

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 “*two parts*”

Taciane Pedrotti Fracaro

Porto Alegre
2022

TACIANE PEDROTTI FRACARO

Análise do comportamento mecânico de rejeito de minério de ferro submetido a ativação alcalina pelo método “two parts”

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

CIP - Catalogação na Publicação

Pedrotti Fracaro, Taciane

Análise do comportamento mecânico de rejeito de minério de ferro submetido a ativação alcalina pelo método "two parts" / Taciane Pedrotti Fracaro. -- 2022.

180 f.

Orientador: Nilo Cesar Consoli.

Coorientador: Francisco Dalla Rosa.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, , Porto Alegre, BR-RS, 2022.

1. Mineração. 2. Resistência mecânica. 3. Ensaios triaxiais. I. Cesar Consoli, Nilo, orient. II. Dalla Rosa, Francisco, coorient. III. Título.

TACIANE PEDROTTI FRACARO

Análise do comportamento mecânico de rejeito de minério de ferro submetido a ativação alcalina pelo método “two parts”

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. pela Concordia University (Canada)
Orientador

Prof. Francisco Dalla Rosa
Dr. pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Coorientador

Prof. Lucas Festugato
Coordenador do PPGEC/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Andres Mauricio Lotero Caicedo (UFRGS)
Dr. pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

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

Prof. Lucas Festugato (UFRGS)
Dr. pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

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

Prof. Pedro Domingues Marques Prietto (UPF)
Dr. pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dedico este trabalho aos meus pais, Luiz e Tânia, ao meu irmão Anderson e ao meu namorado Arthur, por todo apoio e compreensão durante o período de seu desenvolvimento.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado saúde e determinação para superar as dificuldades e por sempre iluminar os meus passos. À Verônica por ser a minha protetora.

Agradeço a CAPES pela bolsa de mestrado que possibilitou a minha dedicação exclusiva aos meus estudos, colaborando no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço imensamente ao professor Nilo Consoli, orientador deste trabalho pela disponibilidade, confiança, respeito, compreensão, dedicação, paciência e carinho ao ensinar. Obrigada pelas inúmeras reuniões e pelo apoio prestado no decorrer do mestrado. Sua dedicação e amor ao trabalho não passam despercebidas por ninguém que têm o privilégio de vê-lo dentro e fora de sala de aula.

Agradeço ao coorientador do meu trabalho professor Francisco Dalla Rosa por todas as valiosas discussões sobre a pesquisa e principalmente pelo apoio durante a realização dos ensaios triaxiais. Obrigada por sempre estar disponível para ajudar e ensinar com carinho, paciência e atenção.

Ao professor Andres Lotero, maravilhoso profissional e pessoa, pela sua infinita paciência, ao seu carisma, à sua sabedoria, muito obrigada. Foram incontáveis reuniões, explicações e ideias no decorrer dessa pesquisa, e por isso não existem palavras que expressem meu agradecimento ao senhor por essa dedicação transferida.

Agradeço também ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da UFRGS, juntamente com todos os professores envolvidos que ensinam com muita competência e dedicação. MUITÍSSIMO obrigada.

À Universidade regional do noroeste do estado do Rio Grande do Sul- UNIJUÍ, universidade de minha graduação, pela liberação do Laboratório de Engenharia Civil - LEC. Dentro deste agradecimento coloco o laboratorista Luiz que não mediu esforços para nos ajudar na adaptação de equipamentos e desenvolvimento dos ensaios. Agradeço também ao estagiário do LEC Victor que além de ajudar nos divertia, tornando assim nossos dias mais leves.

À Universidade de Passo Fundo- UPF pela liberação do Laboratório CETEC para a realização dos ensaios triaxiais desta pesquisa. Especialmente ao laboratorista Leunir, atencioso e prestativo e ao Eduardo pela ajuda nesse período.

À minha colega e amiga Fernanda Jaskulski, agradeço da maneira mais sincera e de coração pelo companheirismo do início ao fim do mestrado. Iniciamos dividindo um sonho, posteriormente um apartamento, casa dos fundos, container entre outras moradas no decorrer desses dois anos. Foram algumas viagens juntas a Porto Alegre, várias a Ijuí e Passo Fundo, muitos km rodados em busca de um só objetivo: sermos mestras em engenharia civil. Já falei a ela mil vezes e agora deixo registrado, sem o apoio dela eu não sei se conseguiria. Com certeza é uma amizade que só se solidificou no decorrer desse tempo, enfrentando juntas todos os desafios do mestrado e ainda mais da pandemia. Obrigada Fernanda!

Agradeço imensamente aos colegas de PPGEC: Helder, Eclesielter, Fernando, Marina e Luana que de alguma forma me auxiliaram no decorrer deste trabalho.

Aos meus pais Luiz e Tânia e ao meu irmão Anderson não existem palavras para agradecer, são a minha base e o meu conforto, sem eles eu não seria nada. Meus amados pais, sempre acreditaram nos meus sonhos e me apoiaram, tanto financeiramente quanto emocionalmente. Me sinto muito feliz, pois sei que além de realizar o meu sonho também estou deixando-os realizados e orgulhosos. Eu amo vocês.

Agradeço de coração ao meu namorado Arthur, meu bravo companheiro e incentivador por sempre agir com paciência e carinho no decorrer desses dois anos. Obrigada pelo amor incondicional e apoio emocional. Te amo.

Coloque seu coração, mente e alma até mesmo nas
menores coisas que você fizer. Esse é o segredo para o
sucesso.

Guilherme Ávila

RESUMO

FRACARO, T. P. **Análise do comportamento mecânico de rejeito de minério de ferro submetido a ativação alcalina pelo método “two parts”**. 2022. Dissertação de mestrado (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

O Brasil ocupa posição de liderança no cenário global de mineração, como sendo uma das maiores produções do mundo. Dos minérios produzidos, o minério de ferro é o mineral metálico com maior volume de produção, logo gera grandes quantidades de rejeito, ou seja, material não aproveitado resultante do processo de beneficiamento do minério, geralmente dispostos em barragens. Entretanto, ocorreram inúmeros acidentes com barragens de rejeitos, que acarretaram a proibição de construções de barragens a montante, impulsionando a busca por novas soluções para disposição destes. Por esse motivo, surge como possibilidade a substituição das barragens por pilha de rejeito filtrado. Espera-se com essa estrutura, obter características geotécnicas mais favoráveis, em função da redução do índice de vazios, maior homogeneidade e controle da estrutura. Buscando melhorar as propriedades do rejeito filtrado para ser disposto em pilhas, mostra-se como possibilidade torná-lo mais resistente e capaz de suportar solicitações indutoras de liquefação, através da estabilização química por ativação alcalina. Com base neste contexto, o presente trabalho analisou a eficiência da estabilização do rejeito de minério de ferro através da álcali ativação a base de metacaulim, silicato de sódio e hidróxido de sódio pelo método de “two parts”. Para isso, buscou-se a dosagem ótima de precursor e ativadores, variando as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ do sistema e posteriormente otimizou a dosagem através da metodologia de superfície resposta. Ademais, se analisou o comportamento quanto a diferentes tempos de cura. Com a dosagem ótima, foram analisadas as propriedades mecânicas (resistência ao cisalhamento e comportamento tensão-deformação) que comprovaram a eficiência da estabilização observando um aumento significativo de resistência proporcionado pela cimentação. Quando comparado ao cimento Portland os resultados mostraram que a álcali ativação necessita de maiores tempos de cura para atingir sua resistência final, contudo essa alcança valores superiores de resistência aos 28 e 60 dias de cura dias de cura, comprovando sua efetividade. Através de análises MEV/EDS determinou-se que o produto de reação do cimento Portland é diferente do produto de reação do geopolímero, sendo para o primeiro um gel C-S-H, enquanto para o segundo é um sílico aluminato alcalino N-A-S-H.

Palavras-chave: *mineração; resistência mecânica; ensaios triaxiais.*

ABSTRACT

FRACARO, T. P. **Analysis of the mechanical behavior of iron ore tailings submitted to alkaline activation by the "two parts" method.** 2022. Master's thesis (Master of Engineering) - Graduate Program in Civil Engineering, UFRGS, Porto Alegre, Brazil.

Brazil occupies a leading position in the global mining scenario, as one of the world's largest productions. Of the ores produced, iron ore is the metallic mineral with the highest production volume, thus generating large amounts of tailings, i.e., unused material resulting from the ore beneficiation process, usually disposed of in dams. However, numerous accidents have occurred with tailings dams, which led to a ban on the construction of dams upstream, driving the search for new solutions to dispose of them. For this reason, it is possible to replace the dams by filtered tailings piles. With this structure, it is expected to obtain more favorable geotechnical characteristics, due to the reduction of the void index, greater homogeneity, and control of the structure. Seeking to improve the properties of the filtered tailings to be disposed in piles, it is possible to make them more resistant and able to withstand liquefaction-inducing stresses, through chemical stabilization by alkaline activation. Based on this context, this paper seeks to analyze the stabilization efficiency of iron ore tailings through alkali activation based on metakaolin, sodium silicate and sodium hydroxide. For this, the optimal dosage of precursor and activators was sought, varying the ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ of the system and later optimized the dosage through the surface response methodology. Furthermore, the behavior was analyzed regarding different curing times. With the optimal dosage, the mechanical properties (shear strength and stress-strain behavior) were analyzed, which proved the stabilization efficiency, observing a significant increase in strength provided by cementation. When compared to Portland cement, the results showed that alkali activation requires longer curing times to reach its final strength, however it reaches higher strength values at 28 and 60 days of curing days of curing, proving its effectiveness. Through SEM/EDS analysis, it was determined that the reaction product of Portland cement is different from the reaction product of the geopolymer, being for the first a C-S-H gel, while for the second it is an alkaline silica aluminate N-A-S-H.

Keywords: *mining; mechanical resistance; triaxial tests*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	Justificativa e relevância da pesquisa	23
1.2	OBJETIVOS	26
1.2.1	Objetivo geral	26
1.2.2	Objetivos específicos	26
1.3	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1	MINERAÇÃO	28
2.1.1	Mineração no Brasil.....	31
2.2	Minério de ferro	35
2.2.1	Rejeito de minério de ferro.....	36
2.3	Métodos de disposição de rejeitos	39
2.3.1	Barragens de rejeitos	40
2.3.1.1	Acidentes com barragens no mundo	44
2.3.1.2	Legislação.....	48
2.3.1.3	Disposição de Rejeitos Finos com Secagem (empilhamento a seco).....	49
2.4	ESTABILIZAÇÃO DE SOLOS	54
2.5	ESTABILIZAÇÃO POR ATIVAÇÃO ALCALINA	55
2.5.1	Mecanismos de reação e processos na ativação alcalina	59
2.5.2	Ativadores alcalinos	61
2.5.3	Precursores.....	65
2.5.4	Precursores ricos em cálcio (Ca)	66

2.5.4.1	Reação de ativação alcalina de sistemas com alto teor de cálcio	67
2.5.5	Precusores com baixo teor em cálcio (Ca)	69
2.5.5.1	Reação de ativação alcalina de sistemas com baixo teor de cálcio	72
2.5.5.2	Compostos formados na reação de ativação alcalina de geopolímeros	78
2.5.6	Produção de geopolímero	80
2.5.6.1	Síntese em duas etapas (two-part mix)	80
2.5.7	Fatores que influenciam o processo de geopolimerização	82
3	MATERIAIS E MÉTODOS	85
3.1	Programa experimental	85
3.1.1	Projeto e planejamento de experimentos	87
3.1.2	Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)	88
3.1.2.1	Projeto Composto de Segunda Ordem (PCSO)	90
3.1.3	Projeto experimental usando MSR	91
3.1.3.1	Variáveis investigadas	91
3.2	Materiais	95
3.2.1	Rejeito de Minério de Ferro	95
3.2.1.1	Ensaio de caracterização	96
3.2.2	Hidróxido de sódio (NaOH)	100
3.2.3	Silicato de Sódio (Na ₂ SiO ₃)	100
3.2.4	Metacaulim	101
3.2.4.1	Produção do metacaulim	101
3.2.4.2	Ensaio de caracterização	103
3.2.5	Água	105
3.2.6	Cimento	105
3.3	MÉTODOS	105

3.3.1	Ensaio de caracterização	106
3.4.1.1	Análise granulométrica	106
3.4.1.2	Massa específica dos grãos	106
3.4.1.3	Limites de consistência	106
3.4.1.4	Ensaio de compactação	107
3.4.1.5	Fluorescência de raios X (FRX).....	107
3.4.5.6	Difração de Raio X (DRX)	108
3.3.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	109
3.3.2	Determinação das propriedades mecânicas.....	109
3.3.2.1	Preparação das amostras.....	109
3.3.2.2	Moldagem e cura dos corpos de prova.....	110
3.3.2.3	Resistencia a compressão simples (RCS)	113
3.4.2.2	Ensaio triaxiais.....	115
4	RESULTADOS	120
4.1	DEFINIÇÃO DA DOSAGEM ÓTIMA	120
4.1.1	Resistência a compressão simples (q_u)	120
4.1.2	Análise de variância (ANOVA) referente ao PCSO.	123
4.1.3	Modelo regressão e superfície resposta	127
4.1.4	Otimização da resposta	132
4.1.5	Resultados de compressão simples (q_u) para dosagem ótima.	133
4.2	ENSAIOS TRIAXIAIS	134
4.2.1	Definições.....	134
4.2.2	Ensaio triaxiais drenados e não drenados	135
4.2.3	Envoltórias de resistência.....	143

4.3	COMPARAÇÃO DA ESTABILIZAÇÃO COM UTILIZAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS VERSUS CIMENTO PORTLAND.....	146
4.4	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL-ANÁLISE POR MEV/EDS	149
5	CONCLUSÕES.....	156
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	157
	REFERÊNCIAS	159

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Fluxograma típico do beneficiamento de minérios (Adaptado de LUZ & LINS, 2010).	30
Figura 2.2: Estimativa de investimentos no setor mineral (IBRAM, 2020).	34
Figura 2.3: Investimentos por substância (IBRAM, 2020)	35
Figura 2.4: Granulometria dos rejeitos de minério de ferro (SILVA <i>et al.</i> , 2013).....	39
Figura 2.5: Alçamento a montante (IBRAM, 2016).	42
Figura 2.6: Alçamento a jusante (IBRAM, 2016).	43
Figura 2.7: Alçamento por linhas de centro (IBRAM, 2016).	44
Figura 2.8: Ocorrência de rompimentos de barragens nos anos 1950 a 2019 (Autoria própria, a partir dos dados da WMTF, 2019).	44
Figura 2.9: Tendências no uso de rejeitos desaguados na mineração (DAVIES, 2011).....	50
Figura 2.10: Exemplo de seção de pilha com divisão em duas zonas: estrutural e não-estrutural (Adaptado de LUPO & HALL, 2010).	51
Figura 2.11:Resumo de CO ₂ -e total emitido pela produção de geopolímero e cimento (Adaptado de TURNER & COLLINS, 2013).	56
Figura 2.12: Descrição esquemática da ativação alcalina de cinzas volantes (Adaptado de SHI <i>et al.</i> , 2011).	58
Figura 2.13: Classificação dos materiais álcali ativados em comparação ao cimento Portland (Adaptado de VAN DEVENTER <i>et al.</i> , 2010).....	59
Figura 2.14: Produtos de processo e reação de ativação de diferentes tipos (Adaptado de PROVIS & BERNAL, 2014).	61
Figura 2.15: Diagrama ternário SiO ₂ , Al ₂ O ₃ e CaO (Adaptado SHI <i>et al.</i> , 2011).....	66
Figura 2.16: Mecanismo de reação em uma partícula de escória álcali ativada (Adaptado de PALOMO <i>et al.</i> 2014).....	68
Figura 2.17: Representação esquemática de estruturas de cadeia reticulada e não reticulada que representam a estrutura generalizada de géis do tipo C- (N-) A-S-H (Adaptado de MYERS <i>et al.</i> 2013).	69
Figura 2.18: Representação esquemática do processo de calcinação do metacaulim e produção do geopolímero (ALVARENGA, 2018).....	71
Figura 2.19: Vista da estrutura tridimensional de um gel N-A-S-H (GARCIA-LODEIRO <i>et al.</i> , 2015).	72
Figura 2.20: Modelo descritivo para ativação alcalina de aluminossilicatos (SHI <i>et al.</i> , 2011).	75
Figura 2.21: Modelo da reação de ativação alcalina de geopolímero (Adaptado de DUXSON <i>et al.</i> , 2017a).	77
Figura 2.22: Representação esquemática da condensação de espécies de silicato e aluminato monomérico (SHARP <i>et al.</i> ,2010).....	78
Figura 2.23: Representação dos três possíveis tipos de polissialato (DAVIDOVITS, 1991)..	79

Figura 2.24: Representação esquemática da síntese de geopolímero (PADMAPRIYA <i>et al.</i> , 2021).	81
Figura 2.25: O procedimento geral de preparação de geopolímero de uma parte (Adaptado de LUUKKONEN <i>et al.</i> , 2018).....	81
Figura 3.1: Projeto composto de segunda ordem para $k = 3$ pontos estrela alocados no formato face centrada (Adaptado de LOPP UFRGS).	90
Figura 3.2: Projeto composto de segunda ordem da pesquisa.....	94
Figura 3.3: Localização do Quadrilátero Ferrífero (Ruchkys, 2007).....	95
Figura 3.4: Rejeito de minério de ferro	95
Figura 3.5: Curva granulométrica do rejeito de minério de ferro.....	96
Figura 3.6: Curvas de compactação rejeito de mineração de ferro.....	97
Figura 3.7: Difratoograma obtido do rejeito com identificação de fases cristalográficas (CTPEDRAS/UPF, 2021).	98
Figura 3.8: Hidróxido de sódio.....	100
Figura 3.9: Silicato de sódio.....	101
Figura 3.10: Produção de metacaulim.....	102
Figura 3.11: Difratoograma obtido do metacaulim com identificação de fases cristalográficas (CTPEDRAS/UPF, 2021).	103
Figura 3.12: Cimento Portland CP-V.....	105
Figura 3.13: Ilustrações de difratogramas de sólidos cristalinos e amorfos (Adaptado de SHAH <i>et al.</i> , 2014).	108
Figura 3.14: Preparação das amostras: a) pesagem dos materiais b) separação dos materiais	110
Figura 3.15: Processo de mistura: a) dissolução do ativador; b) solução esfriando; c) mistura dos ativadores; d) mistura dos componentes sólidos; e) mistura dos materiais; f) homogeneização.....	111
Figura 3.16: Obtenção dos corpos de prova: a) prensa hidráulica; b) molde e compactador; c) moldagem; d) extração e) corpo de prova extraído; f) aferição das medidas.....	112
Figura 3.17: Ensaio de compressão para a) material dúctil e b) material frágil (BIOPDI, 2021).	113
Figura 3.18:Corpos de prova em: a) estufa curando; b) imersão.....	114
Figura 3.19: Rompimento dos corpos de prova.....	114
Figura 3.20: Equipamento de ensaio triaxial.....	115
Figura 3.21: Procedimento do ensaio: a) marcação na membrana da instrumentação; b) posicionamento da membrana e dos anéis de vedação no molde de PVC; c) colocação da membrana no corpo de prova	117
Figura 3.22: Procedimento do ensaio: a) colagem dos transdutores de deslocamento; b) enchimento da câmara.....	118

Figura 4.1: Resultados médios de resistência à compressão simples em função dos tratamentos do programa experimental: a) 7 dias de cura; b) 28 dias de cura e c) 60 dias de cura.....	121
Figura 4.2: Comparação dos valores de q_u encontradas para cada tratamento nos diferentes tempos de cura.....	122
Figura 4.3: Diagrama de efeitos principais de q_u : a) amostras com 7 dias de cura; b) 28 dias de cura; c) 60 dias de cura.....	125
Figura 4.4: Gráfico de efeitos de interação para: a) 7 dias de cura; b) 28 dias de cura e c) 60 dias de cura.....	127
Figura 4.5: Gráfico de superfície resposta e gráfico de contorno para: a) 7 dias de cura b) 28 dias de cura e c) 60 dias de cura.....	129
Figura 4.6: Diagrama de resíduos para q_u (MPa) para: a) 7 dias de cura; b) 28 dias de cura e c) 60 dias de cura.....	131
Figura 4.7: Diagrama de otimização de q_u a 7 dias de cura.....	132
Figura 4.8: Resistencia a compressão otimizada e experimental.....	133
Figura 4.9: Ensaio triaxiais CID $\sigma'_3 = 50, 100$ e 200 kPa: a) Comportamento tensão versus deformação e b) deformação volumétrica versus deformação axial.....	136
Figura 4.10: Corpos de prova cisalhados: a) 50 kPa b) 100 kPa e c) 200 kPa.....	137
Figura 4.11: Ensaio CIU $\sigma'_3 = 50$ kPa: a) Comportamento tensão versus deformação e b) excesso de poropressão versus deformação axial.....	138
Figura 4.12: Ensaio CID do rejeito de minério de ferro a) Comportamento tensão versus deformação e b) deformação volumétrica versus deformação axial.....	140
Figura 4.13: Ensaio CIU rejeito de minério de ferro a) curva tensão desvio versus deformação axial b) curva deformação axial versus excesso de poropressão.....	141
Figura 4.14: Corpos de provas de rejeito de minério de ferro ensaiados a) CID e b) CIU....	142
Figura 4.15: Comportamento tensão deformação normalizado.....	143
Figura 4.16:Trajetórias de tensões e envoltória de resistência do rejeito álcali ativado.....	144
Figura 4.17: Envoltória de ruptura e parâmetros de resistência no estado pós pico.....	145
Figura 4.18: Comparação entre CP-V e geopolímero: a) 7 dias de cura; b) 28 dias de cura e c) 60 dias de cura.....	148
Figura 4.19: Micrografia MEV das misturas de RMF + CP-V: a) 7 dias de cura; b) 28 dias de cura e mistura RMF + geopolímero c) 7 dias de cura e d) 28 dias de cura.....	150
Figura 4.20: Micrografia MEV e espectro EDS do RMF + geopolímero a 7 dias de cura...	151
Figura 4.21: Micrografia MEV e espectro EDS do RMF + geopolímero para 60 dias de cura.....	152
Figura 4.22: Micrografia MEV e espectro EDS do RMF + CP-V para 7 dias de cura.....	153
Figura 4.23: Micrografia MEV e espectro EDS do RMF + CP-V para 60 dias de cura.....	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Exportações no Brasil (Adaptado de IBRAM, 2020).....	33
Tabela 3.1: Programa experimental	87
Tabela 3.2: Variáveis investigadas	92
Tabela 3.3: Níveis para cada variável controlável	93
Tabela 3.4: Descrição da matriz experimental	94
Tabela 3.5: Umidades ótimas e pesos específicos aparente seco máximos.	97
Tabela 3.6: Composição química do Rejeito de minério de ferro	98
Tabela 3.7: Propriedades físicas do rejeito de minério de ferro estudado.	99
Tabela 3.8: Especificações do Hidróxido de sódio (Neon Ltda).	100
Tabela 3.9: Composição do silicato de sódio (Dinâmica química contemporânea Ltda., 2021).	101
Tabela 3.10: Características químicas típicas do caulim (Brasilminas Indústria e Comércio Ltda, 2021).	101
Tabela 3.11: Análise semiquantitativa do metacaulim (CTPEDRAS/UPF, 2021).	104
Tabela 3.12: Composição química do metacaulim (CTPEDRAS/UPF, 2021).	104
Tabela 3.13: Condições de análise (CTPEDRAS/UPF, 2021).....	109
Tabela 4.1: Resistência a compressão simples para os diferentes tratamentos e dias de cura.	120
Tabela 4.2: Tabla ANOVA para RCS a 7, 28 e 60 dias de cura (PCSO).	123
Tabela 4.3: Dados dos ensaios triaxiais	135
Tabela 4.4: Parâmetros de resistência	146

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT: Associação Brasileira de normas técnicas

Al: Alumínio

Al_2O_3 : Óxido de alumínio (alumina)

$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$: Caulinita

AlO_4 : Tetraedros de alumínio

ASTM: American Society for Testing and Materials Standards

Ba: Bário

$\text{Ca}(\text{OH})_2$: Hidróxido de cálcio ou Portlandita

CaCO_3 : Carbonato de cálcio

C-A-S-H: Aluminato de cálcio hidratado

CaO: Óxido de cálcio

CETEC: Laboratórios do Centro Tecnológico de Engenharia Civil, Ambiental e Arquitetura

cm^3 : Centímetro cúbico

CO_2 : Dióxido de carbono

C-S-H: Silicato de cálcio hidratado ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

DRX: Difractômetro de Raio X

$\text{FeO}(\text{OH})$: Goethita

Fe_2O_4 : Magnetita

Fe_2O_3 : Óxido de ferro III (hematita)

FRX: Espectrometria de fluorescência de raios X

H_2O : Água

IP: Índice de plasticidade

K: Potássio

LEC: Laboratório de Engenharia civil

LEGG: Laboratório de Ensaios Geotécnicos e Geotecnologia Ambiental

Li: Lítio

LL: Limite de liquidez

LP: Limite de plasticidade

KOH: Hidróxido de potássio

Mg: Magnésio

MgO: Óxido de magnésio

MOL: Quantidade de matéria

MPa: Mega Pascal

Ms: $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$

Na: Sódio

Na_2O : Óxido de sódio

Na_2SiO_3 : Silicato de sódio

NaOH: Hidróxido de sódio

NBR: Norma Brasileira

O_2 : Oxigênio

pH: Potencial hidrogeniônico

qu: Resistência à compressão simples (MPa)

SiO_2 : Dióxido de silício

SiO_3 : Trióxido de silício

SiO_4 : Tetraedro de silício

Sr: Estrôncio

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UNIJUÍ: Universidade do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul

UPF: Universidade de Passo Fundo

$w_{ót.}$: Umidade ótima

°C: Grau Celsius

γ_d : Peso específico aparente seco

1 INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DA PESQUISA

O Brasil é considerado um dos maiores produtores mundiais de minérios. Segundo dados do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2014), o país tem participação representativa nas reservas mundiais de um conjunto importante de minerais metálicos. No ano de 2019, o valor da produção de apenas onze substâncias da classe dos metálicos totalizou 129 bilhões de reais, aproximadamente 80% da arrecadação total da produção mineral brasileira. São essas, alumínio, cobre, cromo, estanho, ferro, manganês, nióbio, níquel, ouro, vanádio e zinco, correspondendo a 99,7% do valor da produção da referida classe. Nesse montante é relevante a expressiva participação do ferro, correspondendo a 72,8%, cuja produção é concentrada, em sua maioria, nos estados de Minas Gerais e Pará (ANM, 2020a).

Ao longo de vários anos, as barragens de contenção para armazenar os rejeitos oriundos da mineração, detinham da preferência das mineradoras (FIGUEIREDO, 2007; PORTES, 2013). Segundo o IBRAM (2016) as barragens de contenção ainda possuem superioridade, sendo dos métodos de disposição de rejeitos o mais usado. Contudo de acordo com PORTES (2013), essas estruturas, com o decorrer do tempo, podem apresentar riscos. De acordo a (FEAM, 2020), em sua publicação anual referente ao ano de 2020, somente no estado de Minas Gerais, existem 654 barragens de rejeitos e resíduos, sendo 404 referentes a mineração, 85 de indústria e 165 destilaria de álcool. Nos dados da Agência Nacional de Mineração-ANM (2022), estão cadastradas 198 barragens que possuem como minério principal o minério de ferro.

No decorrer dos anos, vários acidentes com barragens de rejeitos já aconteceram, dentre eles, o acidente da Barragem I da Itaminas, na Mina de Fernandinho, no ano de 1986, o da Barragem Cava 1, da antiga Mineração Rio Verde, em 2001, da Barragem B, da Florestal Cataguases, em 2003 e da Barragem São Francisco, da Mineração Rio Pomba Cataguases, em 2006 e 2007 (OLIVEIRA, 2010). Atualmente, registra-se o rompimento da barragem de Fundão em Mariana (MG), pertencente à mineradora Samarco, em novembro de 2015, como

Análise do comportamento mecânico de rejeito de minério de ferro submetido a ativação alcalina pelo método “two parts”

sendo o maior acidente ocorrido, no aspecto ambiental. Quatro anos depois em janeiro de 2019 a Barragem I da mina Córrego do Feijão em Brumadinho (MG), pertencente à mineradora Vale S.A rompeu, deixando mais de 300 vítimas, entre mortos e desaparecidos (FONSECA *et. al*, 2019). À vista disso, os rejeitos, como principal fator dos impactos ambientais, devem ser contidos de maneira segura com um estudo realizado de maneira criteriosa.

Devido a estas “lições aprendidas”, realizou-se no Brasil um esforço coletivo, que estabeleceu a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010 que instituiu “a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PRS)” e os dispositivos da Lei nº 12.334, de 20 de setembro de 2010 que determinou a Política Nacional de Segurança de Barragens (PNSB) e originou o Sistema Nacional de Informações sobre Segurança de Barragens (SNISB) (IBRAM, 2016). No ano de 2015, após trágico acidente ocorrido em Mariana, foram tomados diversos esforços emergenciais buscando evitar a possibilidade de um novo rompimento de barragem. Diante disso, foi constituída a Comissão Extraordinária das Barragens da Assembleia Legislativa de Minas Gerais (ALMG), tendo como objetivo principal dedicar-se aos impactos e desdobramentos das ações de recuperação pós rompimento de barragens, bem como averiguar a situação de outras barragens existentes no estado (CARVALHO *et al.*, 2018).

Em um dos relatórios da referida comissão, publicado em 7 de julho de 2016, ressalta-se seguintes recomendações: busca de alternativas tecnológicas para a disposição final de rejeitos e resíduos dos empreendimentos minerários que não utilizem barragens; e o desenvolvimento progressivo contínuo de tecnologia para o aproveitamento econômico de resíduos minerários. Na Lei 21.972, de 21 de janeiro de 2016 (Lei Estadual de Meio Ambiente), também cita sobre a busca de alternativas tecnológicas às barragens, em seu artigo 30º, onde atribui ao Poder Executivo a obrigação de estimular, alternativas à implantação de barragens, com o objetivo de favorecer a redução dos impactos ambientais gerados por empreendimentos de mineração e consequentemente a preservação do meio ambiente (CARVALHO *et al.*, 2018). Outra atitude tomada a partir desses acidentes foi a publicação da Resolução nº 13, em 8 de agosto de 2019, que proíbe a utilização do método construtivo a montante na construção de barragens de rejeito em todo o território brasileiro. Sendo assim, conforme o Art. 4º Resolução Nº 13, de 8 de agosto de 2019, parágrafo II, as empresas têm até 15 de agosto de 2022, para descaracterizar as barragens de mineração a montante (BRASIL, 2019).

Buscando o atendimento às providências relativas à segurança de barragens de mineração, indicadas pela fiscalização da ANM e todas as normativas vigentes citadas e não citadas, surge a necessidade de destinação aos resíduos encontrados em barragens a montante, bem como suprir a necessidade de se lavrar minérios cada vez mais pobres, devido à escassez das reservas de minério de ferro de alto teor, que causam um aumento significativo na produção de rejeitos, fomentando a necessidade de desenvolver novas tecnologias para o tratamento destes, através de disposição alternativa à barragem de rejeitos em função da responsabilidade ambiental e social.

Pra isso as empresas vêm buscando novas tecnologias, por exemplo em seu Relatório integrado de 2020, a empresa Vale relata que até 2024 o processamento a seco alcançará 70% da produção de minério de ferro. Já o restante da produção a úmido, 16 pontos percentuais usarão o sistema de filtragem e empilhamento a seco para o tratamento de rejeitos. No entanto, a mecânica do solo insaturado é de grande importância para a estabilidade estrutural da pilha de rejeitos filtrados. Lupo & Hall (2010) mostraram que a resistência desse material depende do teor de umidade, densidade, granulometria e condições de drenagem do local. Além disso, deve-se lembrar de que o comportamento não saturado dos rejeitos no local depende de mais variáveis, como taxa de levantamento da pilha, porosidade, compressibilidade e permeabilidade do material. Crystal *et al.* (2018) mencionaram que mesmo engenheiros e operadores não conseguem controlar a variabilidade do minério. Quando a proporção de partículas do tamanho de argila é alta, pode haver problemas relacionados à umidade após a filtração. Tendo em vista isso, bem como a suscetibilidade de liquefação desses empilhamentos, surgem algumas necessidades de melhorias das propriedades dos rejeitos filtrados, para que sua disposição seja realizada de maneira segura. Para isso, uma forma de mitigar o problema consiste em tornar os solos mais resistentes e capazes de suportar solicitações indutoras de liquefação. Esse aumento de resistência dos solos pode ser conseguido a partir de técnicas de melhoramento e estabilização mecânica e/ou química, geralmente com uso de cimento ou cal. Como a produção de cimento gera muitas emissões de CO₂ e o uso de cal não é eficaz para todos os tipos de solo, é importante estudar novas tecnologias para o tratamento químico do solo. Trata-se do estudo do tratamento do solo com geopolímeros por meio da ativação alcalina.

Neste estudo se propõe encontrar uma dosagem ótima de geopolímero utilizando o metacaulim como fonte de sílica e alumínio, ou seja, como precursor e silicato de sódio e

hidróxido de sódio como ativadores com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas do rejeito de minério de ferro, e ao final a comparar com o cimento Portland em função do tempo de cura. Uma vez definida a dosagem ótima, efetuar sua avaliação em termos de esforços e deformações em condições drenadas e não drenadas. Além do mais, analisar em função da microestrutura e composição a cimentação formada.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Constitui-se como objetivo geral deste estudo avaliar o comportamento mecânico da estabilização de rejeito de minério de ferro com geopolímero a base de metacaulim, ativado por silicato de sódio e hidróxido de sódio, produzido em síntese *two parts*.

1.2.2 Objetivos específicos

- Definir as condições de dosagem de precursor e ativadores ótima para estabilização de rejeito de minério de ferro.
- Analisar no âmbito microestrutural a estabilização do rejeito de minério de ferro por ativação alcalina.
- Verificar a eficiência mecânica, resistência ao cisalhamento e o comportamento tensões-deformações do rejeito de minério de ferro estabilizado por ativação alcalina.
- Verificar a viabilidade da estabilização de rejeito de minério de ferro com geopolímero quando comparada com cimento Portland.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Essa dissertação está dividida em 5 capítulos, como seguem:

Capítulo 1 apresenta a introdução e justificativa do tema, evidenciando sua importância no âmbito ambiental, juntamente com a apresentação do objetivo geral e objetivos específicos propostos para este trabalho.

Capítulo 2 compreende a revisão bibliográfica, que serve, portanto, como embasamento teórico para a pesquisa. Os temas abordados, nesse capítulo, foram julgados como essenciais para o entendimento do trabalho, sendo eles divididos em cinco subcapítulos principais que tratam resumidamente sobre a história da mineração no Brasil; a geração de rejeito de minério de ferro; os métodos de disposição destes rejeitos; estabilização de solos; por fim, a estabilização por ativação alcalina.

Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados na pesquisa. Este capítulo divide-se em três subcapítulos, com vistas ao seu melhor entendimento. Primeiramente realiza-se a abordagem do programa experimental, que exprime a metodologia adotada e descreve os procedimentos empregados na realização dos ensaios. Posteriormente são apresentados os materiais utilizados (metacaulim, rejeito de minério de ferro, silicato de sódio, hidróxido de sódio, cimento Portland e água). Por último, os métodos empregados, ou seja, descrição dos ensaios laboratoriais que serão realizados.

Capítulo 4 integra-se pela apresentação e discussão dos resultados obtidos.

Capítulo 5 Contempla as conclusões obtidas no trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo serão levantados os principais assuntos relacionados ao desenvolvimento do estudo estabilização de rejeito de minério de ferro por ativação alcalina, os conceitos existentes na literatura sobre o tema estudado, são apresentados de modo a tornar o seu entendimento cabível. Esta seção explora detalhadamente sobre a mineração, o minério de ferro e os rejeitos gerados, os métodos de disposição destes rejeitos, estabilização de solos e estabilização por ativação alcalina.

2.1 MINERAÇÃO

Luz e Lins (2010) descrevem a mineração como sendo a principal fornecedora de produtos para uso do homem no seu cotidiano. O alcance desses produtos está interligado aos desafios em todas as suas adversidades, como, desafios ambientais, técnicos humanos, dentre outros. Como consequência vem a necessidade de criação de novas práticas de mineração bem como, do processamento de minerais com foco na indústria mineral. Sendo assim torna-se fundamental a ação conjunta de todos os que participam desse processo de desenvolvimento, para o crescimento sustentável da mineração brasileira.

Mineração é o nome que se admite a extração e o beneficiamento de minerais em seu estado natural, integrando a exploração de minas de superfície e subterrâneas, bem como, englobando as atividades complementares de beneficiamento e preparo de minérios em geral, buscando torná-los comercializáveis, sem provocar alteração irreversível, em sua condição primária (MESQUITA, CARVALHO E OGAND, 2016).

O IBRAM (2016) define mineração como sendo uma soma de atividades destinadas a pesquisar, mensurar, descobrir, tratar ou beneficiar, extrair, e por fim transformar recursos minerais de maneira a convertê-los em benefícios sociais e econômicos. O andamento de um empreendimento de mineração envolve algumas etapas que estão interligadas entre si e que vão desde a procura e descoberta de ocorrências minerais com possível interesse econômico até a reabilitação da área minerada após a exaustão da mina (DUTRA, 2014). Para Carvalho *et al.* (2018) esse processo de mineração envolve as etapas da mineração: prospecção; pesquisa mineral; lavra; e descomissionamento de mina.

A etapa inicial de um projeto de mineração é a de prospecção representa a fase de detecção de anomalias minerais, tendo como finalidade a identificação de ocorrências e depósitos minerais. Esta é responsável pelo estudo e planejamento da busca por ocorrências minerais que serão devidamente enfatizados e estudados na etapa posterior (CARVALHO, 2018).

Pesquisa mineral por sua vez, trata-se da execução de trabalhos necessários à definição da jazida, sua avaliação e a determinação da exequibilidade do seu aproveitamento econômico. Esta etapa compreende os trabalhos de campo e de laboratório, por exemplo levantamentos geológicos, levantamentos geofísicos e geoquímicos de detalhe, pesquisas dos afloramentos e suas correlações, amostragens sistemáticas, abertura de escavações visitáveis e execução de sondagens no corpo mineral, análises físicas e químicas das amostras e dos testemunhos de sondagem, ensaios exploratórios de beneficiamento dos minérios ou das substâncias minerais úteis (DUTRA, 2014).

A etapa de lavra é definida como o conjunto de atividades que realizam a extração das rochas na qual os minérios se encontram, e o tipo de método mais utilizado no Brasil são: lavra subterrânea, lavra a céu aberto, garimpagem manual ou mecânica e dragagem (ABREU, 2010). De acordo com o DNPM (2004), a lavra consiste em um composto de operações unitárias coordenadas que determina o aproveitamento econômico de uma jazida. Essas operações consistem em perfuração, desmonte de rocha, carregamento e transporte.

Outra etapa importante da indústria minerária é o beneficiamento dos minérios, ou, como também é chamado, tratamento de minérios, que objetiva adequar a granulometria e efetuar a concentração dos minérios, sem alteração da composição química dos minerais, para um produto final com maior teor em mineral-minério (LUZ & LINS, 2010). As etapas de beneficiamento do minério têm como objetivo separar o minério dos rejeitos e concentrá-lo para se obter um material mais puro (GRUPO VISION, 2021). A Figura 2.1 mostra um fluxograma típico de tratamento de minérios, com recirculação de água.

A etapa de beneficiamento do minério, inicia-se pela fragmentação do mineral através de processos de britagem e moagem, utiliza-se grande volume de água para resfriar o calor ocasionado pela quebra dos blocos, e o resultado desse processo é o produto em forma de lama. Essa lama é submetida a processos químicos e físicos objetivando a separação do rejeito, do produto final com características desejadas de mercado. Alguns desses processos são nomeados como: separação gravimétrica, flotação, separação magnética, dissolução e

pirólise. Determina-se o melhor método em função das características das jazidas, bem como da qualidade final esperada para os minérios extraídos (MILONAS, 2006).

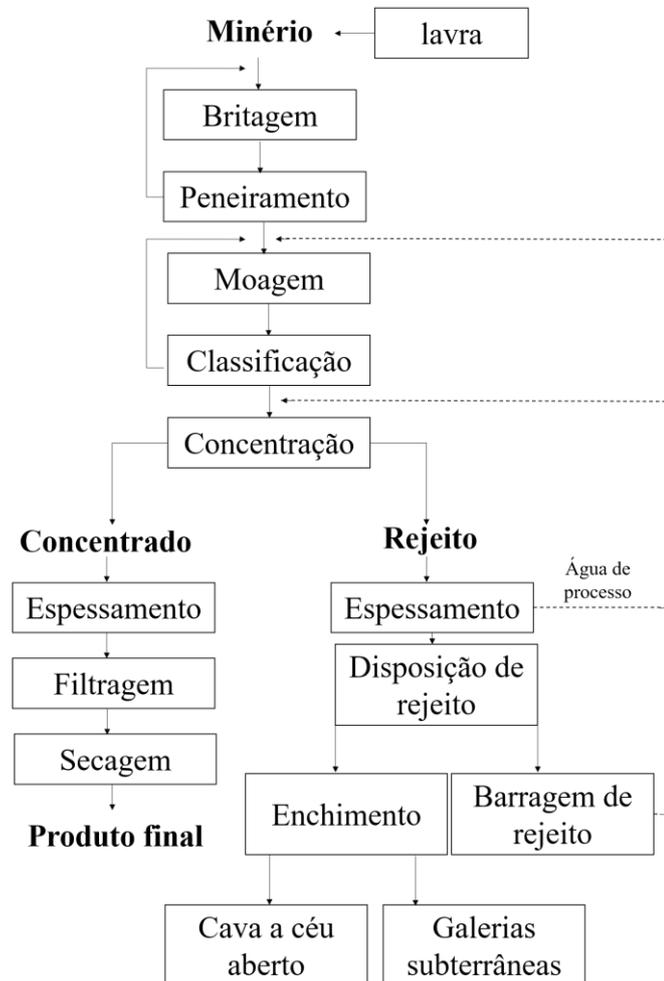


Figura 2.1: Fluxograma típico do beneficiamento de minérios (Adaptado de LUZ & LINS, 2010).

O minério bruto frequentemente denominado de ROM, de “*run-of-mine*”, oriundo da etapa de lavra, passa por diversas operações unitárias, que são assim classificadas de acordo com LUZ & LINS (2010):

- Cominuição: britagem e moagem;
- Peneiramento e classificação;
- Concentração: gravítica, magnética, eletrostática, flotação, entre outros.

- Desaguamento: espessamento e filtração;
- Secagem: secador rotativo, spray dryer, secador de leito fluidizado;
- Disposição de rejeito.

O beneficiamento do minério bruto (ROM) pode ser realizado por dois procedimentos distintos: a úmido e a seco. Sendo que no Beneficiamento a úmido, o material proveniente da mina, traz como resíduo um material denominado rejeito, que é disposto em barragens. Já no beneficiamento a seco não se utiliza água no processo, e por esse motivo o método não gera rejeitos, e conseqüentemente não utiliza barragens (VALE, 2021). O passo seguinte ao beneficiamento é a comercialização do produto gerado ou seguimento deste para etapas subsequentes, como tratamento em indústrias químicas e siderúrgicas, enquanto os rejeitos são reaproveitados ou dispostos adequadamente (VINAUD, 2019).

Entretanto surgem como principal fator de riscos e impactos ambientais na mineração, a existência de resíduos sólidos de extração, como um todo deixados na área da própria lavra, comumente chamado estéril; e os resíduos do tratamento/beneficiamento, chamados de rejeito. Deve-se executar a gestão desses resíduos incluindo o planejamento e a destinação dos resíduos gerados, bem como adequada disposição, ou recuperação ou reaproveitamento, além disso a execução do monitoramento das estruturas de deposição e dos resíduos depositados (CARVALHO *et al.*, 2018).

2.1.1 Mineração no Brasil

Nos cenários internacional e nacional, a mineração destaca-se dentre as atividades antrópicas responsáveis pela modificação do meio ambiente (VINAUD, 2019). Entretanto segundo Farias (2002), durante a conferência “Rio+10”, a mineração foi apontada como sendo uma atividade fundamental, sendo responsável pelo desenvolvimento social e econômico de diversos países, pois fornece substâncias minerais consideradas essenciais para manter o modelo da vida moderna.

A mineração começou no Brasil há cerca de 300 anos, onde o ouro e o diamante eram as principais tipologias de minerais extraídos. Ao longo de boa parte da história, utilizou-se de técnicas e ferramentas rudimentares no processo de extração dessas substâncias minerais e

também nas etapas de tratamento e beneficiamento. Não se considerava os impactos oriundos da geração de rejeito e sua disposição no meio ambiente, resultando em descartes na natureza. (IBRAM, 2016).

Com o início da revolução industrial, no século XVIII, aconteceram inovações significativas na área de tratamento de minérios. Entretanto o maior desenvolvimento na área de beneficiamento de minérios ocorreu no final do século XIX e início do século XX. Conseqüentemente houve uma demanda maior de extração de bens minerais e, conseqüentemente, um aumento na produção de rejeitos (LUZ & LINS, 2010). Devido a este aumento, se fez necessário encontrar um destino a esses rejeitos, geralmente próximos a cursos d'água. Para então fazer sua deposição e contenção tornou-se crucial a construção de barramentos e diques de contenção, dando início à construção das primeiras barragens de contenção dos rejeitos no século XX (IBRAM, 2016).

Os bens minerais são separados duas grandes categorias: os minerais não metálicos e os metálicos. De acordo com dados do anuário mineral brasileiro principais substâncias metálicas de 2020 (ANM, 2020a), no ano de 2019, os minerais da classe dos metálicos corresponderam por aproximadamente 80% do valor total da produção mineral brasileira. Dentre estas se destacam: alumínio, cobre, cromo, estanho, ferro, manganês, nióbio, níquel, ouro, vanádio e zinco, correspondendo a 97% da produção da classe.

Os minerais metálicos dividem-se em três categorias, são elas os metais ferrosos, metais não ferros e metais preciosos. Na primeira categoria encontram-se o ferro, nióbio, manganês e cromo. Na segunda estão o alumínio, cobalto, cobre, chumbo, estanho, metais do grupo da platina, tálio, tântalo, terras-raras, titânio, vanádio, molibdênio e zinco. Por último na terceira categoria estão dispostos o ouro e prata (CARVALHO *et al.*, 2018).

Atualmente o Brasil ocupa posição de liderança no cenário global de mineração, como sendo uma das maiores produções do mundo (IBRAM, 2020). Dentre os bens minerais produzidos no país, destacam-se o alumínio, cobre, cromo, estanho, ferro, manganês, nióbio, níquel, ouro, vanádio e zinco. A produção mineral atingiu no período 2014/2015, a significativa média anual de US\$ 33 bilhões. Isso é fruto de significativos investimentos, os quais, objetivam dar continuidade à exploração e ao aproveitamento de novos depósitos minerais, estes são estimados em US\$ 53,6 bilhões no período 2014 a 2018 (IBRAM, 2016). De acordo como

ANM (2020b) foram liberadas 352 autorizações para pesquisa com minério de ferro e 8 concessões de lavra.

Em 2017 a Indústria Mineral Extrativa, incluindo petróleo e gás, representou 4,69% do PIB brasileiro, correspondendo a um aumento de cerca 57%, em relação ao ano 2016 (BRASIL, 2019). Excluindo o petróleo e o gás, a participação da indústria mineral extrativa no ano de 2018 foi de aproximadamente 2,3%. Dessa maneira, a participação do setor no PIB Brasil foi de R\$ 260,97 bilhões. Em relação a participação do setor mineral no ano de 2019, estima-se um total de R\$ 296,38 bilhões (IBRAM, 2020).

No ano de 2019, o Brasil obteve mais de US\$ 32,5 bilhões em exportações, como demonstra a Tabela 2.1, aproximadamente 358 milhões de toneladas, correspondentes, principalmente, a bens minerais primários (IBRAM, 2020).

Tabela 2.1: Exportações no Brasil (Adaptado de IBRAM, 2020)

Minério e Bens Minerais		2018	2019
Exportações em US\$	Ferro	20.215.662.390	22.181.780.235
	Ouro	2.814.485.715	3.594.856.059
	Cobre	2.640.445.360	2.253.900.958
	Ferronióbio	2.011.847.526	2.271.533.924
	Pedras Nat. e Revest. Ornamentais	992.548.146	1.012.067.398
	Manganês	406.305.644	483.194.464
	Bauxita/minério de alumínio	269.280.617	258.321.094
	Caulim	170.380.968	153.074.987
	Outros	437.756.294	292.670.191
	Total	29.958.712.660	32.501.399.310

O estado de Minas Gerais, representa significativamente a quantidade de exportações de bens minerais, o que contribui para os enormes superávits comerciais alcançados pelo País. O estado participa com 47% de exportações de minério de ferro e 28% dos bens do setor extrativo em geral (IBRAM, 2016). O departamento mineral foi decisivo para manter positivo o saldo da balança comercial brasileira no ano de 2020, devido à crise enfrentada. O setor correspondeu ao equivalente a 63,8% do saldo da balança comercial brasileira, sendo este saldo US\$ 32,5 bilhões (IBRAM, 2020).

Em 2021, de acordo com o relatório trimestral da IBRAM (2021), o setor mineral registrou alta de 95% no faturamento, nesse primeiro trimestre de 2021, comparando com o mesmo período do ano anterior, atingindo R\$ 70 bilhões sem somar o gás e petróleo. O valor de R\$ 2,1 bilhões referente a arrecadação da CFEM - Compensação Financeira pela Exploração de Recursos Minerais foi 17,6% menor que no trimestre anterior, entretanto foi superior em 103% ao primeiro trimestre de 2020. As exportações minerais brasileiras alcançaram US\$ 12,3 bilhões.

O IBRAM (2020) apresenta previsão de investimento exclusivos para negócios de mineração, estes contemplam a infraestrutura necessária ao empreendimento, bem como descomissionamento e segurança de estruturas de rejeitos de mineração e são apurados em um período de 5 anos como mostra a Figura 2.2. Em 2020 ocorreu a última apuração, referente ao período 2020-2024, com investimentos no valor de US\$ 32,5 bilhões.

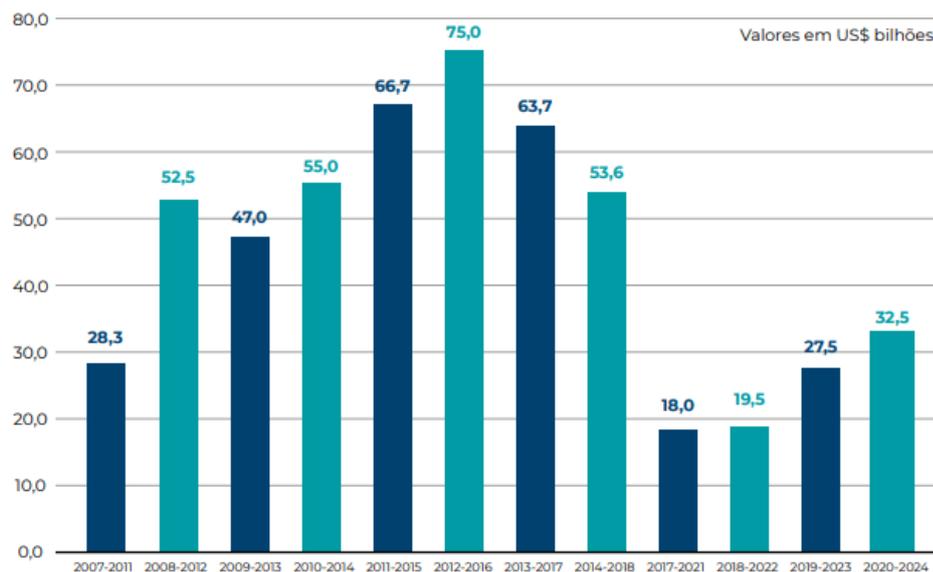


Figura 2.2: Estimativa de investimentos no setor mineral (IBRAM, 2020).

O minério de ferro é o mineral metálico com maior volume de produção, no ano de 2020 foi responsável por 66,36% do faturamento do setor de mineração (IBRAM, 2020). Devido a isso a substância é responsável pelo maior investimento no período de 2020-2024, correspondendo a 39,81%, como mostra a Figura 2.3.

Dentre os minerais não metálicos, os agregados para construção civil representam o maior volume de produção. Enquanto os agregados para construção são consumidos quase em sua

forma bruta, a produção de minério de ferro demanda processo de concentração, que faz esse minério gerar o maior volume de rejeitos minerais do país (IBRAM, 2020).

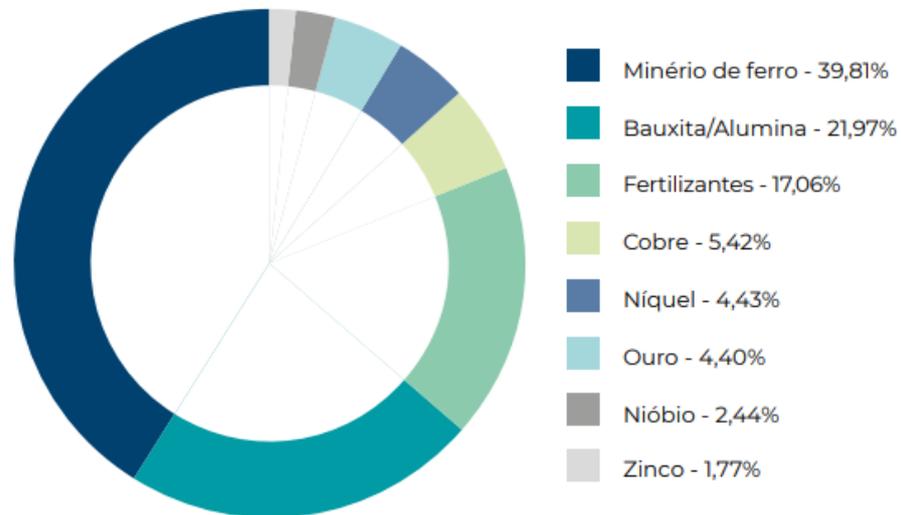


Figura 2.3: Investimentos por substância (IBRAM, 2020)

2.2 MINÉRIO DE FERRO

O minério de ferro é a rocha, a partir da qual, pode ser obtido o ferro metálico de maneira economicamente viável (MOURÃO, 2008). O ferro é considerado o quarto elemento com maior quantidade na crosta terrestre. Contendo percentagem média na crosta de 5,0 % e atua como constituinte minoritário ou majoritário em todas as classes minerais. A resposta para essa variedade se atribuiu a sua abundância, bem como alta capacidade de oxidar ou reduzir conforme o ambiente. Sabe-se que muitos minerais apresentam em sua constituição o ferro, cujas concentrações variam de menos de 1 % a mais de 70 % (TAKEHARA, 2004).

