



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

OBTENÇÃO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE REJEITO DA LAVAGEM DE BAUXITA AMAZÔNICA

Lêda de Azevedo Racanelli

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores: João Nazareno Nonato Quaresma
José Antonio da Silva Souza

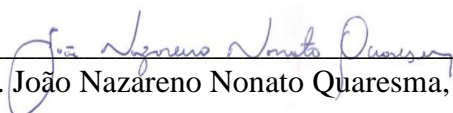
Belém
Dezembro de 2022

**OBTENÇÃO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE REJEITO DA LAVAGEM
DE BAUXITA AMAZÔNICA**

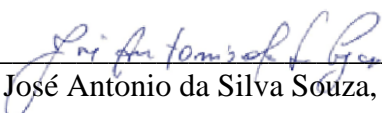
Lêda de Azevedo Racanelli

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

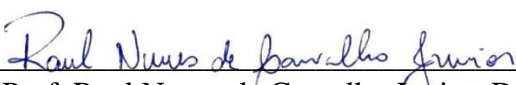
Examinada por:



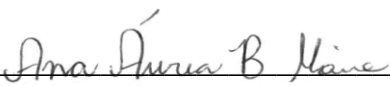
Prof. João Nazareno Nonato Quaresma, D.Sc.
(PRODERNA/ITEC/UFPA-Orientador)



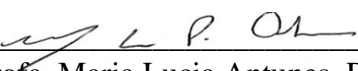
Prof. José Antonio da Silva Souza, D.Eng.
(PRODERNA/ITEC/UFPA-Coorientador)



Prof. Raul Nunes de Carvalho Junior, Dr.
(PRODERNA/ITEC/UFPA-Membro)



Profa. Ana Aurea Barreto Maia, Dra.
(DEPIC/UFPA-Membro)



Profa. Maria Lucia Antunes, Dra.
(UNESP-Sorocaba/SP-Membro)

BELÉM, PA - BRASIL
DEZEMBRO DE 2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos
pelo(a) autor(a)

R1180 Racanelli, Lêda de Azevedo

Obtenção de Geopolímero a Partir de Rejeito da Lavagem de Bauxita Amazônica/Lêda de Azevedo Racanelli. - 2022.

121 f.: il. Color

Orientador: João Nazareno Nonato Quaresma

Coorientador: José Antonio da Silva Souza

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará.

Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em

Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Belém, 2022.

1. Geopolímeros 2. Lavagem de bauxita 3. rejeitos industriais I. Título

CDD 620.11

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, primeiramente. Foi Ele quem me concedeu sabedoria para concluir este trabalho durante esta longa e difícil trajetória.

Agradeço, também, ao apoio da minha família, eles foram essenciais para que eu não desistisse desta pesquisa em meio a tantas incertezas causadas pelo vírus da COVID-19.

Agradeço aos meus orientadores, Prof. José Antonio da Silva Souza e Prof. João Nazareno Nonato Quaresma, por toda colaboração e orientação no desenvolvimento desta tese.

Não poderia esquecer de meus estimados professores Márlon Augusto Longhi e Alessandro de Castro Corrêa, que muito cooperaram na condução desta pesquisa. Vocês têm meu respeito e admiração.

Por último, mas não menos importante, agradeço a todos os professores, técnicos de laboratórios e alunos que disponibilizaram seu precioso tempo na realização de minhas análises, a saber: Prof. José Otávio Carréra Silva Junior, Prof. Rodrigo Rodrigues, Prof. Marco Antonio Barbosa de Oliveira, Prof. Willison Eduardo Oliveira Campos, Prof. Maurício Maia Ribeiro, Marina Carvalho da Silva, Kamila Leal Correa, Ana Carolina Gomes de Albuquerque de Freitas e Aldemir Sotéro.

Muito obrigada!

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (D.Eng.)

OBTENÇÃO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE REJEITO DA LAVAGEM DE BAUXITA AMAZÔNICA

Lêda de Azevedo Racanelli

Dezembro/2022

Orientadores: João Nazareno Nonato Quaresma

José Antonio da Silva Souza

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

O estado do Pará é o maior produtor nacional de bauxita, representando 85% da produção brasileira do minério e, como consequência dessa grande produção, também representa o maior acumulador de rejeitos provenientes do beneficiamento desse minério, os quais são depositados em lagoas e ou/barragens. A intensa presença de sílico-aluminatos, neste material, como a caulinita por exemplo, demonstra o grande potencial para a indústria da construção civil, isto é, a possibilidade de se produzir materiais geopoliméricos a partir deste rejeito. A lavagem de Bauxita, após calcinação, transforma-se em material amorfo, em metacaulinita mais especificamente, que pode ser ainda mais potencializada, quando em mistura com outros resíduos como fonte adicional de Al e Si, que neste caso trata-se do chamado caulim *flint*. Como o rejeito da lavagem da bauxita, apresenta uma quantidade de caulinita limitada, foi adicionado o caulim flint calcinado, para aumentar o teor de metacaulinita, ajudando no processo de reação de geopolimerização. As matérias-primas e as amostras geopoliméricas passaram por caracterização e, as principais análises envolvidas, foram: fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e a análise térmica diferencial (DTA). Também foram realizados ensaios de resistência à compressão nas amostras geopoliméricas para avaliar o grau de polimerização, uma vez que, quanto mais polimerizada estiver a estrutura, maior será a resistência. Com 28 dias de cura, a pasta

geopolimérica da formulação de 80_RLBC atingiu resistência à compressão 36 megapascais (MPa) e, da formulação de 90_RLBC, aproximadamente, 23 Mpa aos 28 dias. Os melhores resultados foram obtidos com amostras ativadas com 9 mol/L de NaOH na mistura com silicato de sódio. Os resultados obtidos através das análises de caracterização das amostras demonstraram que o rejeito da lavagem da bauxita e caulim *flint* calcinado, quando ativados com hidróxido de sódio e silicato de sódio, são uma alternativa viável para a produção de materiais geopoliméricos.

Abstract of Thesis presented to PRODERNA/UFGA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Engineering of Natural Resources (D.Eng.)

OBTAINMENT OF GEOPOLYMER FROM AMAZON BAUXITE WASHING TAILINGS

Lêda de Azevedo Racanelli

December/2022

Advisors: João Nazareno Nonato Quaresma

José Antonio da Silva Souza

Research Area: Use and Transformation of Natural Resources

The state of Pará is the largest national producer of bauxite, representing 85% of the Brazilian production of the ore and, as a result of this large production, it also represents the largest accumulator of tailings from the processing of this ore, which are deposited in lagoons and/or dams. The intense presence of silico-aluminates in this material, such as kaolinite, for example, demonstrates the great potential for the civil construction industry, that is, the possibility of producing geopolymeric materials from this waste. Bauxite washing, after calcination, transforms into amorphous material, more specifically into metakaolinite, which can be further potentiated when mixed with other residues as an additional source of Al and Si, which in this case is the so-called kaolin flint. As the waste from the bauxite washing has a limited amount of kaolinite, calcined flint kaolin was added to increase the metakaolinite content, helping in the geopolymerization reaction process. The raw materials and geopolymeric samples underwent characterization, and the main analyzes involved were: X-ray fluorescence (FRX), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA). Compressive strength tests were also carried out on the geopolymeric samples to assess the degree of polymerization, since the more polymerized the structure is, the greater the resistance. After 28 days of curing, the geopolymeric paste in the 80_RLBC formulation reached a compressive strength of 36 MPa and, of the 90_RLBC formulation, approximately 23 MPa at 28 days. The best results were obtained with samples activated with 9 mol/l of

