

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL

**SÍNTESE DE GEOPOLÍMEROS À BASE DE METACULIM E LAMA DE
REJEITO DE MINÉRIO DA BARRAGEM DO CÓRREGO DO FEIJÃO
(BRUMADINHO – MG).**

Autor: Joubert Paulo Ferreira
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Teresa Paulino Aguiar
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Sinthya Gonçalves Tavares

Belo Horizonte
Julho/2021

Jouber Paulo Ferreira

**SÍNTESE DE GEOPOLÍMEROS À BASE DE METACAU LIM E LAMA DE
REJEITO DE MINÉRIO DA BARRAGEM DO CÓRREGO DO FEIJÃO
(BRUMADINHO – MG).**

Dissertação apresentada a Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Construção Civil. Área de concentração: Tecnologia na Construção Civil. Linha de pesquisa: Materiais de Construção Civil.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Teresa Paulino Aguilár
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Sinthya Gonçalves Tavares

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2021

F383s	<p>Ferreira, Joubert Paulo. Síntese de geopolímeros à base de metacaulim e lama de rejeito de minério da barragem do Córrego do Feijão (Brumadinho – MG) [recurso eletrônico] / Joubert Paulo Ferreira. – 2021. 1 recurso online (88 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientadora: Maria Teresa Paulino Aguiar. Coorientadora: Sinthya Gonçalves Tavares.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Inclui bibliografia. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Construção civil - Teses. 2. Materiais de construção - Teses. 3. Metacaulim - Teses. 4. Minérios de ferro - Teses. 5. Resíduos de mineração - Teses. 6. Geopolímeros - Teses. I. Aguiar, Maria Teresa Paulino. II. Tavares, Sinthya Gonçalves. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 69(043)</p>
-------	--

JOUBER PAULO FERREIRA

SÍNTESE DE GEOPOLÍMEROS À BASE DE METACAULIM E LAMA DE REJEITO DE MINÉRIO DA BARRAGEM DO CÓRREGO DO FEIJÃO (BRUMADINHO – MG)

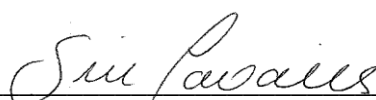
Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Construção Civil e aprovada em sua forma final pelo Mestrado em Construção Civil do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Belo Horizonte, 29 de julho de 2021.

BANCA EXAMINADORA



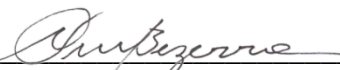
Profa. Dra. Maria Teresa Paulino Aguilar
(Orientadora)
UFMG



Profa. Dra. Sinthya Gonçalves Tavares
(Coorientadora)
UFMG



Prof. Dr. Guilherme Jorge Brigolini Silva
UFOP-MG



Prof. Dr. Augusto César da Silva Bezerra
CEFET-MG

O aluno e os demais membros participaram da defesa por meio de videoconferência, plataforma Microsoft TEAMS.

Dedico aos meus amados pais, irmãs e amigos por me apoiarem durante essa etapa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por toda benção em minha vida. À minha família pelo apoio e amor incondicional, e por estarem sempre ao meu lado e cuidando de mim. Sem vocês nada disso seria possível.

À Fabiana Abreu, pela amizade, estudos, conselhos e momentos de descontração, durante nosso desbravamento em todos os desafios superados. Nossos inúmeros encontros e conversas deixaram essa trajetória mais leve e divertida.

À minha orientadora, Professora Dra. Maria Teresa Paulino Aguilár, pela oportunidade de fazer parte dessa pesquisa desafiadora, pela orientação, ensinamentos e conselhos durante todo o percurso. Não há como dimensionar meu engrandecimento ou refinamento pessoal, acadêmico-científico e profissional, proporcionados pela convivência amistosa, amorosa e por sua iluminação transcendental. Além do afeto gigantesco cultivado entre nós, sempre serei grato pela revolução positiva promovida na minha vida. Me sinto melhor hoje!

À minha coorientadora, Professora Dra. Sinthya Gonçalves Tavares, pela disponibilidade, paciência, ensinamentos e parceria excepcional ao longo desse período. Você me inspirou e encorajou a seguir forte em prol do melhor.

Em especial, ao Professor Dr. Augusto Bezerra, Laboratório de Mecânica dos Pavimentos e dos Materiais do CEFET-MG, por sempre ajudar e me ensinar.

Ao pessoal dos laboratórios da Escola de Engenharia da UFMG e do CEFET-MG, em especial à Josiane, Bruna, Silvia, Suellen, Dayana, Raquel, Cristiane, Cleber, Leonardo, Richard e Vanessa, por serem tão solícitos e amigáveis, além de todo apoio e conversas.

À FEAMIG e ao CEFET-MG pelo apoio na liberação de sua infraestrutura para que esse projeto acontecesse, em especial aos Professores Cláudio Cançado, Tálita, Alcir e Augusto. Agradeço meus queridos amigos Luíza Lopes e Edson Magalhães.

Ao Professor Dr. Guilherme Brigolini pela generosidade, contribuição e referência.

Toda gratidão e carinho àquelas pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para o sucesso desse projeto. Indubitavelmente às amigas Sandra Mara, Valquíria Moreira e Fernanda Veiga pelo fortalecimento e encorajamento nesse ciclo. Os meus mais sinceros agradecimentos!

RESUMO

A produção bruta de minério de ferro no Brasil tem gerado elevados volumes de rejeito, comumente dispostos em barragens à montante. Este método de disposição tem provocado, recentemente, acidentes considerados graves ou muito graves. Além disso, o setor da construção civil tem causado impactos ambientais no que se refere ao uso de recursos minerais e emissão de CO₂. Nesse sentido, pesquisas têm sido realizadas na busca por aglomerantes alternativos que incorporem rejeitos de barragens. Um dos aglomerantes capazes de substituir o cimento Portland, em algumas situações, é o cimento geopolimérico. A pasta geopolimérica, geopolímero, é elaborada pela ativação alcalina de aluminossilicatos amorfos, utilizando, comumente, ativadores em solução (*two part*). Alguns dos estudos utilizam rejeitos de minério de ferro como precursor, porém poucos trabalhos que incorporam esses rejeitos utilizam o método *one part*. Esta pesquisa avalia a síntese de geopolímeros utilizando lama de rejeito de minério de ferro (LMF) em substituição, em massa, a 12,5%, 22,5% e 50,0% do metacaulim, e como ativadores sólidos NaOH e Na₂SiO₃. Imediatamente após a síntese das pastas, foi realizada a calorimetria isotérmica. Após 28 dias de cura em temperatura ambiente, a ocorrência da ativação alcalina foi avaliada por difração de raio X, por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, calorimetria e ensaios físicos-mecânicos. Os resultados indicaram que a adição de LMF reduziu o calor de reação liberado na síntese do geopolímero, assim como a ocorrência da ativação alcalina para todas as formulações analisadas. No entanto, observou-se que o uso LMF atua de forma a aumentar a porosidade e absorção de água nas amostras sintetizadas, além de reduzir a resistência de compressão nas idades de 21 e 28 dias. Tais resultados indicam que o LMF não atuou como *filler*, agindo como diluidor do metacaulim e/ou adição porosa. Contudo, aos 3 e 7 dias, o uso de LMF não influenciou na resistência à compressão dos geopolímeros, o que poderia indicar que a proporção da solução ativadora (água + ativadores sólidos) era a adequada nestas idades, comprometendo a reação em idades mais avançadas.

Palavras-chave: Metacaulim, Lama de Rejeitos de Minério, Materiais Alcali-ativados, Geopolímeros.

ABSTRACT

The gross production of iron ore in Brazil has generated high volumes of tailings, commonly disposed of in upstream dams. This disposal method has recently caused accidents, considered severe or very severe. Furthermore, the construction sector has caused environmental impacts with regard to the use of mineral resources and CO₂ emissions. To this effect, research has been conducted in the search for alternative binders that incorporate dam tailings. One of the binders capable of replacing Portland cement, in some situations, is geopolymer cement. The geopolymeric paste, geopolymer, is produced by alkaline activation of amorphous aluminosilicates, commonly using activators in solution (two part). Some of the studies use iron ore tailings as the precursor, but few studies that incorporate these tailings use the one part method. This research evaluates the synthesis of geopolymers using iron ore tailings slurry (IOT) as a mass substitution for 12.5%, 22.5% and 50.0% of metakaolin, and NaOH and Na₂SiO₃ as solid activators. Immediately after the synthesis of the slurries, isothermal calorimetry was performed. After 28 days of curing at room temperature, the occurrence of alkaline activation was evaluated by X-ray diffraction, by Fourier transform infrared spectroscopy, calorimetry, and physical-mechanical tests. The results indicated that the addition of IOT reduced the heat of reaction released in the synthesis of the geopolymer, as well as the occurrence of alkaline activation for all formulations analyzed. However, it was observed that the use of IOT acts to increase the porosity and the water absorption in the synthesized samples, besides reducing the compressive strength at ages 21 and 28 days. Such results indicate that the IOT did not act as a filler, acting as a dilutant of the metakaolin and/or porous addition. However, at 3 and 7 days, the use of IOT did not influence the compressive strength of geopolymers, which could indicate that the proportion of the activator solution (water + solid activators) was adequate at these ages, jeopardizing the reaction at later ages.

Keywords: Metakaolin, Iron Ore Tailings Sludge, Alkali-activated Materials, Geopolymers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1.1 – Aplicação de materiais ativados alcalinamente no mundo entre 1991 e 2014.	18
Figura 3.1.2 – (a) pavimentação E-Crete da Westgate Freeway em Port Melbourne e (b) painéis pré-moldados E-Crete VicRoads.	19
Figura 3.1.3 – (a) Laje de piso residencial (b) calçada.	19
Figura 3.1.4 – Melton Library & Learning Hub na Austrália construído com pré-moldados e concreto usinado geopolimérico; à esquerda durante a obra e à direita a edificação pronta.	20
Figura 3.1.5 – Aplicações do geopolímero com adição de resíduos.	20
Figura 3.1.6 – Materiais (indicados pela cor azul) e processos (indicados pela cor verde) envolvidos na produção de um concreto ativado por alcalinos.	21
Figura 3.1.7 – Tipo de aplicações de geopolímeros de acordo com a razão Si/Al.	23
Figura 3.1.8 – Diagrama ternário SiO_2 , Al_2O_3 e CaO	24
Figura 3.1.9 – Representação esquemática do processo de calcinação do metacaulim e produção do geopolímero.	25
Figura 3.1.10 – Difratoograma de raios X do metacaulim.	26
Figura 3.1.11 – Caracterização dimensional (área superficial e tamanho de partícula) do metacaulim.	27
Figura 3.1.12 – Localização da mina Córrego do Feijão e das localidades atingidas pelo rompimento.	29
Figura 3.1.13 – Diagrama quaternário $\text{Me}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	31
Figura 3.1.14 – Liberação de aluminatos e silicatos como monômeros.	34
Figura 3.1.15 – Cátions posicionados nos anéis contendo quatro unidades tetraédricas secundárias.	35
Figura 3.1.16 – Evolução do Gel 1 para o Gel 2.	36
Figura 3.1.17 – Ordem tridimensional na escala nanométrica do produto de reação principal.	36
Figura 3.1.18 – Ensaio de resistência à compressão realizado por Ming <i>et al.</i> ...	39
Figura 4.1.1 - Moagem da lama de rejeito de minério.	44
Figura 4.2.1 - Etapas do trabalho experimental.	46
Figura 4.2.2 - Granulômetro à laser Malvern Mastersizer 3000.	48
Figura 4.2.3 - Picnômetros utilizados para determinação de densidade de sólidos.	48
Figura 4.2.4 – Fôrma de PVC sem corte utilizada na moldagem dos corpos de prova de geopolímeros.	51

Figura 4.2.5 - a) Precursores: 1 – metacaulim e 2- lama de rejeito de minério;	51
Figura 4.2.6 – Preparação das pastas geopoliméricas.	53
Figura 4.2.7– Moldagem dos corpos de prova.	53
Figura 4.2.8 – Vibração dos corpos.....	53
Figura 4.2.9 – Nivelamento dos corpos.....	53
Figura 4.2.10 – Calorímetro isotérmico I-Cal 2000 HPC.	55
Figura 4.2.11 – Balança Marte para pesagem usando método Arquimedes.....	56
Figura 4.2.12 – Máquina de Ensaio Universal Instron 5582.....	57
Figura 5.1.1 - Curva granulométrica da LMF e MK, obtida por espalhamento do feixe de laser.....	59
Figura 5.1.2 - Padrão de difração obtido por DRX para o metacaulim.	60
Figura 5.1.3 - Padrão de difração obtido por DRX para a lama de rejeito de minério.	61
Figura 5.1.4 - Espectro de FTIR do Metacaulim.....	62
Figura 5.1.5 - Espectro de FTIR da lama de rejeito de minério.....	63
Figura 5.2.1 – Calorimetria das formulações com LMF.....	65
Figura 5.2.2 - Padrão de difração obtido por DRX para os geopolímeros e materiais precursores.....	66
Figura 5.2.3 - Padrão de difração obtido por DRX para a pasta MKREF.	67
Figura 5.2.4 - Padrão de difração obtido por DRX para a pasta MKL125.	67
Figura 5.2.5 - Padrão de difração obtido por DRX para a pasta MKL250.	68
Figura 5.2.6 - Padrão de difração obtido por DRX para a pasta MKL500.	68
Figura 5.2.7 - Espectro de FTIR para os geopolímeros.	69
Figura 5.2.8 – Densidade dos geopolímeros aos 28 dias.	70
Figura 5.2.9 – Porosidade dos geopolímeros aos 28 dias.	71
Figura 5.2.10 – Absorção de água dos geopolímeros aos 28 dias.....	71
Figura 5.2.11 – Resistência média à compressão dos geopolímeros em relação à idade de cura.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1.1- Monômeros para formação dos geopolímeros de acordo com a relação Si/Al.	22
Tabela 3.1.2 - Resistência à compressão de geopolímeros em função das razões molares e do precursor geopolimérico utilizado	40
Tabela 3.1.3 - Razões Molares dos óxidos da mistura.....	40
Tabela 4.1.1 - Especificações do Silicato de Sódio.....	44
Tabela 4.1.2- Especificações do Hidróxido de Sódio	44
Tabela 4.2.1 - Parâmetros para composição das pastas analisadas.	52
Tabela 5.1.1 - Composição química do metacaulim e lama de rejeito de minério.	58
Tabela 5.1.2 - Diâmetro médio de partículas do metacaulim e lama de minério de ferro obtida por espalhamento de feixe a laser.	60
Tabela 5.1.3 - Bandas características e respectivas constatações	62
Tabela 5.1.4 – Densidade Real (g/cm ³).....	64
Tabela 5.2.2 - Resistência média à compressão axial e, em parênteses, os respectivos desvios padrão (MPa).	72

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

3D – Tridimensional
Al - Alumínio
Al₂O₃ - Óxido de alumínio (alumina)
ANM – Agência Nacional de Mineração;
Ca – Cálcio
Ca(OH)₂ – Hidróxido de cálcio
CaO – Óxido de cálcio
CEFET – MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
cm⁻¹ – Número de onda
CO₂ - Dióxido de carbono
C-S-H - Silicato de cálcio hidratado
C-A-S-H - Aluminossilicato de cálcio hidratado
DEMC - Departamento de Engenharia de Materiais e Construção
DEMET - Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais
DEMIN - Departamento de Engenharia de Minas
DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral;
DRX – Difração de raios – X
DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória (*Differential Scanning Calorimetry*)
FEAMIG – Faculdade de Engenharia de Minas Gerais
Fe₂O₃ - Óxido de ferro III (hematita)
FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
H₂O – Água
K₂O - Óxido de potássio
KBr – Brometo de Potássio
KOH – Hidróxido de potássio
M – Molaridade ou mol/l
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
MgO - Óxido de magnésio
MPa – MegaPascal
MTAA – Materiais termo-álcali ativados
N₂ – Gás nitrogênio
Na₂O - Óxido de sódio
N-A-S-(H) – Gel alcalino aluminossilicato
NaOH - Hidróxido de sódio
O₂ – Oxigênio
PVC - Policloreto de vinila
REF - Pasta geopolimérica de referência
RMN – Ressonância Magnética Nuclear
Si - Silício
SiO₂ - Dióxido de silício
SiO₃ – Trióxido de silício
SO₂ - Dióxido de enxofre
TiO₂ - Dióxido de titânio
UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais
UFOP - Universidade Federal de Ouro Preto
µm - Micrômetro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. CONCEITO E HISTÓRICO	17
3.1.1. ATIVAÇÃO ALCALINA E GEOPOLIMERIZAÇÃO.....	17
3.1.1.1. <i>Materiais precursores</i>	21
3.1.1.1.1. Caulim e metacaulim.....	24
3.1.1.1.2. Lama de rejeitos de minérios	27
3.1.1.2. <i>Ativadores alcalinos</i>	30
3.1.2. MECANISMOS DE GEOPOLIMERIZAÇÃO	34
3.1.3. PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DE GEOPOLÍMEROS NA CONSTRUÇÃO CIVIL ..	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1. MATERIAIS.....	43
4.2. MÉTODOS	45
4.2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRECURSORES.....	47
4.2.1.1. <i>Composição química</i>	47
4.2.1.2. <i>Distribuição granulométrica</i>	47
4.2.1.3. <i>Densidade real</i>	48
4.2.1.4. <i>Estrutura do arranjo atômico</i>	50
4.2.2. SÍNTESE DOS GEOPOLÍMEROS	50
4.2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS	54
4.2.3.1. <i>Calorimetria de condução isotérmica</i>	54
4.2.3.2. <i>Densidade aparente, absorção de água e porosidade</i>	55
4.2.3.3. <i>Resistência à compressão</i>	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS PRECURSORAS.....	58
5.1.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	58
5.1.2. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA.....	59
5.1.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	60
5.1.4. ESPECTROMETRIA POR INFRAVERMELHO	61
5.1.5. DENSIDADE REAL.....	63
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS GEOPOLIMEROS.....	64
5.2.1. CALORIMETRIA DE CONDUÇÃO ISOTÉRMICA.....	64
5.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	66
5.2.3. ESPECTROMETRIA POR INFRAVERMELHO	69
5.2.4. DENSIDADE APARENTE, POROSIDADE E ABSORÇÃO DE ÁGUA	70
5.2.5. ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	72
6. CONCLUSÕES	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

1. INTRODUÇÃO

A indústria da construção civil (ICC), um dos mais importantes setores da economia mundial, é altamente consumidora de materiais provenientes da transformação de recursos naturais, desde a produção até a execução da obra. Na ICC o principal insumo empregado é o Cimento Portland que em sua produção mundial, somente em 2016, gerou aproximadamente 2,2 bilhões de toneladas de CO₂, alterando significativamente a qualidade de vida da sociedade e do meio ambiente (ELÓI, 2020). Dessa forma, a busca pelo desenvolvimento de cimentos ecoeficientes como instrumento promotor para um futuro sustentável se torna uma necessidade atual.

A ativação alcalina é um processamento que permite obter materiais alternativos e potenciais à algumas aplicações do Cimento Portland; pode levar à obtenção de materiais com estruturas predominantemente amorfas, como as encontradas nos geopolímeros, ou estruturas similares às identificadas no Cimento Portland. No caso dos geopolímeros é comum a ativação de pozolanas, com ou sem uso de escórias, ou a incorporação de resíduos de mineração (NAJIMI; GHAFoori; SHARBAF, 2018; REN et al., 2020). A gama de aplicações desse material é abrangente e crescente, possibilitando ser utilizado como pasta, argamassa, concreto reforçado, matrizes para imobilização de resíduos perigosos, tóxicos e nucleares, dentre outros (BARRIE et al., 2015; LUUKKONEN et al., 2019; PALOMO et al., 2014).

No tocante a produção, especialmente relacionada à manipulação de álcalis, as pesquisas recentes se direcionam para uma nova família de geopolímeros obtidas a partir da ativação alcalina-térmica ou termo-álcali ativação (ALVARENGA, 2018; LUUKKONEN et al., 2018). Ke et al. (2015) produziram novos compostos, denominados geopolímeros de uma parte, pela adição de água a uma mistura obtida da calcinação à 800°C de lama vermelha (rica em alumina e cálcio) e pastilhas de hidróxido de sódio. Também, foram realizadas sínteses de geopolímeros de uma parte em misturas contendo diferentes teores de silicato de sódio, curadas em temperatura ambiente (NEMATOLLAHI; SANJAYAN; SHAIKH, 2015). Estudos de Duxon e Provis (2008), identificavam um potencial nesse tipo de síntese em comparação com a tradicional.

No enfoque de geopolimerização com matérias-primas locais, Habert, D'Espinose de Lacaillerie e Roussel, (2011) sugerem que o uso de resíduos com adequada relação de Si/Al poderia minimizar a proporção de solução de silicatos utilizada. Considerando

que os resíduos dos processos siderúrgicos e de mineração, em especial a lama de minério de ferro e escórias, na forma de micropartículas, constituem um passivo ambiental e são altamente reativos e ricos em sílica (SALES et al., 2015; NAJIMI; GHAFoori; SHARBAF, 2018; REN et al., 2020), justifica-se o seu uso como fonte alternativa de sílica na obtenção de geopolímeros.

Adicionalmente, para a disposição de rejeitos de mineração são, normalmente, utilizadas barragens, o que pode causar impactos socioambientais e econômicos severos: entre os anos de 1990 e 2010 aconteceram 33 acidentes considerados graves ou muito graves no mundo (FREITAS, 2019). De acordo com a *Bowker Associates Science & Research In The Public Interest* (LINDSAY NEW LAND BOWKER, 2015), no período entre 1955 e 1965 os vazamentos de rejeitos de barragem somaram 6 milhões de m³. No entanto esse montante superou 107 milhões de m³ entre 2005 e 2015. Em janeiro de 2019, ocorreu o rompimento da barragem da mina Córrego do Feijão em Brumadinho, MG, Brasil provocando o vazamento de cerca de 12 milhões de metros cúbicos de rejeitos, que acarretou na morte de aproximadamente 260 pessoas e da biodiversidade do rio Paraopeba (G1, 2019).

Diversos estudos vêm sendo desenvolvidos com uso dos rejeitos de mineração na produção de geopolímeros pelo método *two part* (BEZERRA et al., 2019; DEFÁVERI et al., 2019; FILIZZOLA et al., 2019; GUIMARÃES et al., 2018; KRISHNA et al., 2021; PINTO, 2011; SILVA et al., 2021). Outros autores empregaram os rejeitos de minério para a produção de elementos pré-fabricados destinados a pavimentação (ALVARENGA, 2018; COSTA, et al., 2014; PROVIS e BERNAL, 2018; REN et al., 2020). Na pesquisa de Defáveri et al. (2019) o geopolímero à base de rejeito de minério com e sem substituição parcial do precursor por resíduo de lã de vidro e solução alcalina de hidróxido de sódio foram beneficiados pela ativação térmica. Poucos estudos analisam a incorporação de rejeitos de minério de ferro como precursor utilizando o método *one part* (ELÓI, 2020; FIGUEIREDO et al., 2021).

Neste contexto, este trabalho avalia a eficiência da ativação alcalina, com vista à reação de geopolimerização, do metacaulim com uso de hidróxido de sódio e silicato de sódio, ambos sólidos, com e sem substituição parcial do precursor por 12,5%, 25,0%, ou 50,0% em peso por lama de rejeitos de mineração.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência da substituição parcial do metacaulim por lama de minério de ferro da barragem de rejeitos de Brumadinho-MG na síntese de geopolímeros.

Com base no objetivo geral, os seguintes objetivos específicos deverão ser atingidos:

- a. avaliar a influência do teor de substituição na reação de geopolimerização do metacaulim;
- b. avaliar a ocorrência da ativação alcalina;
- c. identificar o mecanismo de ação da lama de minério de ferro.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

São abordados os seguintes temas relativos a geopolímeros: considerações gerais, materiais precursores, ativadores alcalinos, mecanismos de geopolimerização, propriedades e aplicação de geopolímeros na construção civil.

3.1. CONCEITO E HISTÓRICO

3.1.1. Ativação alcalina e geopolimerização

A pesquisa e o desenvolvimento de materiais inovadores e ecoeficientes destinados à construção, que causem menor impacto ambiental em toda extensão do ciclo de vida, está diretamente relacionada à vitalidade da sustentabilidade do planeta (PACHECO-TORGAL; LABRINCHA, 2013). Nesse nicho encontram-se os ligantes elaborados pela ativação alcalina de precursores ricos em sílica e alumina, por meio de um processamento que permite obter materiais alternativos e potenciais à algumas aplicações do Cimento Portland.

De acordo com Puertas et. al. (2014), a utilização de materiais ativados por alcalinos formados com compostos ricos em sílica, alumina ou cinzas vulcânicas, ocorre há mais de 20 anos. Este fato fica evidente, quando se estuda a durabilidade e resistência de construções que antecedem a chegada do império romano e resistem até os dias de hoje (DAVIDOVITS, 2002). Esta sobrevivência pode ser justificada, provavelmente, pela reação química intrínseca da ativação dos aluminossilicatos promotores da longevidade destas construções. São várias as pesquisas que buscam compreender esta química e reaproveitá-la para melhorar a qualidade dos cimentos (ALVARENGA, 2018; DAVIDOVITS, 2002; PROVIS e BERNAL, 2014; SILVA, 2011).