Somente alguns minerais apresentam ferro em grandes proporções. Assim destacam-se como principais minerais/minérios de ferro: a hematita (Fe_2O_3), a magnetita (Fe_3O_4), a goethita (FeO/OH) e a siderita (FeCO_3) (JESUS, 2010). Para Takehara (2004), os minérios de ferro considerados economicamente exploráveis são agrupados de acordo com a sua composição química, nas classes: óxidos, carbonatos, sulfetos e silicatos, sendo essa última de menor expressão econômica. As principais regiões produtoras de minério de ferro no Brasil, são: o quadrilátero ferrífero em Minas Gerais, a Província Mineral de Carajás e a região de

Corumbá, que contém depósitos de itabirito. Para fins comerciais existem algumas denominações ao minério de ferro explorado, são elas: itabirito, hematita e canga (CARVALHO *et al.*, 2014).

Existem dois grupos principais referentes ao minério de ferro explorado no Quadrilátero Ferrífero, sendo eles: o minério itabirítico e o minério hematítico (de alto teor). Classifica-se esses minérios em relação ao seu conteúdo mineral e textura. Deste modo, o minério itabirítico define-se pela alternância entre bandas constituídas de sílica e bandas constituídas de óxidos de ferro, de espessuras que variam de milimétricas a centimétricas, possuindo teores de ferro entre 20% e 55%. Utiliza-se frequentemente nas usinas siderúrgicas de carvão vegetal. Já o minério hematítico é mais homogêneo, e apresenta teores de ferro superiores a 64%, encontra-se em proporções variáveis na forma de lentes imersas das camadas de itabirito. Por possuir grande teor de ferro, este é o mais apropriado ao uso em aciarias (CARVALHO *et al.*, 2014).

As reservas mundiais de minério de ferro são da ordem de 170 bilhões de toneladas. No Brasil as reservas que apresentam teor médio de 46,2% de ferro, representam 19,8% das reservas mundiais. Os estados do país que dispõem da maior quantidade de reservas de minério de ferro são: Minas Gerais que detêm 74,4% das reservas e teor médio de 41,1% de Fe, Pará possui 19,5% e teor médio de 65,6% e o Mato Grosso do Sul com 2,2% e teor médio de 63,7% (ANM, 2018). De acordo com Carvalho *et al.* (2018), com maior número de minas, 163 barragens em 2016, e maior produção de metálicos do Brasil, o minério de ferro é o principal mineral da pauta de exportação brasileira. Entre os anos de 2005 a 2014 foi considerado o principal produto brasileiro exportado.

2.2.1 Rejeito de minério de ferro

Defronte a esse cenário positivo para investimentos ligados a exploração do minério de ferro, se faz importante lembrar que toda atividade de mineração gera grandes quantidades de rejeitos. O nome rejeito é a denominação do material não aproveitado resultante do processo de beneficiamento do minério, geralmente dispostos em barragens. Por se tratar de um processo via úmida, os rejeitos encontram-se frequentemente sob a forma sólida e líquida (PORTES, 2013).

Segundo Abrão (1987), os processos de lavra e beneficiamento do minério de ferro geram quantidades significativas de estéreis e rejeitos, a uma razão média de 2/1 entre o produto final e a geração de rejeito. A disposição dessa grande quantidade de rejeito, é executada, dependendo dos objetivos econômicos da mineradora, em superfície ou é vinculada no processo de extração do minério, de forma subterrânea ou a céu aberto (LOZANO, 2006). Segundo Carvalho (2018), os estéreis, são materiais inertes provenientes do decapeamento superficial da lavra, mantidos na própria mina, em geral em pilhas, ou utilizados no preenchimento de cavas exauridas.

Os rejeitos oriundos da mineração compõem um sistema particulado análogo ao solo natural, apresentando comportamento hidráulico e geomecânico caracterizado em termos de resistência, permeabilidade, densidade e grau de saturação, dentre outras variáveis (PENNA, 2008). As características deles podem ser influenciadas pelo material de alimentação da usina e pelo processo de beneficiamento, estes podendo ser finos ou granulares. Uma frente de lavra mais argilosa, tende a dar origem a rejeitos mais finos, enquanto uma frente de lavra arenosa propende a rejeitos granulares (OLIVEIRA, 2010).

Os rejeitos finos são compostos de siltes e argilas, e são depositados sob a forma de lama (polpa). Os granulares são formados por materiais arenosos, e apresentam granulometria mais grossa. Os rejeitos com granulometria fina, denominados lama, são de difícil sedimentação, enquanto os granulares por possuírem alta permeabilidade, contam com uma boa resistência ao cisalhamento e boa sedimentação, características que facilitam sua estabilização em depósitos (CARVALHO, 2018).

Um exemplo típico de material arenoso são os rejeitos oriundos do beneficiamento do minério de ferro, que apresentam em sua composição partículas nas frações de areia fina a média, assim como, em alguns casos, areia siltsas, entretanto não apresentando características de plasticidade. Em razão dessas características, o rejeito de minério de ferro se admite como um material de fácil manuseio, e permite um quase imediato tráfego sobre ele, devido ao seu rápido adensamento e sedimentação provocados pela liberação das águas oriundas de sua origem (GOMES, 2009). Os rejeitos como um todo podem ser classificados em inertes e não-inertes, sendo que estes últimos podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água (ABNT, 2004). Na perspectiva geotécnica, a maior

parte dos rejeitos de minério de ferro são classificados como granulares, mostrando boas condições de drenagem e baixa deformabilidade (GOMES, 2009).

De acordo com Mendes (2007), os rejeitos oriundos do beneficiamento de minério de ferro, se assemelham com areias, em relação a resistência ao cisalhamento, em função do nível de tensões e do atrito entre os grãos, sendo este último influenciado principalmente pelo formato dos grãos, compacidade e tensão de confinamento. Espósito (2000) em seus estudos assegura que os rejeitos de minério de ferro são formados de 10 a 15% dos sólidos por hematita, contendo massa específica dos grãos (ρ_s) de aproximadamente $5,25\text{g/cm}^3$, enquanto o restante é formado por quartzo com ρ_s entre $2,65$ e $2,70\text{g/cm}^3$. Bastos (2013), estudou amostras de rejeito provenientes da atividade mineradora da região do Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais, e constatou que o rejeito apresenta uma granulometria com predominância silte-argilosa com aproximadamente 85% dos grãos passando na peneira de $0,075$ mm.

Pereira (2005) estudou as composições químicas de rejeitos gerados nos diferentes processos de beneficiamento, das várias minas localizadas na região do Quadrilátero Ferrífero. O autor, constatou que as diferentes composições são caracterizadas basicamente por Ferro (Fe) e sílica (SiO_2) e, em menor proporção, alumina (Al_2O_3), fundamentado pela sua rocha de origem o itabirito. Gomes (2009) verificou através de caracterização mineralógica, dos rejeitos dispostos na Mina do Córrego do Feijão em Minas Gerais, que a maioria do ferro presente era proveniente da hematita e o quartzo era responsável por praticamente toda sílica existente nas amostras estudadas, sendo os demais minerais presentes em baixos teores.

Severo (2019) analisou amostras de rejeito de concentração de minério de ferro, coletadas na empresa Pedreira Um Valemix, localizada em Catas Altas no estado de Minas Gerais. A densidade média encontrada foi de $2,73\text{ g/cm}^3$, e a composição mineralógica mostrou que quase 80% do material é composto por quartzo, enquanto pouco mais de 19%, correspondem aos minerais ferrosos (hematita, goethita e magnetita). Em relação a granulometria notou-se predominância de partículas entre 53 e $149\text{ }\mu\text{m}$, correspondendo a 59% da massa total.

Silva *et al.* (2013), realizaram um amplo estudo das principais usinas de rejeitos de minério de ferro das unidades de tratamento de minério da mineradora Vale. A partir do ensaio de distribuição granulométrica notou-se que na sua maioria, os rejeitos de flotação são granulares, não plásticos. As curvas granulométricas dos rejeitos apresentaram predominância de areia e silte como mostra a Figura 2.4.

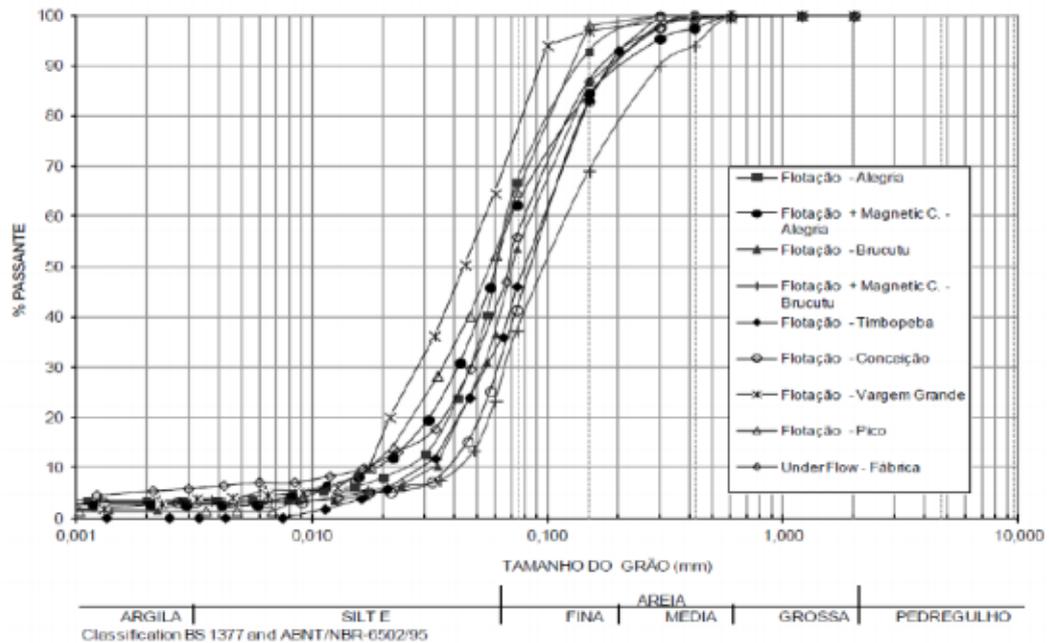


Figura 2.4: Granulometria dos rejeitos de minério de ferro (SILVA *et al.*, 2013).

Lopes (2000) concluiu que não é possível afirmar que o comportamento do rejeito é similar ao comportamento das areias, baseando exclusivamente no fato de esses serem classificados como areias. Isso porque, os rejeitos de minério de ferro apresentam uma grande variabilidade das suas propriedades em função das mudanças do conteúdo de ferro neles presente.

Embora o comportamento do rejeito seja considerado equivalente ao de um solo, este não é um, pois ele apresenta baixa resistência ao cisalhamento, permitindo sua liquefação, quando submetido a agentes externos, como vibrações associadas à movimentação do material, a explosões na própria mina ou a movimentos sísmicos (CARVALHO, 2018).

2.3 MÉTODOS DE DISPOSIÇÃO DE REJEITOS

A disposição de rejeitos de mineração pode ser feita de forma subterrânea, subaquática ou a céu aberto (PORTES, 2013). De acordo com Carvalho (2018), o método de disposição mais comum é o armazenamento a céu aberto. Neste caso, os rejeitos encontram-se dispostos em pilhas controladas, cavas exauridas ou em estruturas de concentração localizadas em bacias ou vales, das quais, normalmente, necessitam de barreiras de contenção, comumente chamadas de barragens de rejeitos.

O descarte desse material pode ser realizado na forma a granel transportado por caminhões ou correias, ou na forma de polpa (mistura de água e sólidos), através de tubulações que utilizam de sistemas de bombeamento ou por gravidade. Como um todo, os rejeitos podem ser dispostos em (IBRAM, 2016):

- Minas subterrâneas;
- Cavas exauridas de minas;
- Pilhas;
- Empilhamento a seco (método “dry stacking”);
- Disposição em pasta;
- Barragens de contenção de rejeitos (do tipo a montante, a jusante e em linha de centro.

A forma mais comum de disposição de rejeito de minério de ferro é sob a forma de polpa, utilizando barragens de contenção (GOMES, 2009). Entretanto, esse método provoca alguns aspectos negativos relevantes no fator socioambiental, sendo eles: destruição de habitats da fauna; supressão de vegetação; elevado uso de água; redução da biodiversidade; poluição dos recursos hídricos; e riscos para as comunidades situadas a jusante (CARVALHO, 2018).

2.3.1 Barragens de rejeitos

No decorrer do século XV, ocorreu um avanço na técnica de mineração de materiais com baixo teor mineral, ocasionando em uma produção ainda maior de rejeitos, com granulometrias mais finas. No entanto, não se modificou as práticas inadequadas de disposição de rejeitos e, conseqüentemente, maiores quantidades de rejeitos estavam sendo depositados e transportados por distâncias cada vez maiores das fontes geradoras para os cursos d’água, lagos e oceanos (ÁVILA & SAWAYA, 2011).

A NBR 13.028 (ABNT, 2017), define barragem como sendo qualquer estrutura que forme uma parede de contenção de rejeitos, para sedimentos e/ou para formação do reservatório de água. De acordo com IBAPE (2019), existem diferenças entre as barragens convencionais e as barragens de rejeito, sendo elas, a natureza do material armazenado, a possibilidade de utilização dos próprios rejeitos e estéreis como materiais de construção, no caso das barragens

de rejeito, e pôr fim a possibilidade da ocorrência de alteamentos sucessivos, ou seja, do aumento de altura da barragem de rejeito em etapas.

A técnica mais comum de contenção de rejeitos na forma de polpa é o lançamento direto em vales que compreendem reservatórios confinados por barragens. A elaboração dessas estruturas se dá, principalmente, através de duas formas: barragens alteadas com utilização do próprio rejeito como material de construção e barragens de terra elaborada através de métodos construtivos convencionais (GOMES, 2009). A construção de barragens de rejeitos por meio de alteamentos sucessivos tem início pela instalação de uma barragem piloto, que é constituída por um dique inicial de terra compactada, de aproximadamente 5 metros de altura (SOARES, 2010). Nos próximos alteamentos são utilizados o próprio rejeito depositado gradualmente, à medida que a mina é explorada (SENNA & SILVA, 2017).

As barragens de Rejeito construídas ou alteadas com o próprio material do rejeito podem ser construídas pelos métodos: método a montante; método a jusante; e método da linha de centro (MILONAS, 2006). De acordo com a ANM (2021a), no Brasil, até o último dia do mês de maio do ano de 2021, havia 886 barragens cadastradas no Sistema de Gestão de Segurança de Barragem de Mineração (SIGM), destas 442 inseridas na Política Nacional de Segurança de Barragens (PNSB). Outro dado importante é, que 69 barragens foram executadas com método construtivo a montante, 180 com alteamento a jusante e 88 com alteamento por linha de centro e 447 por etapa única (ANM, 2021b).

- **Método a montante**

Este é o método de construção de barragens mais antigo, simples e econômico (Figura 2.5). A primeira etapa de execução dessa barragem, é construção de um dique de partida, usualmente de material argiloso ou enrocamento compactado. Posteriormente ocorre o lançamento do rejeito através de canhões em direção a montante da linha de simetria do dique, construindo a praia de deposição, que será a fundação e ocasionalmente fornecerá material de construção para o próximo alteamento. Repete-se todo esse processo até que se atinja a cota final prevista em projeto (ARAUJO, 2006).

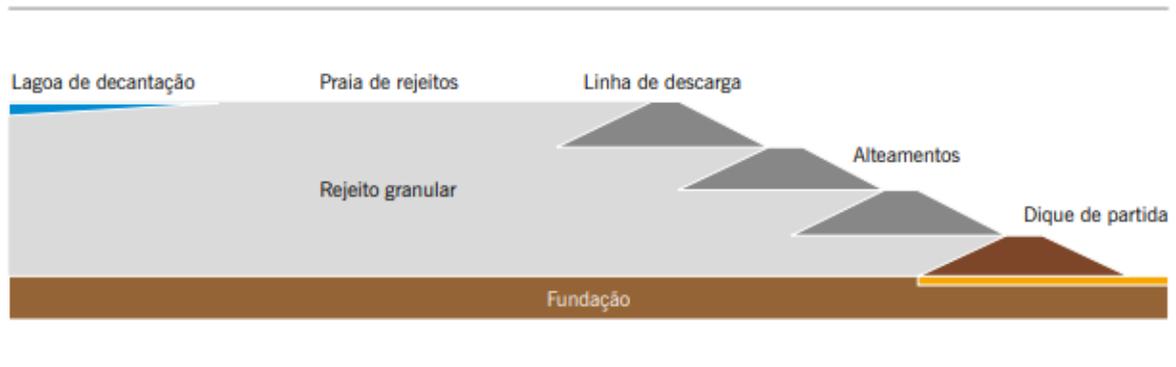


Figura 2.5: Alteamento a montante (IBRAM, 2016).

Embora o método seja considerado o mais simples e de menor custo, apresenta grandes riscos e está associado à maioria dos casos de ruptura de barragens de rejeito. Em vista disso, se faz necessário tomar alguns cuidados extremos e realizar estudos meticulosos para a construção dessas barragens com segurança e um bom desempenho e consequente minimização dos riscos (SENNA & SILVA, 2017). Para Russo (2007) a principal desvantagem do método, é a possibilidade de liquefação quando submetida a carregamentos, uma vez que os alteamentos são realizados sobre o próprio rejeito que, graças ao curto tempo de residência, encontra-se em seu estado fofo, ou seja, pouco consolidado. Também, existe uma dificuldade na implantação de um sistema interno de drenagem eficiente para controlar o nível d'água dentro da barragem, constituindo um problema adicional com reflexos na estabilidade da estrutura (ARAUJO, 2006).

- **Método a jusante**

O método a jusante é considerado o mais conservador em relação ao método a montante, ele foi desenvolvido justamente para diminuir os riscos de rompimento de barragens pelo efeito da liquefação, em zonas de atividade sísmica ou de movimentos decorrentes de explosões na área da mineração (CARVALHO, 2018).

A etapa inicial deste método, consiste na construção de um dique de partida, geralmente de solo ou enrocamento compactado. Posteriormente, realiza-se os alteamentos subsequentes para jusante do dique de partida. Continua-se este processo continua até o atingimento da cota final prevista em projeto (ARAUJO, 2006). Um esquema deste método encontra-se apresentado na Figura 2.6.

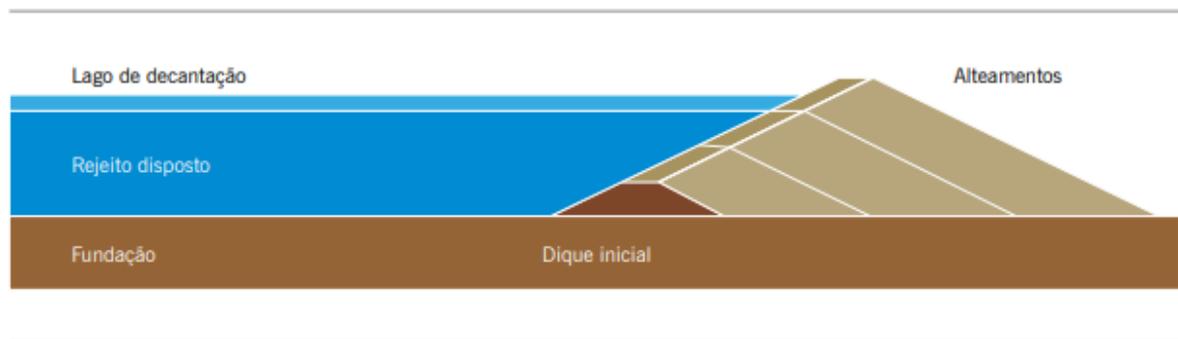


Figura 2.6: Alteamento a jusante (IBRAM, 2016).

Segundo Carvalho (2018), a desvantagem principal desse método é o custo de sua implantação, devido ao grande volume de aterro necessário, assim como a grande área que sua construção ocupa.

- **Método da linha de centro**

O método da linha de centro é uma solução intermediária aos métodos descritos anteriormente. Este quando comparado ao método a montante, apresenta maior estabilidade, e quando comparado ao método a jusante não requer volume de materiais tão grandes (CARVALHO, 2018). O método é semelhante ao método de jusante, constrói-se os alteamentos sobre os níveis antigos, entretanto com uma construção direcionada para cima e para fora, isto é, mantém-se o eixo da barragem na mesma posição enquanto ela é elevada (ARAÚJO, 2006).

Segundo Vinaud (2019), este é um método vantajoso em vista do melhor controle da linha de saturação, dissipando poropressões, em virtude da construção de zonas de drenagem interna em todas as fases do alteamento. Além do mais, em áreas com ocorrência de abalos sísmicos, pode-se utilizar o método.

Apesar de agregar vantagens e desvantagens dos métodos a montante e a jusante, seu comportamento estrutural é mais similar ao das barragens construídas via método de jusante (VINAUD, 2019). Na Figura 2.7 o método está apresentado.

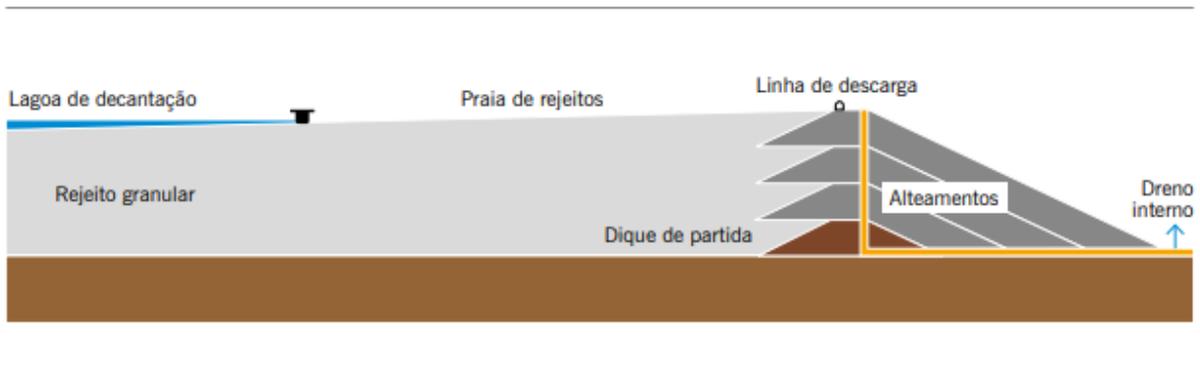


Figura 2.7: Alçamento por linhas de centro (IBRAM, 2016).

2.3.1.1 Acidentes com barragens no mundo

As barragens de rejeitos apresentam-se como as maiores estruturas construídas pelo homem. Por isso e para proteção da vida e do meio ambiente, sua segurança, é essencial nas operações mineiras. Entretanto, os inúmeros acidentes com barragens de rejeitos, revelam sua precária segurança, o que demonstra a necessidade de melhorias no projeto e nas operações destas estruturas (ICOLD, 2001). Para Thomé e Passini (2018), é importante reconhecer que vários destes acidentes marcaram negativamente a trajetória da exploração mineral no país. Os desastres em barragens de mineração de maior gravidade em termos de óbitos, estão distribuídos na Figura 2.8, pelo grau de severidade das falhas e acidentes.

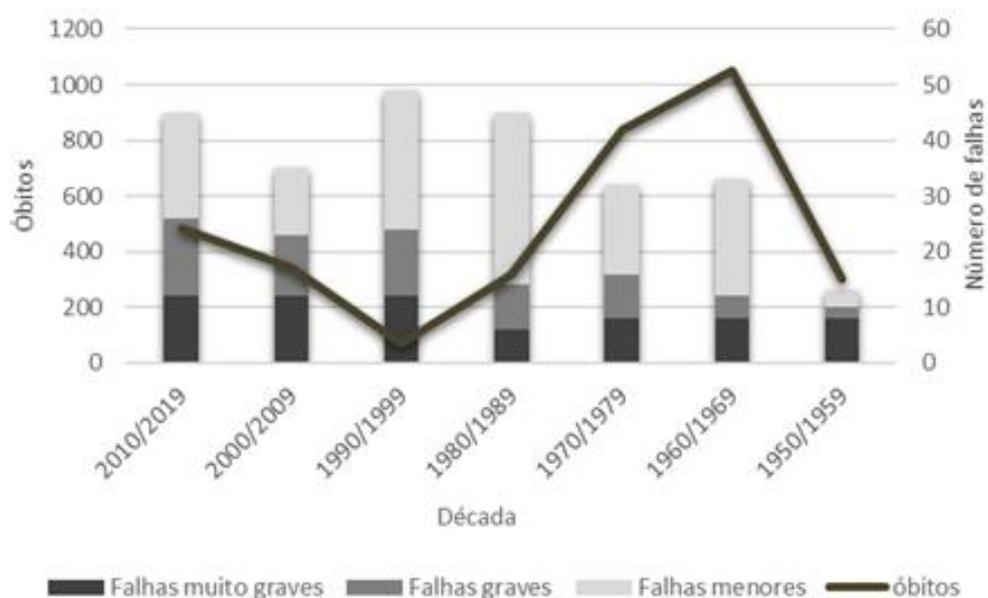


Figura 2.8: Ocorrência de rompimentos de barragens nos anos 1950 a 2019 (Autoria própria, a partir dos dados da WMTF, 2019).

Nos dados da World Mine Tailings Failures-WMTF (2019), são registradas 252 falhas, divididas entre menores, graves e muito graves, da década de 1950 até 2019. Verifica-se que a partir da década de 1960 há um crescimento dos eventos e, principalmente a partir dos anos 1980, o crescimento das falhas graves e muito graves. Em relação ao registro de óbitos, nota-se um pico anos 60. A partir dos anos 90 essa tendência volta a ser ascendente, sugerindo associação positiva para ambas as categorias.

O primeiro registro de acidentes com barragem no Brasil foi no ano de 1986, na Barragem Fernandinho, em Rio Acima, Minas Gerais, totalizando 7 vítimas fatais (ÁVILA, 2016). Em 02 e de outubro de 1986, ocorreu o acidente da Barragem de Contenção de Rejeitos da Mina do Pico de São Luiz, em Itabirito – MG, felizmente não houve óbitos, no entanto, houve danos ambientais (CARVALHO, 2018).

A barragem da mineração Rio Verde, em Nova Lima (MG), rompeu-se em 2001, ocasionando na morte de cinco operários. Em 2003 houve o rompimento da barragem da Indústria Cataguases de Papel em Minas Gerais que atingiu os rios Pomba e Paraíba do Sul, deixando 600 mil pessoas sem água (LACAZ *et al.*, 2016).

Em janeiro de 2007, ocorreu um vazamento na barragem de São Francisco em Miraí, pertencente a mineradora Rio Pomba Cataguases. Dois milhões de m³ de rejeito, foram despejados, impactando o córrego Bom Jardim, ribeirão Fubá e o rio Muriaé, também afluente do Paraíba do Sul e atingindo os municípios de Miraí e Muriaé. Este desastre causou uma mortandade de peixes e interrupções no fornecimento de água, bem como, desalojou 4 mil pessoas e atingiu 1200 casas (ANA, 2015). No ano seguinte, quarenta famílias foram desalojadas, devido a uma falha no vertedouro da barragem da Companhia Siderúrgica Nacional, que inundou de lama parte da cidade de Congonhas no estado de Minas Gerais (LACAZ *et al.*, 2016).

No dia 10 de setembro de 2014 rompeu-se a barragem B1 da mineradora Herculano em Itabirito. Morreram soterrados três operários que realizavam a manutenção no talude de uma barragem de rejeitos desativada, e uma pessoa ficou ferida (ANA, 2015). Conforme conta no Auto de Fiscalização nº 54.928 apuradas no local do acidente, devido a barragem B1 encontrar-se a montante, o seu rompimento provocou comprometimento do talude de jusante

da Barragem B2 e o material das duas barragens causaram o assoreamento da Barragem B3 (FEAM, 2014).

Em 5 de novembro de 2015, ocorreu um dos mais graves episódios, considerado no momento, como a maior tragédia dessa natureza no mundo. Foi o rompimento da barragem de rejeitos de Fundão, localizada no município de Mariana (MG), da mineradora Samarco S.A, e hoje sob o controle acionário da Vale (50%) e da BHP Billiton Brasil (50%) (LACAZ *et al.*, 2016). O ocorrido liberou um volume estimado de 60 milhões de m³ de rejeitos de minério de ferro, liquefeito nos sistemas fluviais subjacentes à barragem (MILANEZ & LOSEKANN, 2016). O rompimento desta barragem e o galgamento da barragem de Santarém, em uma região de cabeceira da bacia hidrográfica do rio Doce, resultaram em um desastre ambiental de grande magnitude e repercussão (ANA, 2015).

O enorme volume de material cedido percorreu uma distância maior que 600 km das cabeceiras da bacia do rio Doce até a sua foz no oceano Atlântico (REIS *et al.*, 2020). Os distritos Bento Rodrigues e Paracatu de Baixo foram destruídos, ao menos parcialmente, pela lama de rejeitos ocasionando 19 mortes e um desaparecimento (MENDES & OLIVEIRA, 2019). O modelo da mineração de minério de ferro pode ser considerada a origem da tragédia, visto que o Brasil se tornou o segundo maior exportador e a empresa Vale a maior produtora mundial. As maiores minas do mundo encontram-se em território brasileiro, particularmente em Minas Gerais e em Carajás, no Pará (LACAZ *et al.*, 2016).

Aproximadamente três anos depois do acidente com a barragem de Fundão, no dia 25 de janeiro de 2019, rompeu-se a barragem, de minério de ferro, B1 da mina do Córrego do Feijão, município de Brumadinho, pertencente à mineradora Vale S.A. Acredita-se que aproximadamente 12 milhões de metros cúbicos de rejeito tenham sido despejados na bacia do rio Paraopeba (MENDES & OLIVEIRA, 2019). De acordo com dados do IBAMA (2019) causou uma destruição de aproximadamente 270 hectares e deixou centenas de mortos e desaparecidos.

Atualmente reconhece-se, o colapso da barragem B1 da Vale S.A. como um dos rompimentos mais graves que aconteceram entre 2001 e 2019 no território nacional, totalizando 308 óbitos. O modelo tecnológico de construção da barragem de fundão e da mina do córrego do feijão, era realizado por alteamento a montante, considerado mais barato. No dia do rompimento, a Barragem I de Brumadinho possuía 86 metros de altura e armazenava quase 13 milhões de m³

de rejeitos. Já a barragem da Samarco estava com capacidade de armazenamento de aproximadamente 50 milhões de m³ e altura entre 106 e 108 m a partir de sua base (FREITAS & SILVA, 2019).

A escolha do modelo construtivo de alteamento à montante, só agravou os acontecimentos. Segundo Carlos Barreira Martinez, coordenador do Centro de Pesquisas Hidráulicas e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), se o projeto construtivo fosse outro, a probabilidade de que esse evento desastroso não ocorresse era palpável e que apesar de previsto em norma, este modelo não deveria ter sido utilizado (MISLEH, 2015).

Lima (2016) realizou um estudo a partir dos rompimentos das barragens de Fernandinho (1986), Rio Verde (2001), Rio Pomba São Francisco (2006 e 2007), Herculano (2014) e Fundão (2015). A autora observou que quatro das cinco estruturas encontram-se no Quadrilátero Ferrífero, região com imensas reservas de ferro. Um fato importante, é que método de alteamento a montante está associado a todos os acidentes.

Rico *et al.* (2008), pesquisaram 147 incidentes em barragens de mineração, e constataram que 74% das falhas envolvendo barragens foram registrados nos Estados Unidos da América (39%), Europa (18%), Chile (12%) e Filipinas (5%). Em relação à altura do barramento, as barragens com mais de 15 metros de altura, correspondem a 55,9% dos casos, enquanto apenas 22% ocorreram envolvendo barragens superior a 30 metros. Quanto ao número de falhas, 83% ocorreram em barragem ativa, 15% em barragens inativas e abandonadas e apenas 2% em barragens inativas, porém com manutenção. O método de construção de utilizado a montantes representa o número de acidente, representando 76% dos casos. Contudo as barragens de rejeitos à jusante, somam 15% e à linha central representa 5% dos casos globais.

Depois da ocorrência dos graves acidentes causados por rompimentos de pilhas de rejeitos e barragens, as mineradoras começaram a dar mais atenção aos projetos dessas estruturas de contenção. Os aspectos negativos resultantes das rupturas destas barragens, aliado a criação de leis ambientais mais rígidas no mundo, implicaram na necessidade de adequação técnica, para o atendimento das especificações e normas reguladoras, por parte das empresas mineradoras, o que tem como consequências investimentos oneroso (GOMES, 2009).

2.3.1.2 Legislação

O Brasil conta com legislação específica que trata de barragens Lei 12.334 (BRASIL, 2010), que estabeleceu e implantou a Política Nacional de Segurança de Barragens, que deu origem ao Sistema Nacional de Segurança de Barragens (SNISB), responsável pela determinação dos procedimentos a serem seguidos pelos técnicos do Departamento Nacional de Pesquisa Mineral (DNPM) durante a fiscalização das barragens de rejeito. O controle é feito por análises documentais verificando o atendimento à legislação vigente e vistoria de campo, que envolve a realização de verificação in loco de múltiplos aspectos referentes à operação, manutenção, monitoramento, e de segurança (MINÉRIOS & MINERALES, 2015).

O país conta também com outros dispositivos como a Portaria no 416/12, que, dentre outras coisas, cria o Cadastro Nacional de Barragens de Mineração; a Resolução nº 143, que estabelece os critérios gerais de classificação de barragens; e a Portaria no 526/13, que trata dos detalhes do Plano de Ação de Emergência das Barragens de Mineração- PAEBM (MACHADO & AZEEZ, 2018).

O estado de Minas Gerais, através da publicação do Decreto n. 46.993 (Brasil, 2016) posteriormente alterado pelo Decreto n. 47.158 (Brasil, 2017), suspendeu temporariamente, o licenciamento ambiental de novas barragens de rejeitos que pretendessem utilizar o método de alteamento a montante e o alteamento de estruturas existentes que utilizassem esse método (THOMÉ E RIBEIRO, 2019). Após três anos do rompimento da Barragem da Mina Córrego do Feijão, em Brumadinho, o governo do estado aprovou, a nova Política Estadual de Segurança de Barragem (PESB), instituída pela Lei nº 23.291, de 25 de fevereiro de 2019, que contemplando, dentre outras questões a proibição da construção de novas barragens de métodos de alteamento a montante no estado (RABELO & MAGALHÃES, 2019).

Em âmbito nacional, no dia 15 de fevereiro de 2019, através da Resolução n. 4 da Agência Nacional de Mineração – ANM, ficou estritamente proibida a utilização do método de construção ou alteamento de barragens de mineração a montante em todo o território brasileiro (THOMÉ E RIBEIRO, 2019).

Em 2020 no ano que a Lei 12.334/2010, completou 10 anos, ocorreu sua atualização por meio da Lei 14.066/2020. Um dos pontos mais importantes nos debates que envolveram sua revisão, foram os acidentes de grandes proporções que ocorreram em barragens de mineração

e tiveram ampla divulgação e conhecimento por parte da sociedade brasileira (ANM, 2020). No Art. 2º - A da Lei 14.066/20, fica proibido, o alteamento ou construção de barragens de mineração utilizando o método a montante. Bem como, em seu parágrafo §2º, fica descrito que se deve ser realizada, pelo empreendedor, a descaracterização da barragem, que utiliza esse método, até o dia 25 de fevereiro de 2022 (BRASIL, 2020).

As demandas sociais e ambientais se traduziam em pressões crescentes sobre a atividade mineira, levando as mineradoras a procurarem alternativas de processo ambientalmente mais sustentáveis e que evitassem barragens de rejeitos. Neste contexto surgiram duas opções para eliminar as bacias de rejeitos (SILVA, 2018):

- Desaguamento para disposição dos rejeitos em pilhas, conhecido como *dry stacking*;
- Beneficiamento do minério via seca - alternativa viável em condições muito especiais, como é o caso do minério de ferro de alto teor de Carajás, PA.

O processo de beneficiamento a seco não necessita de adição de água no meio ambiente, para o tratamento do minério extraído, prescindindo a construção de barragens de rejeitos. A técnica a seco, quando comparada com a úmida reduz 93% do consumo geral de água (VALE, 2022).

2.3.1.3 Disposição de Rejeitos Finos com Secagem (empilhamento a seco)

O método de disposição empilhamento a seco, também conhecido como “*dry stacking*”, é antigo e largamente utilizado pelas empresas de alumínio para disposição econômica de rejeitos de resíduo de produção de alumina (IBRAM, 2016). Este método consiste na filtragem e empilhamento de rejeitos parcial ou totalmente desidratados, que é usado para reduzir a dependência de barragens de rejeitos (VALE, 2020).

Para Portes (2013), uma pilha de rejeito filtrado, é formada por um maciço, contendo taludes entre bermas, composto por rejeitos, compactados e vegetados. Espera-se com essa estrutura, obter características geotécnicas mais favoráveis, em função da redução do índice de vazios, maior homogeneidade e controle da estrutura.

Existem mais pilhas de rejeitos filtrados dispostos em superfície do que disposição de rejeitos em forma de pasta, a técnica de filtragem de rejeitos vem cada vez se fazendo comum em

muitas minas no mundo (DAVIES, 2011). A Figura 2.9 apresenta a quantidade e instalações de rejeitos filtrados numa escala global.

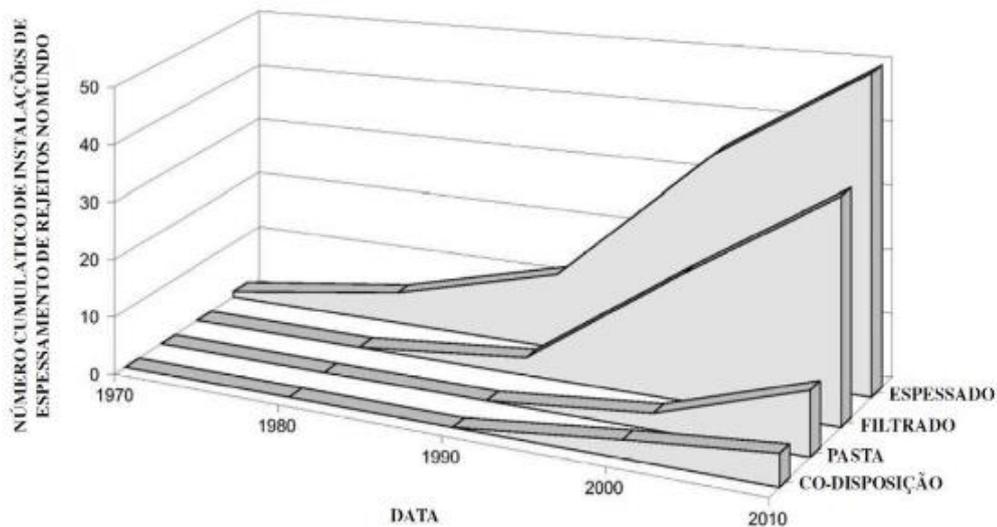


Figura 2.9: Tendências no uso de rejeitos desaguados na mineração (DAVIES, 2011).

Na disposição com empilhamento a seco, o espessamento do resíduo é feito através de filtragem com filtros tambor, até um teor aproximado de sólidos de 55% a 60% (ÁVILA, 2016). Posteriormente, executa-se ciclos de disposição e secagem. A disposição do resíduo ocorre por meio de finas camadas, alternando-se as frentes de lançamento, de modo que ocorra um período de espera e com isso, evaporação da água presente no resíduo, que por capilaridade chega à superfície. O resultado da disposição é uma pilha com talude com 2% a 5% de inclinação, dependendo da reologia do resíduo e do teor de sólidos no lançamento (NERY, 2013).

Para ocorrer a filtragem, é necessária a ação de uma força incidente sobre as partículas, que pode ser obtida através de vácuo, gravidade, pressão ou centrifugação. Usualmente nas usinas de minério de ferro utiliza-se a técnica de vácuo, que pode ser aplicado a partir de filtros de discos convencionais e filtros horizontais de correia, bem como, através de pressão positiva, que pode ser aplicada com a utilização de filtros de pressão. Uma das principais vantagens da filtragem a pressão positiva é a produção de tortas com menor umidade, se comparada com outras técnicas de filtragem (GUIMARÃES, 2011).

Depois da etapa de filtragem os rejeitos são dispostos na forma de “dry stacking”, o que dispensa o uso de barragens. (IBRAM, 2016). Segundo Davies (2011), neste método de

disposição, o material filtrado sai com um teor de umidade pré-determinado que permite o seu transporte, por meio de correia ou caminhão, e também possibilita a deposição e compactação do material de maneira a formar uma pilha densa e não-saturada, conhecida como pilha seca. Normalmente essa estrutura não necessita a construção de um sistema com função de contenção do material da pilha, ou seja, é autoportante. Entretanto, dependendo das características de plasticidade e umidade do depósito formado, poderá ser necessária a construção de uma estrutura de contenção, mesmo que de pequeno porte.

Para se atingir o teor de umidade ótima e a densidade desejadas na pilha de rejeito filtrado, existem diferentes opções que podem ser utilizadas. A opção mais comum é a disposição de finas camadas de rejeito filtrado, por correia ou caminhão, para posterior compactação, especialmente em zonas estruturais. Este método permite a evaporação pela ação de ventos e da radiação solar e a compactação leva ao aumento da densidade e consequente aumento da estabilidade física da pilha (ALVES, 2019).

Segundo Lupo e Hall (2010), a disposição e compactação dos rejeitos também devem considerar uma ampla variedade de materiais durante a operação. Uma alternativa é colocar e compactar rejeitos insaturados ao longo da extremidade a jusante da instalação, formando uma zona estrutural para apoiar a instalação de pilha seca (Figura 2.10). Atrás da zona estrutural, os rejeitos podem ser dispostos sem ou com baixa compactação. Esses rejeitos também podem incluir materiais excessivamente úmidos que podem apresentar baixa resistência ao cisalhamento ou alta compressibilidade.

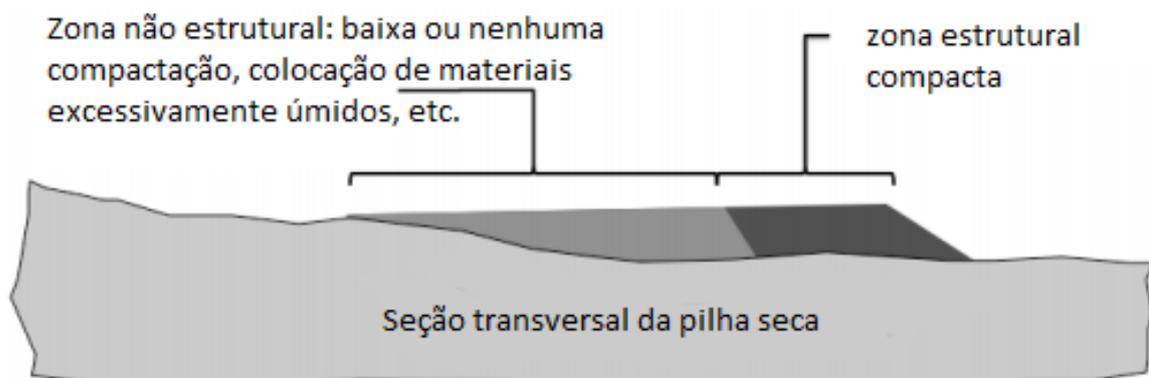


Figura 2.10: Exemplo de seção de pilha com divisão em duas zonas: estrutural e não-estrutural (Adaptado de LUPO & HALL, 2010).

Para Crystal *et al.* (2018), denomina-se zona estrutural a região mais externa do perímetro do depósito, onde deposita-se materiais que atendam a critérios mais rigorosos de umidade e compactação. Deste modo, a classe de rejeito filtrado que não atende essas especificações destina-se à zona não-estrutural, localizada numa porção mais interna do depósito. De acordo com o Leão (2021), o zoneamento é essencial para a eficiência de uma pilha seca de rejeitos. Se houver compactação e manutenção adequadas do teor de umidade desejado, a infiltração é insignificante e com isso evitar a liquefação da pilha.

Em áreas com chuvas fortes, a operação é muito difícil, então o nível do lençol freático é estabelecido na pilha. A taxa de produção de rejeitos pode ser elevada, devido a operação, e consequentemente acelera a taxa de formação da pilha. Devido a isso, pode haver dificuldade na dissipação do excesso de poropressão. À vista disso, os métodos de disposição influenciam aspectos como: grau de compactação, umidade e espessura de lançamento das camadas (compactação versus drenagem). Os rejeitos em condições saturadas, com comportamentos contráteis e susceptíveis ao aumento da poropressão podem sofrer liquefação (LEÃO, 2021).

A resistência das pilhas de rejeito filtrado depende do teor de umidade, granulometria, densidade e condições de drenagem em campo. Salienta-se que o comportamento não saturado do rejeito em campo depende de mais variáveis, como índice de vazios, a taxa de alteamento da pilha, compressibilidade e permeabilidade do material (LUPO E HALL, 2010).

Em um maciço de rejeito filtrado, a percolação é governada, principalmente, por características da curva de retenção (permeabilidade não saturada), o que dificulta a saturação deste tipo de estrutura (PORTES, 2013). Lara *et al.* (2013) analisaram rejeitos de minério de ferro filtrados, da região do Quadrilátero Ferrífero, e constataram que a compactação no ramo seco da curva de compactação, provoca uma significativa perda de resistência, causada pela ocorrência de chuvas. Devido a isso, recomenda-se compactá-los com umidades próximas à ótima e com grau de saturação de 70 a 85% (DAVIES, 2011).

Williams *et al.* (2017) asseguram que a composição mineralógica e a distribuição granulométrica, são parâmetros críticos para se atingir a umidade alvo. Para os autores, quando definia a opção de disposição de rejeito filtrado, deve-se desde a fase inicial do projeto efetuar a realização de um estudo que indique, no mínimo as seguintes informações:

I. Caracterização das amostras:

- Distribuição granulométrica;
 - Concentração de sólidos na alimentação;
 - Mineralogia;
 - Massa específica dos sólidos;
 - pH da alimentação.
- II. Testes de sedimentação, sendo eles:
- Teste de espessador dinâmico;
 - Teste de espessador estático;
 - Testes de viscosidade.
- III. Triagem química para definir a dosagem e o reagente adequados para o espessamento;
- IV. Testes de filtragem:
- Avaliação da espessura da torta filtrante;
 - Pressão necessária;
 - Teor de umidade da torta filtrante;
 - Tempo de ciclo.

Com relação a gestão de água na pilha, Crystal *et al.* (2018) descrevem que visando minimizar a infiltração na pilha é necessário construir bermas de segurança, com locais para saída da água drenada, além de superfície de topo possuir caimento suficiente para evitar empoçamento, mesmo em locais de clima árido.

2.4 ESTABILIZAÇÃO DE SOLOS

O homem utiliza o solo abundantemente e isso implica que estes respondam de forma adequada às mais diversas solicitações. Para tal fim, faz-se necessário reforçar a capacidade resistente de alguns solos, modificando suas propriedades e comportamento, estabilizando-os de modo a resistirem ao fenômeno liquefação (CASTRO, 2015). Para Senço (2001), estabilizar o solo significa dar a ele condições de resistir a deformações e ruptura durante todo o período em que sua função exija atender a tais características.

Para Cristelo (2001), os métodos de estabilização podem ser classificados em três grupos:

- Método de estabilização mecânica: visa melhorar as propriedades do solo "organizando" melhor a composição das partículas e / ou modificando sua composição granulométrica;
- Método de estabilização física: altera as características do solo e altera a sua textura através dos efeitos do calor e da eletricidade;
- Método de estabilização química: método para alterar permanentemente as propriedades do solo adicionando aditivos

A estabilização mecânica é o método mais utilizado e mais antigo na construção de estradas. Ao aplicar energia de compactação externa ao solo, os vazios são reduzidos, tornando-o mais resistente aos efeitos externos, alterando a compressibilidade e a permeabilidade, podendo ser realizados isoladamente ou em combinação com outros métodos de estabilização (MEDINA E MOTTA, 2005). Também pode-se realizar essa estabilização a partir de correção granulométrica, que consiste no aumento da compacidade dos solos. Para isso, acrescenta-se aos solos coesivos e finos aos solos arenosos, material granular, aumentando as ligações entre as partículas (CRISTELO, 2001).

As operações mecânicas são aquelas que modificam a disposição das partículas do solo ou seu tamanho de partícula apenas pela subtração ou adição de certas frações. Quando tratados com aditivos como cimento, cal, asfalto etc., que não são tão inertes quanto o solo e o agregado, não constituem mais estabilidade mecânica (CRISTELO, 2001).

A estabilização química é obtida adicionando ligantes (como cimento e cal) ao solo. Como a produção de cimento gera muitas emissões de CO₂ e o uso de cal não é eficaz para todos os tipos de solo, é importante estudar novas tecnologias para o tratamento químico do solo. Trata-se do estudo do tratamento do solo com geopolímeros por meio da ativação alcalina (CASTRO, 2015).

2.5 ESTABILIZAÇÃO POR ATIVAÇÃO ALCALINA

A indústria da construção é uma das principais responsáveis pelo lançamento de gases poluentes na atmosfera terrestre, sendo a produção de cimento Portland grande parte dessa poluição. As emissões de CO₂ por tonelada de clínquer produzida foram de 969 kg, resultado da necessidade de energia consumida no processo de descarbonização do calcário e produção de clínquer. A descarbonização do calcário liberta para atmosfera 579 kg de CO₂, os combustíveis utilizados libertam aproximadamente 390 kg de CO₂ (TORGAL & JALALI, 2009).

O setor de processos industriais emitiu 90.107 Gg CO₂eq no ano de 2016, o que significam 6,9% das emissões nacionais nesse ano. Nesta porcentagem a produção de cimento corresponde a 24,9% das emissões e a produção de cal 7,1% (BRASIL, 2019). Além do impacto relacionado à emissão de CO₂ e conseqüente favorecimento ao aquecimento global, ocorrem impactos em praticamente todas as fases de produção do cimento, desde a extração, produção e sua disposição final. Há fontes de poluição em todas as etapas do processo: moagem e homogeneização das matérias-primas; clínquerização no forno rotativo; resfriamento do clínquer; moagem do clínquer; adições e produção de cimento, ensacamento e expedição; pontos de transferência de materiais (MAURY & BLUMENSCHNEIN, 2012).

Tendo em vista que os geopolímeros, quando substituto do cimento, como aglutinante no concreto, têm potencial para reduzir as emissões de CO₂. Turner e Collins (2013), estudaram e compararam a quantidade de CO₂ emitida na fabricação de 1m³ de um concreto baseado em Cimento Portland e a mesma quantidade em um concreto baseado em geopolímeros. Os autores concluíram que o Cimento Portland contribuiu com 76,4% das emissões de CO₂ na produção do concreto baseado em Cimento Portland, e esse valor está relacionado a planta de fabricação do cimento. Os ativadores alcalinos, por sua vez, gastam energia significativa

durante a produção do ligante geopolimérico, formado neste caso por (cinza volante + silicato de sódio + hidróxido de sódio), totalizando 201 KgCO₂-e/m³ enquanto o Cimento Portland corresponde a 269 KgCO₂-e/m³. Em relação as emissões totais das misturas os autores concluíram que o concreto geopolimérico emitiu aproximadamente 9% menos CO₂ do que o concreto convencional, correspondendo a 320 kg CO₂-3/m³ enquanto o outro totalizou 354 kg CO₂-e/m³ (Figura 2.11).

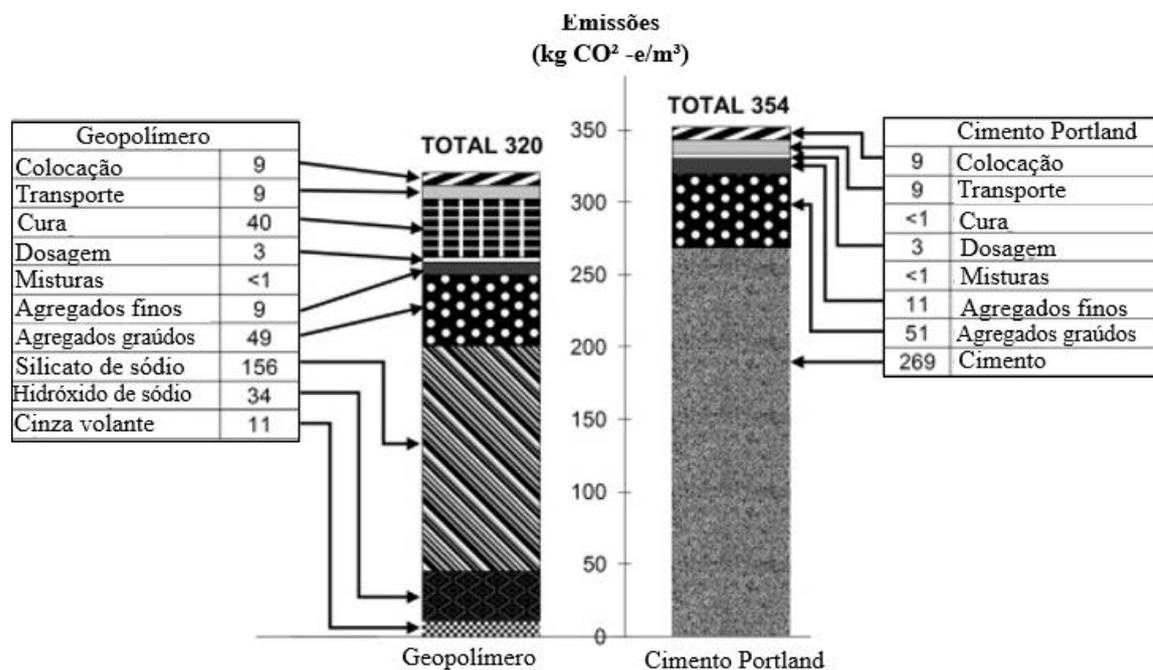


Figura 2.11:Resumo de CO₂-e total emitido pela produção de geopolímero e cimento (Adaptado de TURNER & COLLINS, 2013).

