoltória de resistência. Conforme Clough *et al.* (1981), a cimentação em materiais arenosos tem a função de incrementar resistência a tração e uma coesão originária da cimentação entre as partículas, o que não ocorre no material em estado natural, desta forma, não ocorrem mudanças significativas no ângulo de atrito interno do material, embora a cimentação o torne mais rígido, o que ocorre de fato neste caso, quando os materiais com cimentação e em seu estado natural obedecem praticamente a mesma envoltória. Ademais, as trajetórias de tensões, no espaço  $t \times s'$ , são apresentadas na Figura 4.31.

Com base na Figura 4.31, observa-se que a envoltória de resistência de pico foi definida utilizando três ensaios drenados e um não drenado pertencentes a amostra com 5% de geopolímero. Ao analisar as trajetórias de tensões, verifica-se a natureza coesiva friccional desse material através da presença do ângulo de pico ( $\phi'_{pico}$ ) de  $45,6^\circ$  e de uma coesão efetiva ( $c'_{pico}$ ) de 157,5 kPa. Os valores obtidos por Fracaro (2022) correspondem a um ângulo de pico ( $\phi'_{pico}$ ) de  $46,76^\circ$  e uma coesão efetiva ( $c'_{pico}$ ) de 140,6 kPa.

Resultados semelhantes foram obtidos e relatados anteriormente por autores como Hu *et al.* (2017), ao analisarem rejeitos de minério de ferro, finos de Yuhezhai-China obtendo  $\phi_{cd}$  (parâmetros de tensão em termos de tensão efetiva calculados a partir de ensaios CD) de  $35^\circ$  e  $40^\circ$ . Ademais, estudos, já apresentados, de Presotti (2002), Pereira (2005) e Motta (2008) também relataram valores de ângulo de atrito entre  $32^\circ$  e  $39^\circ$ .

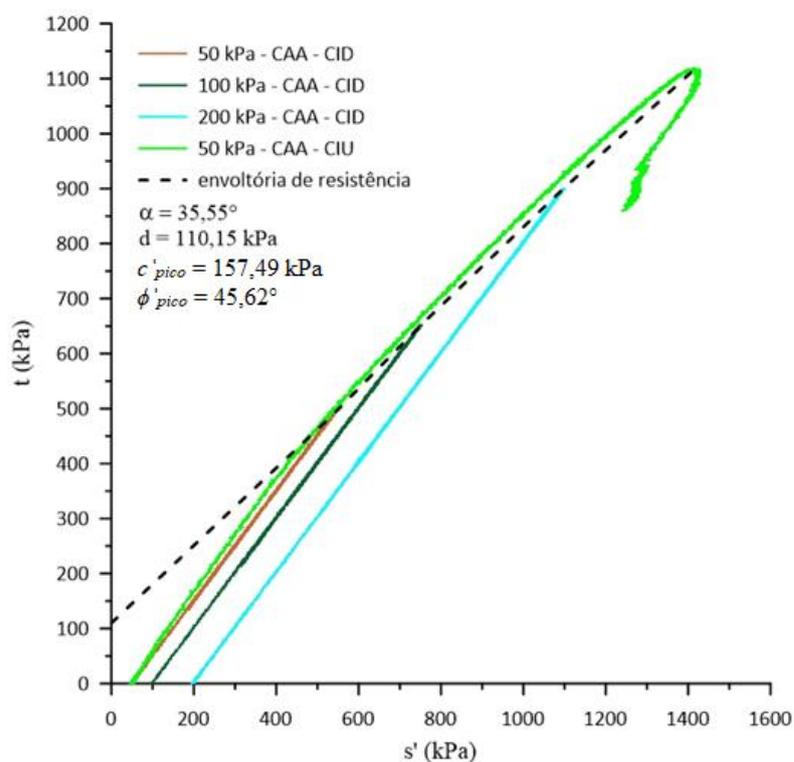


Figura 4.31: Envoltórias de resistência de pico

Os resultados obtidos com a realização dos ensaios triaxiais denotam que o comportamento tensão-deformação apresentado é característico de solos estruturados, nos quais a parcela friccional é dominante. Nesse tipo de material, quando baixas tensões confinantes são aplicadas durante o cisalhamento uma resistência de pico bem pronunciada ocorre, alcançando um estado fora da região limitando o estado de tensões para o solo não cimentado (COOP & ATKINSON, 1993).

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1 CONCLUSÕES

O presente trabalho objetivou preencher lacunas no conhecimento acerca de ligantes álcali-ativados e a viabilidade de aplicação destes materiais como estabilizante de materiais não convencionais, neste caso, o resíduo de minério de ferro. Os resultados obtidos contribuíram para uma melhor compreensão acerca do comportamento mecânico das misturas artificialmente cimentadas sob condições de compressão simples, análise micro estrutural da matriz cimentante e ensaios triaxiais drenados e não drenados.

Ao fim do presente estudo é possível estabelecer as seguintes conclusões:

- a) No estudo de dosagem do ligante álcali-ativado pode concluir-se que a região experimental otimizada corresponde ao intervalo entre 2,50 e 4,50 para a variável Si/Al e entre 0,40 e 0,60 para a relação Na/Si;
- b) O valor da dosagem otimizada para os 7 dias de cura corresponde a 3,39 para a variável Si/Al e 0,49 para a relação Na/Si, obtendo 94% do valor ideal para essa otimização com base na função de desejabilidade (d);
- c) Com base na análise ANOVA realizada para os 7, 28 e 60 dias de cura é possível afirmar que o modelo proposto fornece uma aproximação satisfatória dos valores para os três tempos de cura estudados. Os coeficientes  $R^2$  ajustados permitiram concluir que o modelo proposto consegue explicar de maneira satisfatória a variabilidade das respostas, assim como os valores de  $R^2$  pred.;
- d) Com base nos valores de P-valor foi possível afirmar a significância de todas as variáveis analisadas (lineares, quadráticos e de interação) para 7 dias de cura, pois, apresentam valores superiores a 5% proposto inicialmente, revelando que ambas as variáveis consideradas (Na/Si-Si/Al) assumem uma proporção significativa da responsabilidade pela resistência mecânica das misturas o que não ocorre com as análises a 28 e 60 dias de cura;

- e) A partir dos resultados de resistência a compressão simples, obtidos e com o auxílio do *software* estatístico utilizado, foi possível obter equações de regressão múltipla baseada nos efeitos significativos (lineares, quadráticos e de interação);
- f) A forma do modelo de superfície de resposta para a mistura a 7 dias de cura, corroboram com a ideia de significância das duas variáveis analisadas, Si/Al-Na/Si. Ademais, relativamente à forma da superfície de resposta, a tabela ANOVA e os resultados previstos e obtidos de resistência (qu) mostraram que a partir de 28 e 60 dias de cura as variáveis Si/Al-Na/Si não exercem mais influência, pois apresentam um crescimento muito pequeno de resistência em função do tempo;
- g) Uma hipótese para esse crescimento muito pequeno pode estar atrelada a utilização de um valor relativamente baixo de cimento alternativo utilizado, 5%, o que dificultou a avaliação do verdadeiro comportamento da geo polimerização em relação ao tempo de cura;
- h) Outra hipótese a ser considerada, baseia-se na justificativa de que a água utilizada para compactação seja muito pequena e tenha provavelmente sido insuficiente para hidratar o cimento alternativo, dado que o alto calor gerado durante a adição da água no final do processo em *one-part* gera uma severa perda de conteúdo de água, fazendo com que falte água para dissolver todo o conteúdo de ativadores;
- i) A hipótese de que as variáveis Si/Al-Na/Si não exercem mais influência após 7 dias de cura foi confirmada através da análise micro estrutural da matriz cimentante de amostras contendo RMF com adição de geopolímero. Nelas, tanto a 7 quanto a 60 dias, os produtos de reação formados e a morfologia foram praticamente iguais e levaram a formação do mesmo agente cimentante, gel N-A-S-H, característico de materiais contendo metacaulim;
- j) Ao comparar de forma experimental as amostras de RMF contendo o geopolímero otimizado com o cimento Portland CP-V confirmou-se a eficiência do geopolímero proposto neste estudo, tornando-o competitivo perante os cimentos convencionais. Ademais, na análise morfológica, ao comparar os dois cimentantes observou-se a semelhança de ambos em termo do avanço das reações e da morfologia, se

diferenciando apenas pela formação de distintos agentes cimentantes, gel N-A-S-H para a amostra contendo geopolímero e C-A-S-H para a amostra contendo CP-V;