Na década de 1930 se iniciou o desenvolvimento dos geopolímeros de aluminossilicatos pela reação de caulim e álcalis para fabricar alguns tijolos. Logo após, o químico Barrer, no Reino Unido, continuou com a descoberta da síntese de zeólitas, seguida da primeira escória álcali-ativada em Purdon, na Bélgica, e a continuação da reação com caulim. Nos EUA, na década de 1950, ocorreu o início da indústria de fabricação de zeólitas e peneiras moleculares. Em 1953, ocorreu a inserção do primeiro cimento álcali-ativado no comércio americano e em 1957 o

cientista ucraniano Glukhovsky começou a difundir o concreto de solo-silicato (GEO-POL, 2020). No entanto, o tema ascendeu quando Davidovits anunciou, em 1985, seus primeiros resultados com ativação de aluminossilicatos de diferentes tipos. Os polímeros inorgânicos resultantes da geoquímica foram denominados por ele como geopolímeros (DAVIDOVITS, 2002). Segundo Provis e Van Deventer, (2009) esses materiais foram desenvolvidos originalmente como uma alternativa de produto resistente ao fogo e simultaneamente não inflamáveis, depois da série de incêndios que ocorreram na França entre os anos de 1970 à 1973.

Segundo Davidovits (2002), o concreto geopolimérico pode ser aplicado em infraestrutura e reparação de rodovias. Um exemplo foi o uso do cimento Pyrament® nos aeroportos militares temporários da Arábia Saudita durante a guerra do Golfo em 1991 conforme demonstrado na Figura 3.1.1a. Outro exemplo, o aeroporto de Brisbane (Figura 3.1.1b), o segundo mais movimentado da Austrália, integrante da rota Brisbane-Sydney, a décima primeira rota mais utilizada no mundo e a sétima na região da Ásia-Pacífico. Devido a aplicação de aproximadamente 30.000 m³ de concreto geopolimérico, foi considerado o aeroporto ambientalmente correto de melhor desempenho no mundo, pela redução de 6.600 toneladas de gás carbônico.



a) Aeroporto na Arábia Saudita (1991)



b) Aeroporto Brisbane West Wellcamp – Austrália (2014)

Figura 3.1.1 – Aplicação de materiais ativados alcalinamente no mundo entre 1991 e 2014.

Fonte: Geopolymer Institute, 2015.

Nas duas obras avaliadas os materiais alcalinamente ativados demonstraram melhoria no desempenho mecânico se comparados aos materiais elaborados em concreto de cimento Portland da mesma região (GEO-POL, 2013). Desta maneira, a evolução de cimentos alternativos, ecoeficientes, oriundos de processos que abarquem menores emissões para a atmosfera e baixo consumo de energia, compõem uma linha de pesquisa de relevância mundial.

Provis e Bernal (2014), destacam como exemplo de aplicação de concretos ativados alcalinamente, as empresas *Pyrament* na América do Norte e a *E-Crete* na Austrália, com obras de infraestrutura civil e projetos de construção residencial. A Figura 3.1.2(a)

mostra a pavimentação da via *Westgate Freeway*, concluída em *Port Melbourne*, que exigiu a organização e implantação de toda cadeia de comercialização e produção *E-Crete* de concreto geopolimérico. O projeto foi aprovado para uso por um consórcio de construção constituídos por empresas multinacionais de construção e empresas de engenharia. Na Figura 3.1.2(b) é apresentada a instalação de painéis pré-moldados *E-Crete* de 55 MPa para *VicRoads*.



Figura 3.1.2 – (a) pavimentação E-Crete da Westgate Freeway em Port Melbourne e (b) painéis pré-moldados E-Crete VicRoads.
Fonte: Nazari; Sanjayan (2017).

Outros exemplos de projetos de construção civil utilizadores dos concretos *E-Crete* na Austrália são uma laje de piso residencial (Figura 3.1.3a) e uma calçada feita no local (Figura 3.1.3b).

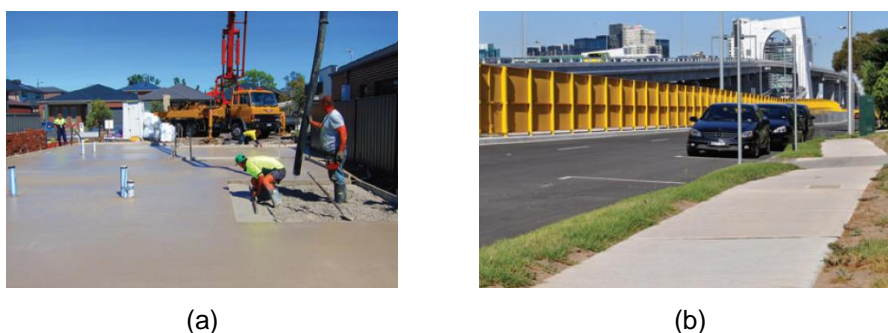


Figura 3.1.3 – (a) Laje de piso residencial (b) calçada.
Fonte: Provis; Bernal (2014).

No projeto *Melton Library & Learning Hub*, foram utilizados painéis pré-moldados *Zeobond* da *E-Crete* e concreto usinado no local (Figura 3.1.4). Este projeto ganhou prêmios de sustentabilidade e foi o primeiro edifício na Austrália a alcançar uma classificação cinco estrelas do conselho *Green Building* (ALVARENGA, 2018).



Figura 3.1.4 – Melton Library & Learning Hub na Austrália construído com pré-moldados e concreto usinado geopolimérico; à esquerda durante a obra e à direita a edificação pronta.

Fonte: Nazari; Sanjayan (2017); Provis; Bernal (2014).

Estudos mostram que muitos são os materiais usados como matéria prima - (precursores) na síntese de geopolímeros. As argilas calcinadas (metacaulim), as escórias de alto forno, os resíduos de mineração e as cinzas volantes são as mais estudadas. Incorporar subprodutos industriais como a sílica, casca de arroz, resíduos de vidro, feldspatos alcalinos, cal, casca de ovo calcinada, na matriz geopolimérica poderia ser uma solução interessante, econômica e ecológica para uso em substituição parcial aos materiais precursores tradicionais (ALVARENGA, 2018; CYR; IDIR; POINOT, 2012; HAJJAJI *et al.*, 2013; HE *et al.*, 2013; NAZARI; BAGHERI; RIAHI, 2011; PROVIS; BERNAL, 2014; TORRES-CARRASCO; PUERTAS, 2015; ROBAYO *et al.*, 2015; NAJIMI; GHAFOORI; SHARBAF, 2018; REN *et al.*, 2020; CONG, 2021). Na Figura 3.1.5 é possível notar a versatilidade de utilização de resíduos diversos, na composição da matriz geopolimérica, para formulação de novos produtos com características e desempenhos para aplicações diversificadas (REN *et al.*, 2020).

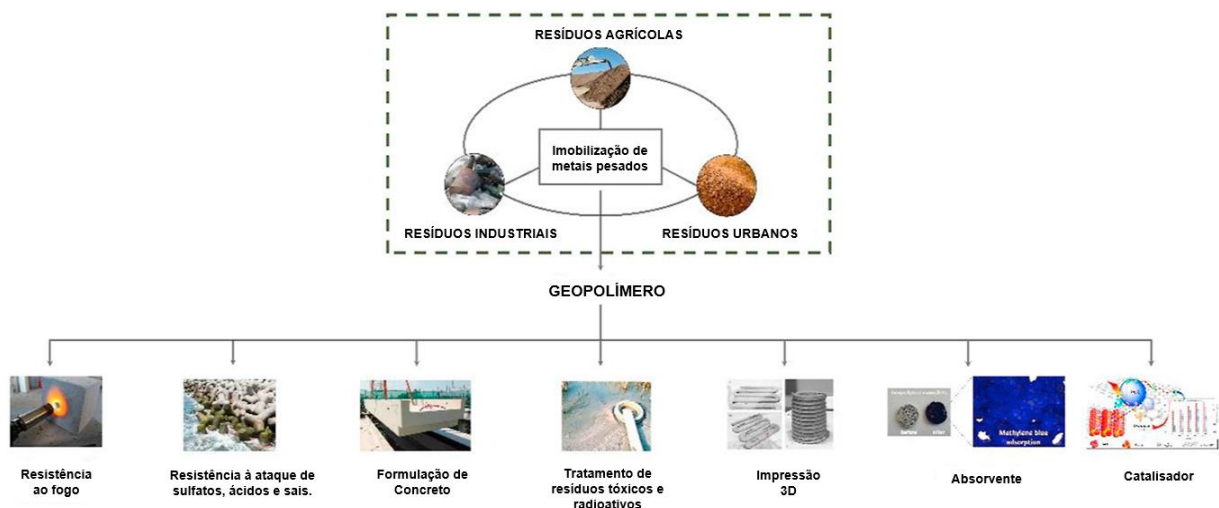


Figura 3.1.5 – Aplicações do geopolímero com adição de resíduos.

Fonte: Adaptado de Ren *et. al* (2020).

A Figura 3.1.6 ilustra os materiais e processos necessários para a produção de um concreto ativado por alcalinos. De acordo com Provis (2018) e Cong (2021), fatores como a fonte e o teor do ativador, proporções da mistura, as condições de transporte e as fontes de energia utilizadas na produção dos componentes são importantes para uma avaliação ambiental adequada.

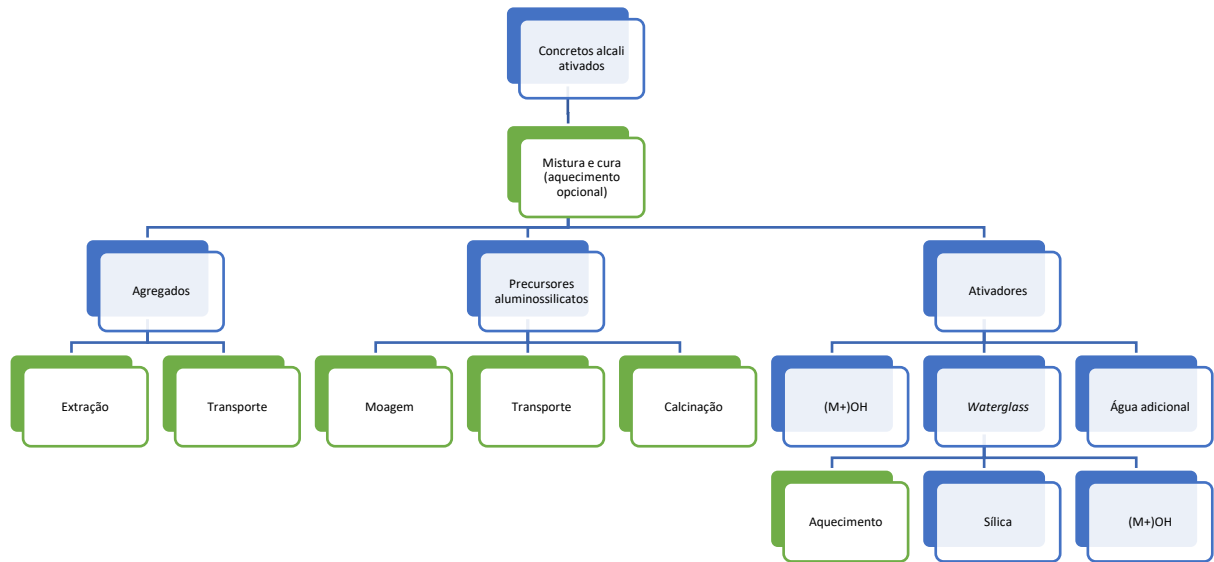


Figura 3.1.6 – Materiais (indicados pela cor azul) e processos (indicados pela cor verde) envolvidos na produção de um concreto ativado por alcalinos.
Fonte: Adaptado Alvarenga (2018) e Provis, (2018).

De acordo com Palomo et al., (2014) a ciência do cimento necessita direcionar seus esforços para implementar uma transição tecnológica dos materiais tradicionais para os ecoeficientes, pois esses demonstram possuir uma grande versatilidade para aplicações industriais. No entanto, não existe uma legislação específica na área de materiais álcali ativados. Os mesmos autores indicam a possibilidade de se basear na legislação existente, para promover a necessidade de regulamentação na fabricação e produção de cimentos alcalinos e concretos.

3.1.1.1. Materiais precursores


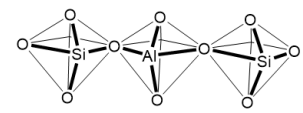
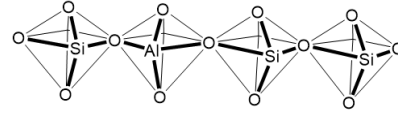
Qualquer material inorgânico que contenha silício e alumínio em sua composição, e esteja no estado amorfo, pode ser utilizado como matéria-prima precursora no processo de ativação alcalina. Estes materiais podem ser obtidos direto da natureza, como é o caso do mineral caulim, ou podem ser aproveitados resíduos agrícolas e/ou industriais, como as cinzas da queima de biomassa, as cinzas volantes e a escória de alto-forno (TASHIMA, 2012; DAVIDOVITS, 1991; CONG, 2021).

A alta variabilidade encontrada na composição química das diversas fontes disponíveis em cada região do mundo, prejudica a comparação dos dados referenciados na literatura. Portanto, a escolha de uma fonte ideal se dá em função do tipo de aplicação e da necessidade específica do produto final (DUXSON; PROVIS, 2008; LUZ; LINS, 2008).

No entanto, são considerados geopolímeros os materiais álcali-ativados que possuem baixa ou nenhuma constituição de cálcio e cujo usual precursor é o metacaulim (ALVARENGA, 2018; PROVIS, BERNAL; 2014). Relatos de Provis, Lukey e Van Deventer (2005) indicam que os geopolímeros são compostos por um montante aglomerado de zeólitas nano cristalinas interligadas entre si por uma fase amorfa. A identificação dos geopolímeros é caracterizada pela formação de uma fase de ligação envolvendo um gel de aluminossilicato alcalino no qual os silícios e alumínio estão interligados em estrutura tetraédrica tridimensional (ALVARENGA, 2018; DAVIDOVITS, 1991; BARBOSA; MACKENZIE; THAUMATURGO, 2000; REES *et al.*, 2008). A estrutura de cadeia polimérica tridimensional dos geopolímeros é desenvolvida a partir da reação de um aluminossilicato sólido em solução densamente alcalina (PROVIS, 2018).

Davidovits (2002), classificou os geopolímeros em função da razão Si/Al das ligações poliméricas (Si-O-Al) derivadas de seus precursores: poli-sialato (1:1), poli-sialato-siloxo (2:1) e poli-sialato-dissiloxo (3:1) (Tabela 3.1.1).

Tabela 3.1.1- Monômeros para formação dos geopolímeros de acordo com a relação Si/Al.

Razão Si/Al	Monômero	Estrutura 3D
1:1	Poli-sialato -Si-O-Al-O-	
2:1	Poli-sialato-siloxo -Si-O-Al-O-Si-O-	
3:1	Poli-sialato-dissiloxo -Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-	

Fonte: Adaptado Davidovits (1999; 2002; 2008).

Ainda são resumidas pelo mesmo autor as aplicações em diversas áreas segundo a mesma relação Si/Al como visualizado na Figura 3.1.7.

A razão molar entre o $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ existente nos materiais precursores afeta expressivamente o grau de polimerização (PIMRAKSA et al., 2011; CONG, 2021). O aumento dessa relação Si/Al tende a provocar efeitos favoráveis na resistência mecânica das misturas ativadas (ALVARENGA, 2018; OZER; SOYER-UZUN, 2015; SAMSON; CYR; GAO, 2017). Provis e Van Deventer (2014), entretanto, apresentam que os produtos formados nos extremos ($1 > \text{Si:Al} > 5$) tendem a apresentar baixas resistência à compressão, estabilidade térmica, e resistência química, além de apresentar uma tendência à dissolução na água e por isso podem não ser adequados para aplicações na construção civil.

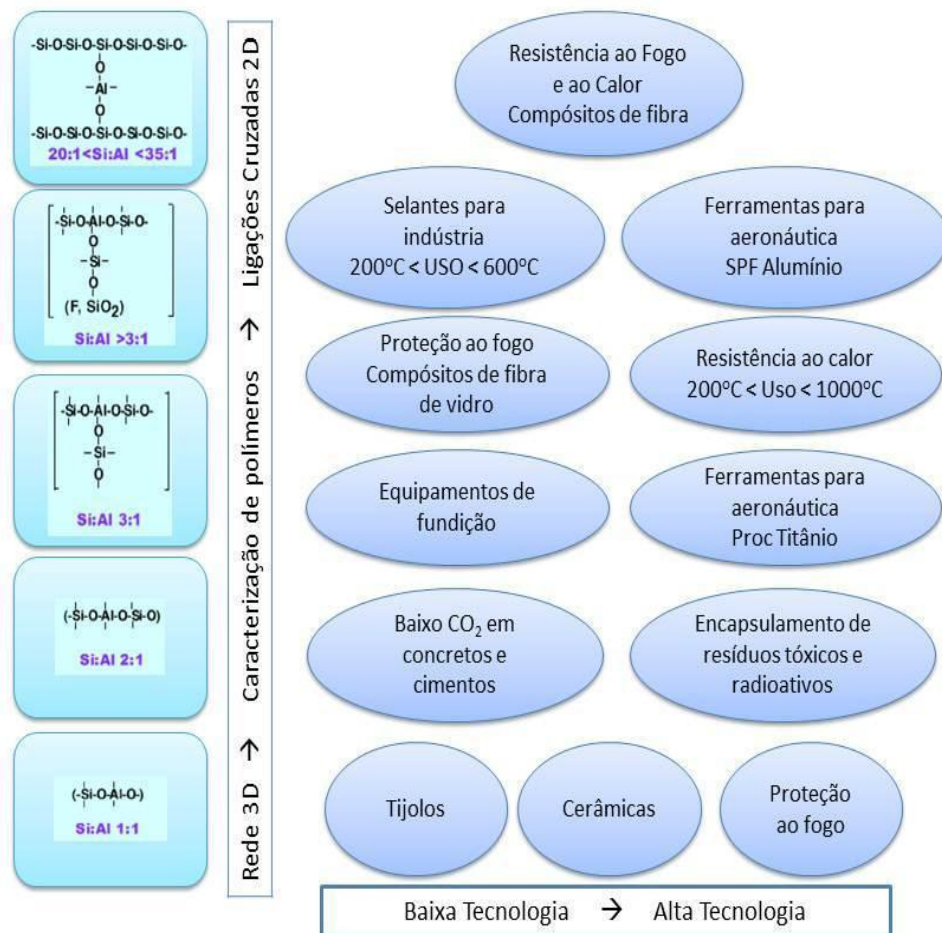


Figura 3.1.7 – Tipo de aplicações de geopolímeros de acordo com a razão Si/Al.
Fonte: Adaptado de Davidovists (2002; 2008); GEOPOLYMER.ORG (2019); Silva (2011).

Segundo Provis, Palomo e Shi, (2015), os materiais precursores amorfos podem exibir características vítreas, como as escórias de alto forno e as cinzas volantes, ou oferecer estruturas em camadas, provocadas por tratamentos térmicos, como o metacaulim e as demais argilas calcinadas. O teor de cálcio disponível nos precursores tem influência direta na nanoestrutura dos materiais ativados por

alcalinos. Um sistema com cálcio em teor elevado desenvolve um gel de hidrato de aluminossilicato de cálcio com uma estrutura análoga à tobermorite, enquanto sistemas com baixo teor de cálcio aproximam-se de gel de aluminossilicato alcalino, com estrutura pseudo-zeolítica altamente reticulada e desordenada. Shi, Fernández-Jiménez e Palomo (2011), demonstram um diagrama ternário em função dos índices de SiO_2 , Al_2O_3 e CaO , conforme visualizado na Figura 3.1.8.

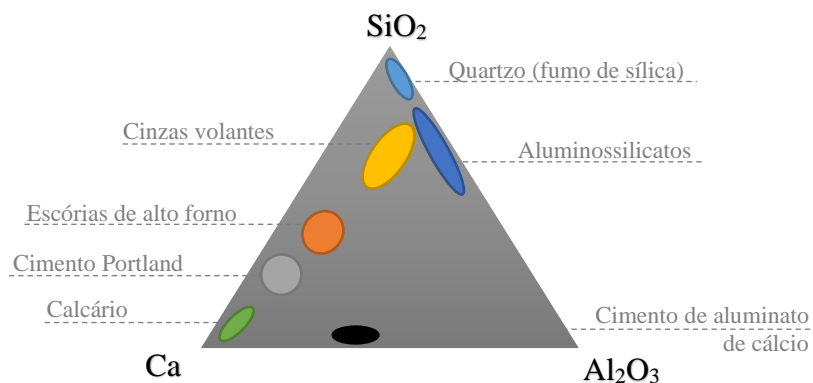


Figura 3.1.8 – Diagrama ternário SiO_2 , Al_2O_3 e CaO .
Fonte: Adaptado Alvarenga (2018) e Shi *et al.* (2011).

Outro aspecto importante que deve ser observado para a seleção de uma fonte precursora é a identificação do tamanho médio das partículas. Nazari, Bagheri e Riahi (2011) identificaram partículas mais finas, com elevada área superficial, sendo tendenciosas na formação de estruturas mais densas e, por isso, mais resistentes. Najimi, Ghafoori e Sharbaf (2018) confirmam que quanto menores as dimensões das partículas, maior será a dissolução dos aluminossilicatos, e, portanto, maior a eficiência da geopolimerização. Zhang *et al.* (2016) estudaram as propriedades cristalográficas, físicas e químicas de cinzas volantes com relação ao processo de geopolimerização e à resistência mecânica. Eles sugeriram uma indexação para classificar os materiais precursores em função das resistências à compressão obtidas. O índice apresentou desempenho satisfatório e pode ser utilizado na identificação e seleção de materiais precursores adequados para a ativação alcalina de geopolímeros de alta resistência.

3.1.1.1.1. *Caulim e metacaulim*

O termo caulim é originário da palavra chinesa *Kauling* (colina alta) e se refere a colina Jauchau Fu, que possui uma jazida há muito tempo explorada. A argila retirada do

local é formada principalmente pela caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e possui coloração branca devido ao baixo teor de ferro (SILVA, 2001).

De acordo com Silva (2001), o caulim além de ser um material muito importante, é um dos 6 materiais mais abundantes da crosta terrestre. Suas principais utilizações são: na indústria de papel, na indústria de tintas e vernizes e na produção de artigos cerâmicos. O Brasil comporta, na região amazônica, cerca de 28% suas das reservas mundiais e sua composição química é diversificada em função da origem.

Um dos precursores mais utilizados no mundo é o metacaulim, nome dado para o produto resultante de um tratamento térmico aplicado no caulim. Este processo é chamado de calcinação. O resultado deste procedimento produz um material pozolânico de alta reatividade. Basicamente, a calcinação remove a água existente na caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); com isso a estrutura do material é modificada, resultando em uma fonte de aluminosilicatos amorfa ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) chamada de metacaulinita. (ILÍĆ, 2010; HE et al., 2012; HAJJAJI et al., 2013; CONG, 2021).

Dependendo da origem e natureza do material, emprega-se normalmente sobre o caulim uma temperatura que varia entre 500°C e 750°C . Os materiais precursores usados na geopolimerização variam significativamente em função do tamanho de partícula, pureza e a cristalinidade da caulinita a partir do seu local de origem (PROVIS; BERNAL, 2014). A Figura 3.1.9 mostra o processo de calcinação para obtenção do metacaulim.

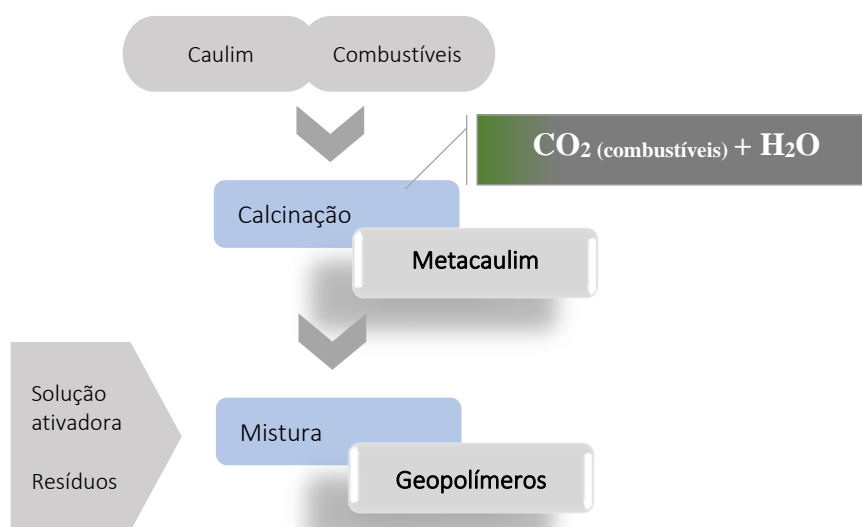


Figura 3.1.9 – Representação esquemática do processo de calcinação do metacaulim e produção do geopolímero.