Os primeiros dados sobre ativação alcalina, recorrem ao ano 1895, onde se estudou a possibilidade de produzir um ligante baseado na mistura de escória de alto-forno e soda cáustica granulada com cal hidratada (KRIVENKO, 2017). Entretanto para Palomo et al. (2014), considera-se como as primeiras tentativas de uso cimentos álcali ativados, os estudos de H. Kühl em 1930, que estudou a pega de escória misturada com soluções secas de potássio. Posteriormente Chassevent e Feret definiram a necessidade de estudar a escória como um componente do cimento (FÉLIX, 2016). Purdon (1940), utilizou escórias ativadas alcalinamente com hidróxido de sódio. Percebeu-se que inicialmente existiria libertação de sílica, hidróxido de cálcio e alumina e posterior formação de silicatos de cálcio hidratados bem como regeneração da solução cáustica, concluindo que hidróxidos de metais alcalinos operavam como catalisadores.

Em 1957, Victor Glukhovsky pesquisou e descobriu a possibilidade de preparar materiais cimentícios a partir de aluminossilicatos, argilas com baixo teor de cálcio ou mesmo sem cálcio e soluções de metais alcalinos. Esses materiais cimentícios álcali-ativados foram divididas em dois grupos: alcalinas ($\text{Me}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$) e alcalinoterrosas ($\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$) onde, Me é um íon alcalino do tipo Na, Sr, Mg, Ba, K Li ou Ca, levando em consideração os materiais que as compõem (KRIVENKO, 2017). A partir de suas descobertas Glukhovsky nomeou esse novo ligante produzido como “Solo Cimento”; e “cimento” por apresentar propriedades ligantes e “solo” devido sua semelhança com rochas naturais (TORRALBA *et al.*, 2008).

Nas décadas de 1970/80, um pesquisador Frances, chamado Joseph Davidovits, publicou resultados sobre a fabricação de ligantes misturando álcalis e produtos calcinados derivados da caulinita, calcário e dolomita e os chamou de geopolímeros, devido a sua estrutura ser semelhante a polímeros. Esse termo foi amplamente aceito para o grupo de materiais associados ao sistema ($\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$) definido anteriormente por Glukhovsky (PALOMO *et al.*, 2014). Davidovits notou que era possível produzir ligantes, aproveitando a reação alcalina produzida por uma solução e materiais contendo silício (Si) e alumínio (Al) de origem geológica ou resultante de subprodutos industriais, como a cinza volante e a escória (KRIVENKO, 2017).

Pavel Krivenko, em 1986, pesquisou sobre os princípios que regem as propriedades físicas e mecânicas de concretos preparados por escória ativadas alcalinamente. No ano de 2006, esse mesmo autor, em conjunto com os professores D. Roy e C. Shi, publicou o primeiro livro sobre ativação alcalina. Em 1999, Palomo publicou o primeiro artigo abordando a possibilidade de produzir cimentos tecnologicamente competitivos por meio de cinzas volantes de ativação alcalina de usinas a vapor movidas a carvão (PALOMO *et al.*, 2014).

Ativação alcalina é o termo genérico que é aplicado à reação de um aluminossilicato sólido chamado de "precursor" sob condições alcalinas, induzidas pelo "ativador alcalino", para produzir um ligante endurecido (PROVIS, 2018). De acordo com Castro (2015), esse processo químico pode ser chamado também de geopolimerização, onde determinadas estruturas parcialmente ou totalmente amorfas se transformam em estruturas com propriedades cimentícias. O geopolímero, é definido como a síntese dos polímeros orgânicos por meio altamente alcalino e usado como materiais cimentícios suplementares.

Segundo Fernández-Jiménez *et al.* (2006), a ativação alcalina requer dois componentes principais. O primeiro é o precursor, que é rico em sílica e alumina (com o maior grau de amorfização); e baseado em metais alcalinos (geralmente sódio ou potássio) ou solução de ativação alcalino-terrosa de metal (geralmente cálcio), tendo um exemplo na Figura 2.12. Esta tecnologia é uma excelente solução para melhorar as características da maioria dos resíduos industriais.

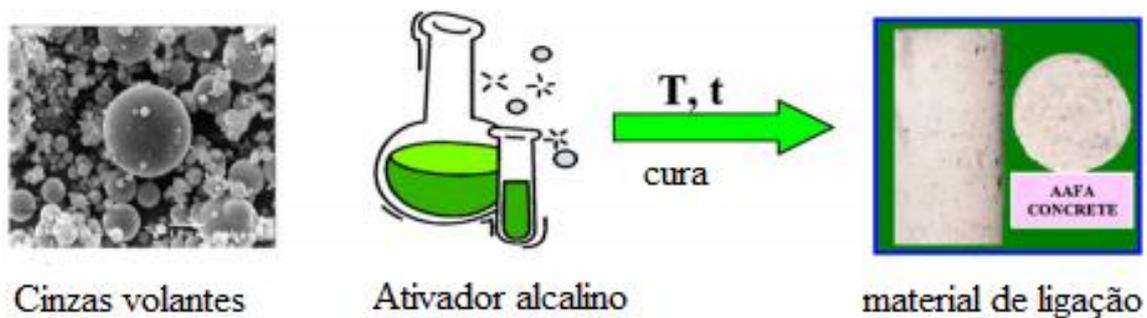


Figura 2.12: Descrição esquemática da ativação alcalina de cinzas volantes (Adaptado de SHI *et al.*, 2011).

Ainda são muito utilizados como ativador alcalino soluções de hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH) de alta concentração, com ou sem adições de silicatos de sódio ou potássio (PROVIS, 2018). Quando o processo de confecção de material álcali ativado é usando um ativador alcalino líquido é denominado *two part mix*. O uso de ativadores alcalinos sólidos, que são misturados ao precursor antes de receberem adição de água, vem recebendo atenção, entretanto ainda é relativamente recente e são chamados de *one part mix* (KOLOUŠEK *et al.*, 2007; LUUKKONEN *et al.*, 2018).

Para Van Deventer *et al.* (2010) o termo "materiais álcali-ativados" constitui um vasto grupo de classificação, que abrange qualquer aglomerante que resulte da interação entre reagentes alcalinos e materiais ricos em sílica, tais como silicatos de cálcio, como na ativação alcalina do clínquer, ou aluminossilicatos, como escórias e pozolanas naturais e artificiais. Dentro deste grupo encontram-se os polímeros inorgânicos, que são caracterizados pela presença de uma rede de silicato desordenada como fase aglomerante primária. Os Aglomerantes baseados em aluminossilicatos como escórias álcali-ativadas ou cinzas volantes encontram-se na categoria dos polímeros inorgânicos. Ademais os geopolímeros, são materiais em que a fase ligante é constituída em sua maior parte por compostos em que há a formação de uma

estrutura em rede pseudo-zeolítica, possibilitada pela pequena quantidade ou ausência de cálcio na formação do gel. Neste último, enquadra-se a ativação de materiais com baixo teor de cálcio como as cinzas volantes e argilas calcinadas. Sendo assim, os geopolímeros correspondem a um subgrupo de polímeros inorgânicos que reúnem os materiais álcali ativados com as maiores concentrações de alumínio (Al) e as menores concentrações de cálcio (Ca) em sua composição, conforme a Figura 2.13 (VAN DEVENTER *et al.*, 2010).

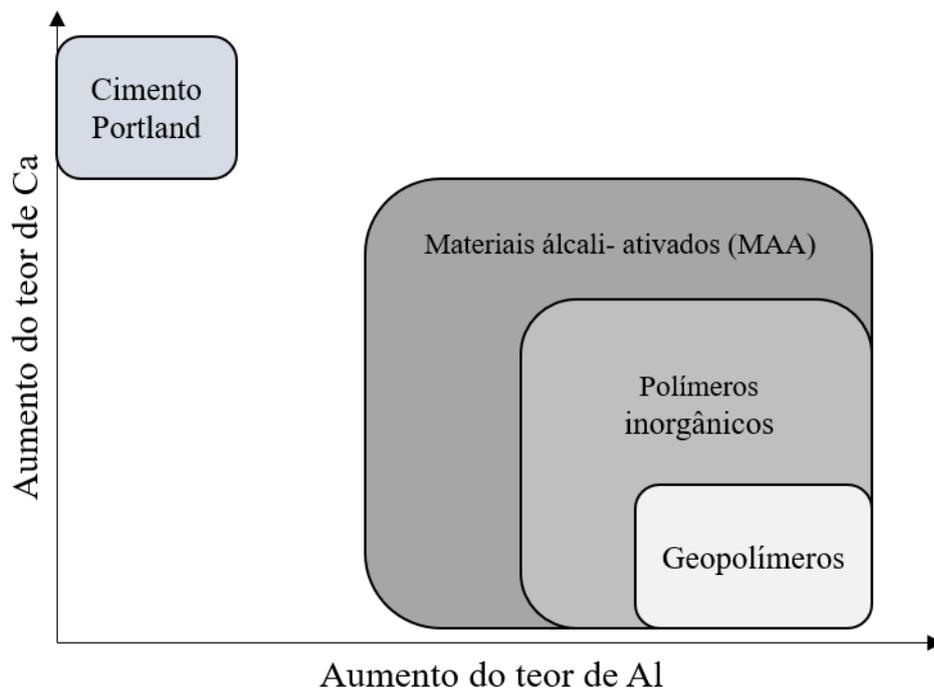


Figura 2.13: Classificação dos materiais álcali ativados em comparação ao cimento Portland (Adaptado de VAN DEVENTER *et al.*, 2010).

O grupo dos ligantes álcalis ativados pode ser dividido em dois grupos principais, sendo eles: os materiais com baixo conteúdo de cálcio, a base de aluminossilicatos, e ativados normalmente com hidróxidos e silicatos, que são conhecidos como geopolímeros, e outro grupo os precursores com presença de SiO_2 , CaO e Al_2O_3 , rico em cálcio (LONGHI, 2015).

2.5.1 Mecanismos de reação e processos na ativação alcalina

Para Glukhovskiy *et al.* (1980) o mecanismo de ativação alcalina considera-se como um conjunto de reações de destruição-condensação, que incluíam a destruição do material de partida em unidades estruturais pouco estáveis, a sua interação com estruturas de coagulação e a criação de estruturas de condensação. Pavel Krivenko, Tsou Huang Hai e outros, também

consideram que o mecanismo de ativação se constitui de três fases, que podem subdividir-se: primeira fase de destruição das ligações covalentes (dissolução do sólido inicial), seguida de uma fase em que as espécies dissolvidas formam uma estrutura de coagulação a partir da qual ocorre finalmente uma reação de condensação da estrutura e se verifica a polimerização (KRIVENKO, 1994; GRANIZO, 1998).

De acordo com Palomo *et al.* (2014) os procedimentos de ativação diferem em cada categoria.

1. Ativação de materiais com teor alto de cálcio e silício. Um exemplo desse modelo é a ativação da escória de alto-forno ($\text{SiO}_2 + \text{CaO} > 70\%$) sob condições alcalinas moderadas. Nesse caso, o principal produto da reação é um gel C - S - H (hidrato de silicato de cálcio), semelhante ao gel obtido na hidratação do cimento Portland, que ocupa uma pequena porcentagem de Al em sua estrutura (gel C-A-S-H).
2. Ativação de materiais compostos principalmente de alumínio e silício. Este procedimento de ativação alcalina envolve materiais com baixo teor de CaO, como metacaulim ou cinzas volantes do tipo F (de usinas a vapor movidas a carvão). Neste caso, condições de trabalho mais agressivas são necessárias para iniciar as reações (meio altamente alcalino e temperaturas de cura de 60–200°C). O principal produto da reação formado neste caso é um polímero alcalino inorgânico tridimensional, um gel N-A-S-H (geopolímero) que pode ser considerado um precursor de zeólita.
3. Um procedimento de ativação alcalina mista, uma combinação dos dois anteriores. O produto, neste caso, é um novo tipo de ligante conhecido como cimento alcalino híbrido, formado a partir da ativação alcalina de materiais com teores de CaO, SiO_2 e $\text{Al}_2\text{O}_3 > 20\%$.

De acordo com Provis e Bernal (2014) nas discussões sobre a química dos aglutinantes ativado por álcali, deve-se primeiramente identificar os sistemas de acordo com os tipos de gel predominante da estrutura. Primeiro caso trata-se de um gel com elevado teor de cálcio ($\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al}) = 1$), é formado um gel de cálcio alumino silicato hidratado C-A-S-H e no segundo, pobre em cálcio, um gel alumino silicato alcalino N-A-S(H). Uma descrição mais completa desses sistemas poderia ser feita como N, K-(C)-A-S-(H) considerando que o sódio pode ser substituído por potássio e componentes menores, opcionais ou potencialmente

ausentes da estrutura do gel mostrados entre parênteses. A Figura 2.14 mostra um esquema destes processos.

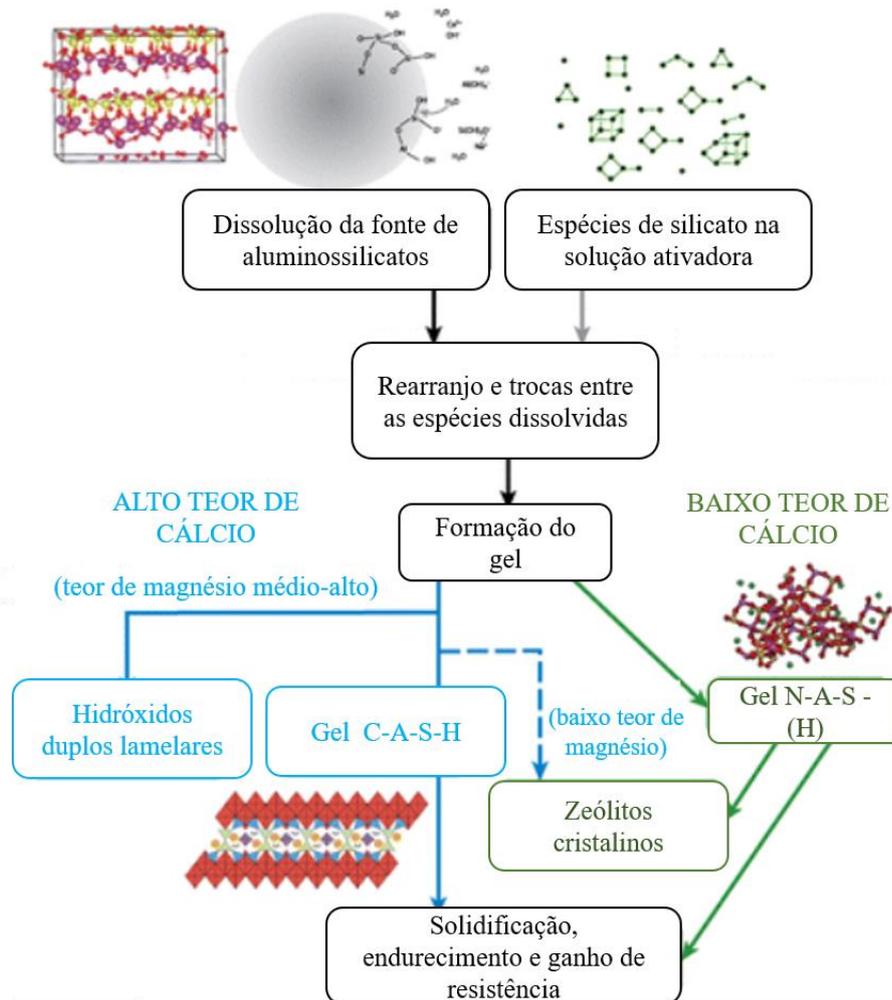


Figura 2.14: Produtos de processo e reação de ativação de diferentes tipos (Adaptado de PROVIS & BERNAL, 2014).

2.5.2 Ativadores alcalinos

Enquanto o cimento Portland endurece com a adição de água, os aglomerantes álcali-ativados necessitam da presença de uma solução alcalina, que pode ser de um hidróxido, silicato, carbonato ou sulfato (PROVIS & BERNAL, 2014). Esses ativadores são os responsáveis por prover um elevado pH para a mistura a fim de propiciar o início da reação de geopolimerização (PROVIS, 2009). Na geopolimerização, eles são responsáveis pela dissolução da sílica e somente por meio deles é possível atingir condições de reação, podendo formar aluminossilicatos ou silicato de cálcio hidratado (C-S-H), dependendo da concentração

e da composição química da pozolana utilizada (MURTA, 2008). Para Gruskovnjak *et al.*, (2008) a função dos ativadores alcalinos é solubilizar a escória em solução aquosa, que ocorre pelo aumento do pH reacional, acima de 12, para facilitar o rompimento da película que protege os grãos de escória acelerando o processo de dissolução.

De acordo com Matos (2017), os ativadores são os produtos químicos utilizados para obtenção do ligante álcali-ativado capazes de influenciar as características de uma mistura. Segundo Pinto (2004), estes podem ser divididos em simples ou compostos. Os simples são preparados por uma base alcalina como o hidróxido de sódio ou de potássio, já os compostos além da base alcalina adicionam-se um silicato de sódio ou potássio, sendo esse processo mais rápido.

Os ativadores utilizados são os meta-alcalinos e alcalino-terrosos e podem ser classificados de acordo com suas composições químicas da seguinte maneira (LIVI, 2013):

- Álcalis cáusticos ou hidróxidos: MOH , $\text{M}(\text{OH})_2$;
- Silicatos: $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$;
- Sais não silicatos fracamente ácidos: M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF;
- Aluminatos: $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$;
- Aluminossilicatos: $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6)\text{SiO}_2$;
- Sais não silicatos fortemente ácidos: M_2SO_4 .

Onde, M é um íon alcalino do tipo Na, Sr, Mg, Ba, K ou Li, ou mesmo alcalino-terroso como o Ca.

O tipo de ativador alcalino desempenha um papel fundamental na reação de polimerização, desenvolvendo-se a reação mais rapidamente quando o ativador contém silicatos solúveis de sódio ou potássio, em vez de somente hidróxidos alcalinos (PALOMO *et al.*, 1999). O processo pode ser acelerado na sua fase de indução por um aumento do pH (com NaOH ou Na_2CO_3) ou retardado pela presença de boratos, hidróxido de cálcio ou gesso (DAVIDOVITS, 1991). Para Provis e Van Deventer (2014), os hidróxidos e silicatos de

metais alcalinos MOH ou alcalinos-terrosos $M(OH)_2$ são os principais ativadores empregados na produção de geopolímeros.

Dos ativadores mais utilizados, destacam-se o hidróxido de sódio (NaOH) e o silicato de sódio (Na_2SiO_3), embora as soluções com hidróxido de potássio apresentem maior potencial de reação. Isso acontece, devido ao tamanho do seu raio de hidratação e conseqüentemente maior número de moléculas de H_2O associadas ao íon K^+ (PROVIS & VAN DEVENTER, 2009). Desta maneira, os precursores ativados com KOH, geralmente, apresentam melhores resultados em relação a resistência à compressão, quando comparado com geopolímeros sintetizados com base de soluções de NaOH. De acordo com Criado et al. (2005) quando é utilizado o hidróxido de sódio juntamente com o silicato de sódio, a polimerização é favorecida, obtendo-se um produto de reação com mais silício (Si) e maior resistência. Os autores Hardjito *et al.* (2002) garantem que a relação silicato de sódio/hidróxido de sódio está relacionada diretamente com a resistência à compressão e verificaram que o uso de uma razão de 2,5 aumenta bastante a resistência em cinzas ativadas alcalinamente.

Os materiais ativados utilizando o hidróxido de sódio como solução ativadora, formam estruturas zeolíticas, característica normalmente ligada à diminuição de desempenho do material, apesar de a relação entre estes fatores ainda não ser bem compreendida. Outro fato importante é que o preparo de soluções de hidróxidos com altas concentrações gera um aumento significativo de temperatura, o que também pode ser um aspecto negativo à sua utilização (PROVIS, 2009). Entretanto, essas formulações utilizando hidróxidos apresentam tendência a apresentar melhor trabalhabilidade quando comparadas às obtidas com silicatos, devido à menor viscosidade de soluções de hidróxido em relação às de silicato com a mesma concentração (PROVIS & BERNAL, 2014).

O uso de ativadores à base de silicato promove uma aceleração na reação de geopolimerização ou ativação alcalina, devido ao fato da sílica presente no silicato reagir mais rapidamente com a alumina liberada pelos precursores. O uso de silicato favorece o processo de reação, levando a produtos mais resistentes do que com o uso de hidróxido sozinho (SAGOE-CRENTSIL & WENG, 2007). O silicato de sódio é a combinação de SiO_2 , Na_2O e H_2O , e altamente solúvel em água quando encontra-se no estado sólido. Quimicamente é representado pela equação $Na_2SiO_3.nH_2O$, onde a relação molar $SiO_2:Na_2O$, é denominada módulo de sílica. Este último varia de acordo com as características necessárias para a

composição de um determinado material. Geralmente, quanto maior for o valor do pH da mistura, maior será sua viscosidade, sendo que este comportamento se obtém a partir de proporcionamentos com relações menores.

As características químicas e físicas dos diversos ativadores disponíveis para a síntese de materiais álcali ativados, serão determinantes nas propriedades dos materiais produzidos (PROVIS, 2009). Por esse motivo, deve-se julgar qual é a opção mais interessante de ativador a ser utilizada de acordo com as propriedades que se espera dos compósitos a serem sintetizados. Segundo Torres-Carrasco (2015), as melhores propriedades dos materiais são obtidas quando os ativadores são compostos por soluções de silicatos alcalinos hidratados. Para isso, deve-se levar em consideração dois fatores importantes na utilização do silicato na preparação dos geopolímeros: a relação molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ e a concentração de sílica. Uma dissolução com uma relação molar alta (3.3) apresenta desejável proporção de espécies poliméricas (SiO_4^{4-}) e dímeros ($\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$). Para valores de pH inferiores a 10 a solução começa a gelificar e para evitar este fenômeno adiciona-se MOH.

Lloyd *et al.* (2009) analisaram o comportamento da utilização de silicato e hidróxido para a ativação de cinza volante. Os autores perceberam que na ativação com o silicato acontece o aumento da resistência é conquistado mais rapidamente, onde a sílica apresenta-se no estado dissolvido, com moléculas de silício disponíveis para fazer as ligações. Já a ativação com hidróxido, percebe-se um período intermediário, onde as partículas precisam iniciar a dissolução para que ocorra posteriores ligações.

Sagoe-Crentsil e Weng (2007) estudaram os mecanismos químicos envolvidos no processamento de geopolímeros usando soluções de silicato de sódio ricas em álcalis, que correspondem à família de geopolímeros caracterizados por altas razões de Si / Al, ou seja, $\text{Si} / \text{Al} \geq 3$, e convencionalmente referido como poli (sialato-siloxo) e poli (sialato-disiloxo). Os resultados da análise química também sugerem que a solubilidade do metacaulim é baixa, e o componente Al do metacaulim é dissolvido mais facilmente do que o componente Si em soluções de NaOH com concentrações de até cerca de 6 M. No entanto, a maior parte do metacaulim não foi dissolvida após reagir com as soluções de NaOH.

Com isso os autores concluíram que o processo de condensação nesses sistemas ocorre em dois estágios: condensação rápida entre as espécies de aluminato e silicato; seguido por um estágio de condensação lenta envolvendo apenas espécies de silicato.

Komnitsas e Zaharaki (2009) através de seus estudos para descobrir os fatores que afetam a resistência à compressão de geopolímeros produzidos a partir de escória de alto forno com baixo teor de cálcio, provaram que uma pequena quantidade de silicato de sódio (Na_2SiO_3), 2%, usado como aditivo juntamente com outras soluções, pode atingir resistência semelhante àquela sem aditivos Na_2SiO_3 , mas em um tempo de cura muito mais curto. Portanto, os autores explicam que o silicato de sódio facilita o reajuste da molaridade das outras soluções utilizadas. Por exemplo, usando a 8% (porcentagem ideal) de 0 a 14% de Na_2SiO_3 usado, a concentração molar de KOH encontrada é de 8,7 mols e para o NaOH é de 12,2 mols, e a resistência máxima é de 56,2 MPa. Para os autores, a conclusão é de que Na_2SiO_3 acelera ainda mais a reação química de geopolimerização, alterando o mecanismo de síntese do gel, o que leva ao aumento da resistência

2.5.3 Precursores

Atualmente vem se investigando a utilização de precursores para a geopolimerização obtidos a partir de resíduos e de misturas de diferentes proveniências. A presença de alumina e sílica em um composto faz com que, este se torne passível de ativação alcalina quando misturado com um ativador. Tem sido utilizado nas misturas geopoliméricas: argilas cauliníticas, cinzas volantes, metacaulim, escórias de alto-forno, lamas vermelhas e resíduos entre outros (FILIPPE, 2013). Khale & Chaudhary (2007), descreveram que qualquer composto pozolânico ou fonte de sílica e alumina que pode ser dissolvido em uma solução alcalina pode ser usado como um precursor de geopolímero, e o geopolímero resultante apresenta semelhanças em sua estrutura e nanoestrutura.

Denomina-se precursores, os materiais aluminossilicatos que geralmente contêm alto conteúdo de fases amorfas, solúveis em soluções alcalinas e altamente reativas. Estes podem ser divididos em dois grupos: com baixo teor de cálcio e com alto teor de cálcio. Os aglomerantes produzidos, a partir de um precursor com baixo conteúdo de cálcio denomina-se de geopolímeros. Já os aglomerantes baseados na ativação alcalina de um material amorfo, são chamados de álcali ativados (PROVIS & VAN DEVENTER, 2009).

Os materiais ricos em aluminossilicatos como metacaulim, escória de alto forno, cinzas volantes, tendo em vista sua abundância e quantidade de sílica e alumina que os constituem,

são utilizados frequentemente na ativação alcalina. Entretanto podem-se utilizar outros precursores.

Provis, Palomo e Shi, (2015) descrevem os precursores como sendo materiais estruturalmente amorfos (desordenados), que podem conter estruturas em camadas, provocadas por tratamentos térmicos (como no metacaulim), ou características vítreas (como as escórias de alto forno e cinzas volantes). O conteúdo de cálcio disponível no precursor tem um efeito direto na nanoestrutura do material álcali ativado. O sistema de alto teor de cálcio forma um gel de hidrato de aluminossilicato de cálcio com uma estrutura semelhante à tobermorita, enquanto o sistema de baixo teor de cálcio tende a produzir um gel de aluminossilicato alcalino com uma estrutura de pseudo-zeólita altamente reticulada e desordenada. Os autores Shi *et al.*, (2011) propuseram um diagrama ternário em função dos seguintes componentes: SiO_2 , Al_2O_3 e CaO (Figura 2.15).

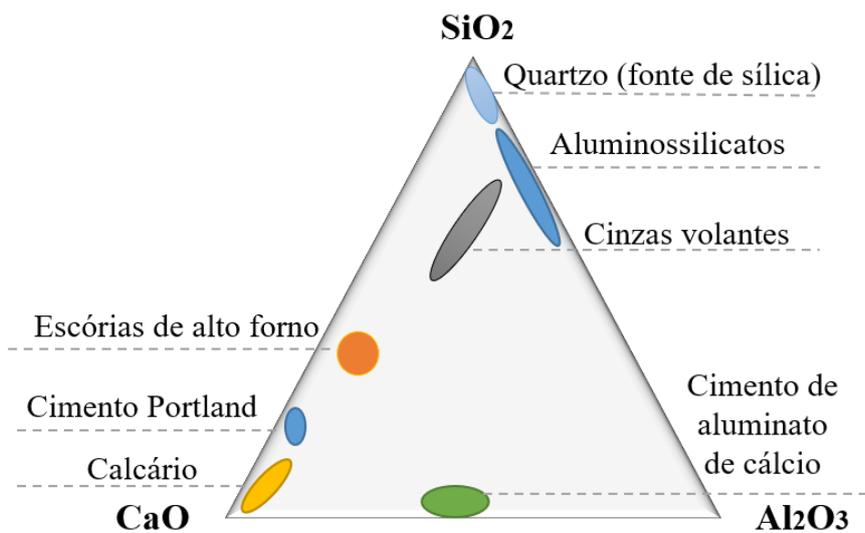


Figura 2.15: Diagrama ternário SiO_2 , Al_2O_3 e CaO (Adaptado SHI *et al.*, 2011).

2.5.4 Precursores ricos em cálcio (Ca)

Nesse caso, o material precursor é rico em cálcio e os produtos formados são diferentes, sendo parcialmente semelhantes aos produtos de hidratação do cimento Portland. O precursor rico em cálcio é definido como aquele com uma razão $\text{Ca} / (\text{Si} + \text{Al})$ superior a 1 (PROVIS & BERNAL, 2014). Alguns exemplos de aglomerante álcali ativados, são os formados por cinza volante com alto teor de cálcio, tipo C, de acordo com a ASTM C618 (2019), e as

escórias de alto forno (FOSCARINI, 2019). De acordo com Palomo *et al.* (2014), a escória de alto forno é o material mais usado para preparar cimentos e concretos alcalinos ricos em cálcio. Esta é muito mais reativa em pH moderadamente alcalino do que materiais geopoliméricos. Este fato, permite o uso de vários materiais como um ativador solução, além de hidróxidos de sódio e potássio e silicatos, tais como carbonato de metal alcalino ou soluções de sulfato (DUXSON *et al.*, 2007a).

A escória de alto forno é um produto oriundo da fabricação do ferro gusa, formada pela combinação química das impurezas do minério de ferro com calcário e dolomita e as cinzas de carvão mineral. Durante o despejo da escória é feito o resfriamento da mesma. É nesse processo de resfriamento que é gerado os diferentes tipos de escória (ZEGHICHI, 2006). Em sua composição química os óxidos de silício (SiO₂), cálcio (CaO) e alumínio (Al₂O₃) são composição majoritárias (ÖZBAY *et al.*, 2016). Seus componentes majoritários são cálcio (CaO), 35 a 40%, óxidos de silício (SiO₂), 25 a 35%, alumínio (Al₂O₃), 5 a 15% e óxido de magnésio (MgO), 5 a 10%, enquanto os compostos menores incluem Fe₂O₃, MnO e K₂O com porcentagens abaixo de 1 % (GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2015).

2.5.4.1 Reação de ativação alcalina de sistemas com alto teor de cálcio

Os principais produtos de reação são os silicatos de cálcio hidratados com alumínio em sua composição (C-A-S-H), seguido de uma série de produtos secundários. Ao passo que, os tipos de produtos secundários dependem da natureza do precursor, do ativador e sua concentração, além das condições de cura e pH (GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2015; BERNAL *et al.*, 2014). Enquanto o principal produto de hidratação na fase de ligação em sistemas cimento Portland é um gel de hidrato de silicato de cálcio (CSH) rico em Ca ($1,5 \leq Ca / Si \leq 2$) (MOIR, 2003). O gel formado nessa reação é parecido com o gerado na hidratação do Cimento Portland, entretanto, e o principal produto de reação formado é um gel C-A-S-H cuja composição (relação Ca /Si inferior: 1–1,2) e estrutura variam (Figura 2.16). Enquanto os compostos C-S-H são formados na hidratação do cimento, na reação da escória de alto forno álcali ativada, géis C-A-S-H são formados, dando origem a minerais conhecidos como tobermoritas (MARVILA *et al.*, 2021).

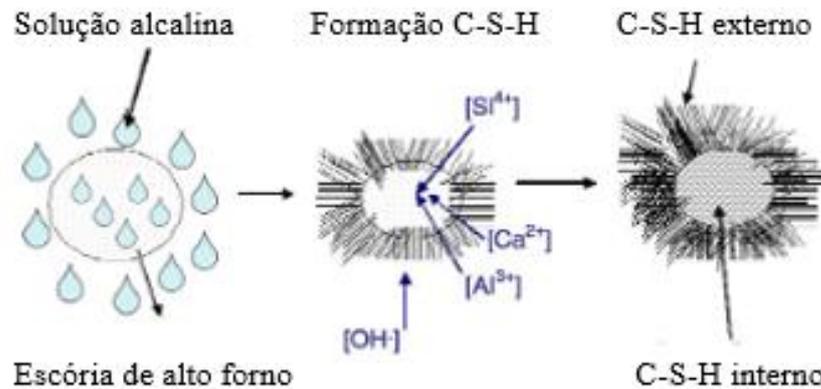


Figura 2.16: Mecanismo de reação em uma partícula de escória álcali ativada (Adaptado de PALOMO *et al.* 2014).

A estrutura e composição do gel C-A-S-H produzido é diretamente dependente da natureza e da quantidade do ativador usado. O gel formado em uma escória de alto forno ativado por hidróxido apresenta uma relação Ca/Si mais alta e uma estrutura mais ordenada e cristalina do que em um aglutinante de escoria de alto forno ativado por silicato (BERNAL *et al.*, 2014). Durante o processo de mistura, a escória vai reagir muito lentamente com água apenas para formar um ligante endurecido, então o papel principal do ativador alcalino é acelerar essa reação, permitindo que o material endureça e desenvolva resistência dentro de horas após a fundição (PROVIS & BERNAL, 2014).

Bernal *et al* (2014), classifica em quatro passos o mecanismo de reação para aglomerantes com alto teor de cálcio:

- Dissolução das partículas vítreas do precursor;
- Nucleação e crescimento dos primeiros produtos de reação;
- Interações entre os produtos;
- Continuação das reações com o tempo de cura

Para o mesmo autor, pode haver algumas diferenças significativas ao usar diferentes ativadores. Em uma solução contendo hidróxido de sódio, o valor do pH é superior ao de uma solução contendo silicato de sódio e, à medida que o valor do pH aumenta, a solubilidade do cálcio diminui, enquanto a solubilidade do silício e do alumínio aumenta. No entanto, os

aglomerantes ativados com silicato tendem a ter maior resistência. Isso se deve ao fornecimento adicional de silício reagindo com os cátions Ca^{2+} da escória dissolvida. Provis *et al.* (2014), cita que é possível que alguns Ca^{2+} ligados quimicamente nos géis de C-A-S-H, sejam substituídos por Na^+ originando os géis tipo C-(N)-A-S-H. Isto pode ocorrer tanto por soluções ativadoras de silicato, quando de hidróxido de sódio. Além disso, o consumo de alumínio demonstrou depender da concentração do ativador e ser maior em altas temperaturas e humidade (GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2015).

Recentemente, Myers *et al.* (2013), desenvolveram um modelo estrutural para descrever esses géis com base nas restrições inerentes às estruturas reticuladas e não reticuladas de diferentes unidades semelhantes a tobermorita. O modelo é denominado modelo de tobermorita reticulado substituído (Figura 2.17), que foi desenvolvido e aplicado para descrever os géis presentes em cimentos de escoria álcali ativadas. Nele é permitido o cálculo do comprimento da cadeia, razão Al/Si e grau de reticulação para essas estruturas mais complexas que não podem ser totalmente descritas por modelos padrão para géis C-S-H semelhantes a tobermorita não reticulados.

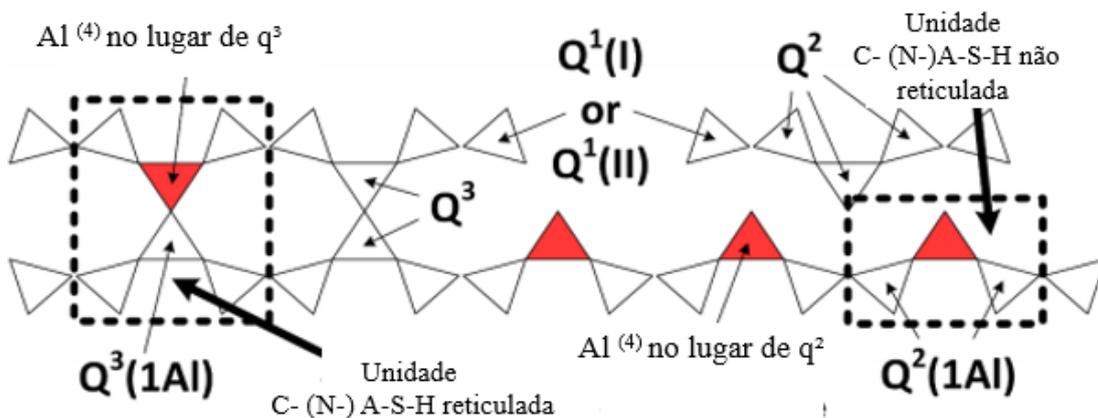


Figura 2.17: Representação esquemática de estruturas de cadeia reticulada e não reticulada que representam a estrutura generalizada de géis do tipo C- (N-) A-S-H (Adaptado de MYERS *et al.* 2013).

2.5.5 Precusores com baixo teor em cálcio (Ca)

Cinzas volantes e metacaulim são precusores com baixo teor de cálcio mais comumente usados em cimento alcalino e concreto, embora o metacaulim seja usado com moderação na

indústria de cimento devido ao seu alto custo (PALOMO *et al.*, 2014). Foscarine (2019), descreve que a cinza volante precisa ser do tipo F segundo a ASTM C618 (2019).

As cinzas volantes de classe F são provenientes da queima de carvão betuminoso, portanto, têm baixo teor de cálcio e, portanto, não têm propriedades de cimentação sem a presença de um ativador alcalino. As cinzas classificadas na categoria C são derivadas da queima de carvão sub-betuminoso, pois contêm uma grande quantidade de CaO e possuem propriedades cimentantes na presença de água (CEZAR, 2011).

O metacaulim é um dos precursores mais utilizados no mundo, obtido através da calcinação do caulim, mineral rico em caulinita (HE *et al.*, 2012; HAJJAJI *et al.*, 2013). O caulim é composto por um grupo de silicatos hidratados de alumínio e contém algumas substâncias em sua composição como quartzo, mica, areia, feldspato, titânio, óxidos de ferro, entretanto apresenta a caulinita como mineral predominante (DA SILVA, 2001). A caulinita é um produto desenvolvido através do intemperismo das rochas de climas tropicais e que ocorre em rochas sedimentares. Sua composição química é alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2) e água (H_2O) (FERREIRA, 2010). No Brasil, a região amazônica possui grandes reservas de caulim e sua composição química varia de local para local. Sua produção começa com a localização das jazidas de caulim e a lavagem dos materiais retirados da mina. O caulim produzido nesse processo é coletado e bombeado para a planta de beneficiamento (MANTUANO NETTO, 2006).

A calcinação do caulim visa obter produtos com características especiais através de um tratamento térmico no caulim, a temperaturas que variam entre 650 e 1050°C. No decorrer do processo, a caulinita perde água de sua estrutura cristalina dando origem a uma estrutura amorfa. Contudo, de acordo com Matuano Netto (2006), o aumento da temperatura, bem como o tempo necessário provoca a formação de novos compostos cristalinos estáveis, ocasionando a queda da atividade pozolânica. Sabe-se que a desidroxilação da caulinita ocorre por volta dos 500°C, transformando-se em metacaulinita, e a recristalização do material por volta de 950°C (NEVES & FILHO, 2018). Para Fernández-Jiménez *et al.* (2008), o metacaulim é gerado em temperaturas que variam de 500 a 800°C, dependendo do grau de cristalização e da pureza do material. A Figura 2.18 mostra um esquema para a produção de metacaulim a partir do caulim tradicional.

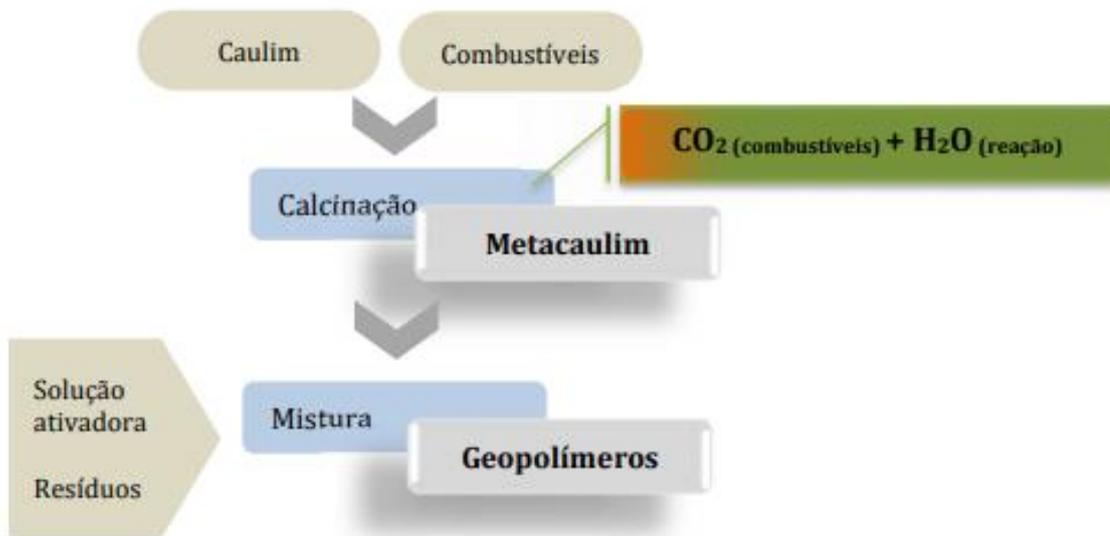


Figura 2.18: Representação esquemática do processo de calcinação do metacaulim e produção do geopolímero (ALVARENGA, 2018).

Em comparação com a produção de cimento Portland, o consumo de energia e as emissões de gases tóxicos são menores. Isso se deve a dois fatores, a maior temperatura exigida pelo calcinador de clínquer e as emissões de CO_2 liberadas durante a produção de cimento, enquanto o vapor liberado no metacaulim é H_2O . Após produzido o metacaulim é misturado com a solução de ativador e / ou resíduo para preparar o geopolímero (ALVARENGA, 2018).

Quanto às desvantagens do uso do metacaulim, pode-se citar a maior tendência de retração de secagem apresentada por esses materiais quando comparada à cinza volante (KUENZEL *et al.*, 2012). Essa característica pode estar relacionada à composição química desses dois precursores, onde se observa que o metacaulim possui em sua composição cerca de 52% de SiO_2 e aproximadamente 40% de Al_2O_3 (NITA, 2006). Já as cinzas volantes de acordo com estudos de Soares *et al.* (2016), ao executar a caracterização química do material classe F, constatou a presença de 48,81 % de sílica e 21,77 % de alumina, além de outros elementos em menor quantidade, tais como o sódio, cálcio, o ferro, entre outros. Cesari (2015) encontrou cinzas com 64,1 % de SiO_2 e 22,9 % de Al_2O_3 . Chousidis *et al.* (2016) constatou a presença de 37,02 % de sílica e 16,8 % de alumina. A retração é maior porque o óxido de alumínio se dissolve mais rápido do que o óxido de silício, relacionado aos dois principais fabricantes de rede em geopolímeros (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2008). Este fato, também explica a reatividade do metacaulim ser maior do que a das cinzas volantes (MARVILA *et al.*, 2021).

De acordo com Luz & Lins (2008), o metacaulim por não ser um resíduo industrial, possui um maior controle de reatividade, cor, impurezas e desempenho, sendo a sua finura muito valorizada no contexto de melhor desempenho.

Em relação as cinzas volantes, elas possuem geralmente elevada finura e as partículas podem variar entre menos que 1 μm até partículas com 100 μm de diâmetro (CEZAR, 2011). Entretanto, aproximadamente 50% dessas partículas é inferior a 20 μm (ISAIA, 2007). O que causa essa variação de tamanho é o grau de pulverização do carvão, do tipo de filtro instalado na usina e o processo térmico envolvido (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ & PALOMO, 2003).

Devido ao seu baixo preço, boa estrutura esférica e uma grande quantidade de aluminatos amorfos e silicatos altamente ativos, a cinza volante classe F é a matéria-prima mais recomendada para a síntese de geopolímeros (ATABEY *et al.*, 2020).

2.5.5.1 Reação de ativação alcalina de sistemas com baixo teor de cálcio

O sistema ativado por álcali com baixo teor de cálcio possui estrutura desordenada e o seu principal produto é um gel N-A-S- (H) (PROVIS & BERNAL, 2014). Garcia-Lodeiro *et al.*, 2015) propuserem essa estrutura, conforme mostrado na Figura 2.19 .

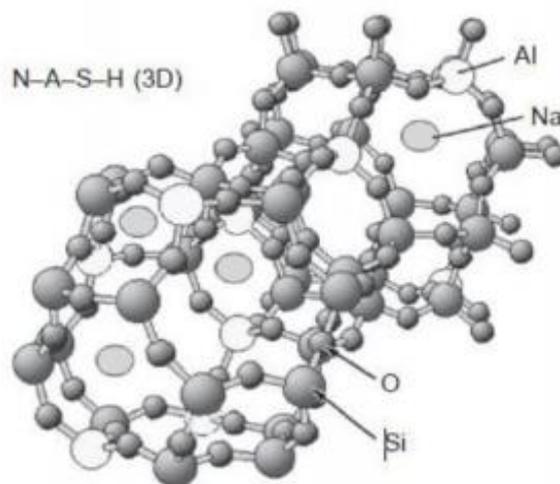
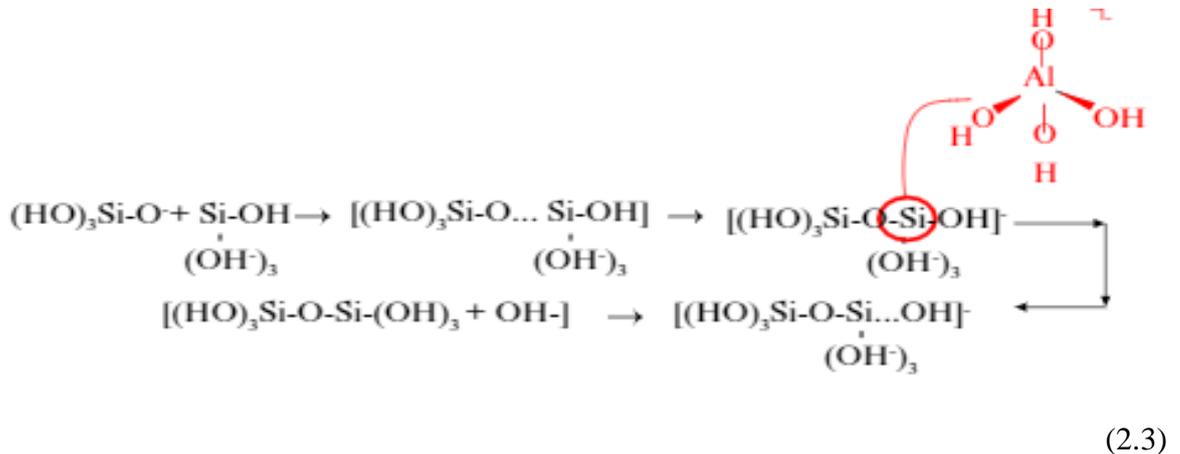


Figura 2.19: Vista da estrutura tridimensional de um gel N-A-S-H (GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2015).

De acordo com a literatura (Duxson *et al.*, 2007a; Shi, Fernández-Jiménez e Palomo, 2011; Palomo *et al.*, 2014 e Torres-Carrasco, 2015), o processo de ativação alcalina em materiais com baixa quantidade de cálcio, a geopolimerização segundo Osório (2006), foi definido por

alcalino utilizado e das condições de cura (PALOMO *et al.*, 2014). Desta forma, a etapa final do álcali ativação com teor de cálcio baixo, produz uma matriz amorfa com propriedades de gelificação, cujo principal componente é um gel denominado N-A-S-H ou "precursor geopolimérico".



Nas últimas décadas as cinzas volantes foram pesquisadas em profundidade, Fernandez-Jimenez *et al.* (2005) propuseram um modelo para descrever o processo baseado na síntese da zeólita. Nesse modelo, o processo consiste em duas etapas: (a) nucleação, onde ocorre a dissolução dos aluminatos presentes nas cinzas, na solução alcalina, favorecendo a formação de uma certa quantidade de gel de aluminossilicato. Durante a nucleação, a composição do gel é significativamente afetada pelos parâmetros termodinâmicos e cinéticos. Este período pode ser ainda dividido em dois subestágios que coincidem com as duas primeiras etapas propostas por Glukhovsky para a ativação alcalina de materiais com um elevado SiO₂ e Al₂O₃ e (b) crescimento, quando os núcleos atingem um tamanho crítico e o cristal começa a crescer. Este estágio é muito lento devido às condições experimentais. O resultado final da ativação alcalina das cinzas volantes é uma matriz amorfa com propriedades cimentícias cujo principal componente não é outro senão o gel N-A-S-H (também chamado de “precursor zeólita”) (PALOMO *et al.*, 2014).

Fernández-Jiménez & Palomo, em 2005, propuseram o modelo para o desenvolvimento microestrutural de cimentos de aluminossilicato alcalino representado na Figura 2.20. Este modelo, descreve os estágios na ativação alcalina de aluminossilicatos em termos que lembram postulados na síntese de zeólita, é consistente com a descrição química de Glukhovsky.

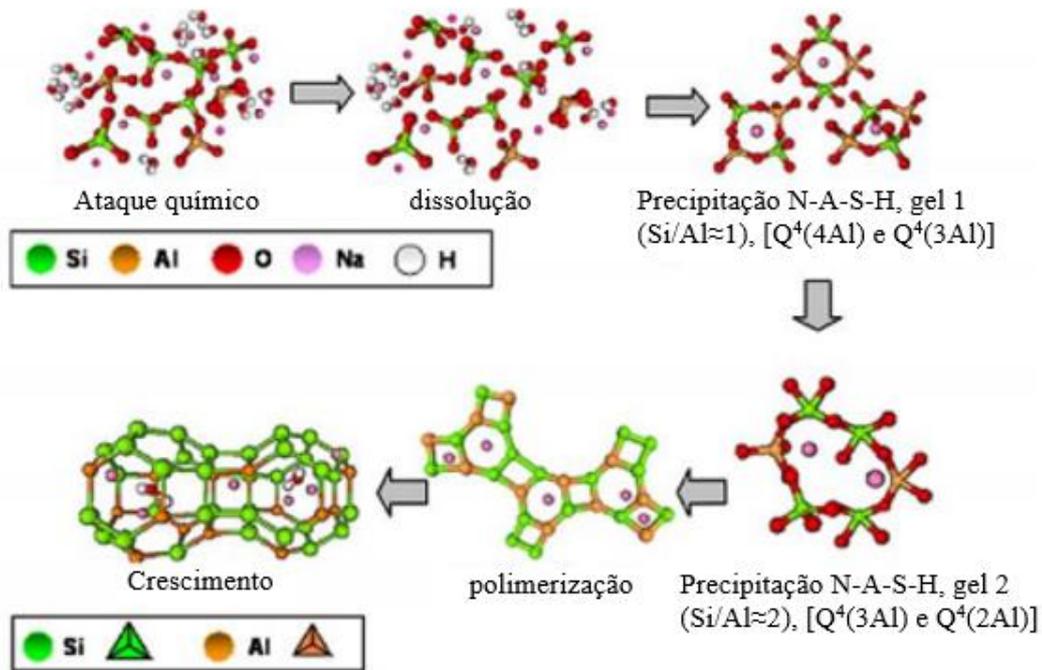


Figura 2.20: Modelo descritivo para ativação alcalina de aluminossilicatos (SHI *et al.*, 2011).

Em um primeiro momento, com a solução alcalina ($\text{pH} > 10$), os átomos de Si-O-Si e SiO-Al sofrem um ataque químico e se dissolvem formando monômeros. Então, as partículas menores começam a se aglutinar formando os géis. Uma vez que a ligação Al-O é mais fraca do que a ligação Si-O, mais alumínio é dissolvido no meio, de modo que o primeiro gel formado é rico em alumínio (razão Si / Al = 1), o chamado Gel 1, como o a reação continua mais grupos de SiO se dissolvem, o que ajuda o gel 1 a evoluir para um gel 2 rico em silício (Si / Al = 2). Finalmente, ocorre a polimerização dos géis para formar cadeias tridimensionais de aluminossilicato com cátions (como Na^+ e K^+), que neutralizam a carga negativa do alumínio (BATISTA, 2018).

Duxson e Provis (2008) revisaram recentemente o modelo para avaliar o mecanismo de reação no processo de "adição de água". Os Aluminossilicato amorfos se dissolvem rapidamente em pH alto e formam rapidamente uma solução supersaturada de aluminossilicato. Em uma solução concentrada, o resultado é a formação de géis N-A-S-H porque os oligômeros na fase aquosa se condensam em uma grande rede. A água consumida nominalmente durante o processo de dissolução é liberada para processar. Enquanto a água constitui o meio de reação, ela está presente nos poros do reator gel. Este tipo de estrutura de gel é frequentemente chamado de duas fases, e as duas fases são o ligante de aluminossilicato

e a água. Esses processos de reestruturação determinam a composição final do gel N-A-S-H e a microestrutura do cimento, que são dois fatores-chave para o desenvolvimento de muitas propriedades físicas do material final. De acordo com a Provis *et al.* (2015), o sistema C-A-S-H reduz a porosidade, enquanto o sistema N-A-S- (H) apresenta uma porosidade maior, o que parece contribuir significativamente para a maior incorporação de cloretos.

Para buscar o melhor entendimento do processo de formação dos produtos na ativação alcalina de cinzas volantes, Fernandez-Jimenez *et al.* (2006), estudaram mais a fundo e constataram que uma quantidade de alumínio reativo desempenha uma importante função para a formação de géis de aluminossilicato. Para os autores, esse processo pode ser dividido em até três etapas principais.