NaOH in the mixture with sodium silicate. The results obtained through the characterization analyzes of the samples demonstrated that the waste from the washing of bauxite and calcined flint kaolin, when activated with sodium hydroxide and sodium silicate, are a viable alternative for the production of geopolymeric materials.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.2 - INOVAÇÃO E INEDITISMO.....	4
1.3 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	5
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	6
2.1 - LIGANTES UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO CIVIL.....	6
2.1.1 - Gesso.....	6
2.1.2 - Cal.....	7
2.1.3 - Cimento.....	8
2.2 - SOBRE O CIMENTO PORTLAND.....	8
2.3 - GEOPOLÍMEROS.....	11
2.3.1 - Considerações Gerais.....	11
2.3.2 - Síntese de Geopolímeros.....	12
2.4 - PRINCIPAIS MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS PARA OBTENÇÃO DE GEOPOLÍMEROS.....	18
2.5 - VANTAGENS DO GEOPOLÍMERO E SUAS APLICAÇÕES.....	21
2.6 - ATIVADORES.....	24
2.6.1 - Hidróxido de Sódio (NaOH).....	24
2.6.2 - Silicato de Sódio (Na ₂ SiO ₃).....	25
2.7 - FATORES QUE AFETAM O GRAU DE POLIMERIZAÇÃO E A RESISTÊNCIA DOS GEOPOLÍMEROS.....	25
2.7.1 - Natureza dos Materiais Sólidos, Proporções entre SiO ₂ e Al ₂ O ₃ e entre os Ativadores.....	26
2.7.2 - Tamanho das Partículas do Material Sólido.....	27
2.7.3 - Propriedades Amorfas do Material Sólido.....	27
2.7.4 - Influência da Água no Processo de Geopolimerização.....	27
2.7.5 - Influência da Temperatura e do Tempo de Cura.....	28
2.7.6 - Influência do Óxido de Cálcio.....	28
2.8 - O CAULIM FLINT.....	29
2.9 - A BAUXITA.....	30
2.9.1 - Produção Mundial e Nacional de Bauxita.....	32
2.9.2 - Município de Paragominas-PA.....	34
2.9.3 - Rejeito da Lavagem de Bauxita.....	35
2.10 - INFLUÊNCIA DO FERRO EM GEOPOLÍMEROS.....	36
2.11 - LACUNAS DO CONHECIMENTO.....	37

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1 - MATÉRIAS-PRIMAS.....	39
3.1.1 - Preparação das Matérias-Primas.....	39
3.2 - ATIVADORES.....	40
3.3 - MÉTODOS.....	40
3.4 - PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS.....	41
3.4.1 - Preparação dos Ativadores Alcalinos.....	41
3.4.2 - Cálculo da Razão Molar.....	42
3.4.3 - Misturas para Produção de Geopolímero.....	42
3.5 - VALIDAÇÃO DOS DADOS POR MÉTODOS ESTATÍSTICOS.....	44
3.6 - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO APÓS CURA.....	46
3.7 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO PARA AS MATÉRIAS-PRIMAS E GEOPOLÍMEROS OBTIDOS.....	47
3.7.1 - Difração de Raios X (DRX).....	47
3.7.2 - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	47
3.7.3 - Análise de Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP).....	47
3.7.4 - Análise Termogravimétrica (TG/DTA) do Rejeito da Lavagem de Bauxita.....	47
3.7.5 - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)...	48
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1 - COMPOSIÇÕES QUÍMICAS DO RLB E DO CF.....	49
4.2 - COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DO RLBC EM TRÊS TEMPERATURAS.....	49
4.3 - DRX DAS AMOSTRAS CALCINADAS (RLBC E CFC) NA TEMPERATURA DE 600°C.....	50
4.4 - COMPORTAMENTO TÉRMICO DO REJEITO DA LAVAGEM DA BAUXITA.....	52
4.5 - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA PARA RLBC E CFC.....	53
4.6 - CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS GEOPOLÍMEROS OBTIDOS.....	55
4.6.1 - Difração de Raios X dos Geopolímeros.....	55
4.6.2 - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)...	57
4.6.3 - Resistência Mecânica à Compressão.....	62
4.7 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS.....	64
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	67
5.1 - CONCLUSÕES.....	67
5.2 - SUGESTÕES.....	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69
APÊNDICE I - PRESSUPOSTOS DA ANOVA.....	97

APÊNDICE II - RESULTADO DO TESTE DE TUKEY.....	98
APÊNDICE III - ESTATÍSTICA DOS TRATAMENTOS.....	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Modelo de geopolimerização (baixo teor de cálcio).....	14
Figura 2.2	Ilustração da rede geopolimérica na formação, géis N-A-S-H amorfos.....	15
Figura 2.3	Redes de geopolímeros de polissialatos.....	16
Figura 2.4	Modelo para a formação de geopolímeros.....	17
Figura 2.5	(a) Aeroporto <i>Brisbane West Wellcamp Airport</i> , (b) Ponte de entrada do aeroporto.....	22
Figura 2.6	Geopolímero utilizado para revestimento de concretos deteriorados.....	23
Figura 2.7	Bauxita.....	30
Figura 2.8	Lagos de sedimentação da empresa Hydro em Paragominas-PA..	36
Figura 3.1	Programa experimental geral.....	41
Figura 3.2	Geopolímeros com suas respectivas dimensões.....	43
Figura 3.3	Processo de produção dos geopolímeros.....	44
Figura 3.4	(a) Exemplo de alguns CPs secos, (b) verificação das medidas e (c) ensaio de resistências dos corpos de provas.....	46
Figura 4.1	DRX do RLBC em três temperaturas por 2 horas. Kln (Caulinita), Hm (Hematita), Ant (Anatásio).....	50
Figura 4.2	DRX do RLB evidenciando o desaparecimento da Gibbsita e caulinita na temperatura escolhida. Caulim Flint calcinado à 600°C. As fases presentes: Caulinita (Kln), goethita (Gt), gibbsita (Gbs), Hematita (Hem) e Anatásio (Ant).....	51
Figura 4.3	Destaque para os picos de reação de degradação do RLB.....	52
Figura 4.4	Distribuição de tamanho de partícula do RLBC.....	54
Figura 4.5	Distribuição de tamanho de partícula do CFC.....	54
Figura 4.6	DRX dos geopolímeros produzidos com 80_RLBC. Caulinita (♣), Hematita (♦), Anatásio (●), Quartzo (⊕), Trona (∇).....	56
Figura 4.7	DRX dos geopolímeros produzidos com 90_RLBC. Caulinita (♣), Hematita (♦), Anatásio (●), Quartzo (⊕), Trona (∇).....	57
Figura 4.8	FTIR dos geopolímeros produzidos com 80_RLBC.....	59

Figura 4.9	FTIR, zoom de 1200 a 400 cm ⁻¹ da Figura 4.8.....	60
Figura 4.10	FTIR dos geopolímeros produzidos com 90_RLBC.....	61
Figura 4.11	FTIR, zoom de 1200 a 400 cm ⁻¹ da Figura 4.10.....	62
Figura 4.12	Resistência a compressão <i>versus</i> concentração molar para geopolímero de 80_RLBC.....	63
Figura 4.13	Resistência a compressão <i>versus</i> concentração molar para geopolímero de 90_RLBC.....	64
Figura 4.14	Comparações emparelhadas de Tukey.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Composição e propriedades físicas do silicato alcalino.....	40
Tabela 3.2	Proporções das matérias-primas usadas.....	44
Tabela 3.3	Plano experimental.....	46
Tabela 4.1	Composição química in natura (%)......	49
Tabela 4.2	Dados de TG e DTA do RLB.....	52
Tabela 4.3	Matérias-primas usadas na síntese.....	53
Tabela 4.4	Dados gerados pela ANOVA.....	65

NOMENCLATURA

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
CFC - Caulim Flint Calcinado
CF - Caulim *Flint*
CP_s - Corpos de provas
DRX - Difração de Raios X
FRX - Fluorescência de Raios X
LAMIGA - Laboratório de Mineralogia, Geoquímica e Aplicações
LAPAC - Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS - Energia Dispersiva de Raios X
MK - Metacaulim
MPa - Megapascal
NBR - Normas Brasileiras
PS - Poli(Sialato)
PSS - Poli(Sialato-siloxo)
PSDS - Poli(sialato-disiloxo)
RLB - Rejeito da Lavagem da Bauxita
RLBC - Rejeito da Lavagem da Bauxita Calcinado
Si-O-Al - Silício-oxo-aluminato
SS - Silicato de Sódio alcalino
UFPA – Universidade Federal do Pará
USIMAT- Usina de Materiais

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

A indústria da construção civil contribui com o desenvolvimento econômico do mundo todo. As atividades desse setor são importantes pela sua capacidade de fornecer infraestrutura, pública e privada, e gerar empregos (CBIC, 2022).

Segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC), são 91 fábricas instaladas no Brasil, com produção de aproximadamente 94 milhões t/ano de cimento em 2021, e um consumo aparente em torno de 60,6 milhões de toneladas em 2020 (SNIC, 2022).

O concreto por exemplo, é o segundo material mais consumido pelo ser humano, após a água, visto que utilizado para atender às necessidades por edificações e obras de grande porte (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Um dos componentes importantes na produção do concreto é o cimento Portland, que pode ser definido como um aglomerante hidráulico produzido a partir do processo de sinterização de rochas calcárias, em que o seu processo produtivo está relacionado com a liberação de dióxido de carbono (CO_2), tanto na queima de combustíveis fósseis para gerar energia no processo de sinterização, quanto ao fenômeno de descarbonatação do calcário (CZIGLER et al., 2020). Além dessas características do processo produtivo do cimento, é necessário a extração de recursos naturais para a sua produção (YEHEYIS et al., 2013; SCRIVENER et al., 2018).