Fonte: Alvarenga (2018).

O consumo de energia e a emissão de gases tóxicos, se comparados a produção de cimento Portland, são menores. Isso ocorre devido a dois fatores: às maiores temperaturas exigidas no forno de calcinação do clínquer e as emissões de CO₂ liberadas no processo de fabricação do cimento, enquanto no metacaulim o vapor de água (H₂O) é liberado (NAJIMI; GHAFUORI; SHARBAF, 2018). Em uma segunda etapa, ao metacaulim é adicionada a solução ativadora e/ou resíduos para elaboração dos geopolímeros.

A reatividade do aluminossilicato em meio alcalino ocorre, especialmente, pela desorganização das estruturas de alumínio, que octaedralmente coordenadas na caulinita, se decompõem em tetraedros no metacaulim. O efeito da perda das associações de hidroxila, durante o aquecimento, são ligações Al-O-Al altamente energéticas e adequadas à reação. Além do que a dissolução das camadas de alumínio deixa os locais de silício abertos para a interação alcalina, tornando o metacaulim um precursor muito reativo (PROVIS; BERNAL, 2014). Na pesquisa de Hoppe (2017), são indicados resultados da caracterização estrutural de um metacaulim (Figura 3.1.10). Pela análise do difratograma de raios x, a estrutura aparenta desordem, com o halo presente entre $2\theta = 18^\circ$ e 35° indicativo da presença de material amorfo.

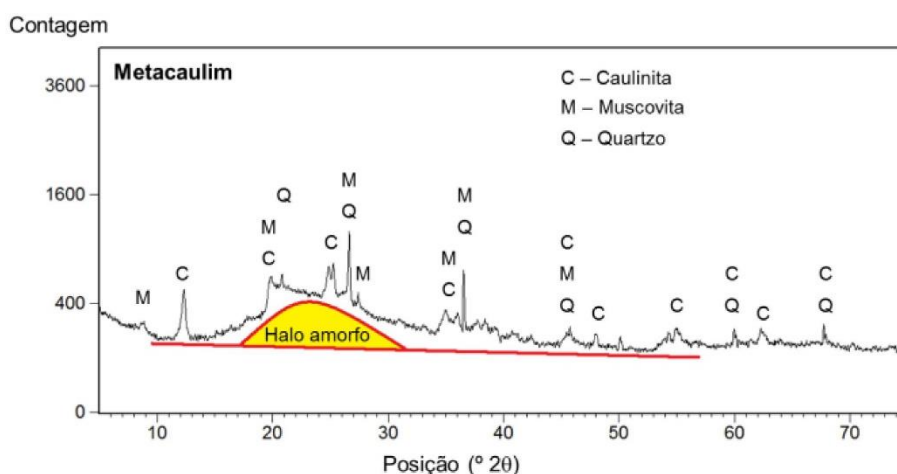


Figura 3.1.10 – Difratograma de raios X do metacaulim.
Fonte: Hoppe (2017).

De acordo com Luz e Lins (2008), o metacaulim, por não ser considerado um resíduo industrial, tem um maior controle de reatividade, impurezas, cor e performance, sendo a sua finura bastante apreciada no quadro de melhor desempenho. He et al., (2012) e Hajjaji (2013) usaram, nas suas experimentações, o metacaulim como material precursor para a síntese de geopolímeros. Burciaga-Diaz, Escalante-Garcia e

Gorokhovsky, (2012) empregaram o metacaulim de baixa pureza para elaborar materiais cimentícios geopoliméricos de menor custo.

Pacheco-Torgal e Labrincha, (2013) comparam o metacaulim com alguns materiais precursores, com relação ao tamanho médio de partículas e área superficial. Dentre os materiais comparados (Figura 3.1.11), quanto menor o tamanho das partículas e maior área superficial, acende a performance e o grau tecnológico deles. Nesse cenário, o metacaulim pode ser considerado superior as cinzas volantes e ao cimento Portland. Os autores creem que as pesquisas tendam para utilização de nano sílica e sílica ativa (ALVARENGA, 2018).

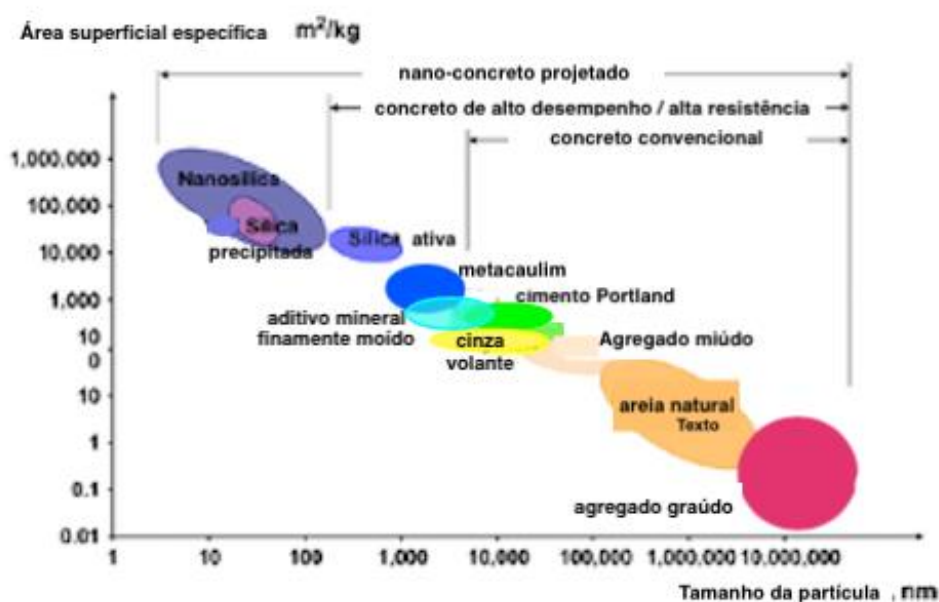


Figura 3.1.11 – Caracterização dimensional (área superficial e tamanho de partícula) do metacaulim.
 Fonte: Adaptado de Torgal e Labrincha (2013).

Nota-se que as alterações encontradas são significativas nos diversos tipos de metacaulim, referentes a razão molar SiO_2/Al_2O_3 , tamanho médio de partícula e a área superficial. Essa vasta escala de fontes torna incerta a existência de formulação, receitas específicas e aperfeiçoadas para a síntese de geopolímeros.

3.1.1.1.2. Lama de rejeitos de minérios

Sumariamente, de acordo com DNPM, barragens de lama de rejeitos de mineração são estruturas construídas para recolher os rejeitos dos processos de extração e beneficiamento de minério (ANM, 2019). No Brasil, existem 769 barragens de mineração, e, somente 425 (55%) dessas, estão incluídas na Política Nacional de

Segurança de Barragens (PEREIRA et al., 2019), o que indica a iminência de tragédias associadas ao rompimento principalmente no estado de Minas Gerais, onde encontram-se 219 delas. Além de tudo, das 425 barragens monitoradas, 84 foram construídas pelo método de alteamento à montante e 63 apresentam risco alto ou moderado e considerado pouco seguro ou estável (Pereira et al., 2019; ANM, 2019). Pereira et al. (2019) apud Aires et al. (2018), afirmam que as mudanças drásticas na cobertura da terra causadas pelo rompimento de barragens de lama de rejeito de mineração. Também, acarretam impactos severos, como distúrbios hidrológicos, problemas socioeconômicos, contaminação do meio físico e biótico, mortes e comprometimento da saúde e bem-estar das populações atingidas (Foley et al., 2005; Dias et al., 2018; Carvalho et al., 2017; Queiroz et al., 2018; Magris et al., 2019; Neves et al., 2018).

No dia 25 de janeiro de 2019, três anos após o rompimento de uma barragem de rejeitos ocorrido em Mariana, Minas Gerais, novo rompimento de barragem de rejeitos de minério de ferro associada à mineradora Vale S.A. ocorreu em Brumadinho, MG, Brasil. A barragem foi construída em 1976, pelo método de alteamento a montante por outra empresa, e adquirida pela mineradora em 2001. A barragem operava com 86 metros de altura e 720 metros de comprimento na época do seu rompimento (INSTITUTO ENGENHARIA, 2019). Os rejeitos da Barragem I, oriundas da mina Córrego do Feijão, transbordaram outras duas barragens e escoaram por uma faixa extensa de terras do município de Brumadinho, até serem drenados pelo rio Paraopeba (Figura 3.1.12).

O maior impacto imediato provocado pelo rompimento da barragem foi o de perdas humanas. Até o dia 05 de abril de 2019, setenta dias depois do rompimento, foram contabilizadas 260 mortes e 10 pessoas seguem desaparecidas ou sem identificação (G1, 2019). O elevado número de óbitos no desastre refere-se, principalmente, à localização das áreas administrativas da empresa, próximas à barragem rompida, e de residências, que se estendiam desde as proximidades da mina até a comunidade de Parque da Cachoeira (Figura 3.1.12). Os impactos secundários e não menos importantes ocorridos foram a devastação da fauna local e mortandade da biota existente no rio Paraopeba, que tem sua foz na represa de Três Marias e é um dos principais afluentes do rio São Francisco. A deposição da lama de rejeitos de minério contaminadas no Rio Paraopeba comprometeu o abastecimento de água da Região Metropolitana de Belo Horizonte e impossibilitou a continuidade das atividades de

pesca para consumo próprio ou comercial anteriormente realizadas pelos moradores ribeirinhos.



Figura 3.1.12 – Localização da mina Córrego do Feijão e das localidades atingidas pelo rompimento. Fonte: G1 (2019).

Oliveira et al. (2019) afirmam que os geopolímeros podem comportar em sua síntese, recursos de matéria-prima muito abundantes na crosta terrestre, com predominância da sílica (SiO_2) e da alumina (Al_2O_3). Este é o caso das lamas de rejeitos de mineradoras. Huang et al. (2013) estudaram a adição de rejeito de mineração como agregado para o desenvolvimento de compósitos cimentícios e Zhao et al. (2014) utilizaram o rejeito de mineração como agregado para desenvolvimento de concreto de alta performance.

Geopolímeros contendo a presença de ferro é um assunto ainda pouco explorado em pesquisas científicas. No entanto, é possível que sua incorporação seja importante para reação de geopolimerização (NAZARI; SANJAYAN, 2017; FILIZOLA, 2019; CONG, 2021). Gomes et al. (2010; 2014) salientam que a incorporação de precursores ricos em ferro nas sínteses pode levar à uma interação estrutural entre o ferro e a estrutura geopolimérica; o

alumínio seria substituído pelo ferro dentro dos locais octaédricos. Quanto a resistência à compressão, Gomes et al. (2014) sugerem que a relação atômica silício/alumínio seria semelhante à relação atômica silício/(alumínio+ferro) quando adicionados os precursores ricos em ferro.

Além da ativação alcalina comumente ocorrida nos geopolímeros tradicionais foram estudados por Kaze et al. (2021) a síntese de ligantes pela ativação de ácido-fosfato ($\text{pH} \leq 2$) com pós de aluminossilicatos de solos lauréticos ricos em ferro, e são descritos pelos pesquisadores como geopolímeros, devido às analogias entre a ativação alcalina e a química de ativação ácida. Os resultados de resistência à compressão, obtidos nessa pesquisa, alcançaram patamares de 65 MPa aos 28 dias de cura.

3.1.1.2. Ativadores alcalinos

Os hidróxidos e silicatos de metais alcalinos MOH ou alcalinos-terrosos $\text{M}(\text{OH})_2$ são os principais ativadores empregados na produção de geopolímeros. Eles são utilizados, na maioria das vezes, na forma de uma solução aquosa previamente preparada.

O alto grau de liberação de calor associado à dissolução dos hidróxidos em água pode acarretar em tensões térmicas prejudiciais durante a geopolimerização (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014). Esse processo é chamado de *two part mixing*, devido a solução ser previamente preparada e depois misturada com os precursores. Soluções de sódio e potássio com $\text{pH} > 13$ implicam em riscos à saúde de seus manipuladores, pelo fato de serem corrosivas.

O hidróxido de sódio (NaOH) e o silicato de sódio (Na_2SiO_3) são os mais usados, embora soluções com hidróxido de potássio (KOH) apresentem maior potencial de reação. Isso ocorre 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). Deste modo, os precursores ativados com KOH, na maioria das vezes, apresentam melhores valores de resistência à compressão em comparação com geopolímeros sintetizados a partir de soluções de NaOH. As misturas ativadas por KOH exibem uma menor tendência para a cristalização que as misturas similares contendo NaOH. No entanto, os aglutinantes de aluminossilicato ativados por KOH

foram menos estudados e as diferenças nas propriedades dos materiais alcalinos são complexas (DUXSON *et al.*, 2007c).

Outra possível forma de utilização dos hidróxidos alcalinos é através da calcinação juntamente com aluminossilicatos sólidos para formar um precursor que seja produzido apenas adicionando água, denominados *one part mixing* ou *just add water*. Feng, Provis e Van Deventer (2012) produziram precursores pela ativação térmica da albita com hidróxido e carbonato de sódio. Os geopolímeros sintetizados através da ativação térmica da albita com NaOH mostram uma maior resistência à compressão que as produzidas com Na₂CO₃ na mesma dosagem. Os autores concluem que a ativação de aluminossilicatos naturais, por tratamento térmico tem grande potencial no desenvolvimento de novos monocomponentes geopoliméricos.

Os ativadores alcalinos apresentam significativa importância no desenvolvimento da estrutura dos geopolímeros. Teoricamente, todo material aluminossilicato pode ser ativado alcalinamente em um meio básico com alta solubilidade. Segundo Shi, Fernández-Jiménez e Palomo, (2011) a incorporação de um quarto elemento (os álcalis) ao sistema ternário poderia levar a muitas inovações no desenvolvimento de novos aglutinantes. Desta forma, o diagrama de fase quaternária CaO-Al₂O₃-SiO₂-Na₂O levaria em consideração as fases puras e compatibilidade entre elas (Figura 3.1.13).

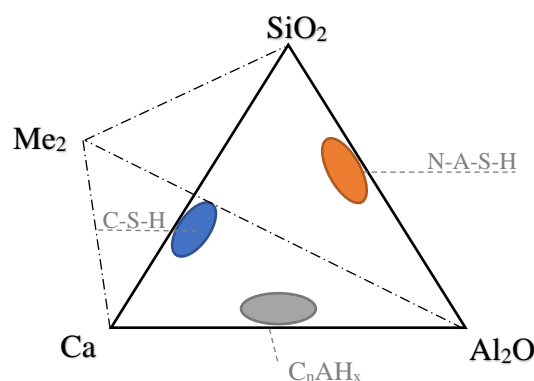


Figura 3.1.13 – Diagrama quaternário Me₂O-CaO-SiO₂-Al₂O₃·(H₂O).
Fonte: Shi, *et al.* (2011).

A ativação alcalina de materiais aluminossilicatos é um processo químico que transforma estruturas parcial ou totalmente amorfas, vítreas ou metaestáveis em estruturas compactas de cimento (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2006). A química da ativação baseia-se na elevação da alcalinidade do meio para dissolver o silício e o alumínio por hidrólise da superfície das partículas (DUXSON *et al.*, 2007c). A escolha da natureza e a concentração dos ativadores precisa levar em consideração a

estrutura e as propriedades mecânicas dos produtos que se deseja obter, além da sua disponibilidade e o custo. Segundo Torres-Carrasco (2015), melhores propriedades são obtidas quando os ativadores são compostos por soluções de silicatos alcalinos hidratados. Deve-se levar em consideração dois fatores importantes na utilização do silicato na preparação dos geopolímeros: a concentração de sílica e a relação molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$, onde M é o metal alcalino (normalmente Na^+ ou K^+). Uma dissolução com uma relação molar alta (3.3) possui uma 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. O controle da relação $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ feito pela adição de MOH, forma uma solução ativadora composta pela mistura de silicato e hidróxido que é conhecida como *waterglass*.

Soutsos et al., (2016), estudaram os fatores que afetam a resistência à compressão de geopolímeros fabricados com cinzas volantes. Foi utilizado uma mistura de hidróxido de sódio e silicato de sódio como ativador químico, e como resultado eles obtiveram uma resistência à compressão de 70 MPa aos 28 dias. Os resultados mostraram que a presença de silicatos na solução é um parâmetro importante que afeta a resistência.

Segundo Provis e Bernal (2014), a principal desvantagem associada ao uso de soluções de silicato alcalino na ativação alcalina está relacionada à alta viscosidade dessas soluções. As soluções de silicato de potássio mostram uma viscosidade muito menor às encontradas nos silicatos de sódio. Isso ocorre, pois, o K^+ , um cátion relativamente hidratado, não restringe o movimento da água na mesma extensão que o Na^+ ; portanto uma solução concentrada de silicato de potássio pode fluir com menos restrição.

Estudos de Singh et al. (2015), apresentam uma revisão da literatura sobre os avanços em geopolímeros produzidos por ativação alcalina de alumino silicatos. São discutidas as propriedades de argamassas e concretos de cimentos geopoliméricos no estado frescos e endurecidos. Estudou-se, também, a zona de transição interfacial entre agregado e o geopolímero e sua ligação com reforço de aço, assim como a resistência a temperaturas elevadas. Os resultados da pesquisa apresentaram que os concretos geopoliméricos revelam propriedades similares ao de concreto de cimento Portland, e possui potencial para ser usado em aplicações de engenharia civil.

Favier et al. (2013) analisaram as propriedades elásticas das suspensões reativas de metacaulim em soluções de silicato de sódio e identificaram melhores resistências

mecânicas quando comparadas ao cimento Portland. Segundo Weerdt (2011), o hidróxido sódio é menos expansivo, e apresenta uma perda significativa de solubilidade em baixas temperaturas, podendo ocorrer inclusive precipitações. Duxson, (2006) afirma que o tipo de cátion envolvido na reação de ativação afeta o desenvolvimento estrutural do sistema. Em geral, o íon OH^- atua como catalisador da reação e o cátion de metal alcalino promove a formação estrutural do elemento.

Pacheco-Torgal, Castro-Gomes e Jalali (2008), mostram que o mecanismo de reação dos geopolímeros consiste em um modelo de três passos: dissolução, organização e endurecimento. Além disso, os produtos da reação dependem em grande parte dos ativadores e dos materiais precursores. Sistemas (Si + Al), os produtos de reação são estruturas tipo zeólitas. Enquanto os sistemas (Si + Ca) formam um gel C-S-H como o principal produto da reação.

Estudos realizados com soluções de metacaulim comprovaram que o grau de reação em misturas ativadas com silicato de sódio em solução de NaOH é maior quando comparadas com misturas utilizando apenas NaOH (GRANIZO et al, 2000; GRANIZO et al, 2007). Esse fato é devido a reação da sílica contida do silicato de sódio acontecer antes da reação da sílica do metacaulim, deixando uma maior proporção de composto sem reagir (em comparação com a ativação com NaOH (GRANIZO et al., 2007).

Pinto (2004) estudou a ativação alcalina de metacaulim e constatou que, durante a utilização de uma solução alcalina com silicato de sódio, um aumento da resistência mecânica, de 30 a 60 MPa em compressão e de 5 a 7 MPa na resistência à flexão. Fernandez-Jimenez & Palomo (2004) relataram um incremento de 40 a 90 MPa após apenas um dia de cura, ao utilizar solução de NaOH conjuntamente ao silicato sódio como ativador alcalino, em substituição ao uso isolado de NaOH na mistura.

Altan e Erdogan (2012) investigaram o desenvolvimento da resistência de argamassas de escória álcali ativadas, com hidróxido de Na^+ e K^+ e silicato de sódio, em temperaturas elevada e ambiente. Evidenciou-se a influência direta do aumento da concentração da solução de NaOH na velocidade de ganho de resistência e na resistência final das misturas curadas a temperatura ambiente, uma vez que afeta a taxa e a quantidade de dissolução da escória.

3.1.2. Mecanismos de geopolimerização

Segundo Provis e Bernal (2014), nas discussões sobre a química dos aglutinantes ativados por álcali, é essencial primeiro identificar os sistemas de acordo com os tipos de gel predominantes da estrutura. No primeiro, com elevado teor de cálcio ($\text{Ca} / (\text{Si} + \text{Al}) = 1$), é formado um gel de cálcio alumino silicato hidratado C-A-S-H¹ e no segundo, pobre em cálcio, um gel aluminosilicato alcalino N-A-S-(H). Uma descrição mais completa desses sistemas poderia ser demonstrada 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 identificado entre parênteses.

Segundo Torres-Carrasco (2015), em 1994, Glukhovsky propôs um mecanismo de reação para a geopolimerização organizado em três estágios: destruição-coagulação, coagulação-condensação, condensação-cristalização que foi revisado por Duxson et al., (2007c), Shi, Fernández-Jiménez e Palomo, (2011) e Palomo et al., (2014). Na Figura 3.1.14 é apresentado um novo modelo de geopolimerização proposto por Shi, Fernández-Jiménez e Palomo (2011), onde o primeiro passo identificado representa a dissolução das partículas sólidas dos precursores vítreos e/ou amorfos em uma solução alcalina com $\text{pH} > 10$. Nesse estágio inicial são liberados aluminatos e silicatos provavelmente como monômeros.

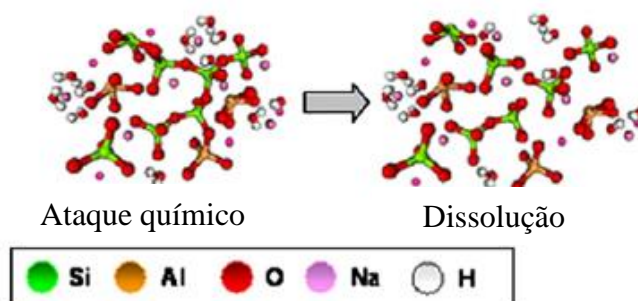


Figura 3.1.14 – Liberação de aluminatos e silicatos como monômeros.
Fonte: Shi (2011).

As moléculas menores (Figura 3.1.14) se aglutinam e formam moléculas maiores que se precipitam sob a forma de um gel. Nessa precipitação de polímeros pode ser

¹ Os óxidos presentes na química da geopolimerização serão identificados pelas seguintes abreviações: S para representar SiO_2 ; A para Al_2O_3 ; C para CaO ; N para Na_2O ; K para K_2O ; H para H_2O . O (H) será mostrado entre parênteses quando a água não for um componente estrutural importante no gel.

observado um pequeno grau de arranjo e ordenação estrutural que, de acordo com dados obtidos por meio dos ensaios de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), favorecem a formação de um composto metaestável rico em Al. Os tetraedros de Si e Al se ligam inicialmente para formar anéis contendo quatro unidades tetraédricas secundárias (geralmente alternadas de alumínio e silício), isto é, unidades de construção secundária com predominância de unidades Q^4 (4Al) (PALOMO, ALONSO, FERNANDEZ-JIMÉNEZ, 2004; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, CRIADO, 2005). Os cátions neutralizadores da carga elétrica resultante da substituição de um silício com um tetraedro de alumínio ficam posicionados nas aberturas deixadas na estrutura mostradas na Figura 3.1.15.

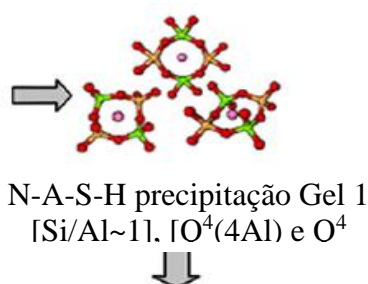
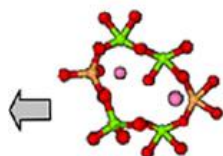


Figura 3.1.15 – Cátions posicionados nos anéis contendo quatro unidades tetraédricas secundárias.
Fonte: Shi (2011).

O alto teor de alumínio neste produto da reação intermediária, denominado Gel 1 (Si/Al \approx 1) pode ser explicado pela maior concentração de íons Al³⁺ no meio alcalino, nas primeiras horas do processo. Essa concentração mais elevada, por sua vez, pode ser atribuída à dissolução acelerada do alumínio quando comparada à dissolução do silício. Tal ocorrência se deve pela existência de ligações do Al-O serem fracas e, portanto, mais facilmente fragmentadas quando comparadas às ligações de Si-O. (PALOMO, ALONSO, FERNANDEZ-JIMÉNEZ, 2004; PROVIS, LUKEY, VAN DEVENTER, 2005). Na sequência desse avanço da reação, novos grupos de Si-O oriundos da fonte sólida inicial se dissolvem, favorecendo a evolução do Gel 1 (rico em Al) em um novo Gel 2 (Si/Al \approx 2) apresentado na Figura 3.1.16.



N-A-S-H precipitação Gel 2
 $[\text{Si}/\text{Al} \sim 2]$, $[\text{O}^4(3\text{Al})]$ e O^4

Figura 3.1.16 – Evolução do Gel 1 para o Gel 2.
 Fonte: Shi (2011).