No estágio de dissolução, a grande maioria dos componentes vítreos das cinzas volantes são dissolvidos. Nenhum desenvolvimento de resistência mecânica é observado durante o processo de dissolução. Em um segundo momento, denominado indução, acontece uma precipitação massiva de um Gel metaestável (denominado Gel 1), que produz o revestimento das partículas de cinzas volantes que não reagiram. Na terceira e última etapa ocorre a incorporação de silício, nesta fase o Gel 1 é transformado em Gel 2. Este novo gel é um material rico em Si, uma vez que acomoda na estrutura estrutural o silício, que é dissolvido mais lentamente no meio alcalino. Neste estágio o grau de reação continua avançando até atingir valores $> 90\%$, com isso, a resistência mecânica aumenta consideravelmente. Desta forma, a etapa final da álcali ativação com teor de cálcio baixo, produz uma matriz amorfa com propriedades de gelificação, cujo principal componente é um gel denominado N-A-S-H ou "precursor geopolimérico". Presume-se que este gel se tornará zeólito. Resumindo, no processo de gelificação, é primeiramente formado um gel rico em alumina que se transforma em um segundo gel rico em silício, responsável pelo desenvolvimento da resistência mecânica (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2006).

Como pode-se notar existem vários modelos que explicam a geopolimerização, sendo muitas delas ainda discutidas, mas o modelo de Glukhovsky, proposto em 1959, é o mais utilizado até hoje. Na Figura 2.21 elaborada por Duxson (2006), o modelo é explicado de maneira simplificada dividindo-o em três etapas principais: dissolução-coagulação; coagulação-condensação; condensação-cristalização.

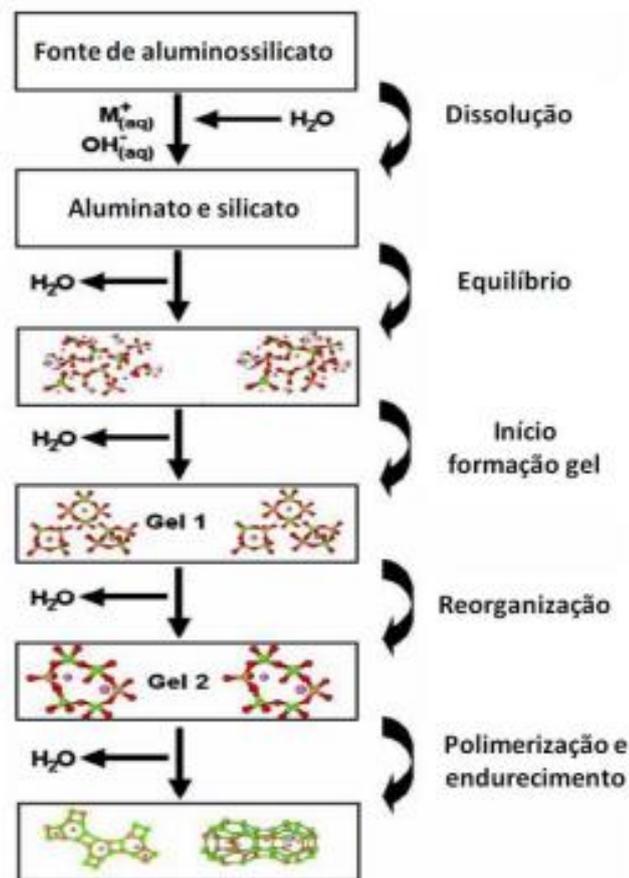


Figura 2.21: Modelo da reação de ativação alcalina de geopolímero (Adaptado de DUXSON *et al.*, 2017a).

Quando a fonte sólida de aluminossilicato entra em contato com a solução alcalina, inicia-se a reação, sendo então dissolvida por hidrólise alcalina (consumo de água), liberando os compostos de aluminato e silicato na solução. Acredita-se que esse mecanismo seja o motivo da transformação das partículas sólidas durante a geopolimerização (DUXSON *et al.*, 2007a). Na etapa de dissolução, de acordo com as características específicas da superfície sólida e o grau de saturação da fase líquida do ativador, quando a mistura apresenta um valor de pH elevado, o aluminossilicato amorfo se dissolve rapidamente e forma uma solução de aluminossilicato supersaturada (FERNANDEZ & DEVENTER, 2007 apud CASSEL, 2018). Isso leva à formação de um gel, no qual os oligômeros da fase aquosa formam uma grande rede por meio de uma reação de policondensação. Este processo libera a água consumida durante o processo de dissolução. Este tipo de estrutura de gel é chamada de formação bifásica de geopolímeros e consiste em água e gel (DUXSON *et al.*, 2007b). Na policondensação dos géis, estes, podem ou não sofrer cristalização e dar origem aos géis

estáveis presentes na estrutura final dos geopolímeros. Os géis amorfos são chamados por alguns autores de N-A-S-H (aluminossilicato de sódio hidratado), enquanto as fases cristalinas ou semicristalinas são chamadas apenas de zeólitas (ROŽEK *et al.*, 2019). A Figura 2.22 mostra com mais detalhes as ligações resultantes da etapa de dissolução, onde surge mecanismo de condensação entre as unidades monoméricas isoladas.

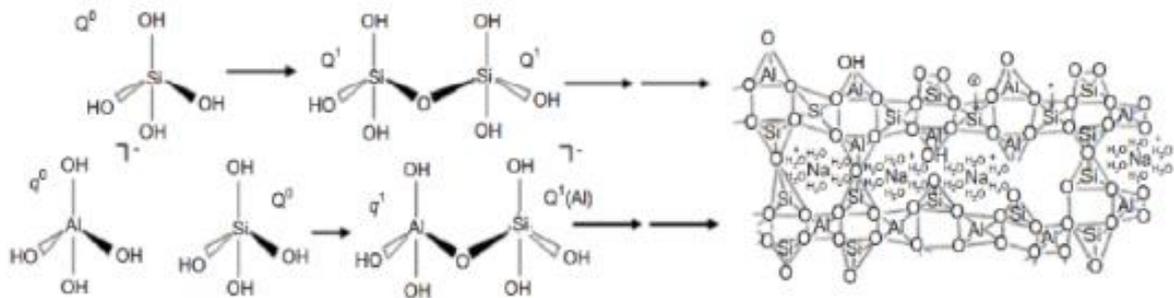


Figura 2.22: Representação esquemática da condensação de espécies de silicato e aluminato monomérico (SHARP *et al.*, 2010).

Posterior a gelificação o sistema continua a se rearranjar e reorganizar, à medida que a conectividade da rede do gel aumenta, resultando na rede tridimensional de aluminossilicatos comumente atribuída aos geopolímeros (FERNANDES & DEVENTER, 2007, apud CASSEL, 2018). Então o material inicia o processo de endurecimento, adquirindo resistência mecânica e as demais propriedades conhecidas desses materiais álcalis ativados (DUXON *et al.*, 2007a).

2.5.5.2 Compostos formados na reação de ativação alcalina de geopolímeros

O geopolímero, polímero mineral obtido por geossíntese, foi desenvolvido em 1978 por Davidovits a partir de reações similares à síntese das zeólitas. Davidovits desenvolveu um programa experimental de investigação e levou à formulação de compostos inorgânicos de base polimérica, obtendo produtos com boas propriedades cimentícias, redução de tempo de pega e elevada estabilidade, entre outros aspectos (BRITO, 2018). Para Zheng *et al.* (2009), o geopolímero constitui-se de polímero mineral tridimensional de aluminossilicatos que contém uma variedade de fases amorfas a semicristalinas. O geopolímero pode ser sintetizado à temperatura ambiente ou um pouco acima pela ativação de aluminossilicatos utilizando ativadores compostos por íons hidróxidos e silicatos (WANG *et al.*, 2005).

Davidovits (1991), designou inicialmente os geopolímeros como Polissialatos, sendo Sialato uma abreviação para silício-oxi-alumínio. Trata-se de polímeros formados por uma rede de tetraedros constituídos por SiO_4 e AlO_4 ligados alternadamente, onde todos os oxigênios são compartilhados. Tem-se então um material representado empiricamente pela equação:



Onde $z \geq 1$, M é um cátion, n é o grau de policondensação e w possui um valor em torno de 7, gerando uma rede tridimensional desordenada. Esta categorização não representa a real estrutura dos produtos de reação formados (PROVIS & VAN DEVENTER, 2009). Denomina-se polissiloxossialato quando z na equação for igual a 2, e quando M for sódio ou sódio com potássio chama-se polissilossiato de sódio ou sódio e potássio (SHAF, 2008).

A estrutura dos polissialatos baseia-se na organização e arranjo espacial do silício (Si) e do alumínio (Al), que podem formar várias unidades de repetição. Devido a isso, Davidovits (1994), classificou os geopolímeros em três tipos, de acordo com o arranjo atômico: poli(sialato), poli(sialato-siloxo) e poli(sialato-disiloxo). O poli(sialato) é uma cadeia polimérica formada pela policondensação do sialato. O sialato é um monômero de aluminossilicato no qual SiO_4 e AlO_4 estão alternadamente conectados para formar um tetraedro, compartilhando todas as moléculas de oxigênio. Os cátions Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^{++} , Ba^{++} , NH_4^+ ou H_3O^+ devem existir dentro da estrutura para equilibrar a carga negativa de Al na estrutura tetraédrica. Poli (sialato-siloxo) ou poli (sialato-disiloxo) representam outras maneiras pelas quais monômeros de sialato podem ser ligados para formar cadeias de polímero (DAVIDOVITS, 1976). O possível arranjo químico do sistema alcalino ativado é formado de acordo com a razão Si / Al existente, conforme mostrado na Figura 2.23.

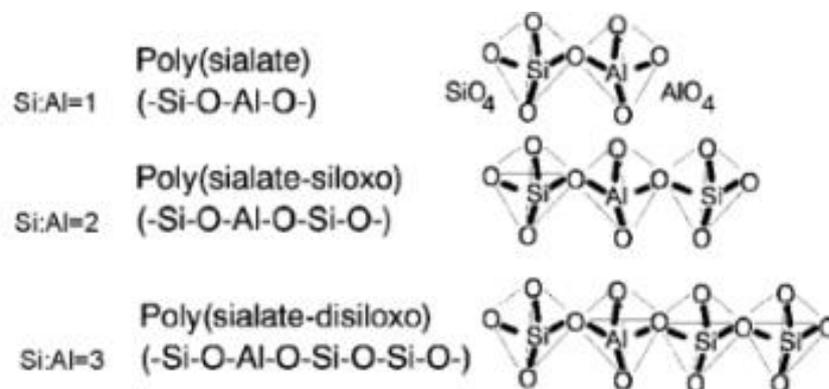


Figura 2.23: Representação dos três possíveis tipos de polissialato (DAVIDOVITS, 1991).

O tipo de ligação Si-O-Al é chamado de ligação de sialato, e Si-O-Si é chamado de ligação de siloxo. Silva (2008) enfatizou que essas nomenclaturas de polissialato reconhecem que a ligação entre o silício e o alumínio sempre existe na forma de pontes de oxigênio, e a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reconhece apenas valores inteiros baseados no tipo de polissialato ou seja, para $z = 1$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$; $z = 2$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$ e $z = 3$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6$. Isso fornece uma maneira de descrever a composição de geopolímeros com base em sua razão Si/Al. a proporção é 1,0 Poli (sialato), que é 2,0 um poli (sialato-siloxo) e 3,0 um poli (ácido siálico-disiloxo) (PROVIS & VAN DEVENTER, 2009; SILVA, 2008).

Geopolímeros são polímeros na acepção específica do termo, portanto, eles sofrem transformação, condensação e moldagem e endurecem rapidamente em baixas temperaturas. (Algumas horas a 30°C, alguns minutos a 85°C e apenas alguns segundos e sob a ação das micro-ondas) (DAVIDOVITS, 1994).

2.5.6 Produção de geopolímero

Para a produção do geopolímero existem duas metodologias: síntese em duas etapas (two-part mix) ou síntese em uma etapa (one-part mix).

2.5.6.1 Síntese em duas etapas (two-part mix)

Os geopolímeros convencionais (two parts) são formados por uma reação entre uma solução ativadora de hidróxido alcalino, silicato, carbonato ou sulfato, por exemplo, e um precursor de aluminossilicato sólido, ou seja, duas partes além de água (PROVIS & VAN DEVENTER, 2009; DUXON *et al.*, 2007; PROVIS, 2014; PROVIS *et al.*, 2014; PROVIS, 2009). Na Figura 2.24, ilustra-se um exemplo de síntese de geopolímeros em duas etapas.

A produção em grande escala de geopolímeros usando este método torna a escalabilidade difícil devido a problemas de manuseio e viscosidade das soluções alcalinas e estão atualmente restritos a aplicações de escala relativamente pequena (NEMATOLLAHI *et al.*, 2015). De acordo com Abdollahnejad (2015), existem inúmeras desvantagens relacionadas às misturas tradicionais de duas etapas para a síntese de geopolímeros. As soluções alcalinas cáusticas necessárias para formar os geopolímeros dificultam o manuseio e a aplicação dos geopolímeros. Bem como, geralmente apresenta trabalhabilidade baixa e não facilmente ajustável, devido a uma argamassa pegajosa e espessa que é gerada durante o processamento.



Figura 2.24: Representação esquemática da síntese de geopolímero (PADMAPRIYA *et al.*, 2021).

2.5.6.2 Síntese em uma etapa (one-part mix)

A produção de geopolímeros de uma etapa representa um evento importantíssimo na tecnologia de geopolímeros, tendo sido descrito pela primeira vez em 2007 (KOLOUSEK *et al.*, 2007; SHI *et al.*, 2011). Este modelo fornece uma alternativa às misturas convencionais de duas etapas e vantajosamente alivia uma ou mais das desvantagens da parte anterior. Nas misturas de uma etapa, apenas uma mistura seca é necessária além da água. A mistura seca é preparada pela mistura de um ativador de álcali sólido com um precursor de aluminossilicato sólido com ou sem uma etapa de calcinação, como representa a Figura 2.25 (LUUKKONEN *et al.*, 2018).



Figura 2.25: O procedimento geral de preparação de geopolímero de uma parte (Adaptado de LUUKKONEN *et al.*, 2018).

Luukkonen *et al.* (2018), descrevem que as propriedades mecânicas de materiais ativados por álcali de uma etapa são promissoras em termos de resistência à compressão: valores de até 80 MPa com 28 dias de idade foram relatados. Entretanto ainda existem algumas propriedades que não estão bem definidas, como durabilidade e eflorescência. As fases de ligação de materiais ativados por álcali de uma etapa foram identificadas como géis NAS- (H) e C- (A) - SH semelhantes aos de materiais de duas etapas. Em muitos estudos, também foi documentada a formação de zeólitas. Poucos estudos abordam o mecanismo de cura de materiais ativados por álcali de uma etapa. Entretanto a análise calorimétrica mostrou que normalmente ocorre uma reação quase instantânea após a adição de água (dissolução de ativadores sólidos) seguida por reações mais lentas (dissolução de aluminossilicatos). Uma das principais diferenças entre os materiais álcali ativados de uma e duas etapas está na taxa de liberação das espécies de sílica e alumina.

Mataalkah *et al.* (2017) sugeriram que após a adição de água em misturas de geopolímero de uma parte, ocorrem quatro etapas: troca iônica, hidrólise, quebra da rede e liberação de Si e Al. Posteriormente a formação de geopolímeros de uma parte geralmente segue as mesmas etapas principais dos geopolímeros de duas partes: especiação, gelificação, reorganização e polimerização relatada por Duxon *et. al.* (2007a).

2.5.7 Fatores que influenciam o processo de geopolimerização

De acordo com Palomo *et al.* (1999) e Livi (2013), existem vários fatores que exercem influência na obtenção de geopolímeros. Entretanto alguns são de maior relevância, como o caso da razão entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, e a razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, a fonte do aluminossilicato, natureza do sólido, a concentração da solução ativadora, a quantidade de água, razão sólido/líquido (água e ativador), a temperatura e o tempo de cura. Lucas (2015), acrescenta a esta lista, a concentração de íons de cálcio na solução e as condições de cura, tais como, a temperatura e umidade. A caracterização da fonte de aluminossilicato, e o estudo de sua reatividade dependente da distribuição granulométrica do material é de grande importância, porque a proporção adequada entre Si e Al dos precursores, Na ou K e Si provenientes dos ativadores e a relação de água para sólidos é essencial para a garantia da reação de geopolimerização (GONÇALVES, 2016). Contudo, a quantidade de água serve como um parâmetro determinante para a viscosidade da mistura inicial, determinando as propriedades do produto.

Sendo neste caso, o alumínio facilmente dissolvido, em comparação com o silício em meio alcalino. Neste caso para se obter condições adequadas é necessário um correto dimensionamento dos materiais e uma baixa relação água/ligante (PROVIS & BERNAL, 2014). Para Duxson *et al.* (2007b), a variação na relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ modifica significativamente o grau de polimerização das espécies dissolvidas em soluções alcalinas de silicato, e isto influencia na estrutura e nas propriedades dos géis geopoliméricos assim sintetizados. Atualmente são encontrados na literatura três diferentes métodos para dosagens (FROENER, 2016 *apud* KIRCHHEIM & RODRIGUEZ, 2014):

1. Inicialmente prepara-se o ativador alcalino com uma concentração molar a partir da dissolução do hidróxido de sódio, sendo esta geralmente maior que 8 M. Ajusta-se a quantidade de ativador alcalino a partir de uma relação entre o ativador alcalino e o precursor. Independentemente do tipo de precursor usado (alto ou baixo teor de Ca), este método é um dos primeiros métodos usados e aplicados em diferentes sistemas. Deve-se notar que este método é usado apenas para condições de ativação baseadas apenas em NaOH e nenhum silicato solúvel. Com o avanço do conhecimento e o desenvolvimento desses materiais, esse método foi substituído por outros métodos, que podem calcular a concentração de ativação com mais precisão.
2. Para o caso de sistemas geopoliméricos com baixo conteúdo de Ca, surge o método de relações molares totais, que vem sendo utilizadas as expressões de relações molares totais de $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (onde M pode ser Na ou K, dependendo do hidróxido utilizado), $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$. Ajusta-se a alcalinidade do sistema a partir da incorporação de KOH ou NaOH em proporções ajustadas para alcançar valores de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aproximadamente 1. Da mesma forma, o conteúdo de silicatos solúveis oriundos da incorporação de silicatos solúveis é ajustado pela relação molar total $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.
3. Em sistemas com base em escória, um método bastante utilizado é a incorporação de um agente alcalino expresso em uma porcentagem em massa de M_2O em função da quantidade de precursor e ativador. Ajusta-se a incorporação dos silicatos solúveis através do módulo da solução (M_s) expresso como $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Entretanto esta relação molar só faz referência à fração de espécies de SiO_2 e Na_2O presentes no ativador alcalino.

Os efeitos das proporções iniciais de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na resistência à compressão e a microestrutura de sistemas de metacaulinita foram relatados por diversos autores (FLETCHER *et al.*, 2005; ROWLES & O'CONNOR, 2003; STEVENSON & SAGOE-CRENTSIL, 2005). Stevenson e Sagoe-Crentsil (2005) encontraram as melhores propriedades de resistência para misturas com proporções de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no intervalo de 3,0-3,8 com uma proporção de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de cerca de 1. Enquanto Gomes *et al.* (2014) demonstraram que é possível produzir geopolímeros com alta resistência à compressão a partir de relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ maiores, com tratamento térmico, obtendo resistências maiores que 60 MPa aos 7 dias.

Davidovits (1982), sugere para que ocorra a geopolimerização, com base na química das zeólitas, a proporção entre os vários compostos presentes na combinação de ambos os produtos, tanto material base, como solução ativadora, deve estar dentro de alguns limites, que são os mais importantes:

- 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: $10 < \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} < 25$

Onde está o Na, pode estar também K ou Li.

Barbosa, Mackenzie e Thaumaturgo (2000), efetuaram um estudo utilizando como referência os valores propostos por Davidovits (1982). Os autores, usaram metacaulim como precursor e hidróxido de sódio e silicato de sódio como ativadores compostos, eles obtiveram o melhor desempenho mecânico com composições ótimas para cada relação entre os compostos presentes: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,25$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=10$ e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3,3$. Os resultados um pouco fora dos limites propostos por Davidovits (1982). Com referência a relação molar Si/Al, Davidovits (2008) propôs que os valores ideais se encontram entre 2,05 e 2,57. Duxson *et al.* (2005) descreve como valor ideal a relação molar Si/Al = 1,9.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem por objetivo descrever o programa experimental utilizado na pesquisa, os materiais empregados e os detalhes relevantes à execução dos ensaios laboratoriais.

3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Neste item são apresentados os diferentes procedimentos e técnicas instrumentais empregadas nesta pesquisa, para avaliação de parâmetros mecânicos e mineralógicos do rejeito de minério de ferro estabilizado com geopolímero (Metacaulim + Na_2SiO_3 + NaOH). Inicialmente, serão descritas, de forma resumida, cada uma das etapas do estudo, posteriormente, cada uma das etapas são apresentadas detalhadamente. Por fim, são explicitados os procedimentos experimentais do estudo.

Na primeira fase aconteceu a caracterização, química, física e mineralógica, dos materiais usados na pesquisa, sendo eles, rejeito de minério de ferro, metacaulim, hidróxido de sódio e silicato de sódio. A caracterização do rejeito de minério de ferro e do metacaulim se deu pelos ensaios de fluorescência de raios X e difração de X, já a do silicato de sódio e hidróxido de sódio foram fornecidas pelos fabricantes. Enquanto, a caracterização do rejeito foi realizada através de ensaios de análise granulométrica, limites de consistência, compactação com energia normal e intermediária, ensaio de determinação de massa específica dos grãos, difração de raio x e fluorescência de raio x.

A segunda fase compreendeu o estudo de dosagens ótimas para a realização do trabalho. Para isso, foi estipulado uma variação do teor de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2,5 a 4,5) e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (0,3 a 0,5) presente nas dosagens, visto que a resistência dos geopolímeros são influenciadas pelas razões Si/Al e Na/Al. Essas variáveis foram calculadas levando em consideração as proporções de cada componente presente no precursor e no ativador de acordo com o estado da arte. Para os ensaios de compressão simples a porcentagem de geopolímero utilizada foi estabelecida em 5% e o γ_d máximo de 19,2 kN/m³, umidade ótima de 11,2% e tempos de cura de 7, 28 e 60 dias. Essa fase também compreendeu a otimização das respostas dos ensaios de compressão simples. Através desses resultados pode-se realizar um estudo estatístico que permitiu analisar a dosagem do material precursor e dos ativadores para a otimização da resposta mecânica da

mistura de rejeito de minério álcali ativado através do método de superfície resposta (MSR). Ademais pode-se verificar a variação das resistências a compressão simples na região dos ótimos do decorrer do tempo, a partir de diferentes tempos de cura.

A terceira fase teve como objetivo analisar o comportamento mecânico da dosagem ótima definida na fase anterior, através de ensaios triaxiais consolidados isotopicamente drenados (CID), triaxiais consolidados isotropicamente não drenados (CIU). E também entender o comportamento do rejeito de minério de ferro sem cimentação a partir de ensaios CIU e CD.

A quarta fase teve como objetivo criar um panorama de comparação para com o comportamento mecânico do rejeito de minério de ferro álcali ativado com o rejeito de minério de ferro estabilizado por meio do uso de cimento Portland de alta resistência inicial (CP-V). Nesta etapa, todos os tratamentos realizados para as misturas álcali ativadas, no que diz respeito às variáveis peso específico aparente máximo, quantidade geopolímero e tempo de cura, também foram realizados para o cimento Portland.

Na quinta etapa ocorre a caracterização mineralógica e microestrutural da dosagem ótima de rejeito de minério de ferro mais geopolímero e também a dosagem substituindo o geopolímero pelo CP-V. Desta maneira essa fase tem como objetivo obter informações das diferenças morfológicas para cada tratamento, bem como a evolução da cimentação com diferentes tempos de cura.

Isto posto, o subitem a seguir descreverá uma breve revisão sobre projeto de experimentos, bem a definição do projeto utilizado para encontrar a mistura ótima. Projeto e planejamento de experimentos

Para uma melhor compreensão da estrutura deste trabalho a Tabela 3.1 aborda todas as etapas e fases que compreendem este trabalho

Tabela 3.1: Programa experimental

Fases	Material	Tipo de ensaio	Procedimento
1ª Fase Caracterização dos materiais	RMF	Caracterização	Gravidade específica (Gs)
			Análise granulométrica
			Limites de consistência
			Compactação
			Massa específica
	Ensaio	Ensaio	Classificação USCS
			Espectromia de fluorescência de raio-x (FRX)
	MC	Ensaio	Difratometria de raio-x (DRX)
			Procedimento
	Na ₂ SiO ₃	NaOH	Caracterização
Difratometria de raio-x (DRX)			
2ª Fase Estudo da dosagem ótima	Em função dos conteúdos de SiO ₂ /Al ₂ O ₃ e Na ₂ O/SiO ₂ e variação da resistência com o tempo	Ensaio e Abordagem	Informações do fabricante
			Ensaio de compressão simples para 7, 28 e 60 dias de cura
			Projeto de experimentos (otimização) para 7 dias
3ª fase Análise da dosagem ótima definida na fase anterior	Mistura RMF + 5% de geopolímero com 7 dias de cura	Ensaio triaxiais	Ensaio de compressão simples para 7 dias de cura
			CID de 50, 100 e 200 kPa; Yd máx: 19,2 kN/m ³ e W ot: 11,2 %
4ª fase Comparação com cimento Portland	Mistura RMF + geopolímero e Mistura RMF + CP-V	Ensaio	CIU de 50 kPa de tensão efetiva e Yd máx: 19,2 kN/m ³ e W ot: 11,2 %
			Ensaio de compressão simples para 7, 28 e 60 dias de cura
5ª fase Estudo mineralógico da dosagem ótima	Mistura ótima com 7 dias de cura	Ensaio mineralógicos	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

3.1.1 Projeto e planejamento de experimentos

O Planejamento de Experimentos (em inglês Design of Experiments, DOE) é uma técnica usada para estabelecer quais dados, e em que condições e quantidades que devem ser coletados durante um determinado experimento, objetivando, satisfazer: o menor custo e a maior precisão estatística possível na resposta. A sua aplicação no desenvolvimento de novos

produtos é de extrema importância, onde uma maior qualidade dos resultados dos testes levará a um projeto com desempenho superior seja em termos de suas características funcionais como também sua robustez (TAHARA, 2008).

As principais vantagens do planejamento de experimentos são: a diminuição do número de ensaios; o estudo de um número considerável de fatores; detecção das interações entre fatores; a detecção dos níveis ótimos; a melhoria de precisão dos resultados e por último a otimização dos resultados. Seu princípio básico é a permissão de variar de uma só vez todos os níveis de todas as variáveis, discretas ou contínuas, chamadas de fatores, a cada experiência de maneira programada e racional (ARANDA *et al*, 2007). Deste modo, devido ao grande número de ensaios desta pesquisa, quantidade restrita de rejeito de minério de ferro e tempo disponível, uma forma racional de tentar contornar estes fatores e buscar a melhoria dos resultados foi, então, recorrer a metodologia de projeto de experimentos por meio, por exemplo, de projetos de experimentos fatoriais e análise de superfície resposta.

3.1.2 Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)

A Metodologia de Superfície de Resposta compreende uma série de técnicas orientadas à análise de experimentos planejados de maneira a gerar informações suficientes para a modelagem das respostas de interesse através de superfícies n-dimensionais (RIBEIRO & CATEN, 2011). Para Myers & Montgomery (1995) essa metodologia consiste em uma coleção de técnicas estatísticas e matemáticas útil para desenvolvimento, melhora e otimização de processos. Em relação a várias técnicas de otimização, a MSR vem sendo muito aplicada devido a sua alta eficiência, poder de modelagem e capacidade de exploração dos sistemas estudados (NOVAES *et al*, 2017).

A aplicação da metodologia inicia-se com um planejamento experimental para ajustar um modelo de primeiro grau, que é usado, primeiramente, para a triagem dos fatores principais do sistema e, posteriormente, para progredir na região experimental até que a análise revele a presença de curvatura. Obtém-se o caminho de progressão na região experimental através do método do gradiente ascendente/descendente (método *Steepest Ascent/Descent*) aplicado a modelos polinomiais de primeiro grau e conduz a experimentação de uma região experimental, que inicialmente se localiza longe da solução ótima, para regiões mais pequenas e mais próximas da solução que se procura (LEAL, 2015).

No primeiro momento busca-se encontrar a região de resultados ótimos o que ocorre por meio de modelos lineares (2^k e 2^{k-p}), a estratégia de análise baseia-se em supor que a resposta y possa ser representada por uma função polinomial dos fatores controláveis x_1, x_2, \dots, x_k . Devido a isso, a primeira função utilizada para se aproximar ao conjunto de resultados é o polinômio de primeira ordem, representado pela Equação 2.1, onde é verificado se a variação da resposta é bem modelada por uma superfície plana.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_kX_k + \varepsilon \quad (2.1)$$

Sendo que $b_0, b_1, b_2 \dots b_k$, representam os coeficientes do polinômio e $x_1, x_2 \dots x_k$ são os fatores experimentais e ε é o erro experimental.

Entretanto, se o teste estatístico demonstrar que o modelo linear não satisfaz as condições de operação do sistema devido a existência de uma curvatura na superfície de resposta, então a função a ser aproximada ao conjunto de resultados será melhor representada por um polinômio de ordem mais alta, como um modelo de segunda ordem, conforme Equação 2.2.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + \dots + b_{12}X_1X_2 + \dots + \varepsilon \quad (2.2)$$

Sendo que $b_0, b_1, b_2 \dots b_k$, representam os coeficientes do polinômio e $x_i, x_j \dots x_k$ são os fatores experimentais e ε é o erro experimental.

Projetos de primeira ordem podem apontar na direção do produto ótimo, mas não podem apontar a localização do ótimo porque os modelos de primeira ordem (lineares) não podem dobrar. Para localizar os níveis ótimos das variáveis experimentais, é necessário um delineamento de segunda ordem (ou quadrático). Os projetos de segunda ordem fornecem estimativas dos efeitos curvilíneos e interativos das variáveis experimentais, de modo que, se os níveis ótimos das variáveis estiverem dentro das faixas estudadas no experimento, o modelo de segunda ordem será capaz de apontar os níveis ótimos (CARR, 2010).

Os planejamentos usados para o ajuste de modelos quadráticos possibilitam uma melhor descrição do comportamento dos dados mesmo na presença de curvatura (Novaes *et al*, 2017). Ribeiro & Caten (2001) recomendam para ajustes destes modelos quadráticos, o Projeto Composto de Segunda Ordem (PCSO), devido ter como base um projeto 2^k , exigir um número pequeno de ensaios e poder contemplar blocagem, rotacionalidade e ortogonalidade

3.1.2.1 Projeto Composto de Segunda Ordem (PCSO)

O PCSO é a soma de um experimento 2^k , mais uma estrela, mais pontos centrais. Devido a isso chama-se projeto composto. Os pontos da estrela, possibilitam uma estimativa de efeitos quadráticos puros e os pontos da parte fatorial (2^k) permitem a estimativa de termos lineares e interações. Sua construção consiste de três partes: uma parte fatorial, ou seja 2^k vértices de um cubo k dimensional (ou uma fração desses vértices) com coordenadas $\pm 1, \pm 1, \dots, \pm 1$; a parte em estrela, $2 \times k$ vértices com coordenadas $0, \dots, \pm \alpha, \dots, 0$ e no pontos centrais, com coordenadas $0, 0, \dots$ (RIBEIRO & CATEN, 2011). As repetições do ponto central possibilitam uma avaliação precisa da variância experimental, pois se aumentam os graus de liberdade do termo de erro. Da mesma forma, o valor de alfa pode ser definido de modo que o projeto adquira as propriedades de rotacionalidade ou ortogonalidade (RIBEIRO & CATEN, 2011).

Os pontos da parte fatorial (-1 e $+1$) do PCSO, possibilitam a estimativa de termos lineares e interações enquanto os pontos da estrela ($-\alpha$ e $+\alpha$) permitem estimar os efeitos quadráticos puros. Destaca-se que os pontos da estrela são extrapolados a partir do PCSO, gerando valores não usuais para fins de aplicação prática, mas essenciais no desenvolvimento do projeto de experimentos. A Figura 3.1 representa um modelo de PCSO onde se tem como base um experimento fatorial 2^3 , nele são adicionados 2×3 pontos axiais, por isso a palavra composto em sua nomenclatura.

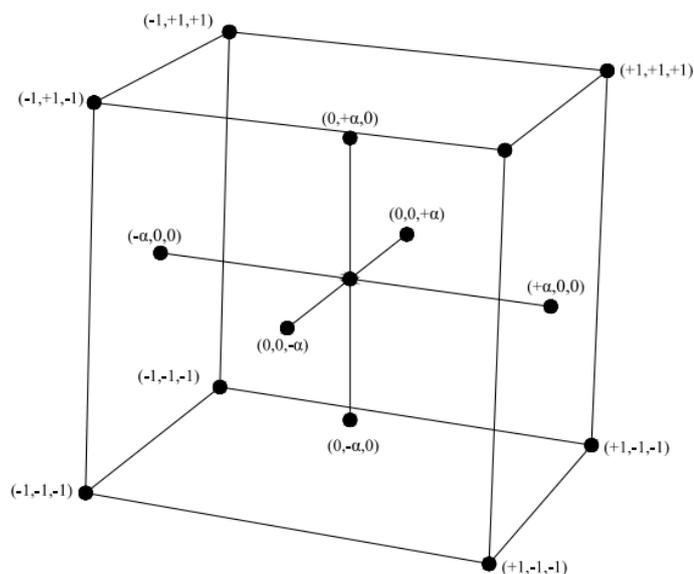


Figura 3.1: Projeto composto de segunda ordem para $k = 3$ pontos estrela alocados no formato face centrada (Adaptado de LOPP UFRGS).

O valor de α pode ser calculado para atribuir rotacionalidade ou ortogonalidade ao projeto. A primeira assegura a mesma precisão nas estimativas das variáveis respostas para todos os pontos do espaço amostral. Por outro lado, a segunda faz com que as estimativas dos coeficientes de termos lineares e quadráticos sejam independentes, o que possibilita a retirada de algum termo do modelo sem causar danos a esse (KLEINERT *et al.*, 2019). O PCSO também apresenta como vantagem a possibilidade de blocagem, o que torna possível dividir os experimentos em dois: parte fatorial e parte em estrela.

No caso do experimento de face centrada apresentado na Figura acima, abre-se mão da rotacionalidade, no entanto, garante-se a ortogonalidade do modelo, pois o α não é calculado e assume valor de 1. Esse tipo de experimento, tem por objetivo adequar o experimento as condicionantes reais de campo.

3.1.3 Projeto experimental usando MSR

Para o estudo da otimização da dosagem do rejeito de minério de ferro álcali ativado, o projeto experimental baseou-se na metodologia de superfície de resposta. Para isso foram desenvolvidos projetos compostos de segunda ordem, 2k com pontos estrela e pontos centrais. Esta é a abordagem mais comum quando o objetivo é encontrar a relação funcional entre os fatores e a resposta, o que significa que conexões matemáticas são estabelecidas entre a variável de resposta e as variáveis independentes. A MSR foi utilizada por meio do software *Minitab*, permitindo estimar os valores ótimos das variáveis dependentes, a definição das composições mais eficazes e um suporte adequado ao processo de tomada de decisão.

3.1.3.1 Variáveis investigadas

As variáveis investigadas foram distinguidas entre fatores controláveis e fatores constantes. Em relação aos fatores constantes, os então adotados foram: peso específico aparente seco, umidade de compactação, temperatura de cura, tempo de cura, porcentagem de geopolímero, ativadores alcalinos, precursor e tipo de resíduo. Em relação aos fatores controláveis, adotou-se as os conteúdos de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. Como resposta se tem a variável dependente, que são os resultados de ensaios de resistência a compressão simples (q_u). A Tabela 3.2 faz uma síntese das variáveis que compõe o projeto experimental.

Tabela 3.2: Variáveis investigadas

Variáveis independentes- fatores constantes	
Peso específico aparente seco (γ_d)	19 KN/m ³
Umidade de compactação (W)	11,2 (%)
Temperatura de cura (°C)	23 ± 2°
Tempo de cura (dias)	7, 28 e 60 dias
Porcentagem de geopolímero	5%
Ativadores alcalinos	NaOH e Na ₂ SiO ₃
Precursor	Metacaulim
Tipo de resíduo	Rejeito de minério de ferro
Variáveis independentes- fatores controláveis	
Conteúdo	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Conteúdo	Na ₂ O/SiO ₂
Variável dependente	
Resistencia a compressão simples (MPa)	qu

Quanto a escolha dos fatores constantes, o peso específico aparente seco utilizado, $\gamma_d=19$ kN/m³ e a umidade ótima de compactação, w ótima 11,2%, correspondem ao resultado do ensaio de compactação do rejeito de minério de ferro. A temperatura de cura, $23 \pm 2^\circ$, refere-se a temperatura da câmara com temperatura controlada, utilizada para a cura dos corpos de prova. Os três tempos de cura, 7, 28 e 60 dias, escolhidos objetivando comparar e analisar o comportamento mecânico e fenômenos de reação em cada cura. Quanto porcentagem de geopolímero, iniciou-se pela busca do teor considerado mínimo possível, para isso foram realizados inúmeros ensaios de compressão simples variando as dosagens 3%, 5% e 10%, entretanto os corpos de prova moldados com teor de cimento abaixo de 5% desmancharam quando colocados em imersão por 24 horas e os corpos de prova com 10% de cimentante se tornam inviável economicamente. Devido a esse motivo optou-se por utilizar um valor fixo de 5%.

Os ativadores alcalinos NaOH e Na₂SiO₃, foram escolhidos em virtude de inúmeras pesquisas com resultados satisfatórios utilizando esses ativadores em sistemas com baixo teor de cálcio, além do mais em um primeiro momento havia-se optado pela utilização solitária de Na₂SiO₃, o que tornou-se posteriormente inexecutável, visto que os corpos de prova moldados apenas com silicato de sódio não cimentavam a baixas dosagens, tornando-se necessário a utilização de grandes quantidades do ativador, tornando a pesquisa inviável economicamente. O

precursor escolhido foi o metacaulim, em razão de sua disponibilidade e larga utilização, com resultados satisfatórios na substituição ao cimento Portland, como explanado na revisão bibliográfica desta pesquisa.

Em relação aos fatores controláveis, as concentrações de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ foram escolhidos, devido à influência na microestrutura e a resistência à compressão de ligantes geopoliméricos como explicado no item 2.5.7 deste trabalho. Nesse composto o metacaulim é responsável por fornecer ao sistema Si e Al enquanto o silicato de sódio fornece Na e Si e o hidróxido de sódio o Na, sendo assim esses teores foram balanceados para que atendessem aos limites propostos pela literatura. As variáveis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, a partir de agora são referenciadas como Si/Al e Na/Si. Na Tabela 3.3 estão dispostos os níveis para cada fator controlável.

Tabela 3.3: Níveis para cada variável controlável

Nível	Variáveis controláveis	
	Si/Al	Na/Si
Inferior (-)	2.5	0.3
Superior (+)	4.5	0.5
Ponto central	3.5	0.4

O PCSO foi construído a partir de um modelo fatorial completo de dois fatores (2^2), constituído por três partes: parte fatorial 2^k , parte estrela 2^{kx} e pontos centrais (n_0). Foram adicionados quatro pontos nas esquinas do cubo, parte fatorial e quatro pontos axiais (formando uma estrela) localizados nas faces, em uma distância constante ($\alpha f = 1$) do ponto central e por fim 1 ponto central como demonstrado na Figura 3.2.

Para as dosagens referentes aos pontos fatoriais e estrelas (axiais), realizou-se 3 réplicas. Já para o ponto central, replicou-se 6 vezes. Esse procedimento garante maior confiabilidade devido ao maior número de graus de liberdade para estimativa do termo de erro, possibilitando uma avaliação mais precisa da variância experimental (MONTGOMERY, 2001). O número total de tratamentos do experimento é 9, totalizando 30 análises experimentais (incluindo réplicas) como mostra a Tabela 3.4.

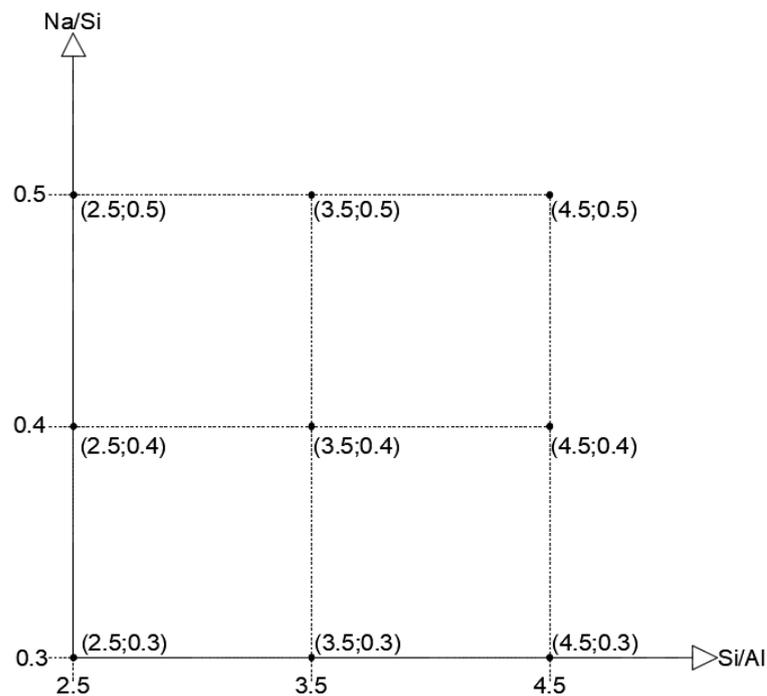


Figura 3.2: Projeto composto de segunda ordem da pesquisa

Tabela 3.4: Descrição da matriz experimental

Tratamento	Variáveis				Ponto
	X1	X2	Si/Al	Na/Si	
1	0	0	3,5	0,4	Central
2	0	-1	3,5	0,3	Estrela
3	0	1	3,5	0,5	Estrela
4	1	0	4,5	0,4	Estrela
5	-1	0	2,5	0,4	Estrela
6	1	1	4,5	0,5	Fatorial
7	1	-1	4,5	0,3	Fatorial
8	-1	1	2,5	0,5	Fatorial
9	-1	-1	2,5	0,3	Fatorial

O desenho experimental foi adequado ao seguinte modelo polinomial de segunda ordem apresentado na Equação 2.2 definida acima. O projeto foi aplicado para cada tempo de cura, sendo assim totalizou-se 90 ensaios de resistência a compressão simples nesta etapa.

3.2 MATERIAIS

3.2.1 Rejeito de Minério de Ferro

O rejeito estudado nesta pesquisa é proveniente do Quadrilátero Ferrífero localizado na região centro-sul do estado de Minas Gerais, entre as cidades de Belo Horizonte e Ouro Preto, perfaz uma área de aproximadamente 7000 km² (Figura 3.3). O nome Quadrilátero Ferrífero (QF) se deve a região ser rica em formações ferríferas e jazidas de minério de ferro, contidas em uma área que similar a forma de um quadrado no mapa. A aparência desse rejeito é demonstrada na Figura 3.4.

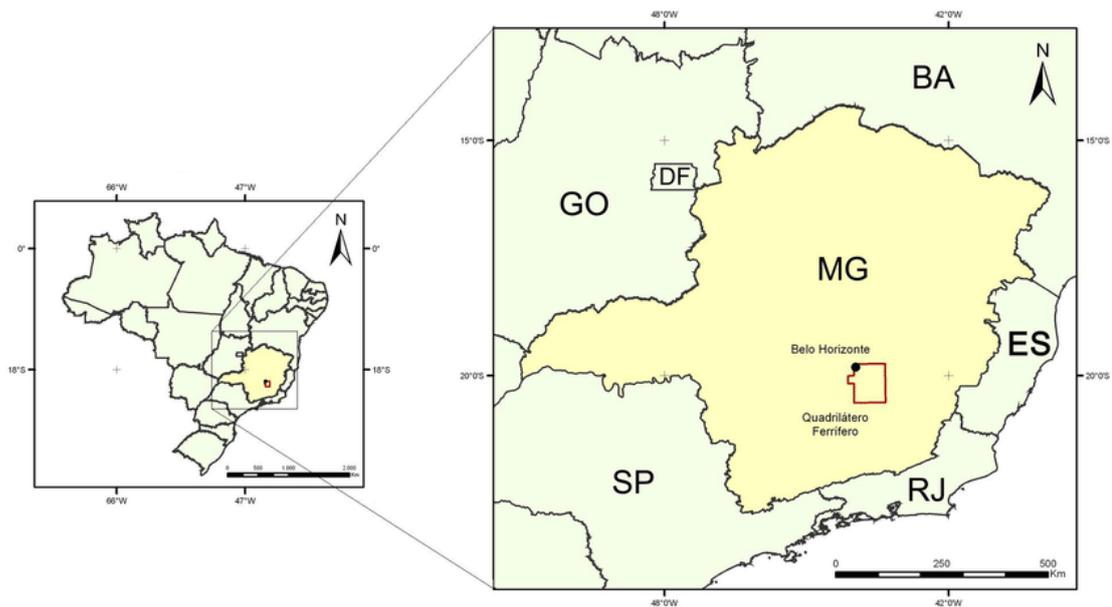


Figura 3.3: Localização do Quadrilátero Ferrífero (Ruchkys, 2007).



Figura 3.4: Rejeito de minério de ferro

3.2.1.1 Ensaios de caracterização

Através da análise granulométrica observou-se que o rejeito é formado por areia e silte, respectivamente 52,8 % e 42,4 %, contendo apenas 4,8 % de argila em sua composição, a curva granulométrica, apresentada na Figura 3.5.

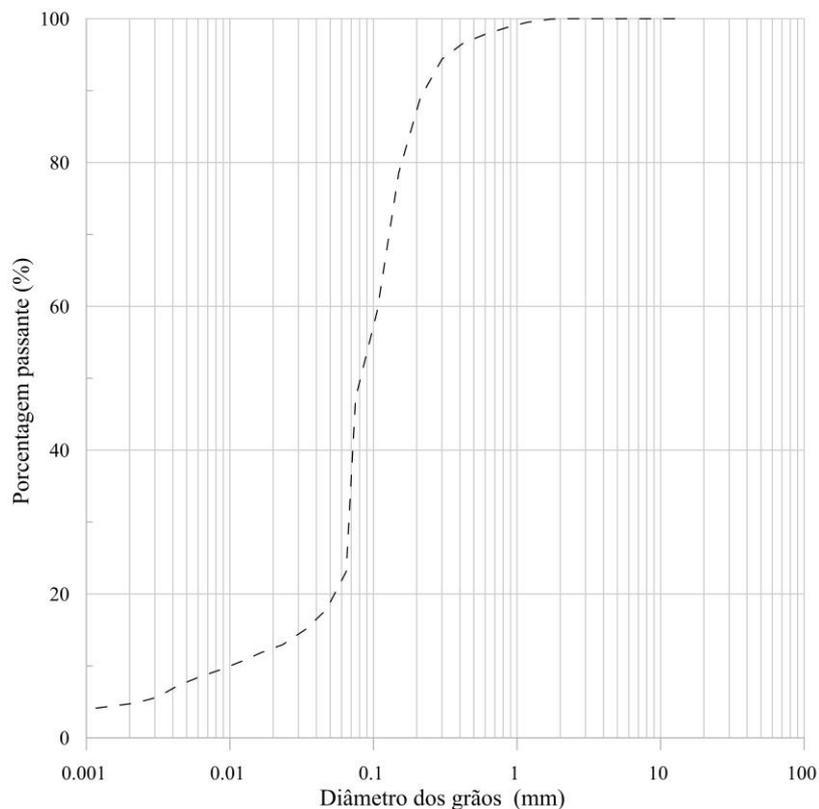


Figura 3.5: Curva granulométrica do rejeito de minério de ferro

Este resultado contempla os resultados encontrados por Silva *et al.* (2013), apresentados na Figura 2.4 deste trabalho. Os autores perceberam a partir do ensaio de distribuição granulométrica que as curvas granulométricas dos rejeitos apresentaram predominância de areia e silte.

A massa específica obtida pelo ensaio de massa específica dos grãos foi de 2,916 g/cm³ para a amostra de rejeito de minério de ferro. O valor está coerente ao encontrado no trabalho de Lemos (2017), que encontrou uma média de 2,77 g/cm³ para amostras de rejeito de minério de ferro localizado no município de Itaúna/MG.

A umidade ótima ($w_{ót}$) e peso específico aparente seco máximo (γ_d) foram encontrados através de ensaios de compactação. Estes ensaios foram realizados com a energia normal e

modificada de compactação, de modo a gerar um panorama de caracterização completo do comportamento do rejeito de minério de ferro. Cada ensaio forneceu sua curva de compactação (Figura 3.6) e através dessas curvas de compactação foi possível determinar a $w_{ót}$ e γ_d de cada energia estudada, dispostas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Umidades ótimas e pesos específicos aparente seco máximos.

Energia de ensaio	Peso específico aparente seco máximo (kN/m ³)	Umidade ótima (%)
Normal	19,2	11,2
Modificado	20,6	9,2

Os resultados da caracterização física do rejeito de minério de ferro, estão próximos a faixa de valores encontrados no trabalho Dantas (2015), que estudou amostras de resíduo do beneficiamento do minério de ferro de uma jazida localizada no município de Jucuturu, no estado de Rio Grande do Norte. O autor encontrou para a energia normal, $\gamma_d = 25,3 \text{ kN/cm}^3$ e $w_{ót} = 11,58\%$, para a energia intermediária $\gamma_d = 25,49 \text{ kN/m}^3$ e $w_{ót} = 10,49\%$ e para energia modificada $\gamma_d = 26,97 \text{ kN/m}^3$ e $w_{ót} = 10,46\%$.

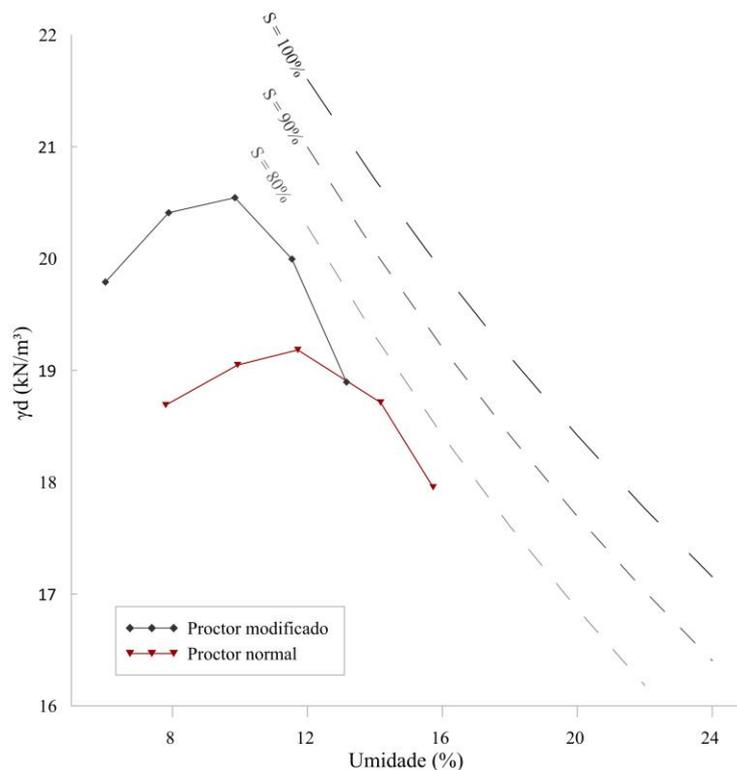


Figura 3.6: Curvas de compactação rejeito de mineração de ferro

A Figura 3.7 mostra o difratograma do rejeito obtido através de DRX, evidenciando a natureza semicristalina do material.

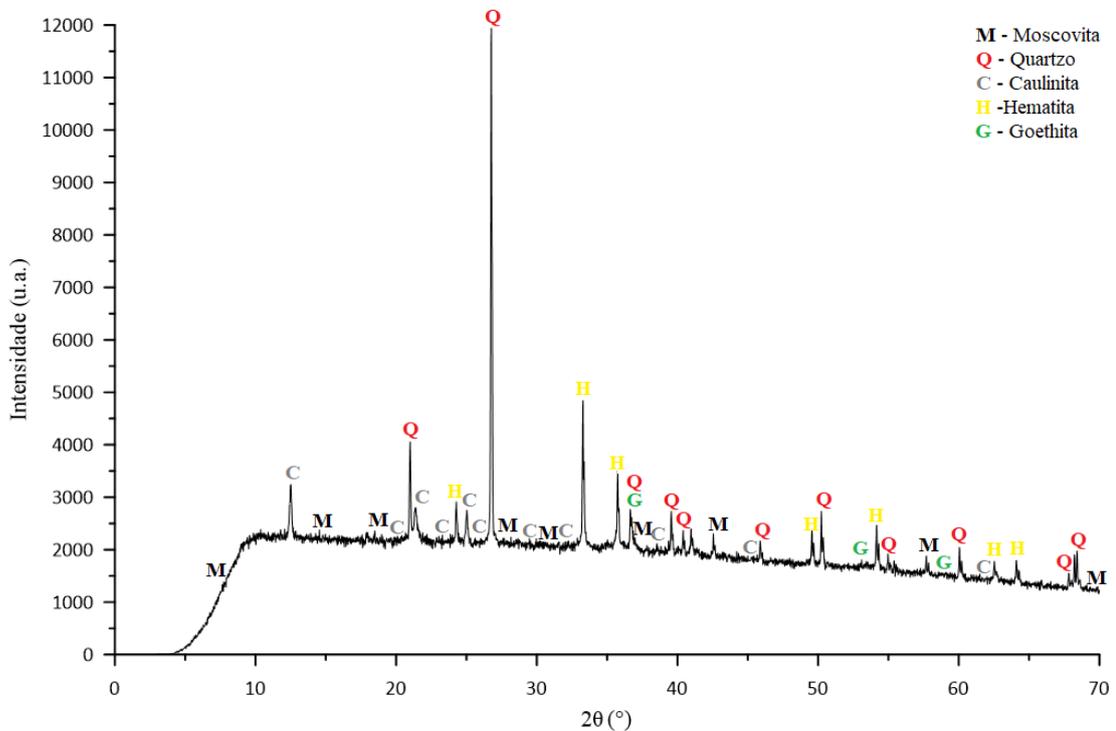


Figura 3.7: Difratograma obtido do rejeito com identificação de fases cristalográficas (CTPEDRAS/UPF, 2021).