Conforme estudos da U.S. GEOLOGICAL SURVEY (2019), a produção mundial de cimento atingiu valores iguais a 4,1 bilhões de toneladas no ano, tendo em vista que para cada tonelada de cimento produzida emite-se em torno de 0,56 toneladas de CO_2 .

A Associação Brasileira de Materiais de Construção (ABRAMAT) revelou que em 2020 a contribuição da Cadeia da Construção para o PIB brasileiro foi de 5,9 %, em que a Indústria de Materiais detém 16,3% do PIB da cadeia produtiva da construção que corresponde a R\$ 62,4 bilhões (ABRAMAT, 2022).

Embora o setor seja reconhecido como um dos mais importantes para o desenvolvimento econômico e social do mundo, este mesmo comporta-se como grande gerador de impactos ambientais (SANTOS et al., 2012) porque além do consumo

excessivo de recursos naturais provenientes de fontes não-renováveis (HEDRE, 2010; LINTZ et al., 2012), também é um dos responsáveis pela emissão dos gases responsáveis pelo aquecimento global, o CO₂, liberado no processo de fabricação de cimento, geração de resíduos sólidos (CAMIOTO e REBELATTO, 2015; GARTNER e SUI, 2018).

A questão é se perguntar até quando haverá esses recursos disponíveis na natureza para suprir às necessidades do mundo em crescimento constante. Quanto a emissão do CO₂, o que se pode fazer para minimizar? E os rejeitos e resíduos que são gerados pelas indústrias, o que se pode fazer com eles?

Perguntas como estas passaram a ser mais frequentes com o passar dos anos, isso porque com o advento da internet, facilitou-se a busca por informações, pesquisas realizadas e claro, respostas para esses questionamentos.

Uma descoberta que ainda é considerada relativamente nova, trata-se da produção de cimentos geopoliméricos que dentre alguns vários outros conceitos, denomina-se uma classe de ligante de polímero inorgânico tipicamente sintetizado através de ativação alcalina de precursores de aluminossilicatos, os quais apresentam características cimentícias, boa resistência à alta temperatura e à degradação de ácido, menor impacto ambiental resultante de baixas emissões de dióxido de carbono (CO₂), bem como boas/excelentes propriedades mecânicas (DAVIDOVITS, 1991; DUXSON et al., 2005; DUXSON et al., 2007; DEVENTER e PROVIS, 2012; PASSUELLO et al., 2017). Em relação ao consumo de energia e a emissão de gases de estufa, o cimento geopolimérico emite 80% menos de CO₂ e consome 30-40% menos de energia do que o cimento Portland em sua produção (YAHYA et al., 2017).

Os materiais geopoliméricos surgiram como uma alternativa para a indústria da construção civil, pois o cimento geopolimérico pode ser produzido a partir de resíduos e rejeitos industriais ricos em aluminossilicatos, como por exemplo cinza volante, lama vermelha (*red mud*), resíduo de caulim e entre outros (TORGAL et al., 2007; BOCA SANTA et al., 2013). Nesse sentido, a utilização dessas fontes de aluminossilicato do ramo industrial, pode ser considerada ecologicamente correta em vários aspectos porque permite a redução das quantidades de resíduos e rejeitos do meio ambiente, além de apoiar o desenvolvimento sustentável, minimizando a extração de recursos brutos da natureza (BOCA SANTA et al., 2018).

No contexto da mineração mundial da bauxita, estima-se que são produzidos anualmente 25% ou 60 milhões de toneladas de bauxita lavada, sendo 2,6 milhões em Juruti pela Alcoa (ALCOA, 2022), 3 milhões em Miraf pela Votorantim Metais

(Alumínio CBA, 2022), 9,2 milhões em Paragominas pela Hydro (HYDRO, 2022), 18 milhões em Oriximiná pela MRN (MINERAÇÃO RIO DO NORTE, 2022), 26 milhões em Weipa pela RioTinto (RIO TINTO, 2022).

Pode-se dizer que o Brasil é referência no setor da mineração, e nele pode-se destacar a exploração da bauxita, já que o país tem a quarta maior reserva do mundo (BRAY, 2020), sendo que a maior parte fica localizada na região amazônica (MELFI et al., 1997; KOTSCHUBEY et al., 2005; HORBE e ANAND, 2011; COSTA et al., 2014). Especificamente no estado do Pará, há grande exploração mineral tanto para o caulim quanto para bauxita metalúrgica (MELO et al. 2017). Se tratando da bauxita metalúrgica, ocorre todo um processo que envolve geração de grandes quantidades de resíduos e/ou rejeitos, e por conta disso, várias pesquisas têm sido feitas no sentido de como reutilizar esses materiais de forma inteligente.

O processo de produção da bauxita para produção do alumínio não será abordado nesta pesquisa, apenas a etapa inicial é importante, uma vez que a fonte da matéria-prima desta pesquisa, advém de uma das primeiras etapas de beneficiamento que consiste em separar a caulinita através do processo de desagregação/lavagem (MELO et al. 2017). Nesta separação ocorre que o rejeito, ou seja, a bauxita lavada é depositada em bacias projetadas para milhões de toneladas, ocupando grande quantidade de terra e causando sérios impactos ambientais (DEURSEN, 2015). Por ser de característica fina, pequeno tamanho de partícula, acaba que dificulta a recuperação vegetal da área (REIS, 2006; CAPRONI et al., 2007; XUE et al., 2016).

Nos últimos anos, alguns estudiosos conduziram pesquisas extensas sobre o uso de rejeitos e resíduos de bauxita como materiais cimentícios complementares. O rejeito da lavagem da bauxita mesmo sendo rico em Si e Al, por apresentar o argilomineral caulinita em sua constituição (MELO et al., 2017; RACANELLI et al., 2020), ainda sim, é pouco encontrado na literatura quando comparado com estudo de outros resíduos industriais. Portanto, neste trabalho tem-se como objetivo a possibilidade de obtenção de geopolímero formulado com rejeito da lavagem da bauxita calcinado (RLBC) e caulim *flint* calcinado (CFC). Neste sentido, os geopolímeros serão elaborados com formulação de 80 - 20 %, e 90 - 10 %.

Especificamente, objetiva-se:

- Caracterizar quimicamente o RLB e CF para avaliação do potencial de ambos na obtenção de geopolímeros;
- Verificar mineralogicamente o RLBC em três temperaturas diferentes;

- Analisar mineralogicamente o RLBC e CFC na temperatura escolhida;
- Analisar o comportamento térmico do RLB e CF;
- Analisar a distribuição de tamanho de partícula do RLBC e CFC;
- Avaliar por caracterização de DRX e FTIR os geopolímeros obtidos;
- Avaliar a resistência mecânica dos geopolímeros obtidos;
- Analisar estatisticamente os efeitos variáveis (Mistura, Conc. Molar e Dias (tempo de cura)) sobre a variável resposta (Resistência Mecânica).

Este estudo contribui com pesquisas no campo da tecnologia geopolimérica, visto que se trata de um produto ambientalmente melhor, uma vez que é produzido com baixas emissões de CO₂ (DAVIDOVITS, 2002).

1.2 - INOVAÇÃO E INEDITISMO

A grande relevância deste estudo é a formulação de um cimento geopolimérico a partir de um rejeito industrial e o subproduto residual do caulim. Para este caso, o estudo aborda o desenvolvimento de um geopolímero a partir de formulações elaboradas com o rejeito da lavagem da bauxita calcinado (RLBC) e caulim *flint* calcinado (CFC).

A originalidade da formulação reside tanto na mistura estratégica entre os componentes quanto nas condições de processamento. Dessa forma, buscou-se verificar qual a maior resistência mecânica alcançada pelo cimento obtido, assim como avaliar as estruturas geopoliméricas.

As caracterizações realizadas buscaram elucidar as interações com a matriz geopolimérica já que houve combinação entre duas matérias-primas. Sendo assim, todos os resultados obtidos foram analisados junto a literatura disponível para que se pudesse justificar a eficiência ou não da(s) propriedade(s) adquirida(s).

Considerando que o estudo se trata do desenvolvimento de cimento geopolimérico, tem-se a garantia de um cimento que não necessita de emitir grandes quantidades de CO₂ para sua obtenção, não se utiliza de alto consumo energético e a matéria-prima é de matriz majoritariamente formulada com o rejeito da lavagem da bauxita calcinado. Logo, esta pesquisa pretende contribuir de forma inédita com o desenvolvimento de um cimento geopolimérico a base de rejeitos e resíduos industriais como fonte de material precursor.