As mudanças observadas nos espectros de RMN de ^{29}Si e FTIR confirmam essa mudança de fase. A intensidade dos sinais de RMN associados a estruturas ligeiramente condensadas ($\text{Q}^4(4\text{Al})$) diminui, enquanto se aumenta a intensidade dos sinais associados à presença de estruturas condensadas ($\text{Q}^4(3\text{Al})$ e $\text{Q}^4(2\text{Al})$). A elevação da relação Si/Al promove a melhoria significativa das propriedades mecânicas dos géis de aluminossilicato formados (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, CRIADO, 2005). Entretanto, essa ordenação tridimensional, apresentada na Figura 3.1.17, ocorre somente na escala atômica a nanométrica. O produto de reação principal formado, na escala microestrutural, é um gel de aluminossilicato alcalino amorfo (N-A-S-H), cuja composição química varia dependendo do material precursor adotado, do tipo de ativador alcalino usado e das condições da síntese.

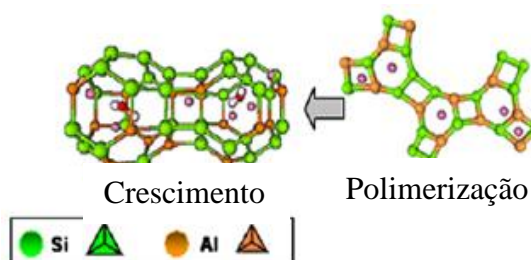


Figura 3.1.17 – Ordem tridimensional na escala nanométrica do produto de reação principal.
 Fonte: Shi (2011).

O processo de ativação alcalina envolve várias etapas, que ocorrem tanto em série como simultaneamente, conforme descrito por Muñiz-Villarreal et al. (2011). Assim, a compreensão da cinética das reações por calorimetria isotérmica fornece subsídios importantes sobre a reologia dos geopolímeros por meio das reações exotérmicas. Apesar dessa técnica ainda ser pouco aplicada, quando avaliada com ensaios complementares, permite o entendimento e aperfeiçoamento na escolha de materiais adequados para os diversificados empregos práticos (OBENAU-EMLER et al, 2020). A mistura do precursor com o ativador nos geopolímeros, desenvolve uma liberação de calor, a qual normalmente ocorre em dois picos exotérmicos (BERNAL, 2015b;

CHITHIRAPUTHIRAN, NEITHALATH, 2013; GAO, YU, BROUWERS, 2015), sendo o primeiro pico atribuído à dissolução de partículas e formação de meros (aluminatos, silicatos etc.) e o segundo pico, de menor amplitude em relação primeiro, correlacionado ao desenvolvimento e a precipitação dos produtos de reação. É possível observar na literatura, que a intensidade desses picos e o período (horas) no qual ocorrem, geralmente variam consideravelmente entre os sistemas estudados (BERNAL, 2015b; CHITHIRAPUTHIRAN, NEITHALATH, 2013).

Recentes estudos demonstram ainda a manifestação de um único pico exotérmico, este atribuído a uma possível justaposição dos picos, conseguinte a uma progressiva liberação dos produtos de reação (LI, SHI, ZHANG, 2019; SUN, VOLLPRACHT, 2018). Por se tratar de um sistema complexo, embora a etapa de dissolução seja exotérmica, uma maior taxa de dissolução das partículas não implica necessariamente na maior formação de produtos da reação, visto que as temperaturas necessitam ser bastante altas para extrapolar a barreira da energia de ativação promissoras à formação dos produtos (CHITHIRAPUTHIRAN, NEITHALATH; 2013).

Este modelo foi revisado por Duxson e Provis (2008) para avaliar o mecanismo de reação no processo *just add water*. Os aluminossilicatos amorfos se dissolvem rapidamente em ambientes com pH elevado, criando rapidamente uma solução de aluminossilicato supersaturado. Em soluções concentradas, resulta na formação de um gel N-A-S-H, à medida que os oligômeros na fase aquosa se condensam em amplas redes. A água nominalmente consumida durante a dissolução é liberada durante o processo, que normalmente encontra-se dentro dos poros do gel. Este tipo estrutural de gel é comumente mencionado como bifásico, sendo as fases definidas como ligante de aluminossilicato e a água (ALVARENGA, 2018; DONG et al., 2020). Esses processos de reorganização estrutural determinam a composição final do gel N-A-S-H, bem como a microestrutura do cimento, dois fatores considerados críticos no desenvolvimento de propriedades físicas do material resultante. Segundo Provis (2015), sistemas C-A-S-H reduzem a porosidade, enquanto sistemas N-A-S-(H), são mais porosos e parecem contribuir significativamente para a maior ligação de cloretos. Assi et al., (2016) investigaram os efeitos de dois tipos de solução ativadora nos procedimentos de cura e na resistência a compressão de concreto geopolimérico à base de cinzas volantes. Eles estudaram a microestrutura das pastas, a densidade e absorção de água nos vazios. Para as soluções ativadoras utilizaram hidróxido de sódio com sílica ativa e água, solução de hidróxido de sódio, e silicato de sódio e água.

Os resultados mostraram alto incremento na resistência à compressão, sendo diretamente afetada pela fonte de cinzas volantes. Os resultados indicaram ainda que a resistência à compressão não é significativamente afetada pela condição de cura, quando a sílica ativa é incorporada na solução ativadora, em comparação com a solução contendo o silicato de sódio.

Ke et al. (2015) desenvolveram compostos inovados, denominados *just add water* ou *one part mixing*, por meio de uma mistura obtida na calcinação à 800 °C de lama vermelha (rica em alumina e cálcio) com pastilhas de hidróxido de sódio e posteriormente foi incorporada à água. A resistência à compressão máxima alcançada foi de aproximadamente 10 MPa aos 7 dias. Identicamente, foram desenvolvidas sínteses de geopolímeros de uma parte em formulações contendo distintos teores de silicato de sódio, curadas a temperatura ambiente (NEMATOLLAHI et al., 2015).

Com relação à produção, em especial à manipulação de álcalis, recentes pesquisas caminham para uma nova geração de geopolímeros obtidas a partir da ativação alcalina-térmica ou termo-álcali ativação (LIEW et al., 2017, LUUKKONEN et al, 2018). Contudo, a dinâmica das reações em ambiente alcalino é influenciada por diversos parâmetros, os quais determinam o comportamento e as propriedades adquiridas pelo material final.

3.1.3. Propriedades e aplicações de geopolímeros na Construção Civil

Davidovits (2020) afirma que atualmente tem estudado e implementado em vários desenvolvimentos industriais geopolímeros compreendidos nas seguintes unidades moleculares (ou grupos químicos): Fe-O-Si-O-Al-O-Si-O- ferro-sialato, poly(ferro-sialato) (DIMAS et al., 2009; GIANNOPOULOU, 2007). As pesquisas em laboratório evidenciam propriedades benéficas atribuídas aos materiais álcali ativados. São materiais considerados de baixo impacto ambiental, contribuindo para o desenvolvimento ecológico (BEZERRA et al., 2019). Esses materiais se destacam por apresentarem elevada resistência à flexão e à compressão, tanto nas idades iniciais quanto nas finais, resistência a altas temperaturas, incluindo propriedades de isolamento térmico, estabilidade ao ataque químico (incluindo ácido), estabilidade dimensional, forte adesão à superfícies metálicas e não metálicas, passivação efetiva do aço para reforço estrutural, baixa permeabilidade a fluídos e íons de cloreto, baixo

custo, incorporação de resíduos industriais na cadeia de produção (PROVIS; BERNAL, 2014).

Entretanto, para viabilizar as aplicações industriais do concreto geopolimérico é necessário levar em consideração alguns itens como: os dados de teste de durabilidade acelerada, as previsões de vida útil e analisar se os métodos de projeto de engenharia existentes para o concreto estrutural de cimento Portland são aplicáveis ao concreto geopolimérico. Além disso, cada mercado possui peculiaridades próprias, pois as cadeias de logística, fornecimento e produção para o concreto geopoliméricos são diferentes. Nazari e Sanjayan (2017), sugerem que pequenos projetos de baixos riscos devem ser incentivados para criar confiança na execução de projetos mais complexos.

De acordo com Wang *et al.* (1995), a concentração molar do NaOH, tem a capacidade de alterar a densidade aparente resistência à flexão e à compressão. Na Figura 3.1.18, é demonstrada uma análise da resistência à compressão com diferentes razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2,5; 3; 3,41; 3,76; 3,81; 4,28 e 5,01) conforme Ming *et al.* (2016), considerando a existência de um acréscimo da resistência a compressão com a maior relação dos óxidos.

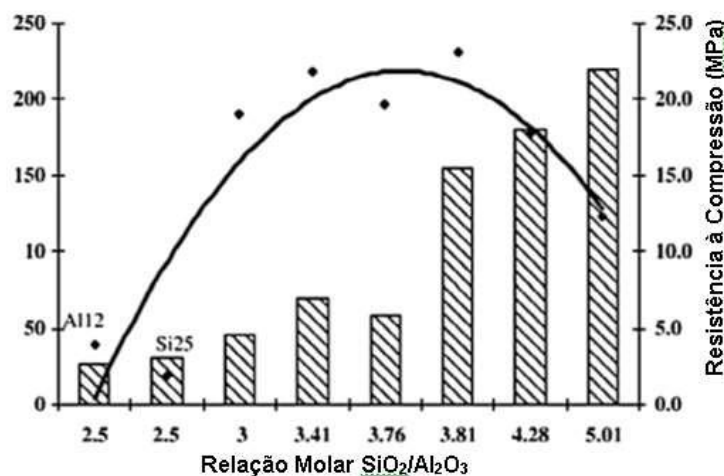


Figura 3.1.18 – Ensaio de resistência à compressão realizado por Ming *et al.*
Fonte: Ming *et. al* (2016).

Apolonio (2017) demonstra, na Tabela 3.1.2, diversas pesquisas baseadas nas relações de óxidos com a resistência à compressão, confirmando os intervalos recomendados por Davidovits (1985) e Khale e Chaudhary (2007), apresentados na Tabela 3.1.3, para obtenção de maior resistência em função das razões molares dos óxidos utilizados na mistura.

Tabela 3.1.2 - Resistência à compressão de geopolímeros em função das razões molares e do precursor geopolimérico utilizado

Pesquisadores	Precursor geopolimérico	Razões Molares			Resistência à Compressão	
		SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	H ₂ O/Al ₂ O ₃	(MPa)	Idade
De Silva e outros	Metacaulim	3-3,81	1	13,6	22	3 d
Fletcher e outros	Metacaulim	16	5	54	10,9	1 d
Stevenson and Sagoe-Crentsil	Metacaulim	3,9	1,2	12	47	2 h
Lizcano e outros	Metacaulim	3	1	10	34	1 d
Kong e outros	Metacaulim	3,08	0,42	-	45	3 d
Rowles and O'Connor	Metacaulim	5	1,29	18,01	64	7 d
Subaer and Van Riessen	Metacaulim	3	0,6	10	86	7 d
Kani and Allahverdi	Pozolana Natural	6	0,92	8,5	45	28 d
Latella e outros	Metacaulim	4	1	7,2	70	10 d
Yunsheng e outros	Metacaulim	5,5	1	7	34,9	28 d
Barbosa e outros	Metacaulim	3,3	0,83	10	49	3 d
Heah e outros	Caulim	3,28	0,92	14,61	6	180 d
Kamallo e outros	Metacaulim	3,6-3,8	1-1,2	10-11	80	7 d
Duxson e outros	Metacaulim	3-3,8	1	11	80	-

Fonte: Apolonio (2017) adaptado de Ming *et al.* (2016).

Tabela 3.1.3 - Razões Molares dos óxidos da mistura

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,3 a 4,5
M ₂ O/SiO ₂	0,2 a 0,48
H ₂ O/M ₂ O	10 a 25
M ₂ O/Al ₂ O ₃	0,8 a 1,6
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,3 a 4,5
M ₂ O/SiO ₂	0,2 a 0,48

Obs: M₂O simboliza os óxidos Na₂O ou K₂O, ou a combinação de ambos.

Fonte: Adaptado de Davidovits e Sawyer (1985) e Khale e Chaudary (2007).

Uma aplicação promissora para os geopolímeros é a sua utilização como aglomerante em argamassas de reparo estrutural (CASTEL; FOSTER, 2015; MARANAN *et al.*, 2015). Esta alternativa pode ser vantajosa nos aspectos ambiental, econômico e, também, técnico. Justificando-se pela apresentação de características desejáveis, como por exemplo a estabilidade às altas temperaturas, a alta durabilidade química e a boa aderência em substratos de argamassas e concretos (PACHECO-TORGAL *et al.*, 2013).

Contudo, as argamassas provenientes de materiais álcali-ativados apresentam maior ocorrência de retração, quando comparadas às argamassas compostas por cimento

Portland. Tal característica é considerada desvantajosa e limitadora de sua utilização (DURAN ATIS *et al.*, 2009; KUENZEL *et al.*, 2014; LEE *et al.*, 2014; RIDTIRUD *et al.*, 2011). Portanto, faz-se necessária a realização da avaliação dos mecanismos de retração de tais argamassas e da sua compatibilidade com o substrato a serem aplicadas, para que desta forma seja possível viabilizar a definição mais adequada de composições das matérias-primas e das condições de cura. Por conseguinte, a minoração das reações adversas impactantes à sua durabilidade e ao seu desempenho (COLLINS; SANJAYAN, 1999; PALACIOS, PUERTAS; 2007).

Ademais, algumas pesquisas da literatura indicam a possibilidade de ativação alcalina pelo método tradicional utilizando rejeitos de mineração (FILIZZOLA *et al.*, 2019). Pinto (2011) estudou o aproveitamento do estéril como precursor na produção de ligantes geopoliméricos. o autor afirma ser uma solução sustentável e conciliatória, além de inteligente, visto o possível descarte irregular do material, se tornando uma dificuldade econômica e ambiental, passando a integrar novamente outra cadeia produtiva, retornando na forma de precursor. Outra aplicação possível para os geopolímeros sintetizados com incorporação de lama de barragem de mineração é a produção de tijolos para alvenaria convencional, ainda que sejam necessários estudos para adequação da relação sólido/líquido e da concentração adequada das soluções ativadoras utilizadas (SILVA *et al.*, 2021). Bezerra *et al.* (2019), propõe em sua pesquisa a síntese de materiais álcali ativados obtidos a partir dos resíduos de cinza de cavaco de eucalipto e do rejeito de minério de ferro como precursores na fabricação de blocos compactados para alvenaria de vedação, contribuindo para o desenvolvimento de materiais mais ecológicos e transformando esses resíduos sólidos industriais em produtos com valor agregado.

Guimarães *et al.* (2018) e Krishna *et al.* (2021) indicam a viabilidade da incorporação de rejeito de mineração em uma matriz geopolimérica pelo método tradicional. Também são apresentados os resultados das análises realizadas nos geopolímeros formados, observando-se boas propriedades principalmente relacionadas à propriedade mecânica de resistência à compressão. Para melhorar a reatividade dos rejeitos da mineração, é eficaz aplicar métodos que reduzam a cristalinidade. Esses métodos incluem ativação mecânica, ativação térmica e fusão alcalina (KRISHNA *et al.*, 2021). Silva *et al.* (2021) realizou a síntese de geopolímeros obtidos considerando 50% de rejeito de mineração, 25% de metacaulim comercial e 25% de uma solução alcalina com proporção de 1:3 de hidróxido de sódio e de silicato de sódio, curados à

temperatura ambiente. A resistência à compressão alcançada aos 3 dias de cura pelas amostras contendo 50% de substituição de rejeito de minério foi de 23.5 MPa.

Defáveri et al. (2021) apresenta uma avaliação da aplicação de rejeitos de minério de ferro como material precursor ativado com solução alcalina de hidróxido de sódio na produção de geopolímero. Foram produzidas quatro misturas de geopolímeros: uma mistura usando apenas rejeito de minério de ferro; três misturas onde o rejeito de minério de ferro foi substituído pelo resíduo de lã de vidro, com relação de substituição de 10%, 20% e 30% (em massa). O desempenho mecânico dos geopolímeros sintetizados atingiram valores superiores a 100 MPa para resistência à compressão e 20 MPa para resistência à flexão aos 07 dias de cura. Merabtene (2019) produziu geopolímeros a partir de caulim natural pobre da Argélia e lama de barragem após calcinação à 800 ° C, por meio da ativação em solução alcalina por KOH (8M), seca em estufa a 40 ° C e atingiu a resistência à compressão de 35 MPa aos 28 dias de cura.

Figueiredo et al. (2021) avaliou o uso de rejeitos de minério de ferro como fonte de sílica para produzir uma forma alternativa de silicato de sódio para uso como um ativador em geopolímeros de uma parte. O novo silicato de sódio foi produzido em um processo termoquímico mecânico misturando-se o rejeito de minério de ferro com hidróxido de sódio (NaOH) e água (razão de massa SiO₂:Na₂O igual a 1 e aquecendo por 2 h a 350° C em um forno elétrico. Após razão de massa SiO₂:Na₂O foi ajustada para 2 para comparação com o silicato de sódio comercial. Aos 28 dias de cura aos geopolímeros sintetizados com uso do novo silicato obtido a partir do rejeito de minério atingiu a resistência à compressão de aproximadamente 26 MPa.

Por fim, Elói (2020) salienta a possibilidade para aplicações de geopolímeros de rejeitos de minério de ferro com adição de sílica ativa produzidos pelo método *one part* sem ativação térmica ou mecanoquímica do precursor pois durante o seu estudo foi alcançada resistência mecânica suficiente para aplicação em alguns campos do setor construtivo, como produção de blocos intertravados, blocos e tijolos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa pesquisa foram ativadas alcalinamente pelo método de geopolimerização de uma parte quatro misturas com e sem substituição parcial do precursor metacaulim, nas respectivas proporções 12,5%, 25,0% e 50,0% em peso, pela lama de minério de ferro. Foi utilizado como ativadores o hidróxido de sódio e silicato de sódio sólidos. A cura foi à temperatura ambiente. O metacaulim e a lama de rejeito de minério foram caracterizados física e quimicamente. A ocorrência da geopolimerização foi avaliada por difração de raio X (DRX), por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), e ensaios físico-mecânicos. A calorimetria isotérmica permitiu avaliar o calor de reação. Os ensaios foram realizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais de Construção (DEMC), do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN), do no Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais (DEMET) na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), nos laboratórios de Materiais de Construção e Laboratório de Análises Físico-química da Faculdade de Engenharia de Minas Gerais (FEAMIG), em Belo Horizonte/MG e nos laboratórios da empresa FRX Service LTDA. em Santa Luzia/MG. Os ensaios seguiram os critérios de cada laboratório utilizado durante a caracterização e, quando necessário, foram baseados nas bibliografias consultadas, ou adaptados de normas referenciais, uma vez que os procedimentos para geopolímeros ainda não são indicados em normas vigentes.

4.1. MATERIAIS

Na formulação para desenvolvimento das amostras constituíam o Metacaulim HP Ultra comercializado e fornecido pela Metacaulim do Brasil e a lama de rejeito de minério proveniente do local do rompimento da barragem associada à Mineradora Vale S.A., especificamente no bairro Parque das Cachoeiras, no município de Brumadinho – MG.

Em função da granulometria irregular apresentada pela lama de rejeito de minério e a necessidade de sua ativação mecânica, em beneficiamento na cinética de reação de geopolimerização (PINTO, 2006), foi necessária a redução granulométrica pela trituração em moinho de bolas de aço, por cerca de 2 horas (Figura 4.1.1). As

micropartículas de lama de rejeito de minério produzidas foram separadas e acondicionadas em sacos plásticos lacrados.



a) Moinho de bolas (DEMIN)

b) Moinho de barras (DEMIN)

Figura 4.1.1 - Moagem da lama de rejeito de minério.

Como ativadores foram utilizados o Silicato de Sódio, da Auro's Química Ltda, conforme especificações demonstradas na Tabela 4.1.1 e o hidróxido de sódio em micro pérolas da Labsynth, de acordo com a caracterização apresentada na Tabela 4.1.2. A água deionizada utilizada no preparo das pastas geopoliméricas foi disponibilizada pelo Laboratório de Caracterização de Materiais de Construção Civil e Mecânica no DEMC da UFMG. Na formulação das amostras de geopolímeros foram utilizados os materiais em proporções sugeridas por Nagimi (2018).

Tabela 4.1.1 - Especificações do Silicato de Sódio

Silicato de Sódio	
Aspecto:	Pó branco
Fórmula molecular:	$\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_2$
Na ₂ O:	≥ 23,3%
SiO ₂ :	≥ 50,9%
Relação (SiO ₂ /Na ₂ O):	1,95 - 2,15
pH:	11,00 - 13,00
Densidade:	600 - 750 g/L
H ₂ O:	19,00 - 22,00%

Fonte: Labsynth (2019).

Tabela 4.1.2- Especificações do Hidróxido de Sódio

Hidróxido de Sódio

Aspecto:	Micro pérola branca
Fórmula molecular:	NaOH
Odor:	Inodoro
Ponto de fusão:	63°C
Ponto de ebulição:	188 - 198°C
ph (SOL. 5%):	~ 14
Solubilidade:	em água: 1g em 0,9ml
Densidade:	Não disponível

Fonte: Labsynth (2019).

4.2. MÉTODOS

O estudo, de base experimental, da síntese de geopolímero de uma parte a base de metacaulim e resíduos de mineração se deu em 4 etapas: a caracterização do materiais precursores (o metacaulim e a lama de rejeito de minério de ferro), a síntese e caracterização do geopolímero de referência (metacaulim) com utilização dos ativadores (hidróxido e silicato de sódio), a síntese e caracterização dos geopolímeros com a substituição parcial de metacaulim por lama de rejeito de minério de ferro, em três teores distintos (12,5%, 25,0% e 50,0%), também com utilização dos ativadores (hidróxido e silicato de sódio), e por último foi analisada a eficiência da ativação alcalina na geopolimerização. As etapas do trabalho experimental estão apresentadas na Figura 4.2.1.

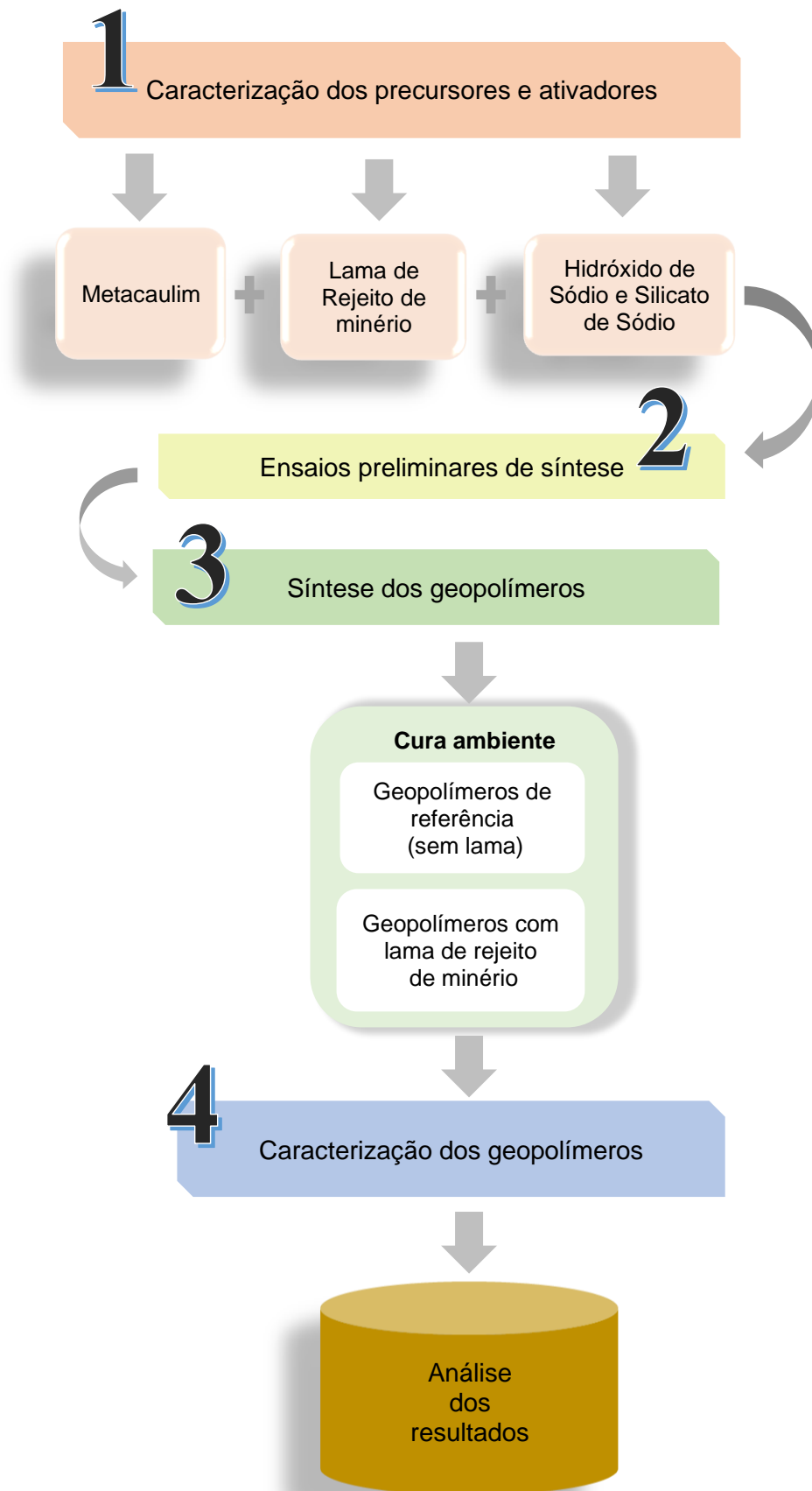


Figura 4.2.1 - Etapas do trabalho experimental.