A partir da análise do difratograma da amostra foi possível identificar a existência dos seguintes minerais: quartzo (SiO_2), goethita (FeHO_2), hematita (Fe_2O_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 composição química do rejeito de minério de ferro foi determinada por meio da técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X, cujos valores são apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Composição química do Rejeito de minério de ferro

Fórmula	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	MgO	P_2O_5	K_2O	SO_3
Concentração	69,74 %	24,04%	4,77%	0,40%	0,30%	0,25%	0,15%	0,08%
Fórmula	TiO_2	Nd_2O_3	Cl	V_2O_5	Cr_2O_3	BaO	TeO_2	SnO_2
Concentração	0,06%	0,06%	0,04%	0,02%	0,02%	0,01%	0,01%	0,01%

Observa-se os elementos predominantes são o silício, ferro e o alumínio, respectivamente 69,74%, 24,04% e 4,77% e uma parcela residual de outros óxidos (1,41%), relação $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ é igual a 0,34. De acordo com Lima (2006) a concentração de ferro e sílica está diretamente ligada ao processamento mineral que é utilizado e a coloração avermelhada do rejeito é devido ao óxido de ferro presente.

Nota-se que estão presentes na amostra alguns minerais que comprovam a origem do resíduo, tais como o quartzo presente no solo no processo de beneficiamento na extração do minério de ferro e a hematita, que possui em sua constituição um teor de ferro de aproximadamente 70%. Em relação a presença de goethita, pode-se explicar que em ambientes com drenagem deficiente, ou seja possivelmente em barragens de rejeito, a hematita pode ser hidratada para transformando-se em goethita como descreve Barbosa *et al.* (2009).

Um resumo das propriedades do RMF é exibido na Tabela 3.7

Tabela 3.7: Propriedades físicas do rejeito de minério de ferro estudado.

Propriedades físicas	Rejeito de minério de ferro (RMF)
Massa específica de sólidos (kN/m^3)	2.916
Coefficiente de uniformidade	10.7
Coefficiente de curvatura	3.9
Diâmetro médio das partículas (D50) - (mm)	0.085
Limite de liquides (%)	-
Limite de plasticidade (%)	-
Índice de plasticidade (%)	Não plástico
Areia média ($0.425 \text{ mm} < d < 0.200 \text{ mm}$) (%)	4.0
Areia fina ($0.075 \text{ mm} < d < 0.425 \text{ mm}$) (%)	49.0
Silte ($0.002 \text{ mm} < d < 0.075 \text{ mm}$) (%)	42.0
Argila ($d < 0.002 \text{ mm}$) (%)	5.0
Classificação USCS (ASTM 2017)	SM
Peso específico aparente seco na energia normal de compactação (kN/m^3)	19.2
Teor de umidade ideal na energia padrão de compactação (%)	11.6

3.2.2 Hidróxido de sódio (NaOH)

O hidróxido de sódio é um sólido branco, em temperatura ambiente, cristalino, altamente tóxico e corrosivo, com ponto de fusão de 318 °C, bastante solúvel em água, e essa dissolução é considerada muito exotérmica, representado na Figura 3.8. Na Tabela 3.8 sua composição esta demonstrada.



Figura 3.8: Hidróxido de sódio.

Tabela 3.8: Especificações do Hidróxido de sódio (Neon Ltda).

Determinação	Especificações	Resultado
Teor	$\geq 97 \%$	96,60%
Ferro (Fe)	$\leq 10 \text{ ppm}$	5 ppm
Cloreto (Cl)	$\leq 0,005 \%$	0,01%
Potássio (K)	$\leq 0,03 \%$	0,03%
Sulfato (SO ₄)	$\leq 30 \text{ ppm}$	30 ppm
Cálcio (Ca)	$\leq 0,01 \%$	0,01%
Níquel (Ni)	$\leq 20 \text{ ppm}$	20 ppm
Mercúrio (Hg)	$< 0,1 \text{ ppm}$	0,1 ppm
Magnésio (Mg)	$\leq 50 \text{ ppm}$	50 ppm
Metais pesados (como Ag)	$\leq 10 \text{ ppm}$	10 ppm
Carbonato (Na ₂ CO ₃)	$\leq 1,0\%$	0,70%

3.2.3 Silicato de Sódio (Na₂SiO₃)

Como precursor da ativação alcalina, foi escolhido o silicato de sódio produzido pela empresa Dinâmica química contemporânea Ltda., considerado puro (Figura 3.9). A sua massa molecular é de 122,06. Sua composição declarada pelo lote está apresentada na Tabela 3.9.

Tabela 3.9: Composição do silicato de sódio (Dinâmica química contemporânea Ltda., 2021).

Composição	%
SiO ₂	63,4
Na ₂ O	18,5



Figura 3.9: Silicato de sódio.

3.2.4 Metacaulim

3.2.4.1 Produção do metacaulim

Como fonte de aluminossilicato, ou seja, o precursor, para produção do geopolímero foi utilizado o Metacaulim. Este, é produzido a partir do caulim, mineral especial existente em algumas regiões do Brasil, devidamente explicado no item 2.5.5 desse material. O caulim utilizado na fabricação do metacaulim foi comprado da empresa topsul comercial de elastômeros e minerais Ltda, representante no estado do Rio Grande do Sul da empresa responsável pela produção Brasilminas Indústria e Comércio Ltda. Sua composição referencial fornecida pela empresa encontra-se apresentada na Tabela 3.10.

Tabela 3.10: Características químicas típicas do caulim (Brasilminas Indústria e Comércio Ltda, 2021).

Composição	%
SiO ₂	43,30
Al ₂ O ₃	39,90
K ₂ O	0,24
Fe ₂ O ₃	0,30
Absorção de água	20 a 35

Quando o caulim é submetido a temperaturas de 800 °C ocorre a destruição estrutural, formando um material amorfo e com energia armazenada para reagir quimicamente com o ativador alcalino. Este colapso estrutural está associado ao seu processo de desidroxilação entre 550 °C e 800 °C formando um material amorfo denominado de metacaulim (SANTOS, 1989). Para que ocorra a geopolimerização, reação responsável pela síntese de geopolímeros esse processo é de suma importância.

Devido a isso a produção do precursor iniciou-se pela calcinação de aproximadamente 10 cm de caulim em uma cápsula de evaporação (cápsula de porcelana) a 800 °C por 4 horas em uma mufla como mostra a Figura 3.10.



Figura 3.10: Produção de metacaulim

A mufla é um tipo de estufa para altas temperaturas usadas em laboratórios para calcinação de substâncias e é formada basicamente por uma câmara metálica com revestimento interno composto por material refratário e resistências aptas a elevar a temperatura interior a valores acima de 1000 °C. Quando atingido o tempo de calcinação a mufla foi desligada e depois de aproximadamente 20 horas retirou-se o metacaulim, de modo que sua temperatura já esteja

ambiente. A calcinação realizou-se de forma bem criteriosa buscando manter a reatividade do Metacaulim. Todas as etapas foram minuciosamente controladas de modo a garantir alto nível de qualidade do produto final.

3.2.4.2 Ensaio de caracterização

O difratograma juntamente com o cruzamento das fichas cristalográficas das bases de dados oriunda do software Diffrac Eva versão 5.0 para o metacaulim está disposto na Figura 3.11.

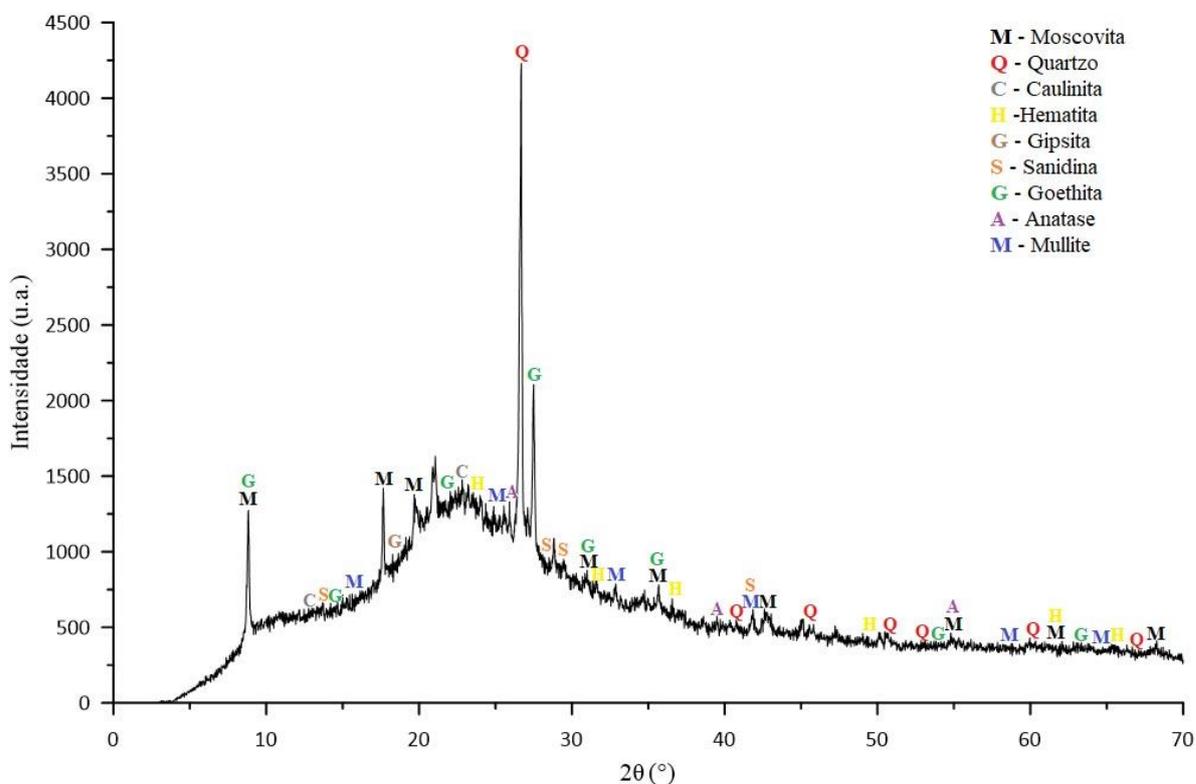


Figura 3.11: Difratograma obtido do metacaulim com identificação de fases cristalográficas (CTPEDRAS/UPF, 2021).

Através desta análise do difratograma é possível identificar a existência de picos principais de estruturas cristalinas de alguns minerais, sendo eles: quartzo (SiO_2), goethita (FeHO_2), moscovita ($\text{Al}_3\text{H}_2\text{KO}_{12}\text{Si}_3$), sanidina (AlKO_8Si_3), caulinita ($\text{Al}_2\text{H}_4\text{O}_9\text{Si}_2$) e Hematita (Fe_2O_3). Percebe-se a presença de caulinita, principal composto utilizado na fabricação do Metacaulim. Observa-se um halo amorfo, característico de materiais pozolânicos, situado na faixa de 15° a 35° 2θ . Esta banda indica a presença de materiais amorfos na amostra.

Uma análise semiquantitativa de distribuição das fases identificadas para a amostra, realizada em função da altura e da contagem de picos para cada fase mineral identificada está demonstrada na Tabela 3.11.

Tabela 3.11: Análise semiquantitativa do metacaulim (CTPEDRAS/UPF, 2021).

Mineral	Altura relativa do pico (%)	Contagem relativa de picos (%)
Quartzo (SiO ₂)	98,00	25,00
Moscovita (Al ₃ H ₂ KO ₁₂ Si ₃)	16,00	24,70
Goethita (FeHO ₂)	19,00	6,00
Hematita (Fe ₂ O ₃)	7,50	2,50
Caulinita (Al ₂ H ₄ O ₉ Si ₃)	10,70	10,4
Sanidina (AlKO ₈ Si ₃)	13,50	18,3
Mullita (Al _{2.38} O _{4.77} Si _{0.62})	5,50	9,20
Anatase (O ₂ Ti)	7,50	1,60
Gibbsita (AlH ₃ O ₃)	4,00	2,30

Os dados referentes à composição química do metacaulim, obtidos por FRX, estão apresentados na Tabela 3.12.

Tabela 3.12: Composição química do metacaulim (CTPEDRAS/UPF, 2021).

Fórmula	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	BaO	SO ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	ZrO ₂
Concentração (%)	52,59	43,97	1,26	0,80	0,52	0,38	0,17	0,07	0,03	0,03
Fórmula	CeO ₂	Cl	MnO	PbO	V ₂ O ₅	Rb ₂ O	SrO	CuO	Ga ₂ O ₃	-
Concentração (%)	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	-

Observa-se que os principais óxidos presentes são os de silício e de alumínio, 52,59% e 43,97% respectivamente, o que representa uma relação molar de SiO₂/Al₂O₃ de 2,03. Verifica-se que o Metacaulim se compõe principalmente de sílica, alumina, óxido de potássio, ferro e outros componentes, caracterizando-se como um típico material reativo e de características pozolânicas.

3.2.5 Água

Utilizou-se na pesquisa água destilada proveniente da Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, para as misturas do rejeito e geopolímero.

3.2.6 Cimento

O cimento utilizado na pesquisa objetivando comparar as propriedades físico-químicas e mecânicas dos resultados encontrados através da ativação alcalina foi o Cimento Portland de alta resistência inicial CPV- ARI, com aparência mostrada na Figura 3.12.



Figura 3.12: Cimento Portland CP-V

3.3 MÉTODOS

As análises químicas e mineralógica (DRX e FRX) do rejeito de minério de ferro e do material precursor, o metacaulim, foram executadas pelo Centro Tecnológico das Pedras, Gemas e Jóias do Rio Grande do Sul (CT Pedras/UPF) da Universidade de Passo Fundo. Os ensaios de caracterização (classificação granulométrica, densidade real do solo e compactação), do rejeito de minério de ferro, foram realizados pelo Laboratório de Ensaios Geotécnicos e Geotecnologia Ambiental (LEGG) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Enquanto, os ensaios de compressão simples, limites de consistência foram realizados no Laboratório de Engenharia Civil (LEC) da Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul – UNIJUÍ e os ensaios triaxiais consolidado drenado e triaxial consolidado não drenado desenvolvidos no Laboratórios do Centro Tecnológico de Engenharia Civil, Ambiental e Arquitetura (CETEC) da Universidade de Passo Fundo. Por último a análise de microscopia eletrônica de varredura MEV/EDS do rejeito de minério de ferro estabilizado

através da geopolimerização e do rejeito de minério de ferro estabilizado por cimento Portland foram realizados no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS.

3.3.1 Ensaios de caracterização

Os ensaios de caracterização física, química e mineralógica do rejeito de minério de ferro e dos materiais utilizados para produção do geopolímero, foram realizados para a determinação da dosagem do geopolímero e assim, o desenvolvimento da pesquisa como um todo.

3.4.1.1 Análise granulométrica

A análise granulométrica do rejeito de minério de ferro foi executada seguindo a norma NBR 7181 (ABNT, 2018), sendo realizada por combinação de sedimentação e peneiramento (para partículas menores que 0,075 mm de diâmetro) ou por peneiramento (para partículas maiores que 0,075 mm de diâmetro). Para os solos ensaiados, executou-se os procedimentos por combinação de sedimentação e peneiramento, que consiste em três etapas, peneiramento grosso, sedimentação e peneiramento fino.

3.4.1.2 Massa específica dos grãos

Para a obtenção da massa específica real dos grãos do rejeito de minério de ferro seguiu-se a norma NBR 6458 (ABNT, 2017a).

3.4.1.3 Limites de consistência

É a partir destes ensaios que podemos determinar os limites de consistência do solo, que são usados para descrever um estado físico do solo. Para os solos finos e coesivos a consistência representa a quantidade de umidade presente no solo, ou seja, o teor de umidade. A determinação do limite de plasticidade (LP) do rejeito, se dará conforme a NBR 7180 (ABNT, 2016b). O LP é o teor de umidade que representa a transformação do solo de estado plástico para semissólido. A determinação do limite de liquidez será executada de acordo com a NBR 6459 (ABNT, 2017b), também em conjunto com a NBR 6457 (ABNT, 2016a). Este ensaio serve para determinar o valor da umidade no qual o solo passa do estado líquido para o estado plástico.

3.4.1.4 Ensaio de compactação

O ensaio de Proctor é normatizado pela ABNT (NBR 7182/2020), proposto por um engenheiro americano de mesmo nome, em 1933. Este ensaio é utilizado para a determinação entre o teor de umidade e a massa específica aparente seca dos solos, quando compactados. O ensaio pode ser realizado com diferentes energias de compactação, sendo elas: normal, intermediária e modificada. O ensaio consiste em compactar determinada quantidade de solo em um cilindro com volume conhecido. A compactação é realizada de forma estática, em três camadas, com o número de golpes aplicada em cada, definido pela norma. Faz-se variar o teor de umidade a fim de obter-se a umidade ótima de compactação.

Neste trabalho o ensaio foi realizado nas energias normal e intermediária. Utilizou-se o cilindro pequeno de 1000 cm³, e no Proctor normal, compactou-se as 3 camadas com 21 golpes por camada. Já no Modificado com o mesmo cilindro foi realizado com 5 camadas e 27 golpes em cada uma. Para a utilização do cilindro pequeno ser utilizado, a amostra de solo, após a preparação, teve que ser passada integralmente na peneira 4,8 mm.

3.4.1.5 Fluorescência de raios X (FRX)

A Fluorescência de Raios-X foi utilizada para identificação dos elementos químicos na composição química do rejeito e do metacaulim. A partir dela são determinadas as proporções entre os materiais. Fluorescência corresponde a emissão de radiação, resultante da excitação de elétrons por uma radiação superior de energia em relação a emitida. A radiação é emitida devido a transferência de elétrons entre diferentes níveis de energia. No momento que existe uma radiação incidente com maior energia que a energia crítica para excitação, os elétrons são ejetados e átomos introduzem-se a um estado instável, devido a isso, ocorre um processo de transição de elétrons, preenchendo as vacâncias deixadas pelos elétrons ejetados. Especificamente no caso da fluorescência de raios-x, um elétron com orbitais mais internos é retirado através das energias dos raios-x, concedendo uma vaga, e um elétron de um orbital mais externo ocupa essa vaga, liberando energia na forma de raios- x com energia condizente a diferença de energia entre os dois níveis (PINTO, 2013).

Essa técnica instrumental não destrutiva, permite determinar a concentração de elementos em uma amostra, utilizando as intensidades de raios X característicos emitidos. Vem se tornando

importante em análises químicas por possibilitar a detecção simultânea de elementos numa ampla faixa de número atômico e concentração (PATACA *et al.*, 2005).

A metodologia empregada no ensaio, consiste na análise das amostras, através de uma pastilha com a amostra em pó do material misturado 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 ton. Posteriormente, a pastilha foi disposta em um porta amostra padronizado, sendo utilizado para a análise o método Equa_Oxides na programação do equipamento de Fluorescência de raios-X. Para obtenção da análise química semiquantitativa, o espectro gerado a partir da amostra foi avaliado pelo *software Spectra EDX* sem curva de calibração específica. O equipamento utilizado nessa pesquisa foi o S2 - Ranger – Bruker.

3.4.5.6 Difração de Raio X (DRX)

A análise de difração de raio x viabiliza a identificação de estruturas cristalinas dos materiais, permitindo desta maneira a identificação dos minerais presentes em cada material através de sobreposição dos picos característicos. O difratograma encontrado no final do ensaio, divide-se em duas áreas distintas, uma relativa, ou seja, a cristalinidade e a outra ao halo amorfo. Na Figura 3.13 estão exemplificadas como essas áreas podem ser definidas. A forma cristalina apresenta a propriedade de difratar um feixe de raios X, enquanto, a perda da cristalinidade ilustrará halo amorfo (SHAH *et al.*, 2014).

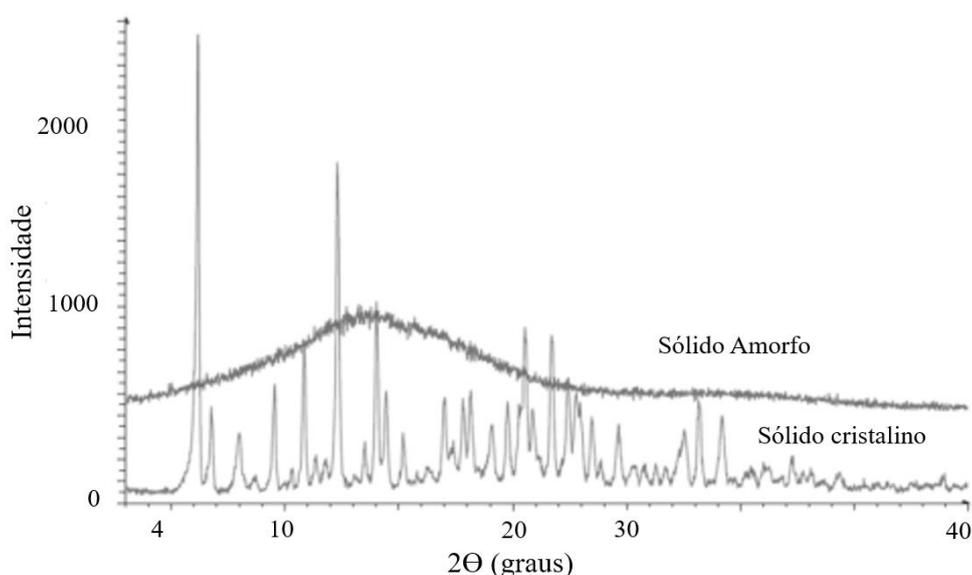


Figura 3.13: Ilustrações de difratogramas de sólidos cristalinos e amorfos (Adaptado de SHAH *et al.*, 2014).

Para a realização do ensaio DRX no CTPEDRAS/ UPF o equipamento utilizado foi o D2 - Phaser – Bruker. E a metodologia ocorreu da seguinte maneira, primeiramente realizou-se a conferência do tamanho médio dos grãos, e posteriormente o material foi inserido no porta amostra para pó e levado para leitura no equipamento utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 3.13 com temperatura do laboratório em 22 ± 2 °C.

Tabela 3.13: Condições de análise (CTPEDRAS/UPF, 2021)

2θ inicial	2θ final	Passo (°)	Tempo por passos (s)	Corrente (mA)	Voltagem (kV)	Radiação KαCu (Å)
3,002	70,003	0,02	0,5	10	30	1,54184

3.3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, bastante utilizada em pesquisas básicas e aplicadas. A partir dela pode-se observar e caracterizar diferentes tipos de materiais tais como: mineral, vegetal, animal e produtos agroalimentares, a partir da emissão e interação de feixes de elétrons sobre uma amostra, sendo possível caracterizá-los do ponto de vista de sua morfologia, sua organização e sua composição química (SANTOS *et al.*, 2003). Com o MEV obtemos informações morfológicas, topográficas e a identificação de elementos químicos de uma amostra via EDS.

Utilizou-se na realização do ensaio um modelo Philips XL30 que permite a obtenção de imagens de superfície da amostra de vários materiais, tanto inorgânicos quanto orgânicos. Seu funcionamento ocorre através de um feixe de elétrons que explora a superfície da amostra por varredura em linhas sucessivas, de um lado ao outro. Posteriormente, essa interação é detectada pelo detector de elétrons secundários da amostra, para que a imagem possa ser formada.

3.3.2 Determinação das propriedades mecânicas

3.3.2.1 Preparação das amostras

A preparação das amostras de rejeito de minério de ferro utilizadas na moldagem dos corpos de prova em todos os ensaios de caracterização, bem como nos procedimentos de secagem,

destorroamento, peneiramento e determinação da umidade higroscópica seguiu os procedimentos da NBR 6457 (ABNT, 2016b).

3.3.2.2 Moldagem e cura dos corpos de prova

Tendo em mãos as dosagens definidas, o processo de moldagem das amostras iniciou-se pela pesagem (Figura 3.14a) e separação dos materiais (Figura 3.14b), metacaulim, rejeito de minério de ferro, silicato de sódio e hidróxido de sódio e a água.

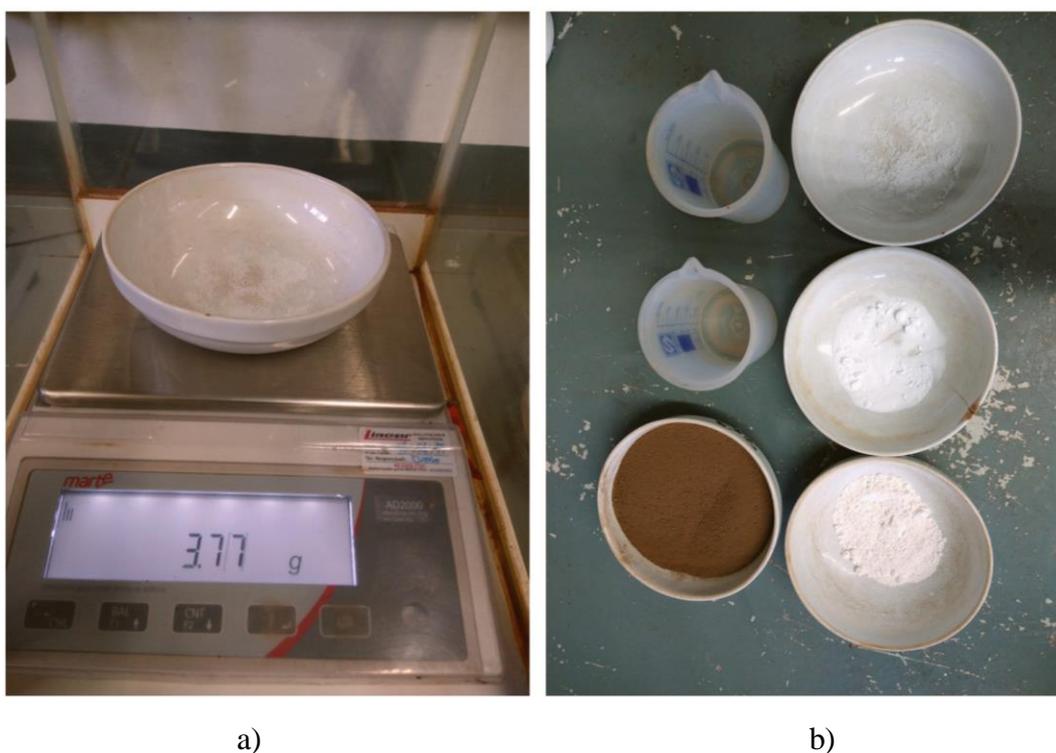


Figura 3.14: Preparação das amostras: a) pesagem dos materiais b) separação dos materiais

Posteriormente, foi separado a quantidade de água necessária para completar a umidade ótima da mistura e a dividiu em dois Beckers adicionando separadamente aos ativadores, com a finalidade de ocorrer a dissolução destes (Figura 3.15a). Esse processo de dissolução dos ativadores libera grande quantidade de calor, pois é um processo exotérmico, principalmente no caso do hidróxido de sódio. Por esse motivo, os Beckers com os ativadores dissolvidos, foram colocados por alguns minutos sobre uma vasilha de água em temperatura ambiente, até que a solução esfriasse (Figura 3.15b). Em seguida, misturou-se a soluções (Figura 3.15c) e também os materiais secos, metacaulim e rejeito de minério de ferro (Figura 3.15d) e então

foram transferidos para uma embalagem plástica (Figura 3.15e) onde foram homogeneizados de maneira manual o por aproximadamente 5 minutos (Figura 3.15f).

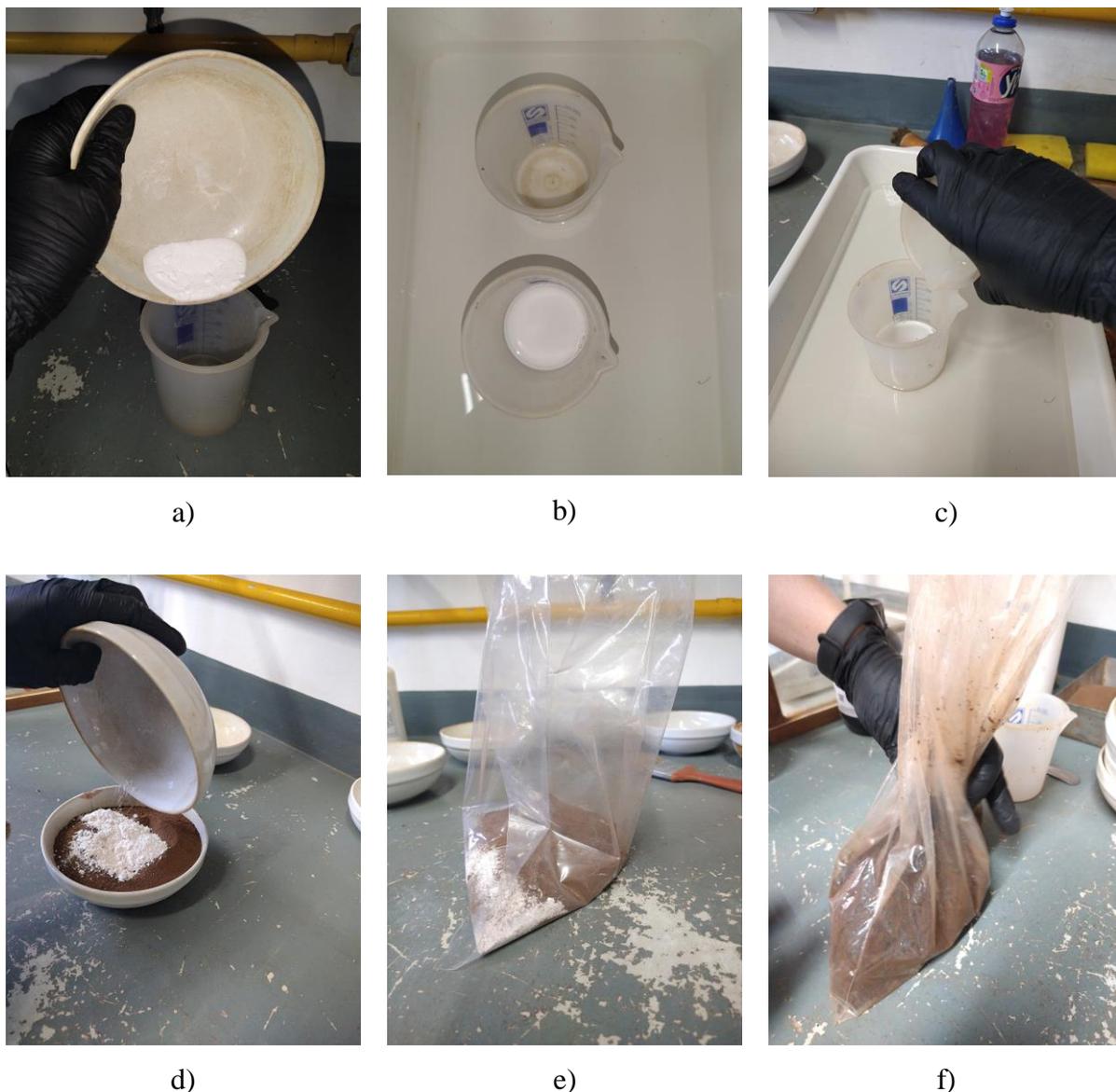


Figura 3.15: Processo de mistura: a) dissolução do ativador; b) solução esfriando; c) mistura dos ativadores; d) mistura dos componentes sólidos; e) mistura dos materiais; f) homogeneização.

Após a homogeneização retirou-se três porções iguais dessa mistura, referente a cada camada do corpo de prova. Também foram retiradas três pequenas porções da mistura e dispostas em uma estufa a 110° por 24 horas, para determinar o teor de umidade de moldagem.

Em seguida, material foi disposto dentro do cilindro com o auxílio de uma colher e posteriormente compactado, em três camadas iguais, de forma estática, dentro de molde dividido até sua densidade seca de referência de acordo com o método de sub compactação, atingindo assim uma altura 100 mm (± 2 mm) e 50 mm (± 2 mm) de diâmetro ao final da moldagem. O equipamento empregado foi uma prensa hidráulica da marca EMIC com capacidade de 30 toneladas como mostra a Figura 3.16a e Figura 3.16c. Entre as camadas faz-se a escarificação a fim de garantir a interligação das camadas como recomenda (LADD, 1978). Os corpos de provas foram moldados de maneira individual, para assegurar a isenção e o interior do molde foi untado com desmoldante para facilitar a extrusão. A extração do corpo de prova do interior do cilindro ocorreu lentamente utilizando um macaco hidráulico, que o extrudava de baixo para cima (Figura 3.16d e Figura 3.16e). Em seguida o corpo de prova foi medido com um paquímetro e pesado com precisão de cerca de 0,1 mm e 0,01 g (Figura 3.16f).



Figura 3.16: Obtenção dos corpos de prova: a) prensa hidráulica; b) molde e compactador; c) moldagem; d) extração e) corpo de prova extraído; f) aferição das medidas.

O próximo processo é o de cura e segundo Granizo *et al.* (1997) os materiais alcalinos são sensíveis a este processo, devido principalmente a perda de água que favorece a retração do material, por esse motivo os corpos de prova foram envolvidos sacos plásticos. Pra isso realizou-se primeiramente a sua identificação e posterior disposição a cura em local com temperatura controlada de $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa do ar em aproximadamente 95%. Foram adotados os critérios para a aceitação da amostra moldadas:

- a) teor de umidade (w) – valor especificado de umidade $\pm 0,5\%$;
- b) dimensões – diâmetro $50 \pm 2\text{mm}$ e altura $100 \pm 2\text{mm}$.

3.3.2.3 Resistencia a compressão simples (RCS)

O ensaio serve para analisar como o material responde ao ser pressionado. Com a obtenção da carga de ruptura e das dimensões do corpo de prova é possível calcular a resistência à compressão simples. Este é baseado na aplicação uniaxial de carga compressiva em um corpo de prova, que tende a causar um encurtamento ou ruptura do material, como ilustra a Figura 3.17.

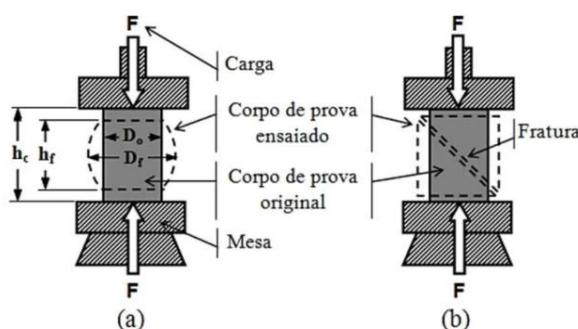


Figura 3.17: Ensaio de compressão para a) material dúctil e b) material frágil (BIOPDI, 2021).

Utilizou-se para o ensaio moldes de 50 mm de diâmetro interno e 130 mm de altura, um compactador com gabarito, êmbolo para extração, sacos de polietileno, dispositivos de medida, funil, macaco hidráulico de 8 toneladas. As amostras foram preparadas e moldadas exatamente como descrito nos itens 3.3.2.1 e 3.3.2.2. Os tempos de cura definidos nesse ensaio foram de 7, 28 e 60 dias. Sendo assim, 24 horas antes de encerrar o período de cura, as amostras foram colocadas emergidas em um tanque com água, com temperatura de

aproximadamente 23°C (Figura 3.18b), buscando reduzir os possíveis efeitos de sucção como recomenda (CONSOLI *et al.*, 2007, 2018, 2021).



Figura 3.18:Corpos de prova em: a) estufa curando; b) imersão.

O último passo foi o rompimento dos corpos de prova (Figura 3.19), para isso foi utilizado a mesma prensa automática com célula de carga de capacidade de 30kN utilizada na moldagem dos corpos de prova. Para isso, primeiramente os corpos de prova que estavam imersos foram retirados, secados, medidos com um paquímetro e pesados.



Figura 3.19: Rompimento dos corpos de prova

Não se utilizou rótula na execução o ensaio de compressão simples. Uma vez que, os corpos de prova são quase perfeitos, com as faces horizontais perfeitamente planos, e com isso feito pode ser desprezado.

3.4.2.2 Ensaio triaxiais

O equipamento utilizado nos ensaios triaxiais se encontra no Laboratório de Geotecnia (LABGEO) do Centro Tecnológico (CETEC) da Universidade de Passo Fundo. Trata-se de uma prensa triaxial do tipo Bishop-Wesley (BISHIP & WESLEY, 1975), como ilustra a Figura 3.20. Para o estudo realizou-se ensaios consolidados isotropicamente drenados (CID) e consolidados isotropicamente não drenados (CIU) em amostra de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura, em conformidade com a normativa D7181 (ASTM, 2020) e D4767 (ASTM, 2020) respectivamente. As considerações acerca das correções de área do corpo de prova, se basearam nas considerações de La Rochelle *et al.* (1988).



Figura 3.20: Equipamento de ensaio triaxial.

O equipamento utilizado conta com duas interfaces ar/água, destinadas a aplicação da pressão confinante e contrapressão. A medição dessas pressões foi realizada através de três

transdutores de pressão, sendo eles: contrapressão da base, contrapressão do topo e confinante e controladas manualmente. Os deslocamentos foram medidos internamente através de mini LVDTs e externamente, de forma indireta, através da conversão de passos do motor. A variação de volume do corpo de prova foi medida por meio de um medidor externo do tipo Imperial College. O carregamento foi aplicado com uma taxa de deformação constante por meio de um motor de passo localizado internamente ao suporte do equipamento. Por último, a medida de carga realizou-se externamente mediante a uma célula de carga. Os processos para a realização do ensaio de compressão triaxial foram divididos em 5: montagem do ensaio, saturação da amostra, consolidação isotrópica, cisalhamento e interpretação dos resultados

O primeiro procedimento, montagem do ensaio iniciou-se pela marcação da membrana que envolve o corpo de prova durante o ensaio. Esta marcação serviu para definir onde colocar a instrumentação dos sensores. Foram medidos 5 cm para cima e para baixo a partir da linha central da membrana e desenhou-se também linhas contínuas, que representam os limites e o centro do corpo de prova. Posteriormente, foram desenhadas duas linhas tracejadas a uma distância de $1/3$ do centro para cima e para baixo da membrana, como mostrado na Figura 21a.



a)



b)

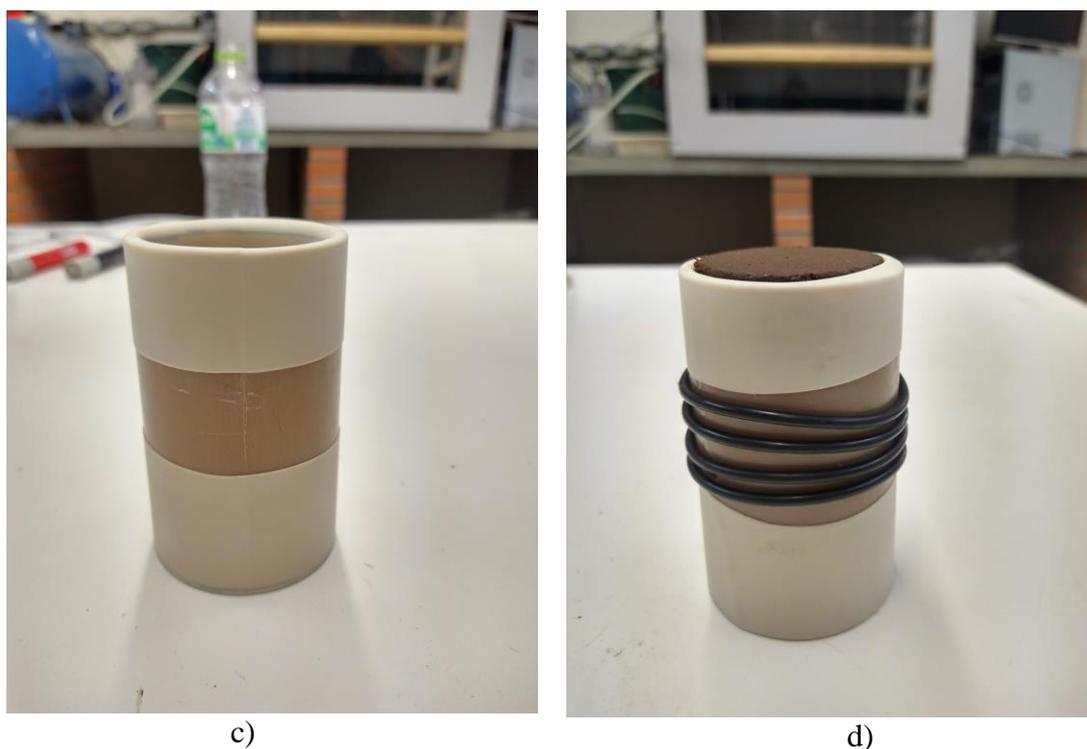


Figura 3.21: Procedimento do ensaio: a) marcação na membrana da instrumentação; b) posicionamento da membrana e dos anéis de vedação no molde de PVC; c) colocação da membrana no corpo de prova

Feito isso, a membrana foi colocada envolta de um cano de PVC, que serviu para auxiliar na montagem do corpo de prova e suas extremidades envolvidas no tubo. Colocou-se o corpo de prova (Figura 21b) dentro desse molde de PVC (Figura 21c) e foi instalado quatro o-rings sobre a membrana (Figura 21d), de modo a facilitar a posterior instalação na câmara triaxial. Cabe ressaltar que na extremidade do tubo de PVC existe um furo onde era colocado um cano de plástico e sugado o ar de dentro do tudo, de maneira que a membrana aderisse ao máximo ao corpo de prova.

Em seguida efetuou-se a limpeza total do equipamento, para receber o corpo de prova, posicionou-se a pedra porosa o papel filtro inferior e transferiu o molde para o equipamento e retirou-se o tubo de PVC, então foi instalado na parte superior o papel filtro, a pedra porosa e o cabeçote de topo. Em seguida, os transdutores de deslocamento foram colados na membrana (Figura 3.22a), e ajustados na sua posição final. Ao final desse processo, instalou-se a câmara do equipamento com cuidado para que o pistão da célula de carga ficasse na posição correta. O último passo foi o enchimento da câmara com água filtrada (Figura 3.22b).

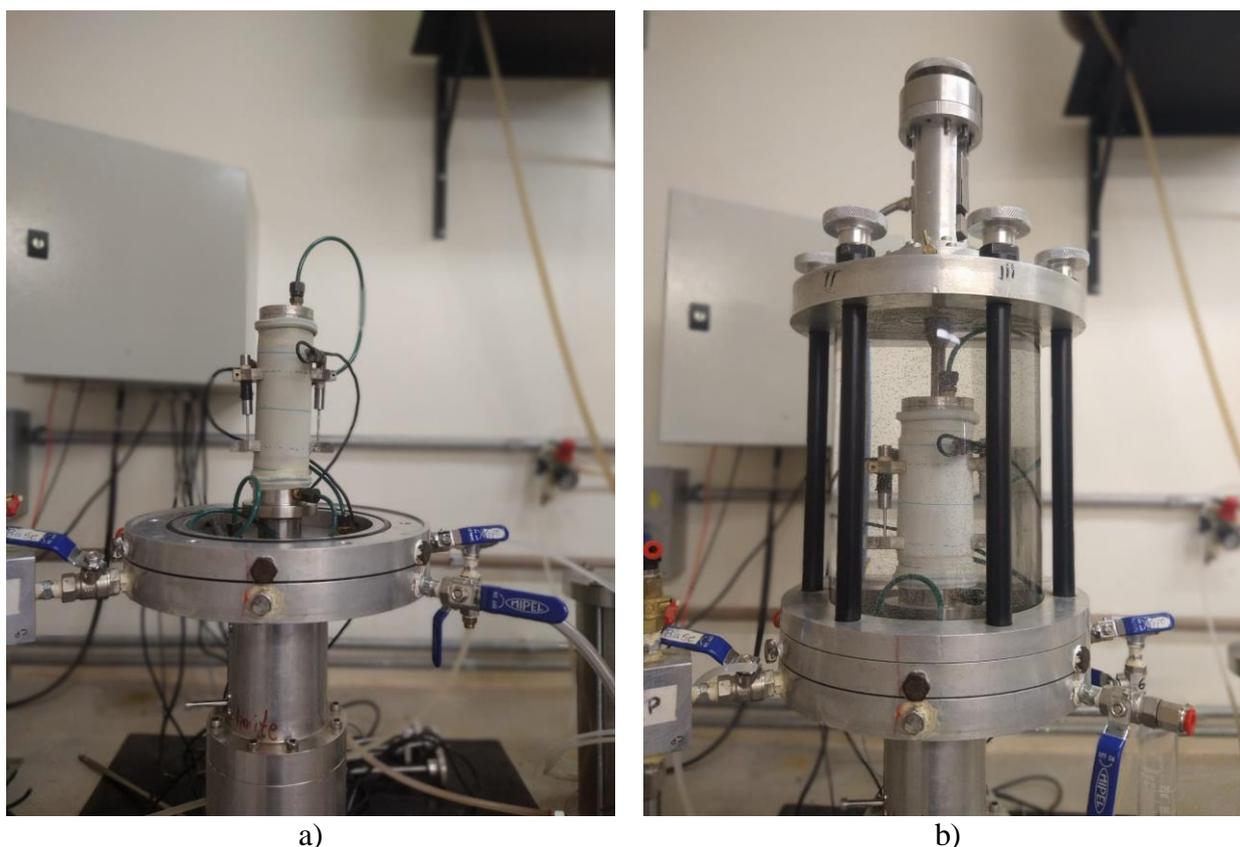


Figura 3.22: Procedimento do ensaio: a) colagem dos transdutores de deslocamento; b) enchimento da câmara.

O segundo procedimento, iniciou-se pela saturação do corpo de prova em duas etapas distintas: percolação com água e saturação através da aplicação de contrapressão. Primeiramente, percolou-se a água no sentido do topo para a base, mantendo uma tensão efetiva de 15 kPa, de modo que não existisse um fluxo preferencial entre o corpo de prova e a membrana. O processo foi interrompido quando o volume percolado foi equivalente a duas vezes o volume de vazios do corpo de prova, sendo este 129 ml. Na segunda etapa de contrapressão, aumentou-se a contrapressão a um nível de pressão alta o suficiente para que a água dissolvesse o ar que se encontrava nos vazios, ao mesmo tempo a pressão confinante foi elevada mantendo sempre uma tensão efetiva constante de 20 kPa, até atingir o grau de saturação desejado, medido através do parâmetro B de Skempton (1954). A saturação por contrapressão foi levada até atingir uma contrapressão de 400 kPa, para o ensaio de 200 kPa de tensão confinante, 500 kPa para o ensaio de $\sigma_3=100\text{kPa}$ e 550 kPa para o ensaio com $\sigma_3=50\text{kPa}$ devido a capacidade da câmara. No estudo consideramos o parâmetro de B de 0,70 tendo em vista a pesquisa de Prietto (1996) que constatou que em solos melhorados, o

parâmetro B varia em função do teor de cimento utilizado. De acordo com o autor, este parâmetro diminuiu linearmente com o aumento da cimentação, chegando a valores de 0,70 e 0,85 na saturação completa de solos com 3 e 5% de cimento, respectivamente. Dado que o teor de cimentante usado para as amostras foi de 5%, concluiu-se que os corpos de prova se encontravam em sua condição saturada, ou quase saturada, onde o efeito da sucção pode ser desconsiderado.

O terceiro procedimento foi a consolidação isotrópica da amostra. Para tanto, incrementou-se a pressão confinante, até que se atingiu a tensão efetiva do ensaio. Durante a fase de consolidação as drenagens da base e do topo do corpo de prova foram permitidas. A consolidação foi finalizada quando não ocorreu mais variação volumétrica no corpo de prova.

O quarto procedimento correspondeu ao cisalhamento da amostra, este foi realizado não drenado e drenado. No primeiro as válvulas foram fechadas, permitindo-se apenas a leitura da poropressão gerada durante carregamento através dos transdutores de pressão. No segundo as válvulas da câmara triaxial permaneceram abertas permitindo a aferição da variação de volume pelo medidor externo. A velocidade de deslocamento adotada durante o cisalhamento foi de 2 mm/h, com deslocamento máximo de 20 mm. A aquisição dos dados era feita a cada 15 segundos.

Finalizado o ensaio foram medidas as dimensões finais do corpo de prova (altura, diâmetro maior e menor) e se analisou a forma de ruptura para aplicar a correção da área.

4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados encontrados através dos ensaios laboratoriais realizados. A metodologia utilizada está apresentada no capítulo 3 deste trabalho e de acordo com ela serão analisados os resultados, bem como as interferências fundamentadas em bibliografias sobre os temas.

4.1 DEFINIÇÃO DA DOSAGEM ÓTIMA

4.1.1 Resistência a compressão simples (q_u)

Os resultados dos tratamentos estatísticos para a resistência à compressão simples do rejeito de minério de ferro álcali ativado, nos diferentes tempos de cura 7, 28 e 60 dias são apresentados na Tabela 4.1 e na Figura 4.1. Esses valores foram obtidos a partir da média simples das amostras executadas em cada tratamento e plotados juntamente com o desvio padrão calculado para os resultados encontrados para cada réplica.

Tabela 4.1: Resistencia a compressão simples para os diferentes tratamentos e dias de cura.

Tratamento	Variáveis				Ponto	q_u (MPa)			Ganho de resistência (MPa)	
	X1	X2	Si/Al	Na/Si		7 dias	28 dias	60 dias	7 a 28 dias	28 a 60 dias
1	0	0	3,5	0,4	Central	0,83	1,60	1,62	0,76	0,03
2	0	-1	3,5	0,3	Estrela	0,73	1,42	1,44	0,69	0,01
3	0	1	3,5	0,5	Estrela	0,87	1,39	1,39	0,52	0,00
4	1	0	4,5	0,4	Estrela	0,78	1,38	1,42	0,60	0,04
5	-1	0	2,5	0,4	Estrela	0,66	0,78	0,80	0,12	0,02
6	1	1	4,5	0,5	Fatorial	0,66	1,05	1,07	0,39	0,02
7	1	-1	4,5	0,3	Fatorial	0,46	1,65	1,74	1,18	0,09
8	-1	1	2,5	0,5	Fatorial	0,78	1,25	1,31	0,46	0,06
9	-1	-1	2,5	0,3	Fatorial	0,43	0,60	0,63	0,17	0,02

A resistência máxima alcançada para 7 dias de cura foi de 0,87 MPa referente as amostras produzidas usando a dosagem do tratamento 3, enquanto aos 28 dias de cura o tratamento 7

foi o responsável pelo valor mais alto de resistência, sendo este 1,65 MPa. Já, aos 60 dias de cura o valor mais alto obtido foi de 1,74 MPa também se refere a dosagem do tratamento 7.

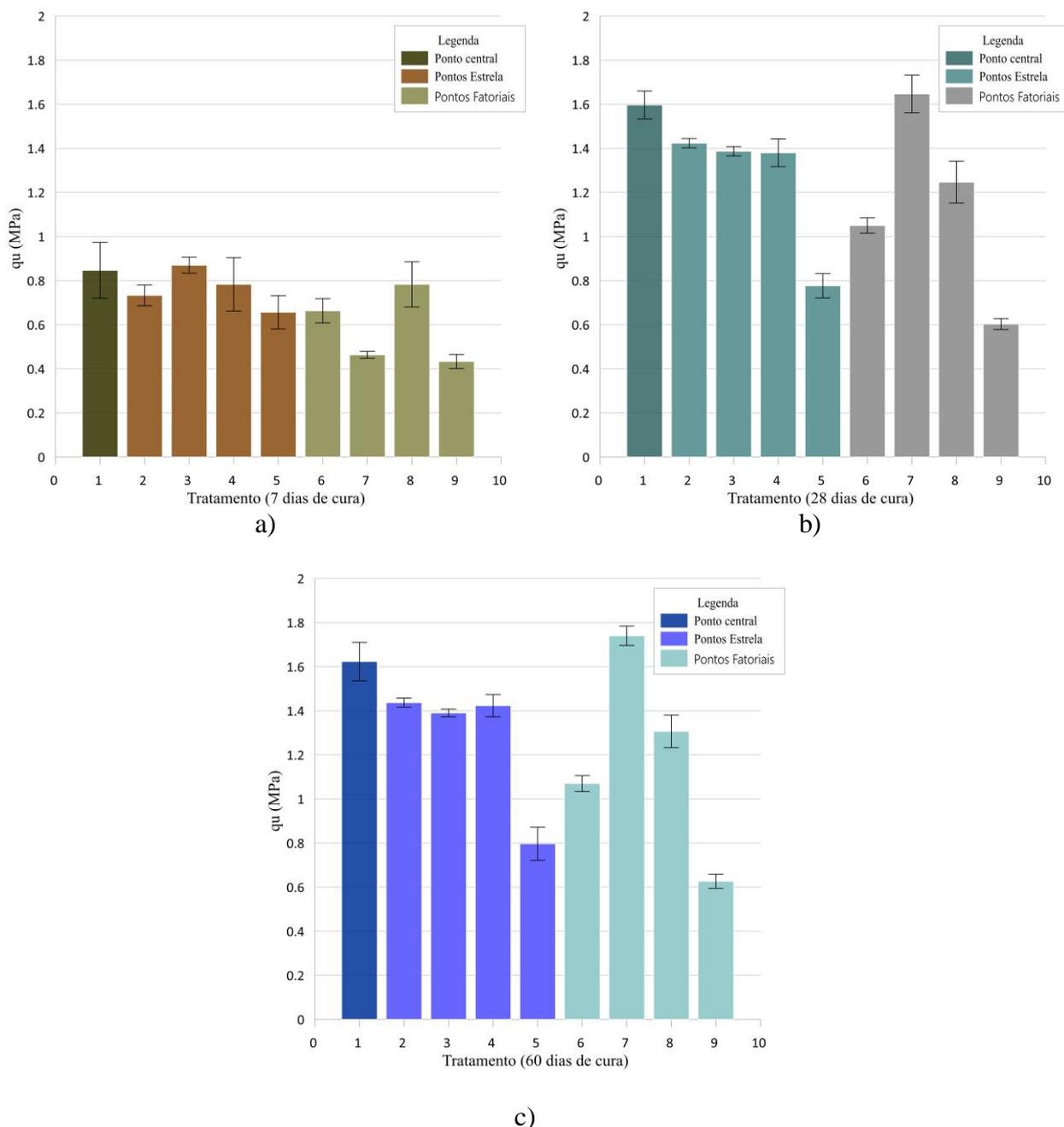


Figura 4.1: Resultados médios de resistência à compressão simples em função dos tratamentos do programa experimental: a) 7 dias de cura; b) 28 dias de cura e c) 60 dias de cura.