1.3 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No presente capítulo buscou-se enfatizar as motivações e objetivos que levaram ao estudo do aproveitamento da lavagem da bauxita como matéria-prima para fabricação de cimento geopolimérico para posterior utilização na indústria da construção civil, bem como os objetivos pretendidos no presente trabalho.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura acerca dos ligantes utilizados na indústria da construção civil, cimento Portland, metacaulim, geopolímeros, rejeitos, rejeitos industrial, bauxita e entre outros.

O Capítulo 3 trata dos materiais e das metodologias experimentais utilizadas para a obtenção da pasta geopolimérica a partir do rejeito como principal matéria-prima.

O Capítulo 4 discorre sobre as análises dos resultados e discussão no que diz a obtenção de geopolímero, influência da concentração molar e os dias de cura na resistência mecânica do material produzido. E também se discute análise estatística do método utilizado para validação dos dados.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e sugestões do trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - LIGANTES UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO CIVIL

O termo “ligante” é a expressão utilizada para referir materiais que possuem capacidade de aglutinação de outros, normalmente sob a forma de partículas, e de ganhar coesão tornando-se em um material sólido (GOMES et al., 2013).

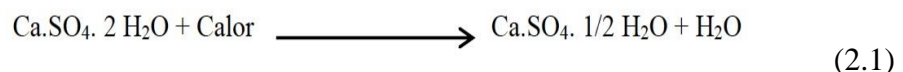
Primordial na indústria da construção civil, os ligantes são em todas as normas internacionais, a cal, o cimento e o gesso. E eles podem ser classificados como inertes, ativos e aéreos (GOMES et al., 2013).

2.1.1 - Gesso

Esse ligante é de reação rápida em contato com a água e foi um dos primeiros a ser utilizado, justamente pela facilidade de produção e pela baixa temperatura de transformação da gipsita (mineral) para o gesso (BALTAR et al., 2005).

Neste processo, a grande aplicação da gipsita é na fabricação do cimento, como retardador do tempo de pega, onde é adicionado ao clínquer em um percentual de 3 a 5% em peso (BALTAR et al., 2005).

O gesso é a principal forma de uso industrial do mineral gipsita ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), justamente porque é um mineral pouco resistente, que se desidrata parcialmente sob a ação do calor ($125\text{ }^\circ\text{C} - 160\text{ }^\circ\text{C}$), perdendo 75% da água de cristalização, originando um composto semi-hidratado conhecido comercialmente como gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) (sulfato de cálcio semi-hidratado) (BALTAR et al., 2005). A Eq. (2.1) representa esse processo (ACCORSI, 2015).



As jazidas de gipsita estão localizadas nos estados do Amazonas, Pará, Maranhão, Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Pernambuco, Bahia e Tocantins. Porém, as que apresentam as melhores condições de aproveitamento econômico estão contidas na Bacia Sedimentar do Araripe, na divisa dos estados de Pernambuco, Ceará e Piauí (FERNANDES et al., 2021).

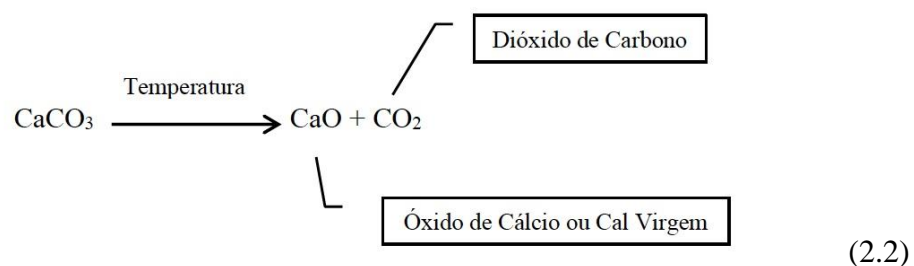
O gesso é usado na construção civil principalmente para revestir paredes interiores e tetos, construir paredes divisórias internas, além de elementos decorativos. Na agricultura, é utilizado na neutralização de solos alcalinos e salinos, no aumento da permeabilidade de solos argilosos e como suporte catalítico para fertilizantes. No cimento Portland, o gesso é usado para ajustar seu tempo de pega (VIECILI et al., 2018).

2.1.2 - Cal

A cal aérea (que endurece lentamente ao ar por reação com o CO₂) constitui o ligante mais utilizado nas construções até o século XIX. Mais adiante, foi substituída, pela cal hidráulica e, posteriormente, pelo cimento Portland (WARREN, 2000; ARIZZI e CULTRONE, 2012; ARIZZI e CULTRONE, 2013; OLIVEIRA, 2016).

Os romanos reunindo o conhecimento dos Assírios e dos Gregos produziram argamassas de cal tendo explorado ao máximo as suas aplicações nas construções. Porém, a partir do início do século XX a utilização da cal aérea na construção foi sendo substituída por outros ligantes mais compatíveis com os ritmos de construção hoje exigidos, no caso, pela cal hidráulica e depois pelo cimento Portland que apresentam valores de resistência mecânica e de velocidade de endurecimento mais elevados (OLIVEIRA, 2016).

Este ligante é obtido pela calcinação dos calcários calcíticos (CaCO₃) e dolomíticos (MgCO₃), por meio de uma reação química de decomposição térmica (SANTOS, 1989). A Eq. (2.2) mostra esse processo.



As reações químicas e físicas transformam o calcário em cal virgem. É um produto bastante reativo, e quando em contato com água reage produzindo calor e hidróxido de cal (cal hidratada). Depois de concluída esta etapa, o produto ainda na sua forma bruta e “virgem” segue para seu ponto de beneficiamento (redução granulométrica) e estocagem, gerando grande quantidade de cinza (VOTORANTIN, 2022).

2.1.3 - Cimento

De acordo com NEVILLE (1997), o cimento pode ser considerado todo o material com propriedades adesivas e coesivas capaz de unir fragmentos e minerais entre si de modo a formar um material todo compacto. Então, entende-se que o cimento possui um montante de agregados para que ele se transforme em um material resistente.

A palavra cimento é originada do latim *caementu*, que retratava na velha Roma espécie de pedra natural de rochedos e não esquadrejada, quer dizer, a origem do cimento é muito antiga. Os monumentos do Egito antigo já utilizavam uma liga constituída por uma mistura de gesso calcinado. As obras gregas e romanas, como o Panteão e o Coliseu, foram construídas com o uso de solos de origem vulcânica que possuíam propriedades de endurecimento sob a ação da água (BATTAGIN, 2016).

A grande mudança no desenvolvimento do cimento ocorreu em 1756 quando o inglês John Smeaton conseguiu obter um produto de alta resistência por meio da calcinação de calcários moles e argilosos (GOMES et al., 2013).

Em 1818, o francês Vicat foi considerado o inventor do cimento artificial, pois obteve resultados semelhantes aos de Smeaton pela mistura de componentes argilosos e calcários (BENTUR, 2002; AVENIER et al., 2007).

Em 1824, o construtor Joseph Aspdin queimou conjuntamente pedras calcárias e argila, transformando-as num pó fino que após secar, tornava-se tão dura quanto as pedras empregadas nas construções. Percebeu que a mistura também não se dissolvia em água, portanto, logo patenteada com o nome de cimento Portland, que recebeu esse nome por apresentar cor e propriedades de durabilidade e solidez semelhantes às rochas da ilha britânica de Portland (BATTAGIN, 2016).

2.2 - SOBRE O CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland é um produto composto de clínquer e de sulfato de cálcio. Porém, existe também o cimento Portland Composto que é obtido pela adição ou substituição do clínquer por fíler calcário ou materiais cimentantes ou pozolânicos. Esses materiais, geralmente são resíduos capazes de substituir parcialmente o cimento (NEVILLE, 1997; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

O cimento Portland é o produto mais consumido e o principal material estrutural utilizado na indústria da construção civil desde a sua descoberta (ASSUNÇÃO et al.,

2021). A sua produção demanda de alto consumo de energia, recursos e carga ambiental (ZHANG et al., 2018). Estima-se que a indústria cimenteira é responsável por aproximadamente 7% das emissões globais de CO₂ (WBCSD, 2018; IEA, 2019). No Brasil, a indústria de cimento é responsável por 2,6% das emissões de CO₂ (ABCP, 2019). Além disso, a fabricação do cimento Portland também consome grande quantidade de energia para fabricação do clínquer, principal componente do cimento Portland. Isso porque durante esse processo o forno é aquecido a uma temperatura de cerca de 1300-1450°C, demandando um consumo de energia de aproximadamente 107 kw/h por tonelada de cimento até 2030 (IEA, 2019).