- k) Quanto aos ensaios triaxiais realizados de forma drenada nas amostras contendo RMF e geopolímero, às três tensões analisadas (50, 100 e 200 kPa) condicionaram um comportamento rígido e linear no início do cisalhamento até um ponto bem definido da plastificação a partir do qual o solo sofreu deformações plásticas até a ruptura, caracterizado pela fragilidade e formação de plano de cisalhamento. Quanto a deformação axial observou-se um comportamento bastante rígido a pequenas deformações axiais, com pouca contração do material, seguida por um comportamento bastante dilatante (com potencial de geração de excessos negativos de poropressão caso a sollicitação fosse não drenada) e eminentemente frágil. Além disso, a tendência à fragilidade e dilatação foi gradualmente reduzida com o aumento das tensões de confinamento, o que condiz com estudos anteriores. Houve também a formação de um plano de cisalhamento bem definido, comportamento típico de solos cimentados;
- l) No ensaio triaxial realizado no corpo de prova CIU contendo RMF e geopolímero sob tensão de 50 kPa observou-se a formação de um plano de cisalhamento bem definido, muito semelhante ao que ocorreu nas amostras CID, bem como um pico bem definido na curva  $q-\varepsilon_a$  com uma subsequente queda de resistência até o final do ensaio com ocorrência de uma pequena geração de excessos positivos de poropressão positiva no início do ensaio seguida de uma grande geração de excessos negativos de poropressão. Foi notável a similaridade apresentada ao se comparar as curvas  $\varepsilon_a-\varepsilon_v$  dos ensaios CID com as curvas  $\Delta u-\varepsilon_a$  do ensaio CIU, enquanto nos ensaios drenados expandem os não drenados geram excessos negativos de poropressão;
- m) O ensaio triaxial CID realizado no rejeito de minério de ferro sem cimentação, com tensão efetiva de 50 kPa, apresentou comportamento semelhante ao ensaio drenado ensaiado com a mesma tensão confinante, mas de maneira menos pronunciada, tanto para as tensões quanto para as deformações axiais e volumétricas. No entanto, em seu estado natural não apresentaram uma superfície de cisalhamento tão bem definida, mas sim, uma aparente tendência ao “embarrigamento”;
- n) No ensaio triaxial CIU realizado no rejeito de minério de ferro sem cimentação, com tensão efetiva de 50 kPa, observou-se a mesma similaridade apresentada pelos ensaios

drenados, principalmente quanto a geração de poropressão negativa. Já no gráfico  $q$ - $\epsilon_a$  ocorreu uma grande discrepância, justificada pela não formação de um pico de resistência pronunciado na amostra em seu estado natural, típico de materiais granulares e isentos de cimentação;

- o) Ao comparar os ensaios realizados com e sem geopolímero, fica evidente a influência da cimentação no comportamento do rejeito de minério de ferro. O incremento de cimentação gera efeitos diretamente no aumento da tensão de pico na curva  $q$ - $\epsilon_a$ , com aumento da rigidez inicial e aumento da fragilidade, comportamento muito semelhante ao de solos cimentados relatados por diversos autores;
- p) Quanto as envoltória e parâmetros de resistência a amostra ensaiada na tensão efetiva de 50 kPa de forma não drenada, estado natural, apresentou a tendência de “andar” sobre a envoltória, permitindo assim, sua clara identificação. Ademais, as tensões de 50, 100 e 200 kPa ensaiadas em condição drenada com geopolímero, ao final do ensaio, tenderam ao encontro da envoltória de estado crítico. Em termos de parâmetros de resistência última, obteve-se um ângulo de atrito no estado crítico de  $42^\circ$ , similar aos resultados obtidos por diferentes autores;
- q) Quanto as trajetórias de tensões, no espaço  $t \times s'$  verificou-se a natureza coesiva friccional desse material através da presença do ângulo de pico ( $\phi'_{peak}$ ) de  $45,62^\circ$  e de uma coesão efetiva ( $c'_{peak}$ ) de 157,49 kPa;
- r) Os resultados obtidos com a realização dos ensaios triaxiais denotam que o comportamento tensão-deformação apresentado é característico de solos estruturados. Pois, quando baixas tensões confinantes foram aplicadas durante a etapa do cisalhamento, uma resistência de pico bem pronunciada ocorreu, alcançando um estado fora da região, limitando o estado de tensões para o solo não cimentado;
- s) Por fim, com base nos resultados obtidos neste estudo obteve-se um geopolímero pelo método “*One-Part*” utilizando como precursor o metacaulim ativado por hidróxido de sódio e silicato de sódio. Todos os resultados confirmaram a viabilidade do geopolímero com dosagem otimizada, tornando-o competitivo perante os cimentos convencionais. Ademais, por ser desenvolvido pelo processo de mistura pré-seco (*one-*

*part*) e por utilizar temperatura ambiente poderia ser desenvolvido com mais praticidade em aplicações de campo.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de colaborar com o conhecimento acerca do comportamento do rejeito de minério de ferro estabilizado com geopolímero pelo método *one-part*, o autor indica os seguintes tópicos para o desenvolvimento de pesquisas futuras:

- a) Avaliação da resistência à compressão simples e ensaios triaxiais para rejeito de minério de ferro estabilizado com outros agentes cimentantes;
- b) Avaliação da classificação ambiental do rejeito de minério de ferro *in natura* estabilizado o geopolímero desenvolvido na presente pesquisa, com a finalidade de observar a presença de metais pesados e o efeito de encapsulamento por cimentação;
- c) Análise do comportamento tensão-deformação do rejeito de minério de ferro *in natura* estabilizado com o geopolímero desenvolvido na presente pesquisa, com foco nos parâmetros de resistência ao cisalhamento pelo critério de ruptura de Mohr-Coulomb;
- d) Avaliação do uso de aditivos retardantes para prolongar o tempo de pega dos geopolímeros, em uma parte desenvolvido neste estudo;
- e) Avaliação da influência da água na resistência do geopolímero desenvolvido na presente pesquisa;
- f) Análise do comportamento tensão-deformação do rejeito de minério de ferro com adição do geopolímero produzido neste estudo sob altos níveis de tensão, de modo a avaliar como o rejeito alcali-ativado se comportaria sob altos estados de tensão face à tendência de reduzir a dilatação consoante o incremento da tensão média efetiva ( $p'$ ).

## REFERÊNCIAS

AASHTO. **Mechanistic-Empirical Pavement Design Guide.**

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA. **Relatório de segurança de barragens 2019.** Brasília. p. 69, 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO - ANM. **Órgãos federais se unem para atuação conjunta em segurança de barragens.** Disponível em: <<https://www.gov.br/ana/pt-br/assuntos/noticias-e-eventos/noticias/orgaos-federais-se-unem-para-atuacao-conjunta-em-seguranca-de-barragens> www.anm.gov.br>. Acesso em: maio de 2021.

AHMARI, S., ZHANG, L., ZHANG, J. Effects of activator type/concentration and curing temperature on alkali-activated binder based on copper mine tailings. **Journal of Materials Science**, [s. 1.], v. 47, n. 16, p. 5933-5945, 2012.

ÅHNBERG, H. On yield stresses and the influence of curing stresses on stress paths and strength measured in triaxial testing of stabilized soils. **Canadian Geotechnical Journal**, [s. 1.], v. 44, n. 1, p. 54-66, 2007.

AL BAKRI, A. M., KAMARUDIN, H., BINHUSSAIN, M., KHAIRUL NIZAR, I., ZARINA, Y., RAFIZA, A. R. The effect of curing temperature on physical and chemical properties of geopolymers. **Physics Procedia**, [s. 1.], v. 22, p. 286-291, 2011.

ALAM, S., DAS, S. K., RAO, B. H. Strength and durability characteristic of alkali activated GGBS stabilized red mud as geo-material. **Construction and Building Materials**, [s. 1.], v. 211, p. 932-942, 2019.