Nos resultados da Figura 4.1a, pode-se analisar que a maior quantidade de Na/Si na mistura é responsável pelo ganho de resistência inicial. O incremento do teor de Na₂O no sistema, proporciona um aumento no pH da mistura necessário na etapa de dissolução do precursor. Enquanto, a adição de silicatos solúveis proporciona uma maior velocidade de reação e densificação da matriz devido à facilidade de ligação das moléculas de silício presentes. Entretanto aos 28 e 60 dias de cura percebe-se que a maior resistência a compressão simples encontrada foi do tratamento 7 que possui em sua dosagem maior relação Si/Al (4,5) e menor relação Na/Si (0,3), comparado ao tratamento 3. Para um melhor entendimento unificou-se os três gráficos anteriores na Figura 4.2.

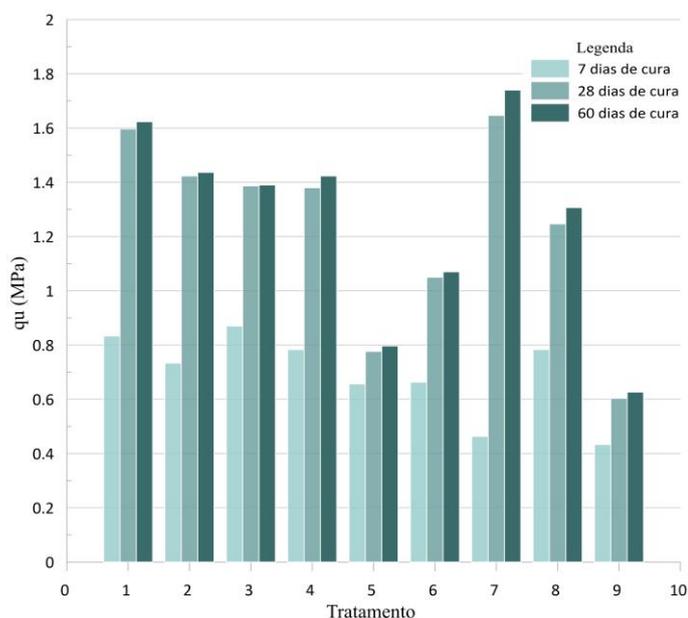


Figura 4.2: Comparação dos valores de q_u encontradas para cada tratamento nos diferentes tempos de cura.

Pode-se observar na presente investigação que o efeito do álcali nas propriedades mecânicas de um geopolímero é pequeno, mas significativo aos 7 dias após a síntese. No entanto, como foi descoberto os materiais geopoliméricos geralmente exibem alguma mudança na resistência à compressão no primeiro mês após a síntese (LEE & VAN DEVENTER, 2004).

Percebe-se que quando o processo de cura dos geopolímeros não é acelerado e ocorre por longos períodos de tempo 28 e 60 dias, existe uma tendência de que os geopolímeros apresentem maiores quantidades de produtos de reação formados durante o processo. Este fator é responsável por originar geopolímeros com maior densidade e conseqüentemente, com

menor permeabilidade, aumento sua durabilidade em ambientes agressivos (ROVNANIK, 2010).

4.1.2 Análise de variância (ANOVA) referente ao PCSO.

Utilizando o software *Minitab*, verificou-se por teste de hipóteses de variância (ANOVA) ao nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$), a significância dos efeitos principais, suas interações e a suposição de linearidade do modelo experimental (significância da curvatura).

A análise de variância (ANOVA) referente ao PCSO (Tabela 4.2), foi realizada abrangendo todos os fatores controláveis adotados nesta pesquisa, suas interações quadráticas bem como, as interações entre fatores. Neste caso, dotou-se uma significância de 5%, ou seja, a chance de se estar cometendo um erro do Tipo 1 é de apenas 5%. Portanto, os valores são considerados significativos quando apresentar um Valor-P inferior a 0,05.

Tabela 4.2: Tabla ANOVA para RCS a 7, 28 e 60 dias de cura (PCSO).

Termo	7 dias de cura					28 dias de cura				60 dias de cura			
	Graus de liberdade	Ajuste SS	Valor-F	Valor-P	Signif.	Ajuste SS	Valor-F	Valor-P	Signif.	Ajuste SC	Valor-F	Valor-P	Signif.
<u>Linear</u>	2	0,24537	20,9	0,000	sim	1,0513	58,71	0,000	sim	1,14068	55,19	0,000	sim
Si/Al	1	0,00101	0,17	0,682	não	1,05125	117,42	0,000	sim	1,13001	110,31	0,000	sim
Na/Si	1	0,24425	41,62	0,000	sim	0,00005	0,01	0,941	não	0,00067	0,07	0,800	não
<u>Quadrático</u>	2	0,34716	41,62	0,000	sim	1,07621	60,1	0,000	sim	0,93688	45,73	0,000	sim
(Si/Al) ²	1	0,23433	39,93	0,000	sim	0,98688	110,23	0,000	sim	0,8575	83,70	0,000	sim
(Na/Si) ²	1	0,05109	8,71	0,008	sim	0,01668	1,86	0,185	não	0,01524	1,49	0,234	não
<u>Interação de 2 fatores</u>	1	0,01688	2,88	0,105	não	1,1532	128,8	0,000	sim	1,36687	133,43	0,000	sim
Si/Al*Na/Si	1	0,01688	2,88	0,105	não	1,1532	128,8	0,000	sim	1,36687	133,43	0,000	sim
<u>Erro</u>	24												
Falta de ajuste	3	0,0215	1,27	0,315	não	0,14314	13,97	0,090	não	0,1782	18,43	0,100	não
Erro puro	21	0,10175	-	-	-	0,07	-	-	-	0,07	-	-	-
SD	-	-	0,07661	-	-	-	0,09462	-	-	-	0,10121	-	-
Valor R ²	-	-	83,70%	-	-	-	93,85%	-	-	-	93,32%	-	-
R ² Adj	-	-	79,82%	-	-	-	92,57%	-	-	-	91,93%	-	-
R ² Pred	-	-	74,50%	-	-	-	90,53%	-	-	-	89,99%	-	-

SD= desvio padrão

Ajuste SS = Soma de quadrados ajustado

R² Aj= ajustado para graus de liberdade

Com base nos resultados da ANOVA do desenho experimental (Tabela 4.2) aos 7 dias de cura o efeito principal linear da variável Si/Al (valor P de 0,682) e especialmente, a interação entre as variáveis Si/Al e Na/Si (P de 0,105), são estatisticamente não significativos, em contrapartida a variável principal Na/Si mostra-se significativa. Fundamentando isso, observa-

se através da Figura 4.3a que as resistências a compressão simples para a variável Si/Al apresentam formato de uma parábola completa, ou seja, é possível encontrar o ponto ótimo desta relação. Em relação ao Na/Si não temos uma parábola completa e no momento que se aumenta a proporção Na/Si, aproxima-se do ponto máximo de q_u .

De acordo com os autores Garcia Lodeiro *et al* (2015) e Longhi, (2015) o conteúdo Na/Si no sistema é de fundamental importância nos primeiros momentos da geopolimerização, comprovando sua significância aos 7 dias de cura. Tal relação é responsável por quebrar as ligações Si-O-Si-O-Al- e Al-O-Al, presentes na fase vítrea do precursor, e com isso formar os grupos Si-OH e Al-OH e condensa-se, dando origem ao gel aluminossilicato. Em outras palavras, o percentual de álcalis na quantidade adequada assegura a melhor dissolução do metacaulim, favorecendo a posterior liberação de espécies ativas de silicato e aluminato. Lembrando sempre, que a formação do geopolímero é basicamente dissolução e hidrólise, seguida de um processo de condensação que ocorre em um sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, as concentrações de Na e Si determinam o tipo de íon hidrolisado e o caminho do processo de condensação e, portanto, a química e as propriedades do geopolímero resultantes (SILVA *et al.*, 2007).

Aos 28 e 60 dias de cura a relação Si/Al passa a ser significativa apresentando valores de $P < 0,05$, corroborando pela Figura 4.3b e Figura 4.3c, onde verifica-se que essa variável se mantém praticamente constante. Em contrapartida o efeito de Na/Si em relação ao tempo não apresenta significância estatística para efeitos lineares.

Ademais esse conteúdo de Na/Si ao longo do tempo, como mostra a Tabela 4.2, para os dias 28 e 60 dias de cura, não tem importância, devido ao rompimento dos enlaces estar concluído. Contudo, posteriormente a relação Si/Al torna-se significativa, pois é essa razão que vai ser responsável pela continuação das reações. Ou seja, posterior a da formação do gel na etapa anterior, dissolução, o número de ligações Si-O-Si aumenta gradualmente em função da incorporação da sílica dissolvida na mistura, formando uma nova estrutura de gel rica em Si (gel 2) (PROVIS, 2014). No decorrer da ativação alcalina, os monômeros de sílica oriundos do silicato são dissociados em solução, o que acelera a gelação e facilita a policondensação e formação da estrutura tridimensional do gel (DUXSON *et al.*, 2005; PENG *et al.*, 2014).

Observa-se também, com a Figura 4.3 que ao passo que a relação Si/Al continua a aumentar, a resistência à compressão simples não aumenta significativamente, mas diminui até certo

ponto, mostrando um declínio acentuado. A razão para isso, pode estar ligada com a dissolução do processo de reação, visto que o mesmo atinge um estado saturado em um determinado ambiente alcalino. Ao mesmo tempo, a alta relação Si/Al inibirá a dissolução e liberação do precursor no meio, o que levará a um grande número de partículas de metacaulim não reagidas em produtos geopoliméricos como comprova estudos de Wang *et al.* (2021).

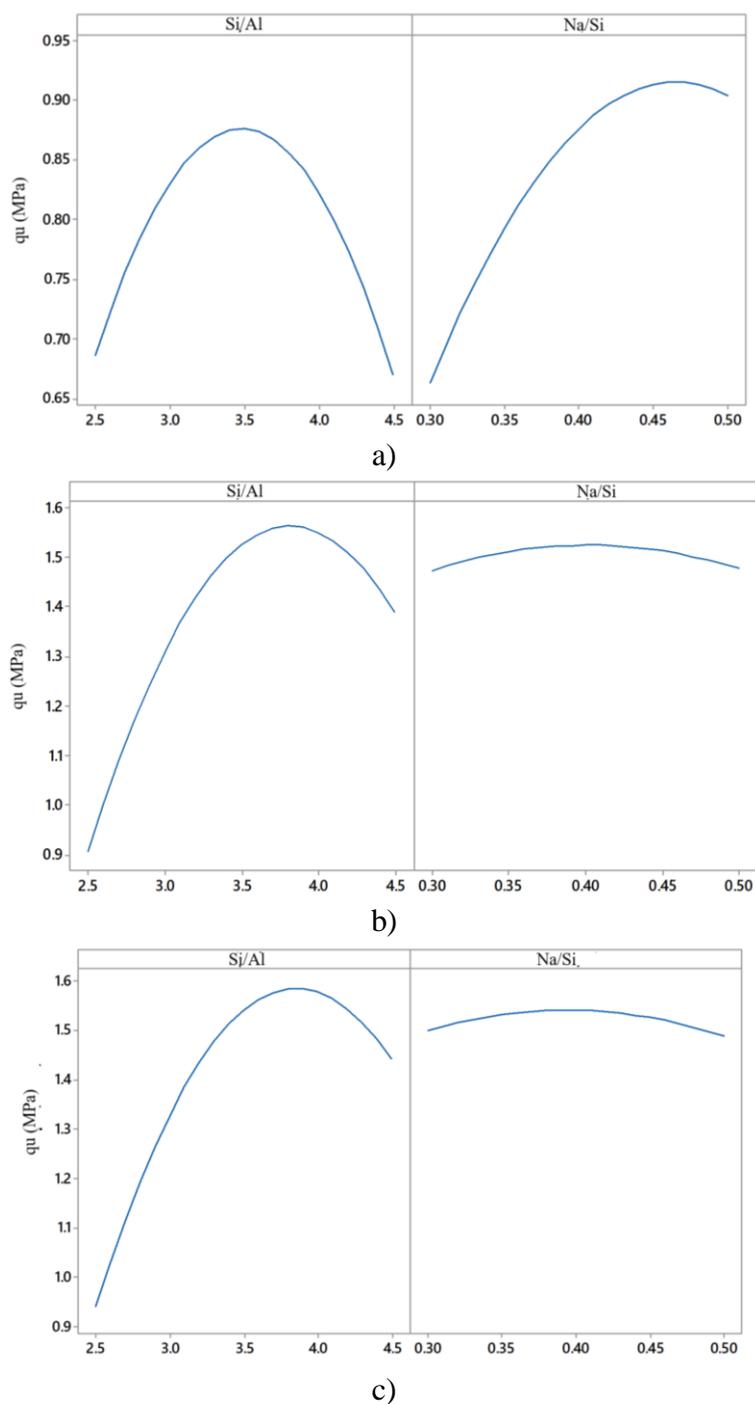


Figura 4.3: Diagrama de efeitos principais de q_u : a) amostras com 7 dias de cura; b) 28 dias de cura; c) 60 dias de cura

O diagrama de efeitos de interação entre as variáveis controláveis para os diferentes dias de cura é demonstrado na Figura 4.4. Constata-se ao analisar aos 7 dias de cura (Figura 4.4a), que a resistência a variável Si/Al apresenta um ponto máximo de 3,5. Ressaltando que nessa idade de cura o conteúdo de Si/Al já alcançou o ótimo, ou seja, a variável Na/Si será responsável pelo ganho resistência à compressão simples, então a interação entre essas variáveis não é significativa nesse período. Quanto aos 28 e 60 dias de cura Figura 4.4b e Figura 4.4c respectivamente, percebe-se interação entre os fatores. Nestes casos a resistência aumenta quando a razão Si/Al aumenta e a razão Na/Si diminui. Kirschener & Harmuth (2004), observaram ao estudar a ativação de metacaulim, com NaOH e silicato de sódio, um aumento na resistência mecânica quando a relação molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ diminui. Isso é explicado, pois em sistema com maior relação Si/Al existe mais sílica solúvel no sistema e menos em estado amorfo, por esse motivo é necessário um menor conteúdo de álcalis (Na/Si). Em contrapartida em um sistema com menor quantidade de Si/Al existem pouca quantidade de sílica em estado solúvel e mais em estado amorfo, precisando maior relação Na/Si para dissolver o sistema.

É evidente, portanto, que existe uma relação ótima de Si /Al que é favorável para a produção de geopolímeros de alta resistência, entretanto juntamente com ela a uma ampliação e movimentação, para a direita, da parábola de resistência a com os diferentes tempos de cura, mostrando que ao aumentar a proporção de Si/Al deve-se diminuir a proporção de Na/Si que já não é mais significativa a esses tempos de cura.

A redução de resistência a compressão simples está associada ao excesso de silicatos no sistema fornecido pelo ativador, pois a extensão de polimerização da sílica é alta e sua velocidade de reação é mais lenta do que o necessário para o desenvolvimento de resistência ideal (DUXON *et al.*, 2005). Entretanto, nas misturas com maiores razões $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, espera-se que o aumento da alcalinidade promova uma maior dissolução dos catalisadores gastos e, portanto, maior disponibilidade de espécies ricas em Al, que são capazes de reagir com as espécies adicionais de silicato que o ativador pode fornecer em maiores relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (TROCHEZ *et al.*, 2015). O que justifica o comportamento das Figura 4.4 b e Figura 4.4c.

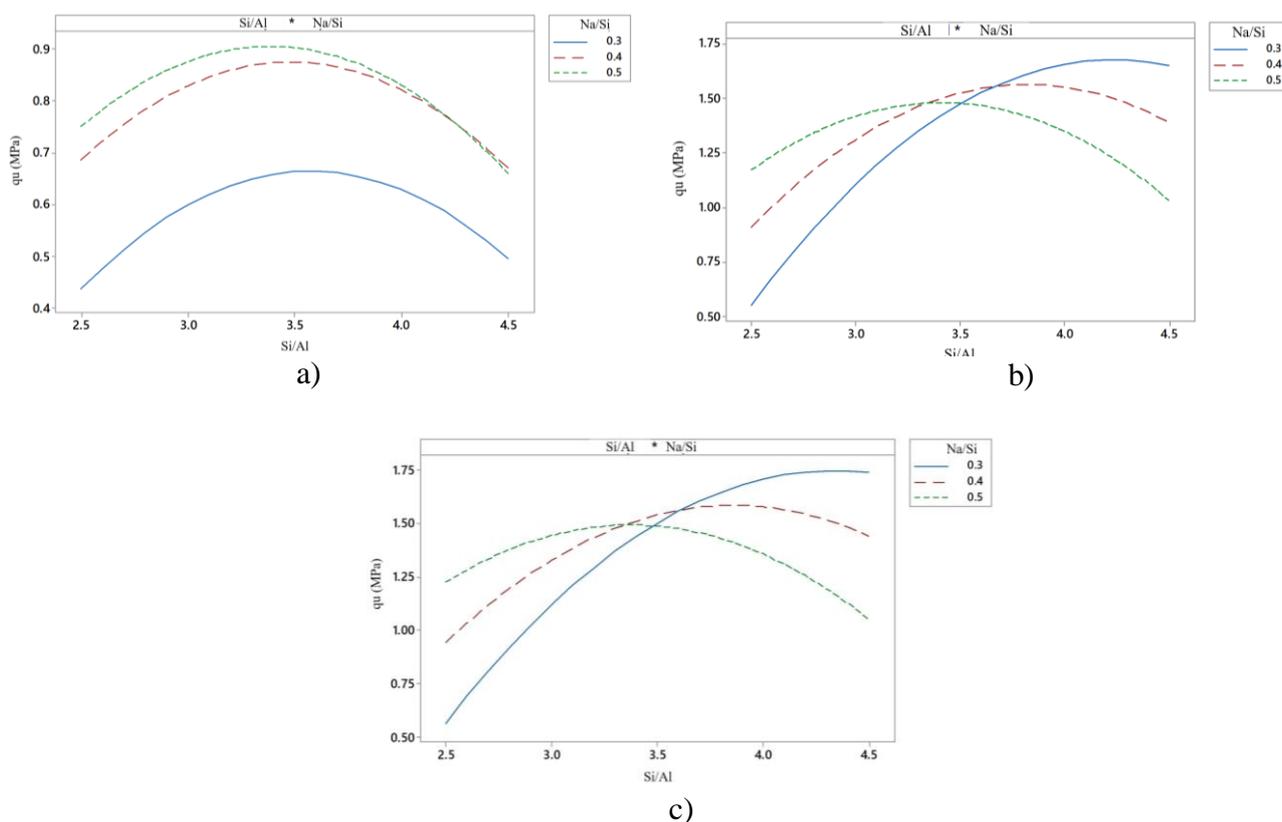


Figura 4.4: Gráfico de efeitos de interação para: a) 7 dias de cura; b) 28 dias de cura e c) 60 dias de cura.

4.1.3 Modelo regressão e superfície resposta

Com auxílio do *software* estatístico *Minitab* foi proposto um modelo de regressão ajustado aos dados experimentais para prever o valor da resistência à compressão simples nos diferentes níveis dos fatores controláveis e para cada tempo de cura. O parâmetro qu , foi correlacionado, a partir de um modelo de quadrático, com as variáveis controláveis do estudo, levando em consideração os efeitos principais e suas interações. A correlação estatística é apresentada nas Equações 4.1, 4.2 e 4.3 para os respectivos tempos de cura: 7, 28 e 60 dias. Vale ressaltar, que por se tratar de um modelo hierárquico, por mais que efeitos principais não venham mostrar significância, estes são ainda mantidos no modelo dado sua hierarquia, por esse motivo na Equação 4.1 manteve-se o efeito da razão Si/Al e nas equações 4.2 e 4.3 manteve-se Na/Si. As interações que não são significativas foram excluídas da equação de regressão.

$$qu_7 \text{ (MPa)} = - 4,005 + 1,527 \text{ Si/Al} + 9,91 \text{ Na/Si} - 0,1979 \text{ Si/Al} * \text{Si/Al} - 9,24 \text{ Na/Si} * \text{Na/Si}$$

(4.1)

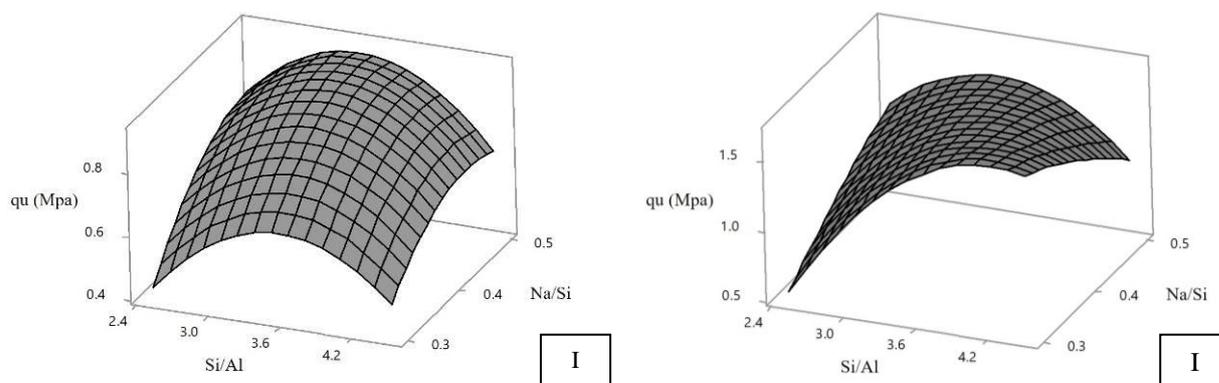
$$qu_{28} \text{ (MPa)} = -9,048 + 4,110 \text{ Si/Al} + 14,77 \text{ Na/Si} - 0,3755 \text{ Si/Al} * \text{ Si/Al} - 3,100 \text{ Si/Al} * \text{ Na/Si}$$

(4.2)

$$qu_{60} \text{ (MPa)} = -9,070 + 4,051 \text{ Si/Al} + 15,48 \text{ Na/Si} - 0,3500 \text{ Si/Al} * \text{ Si/Al} - 4,67 \text{ Na/Si} * \text{ Na/Si} - 3,375 \text{ Si/Al} * \text{ Na/Si}$$

(4.3)

O coeficiente de determinação (R^2) e coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado) do modelo a 7 dias de cura, obtiveram os seguintes valores 83,70 e 79,83% respectivamente, para 28 dias de cura os valores foram de 93,85 e 92,57% e por último 93,32 e 91,93% aos 60 dias de cura. De acordo com Montgomery (2009), um valor de R^2 ajustado superior a 70% é recomendado para fins de prognóstico da variável de resposta em uma análise múltipla, pois ela é ajustada aos graus de liberdade do modelo. Em outras palavras, o primeiro coeficiente é uma medida de quão bem a equação de regressão se ajusta aos dados amostrais, enquanto o segundo avalia se o modelo proposto não possui termos excedentes. Os resultados anteriores, juntamente com a Figura 4.5 que apresentam as superfícies respostas e os gráficos de contorno para as diferentes combinações dos fatores controláveis e suas significativas interações, permitem concluir que os modelos de regressão múltiplas estabelecido para 7, 60 e 28 dias descrevem adequadamente as superfícies quadráticas sugeridas, com isso, verifica-se que o modelo quadrático utilizado está correto, perante a isso pode-se realizar a otimização da resposta.



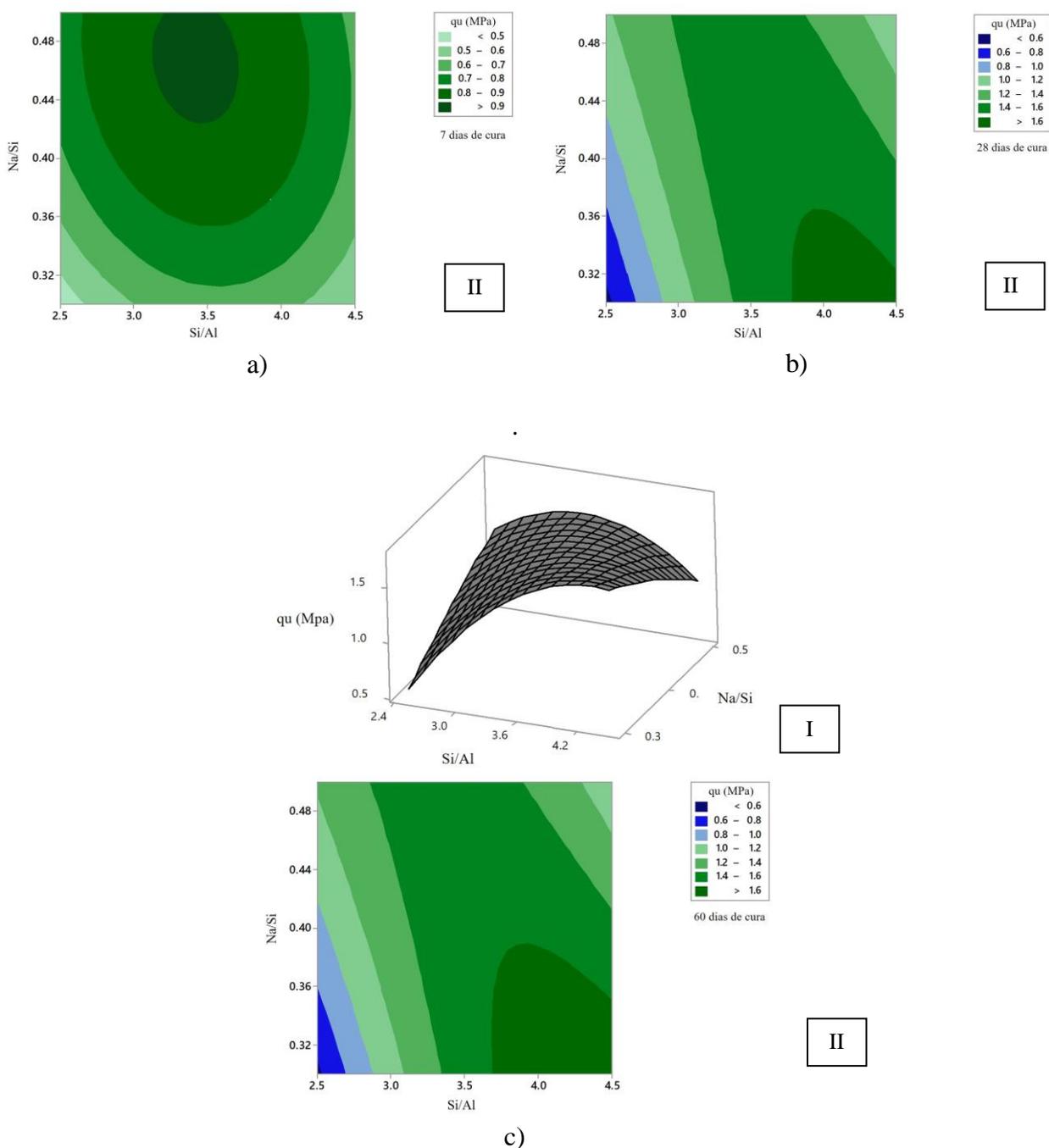


Figura 4.5: Gráfico de superfície resposta e gráfico de contorno para: a) 7 dias de cura b) 28 dias de cura e c) 60 dias de cura.

A Figura 4.5a representam a superfície de resposta (I) e o gráfico de contorno (II), para o tempo de cura de 7 dias, para a resposta (q_u) em função de Na/Si e Si/Al. É relativamente fácil ver por estas Figuras que a resposta é realmente o máximo global. Na Figura 4.5b, referente a 60 dias de cura, através dos gráficos de contornos (I) analisa-se que, tomando um nível baixo de Na/Si e um nível alto de Si/Al, obtém-se resistências (q_u) mais otimizados. Além disso, o ponto ótimo (máximo) está na parte inferior direita, pois nesse caso as superfícies de contorno

e 3D, representam uma superfície de crista em elevação. Ou seja, a, a resposta aumenta, quando a cor fica mais escura. Na Figura 4.5c a 60 dias de cura repete-se o comportamento verificado com 28 dias de cura. Observando a relação entre a forma da superfície e a forma dos contornos. Ambos os gráficos de superfície e de contorno se baseiam em um modelo de regressão.

Para otimizar uma resposta, ou seja, encontrar o melhor conjunto de soluções para as variáveis independentes que gere, em função do modelo matemático adotado no processo, o melhor valor para a variável dependente y , deve ser realizada a comprovação da validade do modelo matemático proposto. Nessa etapa a verificação da suposição de normalidade dos resíduos é essencial para prosseguir nas análises do modelo.

A Figura 4.6a mostra a análise de resíduos gerados para as respostas resistência a compressão simples aos 7 dias de cura. Pode-se notar, para o gráfico de probabilidade normal (I), que os resíduos parecem seguir, em geral, uma linha reta. Para o Histograma percebe-se um bom ajuste. No gráfico de resíduos versus de ajustes (III) nota-se os resíduos dispersos aleatoriamente em torno de zero, indicando comportamento esperado para distribuição dos erros. Quanto ao gráfico (IV), o mesmo mostra que os resíduos são independentes, não apresentam tendências nem padrões quando exibidos em ordem temporal.

A Figura 4.6b apresenta a análise de resíduos gerados para as respostas resistência a compressão simples aos 28 dias de cura nota-se que a normalidade é cumprida de forma satisfatória, pois os pontos se ajustam à linha de normalidade. O que pode ser confirmado por o histograma de frequência dos resíduos (II). A análise gráfica permite visualizar a aderência e pertinência do modelo. Os resíduos padrão apresentaram distribuição no intervalo de 0,2 e -0,2, demonstrando que não há presença de outlier. Na Figura 4.6c, 60 dias de cura, nesse caso a barras isoladas nas extremidades do gráfico II pode identificar um possível outliers, entretanto o dado foi mantido pois representa o resultado de resistência a compressão simples de apenas uma das triplicadas das dosagens.

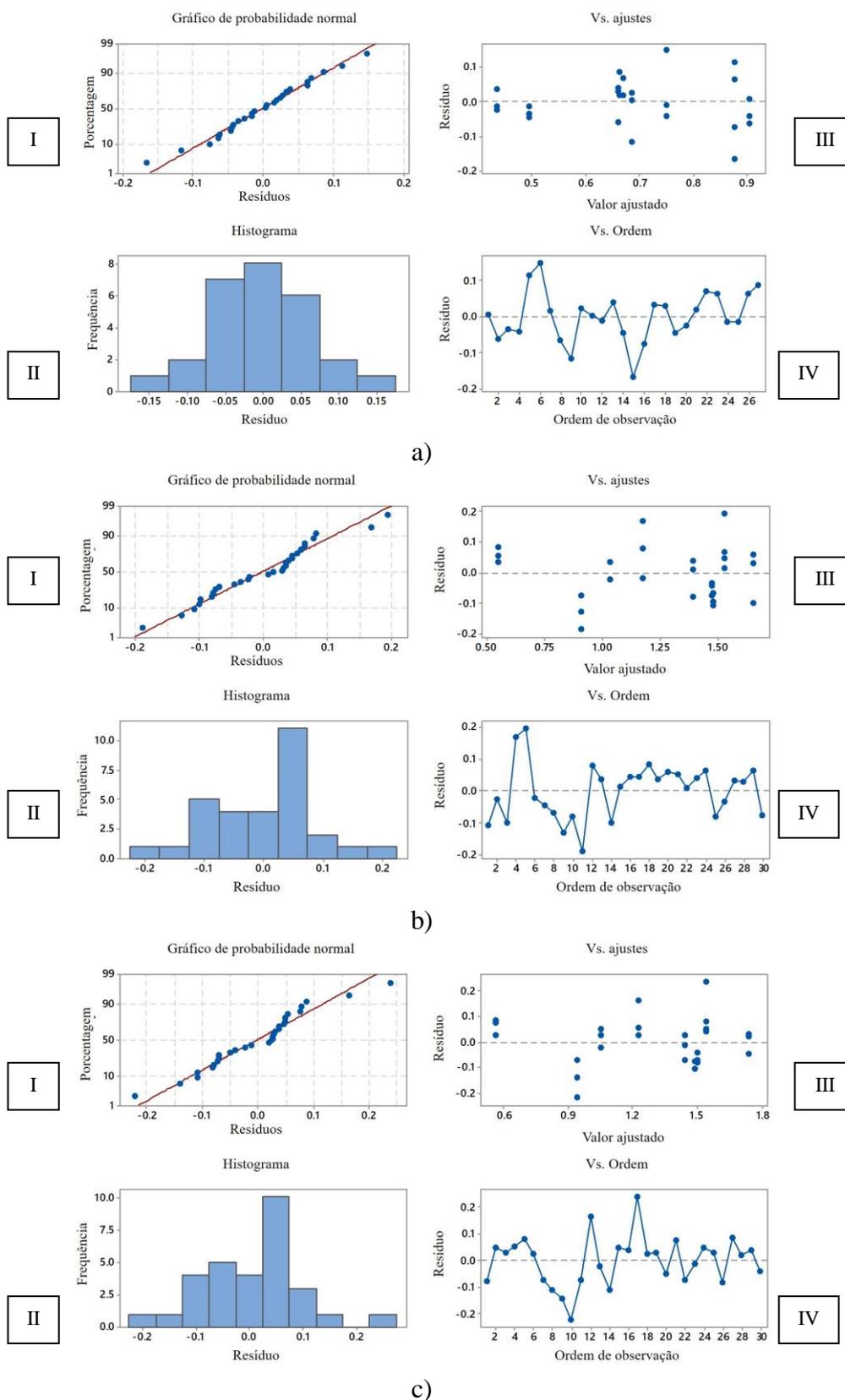


Figura 4.6: Diagrama de resíduos para q_u (MPa) para: a) 7 dias de cura; b) 28 dias de cura e c) 60 dias de cura.

4.1.4 Otimização da resposta

Visto que ocorreu a verificação e aprovação do modelo estatístico, torna-se possível encontrar a combinação dos níveis de fatores controláveis que maximizam a resistência à compressão simples do rejeito de minério de ferro álcali ativado. Utilizou-se o *software* de estatísticas *Minitab* para interpretar os dados experimentais e definir as proporções ideais das variáveis independente (Na/Si e Si/Al) que otimizam a variável de resposta dependente (qu). Essa otimização foi baseada em uma função de desejabilidade (d) segundo Calado & Montgomery (2003), a aplicação dessa função na otimização de métodos analíticos apresenta inúmeras vantagens como eficiência, economia e objetividade na otimização de procedimentos com múltiplas respostas. Essa técnica de otimização simultânea baseia-se na transformação de uma função desejabilidade para cada variável de resposta, com valores expressos num intervalo [0, 1], no qual 1 representa o valor ótimo alcançável e 0 representa um valor completamente indesejado. Posto isso, os valores das variáveis independentes se escolheram a partir do valor mais alto de d .

A Figura 4.7 mostra o gráfico de otimização com os valores dos fatores controláveis que maximizam a resistência à compressão do rejeito de minério de ferro álcali ativado aos 7 dias de cura. Nesse caso o valor de d corresponde a 0,873558, as variáveis Si/Al = 3,409 e Na/Si = 0,4677 e o valor máximo de resistência a compressão esperado é de 0,9167 MPa.

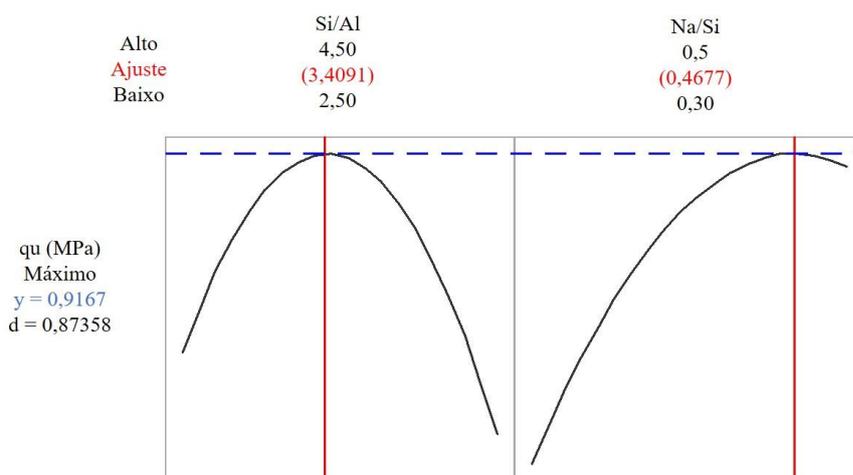


Figura 4.7: Diagrama de otimização de qu a 7 dias de cura.

Para o estudo em questão, optou-se por escolher o resultado da otimização a 7 dias de cura para trabalhar no restante da pesquisa. Visto que, o objetivo é otimizar a variável resposta a

curto prazo, pois faz-se importante a resistência nesse período, ou seja, em um curto período de tempo. Sendo assim, a mistura ideal de rejeito de minério de ferro mais geopolímero apresenta as proporções Si/Al de 3,4091 e Na/Si de 0,4677 em sua dosagem. Essa proporção refere a todo conteúdo do sistema.

4.1.5 Resultados de compressão simples (q_u) para dosagem ótima.

Os resultados teóricos otimizados e os resultados experimentais, em relação à variável de resposta, são comparados na Figura 4.8. Para isso, foram realizadas cinco triplicatas da dosagem ótima definida no item anterior e a média aritmética desses resultados foi utilizada no gráfico.

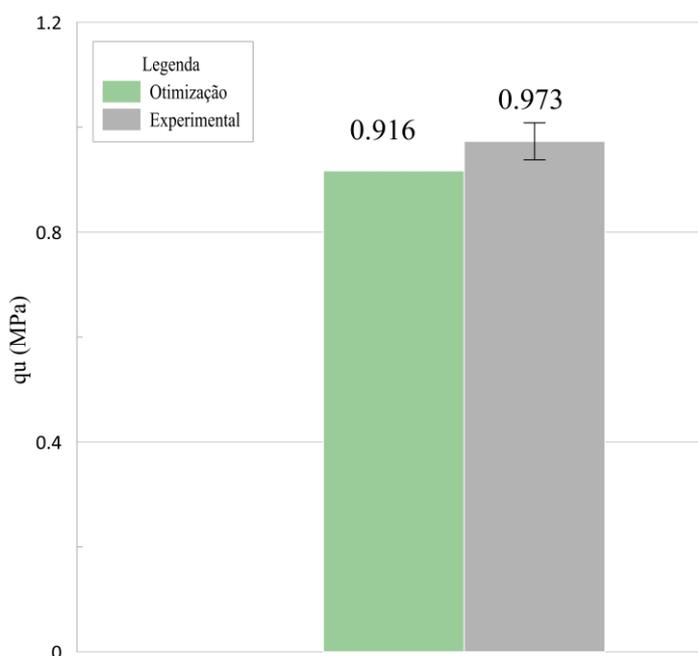


Figura 4.8: Resistência a compressão otimizada e experimental

Os valores experimentais de $q_u = 0,97$ MPa ficaram acima do previsto pelo modelo numérico que corresponde a $q_u = 0,92$ MPa. A partir do coeficiente de determinação R^2 ajustado apresentado na Tabela 4.2 seu valor encontrado aos 7 dias de cura foi de 79,8%, e de acordo com Montgomery & Runger (2014), esse valor define a significância estatística do modelo utilizado para esse experimento. Por outro lado, o R^2 predito é também uma medida da capacidade preditiva dos modelos de regressão e nesse caso o valor encontrado foi de 74,5%.

A relação entre os valores de R^2 Ajustado e R^2 predito pode dar uma ideia aproximada de quão preciso foi o modelo na representação do experimento. De acordo com Montgomery (2004), a diferença entre esses dois fatores não pode ser superior a 20% para que o RSM desenvolvido seja considerado eficaz. Sendo assim pode-se supor que o modelo é realmente eficaz, pois a diferença entre R^2 Ajustado e R^2 Previsto foi de 5,32%.

4.2 ENSAIOS TRIAXIAIS

4.2.1 Definições

Para os ensaios triaxiais, os invariantes de tensão q (tensão desvio) e p' (tensão efetiva média normal) foram calculados com as formulações de Cambridge, quanto aos parâmetros de resistência do solo utilizou-se a formulação da inclinação da envoltória de resistência (M) obtida no espaço p' versus q e os parâmetros de deformabilidade utilizados na apresentação gráfica dos resultados, são definidos como:

$$q = (\sigma'_1 - \sigma'_3) \quad 4.4$$

$$p' = \frac{1}{3} (\sigma'_1 + 2\sigma'_3) \quad 4.5$$

$$M = \frac{6 \text{sen} \theta'}{3 - \text{sen} \theta'} \quad 4.6$$

Onde:

σ'_1 e σ'_3 são as tensões efetivas principais maior e menor respectivamente;

p' é a tensão efetiva média normal;

q é a tensão de desvio;

M é a inclinação da envoltória de resistência no espaço p' vs q .

Os parâmetros de resistência ao cisalhamento c' e ϕ' foram calculados a partir das envoltórias de resistência ao cisalhamento traçadas no plano $t \times s'$, onde são plotadas as trajetórias de tensões efetivas (TTE). As equações utilizadas foram as seguintes:

$$t = (\sigma'_1 - \sigma'_2) / 2 \quad 4.7$$

$$S' = (\sigma'_1 + \sigma'_3) / 2 \quad 4.8$$

Os resultados dos ensaios triaxiais não drenados serão apresentados em gráficos deformação axial (ϵ_a) versus tensão desviadora (q) e deformação axial (ϵ_a) versus excesso de poropressões (Δu). Enquanto os resultados dos ensaios drenados serão representados por gráficos tensão desviadora (q) versus deformação axial (ϵ_a) e deformação axial (ϵ_a) versus deformação volumétrica (ϵ_v).

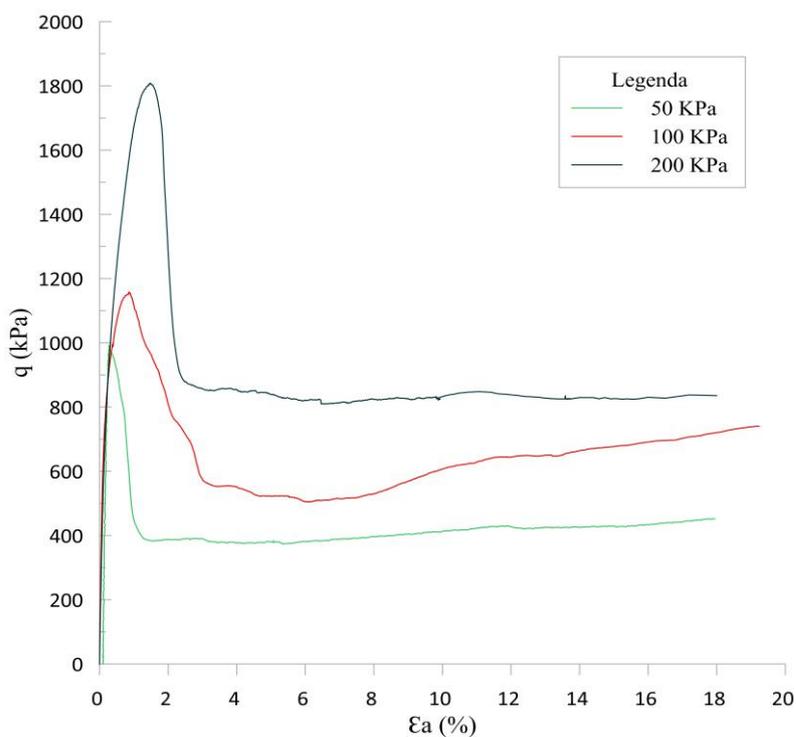
4.2.2 Ensaios triaxiais drenados e não drenados

Como um dos principais objetivos desse trabalho é a análise das propriedades mecânicas (resistência ao cisalhamento e comportamento tensões-deformações), do rejeito minério de ferro submetido a ativação alcalina, foram realizados ensaios triaxiais drenados com corpos de prova moldados a partir da dosagem ótima definida anteriormente e submetido a tensões confinantes efetivas (σ'_3) de 50, 100 e 200 kPa. Também foi realizado um ensaio CIU, para as mesmas condições com tensão efetiva de 50 KPa, visto que não foi possível aplicar tensões mais altas, devido a capacidade da célula carga do equipamento utilizado nesta pesquisa. E por último realizou-se ensaios CID para o rejeito de minério de ferro filtrado não cimentado, a fim de apresentar seu comportamento sem cimentação. Na Tabela 4.3 encontra-se os dados dos ensaios realizados

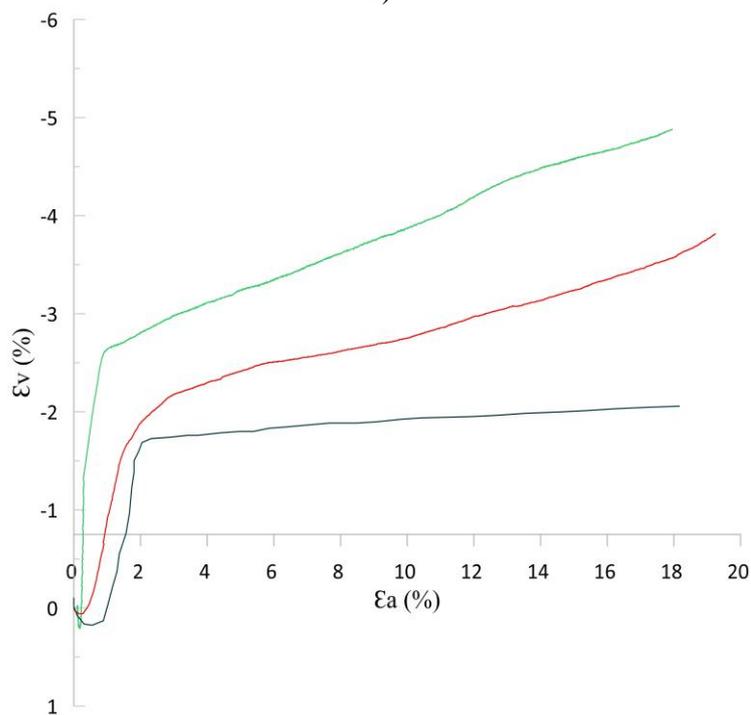
Tabela 4.3: Dados dos ensaios triaxiais

Amostra	Ensaio	σ'_3 (kPa)
Rejeito álcali ativado	CID	50, 100 e 200
Rejeito álcali ativado	CIU	50
Rejeito de minério de ferro	CID	50
Rejeito de minério de ferro	CIU	50

Na Figura 4.9, pode-se visualizar os comportamentos de tensão desvio (q) versus deformação axial (ε_a) e deformação volumétrica (ε_v) versus deformação axial das amostras para os ensaios triaxiais drenados da mistura ótima.



a)



b)

Figura 4.9: Ensaios triaxiais CID $\sigma'_3 = 50, 100$ e 200 kPa: a) Comportamento tensão versus deformação e b) deformação volumétrica versus deformação axial.

Observa-se através do comportamento tensão versus deformação (Figura 4.9a) que para todas as curvas o comportamento do solo se assemelha ao elástico até um pico bem definido (associado à quebra da cimentação), seguido de uma queda abrupta de resistência. O material apresenta um comportamento inicialmente compressível seguido de expansão conforme apresentado na Figura 4.9b. Esse comportamento compressivo do material no início do ensaio é menor quando menor a tensão efetiva e segue a tendência de que quanto menor a tensão efetiva maior é a expansão encontrada. Também se nota que o aumento da tensão de confinamento levou à redução rigidez no pico de resistência.

De acordo com Pinto (2006), pode ocorrer quebra de cimentação dos corpos de prova durante a fase de consolidação, dependendo da tensão confinante efetiva aplicada. Quando a tensão de cisalhamento é muito menor que a tensão necessária para a quebra da cimentação, ocorre a presença de pico de tensão até a total quebra de cimentação e posteriormente estabiliza-se na resistência última, onde a resistência é atribuída ao contato entre os grãos, como ocorrido nos ensaios apresentados. Prietto (2004) descreve que em solos cimentados, a coesão é predominante em baixos níveis de deformação, depois disso há um gradual quebra das cimentações e a resistência que começa a dominar é a friccional e depois de grandes deformações, com a quebra total da cimentação a resistência ao cisalhamento é inteiramente friccional. Fatos este constatado nos resultados supracitados.

As imagens representativas do modo de ruptura nos ensaios triaxiais realizados nas diferentes tensões confinantes então apresentadas na Figura 4.10.

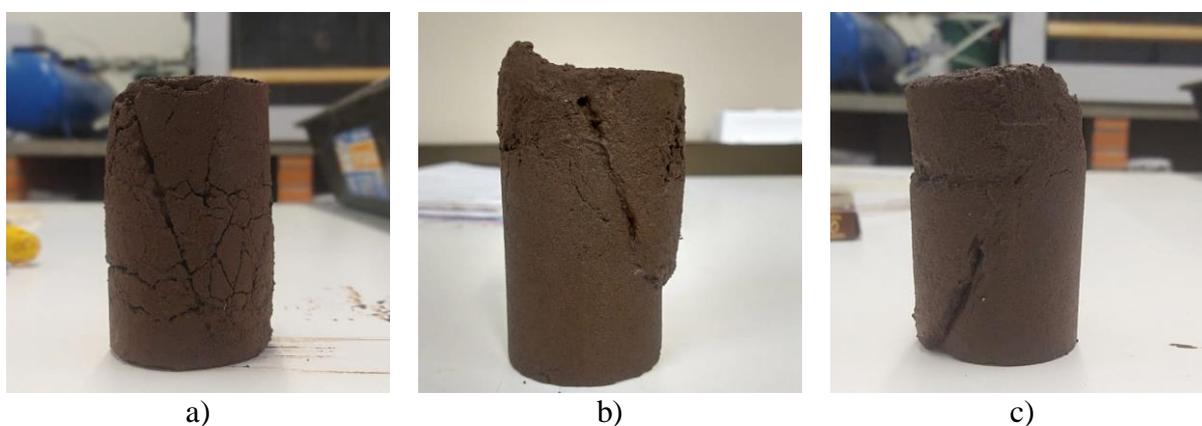
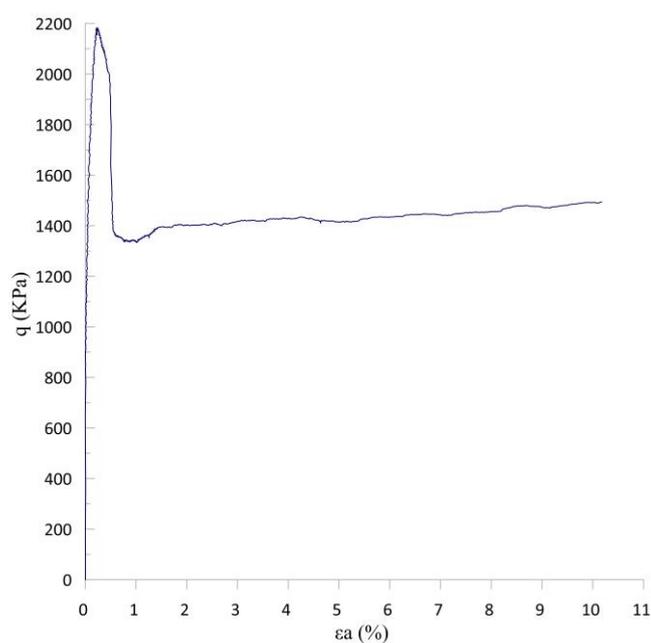


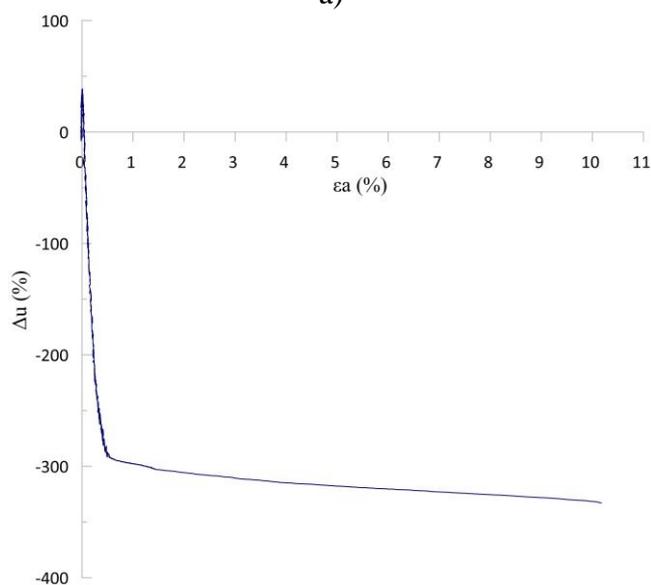
Figura 4.10: Corpos de prova cisalhados: a) 50 kPa b) 100 kPa e c) 200 kPa.

Nas imagens acima pode-se observar que os ensaios formaram plano de cisalhamento para todas as tensões efetivas corroborando com o comportamento característico de materiais cimentados.