Os cimentos não são compostos puros, são fabricados para vários tipos de aplicação, por isso as iniciais CP correspondente à abreviatura de Cimento Portland, seguidas dos algarismos romanos de I a V, definindo o tipo e a classe sendo expressa por números (25, 32 e 40) que indicam resistência à compressão do corpo de prova padrão, em MPa.

Conforme a composição e as adições feitas em sua produção, a NBR 16697:2018 atualizada segue a tendência internacional de unificação em um só documento dos requisitos atualizados das antigas especificações. Abaixo segue um resumo sobre os tipos de cimento Portland.

- Cimentos Portland Comuns (CP I e CP I-S): cimento portland sem quaisquer adições além do gesso (utilizado como retardador da pega) é adequado para o uso em construções de concreto em geral quando não há exposição a sulfatos do solo ou de águas subterrâneas. O CP I é usado em serviços de construção em geral, quando não são exigidas propriedades especiais do cimento. Também é oferecido ao mercado o Cimento Portland Comum com Adições (CP I-S), este cimento contém 5% de material pozolânico em massa e é recomendado para construções em geral, com as mesmas características.

- Cimentos Portland CP II (CP II-E, CP II-Z, CP II-F): gera calor em uma velocidade menor do que o Cimento Portland Comum e é muito indicado em lançamentos maciços de concreto, em que o grande volume da concretagem e a superfície pequena reduzem a capacidade de resfriamento da massa. Também apresenta melhor resistência ao ataque dos sulfatos contidos no solo.

Existem três tipos, o CP II-E – Cimento portland composto com escória, CP II-Z – Cimento portland composto com pozolana, CP II-F – Cimento portland composto com fíler. Especificamente, cada um quer dizer:

- CP II-E – Cimento portland composto com escória: cimento composto com adição de escória granulada de alto-forno, variando em torno de 6% a 34% na massa total. É recomendado para estruturas de desprendimento de calor moderadamente lento ou que possam ter contato com sulfatos.

- CP II-Z – Cimento portland composto com pozolana: possui adição de material pozolânico que garante menor permeabilidade ao material e pode ser empregado em obras civis em geral, subterrâneas, marítimas e industriais. O concreto feito a partir desse tipo de cimento é mais impermeável e possui alta durabilidade.

- CP II-F – Cimento portland composto com fíler: o cimento é composto de 90% a 94% de clínquer e gesso, com adição de 6% a 10% na massa total de material carbonático (fíler). É recomendado para aplicações gerais, como no preparo de argamassas de assentamento, revestimento, argamassa armada, concreto simples, armado, protendido. Porém, para meios considerados agressivos, ele acaba sendo não indicado.

- **Cimentos de alta resistência inicial ou endurecimento rápido (Tipo III)**: possui adição de escória variando de 35% a 70% na massa total. Neste cimento tem-se maior impermeabilidade e durabilidade, baixo calor de hidratação, alta resistência à expansão devido à reação álcali-agregado e resistente à sulfatos. Esta proporção juntamente com a moagem mais fina, provoca um endurecimento mais rápido e uma evolução de calor mais rápida.

- **Cimentos Portland de baixo calor de hidratação (Tipo IV)**: do tipo Pozolânico, possui alta durabilidade e impermeabilidade. Tem porcentagem menor de C3S e de C3A, uma vez que a quantidade de C4AF é aumentada pela adição de Fe₂O₃, fazendo assim com que se diminua o desprendimento de calor. É de 15-30% menor que o calor de hidratação dos cimentos comuns ou dos cimentos do tipo III.

- **Cimentos Portland resistentes aos sulfatos (Tipo V)**: de alta resistência inicial, resistem melhor aos sulfatos que os outros quatro tipos. Tem menos Aluminato tricálcico que os cimentos comuns. Por isso o teor de em C4AF é mais elevado.

Ainda, outros Cimento Portland do tipo:

- **Cimento Portland resistente a sulfatos (RS)**: têm a propriedade de oferecer resistência aos meios agressivos sulfatados, como aqueles encontrados nas redes de esgotos de águas servidas ou industriais, na água do mar e em alguns tipos de solos.

- **Cimento Portland com baixo calor de hidratação (BC)**: resistente às grandes temperaturas, evita o surgimento de fissuras e aumenta a durabilidade da estrutura.

- **Cimento Portland branco (CPB):** a característica que o diferencia dos outros é a coloração. A cor branca é conseguida a partir de matérias-primas com baixos teores de óxidos de ferro e manganês.

Fazendo uma análise geral, entende-se que os ligantes (gesso, a cal e o cimento) utilizados na indústria da construção civil, cada um com sua importância, todos provêm de recursos naturais que inevitavelmente são explorados. Além do que, é expressivo a emissão de CO₂ na atmosfera. Logo, cientistas de todo mundo estudam alternativas para substituir esses elementos, seja total ou parcialmente. E ao longo de vários anos de estudos, descobriu-se na década de 70 um material de propriedades cimentícias igual ou superior ao cimento Portland. Esse material é chamado de geopolímero.

2.3 - GEOPOLÍMEROS

2.3.1 - Considerações Gerais

Inicialmente descobertos por Davidovitis na França no final dos anos 70, geopolímeros são ligantes à base de aluminossilicatos tridimensionais amorfos, que possuem propriedades cimentícias iguais ou maiores que o cimento Portland (PROVIS et al., 2005).

Segundo PROVIS (2006), definiu geopolímero como uma categoria de ligantes aluminossilicatos sintetizados pela interação de um material sólido aluminossilicato (precursor) e uma fonte de hidróxido de metal alcalino ou silicato (ativador). Provis (2006) também concorda que geopolímero é um ligante ideal para a substituição do cimento Portland comum em diversas aplicações.

O termo “geopolímero” foi designado porque esse material é constituído principalmente por óxidos de alumínio e de silício, que são os principais constituintes da crosta terrestre, derivando assim o prefixo “geo”. O sufixo “polímero” se refere ao processo ocorrido no material durante sua síntese: a polimerização (BUCHWALD et al., 2006; DAVIDOVITS, 2011).

Há alguns anos, muitos autores discutiam sobre as terminologias corretas para se referir aos ligantes ativados por soluções alcalinas. Então, LECOMTE et al. (2006) disserta que o termo “ligante álcali-ativado” é normalmente empregado para se referir aos sistemas ricos em CaO, enquanto o termo “geopolímero” é utilizado para os sistemas com predominância de SiO₂ e Al₂O₃ e baixo teor de CaO.

Consolidado na literatura, o principal produto da hidratação do cimento Portland é o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), e os ligantes geopoliméricos, baseados em estrutura de um gel aluminossilicato alcalino (N-A-S-H). O “N” representa os óxidos dos elementos alcalinos Na⁺ ou K⁺ (PALOMO et al., 1999; DAVIDOVITS, 2013; PROVIS, 2014). Contudo, a estrutura dos ligantes álcali-ativados, por sua vez, é baseada em um gel N-C-A-S-H, bastante desordenado (PROVIS, 2014; LONGHI, 2015).

No ramo da construção civil, os ligantes geopoliméricos são aplicados na produção de pastas, argamassas, concretos, peças pré-moldadas, em matrizes de baixa densidade e entre outros (LATELLA et al., 2008; ROMAGNOLI et al., 2012; RYU et al., 2013; ONUAGULUCHI, et al., 2017; PROVIS, 2018).

De acordo com DAVIDOVITS (2013), o cimento geopolimérico já é uma realidade quando se trata de soluções sustentáveis para substituir total ou parcialmente o cimento Portland, visto que há vários trabalhos publicados na área que comprovam seu potencial nas construções de edificações, vias e rodovias, infraestrutura, entre outras aplicações na construção civil.

No ano de 2014 foi construído o aeroporto Brisbane West Wellcamp Airport (BWWA), na Austrália, em que matéria prima utilizada é concreto geopolimérico. Os precursores foram escórias e cinza volante que proporcionaram uma redução de emissão de 8640 toneladas de CO₂ na atmosfera (GLASBY et al., 2015).

Após o entendimento do sistema geopolimérico, o número de estudos envolvendo os ligantes geopoliméricos tem crescido exponencialmente nos últimos anos, já que uma característica desse material é o menor impacto ambiental quando comparado ao cimento Portland (MOHAJERANI et al., 2019).