ALSHAREDAH, Y. A. **Slope Stability Enhancement of an Upstream Tailings Dam: Laboratory Testing and Numerical Modelling**. Dissertation of Master. Program in Civil and Environmental Engineering, University of Western Ontário, Ontário, Canadá, p. 146, 2015.

AL-TABBAA, A., EVANS, C. W. Laboratory-scale soil mixing of a contaminated site. **Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Ground Improvement**, [s. 1.], v. 3, n. 3, p. 119-134, 1999.

ALVARENGA, C. B. C. S. **Síntese e caracterização de geopolímeros à base de metacaulim e micropartículas de vidro soda-cal** [manuscrito]/Cristiane Bom Conselho Sales Alvarenga, p. 67, 2018.

ALVES, P. I. A. **Empilhamento de rejeito filtrado: a expansão de uma alternativa para substituição de barragens.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG. p. 116, 2020.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **D4767-11R20** – Standard Test Method for Consolidated Undrained Triaxial Compression Test for Soils, American Society for Testing and Materials, 2020.

\_\_\_\_\_. **C511**. Standard specification for mixing rooms, moist cabinets, moist rooms, and water storage tanks used in the testing of hydraulic cements and concretes. American Society for Testing and Materials, p. 1-3, 2013.

\_\_\_\_\_. **D2487**: Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System). American Society for Testing and Materials, p. 15, 2017.

\_\_\_\_\_. **D7181-20** – Standard Test Method for Consolidated Drained Triaxial Compression Test for Soils, American Society for Testing and Materials, 2020.

AQUINO, W., LANGE, D. A., OLEK, J. The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of álcali-silica reaction products. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 6, p. 485-493, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12025**: Solo-cimento – Ensaio de compressão simples de corpos de prova cilíndricos – Método de ensaio. Rio de Janeiro: 2012.

\_\_\_\_\_. **NBR 13028**: Mineração – Elaboração e apresentação de projetos de barragens para disposição de rejeitos, contenção de sedimentos e reservação. Rio de Janeiro: 2017.

\_\_\_\_\_. **NBR 6458**: Grãos de pedregulho retidos na peneira de abertura 4,8 mm – Determinação da massa específica, da massa específica aparente e da absorção de água. Rio de Janeiro: 2017.

\_\_\_\_\_. **NBR 6459**: Solo – Determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro: 2017.

\_\_\_\_\_. **NBR 7180**: Solo – Determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro: 2016.

\_\_\_\_\_. **NBR 7181**: Solo – Análise granulométrica. Rio de Janeiro: 2018.

\_\_\_\_\_. **NBR 7182**: Solo – Ensaio de compactação. Rio de Janeiro: 2020.

ATKINSON, J H., BRANSBY, P L. **The mechanics of soils: An introduction to critical state soil mechanics**. London: Mcgraw-hill, p. 375, 1978.

ATKINSON, J. H., BRANSBY, P. L. **The Mechanics of Soils – An introduction to critical state soil mechanics**. McGraw-Hill, London, p. 375, 1978.

AZAM, S., LI, Q. Tailings dam failures: a review of the last one hundred years. **Jurnal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, [s. 1.], v. 28, n. 4, p. 50-54, 2010.

BALCZÁR, I., KORIM, T., KOVÁCS, A., MAKÓ, E. Mechanochemical and Thermal Activation of Kaolin for Manufacturing Geopolymer Mortars – Comparative Study. **Ceramics International**, [s. 1.], v. 42, n. 14, p.15367-15375, 2016.

BARATA, M. S., DAL MOLIN, D. C. C. Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa, **Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído – ANTAC**, v. 2, n. 1, p. 69-78, 2002.

BBC NEWS Brasil em Londres. **Tragédia com barragem da Vale em Brumadinho pode ser a pior no mundo em 3 décadas.** 2019. Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/brasil-47034499>>. Acesso em: 27 dez. 2021.

BERGER. K. C. Study of Tailings Management Technologies. **Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Project, 2017.**

BHANBHRO, R. **Mechanical Properties of Tailings: Basic Description of a Tailings Material from Sweden.** Tese de Doutorado. Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering, Lulea University of Technology, Lulea, Suécia, p. 53, 2014.

BISHOP, A. W., HENKEL, D. J. **The measurements of soil properties in the triaxial test.** 2.ed. London: Edward Arnold, p. 227, 1962.

BISHOP, A. W., WESLEY, L. D. A hydraulic triaxial apparatus for controlled atress path testing, **Geotechnique**, [s. 1.], London, v. 25, n.4, p.675-970, 1975.

BOSCHI, A., LOT, A., MELCHIADES, F. **Efeito das características das matérias-primas de partida no desempenho de geopolímeros.** 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, SP, 2016.

BOWKER ASSOCIATES. **Samarco dam failure larges by far in recorded history, 2016.** Disponível em: <<https://lindsaynewlandbowker.wordpress.com/2015/12/12/samarco-dam-failure-largest-by-far-in-recorded-history/>>. Acesso em: maio 2021.

BRASIL. Câmara dos Deputados. Projeto de Lei nº 14.066, de 30 de setembro de 2020. **Altera a Lei nº 12.334/10 que estabelece a Política Nacional de Segurança de Barragens (PNSB).** Brasília: Câmara dos Deputados, 2020. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/lei-n-14.066-de-30-de-setembro-de-2020-280529982>>. Acesso em: maio de 2021.

BRASIL. Câmara dos Deputados. Resolução nº 13, de 8 de agosto de 2019. **Estabelece medidas regulatórias objetivando assegurar a estabilidade de barragens de mineração,**

**notadamente aquelas construídas ou alteadas pelo método denominado “a montante” ou por método declarado como desconhecido e dá outras providências.** Brasília: Câmara dos Deputados, 2019. Disponível em: < <https://www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao-n-13-de-8-de-agosto-de-2019-210037027>>. Acesso em: maio de 2021.

BRASIL. Secretaria de Comunicação Social. **Manual de redação: Agência Senado, Jornal do Senado.** Brasília: Senado Federal, 2020.

BRITISH STANDARDS INSTITUTE - Methods of test for soils with civil engineering purposes – **BS 1377** – 1990, HMSO Stat., London (em Marinho, 1994).

BROUGH, A. R., HOLLOWAY, M., SYKES, J., ATKINSON, A. Sodium silicate-based alkali-activated slag mortars: Part II. The retarding effect of additions of sodium chloride or malic acid. **Cement and Concrete Research**, [s. 1.], v. 30, p. 1375-1379, 2000.

BRUSCHI, G. J. **Estabilização de rejeitos de mineração de bauxita por meio de um sistema ligante álcali-ativado de cinza do bagaço de cana-de-açúcar e cal de carbureto.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 2020.

BS 1377 (1990). “**Methods of test for soils for civil engineering purposes.**” British Standards, 1990.

CARDOZO, F. A. C., PIMENTA, M. M., ZINGANO, A. C. **Métodos Construtivos de Barragens de Rejeitos de Mineração–Uma Revisão.** HOLOS, v. 8, p. 77-85, 2016.

CARNEIRO, A., FOURIE, AB. A conceptual cost comparison of alternative tailings disposal strategies in Western Australia. In: RJ Jewell & AB Fourie (eds), Proceedings of the 21st International Seminar on Paste and Thickened Tailings, Australian Centre for Geomechanics, Perth. **Anais[...]** p. 439-454, 2018.

CHANG, J. J. A study on the setting characteristics of sodium silicate-activated slag pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1005-1011, 2003.

CHATEIGNER, D., CHEN, X., CIRIOTTI, M., DOWNS, R. T., GRAZULIS, S., KAMINSKY, W., BAIL, A. L., LUTTEROTTI, L., MATSUSHITA, Y., MERKYS, A., MOECK, P., MURRAY-RUST, P., OLOZÁBAL, M. Q., RAJAN, H., YOKOCHI, A. F. T. **Crystallography Open Database**, 2019. Disponível em: <<http://www.crystallography.net/cod/>>. Acessado em: julho de 2021.

CHENG, T.W., CHIU, J.P. Fire-resistant geopolymers produced by granulated blast furnace slag, **Minerals Engineering**, [s. 1.], v. 16, n. 3, p. 205- 210, 2003.