Na Figura 4.11, pode-se visualizar os comportamentos de $q \times \mathcal{E}_a$ e $\Delta u \times \mathcal{E}_a$ do rejeito de minério de ferro álcali ativado, obtidos através de ensaio triaxial não drenado.



a)



b)

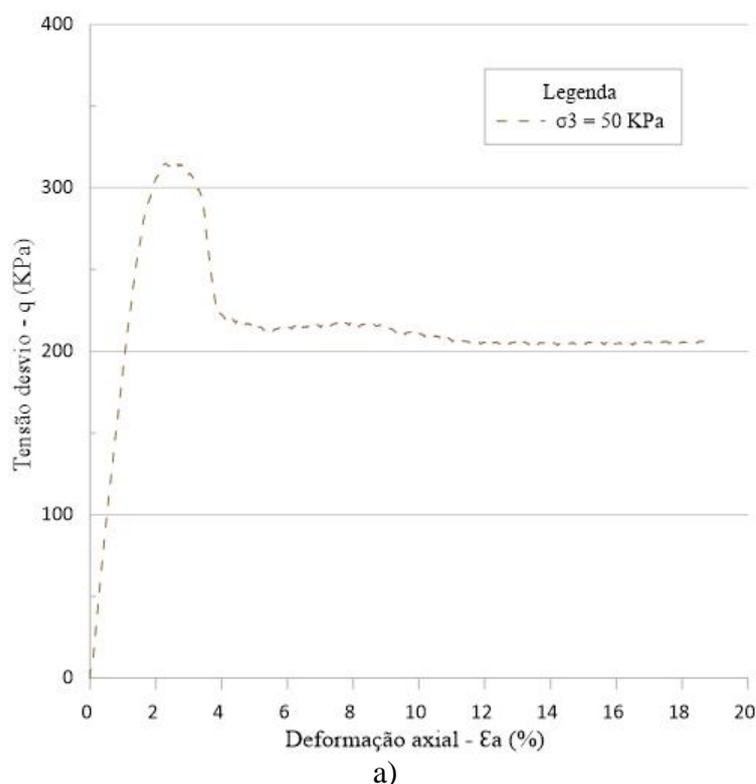
Figura 4.11: Ensaio CIU $\sigma'_3 = 50$ kPa: a) Comportamento tensão versus deformação e b) excesso de poropressão versus deformação axial

Pode-se observar pela Figura 4.11a o comportamento típico de amostras cimentadas, já observado no ensaio drenado, com apresentação de pico pronunciado, seguido de queda brusca de resistência. Esse comportamento tensão versus deformação condiz com o relatado por Prietto (2004), que descreve um comportamento inicial rígido, aparentemente linear, até um ponto de plastificação bem definido, além do qual ocorre a ruptura frágil do material.

Ademais, o comportamento tensão e deformação exibido caracteriza materiais que tendem a exibir efeitos de dilatância durante cisalhamento, atingindo elevados valores de resistência devido às reduções das poropressões e, portanto, não susceptíveis à liquefação.

Ao analisar a Figura 4.11b, observa-se que o corpo de prova cimentado apresentou comportamento inicial compressivo, indicado pela geração de poropressões positivas, seguido de um demonstrativo de dilatação, indicada pela geração de poropressão negativa. Esse comportamento é típico de materiais compactos, coerentemente ao $\gamma_d = 19,2 \text{ kN/m}^3$ de moldagem.

A Figura 4.12 mostra as curvas $q \times \epsilon_a$ e $\epsilon_v \times \epsilon_a$ para ensaio triaxial drenado do rejeito de minério de ferro filtrado não cimentado.



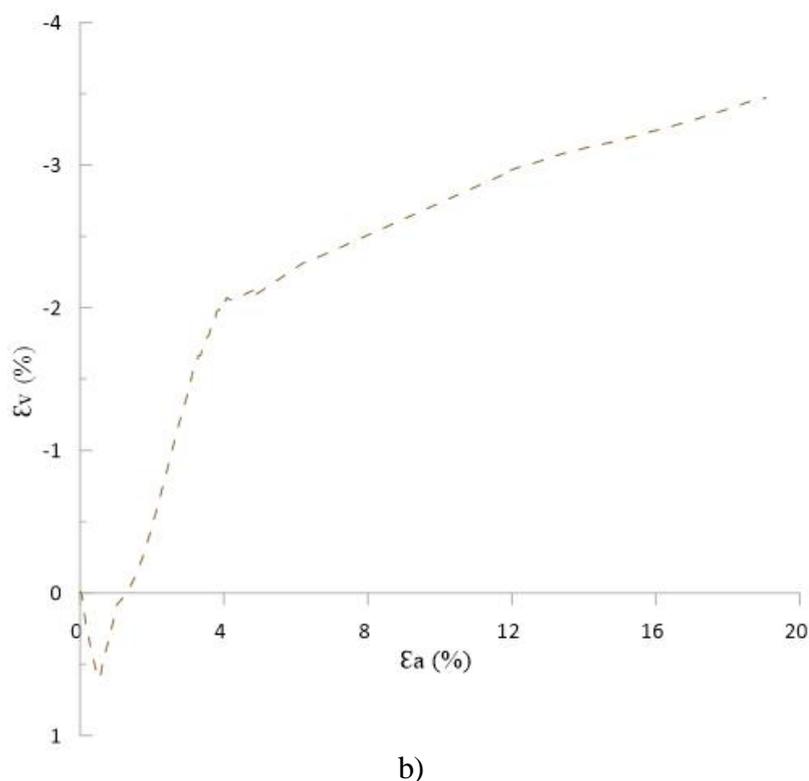
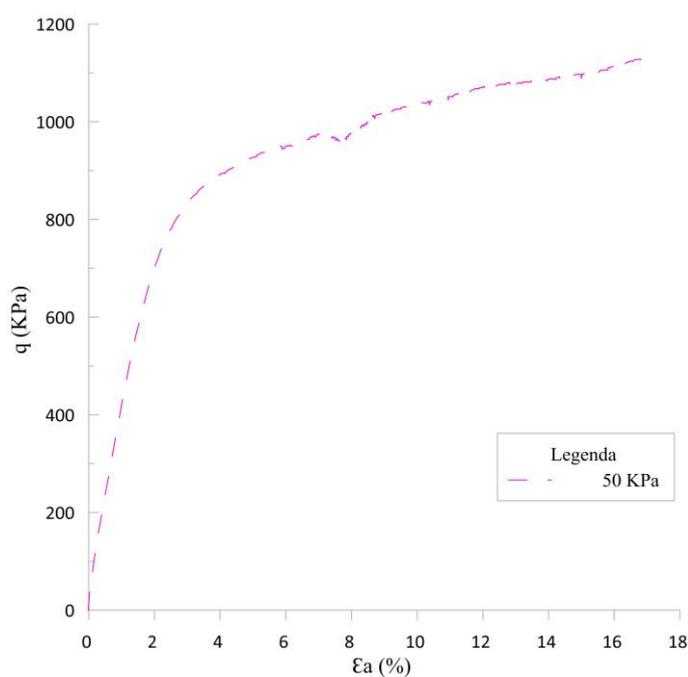


Figura 4.12: Ensaio CID do rejeito de minério de ferro a) Comportamento tensão versus deformação e b) deformação volumétrica versus deformação axial.

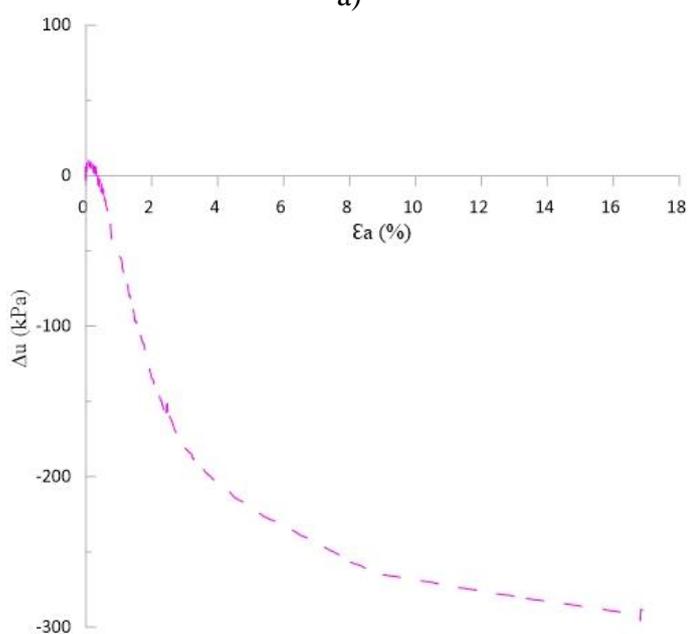
O rejeito de minério de ferro filtrado não cimentado apresenta pico de resistência conforme a Figura 4.12a. Também foi observado comportamento inicial compressivo seguido de expansão.

Quando comparado o ensaio drenado do rejeito de minério de ferro álcali ativado com valor de $q = 992$ kPa (Figura 4.9a) e o ensaio drenado do rejeito de minério de ferro com valor de $q = 313,3$ kPa visualiza-se o ganho significativo de resistência gerada pela cimentação.

A Figura 4.13 mostra as curvas $q \times \epsilon_a$ e $\Delta u \times \epsilon_a$ para ensaio triaxial não drenado do rejeito de minério de ferro filtrado não cimentado.



a)



b)

Figura 4.13: Ensaio CIU rejeito de minério de ferro a) curva tensão desvio versus deformação axial b) curva deformação axial versus excesso de poropressão.

Observa-se a partir da Figura 4.13b a ocorrência geração de poropressões positivas inicialmente em condições de cisalhamento não drenadas e posterior geração de poropressões negativas. Quando comparado ao ensaio da Figura 4.11, identifica-se cimentação é responsável por um acréscimo de resistência de 995,8 kPa.

Findados os ensaios supracitados, observou-se que os corpos de provas ensaiados não apresentaram uma superfície de cisalhamento definida, como pode ser observado na Figura 4.14a e Figura 4.14b, as amostras apresentam embarrigamento. Sendo assim, foram utilizadas correções de área por embarrigamento, de acordo com as recomendações de La Rochelle et al. (1988).

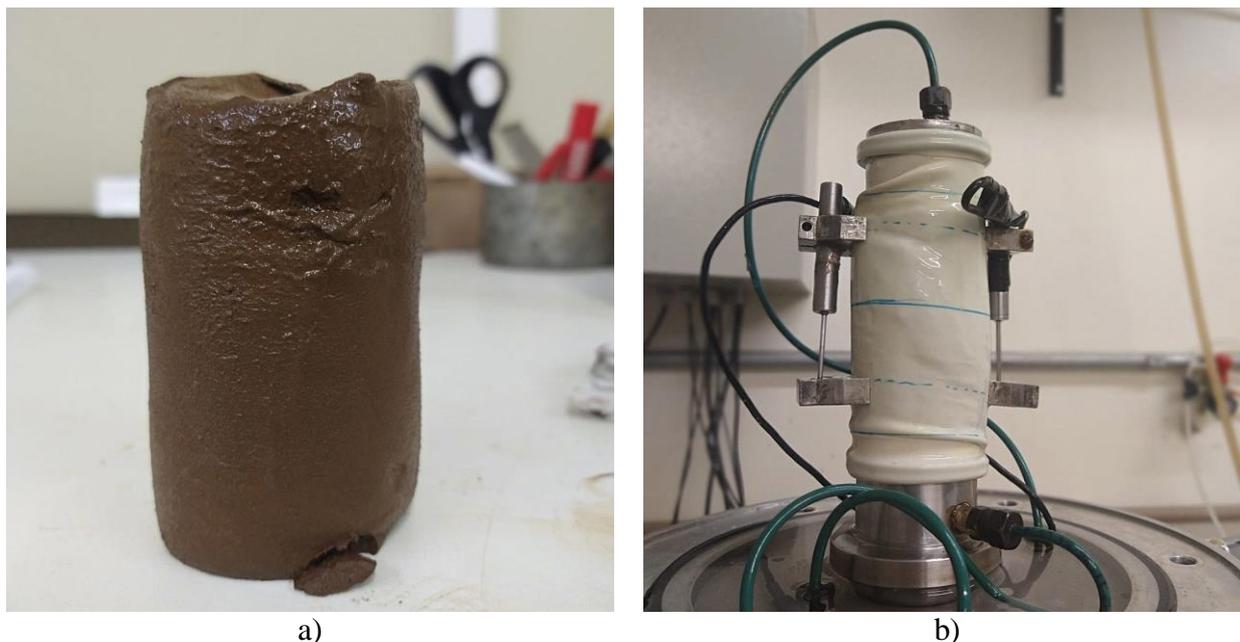


Figura 4.14: Corpos de provas de rejeito de minério de ferro ensaiados a) CID e b) CIU.

Ao analisar a curva tensão-deformação para os ensaios CID do RMF álcali ativado (Figura 4.15), nota-se que menores tensões confinantes resultam em maiores valores normalizados de resistências. Esse comportamento está de acordo com o idealizado por Cuccovillo & Coop (1999), para materiais com predominância de componente friccional, que é o caso em questão devido ao seu comportamento é dilatante. Para o autor, nesse caso o pico de resistência e comportamento tensão deformação linear ocorrem apenas em baixas tensões confinantes, que é o caso do estudo em questão. Ademais observa-se a diminuição do pico com o aumento da tensão confinante. Isso se deve pela quebra da cimentação devido ao aumento da tensão confinante.

Também é importante frisar a diferença de comportamento os ensaios CID com 50kPa de tensão efetiva, para o RMF e para o RMF álcali ativado, mostrando a influência da cimentação, pois quanto maior a tensão confinante maior quebra da cimentação e faz com que seu comportamento seja mais próximo ao do material não cimentado. Mas não similar, visto

que as propriedades de rigidez inicial e maior resistência obtidas através da cimentação continuam visíveis.

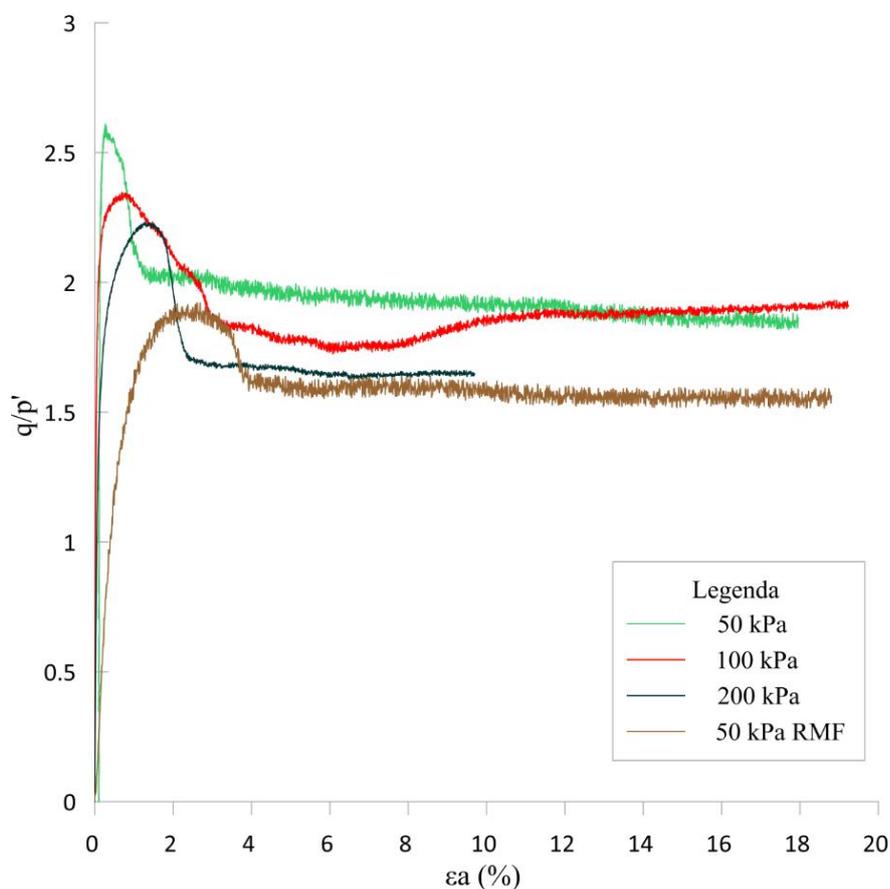


Figura 4.15: Comportamento tensão deformação normalizado.

Fazendo uma análise geral a partir de todos os ensaios comparando o comportamento do material cimentado com o material no estado desestruturado faz-se importante ressaltar que a cimentação atribuiu resistência e rigidez notavelmente superiores, bem como a amostra que contém geopolímero resultou em valores altos de tensões de pico e mudança do estado contrativo para ao dilatante em baixíssimas deformações e isso se comprova para todos os ensaios. Por exemplo, no ensaio não drenado da Figura 4.11b observado pelo excesso de poropressão gerado de -300 kPa corresponde a deformações quase nulas.

4.2.3 Envoltórias de resistência

As trajetórias de tensões no espaço s' versus t então apresentadas na Figura 4.16, onde indicam o carregamento axial ao quais as amostras foram submetidas. Através deste plano de

tensões foi possível determinar os parâmetros de resistência, ou seja, coesão (c') e ângulo de atrito de pico (ϕ'), pelo ajuste de envoltórias de ruptura.

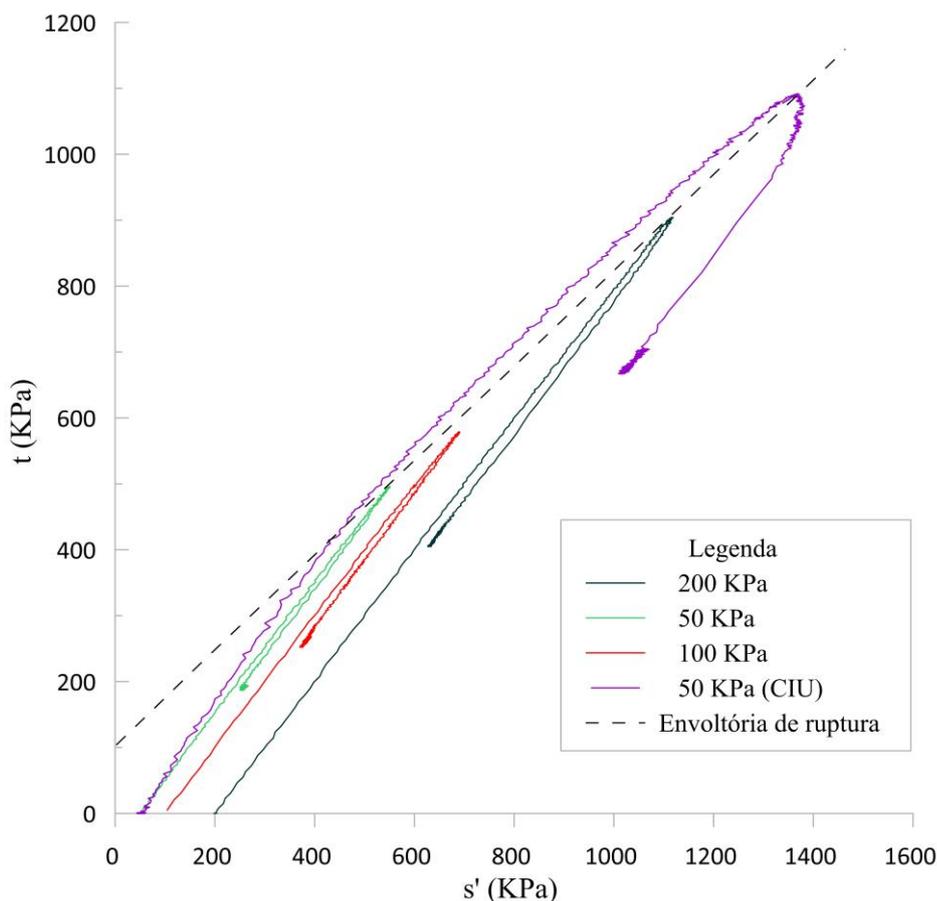


Figura 4.16: Trajetórias de tensões e envoltória de resistência do rejeito álcali ativado.

As equações das retas de envoltória de resistência, indicam o valor de a' (intersecção da reta com o eixo vertical) e α (inclinação da reta), a partir disso determinou-se coesão (c') e ângulo de atrito (ϕ') no pico, ou seja, os valores máximos de resistência. O ϕ' encontrado foi de $46,8^\circ$ e $c' = 140,6$ kPa.

Consoli *et al.* (2022) estudaram o mesmo rejeito de minério de ferro desta pesquisa, entretanto cimentado com 3% de CP-V e moldado com peso unitário seco de 19 kN/m^3 , os autores encontraram o valor de coesão de $157,2 \text{ kPa}$ e ϕ' de pico de $34,1^\circ$ e ϕ' de estado crítico de $36,3^\circ$. Telles (2017), ao executar ensaios triaxiais CIU e CID nos rejeitos de minério de ferro da Barragem de Fundão, obteve ângulos de atrito efetivos de pico entre 32° e 36° .

As trajetórias de tensões no espaço p' versus q estão apresentadas na Figura 4.17. Nela foram plotados todos os ensaios realizados na pesquisa, sendo eles: CID e CIU do rejeito álcali cimentado e CID e CIU do rejeito apenas (Rej.), de maneira a facilitar a compreensão. Através deste plano de tensões foi possível traçar uma envoltória de resistência para a condição pós-pico, que se entende estar próxima da envoltória no estado crítico. A envoltória de resistência pós pico foi chamada de linha do estado crítico (LEC), e através dela determinou-se o ângulo de atrito pós pico (ϕ'_{pp}). Para Prietto (2004), o comportamento pós pico sugere a existência de um estado último, onde a tensão desvio e a deformação volumétrica tendem a valores estáveis com a deformação axial.

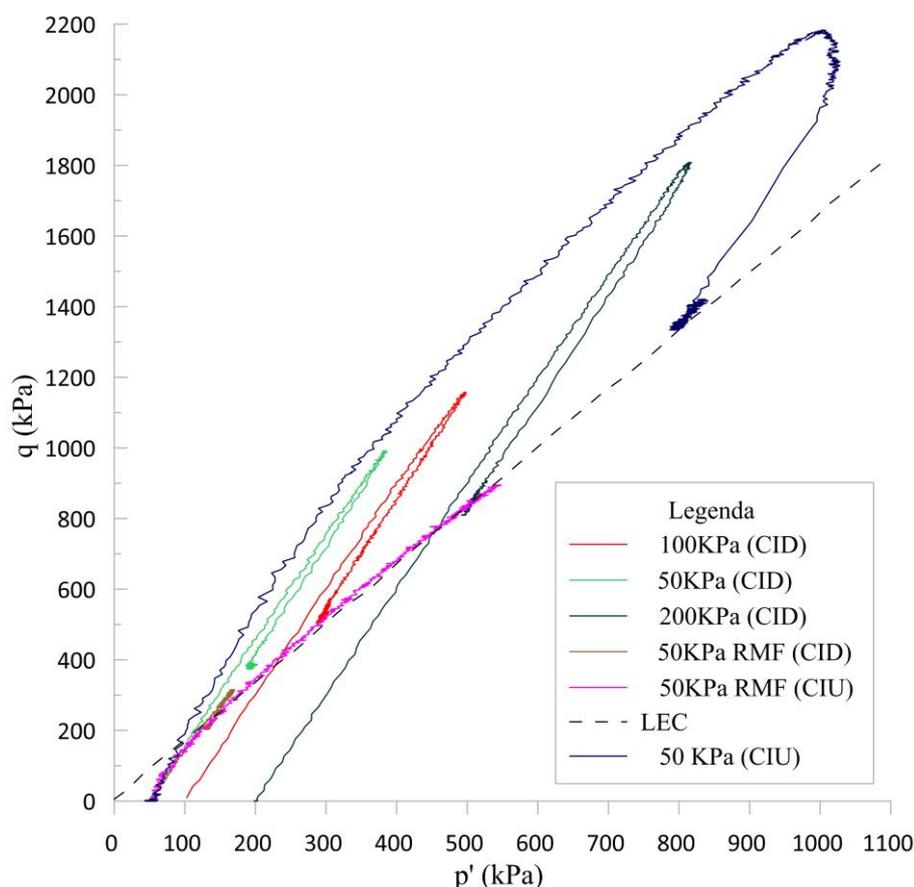


Figura 4.17: Envoltória de ruptura e parâmetros de resistência no estado pós pico

A inclinação da linha de estado crítico encontrado foi de $M= 1,64$, sendo assim o ângulo de atrito pós pico corresponde a $\phi'_{pp} = 40,3^\circ$.

Observa-se que os caminhos de tensão do ensaio não drenando do rejeito e do rejeito álcali ativado estão se movem para a direita durante todo o ensaio, provavelmente seguindo a superfície de Hvorslev.

A Tabela 4.4 apresenta os parâmetros de resistência obtidos neste trabalho.

Tabela 4.4: Parâmetros de resistência

Material	Parâmetros de resistência		
	c' (kPa)	ϕ' (°)	ϕ'_{pp} (°)
Rejeito de minério de ferro álcali ativado	140,6	46,8	40,3

4.3 COMPARAÇÃO DA ESTABILIZAÇÃO COM UTILIZAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS VERSUS CIMENTO PORTLAND.

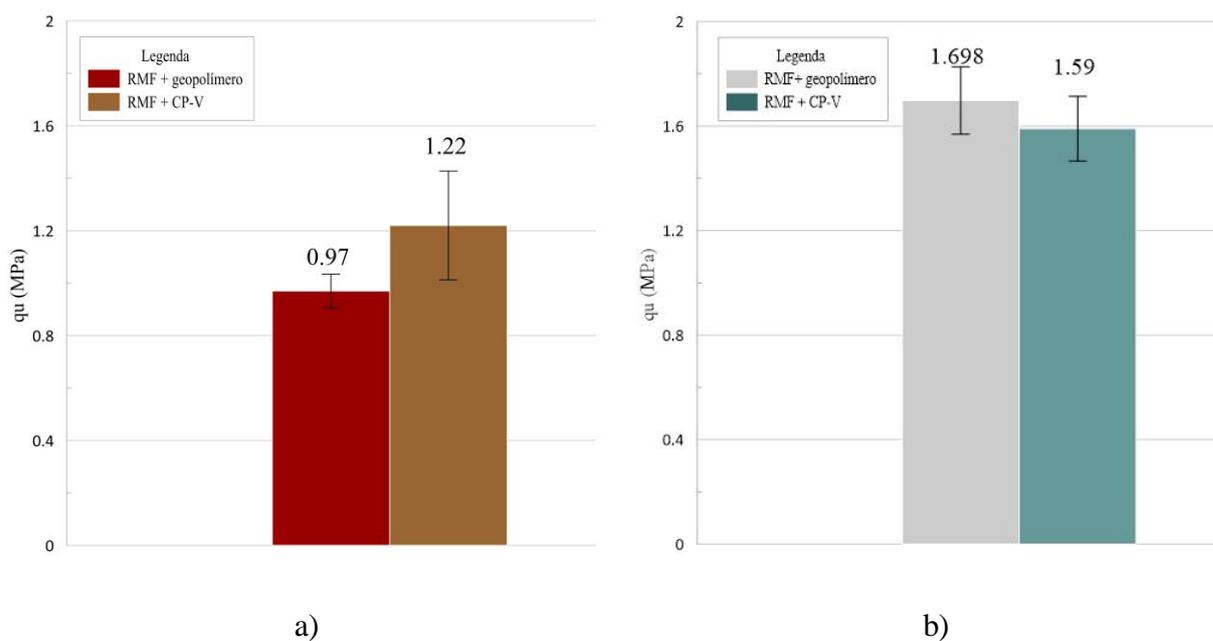
A cimentação artificial no solo melhorado, de acordo com Croft (1967), Anon (1986) e Bell (1993) trata-se de um processo de hidratação do cimento, formação dos produtos de hidratação (aluminatos de cálcio, silicatos de cálcio, e hidróxidos de cálcio), no interior de uma fase gelatinosa da mistura que posteriormente a cristalização configuram aglomerações de partículas do solo dando forma a uma estrutura esquelética que proporciona grande parte dos ganhos de resistência no curto prazo. A longo prazo de cura, ocorrem as chamadas reações pozolânicas que consistem na formação de hidratos adicionais de silicatos de cálcio e aluminato de cálcio através da combinação de hidróxidos de cálcio, sílica e a alumina dos minerais de argila (CROFT, 1967).

O cimento é um dos principais materiais utilizados no melhoramento químico dos solos, produz resultados interessantes ao nível da resistência mecânica dos materiais. Entretanto a sua produção gera grandes problemas ambientais já explanados na revisão bibliográfica desta pesquisa. Deste modo, a utilização de ativação alcalina vem sendo empregada para reduzir esses problemas. Neste capítulo será dado enfoque a comparação da estabilização do rejeito de minério de ferro geopolímero (metacaulim +NaOH + Na₂SiO₃) e de outro lado cimento Portland CP-V, com o objetivo de comprovar a eficiência da dosagem estudada.

Para isso, foram realizados três ensaios de compressão simples, para cada tempo de cura, substituindo na dosagem ótima, a porcentagem de 5% de material aglomerante álcali ativado (geopolímero) pelo CP-V. As condições de dosagem foram as mesmas: $\gamma_d = 19,2 \text{ KN/m}^3$, 7 dias de cura e 5% de cimento CP-V adicionado ao rejeito de minério de ferro. Os Resultados estão apresentados na Figura 4.18, juntamente com o resultado de RCS obtido a partir da otimização.

Na Figura 4.18a ilustra-se um comparativo entre a resistência aos 7 dias de cura para mistura utilizando o geopolímero e o cimento Portland. Observa-se que a resistência a compressão do primeiro foi 25% menor que o segundo. O que era esperado, visto que o cimento utilizado na pesquisa tem a peculiaridade de atingir altas resistências já nos primeiros dias da aplicação.

Ao analisar aos 28 dias percebe-se que a resistência do rejeito de minério de ferro mais geopolímero torna-se superior ao utilizando como agente cimentante o cimento Portland como mostra a Figura 4.18b. Não obstante, ao analisar a Figura 4.18c admite-se que a resistência do RMF + cimento Portland já atingiu o seu valor de resistência final, enquanto o RMF + geopolímero continua a ganhar resistência, mas em proporções baixas tendendo a estabilização. Segundo Cristelo *et al.*, (2011) o ganho da resistência desses geopolímeros após longos períodos de cura apresentam a sua particularidade quando comparado ao cimento.



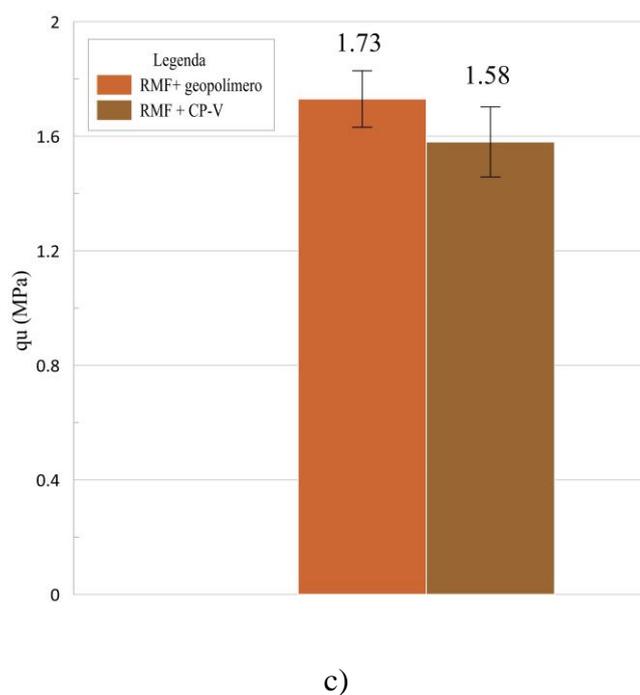


Figura 4.18: Comparação entre CP-V e geopolímero: a) 7 dias de cura; b) 28 dias de cura e c) 60 dias de cura.

O comportamento analisado pode ser reflexo dos mecanismos de reação distintos, no caso do cimento depende fortemente do cálcio, e o principal produto da reação é um gel C-S-H. Ao contrário, o metacaulim utilizado no trabalho e apresenta baixo teor de cálcio e, portanto, sua geopolimerização produz principalmente géis de Si-O-Al e Si-O-Si (N-A-S-H) (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ & PALOMO, 2003). Outro aspecto é o de formação desses géis, com o produto de reação de baixo Ca exige períodos de cura mais longos para formar e cristalizar do que o alto teor de cálcio.

Os resultados de resistência a compressão simples de Rios *et al.*, (2016) mostram que o UCS do geopolímero de baixo Ca quase dobrou entre os 28 e 90 dias de cura, concordando com pesquisas anteriores. Portanto, a aplicação de geopolímero na estabilização do rejeito faz-se uma alternativa promissora, devido ao seu resultado satisfatório, bem como ao seu grande potencial ecológico.

4.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL-ANÁLISE POR MEV/EDS

Análises de microscópica usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) foram realizados com o objetivo de identificar os produtos da reação e sua evolução nas misturas. Nesta etapa analisou-se a mistura compostas pelo rejeito estabilizado por geopolimerização (dosagem ótima definida) e a mistura de rejeito estabilizado com CP-V. As condições de dosagem foram as mesmas utilizadas em toda a pesquisa: $\gamma_d = 19,2 \text{ KN/m}^3$ e 5% de geopolímero e as condições de cura de 7 e 60 dias. As imagens da evolução das condições morfológicas do rejeito estabilizado com CP-V com 7 e 60 dias de cura, ou seja, avaliadas pelo decorrer do tempo, estão apresentadas na Figura 4.19a e Figura 4.19b do rejeito estabilizado com geopolímero na Figura 4.19c e Figura 4.19d.

A partir da Figura 4.19a e Figura 4.19b, conclui-se que a 7 dias de cura ainda existem grandes quantidades de vazios entre as partículas e com o decorrer do tempo, aos 60 dias, esses vazios são preenchidos pelo gel Silicato de cálcio hidratado (C-S-H) do cimento Portland. Entretanto a formação e estrutura desses géis formados para as duas comparações é diferente enquanto a principal fase de ligação do cimento Portland hidratado é um gel de hidrato de alumínio-silicatado de cálcio (C-(A)-SH), o principal produto em sistemas de geopolímeros é o gel de hidrato de aluminossilicato de sódio designado NASH.

No caso da RFM + geopolímero (Figura 4.19c), nessa fase a formação do gel ainda está acontecendo e então a imagem mostra um material não uniforme e poroso com partículas provenientes do RFM a mostra (partículas mais claras na imagem). Após 60 dias de cura um crescimento dos produtos de reação é evidente e percebe-se uma maior quantidade de gel formado como resultado das reações pozolânicas e maior cobertura das partículas de rejeito a partir da cimentação.

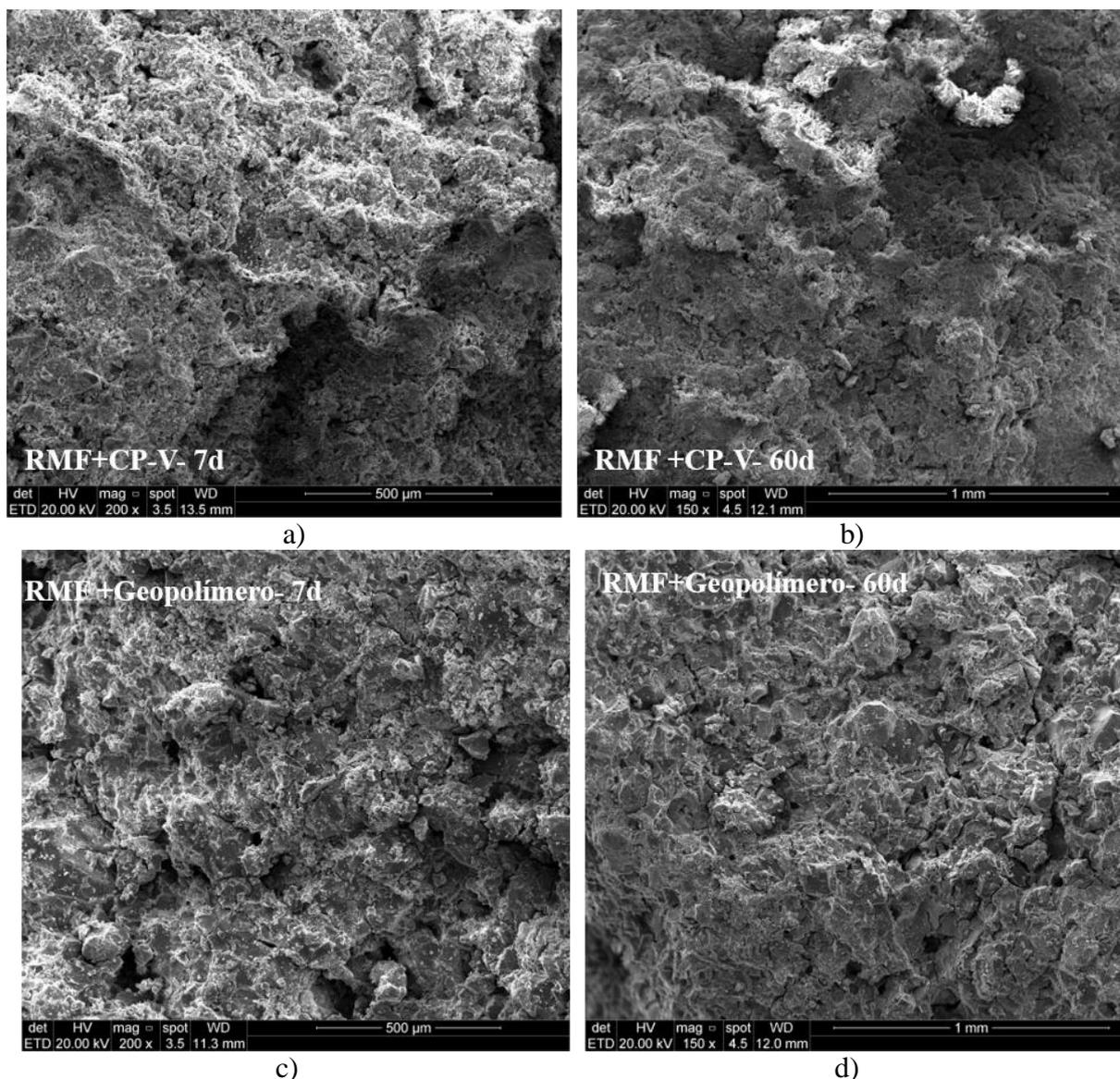


Figura 4.19: Micrografia MEV das misturas de RMF + CP-V: a) 7 dias de cura; b) 28 dias de cura e mistura RMF + geopolímero c) 7 dias de cura e d) 28 dias de cura.

A verificação das condições morfológicas e composição dos produtos formados nas misturas do sistema rejeito de minério de ferro mais geopolímero são apresentados na Figura 4.20 e Figura 4.21 em amostras curadas em 7 dias e 60 dias de cura respectivamente.

Na Figura 4.20 percebe-se que as maiores partículas correspondem às partículas de areia e as mais claras correspondem aos minerais de Ferro, elementos com massa atômica maior e por isso o tom mais claro. Esses minerais fazem parte da composição do rejeito de minério de ferro que de acordo com os resultados de DRX é formado por quartzo, goethita, hematita,

caulinita e moscovita. Nos espectros do EDS a presença do Al e do Si enfatiza o caráter alumínio silicato da reação de geopolimerização e presença do Na no espectro é devido ao ativador a base de hidróxido de sódio. Observa-se também que existem várias partículas dispersas, ainda se envolvendo, indicando que a formação da cimentação ainda não está totalmente concluída.

Enquanto na Figura 4.21, aos 60 dias de cura.

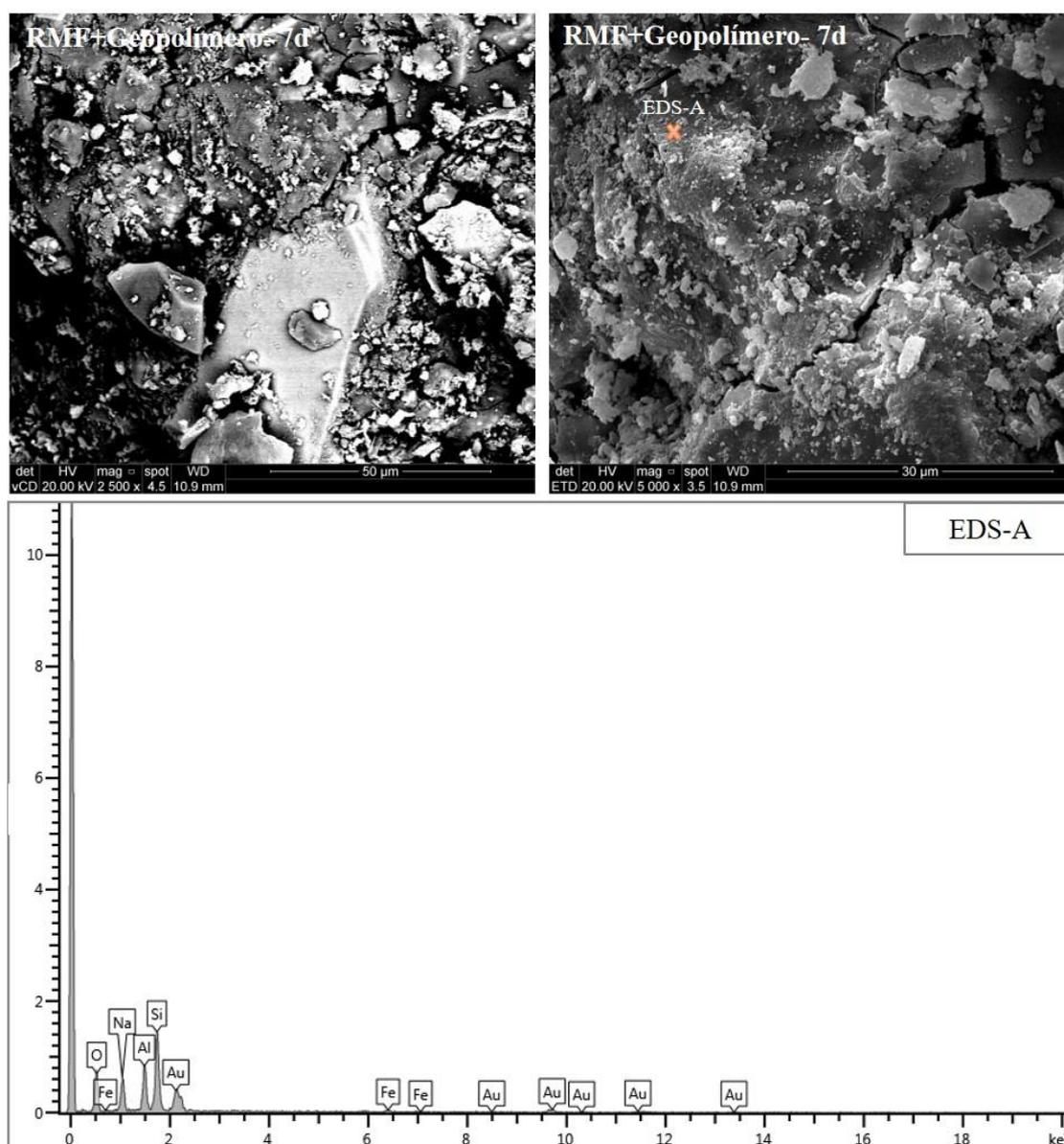


Figura 4.20: Micrografia MEV e espectro EDS do RMF + geopolímero a 7 dias de cura.

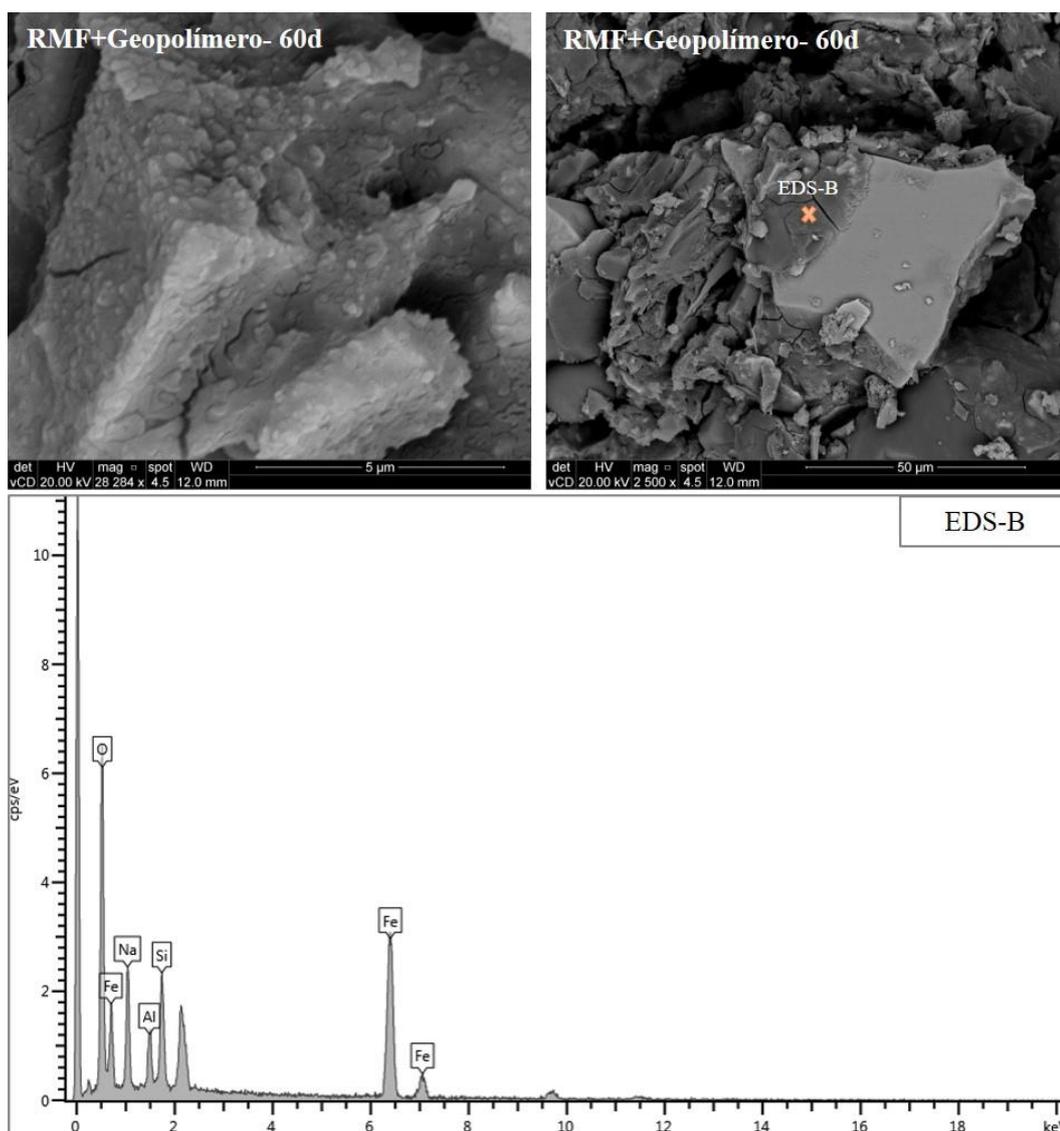


Figura 4.21: Micrografia MEV e espectro EDS do RMF + geopolímero para 60 dias de cura.

Observa-se que a cimentação está envolvendo os compostos principais do rejeito de minério de ferro, garantindo que o processo da geopolimerização já ocorreu, e a distribuição do gel entre as partículas parece ser bastante homogênea. Ademais o produto da reação da geopolimerização consistiu principalmente em Si, Al, Na indicando a formação de um gel mais rico em Al e mais pobre em Ca, tipo Gel NASH, sendo este um polímero inorgânico tridimensional que pode ser considerado um precursor de zeólita. A análise EDS-B, mostra a presença desses materiais confirmando a produção do gel NASH.

Na Figura 4.22 as imagens do MEV realizadas determinar a microestrutura e morfologia da estabilização do RMF com cimento Portland aos 7 dias de cura, estão apresentadas.

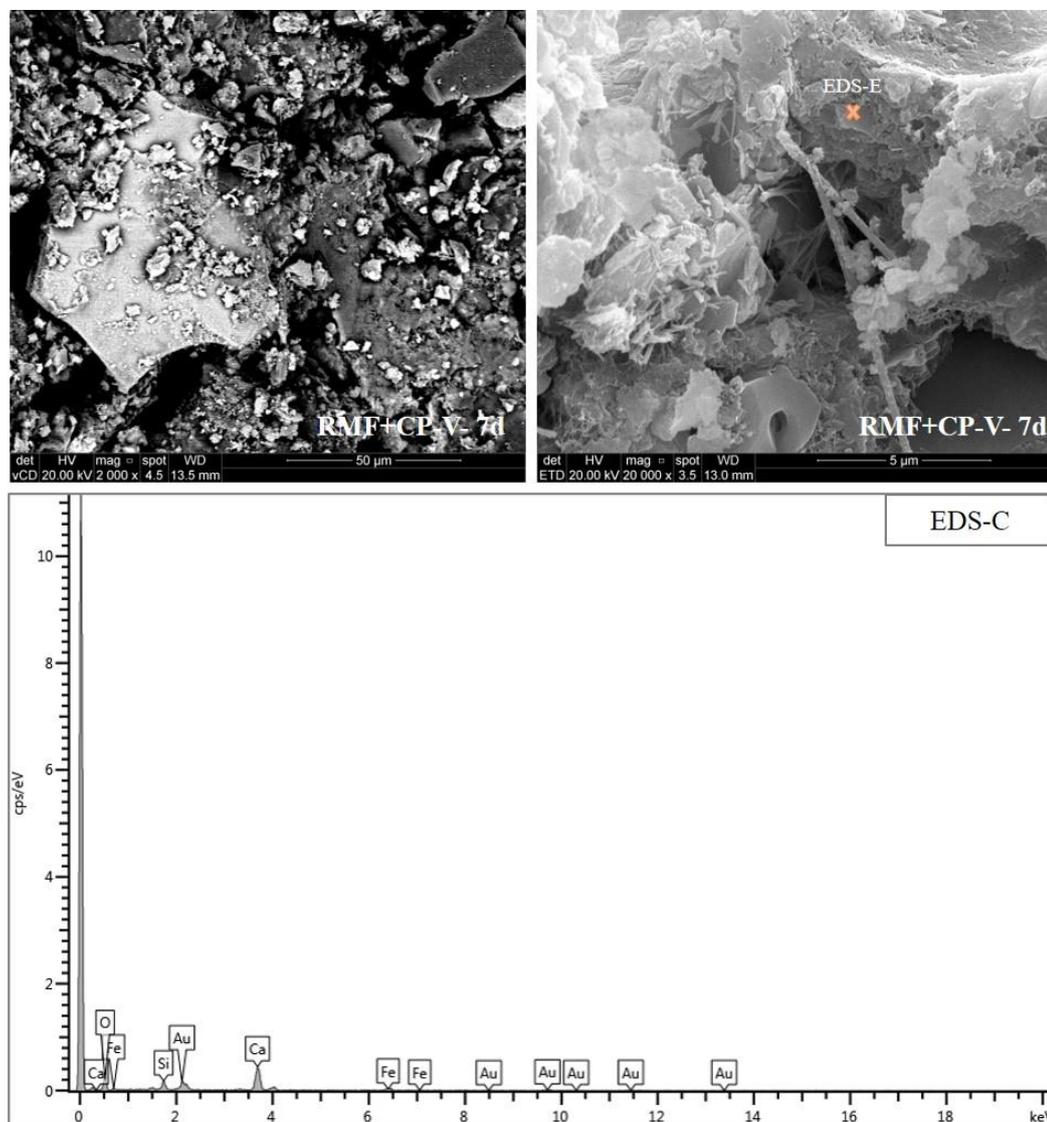


Figura 4.22: Micrografia MEV e espectro EDS do RMF + CP-V para 7 dias de cura.

É possível identificar a presença de minérios de Fe e areia da composição do rejeito, envoltos pela cimentação, mas ainda com vácuos no sistema. Os resultados da análise de EDS indicam a presença de Si, Ca, O, Fe.

Na Figura 4.23 analisa-se a estabilização do RMF com cimento Portland com 60 dias de cura.

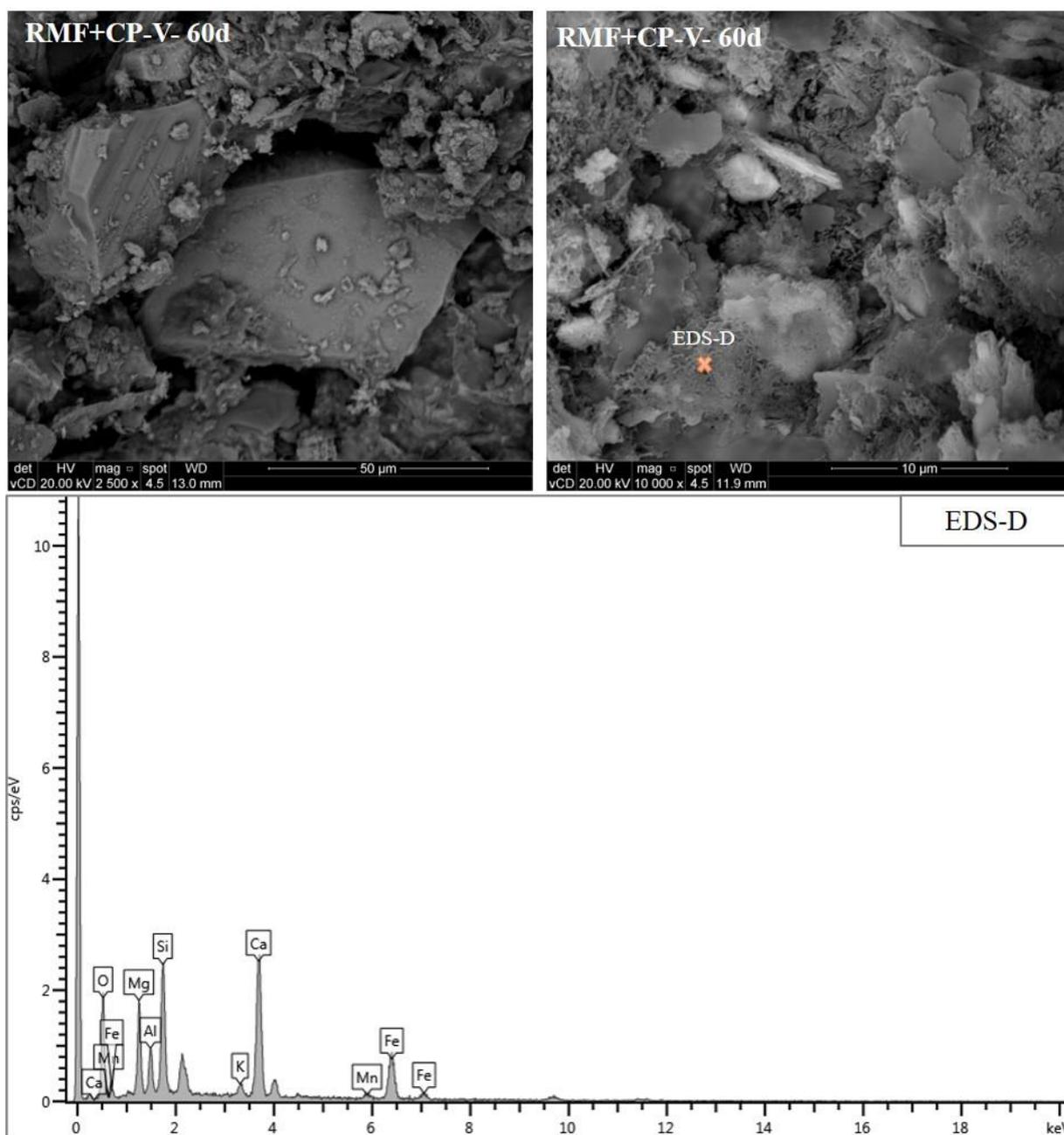


Figura 4.23: Micrografia MEV e espectro EDS do RMF + CP-V para 60 dias de cura.