O impacto ambiental é relacionado na maioria das vezes pela redução da emissão de CO₂, que inclusive, é muito baixo na produção de materiais geopoliméricos, isto é, pesquisas revelam redução de até 80% (DAVIDOVITS, 1994; BORGES et al., 2014). Além disso, apresentam elevada resistência mecânica, à abrasão, a altas temperaturas e ao ataque químico, além de não estarem sujeitos à reação álcalis-agregado (RAA) (DUXSON et al., 2007).

2.3.2 - Síntese de Geopolímeros

O geopolímero é produzido por meio de uma mistura de duas partes (*two-part mix*), que envolve a preparação de um ativador alcalino e que posteriormente será misturado com um precursor de aluminossilicato. Porém, para uso comercial, a produção

do geopolímero deveria se dá por meio de apenas uma etapa (*one-part mix*), que envolva somente a adição de água, assim como é feito com o cimento Portland, seria mais conveniente (YE et al., 2016; YUN-MING et al., 2017; PROVIS, 2018).

Segundo PROVIS (2018), a mistura de duas partes, provavelmente, será o principal método seguido no desenvolvimento inicial da ativação alcalina no mercado, e a maioria dos produtos que já estão disponíveis são produzidos seguindo esse método. Entretanto, o autor ainda ressalta que o método de uma etapa (*one-part mix*) se tornará o método com mais crescimento no futuro, assim que seu desenvolvimento estiver mais consolidado e os problemas relacionados a baixa resistência resolvidos.

O processo de geopolimerização das matérias-primas devem seguir o modelo proposto por (DUXSON et al., 2007) em que, no geral, seguem as etapas de dissolução, condensação, policondensação e cristalização dos géis. Essas etapas constituem o modelo Davidovits, delineado por Duxson, e são brevemente explicadas de acordo com o esquema representado pela Figura 2.1.

O processo de reação começa com a dissolução dos materiais aluminossilicatos e a liberação dos monômeros reativos silicato e aluminato, representados respectivamente por $[\text{Si}(\text{OH})_4]^-$ e $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. A dissolução ocorre pela quebra das ligações covalentes Si-O-Si e Al-O-Al que caracterizam os aluminossilicatos e só é possível na presença de um meio fortemente alcalino, fornecido pela solução ativadora. Resumindo, pode-se dizer que a solução alcalina rompe as ligações que mantêm os aluminossilicatos juntos, criando uma fase coloidal (DUXSON et al., 2007a; DUXSON et al., 2007; Y. WU et al., 2019).

A fase coloidal inicia um processo de eliminação de água, devido a uma reação de substituição, onde os corpos-de-prova $[\text{Si}(\text{OH})_4]^-$ e $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ que apresentam carga elétrica -1, são ligados uns aos outros devido à atração entre os grupos OH do silicato com os íons Al dos aluminatos. As fases coloidais iniciam o processo de equilíbrio químico, conhecido como condensação, dando origem aos compostos intermediários. Nesta fase, ocorre a formação de uma espécie de aluminossilicato instável, liberando moléculas de água no processo (DUXSON et al., 2007; LAHOTI e YANG, 2019).

O processo continua com mais liberação de água e a formação dos primeiros géis. A busca pelo equilíbrio continua, porém, o balanceamento de carga não é possível, porque tanto os aluminatos quanto os silicatos possuem cargas negativas. Daí a presença de íons de metais alcalinos, como Na^+ ou K^+ , na solução alcalina ser tão importante. A carga positiva desses íons proporciona um equilíbrio nas cargas dos géis instáveis que se

formaram, causando uma reorganização na estrutura dos compostos intermediários, que iniciam a formação de um composto final mais resistente (MARVILA, 2021).

Na última fase ocorre a policondensação dos géis, que podem ou não sofrer cristalização e dar origem aos géis estáveis presentes na estrutura final dos geopolímeros. Os géis amorfos são chamados por alguns autores de N-A-S-H (aluminossilicato de sódio hidratado), enquanto as fases cristalinas ou semicristalinas são chamadas apenas de zeólitas (ROŽEK e MOZGAWA, 2019). O material inicia o processo de endurecimento, adquirindo resistência mecânica e as demais propriedades conhecidas (DUXSON et al., 2007; WU et al., 2019).

A Figura 2.1 mostra a estrutura final da rede 3D formada na composição dos geopolímeros. A Figura 2.2, por sua vez, mostra a rede geopolimérica na formação com géis N-A-S-H amorfos.

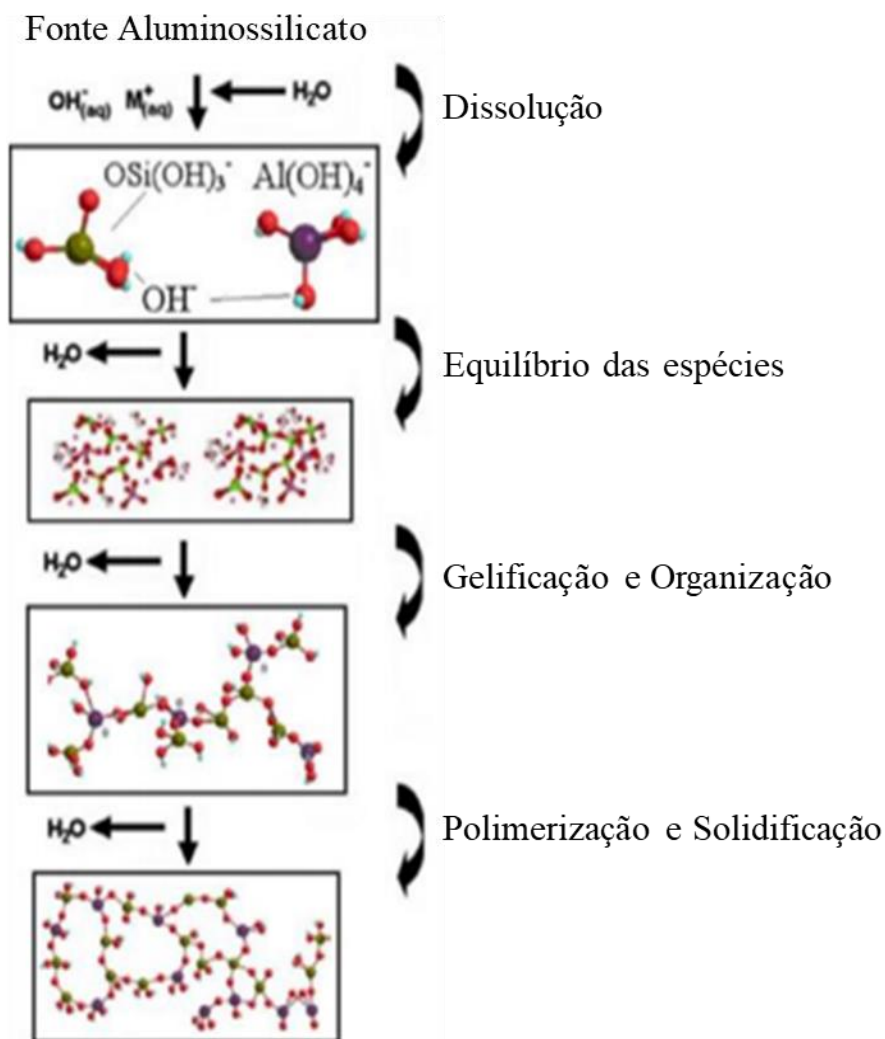


Figura 2.1 - Modelo de geopolymerização (baixo teor de cálcio).
Fonte: DUXSON et al. (2007).

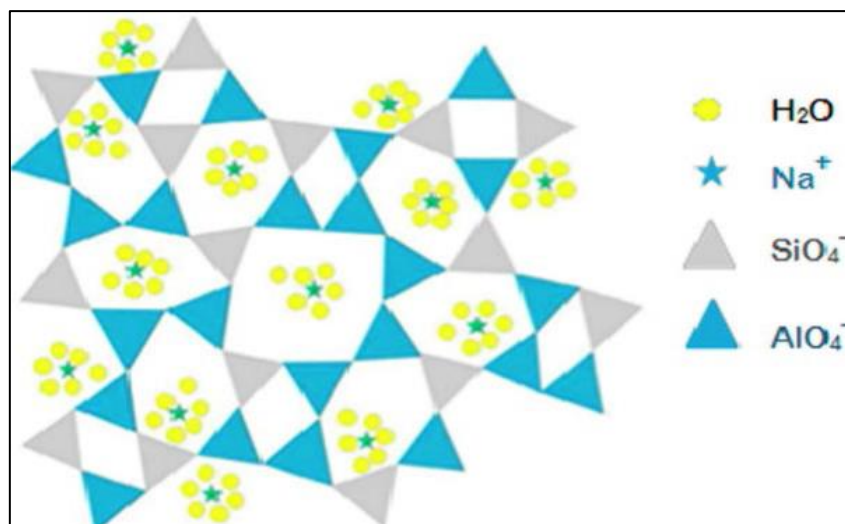


Figura 2.2 - Ilustração da rede geopolimérica na formação, géis N-A-S-H amorfos.
 Fonte: LAHOTI et al. (2019).