CLOUGH, G. W., SITAR, N., BACHUS, R. C. Cemented sands under static loading. **Journal of the Geotechnical Engineering Division**, [s. 1.], n. 107, p.799-817, 1981.

CONSOLI, N. C., CRUZ, R. C., VIANA DA FONSECA, A., COOP, M. R. Influence of cement-voids ratio on stress-dilatancy behavior of artificially cemented sand. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, [s. 1.], v. 138, n. 1, p.100-109, 2012.

CONSOLI, N. C., FOPPA, D., FESTUGATO, L., HEINECK, K. S. Key parameters for strength control of artificially cemented soils. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, [s. 1.], v. 133, n. 2, p. 197-205, 2007.

CONSOLI, N. C., LOPES JUNIOR, L. S., HEINECK, K. S. Key parameters for the strenght controlo f lime stabilized soils. **Journal of Materials in Civil Engineering**, [s. 1.], v. 21, n. 5, p. 210-216, 2009.

CONSOLI, N. C.; SAMANIEGO, R. A. Q.; VILLALBA, N. M. K. Durability, Strength, and Stiffness of Dispersive Clay Lime Blends. **Journal of Materials in Civil Engineering**, [s. 1.], v. 28, n. 11, p. 04016124, 2016.

CONSOLI, N.C., VOGT, J.C., SILVA, J. P. S., CHAVES, H. M., SCHEUERMANN FILHO, H. C., MOREIRA, E. B., LOTERO, A. Behaviour of Compacted Filtered Iron Ore Tailings–Portland Cement Blends: New Brazilian Trend for Tailings Disposal by Stacking. **Applied Sciences**, [s. 1.], v. 12, n. 2, p. 836, 2022.

COOP, M. R., ATKINSON, J. **The mechanics of cemented carbonate sands**, Géotechnique, [s. 1.], v.43, n. 1, p. 53-67, 1993.

COUDERT, E., PARIS, M., DENELEE, D., RUSSO, G., TARANTINO. A. Use of alkali activated high-calcium fly ash binder for kaolin clay soil stabilisation: Physicochemical evolution. 2019, **Construction and Building Materials**, [s. 1.], n. 201, ed. 5, p. 539-552, 2019.

CRYSTAL, C., CHORE, C., EZAMA, I. **Filter-pressed dry stacking: desing consideration based on practical experience**. In: Proceedings Tailings and Mine Waste 2018. Keystone, Colorado, EUA. **Anais[...]** Colorado, p. 209-219, 2018.

CUCCOVILLO, T., COOP, M. R. On the mechanics of structured sands. **Geotechnique**, London, [s. 1.], v. 49, n.6, p.741-760, 1999.

DAVIDOVITS, J. **Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology**. Proceedings of the Second International Conference Geopolymère, p. 9- 40, 1999.

DAVIDOVITS, J. **Early high strength mineral polymer**, US Patent 45009985, 1985.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis. In: Institute Géopolymère**, [s. 1.], Saint- Quentin, France, v. 37, p. 1633-1656, 1991.

DAVIDOVITS, J. **Mineral polymers and methods of making them.** US Patent 4349386; 14<sup>th</sup> September, 1982.

DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements. **Alkaline Cements and Concretes**, [s. l.], Kiev, Ukraine, p. 131–149, 1994.

DAVIES, M. P. **Filtered dry stacked tailings – The fundamentals.** Conference on Tailings and Mine Waste, 2011. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/325976393\\_Filtered\\_Dry\\_Stacked\\_Tailings-The\\_Fundamentals](https://www.researchgate.net/publication/325976393_Filtered_Dry_Stacked_Tailings-The_Fundamentals)>. Acesso em: junho de 2021.

DAVIES, M. P., MARTIN, T. E. **Mine tailings dams: When things go wrong in proceedings of tailing dams.** Las Vegas: Association of State Dam Safety Officials, U.S. Committee on Large Dams, p. 261-273, 2000.

DAVIES, M.P. **An alternative to conventional tailing management – dry stack filtered tailings.** In Proceedings Tailings and Mine Waste '01, Balkema. 2004.

DE ARAÚJO, C. B. **Contribuição ao estudo do comportamento de barragens de rejeito de mineração de ferro.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2006.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM. Ministério de Minas e Energia. **Ferro**, 2017.

DIAZ, O.B., GARCIA, J. I. E., GOROKHOVSKY, A. Geopolymers based on a coarse lowpurity kaolin mineral: Mechanical strength as a function of the chemical composition and temperature. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 34, p.18-24, 2012.

DINIZ, D. H. **A Influência dos finos de escória de aciaria como estabilizante para uso em pavimentos.** Dissertação de mestrado - Engenharia Civil, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Universidade Federal de Belo Horizonte. Belo Horizonte, p. 121, 2009.

DORNELLES, L.E. **Comportamento mecânico de um solo argiloso estabilizado com pó de vidro, cal de carbureto e hidróxido de sódio.** Dissertação (mestrado em geotecnia) - programa de pós-graduação em engenharia civil, ufrgs, porto alegre, p. 167, 2020.

DRECHSLER, M., GRAHAM, A. **Innovative material technologies: bringing resources sustainability to construction and mining industries.** In: 48th institute of quarrying conference. Adelaide SA, Australia; 2005.

DUXSON, P., FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A., PROVIS, J., LUKET, G. C., VAN DEVENTER, J. S. Geopolymer technology: The current state of the art, **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 42, n. 9, p. 2917-2933, 2007.

DUXSON, P., PROVIS, J. L. Designing precursors for geopolymer cements. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 91, n. 12, p. 3864–3869, 2008.

DUXSON, P., PROVIS, J. L., LUCKEY, G. C., MALLICOAT, S. W., KRIVEN, W. M., VAN DEVENTER, J. S. J. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 269, n. 1-3, p. 47–58, 2005a.

DUXSON, P., PROVIS, J.L., LUKEY, G.C., SEPAROVIC, F. J., DEVENTER, VAN. Study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels. **Langmuir**, [s. l.], vol.21, p.3028-3036, 2005b.

ELLIOT, G., BROWN, E. T. Yield of a soft, high-porosity rock. **Géotechnique**, [s. l.], v. 35, n. 4, p. 413–423, 1985.

ESPÓSITO, T. **Metodologia Probabilística e Observacional aplicada a Barragens de Rejeito construídas por Aterro Hidráulico**. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Brasília, Brasília, DF, 2000.

FAVIER, A., HABERT, G., D' ESPINOSE DE LACAILLERIE, J. B., ROUSSEL, N. Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolymer pastes. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 48, p. 9–16, 2013.

FELL, R., MACGREGOR, P., STAPLEDON, D., BELL, G., FOSTER, M. **Geotechnical engineering of dams**, [s. l.], Leiden: CRC Press/Balkema, 2 ed. p. 1348, 2015.

FENG, D., PROVIS, J. L., VAN DEVENTER, J. S. J. Thermal Activation of Albite for the Synthesis of One-Part Mix Geopolymers. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 95, n. 2, p. 565-572, 2012.

FERNANDEZ-IGLESIAS, A., DE ARAUJO, A. C., ANDRÉS, S., XUAN, W., LUIÑA, R., ÁLVAREZ, V. **Study of environmental feasibility of paste and thickened tailings by life-cycle assessment**. In: PASTE, Belo Horizonte. FERNANDEZ s[...] Australian Centre for Geomechanics, Perth. p. 349-363, 2013.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A., SOBRADOS, I., SANZ, J. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. **Microporous and Mesoporous Materials**, s. l.], v. 91, n. 1-3, p. 111-119, 2006.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PUERTAS, F. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. **Journal of the American Ceramamic Society**, [s. l.], v. 86, ed. 8, p. 1389–1394, 2003.

FRACARO, T. P. **Análise do comportamento mecânico de rejeito de minério de ferro submetido a ativação alcalina pelo método “two parts”**. Dissertação de Mestrado

(Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 2022.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – FEAM. **Dados sobre a forma de disposição de rejeitos no estado de Minas Gerais.** 2018.

GAIOTO, N. **Introdução ao projeto de barragens de terra e de enrocamento.** São Carlos: Ed. USP, São Carlos, Brasil, p. 126, 2003.