Nota-se um aglomerado maior de cimentante envolta dos componentes do rejeito de minério de ferro, bem como uma menor proporção de vazios entre o sistema. que exhibe a formação de um gel caracterizado pela presença principalmente de elementos de cálcio e silício, ou seja, aparecimento de Ca nas amostras reflete a formação de CSH confirmado. O que era de se esperar, visto que o que o principal produto da reação na hidratação do cimento Portland é o gel C-S-H, responsável pelas propriedades mecânicas do material final. Portlandita, etringita e

monossulfoaluminato de cálcio, entre outros, formam como produtos secundários de acordo com Taylor (1997).

5 CONCLUSÕES

O trabalho em questão apresenta-se como contribuição nas pesquisas da estabilização de solos utilizando a técnica de ativação alcalina, bem como objetiva encontrar uma forma de disposição de rejeito de minério de ferro filtrados que garanta a sua estabilidade. Para isso foi realizada a estabilização alcalina do rejeito de minério de ferro utilizando como cimentante um geopolímero formado a partir do metacaulim, silicato de sódio e hidróxido de sódio e misturados pela síntese em *two parts*.

Os resultados obtidos permitem compreender o comportamento mecânico da estabilização sob condições de compressão simples, resistência ao cisalhamento, comportamento tensões-deformações e também no caráter mineralógico. Ademais, permitem efetuar uma comparação quanto a estabilização com cimento Portland.

Ao término do presente estudo é possível estabelecer as seguintes conclusões

- A concentração de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ na mistura dos ativados com o precursor influenciaram nos resultados a resistência a compressão simples, principalmente com o decorrer do tempo de cura. Aos 7 dias de cura a relação $\text{Si}/\text{Al} = 3,5$ $\text{Na}/\text{Si} = 0,5$ obteve resposta a resistência a compressão simples maior, enquanto as 28 e 60 dias de cura a proporção $\text{Si}/\text{Al} = 4,5$ e $\text{Na}/\text{Si} = 0,3$ atingiu melhores resultados.
- O projeto composto de segunda ordem é eficaz na localização dos níveis ótimos das variáveis, bem como a metodologia de superfície resposta na otimização das variáveis resposta que maximizam o comportamento mecânico da estabilização. Através dessa metodologia a proporção das variáveis escolhidas foi de Si/Al de 3,4091 e Na/Si 0,4677 e de acordo com o modelo estatístico, a resistência à compressão RMF + geopolímero atinge um valor de 0,92 MPa. Quando testado experimentalmente o valor de resistência a compressão simples foi de 0,97 MPa.
- O comportamento do Rejeito de minério de ferro álcali ativado na compressão triaxial é comandado pelas contribuições significativas da cimentação, que compõe a coesão da resposta do material, da dilatância (expansão) e atrito interno que fazem parte da parcela friccional do material. A cimentação favorece uma alta rigidez inicial e permite que o material alcance valores altos de resistência a pequeníssimas

deformações, além de que quando submetido a carregamento não drenado obteve geração de poropressão positiva e comportamento dilatante, ou seja baixa susceptibilidade de liquefação.

- A estabilização do rejeito de minério de ferro com geopolímero, quando comparada à mesma utilizando como cimentante o cimento Portland, obteve resultados 25% inferior aos 7 dias de cura. Entretanto aos 28 e 60 dias de cura, os resultados de resistência a compressão simples da amostra álcali ativada obtiveram resistência superior, visto que o cimento CP-V é de alta resistência inicial, ou seja, aos 7 dias quase toda resistência já havia sido gerada. Outro fato importante é a diferença no sistema de reação onde para o geopolímero ocorre ganho de resistência a logos tempos de cura.
- Em relação a caracterização microestrutural, de maneira geral é possível identificar a formação de um gel NASH (hidrato de aluminossilicato de sódio) como produto da geopolimerização, no caso do rejeito de minério de ferro álcali ativado. E em relação a estabilização com Cimento Portland o gel formado predominantemente é o gel silicato de cálcio hidratado (CASH).

Portanto a partir dos resultados estudados pode-se concluir que a estabilização do rejeito de minério de ferro com geopolímero, é uma alternativa que apresenta resultados promissores com ganhos significativos de resistência e ao nível dos resultados encontrados com cimento Portland, considerado atualmente o agente cimentante mais utilizado. Além de que a ativação alcalina surge como uma técnica ecologicamente positiva, visto que a produção de cimento gera muitas emissões de CO₂.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização desta pesquisa, algumas sugestões para trabalhos futuros podem ser realizadas, com o objetivo de contribuir no entendimento do tema discutido, sendo elas:

1. Realização de ensaios de fluorescência de raios X (FRX) na amostra moldada com dosagem ótima, para determinar a sua composição química., ou seja, efetuar a

identificação de elementos químicos presentes, além de estabelecer a concentração, por proporção, dos elementos presentes;

2. Execução de ensaios triaxiais drenados e não drenados com altas tensões de confinamento efetivas, de modo que possa comparar a situações de campo, onde o rejeito de minério de ferro encontra-se empilhado, bem como avaliar o efeito da quebra de cimentação;
3. Avaliação a resistência à tração e durabilidade do rejeito de minério de ferro estabilizado;
4. Analisar potenciais mecanismos de gatilho à liquefação para a dosagem ótima encontrada neste estudo;
5. Análise do comportamento da estabilização alcalina comparada ao cimento Portland através de ensaios triaxiais.
6. Estudo da classificação ambiental do rejeito de minério estabilizado com geopolímeros, com o objetivo de observar a presença de metais pesados e o efeito de encapsulamento por cimentação.

REFERÊNCIAS

ABDOLLAHNEJAD, Z. (2015). Development of foam one-part geopolymers. Tese de Doutorado. Universidade do Minho (Portugal).

ABRÃO, P.C. (1987). Sobre a deposição de rejeitos de mineração no Brasil. **Simpósio sobre Barragens de Rejeitos e Disposição de Resíduos Industriais e de Mineração**, REGEO'87, Rio de Janeiro.

ABREU, L. (2010). **Métodos de lavra**. Disponível em: <<https://www.docsity.com/pt/metodos-de-lavra-3/4710167/>>. Acesso em 10 maio 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (2018). **Sumário Mineral Brasileiro: ferro**. ANM. Brasília, 3 p.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (2020a). **Anuário Mineral Brasileiro: Principais substâncias metálicas**. ANM. Brasília, 2020. 30 p.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (2020b). **Informe mineral 02 sem. 2020**. ANM. Brasília, 2020b. 27 p.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (2021a). **Report mensal barragens de mineração maio 2021**. ANM. Brasília, 2021a. 11 p.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (2021b). Departamento Nacional de Produção Mineral- DNPM. Classificação das Barragens de Mineração inseridas na Política Nacional de Segurança de Barragens (PNSB) – data base 2021. Disponível em:<<https://app.anm.gov.br/SIGBM/Publico/ClassificacaoNacionalDaBarragem>>. Acesso em: 21 mai. 2021b.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (2022). Classificação Nacional de Barragens de Mineração. ANM. Brasília. Disponível em <<https://app.anm.gov.br/SIGBM/Publico/GerenciarPublico>>. Acesso em 15 mar 2022.

ALVARENGA, C. B. C. S. (2018). **Síntese e caracterização de geopolímeros à base metacaulim e micropartículas de vidro soda-cal**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. Belo Horizonte.

ALVES, P.I.A. (2019). **Empilhamento de rejeito filtrado: a expansão de uma alternativa para substituição de barragens**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Engenharia de Minas. Ouro Preto.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2487-00**: Unified Soil Classification System.

_____. **ASTM D7181**: Standard test method for consolidated drained triaxial compression test for soils. West Conshohocken, PA, 2020. 12 p.

_____. **ASTM. 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.

_____. **ASTM. D1633**. Standard test methods for compressive strength of molded soil-cement cylinders. American Society for Testing and Materials, p. 1-4, 2017.

_____. **ASTM D4767**: Standard test method for consolidated undrained triaxial compression test for cohesive soils. West Conshohocken, PA, 2020. 14 p.

ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (2015). **Encarte especial sobre a bacia do Rio Doce – Rompimento da barragem em Mariana/MG**. Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil Informe 2015. Brasília, DF: ANA/SPR, 49 p.

Anon. (1986). Specification for Highway Works, Department of Transport, HMSO.

ARANDA, M.; JUNG, C.; CATEN, C. (2007). Determinação dos parâmetros operacionais de uma inovação tecnológica através da utilização do Design of Experiments – DOE. Revista Liberato (ISSN 1518-8093). 8. 9-16. 10.31514/rliberato.2007v8n9.p9.

ARAUJO, C.B. (2006). **Contribuição ao estudo do comportamento de barragens de rejeito de mineração de ferro**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação de Engenharia, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 133 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 12025**: solo-cimento- ensaio de compressão simples de corpos de provas cilíndricos- método de ensaio. Rio de Janeiro, 2012.

_____. **NBR 13028**: Mineração — Elaboração e apresentação de projeto de barragens para disposição de rejeitos, contenção de sedimentos e reservação de água — Requisitos, Rio de Janeiro, 2017. 16 p.

_____. **NBR 6459**: solo – determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro, 2017b. 6 p.

_____. **NBR 7180**: solo – determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro, 2016b. 3 p.

_____. **NBR 7181**: solo – análise granulométrica. Rio de Janeiro, 2018. 13 p.

_____. **NBR6458**: 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, 2017a. 10 p.

_____. **NBR 6457**: amostras de solo – preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 2020a. 9 p.

_____. **NBR 7182**: Solo ensaio de compactação. Rio de Janeiro, 2016a. 9 p

ATABEY, İ. İ.; KARAHAN, O.; BILIM, C.; ATIŞ, C. D. The influence of activator type and quantity on the transport properties of class F fly ash geopolymers. **Constr. Build. Mater.**, vol. 264, 120268, 2020, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120268>.

ÁVILA, J. P. de. **Segurança de barragens e sistemas de gestão de riscos**. 2016. Disponível em:<http://www.pimentadeavila.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=132:seguranca-de-barragens-e-sistemas-de-gestao-de-riscos&catid=46:area_deatuacao&Itemid=122>. Acesso em: 12 mai. 2021.

ÁVILA, J. P.; SAWAYA, M. As barragens de rejeitos no Brasil: Sua evolução nos últimos anos. 2011. In De Mello e Piasentin (Orgs). História das barragens do Brasil: Séc. XIX, Séc XX e Séc. XXI. (1ª ed., s/cap., pp.369-395). Rio de Janeiro, Brasil:CBDB, 524p.

BARBOSA, I. O.; LACERDA, M. P. C.; BILICH, M. R. Relações pedomorfogeológicas nas chapadas elevadas do Distrito Federal. **Revista Brasileira Ciência do Solo**. v.33, n.5, p.1373 - 1383, 2009.

BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D.; THAUMATURGO, C. (2000). Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 2, n. 4, p. 309-317, 2000.

BASTOS, L. A. de C. (2013). **Utilização de rejeito de barragem de minério de ferro como matéria prima para infraestrutura rodoviária**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, Universidade Federal de Ouro Preto, 113 p.

Bell, F.G. (1993). *Engineering Treatment of Soils*, 1st Ed., Taylor & Francis Group, p. 235-260.

BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; KRIVENKO, P. V.; KAVALEROVA, E.; PALACIOS, M. AND SHI, C. (2014). Binder Chemistry – High-Calcium Alkali Activated Materials. Chapter 3 - State of the Art Report, RILEM TC 224-AAM J. L. Provis & J. S. J. van Deventer, eds., 2014.

BIOPDI. **Ensaio de compressão**. Disponível em:< <https://biopdi.com.br/artigos/ensaio-de-compressao/>>. Acesso em: 03 jul. 2021.cesar

BISHOP, A. W.; WESLEY, L. D. (1975). A hydraulic triaxial apparatus for controlled stress path testing, **Géotechnique**, London, v. 25, n.4, p.675-970.

BRASIL. (2019). **Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no Brasil / Coordenação-Geral do Clima**. 5. ed. Brasília: Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações, 2019. 71 p.: il.

BRASIL. **Decreto nº 46.993**, 2 de maio de 2016. Institui a Auditoria Técnica Extraordinária de Segurança de Barragem e dá outras providências. Publicação – Diário do Executivo, Minas Gerais, 2016.

BRASIL. **DECRETO Nº 47.158**, 7 DE MARÇO DE 2017. Altera o Decreto nº 47.042, de 6 de setembro de 2016, que dispõe sobre a organização da Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável, e o Decreto nº 46.993, de 2 de maio de 2016, que institui a Auditoria Técnica Extraordinária de Segurança de Barragem e dá outras providências. Minas Gerais, 2017.

BRASIL. Presidência da República. **Lei nº 12.334**, de 20 de setembro de 2010.

BRASIL. Presidência da República. **Lei nº 14.066**, de 30 de setembro de 2020.

BRASIL. **Resolução nº 13**, de 08 de agosto de 2019. Diário Oficial da União. Ministério de Minas e Energia/Agência Nacional de Mineração, Ed. 154, Seção 1, p. 44.

BRITO, W. S. (2018). **Ativação alcalina para a produção de geopolímeros a partir de resíduo industrial**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém. 100p.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. (2003). Planejamento de experimentos usando o estatística. ISBN 978-85-8792-283-0. 1ª edição.

CARR, B. T. (2010). 15 - Statistical design of experiments in the 21st century and implications for consumer product testing, Editor(s): Sara R. Jaeger, Hal MacFie, In Woodhead Publishing Series in **Food Science, Technology and Nutrition, Consumer-Driven Innovation in Food and Personal Care Products**, Woodhead Publishing, 2010, Pages 427-469, ISBN 9781845695675.

CARVALHO, G.B. (2018). **Incidências de impactos decorrentes de acidentes com barragens de rejeito**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2018.

CARVALHO, P. L. *et al.* (2014). Minério de ferro. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 39, p. 197-234.

CARVALHO, P. S. L.; MESQUITA, P. D.; RESGIS, R. D. D.; MEIRELLIS, T. L. (2018). Sustentabilidade socioambiental da mineração. **BNDES Setorial 47**, p. 333-390.

CASSEL, L. D. *Manifestação patológica em sistemas geopoliméricos produzidos com metacaulim: avaliação da susceptibilidade no desenvolvimento de eflorescências*. Trabalho de conclusão de curso. Departamento de Engenharia Civil. Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

CASTRO, J. F. A. *Melhoramento de um solo arenoso por ativação alcalina*. Dissertação de Mestrado. Mestrado integrado em engenharia civil, Universidade do Porto, Faculdade em engenharia civil. Porto, 2015.

CESARI, Vanessa Fernandes. *Influência do uso de aditivos e dispersantes em pastas de geopolímeros produzido com cinza volante e hidróxido de sódio*. 2015. 128f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Centro Tecnológico. Florianópolis. 2015.

CEZAR, Daiana de Souza. *Características de Durabilidade de Concretos com Cinzas Volante e Cinza de Casca de Arroz com e sem Beneficiamento*. 2011. 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Centro de Tecnologia. Santa Maria. 2011.

CHOUSIDIS, N.; IOANNOU, I.; RAKANTA, E.; KOUTSODONTIS, C.; BATISA, G. Effect of fly ash chemical composition on the reinforcement corrosion, thermal diffusion and strength of blended cement concretes. *Construction and Building Materials*. v. 126, n. 11, p. 86-97, 2016.

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*, v. 133, n. 2, p. 197-205, 2007.

CONSOLI, N. C.; M. S. CARRETTA, M. S.; FESTUGATO, L.; LEON, H. B.; TOMASI, L. F.; HEINECK, K. S. Ground waste glass-carbide lime as a sustainable binder stabilising three different silica sands. *Géotechnique*, v. 71, n. 6, p. 480-493, 2021.

CONSOLI, N. C.; WINTER, D.; LEON, H. B.; SCHEUERMANN FILHO, H. C. Durability, strength, and stiffness of green stabilized sand. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, v. 144, n. 9, 2018.

CONSOLI, N. C; VOGT, J. C; SILVA, J. P. S; CHAVES, H. M; SCHEUERMANN FILHO, H. C; MOREIRA, E; B; LOTERO, A. Comportamento de Rejeitos de Minério de Ferro Compactados Filtrados – Misturas de Cimento Portland: Nova Tendência Brasileira para Disposição de Rejeitos por Empilhamento. *Applied Sciences*, 2022, 12, 836. <https://doi.org/10.3390/app12020836>.

CRISTELO, N et al. Deep soft soil improvement by alkaline activation. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers – Ground Improvement*, 2011. DOI: 10.1680/grim.900032

CRISTELO, N. M. C. *Estabilização de solos residuais graníticos através da adição de cal*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade do Minho, Braga – Portugal, 2001.

Croft, J.B. (1967). The influence of soil mineralogical composition on cement stabilization. **Géotechnique**, 17: 119–135.

CRYSTAL, C.; CHORE, C.; EZAMA, I. (2018). Filter-pressed dry stacking: design consideration based on practical experience. In: Proceedings Tailings and Mine Waste. Keystone, Colorado, EUA, 2018. **Anais**. Disponível em: <www.srk.ru.com/sites/default/files/file>. Acesso em, 22 de julho 2019.

CUCCOVILLO, T.; COOP, M. R. (1999). On the mechanics of structured sands. **Géotechnique**, v. 49, n. 6, p.741-760, dez. 1999. Thomas Telford Ltd.. <http://dx.doi.org/10.1680/geot.1999.49.6.741>.

DA SILVA, S. P. (2001). **Caulim. Balanço Mineral Brasileiro**. Brasil.

DANTAS, A. A. N. (2015). **Caracterização de resíduos oriundos do beneficiamento do minério de ferro para uso em pavimentação**. 88p. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer chemistry and applications**. Saint Quintin: Geopolymer Institute, 2ed., p.1-367, 2008

DAVIDOVITS, J. (1991). Geopolymers: inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, p. 1633-1656, 1991.

DAVIDOVITS, J. (1994). Geopolymers: man-made rocks geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement. **Journal of Material Education**, 16, 91-139, 1994.

DAVIDOVITS, J. (1982). **Mineral Polymers and Methods of Making Them**. US Patent 4349386 A. 1982.

DAVIDOVITS, J. (1976). **Solid-Phase Synthesis of a Mineral Blockpolymer by Low Temperature Polycondensation of Alumino-Silicate Polymers: Na-poly(sialate) or Na-PS and Characteristics**. Proceedings of IUPAC Symposium on Long-Term Properties of Polymers and Polymeric Materials, Stockolm, 1976. Disponível em: <https://www.geopolymer.org/wp-content/uploads/IUPAC_76>. Acesso em 1 jun. 2021.

DAVIES, M. P. (2011). Filtered dry stacked tailings – the fundamentals. In **Proceedings Tailings and Mine Waste**, Vancouver, BC, Canada. Disponível em <<http://www.infomine.com/publications/docs/Davies2011.pdf>> Acessado em 13 de maio de 2021.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. DNPM. (2004). Capítulo 4: Planejamento na Mineração. In: DNPM. **Plano Diretor de Mineração para a Região Metropolitana de Curitiba**. Curitiba: DNPM, 2004. p. 135-184.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Sumário mineral 2014. Coordenadores Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves. Brasília. 2014.

DUTRA, R. **Mineração: Atividades e Responsabilidades. Associação Paulista de Engenheiros de Minas.** Ponta Grossa/PR, 2014. Disponível em:< <http://www.apemi.eng.br/mineracao-atividades-e-responsabilidades.pdf>>. Acesso em: 01 mai. 2021.

DUXON, P.; PROVIS, J. Designing precursors for geopolymer cements. The American Ceramic Society, v. 91, p. 3.864-3.869, 2008.

DUXSON, P. **The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers.** 2006. 390 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Faculty of Engineering, The University of Melbourne, 2006.

DUXSON, P., MALLICOAT, S.W., LUKEY, G.C., KRIVEN, W.M., VAN DEVENTER, J.S.J. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin based geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 292, n. 1, p. 8–20, 2007b.

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; PALOMO, A.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 2917-2933, 2007a.

DUXSON, P.; PROVIS, J.L.; LUKEY, G.C.; MALLICOAT, S.W.; KRIVEN, W.M.; VAN DEVENTER, J.S.J. (2005) Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids Surfaces**. A269 [1–3], 47–58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>

ESPÓSITO, T.J. (2000). **Metodologia probabilística e observacional aplicada a barragens de rejeito construída por aterro hidráulico.** Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF. 363 p.

FEAM – FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **Inventário de Barragem do Estado de Minas Gerais Ano 2014.** Belo Horizonte: FEAM, 2014. 44 p.

FEAM – FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **Lista de barragens 2020.** FEAM, 2020. Disponível em < <http://www.feam.br/gestao-de-barragens/inventario-de-barragens>>. Acesso em 05/05/2021.

FÉLIX, A. S. **Ativação alcalina de blocos de terra crua.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2016.

FERNÁNDEZ JIMÉNEZ A., PALOMO A., SOBRADOS I. Y; SANZ J. (2006). The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes, Microporous and Mesoporous. **Materials** vol. 91, núm. 1-3, p. 111-119. 2006.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; A. PALOMO (2003). Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. **Fuel** 82(18): 2259-2265.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; MONZÓ, M.; VICENT, M.; BARBA, A.; PALOMO, A. (2008). Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: obtain of zeoceramics and zeocements. **Microporous Mesoporous Mater.**, vol. 108, no. 1-3, pp. 41-49, 2008, <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.024>.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; CRIADO, M. (2005). Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: A descriptive model. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 6, p. 1204-1209, 2005.

FERREIRA, M. M. (2010). **Caracterização de argilas caulínicas do Quadrilátero Ferrífero visando seu potencial na indústria de cerâmica**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais.

FIGUEIREDO, M. M. Estudo de metodologias alternativas de disposição de rejeitos para a mineração casa de pedra – Congonhas/MG. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto-MG: 2007.

FILIFE, J. M. R. (2013). **Ativação alcalina de lamas residuais das minas da Panasqueira incorporando vidro moído**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade da Beira Interior. Covilhã, 2013.

FLETCHER, R.A.; MACKENZIE, K.J.D.; NICHOLSON, C.L.; SHIMADA, S. (2005). The composition range of aluminosilicate geopolymers. **Journal of the European Ceramic Society** v.25, p.1471-1477, 2005.

FONSECA, H. G. DE Á.; ALEXANDRINO, J. S.; FERREIRA, T. E. D. (2019). Metodologias de disposição de rejeitos de minério de ferro para substituir as barragens de rejeito. In **Proficientia**: Período multidisciplinar do IFMT- Campus Cuiabá, n.12, 2019.

FOSCARINE, L. F. (2019). **Resistência ao ataque ácido de pastas geopoliméricas baseadas em metacaulim**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, IMED - Complexo de Ensino Superior Meridional. Passo Fundo, 2019.

FREITAS, C. M.; SILVA, M. A. D. (2019). Acidentes de trabalho que se tornam desastres: os casos dos rompimentos em barragens de mineração no Brasil. **Rev Bras Med Trab**, n. 17, 2019.

FROENER, M. S. Valorização de Cinza de Fundo por meio da Síntese de Ligantes Geopoliméricos: Otimização de Traços em Pasta e Avaliação dos Sistemas em Argamassas. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2016, 139 p.

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. 2 - An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. In: (Ed.). **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. Oxford: Woodhead Publishing, 2015. p.19-47. ISBN 978-1-78242-276-1.

GLUKHOVSKY, V. Ancient, modern and future concretes, First Inter. **Conf. Alkaline Cements and Concretes**, Kiev, Ukraine, 1, 1–8, 1994.

GLUKHOVSKY, V.; ROSTOVSKAJA, G.; RUMYNA, G. High strength slag-alkaline cements, in: 7th **International Congress Chem.** Cem. Paris, pp. 164–168, 1980.

GOMES, K. C.; TORRES, S. M.; SILVA, Z. E.; BARBOSA, N. P.; LIMA FILHO, M. R. F. Alkaline activation of aluminum and iron rich precursors. In: Key Engineering Materials. Trans Tech Publications, 2014. p. 329-337.

GOMES, R. C. (2009). **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. 220 p.

GONÇALVES, D.K. (2016). **Síntese e caracterização de cimentos geopoliméricos comerciais**. 2016. 96 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

GRANIZO, M. L. (1998). **Activation alcalina de metacaolin: Desarrollo de nuevos materiales cementantes**. PhD thesis, University Autonoma of Madrid.

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

GRUPO VISION (2021). **Beneficiamento de Minério de Ferro**. Disponível em: <<http://www.grupovision.com.br/areas-de-atuacao/mineracao/extracao-do-minerio-de-ferro/beneficiamento-de-minerio-de-ferro/>>. Acesso em 08 mai 2021.

GRUSKOVNJAK, A. LOTHENBACH, B. WINNEFELD, F. FIGI, R. KO, S.C. ADLER, M. MÄDER, U. Hydration mechanisms of super sulphated slag cement. 2008.

GUIMARÃES, N.C. (2011). **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, 2011, 129 p.

HAJJAJI, W.; Andrejkovičová, S.; Zanelli, C.; Alshaaer, M.; Dondi, M.; Labrincha, J.A.; Rocha, F. Composition and technological properties of geopolymers based on metakaolin and red mud. **Materials and Design**, v. 52, p. 648–654, 2013.

HE, J.; ZHANG, J.; YU, Y.; ZHANG, G. The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: A comparative study. **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 80–91, 2012.

IBAMA, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Rompimento de barragem da Vale em Brumadinho (MG) destruiu 269,84 hectares**. 2019. Disponível em: < <https://www.ibama.gov.br/noticias/730-2019/1881-rompimento-de-barragem-da-vale-embrumadinho-mg-destruiu-269-84-hectares> >. Acesso em: 12 mai 2021.

ICOLD – INTERNATIONAL COMMISSION OF LARGE DAMS. **Tailings dams: risk of dangerous occurrences - Lessons learnt from practical experiences**. Paris: UNEP/ICOLD, Bulletin 121, 2001.

INSTITUTO BRASILEIRO DE AVALIAÇÕES E PERÍCIAS DE ENGENHARIA. IBAPE. Barragens de terra e rejeito: A importância da inspeção e manutenção. Seminário Nacional de Inspeção de Obras em Engenharia. São Paulo, 2019. Disponível em: <<https://ibape-nacional.com.br/biblioteca/wp-content/uploads/2019/04/Barragens-de-Rejeito-%E2%80%93-A-Import%C3%A2ncia-da-Inspe%C3%A7%C3%A3o-e-Manuten%C3%A7%C3%A3o-Thomaz-Henrique-Leite-de-Jesus.pdf>> Acesso em: 20/08/2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. IBRAM. **Gestão e Manejo de Rejeitos da Mineração; organizador**. Instituto Brasileiro de Mineração. 1.ed. - Brasília: IBRAM, 2016. 128p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. IBRAM. **Mineração em números**. 2020. Disponível em: <<https://ibram.org.br/wp-content/uploads/2021/02/Infografico-Mineracao-em-Numeros-2020-NOVO-1-1.pdf>>. Acesso em: 16 mai 2021.

ISAIA, G. C. **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. São Paulo: IBRACON, 2007. 2v.

JESUS, C. A. G. Ferro/Aço. 2010 Disponível em: < https://sistemas.anm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3974 >. Acesso em: 02 jun. 2021.

KHALE, D.; CHAUDHARY, R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 3, p. 729–746, 2007.

KIRSCHNER, A. V., HARMUTH, H. Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials. **Ceramics Silikáty**, v. 48, p. 117–120, 2004.

KLEINERT, T.R.; et al. Aplicação da metodologia de projeto de experimentos na dosagem de misturas de reciclagem de pavimentos com adição de cimento. **Revista Transportes** | ISSN: 2237-1346. V. 27 ,Número 1 , p17. 2019.

KOLOUSEK, D.; Brus, J.; Urbanova, M.; Andertova, J.; Hulinsky, V.; Vorel, J. Preparation, structure and hydrothermal stability of alternative (sodium silicate-free) geopolymers. **Journal Materials Science**, v. 42, p. 9267–9275, 2007.

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. **Utilisation of low-calcium slags to improve the strength and durability of geopolymers**. Editor(s): John L. Provis, Jannie S.J. van Deventer, In Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, Geopolymers. Woodhead Publishing. 2009. Pages 343-375, ISBN 9781845694494.

KRIVENKO, P. In: Krivenko PV (ed) Proceedings of the first international conference on alkaline cements, concretes. **VIPOI Stock Company**, Kiev, Ukraine, pp 11– 129, 1994.

KRIVENKO, P. Why alkaline activation – 60 years of the theory and practice of alkali-activated materials. **J. Ceram. Sci. Technol**, 08 (3), 323-334, 2017.

KUENZEL, C.; VANDEPERRE, L. J.; DONATELLO, S.; BOCCACCINI, A. R.; CHEESEMAN, C. Ambient temperature drying shrinkage and cracking in metakaolin-based geopolymers, **J. Am. Ceram. Soc.**, vol. 95, no. 10, pp. 3270–3277, 2012, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05380.x>.

La ROCHELLE, P.; LEROUEIL, S.; TRAK, B. BLAIS-LEROUX, L.; TAVENAS, F. Observational approach to membrane and área correction in triaxial tests. In SYMPOSIUM IN ADVANCED TRIAXIAL TESTING OF SOIL AND ROCK, Louisville: Proceedings... Philadelphia: American Society of Testing and Materials, p-715-731. '986.

LACAZ, F. A de C.; PORTO, M. F.de S.; PINHEIRO, T. M. M. Tragédias brasileiras contemporâneas: o caso do rompimento da barragem de rejeitos de Fundão/Samarco. *Rev. Bras. Saúde Ocup.* 2017; 42: e.9. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/2317-6369000016016>.

LADD, R. S. Preparing Test Specimens Using Undercompaction, **Geotechnical Testing Journal**, v. 1, n. 1, p. 16-23, 1978. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/GTJ10364J>> ACESSADO EM: JULHO DE 2021.

LARA, J.L., PORNILLOS, E.U. E MUÑOZ, H.E. (2013). Geotechnical-geochemical and operational considerations for the application for dry stacking tailings deposits – state-of-the-art. Paste 2013 – R.J. Jewell, A.B. Fourie, Caldwell, J. e Pimenta, J. Belo Horizonte, Brasil.

LEAL, M. C. D. **Fundamentos e Aplicações da Metodologia de Superfície de Resposta**. Dissertação de Mestrado. Especialização em Estatística Computacional, Universidade aberta. Lisboa. 2015.

LEÃO, Márcio. O mínimo que você precisa saber sobre projetos de pilhas de rejeito filtrado. **Instituto minere**, Belo Horizonte, 19 de janeiro de 2021. Disponível em: <<https://institutominere.com.br/blog/O-minimo-que-voce-precisa-saber-sobre-projetos-de-pilhas-de-rejeito-filtrado>>. Acesso em: 18 mai 2021.

LEE, W.K.W; VAN DEVENTER, J.S.J. The interface between natural siliceous aggregates and geopolymers. **Cement and Concrete Research**, Volume 34, Issue 2, 2004, Pages 195-206, ISSN 0008-8846, [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00250-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00250-3).

LEMOS, A. M. Á. **Efeito da adição de reagentes agregantes sobre características de pastas de minério de ferro**. 2017.56 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG. Araxá, 2017.

LIMA, L.M.K. **Retroatálise da formação de um depósito de rejeitos finos de mineração construído pelo método subaéreo**. Dissertação de Mestrado, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG. 125 p.; 2006.

LIMA, S. R. S. **Caracterização e análise dos acidentes com barragens de rejeito de mineração no estado de Minas Gerais**. Monografia. Pós-Graduação Lato Sensu à Distância em Geologia de Minas e Técnicas de Lavra a Céu Aberto. Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará – UFPA. Belém, 2016.

LIVI, C., N. (2013). **Desenvolvimento de Pasta de Geopolímero a Base de Cinza Volante e Hidróxido de Sódio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

LONGHI, M. A. **Aglomerante álcali-ativado contendo lodo de ETA e cinza de casca de arroz**. 2015. 184f. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

LOPES, M.C.O. (2000). **Disposição hidráulica de rejeitos arenosos e influência nos parâmetros e resistência**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil, 157 p.

LOYD, R. R., PROVIS, J. L., VAN DEVENTER, J. S. J. (2009). Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 2: the gel binder. **J Mater Sci** 44:620. doi:10.1007/s10853-008-3078-z

LOZANO, F. A. E. **Seleção de locais para barragens de rejeitos usando o método de análise hierárquica**. 2006. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

LUCAS (2015). **Ativação alcalina de resíduos industriais na estabilização de solos residuais graníticos**. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia na Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Portugal.

LUPO, F. HALL, P.E. (2010). **Dry stack tailings design considerations**. Disponível em:<<https://cemtelecoms.iqpc.co.uk/media/6139/588.pdf>>. Acessado em 6 de maio de 2021.

LUUKKONEN, T.; ABDOLLAHNEJAD, Z.; YLINIEMI, J.; KINNUNEN, P.; ILLIKAINEN, M. One-part alkali-activated materials: A review, **Cement and Concrete Research**, Volume 103, 2018, Pages 21-34, ISSN 0008-8846.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. Introdução ao tratamento de minérios. **In: Tratamento de minérios**, 5.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas e minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia, 2008.

MACHADO, L.; VASCONCELOS T.; AZEEZ, D. G. Incidentes e acidente em barragens. Anais do 7º Simpósio de Gestão Ambiental e Biodiversidade, Rio de Janeiro, v.1, n.1, 2018.

MANTUANO NETTO, R. **Materiais pozolânicos**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.

MARVILA MT ET AL. (2021) Estudo de Patologias em Materiais Ativados por Alcalis Baseados em Escória. In: Li J. et al. (eds) Caracterização de Minerais, Metais e Materiais 2021. Série Minerais, Metais e Materiais. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-65493-1_53.

MATALKAH, F.; XU, L.; WU, W.; SOROUSHIAN, P. MECHANOCHEMICAL synthesis of one- part alkali aluminosilicate hydraulic cement. *Mater. Struct.* 50 (2017).

MATOS, S. R.C. **Produção e avaliação de materiais de reparo de base geopolimérica com adição de cinza vegetal**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal da Bahia- Escola Politécnica. Salvador, 2017.

MAURY, M. B.; BLUMENSCHNEIN, R. N. Produção de cimento: Impactos a saúde a ao meio ambiente. **Sustentabilidade em Debate**, Brasília, v.3, n. 1, p. 75-96, jun. 2012.

MEDINA, J., MOTTA, L. M.G. **Mecânica dos Pavimentos**, (2ª edição). Editora COPPE, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

MENDES, C. M.; OLIVEIRA, V. V. Rompimento das barragens em Mariana (2015) e em Brumadinho (2019): regimes de interação no contexto das organizações. In: Encontro Anual da Associação Nacional dos Programas de Pós-Graduação em Comunicação. 28., Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: COMPÓS, 2019. p. 1-23.

MENDES, M. B. Comportamento Geotécnico de uma Barragem de Rejeito Alteada para Montante. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo, 2007.

MESQUITA, P. P. D.; CARVALHO, P. S. L. de; OGANDO, L. D. Desenvolvimento e inovação em mineração e metais. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n.43, p. [325] -361, mar. 2016.

MILANEZ, B.; LOSEKANN, C. (Org.). Desastre no Vale do Rio Doce: Antecedentes, impactos e ações sobre a destruição. 1. ed. Rio de Janeiro: **Folio Digital - Letra e Imagem**, 2016. 437p.

MILONAS, J.G. (2006). **Análise do processo de reconstituição de amostras para caracterização do comportamento de barragens de rejeito de minério de ferro em aterro hidráulico**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF. 146 p.

MINAS GERAIS. **Lei nº 23.291**, de 25 de fevereiro de 2019, que institui a Política Estadual de Segurança de Barragens. Disponível em: <<http://www.leisestaduais.com.br/mg/leiordinaria-n-23291-2019-minas-gerais-institui-a-politica-estadual-de-seguranca-de-barragens>>. Acesso em: 29 mai. de 2021.

MINÉRIOS E MINERALES. São Paulo: Cotta Produções Gráficas, v. 376, nov. 2015. Mensal.

MISLEH, S. Mariana: **O desastre que a boa engenharia poderia ter evitado**. 2015. Publicado pelo Sindicato dos Engenheiros do Amazonas- SENGE-AM. Disponível em: <<https://www.seesp.org.br/site/index.php/comunicacao/noticias/item/14517-mariana-o-desastre-que-a-boua-engenharia-poderia-ter-evitado>>. Acesso em: 31 mai. 2021.

MOIR, G. Cements. In **Advanced Concrete Technology: Constituent Materials**; Newman, J., Choo, B. S., Eds.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 2003; pp 1– 45.

MONTGOMERY, D. C. (2001) **Design and analysis of experiments** (5ª ed.). John Willey & Sons, Inc., New York.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. Applied Statistics and Probability for Engineers. 6th edition. New York: John Willey & Sons, 2014.

MONTGOMERY, D.C. Diseño y analisis de experimentos. Montgomery 2da edición – copia. pdf, Segunda ed, Limusa Wiley, 2004.

MOURÃO, José Murilo. NT Minério de Ferro e Pelotas. Situação Atual e Tendências 2025. Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico: 2008. Brasília: Centro de Gestão e Estudos. **Estudo Prospectivo para Energia Fotovoltaica**: 2008. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2008.

MURTA, F. L. **Produção de argamassas a partir da ativação alcalina de metacaulim e de resíduo de tijolo moído por cales virgem e hidratada**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado

em Engenharia Civil) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro, 2008.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. 3rd Ed. New York: Wiley, 2009.

MYERS, R. J.; BERNAL, S. A.; SAN NICOLAS, R.; PROVIS, J. L. Generalized structural description of calcium-sodium aluminosilicate hydrate gels: the cross linked substituted tobermorite model. **Langmuir** 29 (17), 5294–5306, 2013.

NEMATOLLAHI, B.; SANJAYAN J.; SHAIKH F.U.A. Synthesis of heat and ambient cured one-part geopolymer mixes with different grades of sodium silicate. **Ceram. Int.** 2015; 41:5696–5704.

NERY, K.D. Caracterização geotécnica e avaliação da compactação de um resíduo da produção de alumina (lama vermelha) desaguado por filtro prensa. Dissertação de Mestrado em Geotecnia e Transportes. Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais. 2013.

NEVES, K. P.L.; FILHO, J.A.M. **Produção de metacaulinita a partir de caulim da região de Presidente Figueiredo, AM**. In Congresso técnico científico da engenharia e da agronomia, 2018. Maceió, AL.

NITA, C. **Utilização de Pozolanas em Compósitos de Cimento Reforçados com Fibra de Celulose e PVA**. Dissertação de Mestrado da Escola Politécnica de São Paulo – SP, 128p., 2006.

OLIVEIRA, J.B.V. R. **Manual de operação de barragens de contenção de rejeitos como requisito essencial ao gerenciamento dos rejeitos e à segurança de barragens**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Ouro Preto, 2010.

ÖZBAY, E.; ERDEMIR, M.; DURMUS, H. I. Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties – A review. **Construction and Building Materials** v. 105, p. 423-434, 2016.

PADMAPRIYA, M.; RAMESH, S.T.; BIJU, V.M. Synthesis of seawater based geopolymer: Characterization and adsorption capacity of methylene blue from wastewater. **Materials Today: Proceedings**, 2021, ISSN 2214-7853.

PALOMO, A.; GRUTZEK, M. W.; BLANCO, M.T. Alkali-activated fly ashes. A cement for the future. **Cement Concrete Res**; 29:1323–9, 1999.

PALOMO, A.; KRIVENKO, P.; GARCIA-LODEIRO, I.; KAVALEROVA, E.; MALTSEVA, O.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. **Materiales Construcción**, v. 64 [315], 2014.

PATACA, L. C. M., BORTOLETO, G. G., BUENO, M. I. M. S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios X por energia dispersiva. **Química Nova**, vol. 28, p. 579-582, 2005.

PENG, M. X. et al. Synthesis, characterization and mechanisms of one-part geopolymeric cement by calcining low-quality kaolin with alkali. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 48, n. 3, p. 699–708, 2015.

PENNA, L.R. **Estudo da construção de aterros em depósitos estratificados de rejeitos de mineração**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação, Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro preto. Ouro Preto, 2008.

PEREIRA, D. A. (2005). **Previsão de Poropressão Construtiva em Barragens via Simulação Numérica** Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 133p.

PINTO T. A. (2004). **Novos sistemas ligantes obtidos por ativação alcalina**. Construção Magazine. Tese (Doutorado) da Universidade de Minho, Portugal 2004.

PINTO, C.S. Curso básico de mecânica dos solos. 3ª edição. São Paulo: Officina de Textos, 2006.

PINTO, H. P.F. **Três estratégias para análise quantitativa ou qualitativa por espectroscopia de fluorescência de raios-x por energia dispersiva**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2013.

PORTES, A. M. C. **Avaliação da disposição de rejeitos de minério de ferro nas consistências polpa e torta**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geotecnia e Transportes, Universidade Federal de Minas. Belo Horizonte, 2013.

PRIETTO, P. D. M. **Estudo do Comportamento Mecânico de um Solo Artificialmente Cimentado. 1996**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

PRIETTO, Pedro Domingos Marques. **Resistência e Dilatância de Solos Cimentados: Uma Abordagem Teórico Experimental**. 2004. 229 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004

PROVIS, J. L. Activating solution chemistry for geopolymers. In: PROVIS, J. L.; DENVENTER; J. S. J. (Ed.) *Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications*. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2009. p. 50–71.

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

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

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

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Alkali Activated materials: state of the art**. Springer ed. [s.l: s.n.]. v. 13. 2014.

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.

PURDON, A. (1940). The action of alkalis on blast-furnace slag. **J. Soc. Chem. Ind.** 59, 191-202.

RABELO, F. A.; MAGALÃES, C. S. Disposição de rejeitos da mineração: o estado de Minas Gerais deve proibir a construção de novas barragens? In: **Congresso Nacional do CONPEDI**, 28, 2019, Belém. Direito ambiental e socioambientalismo I. Florianópolis: [Recurso eletrônico on-line] organização CONPEDI/CESUPA, 2019, p.138-154.

REIS, M. O.; MOURA, A. C.M. B.; COTA, G.E.M.; JUNIOR, A.P.M. Panorama dos rompimentos de barragens de rejeitos de minério no mundo. In: **Caderno de Geografia**, v.30, n.61, 2020. ISSN 2318-2962.

RIBEIRO, J. L. D.; CATEN, C. S. Série Monográfica Qualidade Projeto de Experimentos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção. 2011. Disponível em <http://www.producao.ufrgs.br/arquivos/disciplinas/117_apostila_pe_2011.pdf>. Acesso 05 de fevereiro 2022.

RICO, M.; BENITO, G.; SALGUEIRO, A.R; DÍEZ-HERRERO, A.; PEREIRA, H.G. 2008. Reported tailings dam failures:the european incidents in the worldwide context. **Journal of Hazardous Materials**,152(2), pp.846-852. doi:org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.05.

RIOS, S.; CRISTELO, N.; DA FONSECA, A.; FERREIRA, C. (2015). Structural Performance of Alkali-Activated Soil Ash versus Soil Cement. **Journal of Materials in Civil Engineering**, 28. 04015125. 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001398.

ROVNANIK, Pavel. (2010). Effect of Curing Temperature on the Development of Hard Structure of Metakaolin-Based Geopolymer. **Construction and Building Materials**, 24. 1176-1183. 10.1016/j.conbuildmat.2009.12.023.

ROWLES, MATEUS; O'CONNOR, BRIAN. Otimização química da resistência à compressão de geopolímeros de aluminossilicato sintetizados pela ativação de silicato de sódio de metacaulinita. **Journal of Materials Chemistry** , v. 13, n. 5, pág. 1161-1165, 2003.

AZEVEDO, Ú. (2007). Serra da Piedade, Quadrilátero Ferrífero, MG da lenda do Sabarabuçu ao patrimônio histórico, geológico, paisagístico e religioso.

RUSSO, F. M. **Comportamento de Barragens de Rejeito Construídas por Aterro Hidráulico: Caracterização Laboratorial e Simulação Numérica do Processo Construtivo**. Tese de doutorado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2007. 292p.

SAGOE-CRENTSIL, K.; WENG, L. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: part II. High Si/Al ratio systems. **J. Mater. Sci.**, vol. 42, no. 9, pp. 3007–3014. 2007. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0818-9>.

SANTOS, L. J. C. et al. Utilização do microscópio eletrônico de varredura (MEV) para o reconhecimento de revestimentos argilosos. **Boletim Paranaense de Geociências**, n. 53, p. 35-43, 2003. Editora UFPR.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas, Volume 2 Ed. V.1, Edgard Blücher LTDA, 1989.

SENÇO, W de. **Manual de Técnicas de Pavimentação**. vol. 2. 2. ed. São Paulo: Pini, 2001.

SENNA E SILVA, L. C. R. **Barragens de Rejeitos na Indústria Mineral Brasileira**. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de graduação em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2017.

SEVERO, C. B. **Aproveitamento de rejeito de minério de ferro para fabricação de tijolos cerâmicos**. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Engenharia de Minas, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG. Araxá, 2019.

SHAF, T.B. Influencia de matérias primas na microestrutura e resistencia de compositos geopolimericos. **Instituto Militar de engenharia**, Rio de Janeiro, 2008.

SHAH, N.; SANDHU, H.; CHOI, D. S.; CHOKSHI, H.; MALICK, A. W. Amorphous Solid Dispersions: Theory and Practice. New York: Springer, 2014.

SHARP, J.H.; MACPHEE, D.E.; GARTNER, E.M. Novel cement systems (sustainability). Session 2 of the Fred Glasser Cement Science Symposium. **Advances in Cement Research**. V.22, n. 4, p. 195-202, 10 jan. 2010.

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**, v. 41, n. 7, p. 750–763, 2011.

SILVA, J.P.S.; MENDES, M.B.; MILONAS, J.G.; PIRETE, W. **Geotechnical parameters of iron ore tailings from the Quadrilátero Ferrífero after different treatments and ore processing**. Paste 2013. Belo Horizonte, Brasil., 2013.

SILVA, K. C. G. **Potencial de ativação alcalina de materiais residuais aluminossilicosos no desenvolvimento de matrizes cimentícias**. 2008. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

SILVA, P. DE.; SAGOE-CRENSIL, K.; SIRIVITNANON, V. Kinetics of geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2 . **Cement and Concrete Research**, Volume 37, Issue 4, 2007, P. 512-518, ISSN 0008-884.

SKEMPTON, A. W. The pore-pressure coefficients A and B. **Géotechnique**, London, v. 4, p. 143-147, 1954.

SOARES, Edgar. et al. **Desempenho mecânico de Alvenaria de BTC estabilizados através de ativação alcalina de cinzas volantes** In: Congresso Nacional de Geotecnia, 15. 2016. Porto. Anais... Porto. Sociedade Portuguesa de Geotecnia, 2016. p. 1-12.

SOARES, L. 2010. in: Barragens de Rejeitos, CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência e Tecnologia, Coordenação de Processos Mineraiis. Comunicação Técnica elaborada para o Livro Tratamento de Minérios, Editores: Adão B. da Luz, João Alves

STEVESON, M.; SAGOE-CRENSIL, K. (2005). Relationship between composition, structure and strength of inorganic polymers, part 2: fly ash-derived inorganic polymers. **J Mat Sci**, 40(16): 4247-4259.

TAHARA, S. Planejamento de experimentos (DOE). 2008 Disponível em <http://www5.eesc.usp.br/portaldeconhecimentos/index.php/por/Conteudo/Planejamento-de-Experimentos-DOE#eztoc113642_1_2> Acesso em 05 de fevereiro de 2022.

TAKEHARA, L. Caracterização **Geometalúrgica dos Principais Minérios de Ferro Brasileiros – Fração Sinter Feed**. 2004. 403 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2004.

TELLES A., 2017. **Análise do comportamento de um rejeito de minério de ferro no estado de regime permanente**, COPPE- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

THOMÉ, R.; PASSINI, M. L. Barragens de rejeitos de mineração: características do método de alteamento para montante que fundamentaram a suspensão de sua utilização em minas gerais. **Ciências Sociais Aplicadas em Revista-UNIOESTE/MCR-v.18-n. 34-1º sem.2018-** p. 49 a 65-ISSN.

THOMÉ, R.; RIBEIRO, L. G. G. A descaracterização de barragens de rejeito e o plano de fechamento de mina como instrumentos de mitigação de riscos na mineração. **Veredas do Direito**, Belo Horizonte, v. 16, n. 35, p. 63-85, maio/ago. 2019. Disponível em: <<http://revista.domhelder.edu.br/index.php/veredas/article/view/1567>>. Acesso em: 31 mai. 2021.

TORGAL, F. M. ALVES S. P.; CASTRO GOMES, J. P.; JALALI, SAID. Alkali-activated binders: a review Part1 Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Construction and Building Materials* 22, 1305-1314 (2008).

TORGAL, F; JALALI, S. (2009). Ligantes geopoliméricos. Uma alternativa ao cimento Portland?. *INGENIUM*, Volume: Novembro/Dezembro 2009. pp 66-68.

TORRES-CARRASCO, M. **Reutilización de residuos vítreos urbanos e industriales en la fabricación de cementos alcalinos. Activación, comportamiento y durabilidad**. Memória para optar al título de Doctor. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETccCSIC). Madrid, 2015.

TROCHEZ, J.J; MEJÍA DE GUTIÉRREZA, R.; RIVERA, j.; BERNAL, S. A. Synthesis of geopolymer from spent FCC: Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratios. **Materiales de Construcción**, Vol. 65, Issue 317, January–March 2015, e046 ISSN-L: 0465-2746, <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2015.00814>.

TURNER, L. K., COLLINS, F. G. (2013). **Carbon dioxide equivalent (CO₂) emissions : A comparison between geopolymer and OPC cement concrete**. *Constr. Build. Mater.* 43, 125–.

VALE. **Processamento a seco de minério de ferro**. Disponível em: <http://www.vale.com/brasil/PT/aboutvale/servicos-para-comunidade/minas-gerais/atualizacoes_brumadinho/Paginas/processamento-a-seco.aspx>. Acesso em 15 mai 2021.

VALE. **Processamento a seco de minério de ferro**. Disponível em: <http://www.vale.com/brasil/pt/aboutvale/servicos-para-comunidade/minas-gerais/atualizacoes_brumadinho/paginas/processamento-a-seco.aspx>. Acesso em: 18 mar 2022.

VALE. **Relatório da administração 2020**. Disponível em: <http://www.vale.com/PT/investors/informationmarket/quarterlyresults/ResultadosTrimestrais/RELATORIO%20DA%20ADMINISTRACAO%202020_p_vf.pdf>. Acesso em 15 mai 2021.

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 Valor**, v. 1, p. 145-155, 2010.

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 Valor*, 1. Springer, 2010. p. 145–155.

VINAUD, L. U. P. **Barragens de rejeito de mineração em Minas Gerais: listas de verificação de aspectos técnicos, legais e ambientais**. 2019. 84f. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Engenharia de Minas, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG, Araxá, Minas Gerais, 2019.

WANG, H.; LI, H.; YAN, F. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 268, p. 1-6, 2005.

WANG, H.; WU, H.; XING, Z.; WANG, R.; DAI, S. O Efeito de Várias Razões Molares Si/Al, Na/Al e Água Livre na Micromorfologia e Macro-Força do Geopolímero à Base de Metacaulim. *Materiais* **2021**, 14 , 3845. <https://doi.org/10.3390/ma14143845>.

WILLIAMS, R.; ZINK, D.; O'BRIEN, S. Filtered tailings adds value in cost competitive industries, in **A Wu & R Jewell (eds)**, Proceedings of the 20th International Seminar on Paste and Thickened Tailings, University of Science and Technology Beijing, Beijing, pp. 363-370. 2017.

WORLD MINE TAILINGS FAILURES. World mine tailings failures-from 1915 [Internet]. World Mine Tailings Failures; 2019. Disponível em: <<https://worldminetailingsfailures.org/>>. Acessado em 25 mai. 2021.

ZEGHICHI, L. The effect of replacement of naturals agregates by slag products on the strength of concrete. *Asian Journal of Civil Engineering*, v. 7, p. 27-35, 2006.

ZHENG, G. et al. Preparation of geopolymer precursors by sol-gel method and their characterization. *Journal Mater Sci*, v. 44, p. 3991-3996, 2009.