4.2.1. Caracterização dos materiais precursores

Para a caracterização química dos precursores utilizados (metacaulim e lama de rejeito de minério de ferro), foi realizada por fluorescência de raios X (FRX) e perda ao fogo, e a distribuição granulométrica mensurada por difração a laser por meio do granulômetro a laser. A densidade real foi verificada pelo método picnométrico com água. As análises de FRX, granulometria por difração à laser e densidade real foram realizadas no laboratório privado da empresa contratada FRX Service Ltda em Lagoa Santa/MG. A estrutura do arranjo atômico e as fases presentes foram avaliadas por difração de raios X (DRX), no Laboratório de Caracterização de Minérios e Materiais do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) localizado na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e por espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) realizadas no Laboratório de Espectroscopia no Infravermelho no Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

4.2.1.1. Composição química

Com a intenção de identificar os elementos presentes na amostra, foi realizada a espectrometria de fluorescência de raios-X que permite a mensuração de uma proporção qualitativa desses componentes. O espectrômetro utilizado foi o PAnalytical modelo PW2400 com tubo de anodo de ródio. A perda ao fogo (LOI) foi determinada por gravimetria calcinando a amostra em forno mufla elétrico até 1000°C durante 3 horas (patamar) à temperatura máxima.

4.2.1.2. Distribuição granulométrica

A granulometria das amostras foi analisada por meio do granulômetro a laser MASTERSIZER 3000 Mavern Panalytical, mostrado na Figura 4.2.2, cujo método Fraunhofer foi adotado para partículas com tamanhos entre 0,4 μm ao 3500 μm e, simultaneamente, por dispersão diferencial da intensidade de polarização para tamanhos menores, entre 0,4 μm e 0,04 μm . A amostra foi previamente tratada por ultrassom por 60 segundos, para dispersão das partículas em água, e o ensaio foi realizado com obscuração de 17,84%.



Figura 4.2.2 - Granulômetro à laser Malvern Mastersizer 3000.

4.2.1.3. Densidade real

A densidade é a razão entre a massa de um corpo e o seu volume (Atkins e Jones, 2001). Uma das técnicas utilizadas para medir a densidade de sólidos é o método do picnômetro. Um picnômetro consiste, basicamente, num balão de vidro com fundo chato, equipado com uma rolha de vidro, através da qual passa um canal capilar, conforme ilustrado na Figura 4.2.3 (SAMPAIO *et al.*, 2007).



Figura 4.2.3 - Picnômetros utilizados para determinação de densidade de sólidos.

A determinação da densidade real de um mineral sólido por meio da técnica do picnômetro exige uma balança de precisão, com, no mínimo, duas casas decimais. O líquido a ser usado não deve dissolver a amostra e nem reagir com ela. Nessa pesquisa o líquido escolhido e utilizado para a determinação da densidade real foi a água, devido à utilização dos materiais precursores em misturas com ativadores e água, no intuito de reproduzir ao máximo as aplicações reais.

Para assegurar que o procedimento foi utilizado corretamente, recomenda-se a determinação da densidade em duplicata e, para obter boa reprodutibilidade, deve-se:

(i) molhar, com água, as partículas dos sólidos que constituem a amostra; recomenda-se ferver a água que será adicionada ao picnômetro;

(ii) verificar se não há bolhas de ar acomodadas às partículas ou à superfície interna do picnômetro;

(iii) agitar o picnômetro com água e amostra antes do aquecimento e após o resfriamento.

Durante o cálculo da densidade da amostra de metacaulim e lama de minério de ferro, foram utilizadas uma amostra representativa da original, com base na Equação 4 (SAMPAIO *et al.*, 2007).

$$d_s = \frac{(m_2) - (m_1)}{(m_4 + m_2) - (m_1 + m_3)} \quad (4)$$

onde:

d_s = densidade dos sólidos;

m_1 = massa do picnômetro (obtida no procedimento (i), abaixo);

m_2 = massa do picnômetro + amostra;

m_3 = massa do picnômetro + amostra + água;

m_4 = massa do picnômetro + água.

O procedimento a seguir, usado na quantificação da densidade da amostra de MK, bem como da amostra de LMF, descreve a sequência para a determinação da densidade real (d_s) (adaptado de SILVA, 2007).

(i) Pesar o picnômetro vazio, inicialmente limpo e seco, em estufa, a 100°C e resfriado em dessecador.

(ii) Preencher o picnômetro com água até o transbordo, remover e secar a água da superfície externa do mesmo e, logo após, pesar o picnômetro com água.

(iii) A massa de água utilizada é obtida pela diferença entre os pesos do picnômetro com água e sem água. Conhecendo o volume de água adicionada ao picnômetro determina-se a densidade da água.

(iv) Adiciona-se a amostra de MK ou LMF no picnômetro, pesando em seguida todo o conjunto e obtendo-se o valor de m_2 . A determinação da massa da amostra é dada pela diferença entre a massa do picnômetro com a amostra mineral e do picnômetro vazio, informação encontrada no item (i).

(v) A massa de água adicionada ao picnômetro com amostra (MK ou LMF) é verificada pela diferença entre a massa do picnômetro com amostra e água (m_3) e a massa do picnômetro com amostra (m_2).

(vi) O volume de água adicionado é determinado pela relação entre a densidade da água (obtida em iii) e a massa de água incorporada ao picnômetro (encontrada em v).

(vii) O volume do mineral estudado (MK ou LMF) é determinado pela diferença entre o volume total do picnômetro e o volume de água incorporada (obtida em vi).

(viii) A densidade do mineral estudado (MK ou LMF) é definida pela relação entre a massa da amostra (obtida em iv) e do seu volume (obtido em vii).

4.2.1.4. Estrutura do arranjo atômico

A difração de raios X permite a realização da análise qualitativa estrutural do arranjo atômico dos materiais com determinação das fases cristalinas presentes. As fases presentes no metacaulim e na lama de rejeito de minério de ferro, assim como o grau de amorficidade, foram determinadas em um difratômetro da marca PANalytical e modelo PW3710; utilizando radiação CuK α e monocromador. O método de análise fundamenta-se na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, empregando o padrão localizado no banco de dados PDF-2 Release 2010 do ICDD – International Centre for Diffraction Data.

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) possibilita a determinação dos grupos funcionais e das ligações químicas existentes na amostra. Na preparação das amostras, foi cominuída com 100% dos materiais precursores passantes na peneira de 400 *mesh* e misturadas com brometo de potássio (KBr) na proporção mássica de 1:100 após secagem do KBr em estufa por 2h a 105°C.

4.2.2. Síntese dos geopolímeros

Para a definição das proporções dos materiais utilizados baseou-se nos limites de razões molares definidos por Davidovits e Sawyer (1985), Khale e Chaudary (2007), Liew et al. (2017) e Askarian et al. (2019), bem como em testes em formulações preliminares, buscando a otimização do desempenho mecânico e durabilidade do geopolímero.

A técnica utilizada na investigação se fundamentou na confecção de pequenas amostras geopoliméricas pelo método de uma parte (*one part mixing*) (LIEW et al., 2017) e ASKARIAN et al. (2019). A fôrma cilíndrica de PVC, sem abertura lateral, foi adaptada da NBR 7215 (ABNT, 2005) e escolhida por apresentar menor variabilidade geométrica, menor consumo de materiais e maior facilidade de desmoldagem. Confeccionada utilizando tubo de PVC com 21,6 mm de diâmetro interno e altura correspondente a 50 mm a fôrma pode ser visualizada na Figura 4.2.4.



Figura 4.2.4 – Fôrma de PVC sem corte utilizada na moldagem dos corpos de prova de geopolímeros.

A produção dos geopolímeros, ocorreu após a escolha da fôrma e das técnicas de moldagem e desmoldagem. Diferentes proporções entre os precursores e ativadores foram calculadas (Tabela 4.2.1) com base na composição química e na literatura (NAJIMI; GHAFORI; SHARBAF, 2018).

Inicialmente, foi produzido um geopolímero de referência utilizando metacaulim, hidróxido e silicato de sódio. Para avaliar as potencialidades da utilização dos materiais ricos em aluminossilicatos, como fonte de sílica em geopolímeros, foi preparado um segundo geopolímero no qual foram variadas as substituições, em peso, de metacaulim pelas proporções de 12,5%, 25,0% e 50,0% da lama de rejeito de minério de ferro. O metacaulim e a lama de rejeito de minério de ferro foram mantidos em desumidificador por 24 horas antes da moldagem, a uma temperatura ambiente e, então, pesados (Figura 4.2.5). Todas as determinações de massa foram realizadas em uma balança digital de precisão 0,001g da marca MARTE.



Figura 4.2.5 - a) Precursores: 1 – metacaulim e 2- lama de rejeito de minério;

b) Ativadores: 1 - NaOH e 2 - Na₂SiO₃.

Liew et al. (2017) e Askarian et al., 2019 apresentam a influência do ativador alcalino no processo de geopolimerização, comparando o aumento da concentração dos íons hidróxidos com a magnitude das fases formadas e, por sua parte, os produtos da hidratação. Segundo eles, as dosagens de Si/Al e dos ativadores impactam consideravelmente as propriedades mecânicas dos geopolímeros, seguidas pelas proporções de água/sólido e do ambiente de cura dos corpos de prova.

A composição, moldagem (Figura 4.2.6a) e caracterização das pastas geopoliméricas se deu com base nas normas referenciais do cimento Portland, trabalhos da literatura e orientações técnicas do fabricante, devido à insuficiência de normatização específica (GONÇALVES, 2016). Foram preparadas 4 misturas (Tabela 4.2.1), denominadas: MKREF contendo o metacaulim como precursor (Figura 4.2.6b); MKL125 composta com 87,5% de metacaulim e 12,5% de lama de rejeito de minério; MKL250 com proporção de 75% de metacaulim e 25% de lama de rejeito de minério; e MKL500 com proporções iguais de metacaulim e lama de rejeito de minério (Figura 4.2.6c). Para a elaboração das pastas estudadas foi utilizada a proporção de 38,9% de ativadores para 40,73% de material precursor, em peso, sendo então adicionado 20,4% de água potável.

Tabela 4.2.1 - Parâmetros para composição das pastas analisadas.

DOSAGEM	PRECURSORES (40,73 %)		ATIVADORES (38,90 %)		ÁGUA (%)	Água/Sólido	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Si/Al
	METACAULIM (%)	LAMA MINÉRIO (%)	Na ₂ SiO ₃ (%)	NaOH (%)				
MK REF	100	0,0	95,0	5,0	20,4	0,26	4,464	2,63
MKL125	87,5	12,5	95,0	5,0	20,4	0,26	4,138	2,6
MKL250	75	25,0	95,0	5,0	20,4	0,26	3,835	2,57
MKL500	50	50,0	95,0	5,0	20,4	0,26	3,291	2,52

O processo de preparação das pastas geopoliméricas envolveu a homogeneização manual dos ativadores adicionados ao metacaulim e à lama de rejeitos de minério de ferro, por cerca de 2 min. Outra amostra de metacaulim foi misturada manualmente somente com os ativadores e é considerada a amostra de referência. Posteriormente, adicionou-se a água deionizada em todas as amostras e as pastas formadas foram homogeneizadas manualmente durante 10 min. Por fim, as misturas foram

submetidas a vibração mecânica, durante 5 min., em um equipamento de vibração de peneira, modelo VSM200, da marca ViaTest, para reduzir as possíveis bolhas geradas no processo de homogeneização (Figuras 4.2.6 a 4.2.8).



Figura 4.2.6 – Preparação das pastas geopoliméricas.

As fôrmas foram previamente untadas com vaselina líquida para facilitar a desforma. As pastas homogeneizadas foram envazadas em moldes cilíndricos de PVC fechados na base com fita adesiva transparente e identificados (Figura 4.2.7). A parte superior da fôrma foi vedada com filme plástico de forma a evitar a perda de água e garantir maior planicidade da superfície.



Figura 4.2.7– Moldagem dos corpos de prova.

As fôrmas de PVC contendo as pastas geopoliméricas, no estado fresco, foram colocadas dentro de fôrmas de silicone, para maior estabilidade da base e novamente foram vibradas por cerca de 10 minutos no mesmo vibrador de peneira (Figura 4.2.8).



Figura 4.2.8 – Vibração dos corpos de prova.

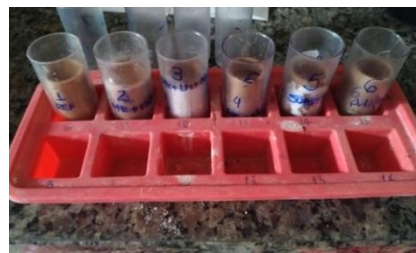


Figura 4.2.9 – Nivelamento dos corpos de prova.

Os corpos de prova moldados foram curados à temperatura ambiente por 24 horas (Figura 4.2.9). Após esse período, todos os corpos de prova foram desmoldados e curados a temperatura ambiente por mais 27 dias (NOVAIS, 2016).

4.2.3. Caracterização dos geopolímeros

Os geopolímeros (MKREF, MKL125, MKL250 e MKL500) foram caracterizados quanto a composição química, microestrutura, densidade relativa e porosidade, resistência mecânica e decomposição térmica. As análises de DRX e FTIR foram realizadas conforme descrito no item 4.2.1, com o intuito de analisar a microestrutura dos geopolímeros produzidos. As análises de densidade aparente, absorção de água, porosidade pelo Princípio de Arquimedes e calorimetria, foram realizados no Laboratório de Mecânica dos Pavimentos e dos Materiais do CEFET-MG. Os ensaios de resistência à compressão mecânica foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais de Construção Civil e Mecânica da UFMG. Por ainda não haver normatização específica para este tipo de material, os ensaios de absorção de água e calorimetria foram realizados segundo normas brasileiras para materiais cimentícios.

4.2.3.1. Calorimetria de condução isotérmica

A medida do calor de hidratação é imprescindível para analisar e entender o progresso da hidratação de pastas cimentícias. A técnica de calorimetria de condução isotérmica tem a capacidade de monitorar a velocidade de hidratação de pastas de forma simplificada e eficiente. Esta técnica compreende a submissão de uma pasta cimentícia a um sistema termicamente isolado ou adiabático, não permitindo troca de calor com o meio ambiente. Portanto, o calor dissipado na hidratação do cimento é mensurado diretamente pelo controle do fluxo de calor gerado pela pasta. O resultado obtido por meio dessa técnica possibilita entender os fenômenos que determinam a cinética das reações químicas ocorridas nas primeiras horas de hidratação da pasta cimentícia. O calorímetro tem controle microprocessado e a aquisição de dados ocorre por meio de programa computacional. Os dados obtidos pelo ensaio são impactados por variáveis como: tipo de amostra, agitação mecânica ou manual in situ, temperatura e tempo de realização, atmosfera do ambiente e posição da amostra dentro do

calorímetro, são de vital importância para a confiabilidade do resultado (CHOTOLI et al., 2013).

A calorimetria foi realizada utilizando um calorímetro isotérmico de dois canais do fornecedor Calmetrix, modelo I-Cal 2000 HPC ("Calorímetro de alta precisão"), a partir de 15g de ligante. A mistura foi feita manualmente e assentada imediatamente no equipamento. Foram realizadas medições a cada 5 segundos nas primeiras 8 horas e a cada 1 minutos nas 64 horas seguintes (Figura 4.2.10).



Figura 4.2.10 – Calorímetro isotérmico I-Cal 2000 HPC.

4.2.3.2. Densidade aparente, absorção de água e porosidade

Para avaliação da absorção de água, porosidade e da densidade aparente, após 28 dias de cura, foi empregado o Princípio de Arquimedes, empregando água como fluido de imersão. No caso de determinação de porosidade e densidade aparente, o princípio de Arquimedes envolve somente a medida de massa. Para tanto, nesse estudo utilizou-se balança de precisão de 0,001g da marca Marte, conforme apresentado na Figura 4.2.11.

No procedimento experimental as amostras foram secas em estufa durante 24 horas à temperatura de 55° C. Em seguida foram pesadas para a determinação da massa seca. Na sequência, as amostras foram submersas em um recipiente com água deionizada, à temperatura ambiente, e submetidas ao vácuo pelo período de 04 horas, intentando a extração do ar aprisionado no interior dos poros de suas estruturas e o preenchimento completo desses poros com água. Finalizada essa etapa as amostras foram pesadas para a determinação da massa úmida, averiguando e removendo o excesso de água na superfície das amostras. Finalmente, as amostras foram submetidas a pesagem submersa, sempre garantidas suas submersões na água e sequer algum contato com as laterais do recipiente utilizado.



Figura 4.2.11 – Balança Marte para pesagem usando método Arquimedes.

Para a determinação dos valores de porosidade total, aberta e fechada, utilizou-se as Equações 4.1, 4.2 e 4.3 apresentadas por Ho e Hutmacher (2006), onde os dados foram obtidos pela média da medição de três corpos de prova:

$$\% \text{ Porosidade total} = 100 * \left(1 - \frac{m_{(g)}}{d * (m_{umid} - m_{sub})} \right) \quad (4.1)$$

$$\% \text{ Porosidade aberta} = 100 * \left(1 - \frac{(m_{umid} - m_{(g)})}{(m_{umid} - m_{sub})} \right) \quad (4.2)$$

$$\% \text{ Porosidade fechada} = \text{Porosidade total} - \text{Porosidade aberta} \quad (4.3)$$

Onde,

$m_{(g)}$ = massa seca

m_{umid} = massa úmida medida fora d'água

m_{sub} = massa medida submersa

d = densidade real

A densidade das amostras também foi avaliada através do princípio de Arquimedes utilizando a seguinte Equação 4.4:

$$\text{Densidade (g/cm}^3\text{)} = \frac{m_{(g)}}{(m_{umid} - m_{sub})} \quad (4.4)$$

O ensaio de absorção de água avalia o percentual de água absorvida pela amostra seca, conforme procedimento supracitado. Através deste valor pode-se avaliar a porosidade do material. O ensaio foi efetuado segundo a NBR 15270 (ABNT, 2017). Nesta norma o índice de absorção de água é limitado entre 8 e 21%.

O índice de absorção de água (AA) de cada corpo-de-prova é determinado pela Equação 4.5:

$$AA (\%) = \frac{m_{umid} - m_{(g)}}{m_{(g)}} \times 100 \quad (4.5)$$

Em que m_{umid} e $m_{(g)}$ representam, respectivamente, a massa úmida e a massa seca de cada corpo de prova, expressas em gramas.

4.2.3.3. Resistência à compressão

A resistência mecânica alcançada nas amostras foi avaliada por meio do ensaio de resistência à compressão em corpos de prova cilíndricos, nas idades de 3, 7 e 28 dias. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais de Construção Civil e Mecânica da UFMG e utilizado uma máquina de ensaios universal Instron 5582, com capacidade de 100 KN. A taxa de compressão utilizada na determinação foi de 0,5 mm/min e a aplicação de carga ocorreu até a ruptura das amostras (Figura 4.2.12).



Figura 4.2.12 – Máquina de Ensaio Universal Instron 5582.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados em conformidade com os métodos seguidos para esta pesquisa, provenientes da caracterização dos materiais *in natura*, do estudo da temperatura de recuperação/desidratação de pastas por tratamento térmico, bem como do estudo da ativação mecânica da lama de minério de ferro. Também são apresentados resultados de caracterização dos produtos originados nas sínteses à base de metacaulim e lama de rejeito de minério de ferro produzidos em laboratório.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS PRECURSORAS

5.1.1. Caracterização química

Os resultados da composição química/constituintes do metacaulim (MK) e lama de rejeito de minério de ferro (LMF) obtidos por FRX e perda ao fogo, tendo como base a NBR 16697 (ABNT, 2018), são apresentados na Tabela 5.1.1.

Tabela 5.1.1 - Composição química do metacaulim e lama de rejeito de minério.

(% em Peso)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	Na ₂ O	SO ₃	Outros	LOI*
Metacaulim	51,3	38,0	0,09	2,8	2,58	1,63	0,91	0,08	0,04	2,57	2,22
Lama de Rejeitos de Minério	21,8	11,9	0,10	0,51	54,4	0,32	0,29	<0,1		2,33	8,14

*LOI – Perda ao fogo

No metacaulim evidencia-se as altas porcentagens de sílica e de alumina. A razão molar SiO₂/Al₂O₃ é de 1,35 no metacaulim e na lama de rejeito de minério essa relação equivale a 1,83. Davidovits (1985, 1991, 2002) e Khale, Chaudhary (2007) indicam que, para um aluminossilicato predominantemente amorfo, a proporção ideal entre o silício e o alumínio está compreendida entre 3,3 e 4,5, sendo essa relação determinante para o tipo de estrutura tridimensional dos aluminossilicatos formados e, conseqüente, suas características e aplicação (ALVARENGA, 2018). No entanto a relação Si/Al encontrada nos materiais precursores utilizados nessa pesquisa (metacaulim = 0,79 e lama de rejeito de minério = 1,08) não favorecendo a reação de

polimerização. Tal deficiência na relação é, de acordo com a literatura, compensada com uso de silicato de sódio sólido (LIEW et al, 2017; YE et al, 2016, PAPA et al., 2018).

5.1.2. Distribuição granulométrica

Na Figura 5.1.1 são apresentados os resultados da distribuição granulométrica das partículas de lama de minério de ferro e metacaulim, respectivamente, realizados por espalhamento de feixe a laser.

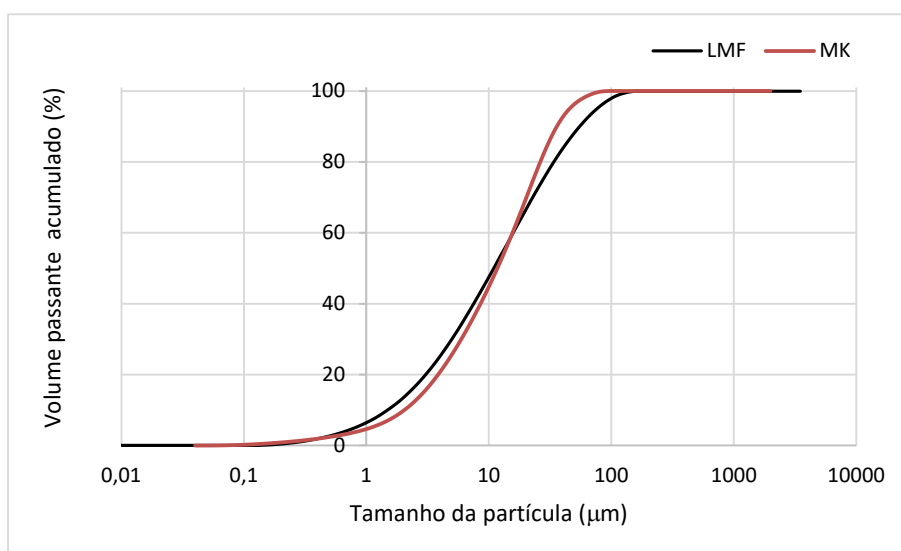


Figura 5.1.1 - Curva granulométrica da LMF e MK, obtida por espalhamento do feixe de laser.

A lama de rejeito de minério apresenta a curva granulométrica contínua, com presença de partículas de tamanhos variados, cujo tamanho médio da partícula é de 11,00 μm, levemente menor que os 11,76 μm do metacaulim. Estudos demonstram que partículas com tamanhos inferiores a 30 μm apresentam alta reatividade (SALES et al., 2017; SHI et al., 2005).

Komnitsas e Zaharaki, (2007) afirmam que quanto menor o tamanho das partículas, maior será a dissolução dos aluminossilicatos, e, portanto, mais eficiente a geopolimerização. Na Tabela 5.1.2 são apresentados os resultados de diâmetro médio das suas partículas do metacaulim e lama de minério de ferro. A técnica de análise utilizada foi por meio do ensaio de espalhamento de feixe a laser.

Tabela 5.1.2 - Diâmetro médio de partículas do metacaulim e lama de minério de ferro obtida por espalhamento de feixe a laser.

% < μm	10%	25%	50%	75%	90%
Metacaulim	2,04	4,86	11,76	23,10	35,99
Lama de rejeito de minério	1,49	3,97	11,00	27,60	55,22

Esses resultados indicam que a substituição parcial do metacaulim por lama de minério de ferro é viável, quanto a granulometria, desde que ela reaja, mas que a lama não apresenta características de *filler* e nem de agente nucleante (GUIMARÃES et al.; 2018; BENEZET, 2006).