GALVÃO-SOBRINHO, A. R. V. **Metodologia para implantação de um sistema de disposição de rejeitos em minério de ferro na região do semiárido: estudo de caso.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Sanitária – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, p. 134, 2014.

GARCÍA-LODEIRO, I., FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A., PALOMO, A., MACPHEE, D. E. Effect os calcium additions on N-A-S-H cementitious gels, **Journal Americam Ceramic Society**, [s. l.], v. 93, n. 7, p. 1934-1940, 2010.

GARCÍA-LODEIRO, I., PALOMO, A., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders, in: Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J.A., Leonelli, C., Palomo, A., Chindaprasirt, P. (Eds.), **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes.** Woodhead Publishing series in civil and structural engineering, 2015.

GARTNER, E. Industrially interesting approaches to “low-CO<sub>2</sub>” cements. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 34, n. 9, p. 1489-1498, 2014.

GENS, A.; NOVA, R. **Conceptual bases for a constitutive model for bonded soils and weak rocks.** In: International Symposium on Geotechnical Engineering of Hard Soils - Soft Rocks, 1., 1993, Athens. Proceedings... Rotterdam: A.A. Balkema, p. 485 – 494, 1993.

GLAVAN, J. J., FOX, E. L., FIFIC, M., HOUPPT. J. W. Adaptive design for systems factorial technology experiments. **Journal of Mathematical Psychology**, [s. l.], v. 92, p. 102278, 2019.

GLUKHOVSKY, V. **Gruntosilikaty (Soil Silicates)**, Kiev: Gosstroyizdat, 1959.

GOMES, J. H. F. **Análise e otimização da soldagem de revestimento de chapas de aço carbono utilizando arame tubular inoxidável austenítico.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), Itajubá, MG, p. 136, 2010.

GOMES, M. A. **Caracterização tecnológica no aproveitamento do rejeito de minério de ferro**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil. p. 220, 2009.

GONDIM, L. M. **Estudo experimental de misturas solo-emulsão aplicado às rodovias do agropólo do Baixo Jaguaribe/Estado do Ceará**. Dissertação de Mestrado, Programa de Mestrado em Engenharia de Transportes, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, p. 213, 2008.

Gong, C., Yang, N. Effect of phosphate on the hydration of alkali-activated red mud–slag cementitious material. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 30, n. 7, p. 1013-1016, 2000.

GRANIZO, M. L., BLANCO, M. T., PUERTAS, F., PALOMO, A. **Alkaline activation of metacaolin: Influence of synthesis parameters**, Proceeding of the Tenth. International Congress on Chemistry of Cement, Göteborg, v. 3, 1997.

GRANIZO, M.L. **Activación alcalina de metacaolin: Desarrollo de nuevos materiales cementantes**. Tese de Doutorado, Universidade Autónoma de Madrid, Espanha, 1998.

GRIM, R. E. Clay mineralogy. New York: McGraw-Hill. **Geological Science Series**, [s. l.], p. 29, 1958.

GUIMARÃES, N. C., VALADÃO, G. E. S., PERES, A. E. C. **Filtragem de rejeitos de minério de ferro visando à sua disposição em pilhas**. Rem: Rev. Esc. Minas, Ouro Preto, v. 65, n. 4, p. 543-548, 2012.

GUIMARÃES, N.C. **Filtragem de rejeitos de minério de ferro visando a sua disposição em pilhas**. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, p. 129, 2011.

GULLU, H., FEDAKAR, H. I. Response surface methodology for optimization of stabilizer dosage rates of marginal sand stabilized with Sludge Ash and fiber based on UCS performances, **Jornal KSCE de Engenharia Civil**, [s. l.], v. 21, p. 1717-1727, 2017.

GUTIÉRREZ, P., DE LA VARA, R. **Análisis y diseño de experimentos**. McGraw-Hill Interamericana de España S. L.; 3ed. p. 489. 2012.

HABIABDOLMAJID, V., KAISER, P. K., MARTIN, C. D. Modelling brittle failure of rock. **International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences**, [s. l.], v. 1, n. 39, p.731-741, 2002.

HAJIMOHAMMADI, A., NGO, T. D., MENDIS, P., NGUYEN, T. N., KASHANI, A., VAN DEVENTER, J. S. J. (2017). Pore characteristics in one-part mix geopolymers foamed by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: the impact of mix design, **Materiais & Design**, [s. l.], v.130, p. 381–391, 2017.

HAJIMOHAMMADI, A., PROVIS, J. L., VAN DEVENTER, J. S. J. One-part geopolymer mixes from geothermal silica and sodium aluminate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 47, n. 23, p. 9396-9405, 2008.

HAJIMOHAMMADI, A., PROVIS, J. L., VAN DEVENTER, J. S. J. One-part alkali-activated materials: A review. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 41, n. 3, p. 210-216, 2011.

HALLMAN, D. S., DOREY, R. **Mine Tailings Deposition Practices, Liquefaction Potential and Stability Implications**. International Conferences on Recent Advances in Geotechnical Earthquake Engineering and Soil Dynamics, St. Louis, Missouri, USA, 2, p. 451-456, 1995.

HARTMAN, H. L., MUTMANSKY, J. M. **Introductory Mining Engineering**. ed. 2°. New Jersey: John Wiley & Sons, 2002.

HEAD, K. H. **Manual of soil laboratory testing: Effective stress tests**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, ed. 2, v. 3, p. 425, 1998.

HEAH, C. Y., KAMARUDIN, H., MUSTAFA AL BAKRI, A. M., BINHUSSAIN, M., LUQMAN, M., KHAIRUL NIZAR, I., RUZAIDI, C. M., LIEW, Y. M. Effect of curing profile on kaolin-based geopolymers. **Physics Procedia**, [s. l.], v. 22, p.305-311, 2011.

HORPIBULSUK, S., RACHAN, R., SUDDEEPPONG, A. Assessment of strength development in blended cement admixed Bangkok clay. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 25, n. 4, p. 1521-1531, 2011.

HOSSAIN, K. M. A. Development of stabilised soils for construction applications. **Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Ground Improvement**, [s. l.], v. 163, n. 3, p. 173-185, 2010.

HU, L., WU, H., ZHANG, L., ZHANG, P., WEN, Q. Geotechnical Properties of Mine Tailings. **Journal Materials in Civil Engineering**, [s. l.], London, United Kingdom, v. 29, ed.2, p. 1-10, 2017.

HUANG, J. T., AIREY, D. W. Effects of cement density on an artificially cement sand. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON GEOTHECNICAL ENGINEERING OF HARD SOILS – SOFT ROCKS. Athens: **Proceedings...** Rotterdam: A. A. Balkema, v.1, p. 53-660, 1993.

HUGHES, P., GLENDINNING, S. Deep dry mix ground improvement of a soft peaty clay using blast furnace slag and red gypsum. **Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology**, [s. l.], v. 37, n. 3, p. 205-216, 2004.

INDIAN BUREAU OF MINES – IBM. **Tailings dams design**, Technical Bulletin No. 30, 1995.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO – IBRAM. **Gestão e Manejo de Rejeitos da Mineração**. Instituto Brasileiro de Mineração, 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO – IBRAM. **Relatório Anual de Atividades**. Instituto Brasileiro de Mineração, 2020.

INTERNATIONAL COMMISSION ON LARGE DAMS – ICOLD. **Tailings dams risk of dangerous occurrences: Lessons learnt from practical experiences**, Boletim 121, 2001.

JEFFERIES, M. G., BEEN, K. **Soil liquefaction: A critical state approach**. CRC Press, Boca Raton., 2015.

JEGANDAN, S., LISCA, M., OSMAN, A. A-M. Sustainable binders for soil stabilisation. **Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Ground Improvement**, [s. l.], v. 163, n. 1, p. 53-61, 2010.

JONES, H., BOGER, D. V. **Sustainability and waste management in the resource industries**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 51, p. 10057-10065, 2012.

KOLOUSEK, D., BRUS, J., URBANOVA, M., ANDERTOVA, J., HULINSKY, V., VOREL, J. Preparation, Structure and Hydrothermal Stability of Alternative (Sodium Silicate-Free) Geopolymers. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 42, p. 9267-9275, 2007.