Importante ressaltar é que as reações de geopolimerização dão origem a compostos polissialatos, que podem ter diferentes configurações, dependendo de como a reação de ativação alcalina é processada (DAVIDOVITS, 1994; KANI, 2017).

Os compostos polissialatos correspondem a redes tridimensionais de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 compartilhando os átomos de oxigênio, conforme mostrado na Figura 2.2. Para manter o equilíbrio, é necessária a existência de íons de Na^+ , K^+ e Ca^{2+} positivos, que devem estar presentes nas cavidades da estrutura para equilibrar as cargas negativas dos géis geopoliméricos (MARVILA, 2021).

Os tipos de polissialatos distinguidos por DAVIDOVITS (2008) são resumidos na Figura 2.3. Com base na razão molar $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$, são classificados como polissialatos comuns (PS), onde a razão é 2, formando uma estrutura tipo (Si - O - Al - O); polissialatos-siloxo (PSS), com razão de aproximadamente 4 e estrutura (Si - O - Al - O - Si - O); e polissialatos-disiloxo (PSDS), com razão em torno de 6 e cadeias do tipo (Si - O - Al - O - Si - O - Si - O).

Ainda na Figura 2.3 são visualizadas as redes de PS e PSS formadas com os metais alcalinos sódio e potássio, como as redes de calsilita, leucilita, analcima e sodalita. A formação dessas redes está diretamente relacionada à dosagem dos geopolímeros em sua fase de produção, seja pelas relações molares, molaridade da solução ou na relação entre o ativador e o precursor, ou seja, a dosagem é uma das fases mais importantes na produção de materiais geopoliméricos (MARVILA, 2021).

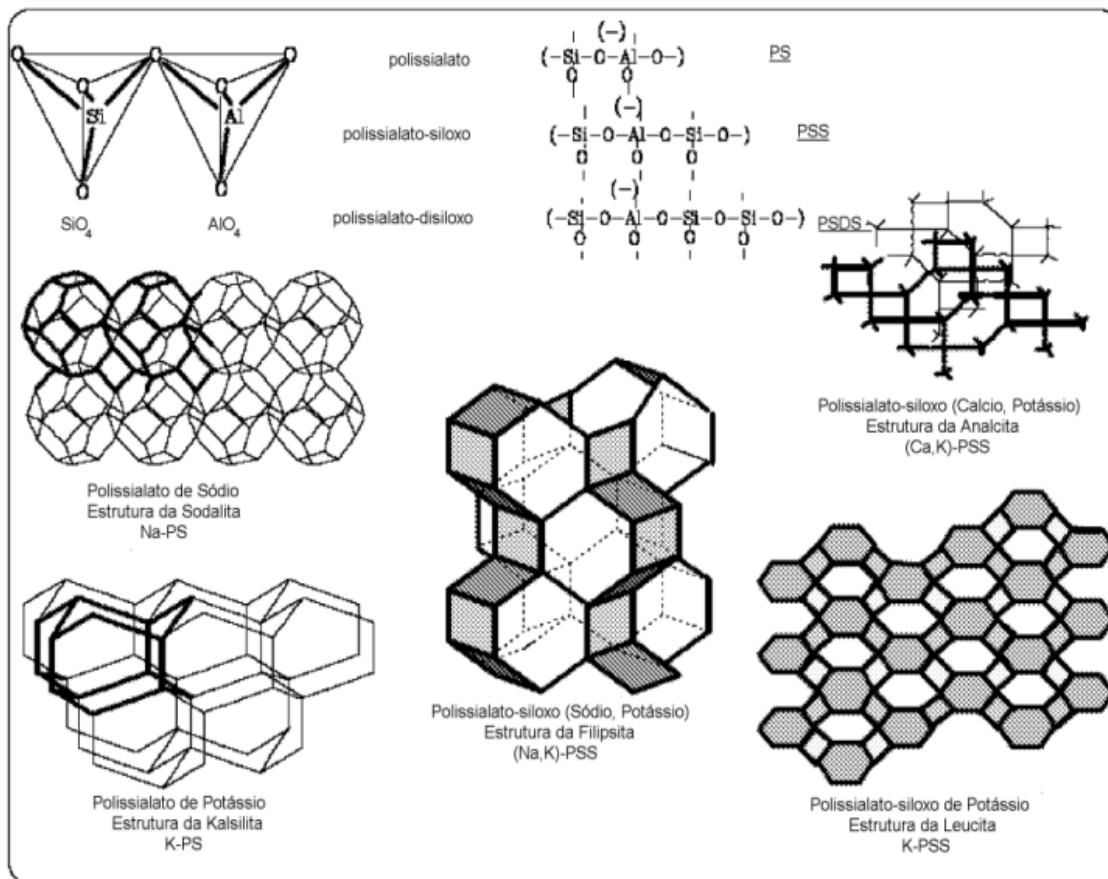


Figura 2.3 - Redes de geopolímeros de polissialatos.
 Fonte: MAJIDI (2009).

Além do modelo proposto por Davidovits para a reação de geopolimerização, existe um outro, este é chamado de modelo de Provis (PROVIS, 2007b), já sendo bastante difundido e aceito.

Tendo como exemplo o metacaulim e a cinza volante, é definido que a reação precursora rica em aluminossilicatos e pobre em óxido de cálcio, ocorre inicialmente com a formação de monômeros de silicato e aluminato, que se agruparam formando combinados oligômeros de aluminossilicato. A partir daí a reação se “separa” em duas etapas, nas quais parte dos oligômeros se polimeriza de forma amorfa e aleatória, dando origem aos géis geopoliméricos. A outra parte passa pelo processo de nucleação cristalina, formando núcleos de aluminossilicatos nanocristalinos, que depois dão origem a fases zeólitas cristalinas.

De acordo com esse modelo, duas reações de formação de geopolímero distintas e simultâneas ocorrem em maior ou menor grau dependendo de diferentes fatores como a temperatura, tempo de cura, molaridade da solução e relações molares dos precursores.

Originando assim uma fase amorfa e outra cristalina (PROVIS e DEVENTER, 2007a; PROVIS e DEVENTER, 2007b). A Figura 2.4 resume o modelo proposto por Provis.

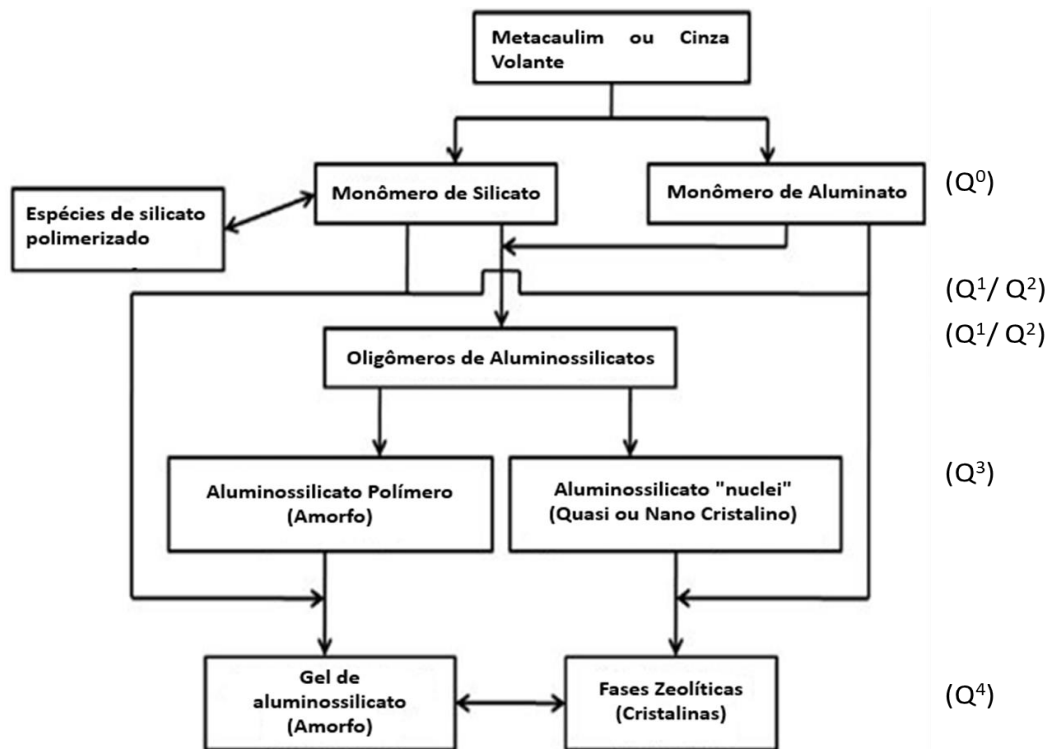


Figura 2.4 - Modelo para a formação de geopolímeros.
Fonte: WU et al. (2019).