5.1.3. Difração de raios X

A caracterização das matérias-primas pelo ensaio de difração de raios X é apresentada nas Figuras 5.1.2 e 5.1.3.

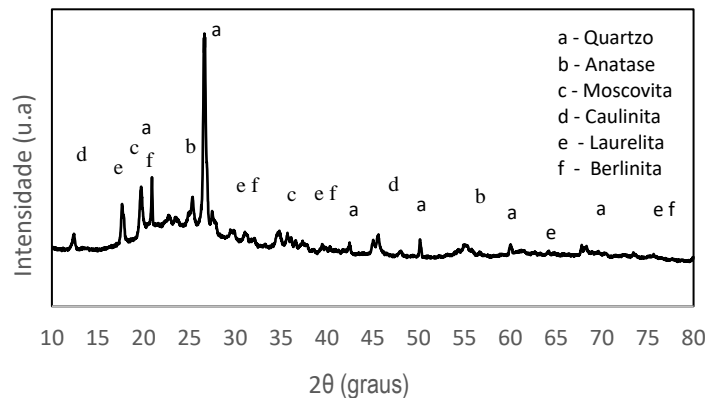


Figura 5.1.2 - Padrão de difração obtido por DRX para o metacaulim.

O espectro do metacaulim (Figura 3.1.2) apresentou um halo amorfo entre $2\theta = 18^\circ$ a 30° , característico de aluminossilicatos amorfos (DUXSON et al., 2007a; PROVIS; VAN DEVENTER, 2009). Os picos no espectro do metacaulim indicam a presença de algumas fases cristalinas, como: quartzo; anatase; moscovita; laurelita; berlinita e, caulinita. A presença do quartzo pode estar associada à presença de impurezas no caulim e a caulinita como uma incompleta calcinação do caulim (ALVARENGA, 2018; PHAIR et al., 2002).

A difratometria de raios X da lama de minério de ferro indicou a presença majoritária de quartzo (SiO_2), e a da caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), goetita (FeO), gibbsita

(Al(OH)₃), hematita (Fe₂O₃), dolomita (CaMg(CO₃)₂) e rondomita ((Mn²⁺·Fe²⁺·Mg,Ca)SiO₃), similares às fases encontradas por Defáveri et al. (2019) e Elói (2020). Todos os compostos são cristalinos, dados que associados aos de granulometria indicam que o rejeito é um material não reativo. Com isso, provavelmente não entra no balanço estequiométrico da reação de geopolimerização (GUIMARÃES et al., 2018).

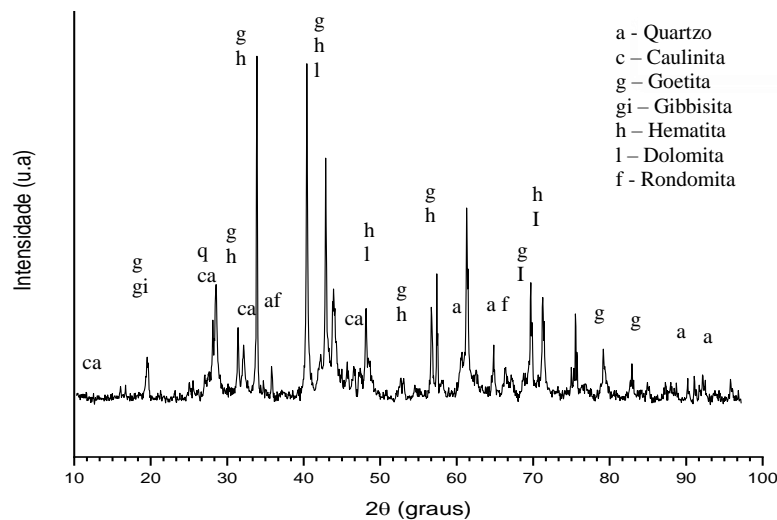


Figura 5.1.3 - Padrão de difração obtido por DRX para a lama de rejeito de minério.

5.1.4. Espectrometria por infravermelho

Catauro et al. (2015) estudaram a espectroscopia de infravermelho para polisialato, posilalato-siloxo. Atribuíram as vibrações mais fortes para os precursores geopoliméricos, típicas de dos aluminossilicatos, às vibrações internas de Si-O-Si e Si-O-Al. Essas vibrações são encontradas entre 950-1250 cm⁻¹ e entre 420-500 cm⁻¹ segundo Davidovits (2020). Na Tabela 5.1.3 são demonstradas as bandas características dos aluminossilicatos e suas respectivas constatações. Os alongamentos são compassivos à composição Si:Al da estrutura e podem deslocar para uma menor frequência de banda com a elevação da quantidade de átomos de alumínio tetraédricos (DAVIDOVITS, 2020).

Tabela 5.1.3 - Bandas características e respectivas constatações

Banda de absorção	Constatação
3695-3660 cm^{-1}	Grupos hidroxilas na caulinita
3450 e 1650 cm^{-1}	OH da água de hidratação
1454 cm^{-1}	Na_2CO_3
1080-1050 cm^{-1}	Vibração de alongamento assimétrico Si-O-Al
1010-980 cm^{-1}	Vibração de estiramento Si-O-Al
912 cm^{-1}	Alongamento Al(VI)-OH
800-500 cm^{-1}	Vibração de dobramento Al-O-Si
450-470 cm^{-1}	Vibração de dobramento Si-O-Si

Fonte: Adaptado de Catauro et al. (2015).

Os picos de absorção identificados na espectrometria por infravermelho do metacaulim são apresentados na Figura 5.1.4.



Figura 5.1.4 - Espectro de FTIR do Metacaulim.

As vibrações em torno de 1008 cm^{-1} , demonstradas no espectro do metacaulim, foram relacionadas às vibrações de deformação axial (estiramento) do Si-O-Al (FIGUEIREDO et al., 2021). Na faixa que se estende de 1000 a 1100 cm^{-1} , os valores mais baixos satisfariam ao maior agrupamento de alumínio na estrutura dos aluminossilicatos. Foram detectadas vibrações de deformação axial do Si-O-M (M-metal alcalino) adjacente a faixa de 910 cm^{-1} (FIGUEIREDO et al., 2021). Além disso, foram identificados quatro picos de menor intensidade nas bandas de 791, 754, 678 e 529 cm^{-1} . Embora não se encontrem integralmente nas faixas descritas por Zhang et al. (2012), pode-se inferir as relações: em 791 cm^{-1} , vibrações simétricas de deformação axial do Si-O-Si no quartzo; em 754 e 678 cm^{-1} , vibrações simétricas de deformação axial do Al-O-Al na orientação de coordenação tetraédrica; em 529 cm^{-1} ,

vibrações simétricas de deformação axial do Al-O-Si. As vibrações mais baixas citadas na literatura estão aproximadas da frequência de 450 cm^{-1} e são correspondentes à deformação angular das ligações Si-O-Si; poderiam ser pertinentes às vibrações identificadas em 408 cm^{-1} . Entre 1300 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} não se percebe nenhuma perturbação significativa, o que indica a ausência de água de hidratação nos materiais precursores (CATAURO, 2015; ALVARENGA, 2018). Contudo, o espectro do metacaulim indica a existência de uma rede aleatória e contínua de aluminossilicatos amorfos, favoráveis a geopolimerização.

Na Figura 5.1.5, são identificados os picos de absorção para a lama de minério de ferro.

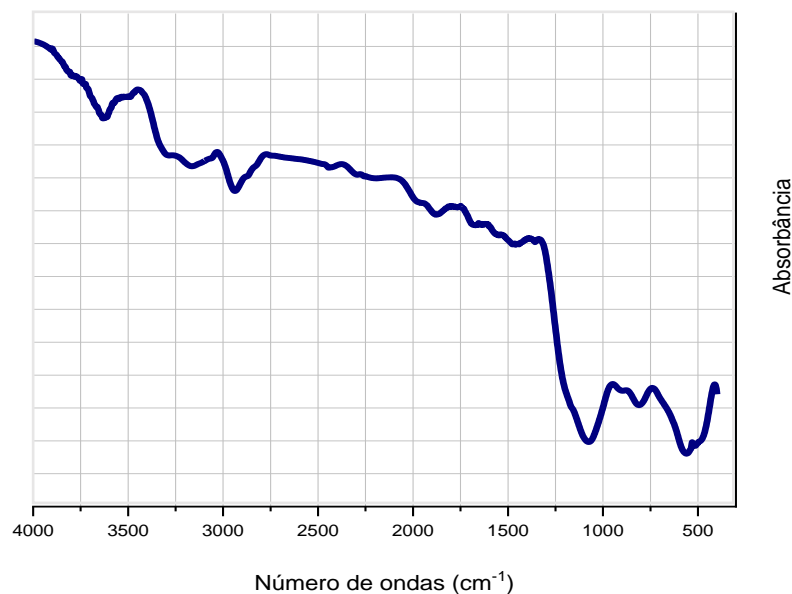


Figura 5.1.5 - Espectro de FTIR da lama de rejeito de minério.

No espectro de infravermelho da lama de rejeito de minério, a banda indicada em 530 cm^{-1} pode corresponder à hematita (YANG et al., 2010; FIGUEIREDO et al., 2021). Na faixa compreendida entre 800 e 1100 cm^{-1} pode-se identificar a caulinita e o quartzo (BEZERRA et al., 2018). Weckler e Lutz, (1998) indicam a faixa 3150 cm^{-1} como referente à goetita. Por fim, a banda mostrada em 3650 cm^{-1} corresponde a caulinita (DICK et al., 2008).

5.1.5. Densidade real

Os resultados de densidade real das amostras de metacaulim e lama de minério de ferro são apresentados na Tabela 5.1.4.

Tabela 5.1.4 – Densidade Real (g/cm³)

Metacaulim (MK)	2,2
Lama de Minério de Ferro (LMF)	3,7

A densidade da amostra de metacaulim é equivalente a 2,2 g/cm³ e encontra-se ligeiramente abaixo do limite inferior da faixa (2,49 e 2,65 g/cm³) indicada nas bibliografias pesquisadas (ROCHA, 2005). Percebe-se que a lama de minério de ferro apresenta um valor de densidade real alto (3,7 g/cm³), típico de materiais com presença de elementos metálicos em sua composição (NIERWINSKI, et al., 2020).

Observa-se que a amostra de lama de minério de ferro apresentou densidade maior que a amostra de metacaulim. Isto indica que ao se substituir parcialmente em massa o metacaulim pela lama, se utiliza de um volume menor de material .

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS GEOPOLIMEROS

5.2.1. Calorimetria de condução isotérmica

No decorrer da formulação e preparação da pasta MKREF no estado fresco, a temperatura máxima obtida foi de 51,8°C. Para as pastas MKL125, MKL250 e MKL500 as temperaturas máximas alcançadas foram, respectivamente, 57,1°C, 55,6°C e 45,9° C. Duxon (2007b) declara que as temperaturas elevadas originadas nas pastas geopoliméricas ao longo da síntese são possíveis indícios associados à velocidade da reação de polimerização, acarretando, então, a alteração na microestrutura por conta dos processos químicos desenrolados na fase de dissolução dos elementos.

A energia térmica e o calor acumulado, normalizado por grama de material cimentício, são mostrados na Figura 5.2.7. Nela as ativações alcalinas nas pastas analisadas demonstram a influência na evolução do calor liberado, como um pico único exotérmico de energia térmica. Outros estudos apontam comportamentos calorimétricos de pico único semelhantes aos encontrados nessa pesquisa (LI, SHI, ZHANG, 2019; SUN, VOLLPRACHT, 2018).

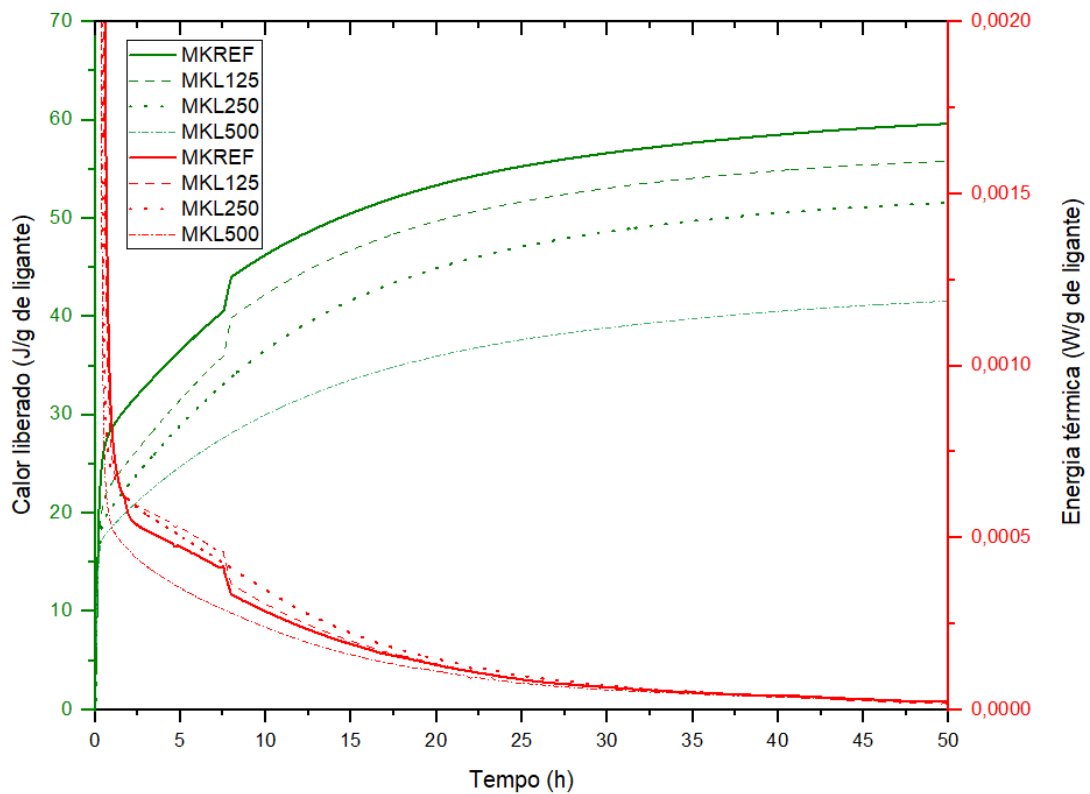


Figura 5.2.1 – Calorimetria das formulações com LMF.

Ainda na Figura 5.2.1, é possível perceber a liberação acentuada de calor até, aproximadamente, 20 horas de ensaio nas pastas analisadas, indicando que o surgimento dos produtos de reação acontece nesse período (LUUKKONEN *et al.*, 2018). Ao final do ensaio, considerando o calor total liberado, as amostras MKREF e MKL125 apresentaram maiores índices respectivamente equivalentes a 60,98 J/g e 56,77 J/g, sucedidas da MKL250 e MKL500 com 52,74 J/g e 42,75 J/g.

Além disso, é interessante observar que há uma mudança no comportamento das amostras contendo lama de minério de ferro na sua formulação, apresentando menor quantidade de calor liberado durante todo o ensaio. Assim, analisando o ensaio perante a substituição do metacaulim, observa-se que o incremento de lama de minério de ferro promoveu uma diminuição das reações, provocando uma redução na liberação de calor total, provavelmente oriunda pela fraca interação entre os seus elementos constituintes e os ativadores alcalinos utilizados na síntese das pastas geopoliméricas (OBENAU-EMLER *et al.*, 2020).

Comportamentos análogos aos encontrados nessa pesquisa podem ser visualizados em estudos da literatura, porém desenvolvidos com materiais precursores e

ativadores distintos, nos quais os resultados indicaram a formação gradual de produtos o que proporcionou o desenvolvimento gradual da resistência à compressão do material com as idades de cura e esse desenvolvimento está diretamente correlacionado com o tipo de ativador empregado na síntese (YLININIERMI et al., 2021).

5.2.2. Difração de raios X

Os difratogramas das pastas são apresentados na Figura 5.2.2 concomitantemente aos difratogramas dos materiais precursores. Em todas as pastas, observa-se a presença de um halo, indicativo da existência de fase amorfa, entre $2\theta = 20^\circ$ a 35° , que se encontra deslocado em relação ao metacaulim ($2\theta = 18^\circ$ a 30°). Esta alteração tem sido atribuída à formação de novas fases amorfas, sendo indicativo da reação geopolimérica (ALVARENGA, 2018; DUXSON et al., 2007; NOVAIS et al., 2016a, PROVIS, 2009). Ou seja, o uso de rejeito não influenciou na ocorrência da ativação alcalina. Em função dos resultados de DRX e granulometria, a ativação predominante é a do metacaulim.

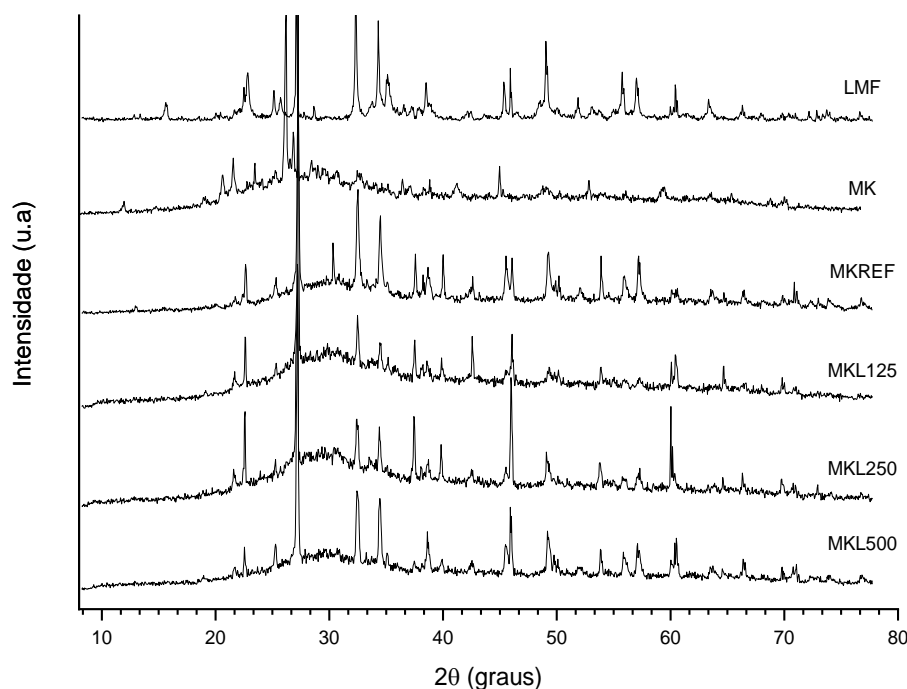


Figura 5.2.2 - Padrão de difração obtido por DRX para os geopolímeros e materiais precursores. LMF – lama de rejeito de minério, MK – metacaulim, MKREF – geopolímero de referência, MKL125 – geopolímero com 12,5% de lama, MKL250 - geopolímero com 25,0% de lama, MKL500 - geopolímero com 50,0% de lama.

De forma a identificar os picos demonstrados na Figura 5.2.2, serão apresentados o detalhamento nas Figuras 5.2.3 até 5.2.6 dos difratogramas das formulações estudadas. Na Figura 5.2.3 é apresentado o difratograma da pasta de referência, denominada MKREF, cujos picos são identificados como pertencentes às fases, A = Laurelita, B = Berlinita e C = Óxido de magnésio.

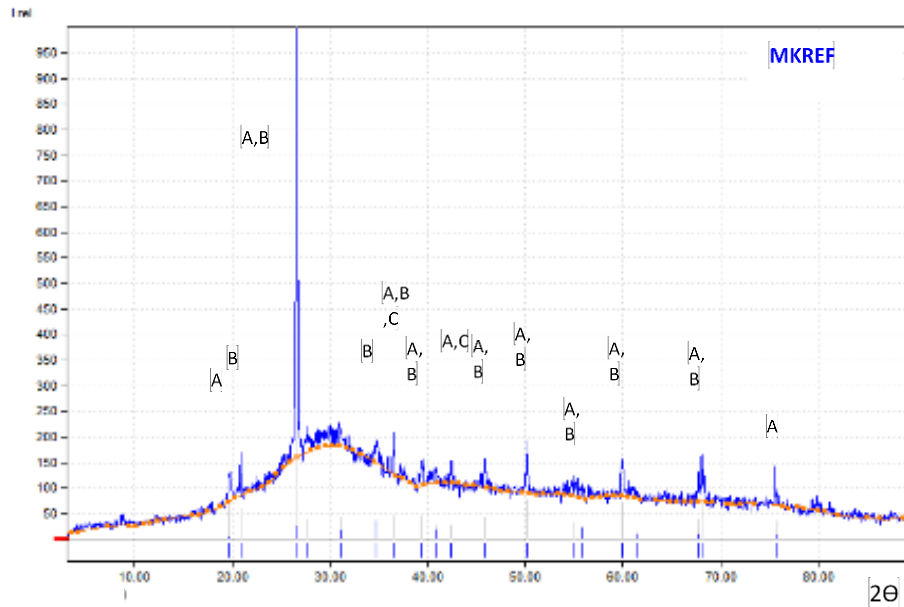


Figura 5.2.3 - Padrão de difração obtido por DRX para a pasta MKREF.

O difratograma da pasta MKL125, apresentado na Figura 5.2.4, possui picos identificados como pertencentes às fases D = Nitreto de Boro, E = Quartzo, F = Randonita e G = Chalococita.

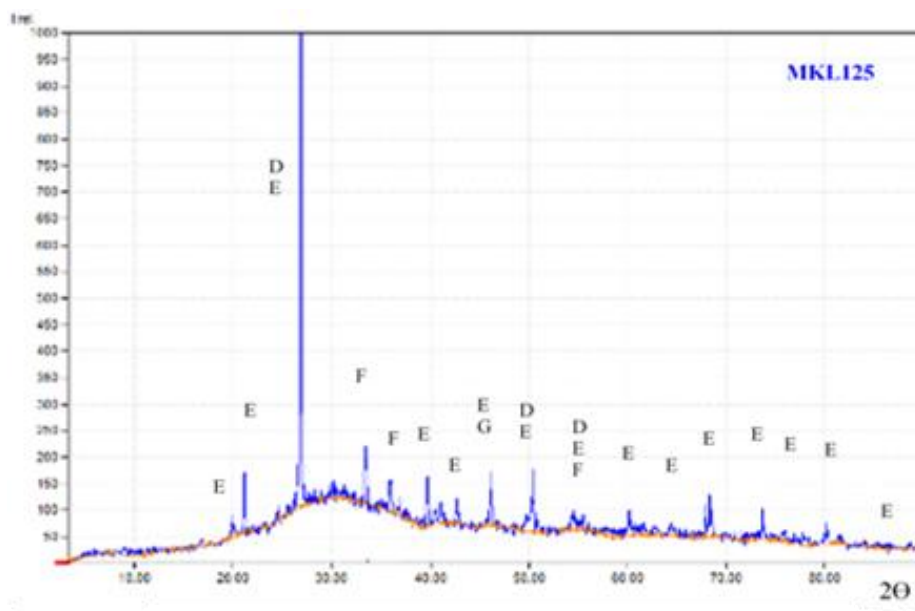


Figura 5.2.4 - Padrão de difração obtido por DRX para a pasta MKL125.

Na Figura 5.2.5 é apresentado o difratograma da pasta MKL250, cujos picos são identificados como pertencentes às fases, E = Quartzo, H = Óxido de Zircônio Tetragonal, I = Hematita, J = Azida de Sódio, K = Cromo-Titânio.

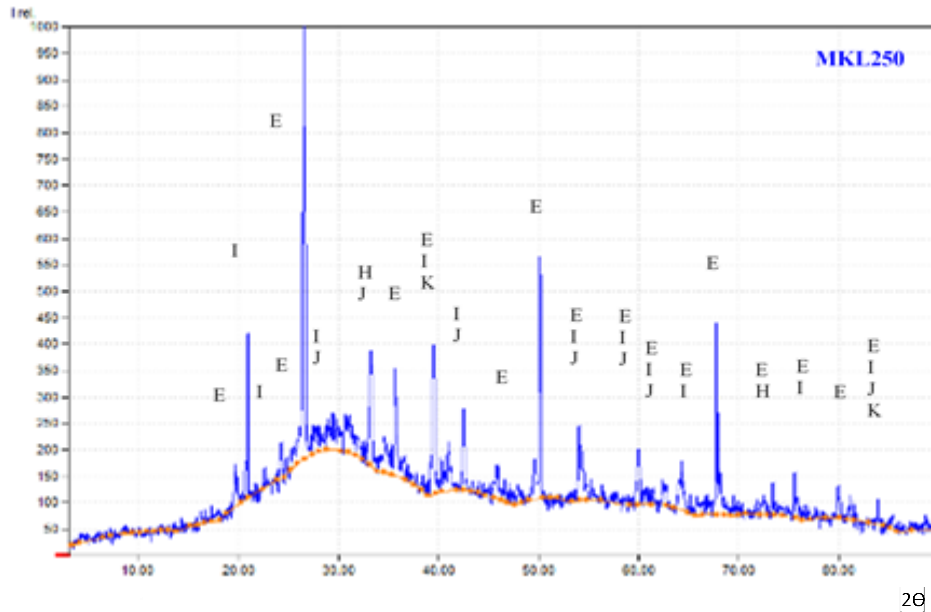


Figura 5.2.5 - Padrão de difração obtido por DRX para a pasta MKL250.