KOLOUŠEK, D., BRUS, J., URBANOVA, M., ANDERTOVA, J., HULINSKY, V., VOREL, J. Preparation, structure and hydrothermal stability of alternative (sodium silicatefree) geopolymers. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 42, n. 22, p. 9267–9275, 2007.

KOSSOFF, D., DUBBLIN, W. E., ALFREDSSON, M., EDWARDS, S. J., MACKLIN, M. G., HUDSON-EDWARDS. K. A. Mine tailings dams: characteristics, failure, environmental impacts, and remediation. **Applied Geochemistry**, [s. l.], v. 51, p. 229-245, 2014.

KRIVENKO, P. **Alkaline Cements**, First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, K.S.T.U., p. 12-45, 1994.

KRIVENKO, P. Why alkaline activation – 60 years of the theory and practice of álcali-activated materials. **Journal of Ceramic Science and Technology**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 323-334, 2017.

KÜHL, H. **Slag Cement and Process of Making the Same**, 1908. Disponível em: <<https://patentimages.storage.googleapis.com/01/6d/9c/e419a866806506/US900939.pdf>> . Acesso em: junho de 2021.

Kunze, C., Hermann, E., Gatzweiler, R., Kiessig, G., Davidovits, J. **“Long Term Stability of Radioactive Residues Solidified by Geopolimère”**, KONTEC’99 - 4th International

Symposium Conditioning of Radioactive Operational Decommissioning Wastes, Hamburg, March, 1999.

KUSBIANTORO, A., IBRAHIM, M. S., MUTHUSAMY, K., ALIAS, A. Development of sucrose and citric acid as the natural based admixture for fly ash based geopolymer. **Journal of Procedia Environmental Sciences**, [s. l.], v. 17, p. 596-602, 2013.

LA ROCHELLE, P., LEROUEIL, S., TRAK, B., BLAIS-LEROUX, L., TAVENAS, F. Observational Approach to Membrane and Area Corrections in Triaxial Tests. In: DONAGHE, R., CHANEY, R., SILVER, M. (Eds.). **Advanced Triaxial Testing of Soil and Rock**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1988: ASTM International, p. 715–731, 1988.

LADD, R. S. Preparing Test Specimens Using Undercompaction, **Geotechnical Testing Journal**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 16-23, 1978.

LEROUEIL, S., VAUGHAN, P. R. The general and congruent effects of structure in natural soils and weak rocks. **Géotechnique**, [s. l.], v. 40, n. 3, p. 467–488, 1990.

LI, C., SUN, H., LI, L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. **Cement and Concrete Research**, vol. 40, n. 9, p.1341–1349, 2010.

LIMA, D. C., CARDOSO, M. C., DE CARVALHO, C. A. B., CARVALHO, C. H. S. A experiência da UFV no emprego de estabilizantes químicos em estradas florestais. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO SOBRE COLHEITA E TRANSPORTE FLORESTAL, Belo Horizonte. **Anais[...]**Belo Horizonte: Sociedade de Investigações Florestais (SIF), p. 69-117, 2003.

LIU, Y., ZHAO, X. T., YAN, H. X. Numerical Simulation of Static Liquefaction in Tailings Pond. **Advanced Materials Research**. [s. l.], v. 671-674, p. 76-79, 2013.

LIU, Z., CAI, C.S., LIU, F., FAN, F. Feasibility study of loess stabilization with fly ash-based geopolymer. **Journal of Materials in Civil Engineering**, [s. l.], v. 28, ed. 5, 2016.

LOTERO, A., CONSOLI, N., MONCALEANO, A. C. J., NETO A. T., KOESTER, E. Mechanical Properties of Alkali-Activated Ground Waste Glass-Carbide Lime Blends for Geotechnical Uses. MTENG-10915. **Journal of Materials in Civil Engineering**, [s. l.], v. 33, ed. 10, 2020.

LUCIA, P. C. **Review of experiences with flow failures of tailings dams and waste impoundments**. Thesis of Doctoral, University of Berkeley, Berkeley, USA, p. 223, 1981.

LUUKKONEM, T., ABDOLLAHNEJAD, Z., YLINIEMI, J., KINNUNEM, P., ILLIKANEIN, M. One-part geopolymer mixes from geothermal silica and sodium aluminate. **Cement and Concrete Research**, [s. 1.], v. 103, p. 21-34, 2018.

MAJIDI, B. Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: a review. **Materials Technology**, [s. 1.], 24, n. 2, p. 79-87, 2009.

MATALKAH, F., XU, L., WU, W., SOROUSHIAN, P. Mechanochemical synthesis of one-part alkali aluminosilicate hydraulic cement. *Materials and Structures*. **Material and Structures**, [s. 1.], v. 50, n. 1, p.97-, 2017.

MCLELLAN, B. C., WILLIAMS, R. P., LAY, J., RIESSEN, A. V., CORDER, G. D. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. **Journal of Cleaner Production**, [s. 1.], v. 19, n. 9-10, p. 1080-1090, 2011.

MIKUNI, A., KOMATSU, R., IKEDA, K. Dissolution properties of some fly ash fillers applying to geopolymeric materials in alkali solution. **Journal of Materials Science**, [s. 1.], 42, p. 2953-2957, 2007.

MINING WATCH CANADA **State of world mine tailings portfolio**. 2020. Disponível em: <<https://worldminetailingsfailures.org/>>. Acessado em: maio de 2021.

MITCHELL, J. **Soil improvement – state of the art report**. Proc. 10<sup>th</sup> ICSMFE. Stockholm: International Society of Soil Mechanics and Foundations Engineering, v. 4, p. 509-565, 1981.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. ed. 2, Limusa Wiley, 2004.

MONTGOMERY, D. C. **Introdução ao controle estatístico de qualidade**. Rio de Janeiro: LTC, ed. 4, 2009.

MONTGOMERY, D. C., PECK, E. A., VINING, G. G. **Introdução à análise de regressão linear**. John Wiley & Filhos, 2012.

MOTTA, H. P. G. **Comportamento de um rejeito de transição em centrífuga geotécnica**. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2018.

MULAR, A. L., HALBE, D. N., BARRATT, D. **Mineral processing plant design, practice and control**. Proceedings, v. 2, ed. 1, SME: Littleton, Colorado, USA, p. 2394, 2002.

NETO, B. DE B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos**. Bookman, Porto Alegre, RS, 2010.

Netto, R. M. **Materiais Pozolânicos**. Monografia de Especialização, Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Belo Horizonte, 2006.

O'CONNOR, S. J. O., MACKENZIE, K. J. D. Synthesis, Characterisation and Thermal Behaviour of Lithium Aluminosilicate Inorganic Polymers. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. 1.], v. 45, n. 14, p. 3707-3713, 2010.

OGUNDIRAN, M. B., NUGTEREN, H. W., WITKAMP, G. J. Immobilisation of lead smelting slag within spent aluminate fly ash based geopolymers. **Journal of Hazardous Materials**, [s. 1.], v. 248-249, n. 1, p. 29-36, 2013.

OLIVEIRA, W. L., ABRÃO, P. **Disposição de rejeitos de mineração**. In. Zuquette, L. V (Org). Geotécnica ambiental. ed. 1ª, p. 263-306. Rio de Janeiro: Elsevier, p. 399, 2015.

OMACHI, C. Y., SIANI, S. M., CHAGAS, F. M., MASCAGNI, M. L., CORDEIRO, M., GARCIA, G. D., THOMPSON, C. C., SIEGLE, E., THOMPSON, F. L. Atlantic Forest loss caused by the world's largest tailing dam collapse (Fundão Dam, Mariana, Brazil). **Remote Sensing Applications: Society and Environment**, [s. 1.], v. 12, p. 30-34, 2018.

PACHECO-TORGAL, F., CASTRO-GOMES, J., JALILI, S. Durability and environmental performance of alkali-activated tungsten mine waste mud mortars. **Journal of Materials in Civil Engineering**, [s. 1.], v. 22, n. 9, p. 897–904, 2010.

PALOMO, A., DELA FUENTE, J. I. L. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes. **Cement and Concrete Research**, [s. 1.], v. 33, n. 2, p. 281-288, 2003.

PALOMO, A., FERNANDEZ-JIMENEZ, A., KOVALCHUK, G., ORDONEZ, L., NARANJO, M. OPC-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration. **Journal of Materials Science**, [s. 1.], v. 42, p. 2958–2966, 2007.

PALOMO, A., GRUTZECK, M. W., BLANCO, M. T. Alkali-activated fly ashes. **Cement and Concrete Research**, [s. 1.], v. 29, n. 8, p. 1323 1329, 1999.

PALOMO, A., KRIVENKO, P., GARCIA-LODEIRO, I., KAVALEROVA, E., MALTSEVA, O., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. **Materiales de Construcción**, [s. 1.], v. 64, n. 315, p. e022, 2014.

PALOMO, A., RUIZ-SANTAQUITERIA, C., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. **Cementos de bajo impacto ambiental: activación alcalina de aluminosilicatos**. X Congresso Latino Americano de Patologia y XII Congresso de Calidad en la Construcción.CONPAT 2009. Valparaíso-Chile, 2009.

PARVEEN., SINGHAL, D., JUNAID, M. T., JINDAL, B. B., MEHTA, A. Mechanical and microstructural properties of fly ash based geopolymer concrete incorporating alccofine at ambient curing. **Construction and Building Materials**, [s. 1.], v. 180, p. 298-307, 2018.

PENG, M. X., WANG, Z. H., SHEN, S. H., XIÃO, Q. G. Synthesis, characterization and mechanisms of one-part geopolymeric cement by calcining low-quality kaolin with alkali, **Materials and Structures**, [s. 1.], v. 48, p. 699–708, 2015.

PEREIRA, E. L. **Estudo do potencial de liquefação de rejeitos de minério de ferro sob carregamento estático**. Dissertação de M.Sc., UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil, 2005.

PHAIR, J. W., VAN DEVENTER, J. S. J. Characterization of Fly-Ash-Based Geopolymeric Binders Activated with Sodium Aluminate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. 1.], v. 41, n. 17, p. 4242–4251, 2002.

PHETCHUAY, C., HORPIBULSUK, S., ARULRAJAH, A., SUKSIRIPATTANAPONG, C., UDOMCHAI, A. Strength development in soft marine clay stabilized by fly ash and calcium carbide residue based geopolymer. **Applied Clay Science**, [S. 1.], v. 127-128, p. 134-142, 2016.

PINTO, A. T. **Sistemas Ligantes Obtidos por Ativação Alcalina do Metacaulino**. Tese (Doutorado), Universidade do Minho, Portugal, 2004

PINTO, C. S. **Curso básico de mecânica dos solos em 16 aulas**. Editora Oficina de textos, São Paulo, ed. 3, p. 355, 2006.

PORTES, A. M. C. **Avaliação da disposição de rejeitos de minério de ferro nas consistências polpa e torta**. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, Brasil, p. 154, 2013.

POURAKBAR, S., ASADI, A., HUAT, B. B. K., FASIHNIKOUTALAB, M. H. Soil stabilisation with alkali-activated agro-waste. **Environmental Geotechnics**, [s. 1.], v. 2, n.6, p. 359-370, 2015.

POURAKBAR, S., HUAT, B. K. A review of alternatives traditional cementitious binders for engineering improvement of soils. **International Journal of Geotechnical Engineering**, [s. 1.], v.11, n.2, p. 206-216, 2017.

PRESOTTI, E. S. **Influência do teor de ferro nos parâmetros de resistência de um rejeito de minério de ferro**. Dissertação de M.Sc., UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil, 2002.

PROVIS, J. L. **Introduction and scope**, in: J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer (Eds.), Alkali Activated Materials, State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM, Springer, Dordrecht, 20 p. 1–9, 2014.

PROVIS, J. L. Geopolymers and other alkali activated materials: Why, how, and what? **Materials And Structures**, [s. 1.], v. 47, n. 1-2, p.11-25, Springer Nature. 5 nov. 2013.

PROVIS, J. L., LUKEY, G. C., VAN DEVENTER, J. S. J. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? a reexamination of existing results. **Chemistry of Materials**, [s. 1.], v. 17, n. 12, p. 3075-3085, 2005.

PROVIS, J. L., PALOMO, A., SHI, C. Advances in understanding alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, [s. 1.], v. 78, p. 110–125, 2015.

PROVIS, J. L., VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymers. Structures, Processing, Properties and Industrial Applications. 1. ed. **Washington, DC: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC**, 2009.

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. **Annual Review of Materials Research**, [s. 1.], v. 44, n. 1, p. 299–327, 2014.

PUERTAS, F. Cementos de Escorias Activadas Alcalinamente: Situación Actual y Perspectivas de Futuro. **Materiales de Construcción**, [s. 1.], V. 45, nº 239, 1995.

PUERTAS, F., PALACIOS, M., MANZANO, H., DOLADO, J. S., RICO, A. Y., RODRÍGUEZ, J. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements, **Journal of the European Ceramic Society**, [s. 1.], v. 31, p. 2043-2056, 2011.

RAHIER, H., SIMONS, W., MELE, B. V., BIESEMANS, M. Recent literature in geopolymer science and technology. **Journal of Materials Science**, [s. 1.], vol. 32, n. 9, p. 2237-2247, 1997.

RASHAD, A.M. Alkali-activated metakaolin: A short guide for Civil Engineer – An overview. **Construction and Building Materials**, [s. 1.], p. 41 751–765, 2013.

RIBEIRO, J. L. D., CATEN, C. S. T. **Projeto de experimentos**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, 2011.

RIBEIRO, L. F. M. **Simulação Física do Processo de Formação de Aterros Hidráulicos Aplicados a Barragens de Rejeito**. Tese de Doutorado em Geotecnia, Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Brasília, Brasília, DF, p. 235, 2000.

RICO, M., BENITO, G., SALGUEIRO, A.R., DÍEZ-HERRERO, A., PEREIRA, H. G. Reported tailings dam failures: a review of the European incidents in the worldwide context. **Journal of Hazardous Materials**, [s. 1.], v. 152, n. 2, p. 846-852, 2008.

RIVERA, O. G., LONG, W. R., WEISS JR. C. A., MOSER, R. D., WILLIAMS, B. A., TORRES-CANCEL, K., GORE, E. R., ALISSON, P. G. Effect of elevated temperature on alkali-activated geopolymeric binders compared to portland cement-based binders. **Cement and Concrete Research**, [s. 1.], v. 90, p. 43–51, 2016.

RODRIGUES, M. I., IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos E Otimização de Processos: Uma Estratégia Seqüencial de Planejamentos**, Casa Do Pão Editora, Campinas, São Paulo, 2005.

ROGERS, C. D. F., GLENDINNING, S. Lime Requirement for Stabilization. Transportation Research Record: **Journal of the Transportation Research Board**, [s. 1.], v. 1721, n. 1, p. 9-18, 2000.

ROTTA, G. V., CONSOLI, N. C., PRIETTO, P. D. M., COOP, M. R., GRAHAM, J. Isotropic yielding in AN artificially cement soil cured under stress. **Géotechnique**, [s. 1.], London, v.53, n.5, p.493-501, 2003.

SABIR, B. B., WILD, S., BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement and Concrete Composites**, [s. 1.], v. 23, e. 6, p. 441-454, 2001.

SANTAMARINA, J. C., TORRES-CRUZ, L. A., BACHUS, R. C. Why coal ash and ailings dam disasters occur. **Science**, [s. 1.], v. 364, n.6440, p. 526-528, 2019.

SARGENT, P., HUGHES, P. N., ROUAINIA, M., WHITE, M. L. The use of alkali activated waste binders in enhancing the mechanical properties and durability of soft alluvial soils. **Engineering Geology**, [s. 1.], v. 152, n. 1, p. 96- 108, 2013.

SARGENT, P., HUGHES, P.N., ROUAINIA, M. A new low carbon cementitious binder for stabilising weak ground conditions through deep soil mixing. **Soils and Foundations**, [s. 1.], v. 56, n. 6, p. 1021-1034, 2016.

SCHNAID, F., PRIETTO, P. D. M., CONSOLI, N. C. Characterization of cemented sand in triaxial compression. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, [s. 1.], v. 127, n. 10, p.857-868, 2001.