O difratograma da pasta de MKL500, apresentado na Figura 5.2.6, possui os picos correlacionados às fases D = Nitreto de Boro, E = Quartzo, I = Hematita, L = Dolomita, M = Cálcio.

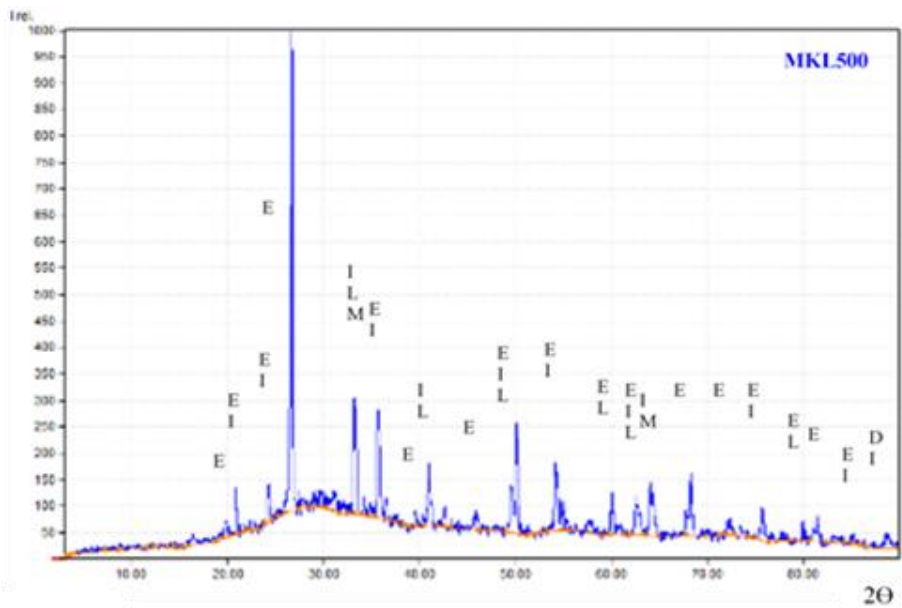


Figura 5.2.6 - Padrão de difração obtido por DRX para a pasta MKL500.

5.2.3. Espectrometria por infravermelho

Os espectros apresentados na Figura 5.2.7 foram obtidos por espectroscopia por infravermelho (FTIR) para os geopolímeros curados por 28 dias. De acordo com Alvarenga (2018), o pico identificado próximo à banda 621 cm^{-1} indica a correspondência a monômeros Si-O do quartzo contido nos precursores e o pico aproximado à banda 771 cm^{-1} refere-se ao dobramento de Si-OH, derivados do quartzo presentes nas amostras, durante a reação de geopolimerização.

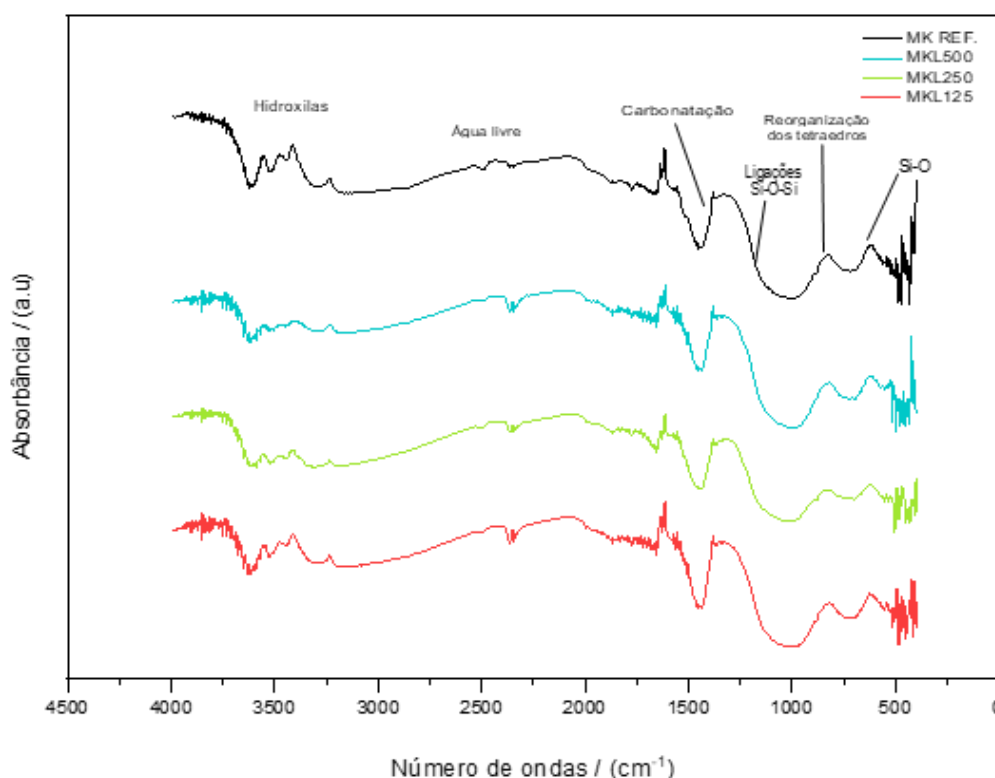


Figura 5.2.7 - Espectro de FTIR para os geopolímeros.

Percebe-se um deslocamento da banda de 1008 cm^{-1} , identificada no metacaulim, para 839 cm^{-1} encontrada nos geopolímeros estudados. Valcke et al. (2015) descrevem que esse deslocamento para comprimentos de onda inferiores nos geopolímeros ocorre pelo aumento na proporção dos átomos de Al na posição tetraédrica. Esse resultado indica que as reações de geopolimerização estabelecem um maior número de ligações Si-O-Al na estrutura de aluminossilicatos (sodalita). O pico visualizado em aproximadamente 1128 cm^{-1} indica uma vibração assimétrica de estiramento relacionada às ligações de Si-O-Si (KRÓL et al., 2016). Nas bandas em torno de 3450 e 1650 cm^{-1} constata-se a presença de água livre decorrente da geopolimerização e vibrações referentes a carbonatação, próximo a 1427 - 1560 cm^{-1}

(BORTOLATTO, 2014; CATAURO *et al.*, 2015). Tal processo é atribuído à formação de carbonatos a partir do hidróxido presente no ativador que não reagiu e o gás carbônico da atmosfera (GONÇALVES, 2016; ALVARENGA, 2018; BEZERRA *et al.*, 2018; FILIZZOLA *et al.*, 2019).

5.2.4. Densidade aparente, porosidade e absorção de água

A média e o desvio padrão dos valores de densidade aparente (%) porosidade e absorção de água (%) são apresentados nas Figuras 5.2.8, 5.2.9 e 5.2.10, respectivamente. Cabe ressaltar que foram realizados 3 ensaios para cada situação.

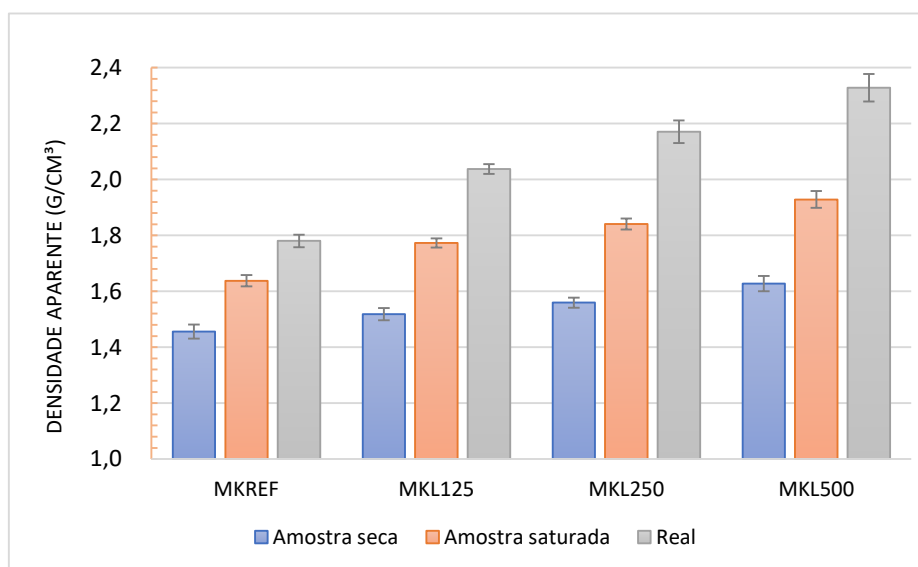


Figura 5.2.8 – Densidade dos geopolímeros aos 28 dias.

Na Figura 5.2.8 nota-se o aumento da densidade à medida que se aumenta o teor de substituição da lama de minério de ferro, cuja massa específica geralmente compreende a faixa de 3,37 a 4,48 g/cm³, enquanto no metacaulim essa faixa gira em torno de 2,49 e 2,65 g/cm³ (ELÓI, 2020; ROCHA, 2005). Em geral, a presença de hematita ou de outros minerais ricos em ferro (Fe) na sua composição tende a elevar o valor da massa específica do sistema, devido ao maior peso atômico deste elemento (ROCHA, 2005).

O resultado da densidade das amostras estudadas apresentou valores diversificados (Figura 5.2.8), indicando a presença dos diferentes teores minério de ferro. Esses dados estão de acordo com aqueles demonstrados na literatura. Elói (2020),

encontrou valores de densidade entre 1.9 e 2.17 g/cm³ para geopolímeros à base de minério de ferro e sílica ativa curados à temperatura ambiente e à cura térmica. Na análise das Figuras 5.2.9 e 5.2.10, percebe-se que em todas as amostras, a porosidade aparente e a absorção de água aumentam com a elevação do teor de lama de minério de ferro incorporado no sistema, conforme também observado por outros estudos na literatura (GUIMARÃES et al., 2018; SOUZA, 2021). Tais resultados indicam que a lama de rejeito de minério não atua como *filler*, o que reforça os resultados de granulometria do rejeito. Também, sugerem que a LMF apresenta alta porosidade.

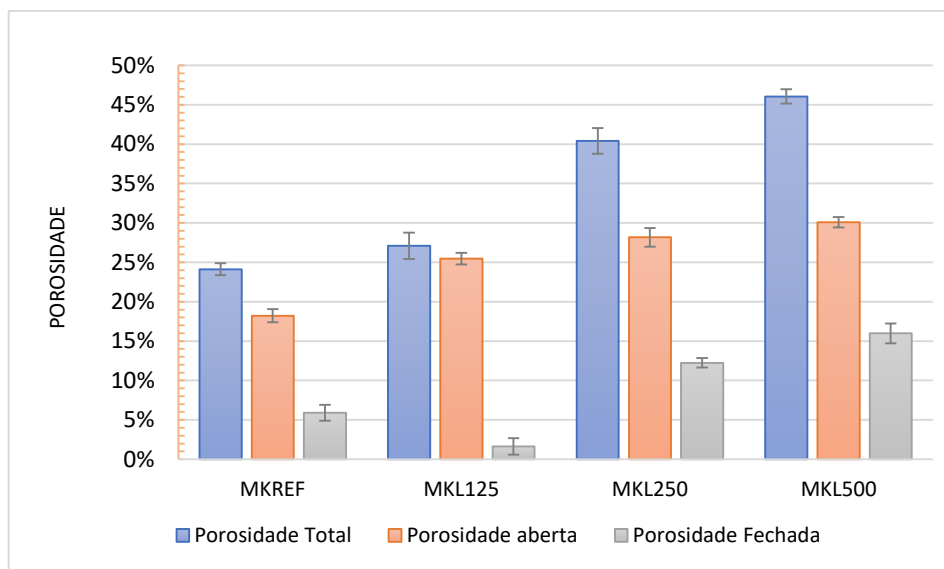


Figura 5.2.9 – Porosidade dos geopolímeros aos 28 dias.

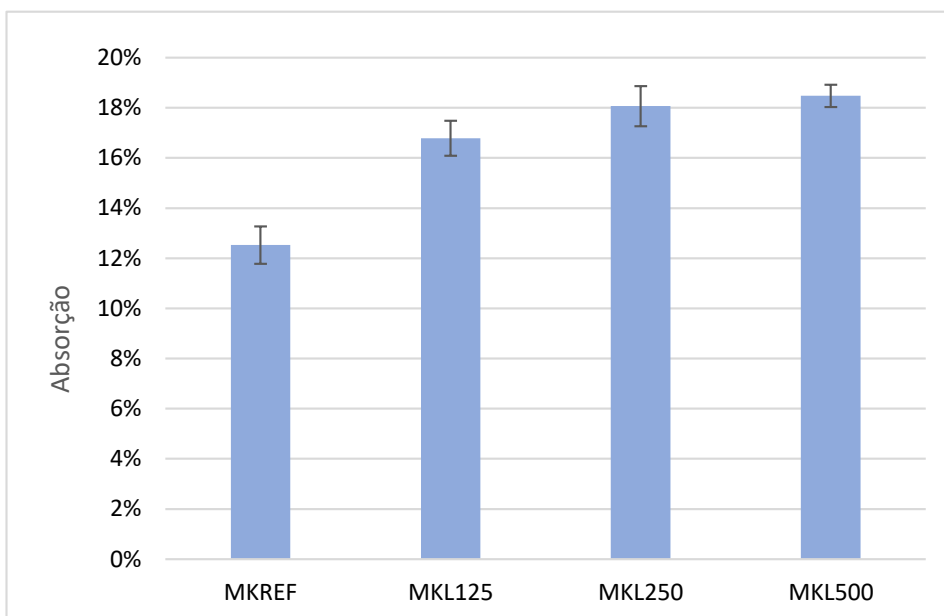


Figura 5.2.10 – Absorção de água dos geopolímeros aos 28 dias.

5.2.5. Ensaio de resistência à compressão

São apresentadas na Figura 5.2.11 e Tabela 5.2.2 os resultados relativos à resistência média à compressão de cada traço para cada tempo de cura, correspondentes à média de três ensaios com seus respectivos desvios padrão.

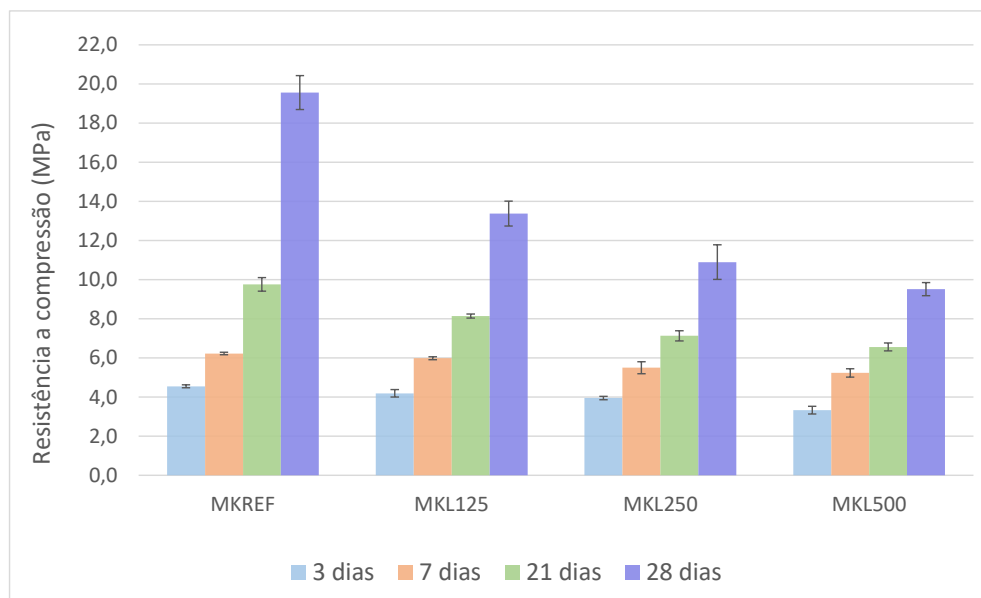


Figura 5.2.11 – Resistência média à compressão dos geopolímeros em relação à idade de cura.

Tabela 5.2.1 - Resistência média à compressão e, em parênteses, os respectivos desvios padrão (MPa).

AMOSTRA	IDADE DO CORPO DE PROVA			
	3 dias MPa (DP)	7 dias MPa (DP)	21 dias MPa (DP)	28 dias MPa (DP)
MK REF	4,55 (0,07)	6,22 (0,06)	9,76 (0,34)	19,56 (0,87)
MKL125	4,19 (0,19)	5,98 (0,08)	8,14 (0,10)	13,37 (0,64)
MKL250	3,95 (0,09)	5,50 (0,31)	7,13 (0,26)	10,90 (0,88)
MKL500	3,33 (0,20)	5,23 (0,22)	6,56 (0,20)	9,52 (0,33)

Em todas as situações se observa o crescimento da resistência à compressão com a idade, sendo esse aumento mais marcante dos 21 para os 28 dias. Nas idades iniciais (3 e 7 dias) a resistência é praticamente a mesma para as amostras com e sem uso da lama. Aos 21 dias e mais acentuadamente aos 28 dias observa-se que o uso de lama impacta a resistência à compressão e proporcionalmente ao seu teor de substituição: os maiores valores de resistência à compressão foram encontrados na

amostra que possuía até 12,5% de lama em sua formulação, quando comparada com a amostra de referência.

O efeito do uso lama de rejeito de minério na redução da resistência estaria relacionado ao fato de que seu uso tem um efeito diluidor dos aluminossilicatos reativos presentes no metacaulim (OBENAUS-EMLER et al., 2020). Por outro lado, a partir dos 21 dias de cura, a sílica presente na lama de rejeito de minério pode sofrer uma dissolução em soluções alcalinas aumentando a resistência à compressão a longo prazo (ZHANG et al., 2021). De acordo com Duxson et al., 2007b, em ativação em duas partes, o aumento de resistência à compressão nas amostras abrangendo 25% ou 50% de lama de rejeitos de minério, cujas relações Si/Al são respectivamente 2,57 e 2,52, sendo inferior quando comparado com as amostras que apresentavam relações Si/Al mais elevadas. De acordo com Elói (2020) o aumento da porosidade nas amostras que possuíam maior índice de absorção de água, também influencia na redução dos valores de resistência à compressão aos 28 dias. As resistências à compressão similares, obtidas nas primeiras idades, poderia estar relacionada ao uso de ativadores sólidos: considerando que seu utilizou uma relação sólidos/água constante e que a lama não é reativa, poderia se deduzir a existência de maior quantidade de água disponível para a reação. No entanto, ao se considerar a lama de rejeito de minério porosa, esta poderia ter absorvido parte da água disponível, e, então comprometendo a água necessária para a hidratação dos ativadores, comprometendo a reação em idades mais avançadas.

6. CONCLUSÕES

Os resultados do estudo de substituição parcial do metacaulim por lama de rejeito de minério de ferro indicam que:

1. O incremento de lama de rejeito de minério acarretou uma diminuição das reações, provocando uma redução na liberação de calor total, provavelmente oriunda pela fraca interação entre os seus elementos constituintes e os ativadores alcalinos utilizados na síntese das pastas geopoliméricas. Isso poderia beneficiar o seu emprego em peças de grande volume que necessitem de cura lenta;
2. a lama de rejeito de minério parece não inibir a geopolimerização do metacaulim de acordo com os dados do DRX e FTIR;
3. a densidade aumenta com o aumento do teor de lama de rejeito de minério incorporado no sistema pois o minério de ferro apresenta maior massa específica;
4. a porosidade aparente e a absorção de água do geopolímero aumentam com a elevação do teor de lama de rejeito de minério incorporado no sistema, indicando que ele não atua como *filler* e provavelmente não agiu como agente nucleante, justificado por sua granulometria;
5. Nas idades iniciais de 3 e 7 dias o uso de lama de rejeito de minério não influenciou na resistência à compressão dos geopolímeros, o que poderia indicar a adequação da proporção de solução ativadora (água + ativadores sólidos) para a síntese;
6. A partir dos 21 dias de cura se observa um decréscimo da resistência à compressão, proporcional ao teor de substituição do metacaulim por lama de rejeito de minério, o que indicaria a influência de seu efeito diluidor dos aluminossilicatos reativos presentes no metacaulim, porém a sílica presente na lama de rejeito de minério pode sofrer uma dissolução em meio alcalino aumentando a resistência à compressão a longo prazo.
7. A baixa resistência à compressão dos geopolímeros com uso de lama de rejeito de minério poderia estar relacionada ao uso de ativadores sólidos e à relação água/sólidos constante: a lama porosa poderia ter absorvido parte da água disponível, assim, comprometendo a água necessária para a hidratação dos ativadores e a reação em idades mais avançadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIRES, U. R. V.; SANTOS, B. S. M.; COELHO, C. D.; DA SILVA, D. D.; CALIJURI, M. L. 2018. **Changes in land use and land cover as a result of the failure of a mining tailings dam in Mariana, MG, Brazil**. *Land Use Policy*, v. 70, p. 63-70.
- ALMEIDA, A., J. **Influência da adição de resíduo siderúrgico na performance do concreto**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2009.
- ALTAN, E., ERDOGAN, S. T., **Alkali activation of a slag at ambient and elevated temperatures**. *Cement and Concrete Composites*, v. 34, p. 131–139, 2012.
- ALVARENGA, C. B. C. S.; Síntese e caracterização de geopolímeros à base de metacaulim e micropartículas de vidro soda-cal [manuscrito] / Cristiane Bom Conselho Sales Alvarenga. – 2018. 67 f., enc.: il.
- ANM, 2019. Classificação de Barragens de Mineração. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/assuntos/barragens/plano-de-seguranca-de-barragens>. Acesso em: 26 nov. 2020.
- APOLONIO, P., H. **Produção de geopolímeros usando cinza de casca de arroz como fonte complementar de sílica**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, 2017.
- ASKARIAN M., TAO Z., SAMALI B., ADAM G., SHUAIBU R. Mix composition and characterisation of one-part geopolymers with different activators. **Construction and Building Materials**. 2019; 225: 526-537. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.07.083
- ASSI, L. N. et al. Investigation of early compressive strength of fly ash-based geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 112, p. 807–815, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7215 - Cimento Portland - Determinação da resistência a compressão**. ABNT, Rio de Janeiro, 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15270-2: Componentes cerâmicos - Blocos e tijolos para alvenaria Parte 2: Métodos de ensaios**. Rio de Janeiro, ABNT, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16697 - Cimento Portland - Requisitos**. ABNT, Rio de Janeiro, 2018.

ATKINS, P. e JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**, Porto Alegre: Bookman, 2001, p.39-40.

BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D.; THAUMATURGO, C. 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.

BARRIE, E. et al. Potential of inorganic polymers (geopolymers) made of halloysite and volcanic glass for the immobilisation of tailings from gold extraction in Ecuador. **Applied Clay Science**, v. 109–110, p. 95–106, 2015.

BENEZET, J.C.; ADAMIEC, P.; NEMOZ-GAILLARD. Study of real granular assemblies. Centre des Matériaux de Grande Diffusion. **Ecoledes Mines d'Alès**, France (2006).

BERNAL, S. et al. Alkali-activated slag cements produced with a blended sodium carbonate / sodium silicate activator. **Advances in cement research**, v. 28, n. 4, p. 1–12, 2015.

BERNAL, S. A. Effect of the activator dose on the compressive strength and accelerated carbonation resistance of alkali silicate-activated slag/metakaolin blended materials. **Construction and Building Materials**, v. 98, p. 217–226, 2015b.

BEZERRA, A.; FRANÇA, S.; MAGALHÃES, L. F.; CARVALHO, M.. Alkaline activation of high-calcium ash and iron ore tailings and their recycling potential in building materials. **Ambiente Construído**, 2019.

BORTOLATTO, L. B. **Síntese e caracterização de zeólita y com fontes alternativas de silício e alumínio**. (2014). 98 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

BOUGUERMOUH, K. et al. Effect of acid attack on microstructure and composition of metakaolin-based geopolymers: The role of alkaline activator. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 463, p. 128–137, 2017.

BURCIAGA-DIAZ, O.; ESCALANTE-GARCIA, J. I.; GOROKHOVSKY, A. Geopolymers based on a coarse low-purity kaolin mineral: Mechanical strength as a function of the chemical composition and temperature. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 1, p. 18–24, 2012.

CARVALHO, M. S.; RIBEIRO, K. D.; MOREIRA, R. M.; DE ALMEIDA, A. M. 2017. **Concentração de metais no rio Doce em Mariana, Minas Gerais, Brasil**. *Acta Brasiliensis*, v. 1, n. 3, p. 37-41.2017.

- CASTEL, A.; FOSTER, S. J. Bond strength between blended slag and Class F fly ash geopolymer concrete with steel reinforcement. **Cement and Concrete Research**, v. 72, p.48–53, 2015.
- CATAURO, M.; PAPALE, F.; LAMANNA, G.; BOLLINNO, F. Geopolymer/PEG Hybrid Materials Synthesis and Investigation of the Polymer Influence on Microstructure and Mechanical Behavior. **Materials Research**, v.18, n.4, p. 698-705, 2015.
- CHITHIRAPUTHIRAN, S.; NEITHALATH, N. Isothermal reaction kinetics and temperature dependence of alkali activation of slag, fly ash and their blends. **Construction and Building Materials**, v. 45, p. 233–242, 2013.
- CHOTOLI, Fabiano Ferreira; MARTHO, Ariane Carolina Rodrigues; QUARCIONI, Valdecir Angelo; CASTANHO, Manuel Pires. **Avaliação do perfil térmico de calorímetro de condução isotérmico para estudos de calor de hidratação de pastas de cimento Portland**. In: CONGRESSO DA QUALIDADE EM METROLOGIA REDE METROLÓGICA DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2013, São Paulo. Anais.. São Paulo: REMESP, 2013. 6 p.
- COLLINS, F.; SANJAYAN, J. G. Strength and shrinkage properties of alkali-activated slag concrete containing porous coarse aggregate. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 5, p. 659–666, 1999.
- CONG, P.; CHENG, Y.. Advances in geopolymer materials: A comprehensive review, **Journal of Traffic and Transportation Engineering** (English Edition),v. 8, pg. 283-314, 2021.
- COSTA, A. V.; GUMIERI, A. G.; BRANDÃO, P. R. G. **Piso intertravado produzido com rejeito de sinter feed**. RIEM-IBRACON Structures and Materials Journal, v. 7, n. 2, 2014.
- CYR, M.; IDIR, R.; POINOT, T. Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 6, p. 2782–2797, 2012.
- DAVIDOVITS, J. **US4509985A - Polímero mineral de alta resistência inicial - Patentes do Google**, 1985. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US4509985A/en>>. Acesso em: 26 nov. 2020
- DAVIDOVITS, J. Geopolymers - Inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, n. 8, p. 1633–1656, 1991.
- DAVIDOVITS, J. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs . **Geopolymer 2002 Conference**, p. 1–16, 2002.

- DAVIDOVITS, J.; Geopolymer Chemistry and Applications. 5th Ed. **Geopolymer Institute**, Saint-Quentin., 2020.
- DEFÁVERI, K.D.E.S.; SANTOS, L.F.; CARVALHO, J.M.F.; PEIXOTO, R. A. F.; SILVA G.J.B. Iron ore tailing-based geopolymer containing glass wool residue: a study of mechanical and microstructural properties. **Construction and Building Materials**, v. 220, pp. 375-385, 2019.
- DIAS, C. A.; DA COSTA, A. S. V.; GUEDES, G. R.; UMBELINO, G. J. M.; DE SOUSA, L. G.; ALVES, J. H.; SILVA, T. G. M. 2018. **Impactos do rompimento da barragem de Mariana na qualidade da água do rio Doce**. Revista Espinhaço, v. 7, n. 1, p. 21-35. 2018.
- DICK, D. P. et al. Impact of Burning on Soil Chemical Attributes and Organic Matter Composition and on Vegetation. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 43, n. 5, p. 633-640, 2008.
- DIMAS, D.; GIANNOPOULOU, I.; PANIAS, D. Polymerization in sodium silicate solutions: A fundamental process in geopolymerization technology. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 14, p. 3719–3730, 2009.
- DONG, M.H.; ELCHALAKANI, M.; KARRECH, A. . Development of high strength one-part geopolymer mortar using sodium metasilicate. **Construction and Building Materials**, 236, p. 117611, 2020.
- DURAN ATIŞ, C. et al. Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkaliactivated slag mortar. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 1, p. 548–555, 2009.
- DUXSON, P. et al. Geopolymer technology: The current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2917–2933, 2007a.
- DUXSON, P. et al. The role of inorganic polymer technology in the development of “green concrete”. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 12, p. 1590–1597, 2007b.
- DUXSON, P. et al. 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, jan. 2007c.
- DUXSON, P.; PROVIS, J. L. Designing Precursors for Geopolymer Cements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 12, p. 3864–3869, dez. 2008.
- ELÓI, F. P. F.; **Ativação alcalina do Rejeito de Barragem de Minério de Ferro com adição de Sílica Ativa**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Ouro

Preto. Ouro Preto; 2020.

FAVIER, A. et al. Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolymer pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 48, p. 9–16, 2013.

FENG, D.; PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. Thermal activation of albite for the synthesis of one-part mix geopolymers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 2, p. 565–572, 2012.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. et al. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, n. 1–3, p. 111–119, 2006.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. et al. Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 108, n. 1–3, p. 41–49, 2008a.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. et al. New cementitious materials based on alkali-activated fly ash: Performance at high temperatures. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 10, p. 3308–3314, 2008b.

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

FIGUEIREDO, R.A.M.; Brandão, P.R.G.; SOUTSOS, M.; HENRIQUES, A.B., FOURIE, A., MAZZINGHY, D.B.. Producing sodium silicate powder from iron ore tailings for use as an activator in one-part geopolymer binders. **Materials Letters**. v. 288, 2021.

FILIZZOLA, M., SEDIRA, N., LAMEIRAS, F.S. **Comparação do uso de NaOH E KOH na ativação alcalina de estéril de mineração de ferro**. XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Belo Horizonte, 2019.

FOLEY, J. A.; DEFRIES. R.; ASNER, G.P.; BARFORD, C.; BONAN, G.; CARPENTER, S.T.; CHAPIN, F. S.; COE, M. T.; DAILY, G. C.; GIBBS, H. K.; HELKOWSKI, J. H.; HOLLOWAY, T.; HOWARD, E. A.; KUCHARIK, C. J.; MONFREDA, C.; PATZ, J. A.; PRENTICE, I. CO.; RAMAKUTTY, N.; SNYDER, P. K. Global consequences of land use. **Science**, v. 309, n. 5734, p. 570-574. 2005.

FREITAS, C. M.; SILVA, M.A.. Work accidents which become disasters: mine tailing dam failures in Brazil. **Rev Bras Med Trab**.2019;17(1):21-29

G1. **Barragem da Vale se rompe em Brumadinho, MG**. Disponível em:

<<https://g1.globo.com/mg/minas-gerais/noticia/2019/01/25/bombeiros-e-defesa-civil->

sao-mobilizados-para-chamada-de-rompimento-de-barragem-em-brumadinho-na-grande-bh.shtml>. Acesso em: 25 nov. 2020.

GAO, X.; YU, Q. L.; BROUWERS, H. J. H. Reaction kinetics, gel character and strength of ambient temperature cured alkali activated slag-fly ash blends.

Construction and Building Materials, v. 80, p. 105–115, 2015.

GEO-POL. **Histórico Geopolímero**. 2020. Disponível em:

<<http://www.geopolymer.com.br/default.asp?area=01>>. Acesso em: 25 nov. 2020.

GIANNOPOULOU, I.; PANIAS, D. **Structure, design and applications of geopolymeric materials**. 3rd International Conference on Deformation Processing and Structure of Materials, 2007.

GOMES, K. C.; LIMA, G. S. T.; TORRES, S. M.; BARROS, S.; VASCONCELOS, I. F.; BARBOSA, N. P. Iron distribution in geopolymer with ferromagnetic rich precursor. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications, v. 643, p. 131-138, 2010.

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.

GONÇALVES, D.K. **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, 2016.

GUIMARÃES A.C.P.D, OLIVEIRA M.F.M., SILVA J.P., LAMEIRAS F.S. Obtenção de geopolímero com adição de rejeito de mineração depositado na barragem de Candonga (Rio Doce-MG, Brasil). In: **CLBMCS 2018 3º Congresso LusoBrasileiro Materiais de Construção Sustentáveis**; 2018 February 14-16; Coimbra, Portugal. Braga: Universidade do Minho; 2018.

GRANIZO, M.L., Blanco-Verela, M.T., Palomo, A., 2000. Influence of the starting material on alkali-activated materials based on metakaolin. Study of the reaction parameters by isothermal conduction calorimetry. **J. Mater. Sci.** 35, 6309–6315. 2000.

GRANIZO, ML; BLANCO-VARELA, MT; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. Ativação alcalina de metacaulins: parâmetros que afetam propriedades mecânicas, estruturais e microestruturais. **J Mater Sci** 42, 2934–2943 (2007). <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0565-y>

HABERT, G.; D'ESPINOSE DE LACAILLERIE, J. B.; ROUSSEL, N. An

environmental evaluation of geopolymer based concrete production: Reviewing current research trends. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 11, p. 1229–1238, 2011.

HAJJAJI, W. et al. Composition and technological properties of geopolymers based on metakaolin and red mud. **Materials and Design**, v. 52, p. 648–654, 2013.

HE, J. et al. 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.

HE, J. et al. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, n. 1, p. 108–118, 2013.

HO, S.T.; HUTMACHER, D.W.; A comparison of micro CT with other techniques used in the characterization of scaffolds. **Biomaterials** 27 (8) (2006), p. 1362-1376.

Hoppe, Juarez et al. **Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DtG)**. Matéria (Rio de Janeiro) [online]. 2017.

HUANG, X. et al. Development of green engineered cementitious composites using iron ore tailings as aggregates. **Construction and Building Materials**, v. 44, p. 757-764, 2013. ISSN 0950-0618.

ILIĆ, B. R.; MITROVIĆ, A. A.; MILIČIĆ, L. R. Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin. *Hem. Ind, Sérvia*, v.64, n.4, p.351–356, 2010.

INSTITUTO ENGENHARIA. 2019. **Rompimento da barragem em Brumadinho: entenda o que aconteceu e saiba como a engenharia pode evitar outras tragédias**. Disponível em: <

<https://www.institutodeengenharia.org.br/site/2019/01/28/rompimento-da-barragem-em-brumadinho-entenda-o-que-aconteceu-e-saiba-como-a-engenharia-pode-evitar-outras-tragedias/>>. Acesso em: 25 nov. 2020.

KAZE, C. R.; LECOMTE-NANA, G. L.; KAMSEU, E.; CAMACHO, P. S.;

YORKSHIRE, A. S.; PROVIS, J. L.; DUTTINE, M.; WATTIAUX, A.; MELO, U. C..

Mechanical and physical properties of inorganic polymer cement made of iron-rich laterite and lateritic clay: A comparative study. **Cement and Concrete Research**, Volume 140, 2021.

- KE, X. et al. One-part geopolymers based on thermally treated red Mud/NaOH blends. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 1, p. 5–11, 2015.
- 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, fev. 2007.
- KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. **Minerals Engineering**, v.20, p.1261–1277, 2007.
- KRISHNA, R.S.; SHAIKH, F.; MISHRA, J.; LAZORENKO, G.; KASPRZHITSKII, A.. Mine tailings-based geopolymers: Properties, applications and industrial prospects. **Ceramics International**, v. 47, p. 13, 2021.
- KRÓL, M.; MINKIEWICZ, J.; MOZGAWA, W.; IR spectroscopy studies of zeolites in geopolymeric materials derived from kaolinite. **Journal of Molecular Structure**, v 1126. 2016.
- KUENZEL, C. et al. Influence of sand on the mechanical properties of metakaolin geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 442–446, 2014.
- LEE, N. K. et al. Shrinkage characteristics of alkali-activated fly ash/slag paste and mortar at early ages. **Cement and Concrete Composites**, v. 53, p. 239–248, 2014.
- LI, N.; SHI, C.; ZHANG, Z. Understanding the roles of activators towards setting and hardening control of alkali-activated slag cement. **Composites Part B: Engineering**, v. 171, p. 34–45, 15 ago. 2019.
- LINDSAY NEW LAND BOWKER, Samarco dam failure largest by far in recorded history. lindsaynewlandbowker (2015). Disponível online.
- LIEW, Y., M.; HEAH, C.,Y.; LI, L.,Y.; JAYA, N.,A.; ABDULLAH, M., M., A., B.; TAN, S.,J.; HUSSEIN, K.; Formation of one-part-mixing geopolymers and geopolymer ceramics from geopolymer powder, **Construction and Building Materials**. 156 (2017) 9–18
- LUUKKONEN, T. et al. One-part alkali-activated materials: **A review. Cement and Concrete Research**, v. 103, p. 21–34, 1 jan. 2018.
- LUUKKONEN, T. et al. Application of alkali-activated materials for water and wastewater treatment: a review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 18, n. 2, p. 271–297, 2 jun. 2019.
- 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.

- MAGALHÃES, L. F.; FRANCA, S. ; OLIVEIRA, M. S. ; PEIXOTO, R. A. F. ; BESSA, S. A. L. ; BEZERRA, A. C. S. . Iron ore tailings as a supplementary cementitious material in the production of pigmented cements. **Journal of Cleaner Production**, p. 123260-123260, 2020.
- MAGRIS, R. A.; MARTA-ALMEIDA, M.; MONTEIRO, J. A.; BAN, N. C. 2019. A modelling approach to assess the impact of land mining on marine biodiversity: Assessment in coastal catchments experiencing catastrophic events (SW Brazil). **Science of The Total Environment**, n. 659, p. 828-840. 2019.
- MARANAN, G. et al. Bond Stress-Slip Behavior : Case of GFRP Bars in Geopolymer Concrete. **Journal of Materials in Civil Engineering**. v. 27, n. 1988, p. 1–9, 2015.
- MELLADO, A. et al. Resistance to acid attack of alkali-activated binders: Simple new techniques to measure susceptibility. **Construction and Building Materials**, v. 150, p. 355–366, 2017.
- MERABTENE, M.; KACIMI, L.; CLASTRES, P.. Elaboration of geopolymer binders from poor kaolin and dam sludge waste, **Heliyon**, Volume 5, Issue 6, 2019.
- MING, L. et al. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A Review. **Progress in Materials Science** 83. 595–629. 2016.
- MUÑIZ-VILLARREAL, M. S. et al. The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. **Materials Letters**, v. 65, n. 6, p. 995–998, 2011.
- NAJIMI, M.; GHAFOORI, N.; SHARBAF, M.; Alkali-activated natural pozzolan/slag mortars: A parametric study. **Construction and Building Materials**,V. 164, 2018,
- NAZARI, A.; BAGHERI, A.; RIAHI, S. Properties of geopolymer with seeded fly ash and rice husk bark ash. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 24, p. 7395–7401, 2011.
- NAZARI, A.; SANJAYAN, J. G. **Handbook of Low Carbon Concrete**. 1. ed. Austrália: Elsevier, 2017.
- NEMATOLLAHI, B. et al. Synthesis of heat and ambient cured one-part geopolymer mixes with different grades of sodium silicate. *Ceramics International*, v. 41, p. 5696–5704, 2015.
- NEVES, M. C. L.; ROQUE, M.; FREITAS, A. A.; GARCIA, F. 2018. **PRISMMA – Pesquisa sobre a saúde mental das famílias atingidas pelo rompimento da barragem do Fundão em Mariana**. Corpus, Belo Horizonte. 2018.

- NIERWINSKI, Helena; REUS, Amanda; HEIDEMANN, Marcelo; ODEBRECHT, Edgar; BARRA, Breno; HASTENPFLUG, Daniel. Physical Characterization of Bauxite and Gold Mining Tailing Samples. **Brazilian Applied Science**. Review. 4. 2020.
- NOVAIS, R. M. et al. Novel porous fly ash-containing geopolymers for pH buffering applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 395–404, 2016a.
- NOVAIS, R. M. et al. Waste glass from end-of-life fluorescent lamps as raw material in geopolymers. **Waste Management**, v. 52, p. 245–255, 2016b.
- OBENAU-EMLER, R.; FALAH, M.; Illikainen, M. . Assessment of mine tailings as precursors for alkali-activated materials for on-site applications. **Construction and Building Materials**, v. 246, 118470. 2020.
- OLIVEIRA, A. C.; FAGUNDES, T. V. ; J F C . **ESTUDO DE ROTAS TECNOLÓGICAS PARA A GEOPOLIMERIZAÇÃO DE REJEITOS DE MINÉRIO DE FERRO VISANDO O APROVEITAMENTO NA CONSTRUÇÃO CIVIL**. [s.l: s.n.]. 2019.
- OZER, I.; SOYER-UZUN, S. Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 10192–10198, 2015.
- PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 7, p. 1305–1314, 2008.
- PACHECO-TORGAL, F.; LABRINCHA, J. A. The future of construction materials research and the seventh un Millennium Development Goal: A few insights. **Construction and Building Materials**, v. 40, p. 729–737, 2013.
- PALACIOS, M.; PUERTAS, F. Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 5, p.691–702, 2007.
- PALOMO, A. et al. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. **Materiales de Construcción**, v. 64, n. 315, p. e022, 2014.
- PALOMO, A.; ALONSO, S.; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, A. Alkaline Activation of Fly Ashes : NMR Study of the Reaction Products. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 6, p. 1141–1145, 2004.
- PEREIRA, L. F.; CRUZ, G. DE B.; GUIMARÃES, R. M. F. **Journal of environmental analysis and progress JEAP**. [s.l: s.n.]. v. 4; 2019.

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

PHAIR, J. W.; VAN DEVENTER, J. S. J. Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers. **International Journal of Mineral Processing**, v. 66, n. 1–4, p. 121–143, 2002b.

PIMRAKSA, K. et al. Lightweight geopolymer made of highly porous siliceous materials with various Na₂O/Al₂O₃ and SiO₂/Al₂O₃ ratios. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 21, p. 6616–6623, 2011.

PINTO, Amândio Teixeira. Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina do metacaulino. **Tese (Doutorado em Engenharia Civil)** – Universidade do Minho, Portugal, 2004.

PINTO, A. C.; GUIMARÃES, D. **ESTUDO COMPARATIVO ENTRE METACALINITA E ESTÉRIL DE MINERAÇÃO TERMICAMENTE ATIVADOS COMO PRECURSORES PARA A OBTENÇÃO DE LIGANTES GEOPOLÍMEROS.** **researchgate.net**. [s.l: s.n.]. 2011. Disponível em:

<<https://www.researchgate.net/publication/324705943>>. Acesso em: 3 jun. 2020.

PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009>>

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.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? a reexamination of existing results. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 12, p. 3075–3085, 2005.

PROVIS, J. L.; PALOMO, A.; SHI, C. Advances in understanding alkali-activated materials. 2015.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymers: Structures, processing, properties and industrial applications. **Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications**, 2009.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Alkali activated materials: State-of-the-Art Report**. 1. ed. Austrália: Springer, 2014.

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

PUERTAS, F.; TORRES-CARRASCO, M. Use of glass waste as an activator in the

- preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation. **Cement and Concrete Research**, v. 57, p. 95–104, 2014.
- QUEIROZ, H. M.; NÓBREGA, G. N.; FERREIRA, T. O.; ALMEIDA, L. S.; ROMERO, T. B.; SANTAELLA, S. T.; BERNARDINO, F. A.; OTERO, X. L. 2018. The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination? **Science of the Total Environment**, n. 637, p. 498-506. 2018.
- REES, C. A. et al. The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 318, n. 1–3, p. 97–105, 2008.
- REN, B. et al. Eco-friendly geopolymer prepared from solid wastes: A critical review. **Chemosphere**, p. 128900, nov. 2020.
- RIDTIRUD, C. et al. Factors affecting the shrinkage of fly ash geopolymers. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 18, n. 1, p. 100–104, 2011.
- ROBAYO, R. A., MATTEY, P. E.; SILVA, Y.F.; BURGOS, D.M.; DELVASTO, S. (2015). Los residuos de la construcción y demolición en la ciudad de Cali. **Tecnura**. **19(44)**,157-170; 2015.
- ROCHA, G. G. N. **Caracterização microestrutural do metacaulim de alta reatividade**. Dissertação. Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais. 2005.
- SALES, R. B. C. et al. Study of the Influence of Chemical Composition on the Pozzolanicity of Soda-lime Glass Microparticles. **Materials Research**, v. 18, n. Suppl 2, p. 43–47, 2015.
- SALES, R. B. C. et al. Durability of Mortar Made with Fine Glass Powdered Particles. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2017, p. 1–9, 2017.
- SAMPAIO, J. A.; SILVA, F. A. N. G.. **Determinação das densidades de sólidos e de polpa**. IN: Tratamento de Minérios: práticas laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2007. p. 37-51.
- SAMSON, G.; CYR, M.; GAO, X. X. Formulation and characterization of blended alkali-activated materials based on flash-calcined metakaolin, fly ash and GGBS. **Construction and Building Materials**, v. 144, p. 50–64, jul. 2017.
- 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, S. P. **Caulim : Balanço mineral brasileiro 2001**. Brasília: DNPM, 2001. 13 p.
- SILVA, F. A. N. G. **Estudos de Caracterização Tecnológica e Beneficiamento do Caulim da Região Borborema – Seridó**. 2007. Dissertação (Mestrado). Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ.
- SILVA, M.L.S. **Ca, Na, K-PSS como revestimento anticorrosivo em aço. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais)**. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. 2011.
- SILVA G.J.B; PEIXOTO, R. A. F. ; SANTOS, L. F. ; CAETANO, M. A. . **Ativação alcalina do rejeito de barragem de minério de ferro para produção de tijolos**. In: VI Congresso de Engenharia Civil. CONENGE6, 2019, Juiz de Fora. VI Congresso de Engenharia Civil. CONENGE6, 2019.
- SILVA, E. D. ; MAZZINGHY, DOUGLAS BATISTA . Evaluation of compressive strength in geopolymer mortars produced using iron ore tailings ground by tumbling ball mills. **TECNOLOGIA EM METALURGIA, MATERIAIS E MINERAÇÃO**, v. 18, p. e2480-6, 2021.
- SINGH, B. et al. Geopolymer concrete: A review of some recent developments. **Construction and Building Materials**, 2015.
- SOUTSOS, M. et al. Factors influencing the compressive strength of fly ash based geopolymers. **Construction and Building Materials**, 2016.
- SOUZA, Leila Nóbrega. **Material álcali-ativado em sistema ternário com o uso de cinza de bagaço de cana-de-açúcar como precursor**. Dissertação (mestrado). Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2021.
- SUN, Z.; VOLLPRACHT, A. One year geopolymerisation of sodium silicate activated fly ash and metakaolin geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 95, n. October 2018, p. 98–110, 2019.
- TASHIMA, M. M. Producción y caracterización de materiales cementantes a partir del Silicoaluminato Cálcico Vítreo (VCAS). 2012. 454p. **Tese (Doutorado) – Programa de Doutorado em Engenharia Civil – Universidad Politecnica de Valencia, Valencia, España, 2012**.
- TORRES-CARRASCO, M. **Reutilización de residuos vítreos urbanos e industriales en la fabricación de cementos alcalinos. Activación, comportamiento y durabilidad**. Madrid: Universidad Autónoma De Madrid, 2015.
- TORRES-CARRASCO, M.; PUERTAS, F. Waste glass in the geopolymer

- preparation. Mechanical and microstructural characterisation. **Journal of Cleaner Production**, v. 90, p. 397–408, 2015.
- VALCKE, S. L. A. et al. FT-IR and ²⁹Si-NMR for evaluating aluminium–silicate precursors for geopolymers. **Materials and Structures**, v. 48, n. 3, p. 557–569, 2015.
- VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J. L.; DUXSON, P. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. **Minerals Engineering**, v. 29, p. 89–104, mar. 2012.
- WANG, S. D.; SCRIVENER, K. L. Hydration products of alkali activated slag cement, **Cement and Concrete Research**, v. 25, ed. 3, 561–571 p., 1995.
- WEERDT, K. DE. Geopolymers – State of the art. **SINTEF Building and Infrastructure**, p. 3–37, 2011.
- WECKLER, B.; LUTZ, H. D. Lattice Vibration Spectra: part XCV: infrared spectroscopic studies on the iron oxide hydroxides goethite (α), akaganéite (β), lepidocrocite (γ), and feroxyhite (δ). **European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry**, v. 35, n. 8-9, p. 531-544, 1998.
- YANG, K. et al. Re-Examination of Characteristic FTIR Spectrum of Secondary Layer in Bilayer Oleic Acid-Coated Fe₃O₄ Nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 10, p. 3093-3097, 2010.
- YLINIEMI, J., WALKLEY, B., PROVIS, J.L. et al. Influence of activator type on reaction kinetics, setting time, and compressive strength of alkali-activated mineral wools. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 144:1129–1138, 2021.
- ZHAO, S.; FAN, J.; SUN, W. Utilization of iron ore tailings as fine aggregate in ultrahigh performance concrete. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 540-548, 2014. ISSN 0950-0618.
- ZHANG, Z. et al. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. the activation of metakaolin with sodium hydroxide. **Thermochimica Acta**, v. 539, p. 23–33, 2012.
- ZHANG, Z. et al. Toward an indexing approach to evaluate fly ashes for geopolymer manufacture. **Cement and Concrete Research**, v. 85, p. 163–173, 2016.
- ZHANG, X.; ZHANG, S.; LIU, H.; ZHAO, Y. Disposal of mine tailings via geopolymerization. **Journal of Cleaner Production**, v. 284, 124756. 2021.