SERVI, S. P. **Comportamento mecânico de resíduo de minério de ferro estabilizado com agentes aglomerantes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

SHAFIQ, N., NURUDDIN, M. F., KHAN, S. U., AYUB, T. Calcined kaolin as cement replacing material and its use in high strength concrete. **Construction and Building Materials**, [s. 1.], p. 313-323, 2015.

SHI, C., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, [s. 1.], v. 41, n. 7, p. 750-763, 2011.

SILVA, P. D., SAGOE-CRENSTIL, K., SIRIVIVATNANOM, V. Kinetics of Geopolymerization: Role of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>. **Cement and Concrete Research**, [s. 1.], v. 37 p. 512-518, 2007.

SILVA, W. P. **Estudo do potencial de liquefação estática de uma barragem de rejeito alteada para montante aplicando a metodologia de Olson**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Geotécnica, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2001.

SKEMPTON, A. W. The pore-pressure coefficients A and B, **Geotéchnique**, [s. 1.], v. 4, p. 143-147, 1954.

SOARES, L. Barragem de rejeitos. In: LUZ, A.U.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (Orgs). **Tratamento de Minérios**, [s. 1.], ed. 5, Cap. 19, p. 831-888. Rio de Janeiro, Brasil: Cetem, p. 867, 2010.

SOFI, M., VAN DEVENTER, J. S. J., MENDIS, P. A., LUCAS, G. C. Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs). **Cement and Concrete Research**, [s. 1.], v. 37, n. 2, p. 251-257, 2007.

SOUTSOS, M., BOYLE, A. P., VINAI, R., HADJIERAKLEOUS, A., BARNETT, S. J. Factors influencing the compressive strength of fly ash based geopolymers. **Construction and Building Materials**, [s. 1.], v. 110, p. 355-368, 2016.

SPERINCK, S., RAITERI, P., MARKS, N., WRIGHT, K. **Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin— a molecular dynamics study**, Journal of Materials Chemistry, [s. 1.], v. 21, p. 2118–2125, 2011.

STEVESON, M., SAGOE-CRENTSIL, K. Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers Part I Metakaolin-derived inorganic polymers. **Journal of Materials Science**, [s. 1.], v. 40, p. 2023-2036, 2005.

SUKMAK, P., HORPIBULSUK, S., SHEN, S.L. Strength development in clay– fly ash geopolymer. **Construction and Building Materials**, [s. 1.], v. 40, n. 1, p. 566-574, 2013.

SULTAN, HA. **Stabilized copper mil tailings for highway construction**. Transportation research record; p. 1-7, 1979.

SULTAN, HA. **Utilization of copper mil tailings for highway construction**. Final tech. Report. Washington DC: National Science Foundation; p. 235, 1978.

SUWAN, T., FAN, M. Effect of manufacturing process on the mechanisms and mechanical properties of fly ash-based geopolymer in ambient curing temperature. **Materials and Manufacturing Processes**, [s. 1.], v. 32, ed.5, p. 461-467, 2017.

SWAMY, R. N. Cement Replacement Materials, Editor R. N. Swamy, Glasgow-Surrey University Press, **Concrete Technology and Design**, [s. 1.], v. 3, 1986.

TELLES, A. C. M. **Análise do comportamento de um rejeito de minério de ferro no estado de regime permanente.** Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2017.

TEMUJIN, J., WILLIAMS, R. P., RIESSEN, A. V. Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature. **Journal of Materials Processing Technology**, [s. 1.], n. 209 p.5276–5280, Austrália, 2009.

TORGAL, F. P., LABRINCHA, J., C. L., PALOMO, A., CHINDAPRASIRT, P. **Handbook of Alkali Activated Cements, Mortars and Concretes.** Elsevier. 2015.

TORGAL, F. P., MOURA, D., DING, Y., JALALI, S. Composition, strength and workability of alkali-activated metakaolin based mortars. Portugal, **Construction and Building Materials**, [s. 1.], v. 25, p. 3733-3745, 2011.

TORRES-CARRASCO, M., PUERTAS, F. Waste glass in the geopolymer preparation. Mechanical and microstructural characterisation. **Journal of Cleaner Production**, [s. 1.], v. 90, p. 397-408, 2015.

ULRICH, B. **Practical thoughts regarding filtered tailings, in AJC Paterson, AB Fourie & D Reid (eds).** Proceedings of the 22<sup>nd</sup> International Conference on Paste. Thickened and Filtered Tailings. Australian Centre for Geomechanics, p. 71-79, 2019.

USCOLD. United States Committee on Large Dams. **Tailings Dam Incidentes.** Denver: U. S. Committee on Large Dams, 1994.

VAN DEVENTER, J. S. J., PROVIS, J. L., DUXSON, P., BRICE, D. G. Chemical Research and Climate Change as Drivers in the Commercial Adoption of Alkali Activated Materials. **Waste Biomass Valoriz**, [s. 1.], v.1, n. 1, p. 145-55, 2010.

VAN JAARSVELD, J. G. S., LUKEY, G. C., VAN DEVENTER, J. S. J., GRAHAM. A. The stabilisation of mine tailings by reactive geopolymerisation. In. International Congresso on Mineral Processing and Extractive Metallurgy: **Minprex 2000**, n. 9, p. 363-371, 2000.

VICK, S. G. **Planning. Design and Analysis of Tailing Dams.** John Wiley & Sons. New York. 1983.

WEIL, M., DOMBROWSKI, K., BUCHWALD, A. **Life-cycle analysis of geopolymers.** In: Geopolymers: Elsevier. p. 194-210, 2009.

WENG, L., SAGOE-CRENTSIL, K., BROWN, T. **Speciation and hydrolysis kinetics of aluminates in inorganic polymer systems, presented to Geopolymer.** International Conference, Melbourne, Australia, p. 28-29, 2002.

WICKLAND B., LONGO S. **Mine Waste Case Examples of Stacked Tailings and CoDisposal.** Banff. 17 slides, color. 2017.

WILKINSON, A., HAQUE, A., KODIKARA, J. Stabilisation of clayey soils with industrial by-products: part A. **Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Ground Improvement**, [s. 1.], v. 163, n. 3, p. 149-163, 2010.

WISDOM, T. **Stacking up the benefits**. MINING MAGAZINE, 2017. Disponível em: <<https://www.miningmagazine.com/life-cycle-end-of-life-management/news/1264279/stacking-benefits>>. Acesso em: junho de 2021.

XU, J. Z., ZHOU, Y. L., CHANG, Q., QU, H. Q. Study on the factors of affecting the immobilization of heavy metals in fly ash based geopolymers. **Materials Letters**, [s. 1.], v. 60, n. 6, p. 820-822, 2006.

YANG, K. -H., SONG, J. -K. Workability Loss and Compressive Strength Development of Cementless Mortars Activated by Combination of Sodium Silicate and Sodium Hydroxide. **Journal of Materials in Civil Engineering**, [s. 1.], v. 21, n. 3, p. 119-127, 2009.

YANG, K. -H., SONG, J.-K., ASHOUR, A. F., LEE, E. -T. Properties of Cementless Mortars Activated by Sodium Silicate. **Construction and Building Materials**, [s. 1.], v. 22, n. 9, p. 1981-1989, 2008.

YE, N., YANG, J., LIANG, S., HU, Y., HU, J., XIAO, B., HUANG, Q. Synthesis and strength optimization of one-part geopolymer based on red mud. **Construction and Building Materials**, [s. 1.], v. 111, p. 317-325, 2016.

ZHANG, J., PROVIS, J. L., FENG, D., VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymers for immobilization of  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$ . **Journal of Hazardous Materials**, [s. 1.], v. 157, n. 2-3, p. 587-598, 2008.

ZHANG, L., AHMARI, S., ZHANG, J. Synthesis and characterization of fly ash modified mine tailings-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, [s. 1.], v. 25, n. 9, p. 3773-3781, 2011.

ZHANG, M., GUO, H., EL-KORCHI, T., ZHANG, G., TAO, M. Experimental feasibility study of geopolymer as the next-generation soil stabilizer. **Construction and Building Materials**, [s. 1.], v. 47, p. 1468-1478, 2013.