Na Figura 2.4, o mecanismo de formação de polissialatos e das fases zeólitas parece ser simples, porém, é bem complexo. Por exemplo, é sabido que na reação de ativação alcalina de geopolímeros, pode ocorrer a formação de polissialatos formados principalmente por óxido de ferro, que são denominados de ferrossialatos (NAKAI et al., 2019). O ferro pode estar presente em três formas diferentes na cadeia. Pode estar nas espécies de Fe^{+3} presas na cadeia principal, nas espécies de Fe^{+3} atuando no balanceamento de carga em sítios intersticiais ou na forma de óxido de Fe_3O_4 ligado à cadeia por meio de ligações secundárias (KAMSEU et al., 2020).

De forma geral, pode-se dizer que o ferro da origem a uma amostra $[Fe(OH)]^{2+}$ que substitui as amostras $[Al(OH)_4]$, podendo também, em alguns casos, substituir parcialmente os espécimes $[Si(OH)_4]$ na cadeia de geopolímero (NAKAI et al., 2019). Esses compostos promovem resistência à tração no geopolímero, que em geral é baixa, mas tornam o material propício à ocorrência de corrosão (KAZE et al., 2018). Também contribuem para redução da densidade do geopolímero, devido à sua estrutura lamelar,

tubular e esponjosa. Entretanto, aumenta a porosidade de geopolímeros com alto teor de ferrossialatos (KAMSEU et al., 2020).

Mesmo que a formação de ferrossialatos seja benéfica em precursores com alto teor de óxido de ferro e cuja cura é realizada em temperaturas acima de 80 °C, praticamente todos os geopolímeros possuem baixos teores de ferrossialatos em sua composição (KHATAMIAN et al., 2010).

A informação Q_n da Figura 2.4, mostra que n pode assumir valores de 1 a 4 e esta notação representa a coordenação do átomo tetraédrico de silício, conectado via oxigênio a outros átomos tetraédricos de silício (NICOLAS et al., 2014). Percebe-se que à medida que a reação de geopolimerização se torna mais intensa, maiores quantidades de cadeias se formam, aumenta a coordenação dos tetraedros de silício, que se ligam e formam os géis.

A formação de zeólitas é uma característica comum e destacada por vários autores, mas existem diferenças em relação aquelas formadas no processo de geopolimerização, e essa diferença está na produção de zeólita convencional, em que as razões molares são muito maiores. Como um impacto na formação de zeólitas padrão, um alto teor de cristalinidade é alcançado, enquanto na formação de geopolímeros, os zeólitos não são formados separadamente, mas são misturados com géis amorfos do tipo N-A-S-H, levando a compostos mais amorfos (BAKHAREV, 2005).

No caso dos geopolímeros, forma-se uma espécie de material composto e possui duas fases diferentes, isto é, uma cristalina formada por zeólitas e outra amorfa, formada principalmente por géis N-A-S-H (ROZEK et al., 2019).

Vale ressaltar que as zeólitas são formadas apenas em situações muito específicas dentro dos geopolímeros, sob temperaturas e pressão pré-determinadas (25 a 300 °C) (NIKOLOV et al., 2020).

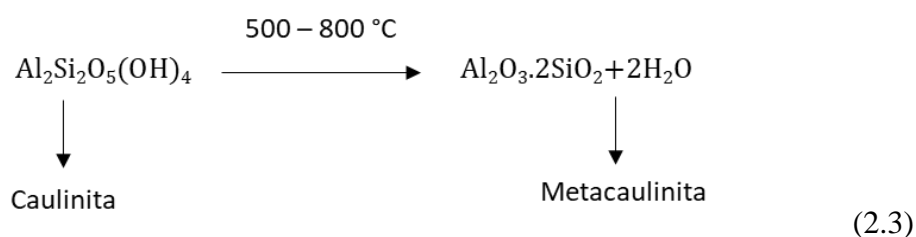
As espécies de zeólita mais comuns são a analcima, zeólita A, zeólita X, sodalita, natrolita, entre outras (REES et al., 2007; ROZEK et al., 2019). Os polissialatos destacados na Figura 2.3 nada mais são do que zeólitas com menor grau de cristalinidade devido à presença de géis N-A-S-H amorfos.

2.4 - PRINCIPAIS MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS PARA OBTENÇÃO DE GEOPOLÍMEROS

A qualidade do geopolímero depende da química que o compõe e da sua reatividade (BOCA SANTA, 2013). Com o avanço da pesquisa sobre geopolímero, várias

matérias-primas são utilizadas com bastante frequência para seu desenvolvimento, a saber:

1. **Metacaulim:** O caulim é uma rocha que contém a caulinita como o seu principal constituinte, de granulometria fina, normalmente com baixo teor de ferro, de cor branca ou quase branca (GRIM, 1958; LUZ et. al., 2008;) que possui em sua fórmula silício e alumínio. Porém, para produção de geopolímeros o caulim deve passar por tratamento térmico, em temperaturas pré-definidas entre 500-800°C, para sofrer desidroxilação e transformar-se em metacaulim. A Eq. (2.3) resume o processo de obtenção do metacaulim.



O processo de desidroxilação torna o material mais reativo e apropriado para sofrer ativação alcalina porque nesta fase a folha tetraédrica proveniente do sistema cristalino da caulinita persiste, mas, de forma distorcida. Já a folha octaédrica é fortemente alterada durante o processo, uma vez que a estrutura que era hexacoordenada torna-se penta e tetracoordenada. Este é o ponto chave que torna o metacaulim reativo. Nestas condições, tanto o silício quanto o alumínio estão mais livres para reagir. Este fenômeno é acompanhado do processo de amorfização e geralmente as condições térmicas influenciam intimamente no processo (BARATA e ANGÉLICA, 2011).

Vários autores obtiveram resultados positivos produzindo geopolímeros a partir de metacaulim (BURCIAGA et al., 2015; PAIVA, 2018).

O metacaulim é constituído por elementos essenciais para produção de geopolímeros, como o Si e Al que se encontram na forma de óxido em torno de 52 % e 40 %, respectivamente, podendo considerar o restante como impurezas, compostas fundamentalmente por quartzo e outros argilominerais, como o feldspato, a mica, gipsita e materiais orgânicos (ROCHA, 2005; NITA, 2006).

Ainda continua sendo um dos precursores mais utilizados na obtenção de geopolímeros, por se tratar de um material muito mais reativo, mas isso não significa dizer que somente ele é o fator principal para produção de um excelente material geopolimérico.

Trabalhos como HE et al. (2012) sobre geopolímeros à base de metacaulim tiveram resultados em que se viram afetados por vários fatores, como a extensão e grau de geopolimerização dos materiais de origem, a composição química do ligante geopolimérico, as frações relativas do ligante geopolimérico, as frações inativas do material e entre outros. Já nos estudos desenvolvidos por BARBOSA et al. (2000), foram obtidos geopolímeros com estruturas vítreas tridimensionais estáveis, curados a temperatura ambiente e termicamente a 65 °C, com valores de resistência à compressão de 48,1 MPa com apenas uma hora após a síntese.

No trabalho de WANG et al. (2005) no qual foi utilizado o metacaulim, foi concluído que as propriedades mecânicas dos geopolímeros são dependentes da concentração da solução de NaOH. A resistência à compressão aumentou para 65 MPa e a massa específica aparente também, assim que houve aumento da concentração de NaOH de 4-12 mol/L. Outro trabalho a base de metacaulim foi do SKAF (2008) em que sua pesquisa resultou em valores de resistência à tração de até 4,8 MPa e de 52 MPa para os ensaios de resistência à compressão.

Dessa forma é possível notar que apesar do metacaulim ser um dos precursores mais explorados na literatura, o desenvolvimento do geopolímero depende de vários outros fatores para um resultado satisfatório.

2. **Cinza volante (*fly-ash*):** são resíduos que contém alto teor de sílica e alumina, obtidos pela queima do carvão mineral em usinas termelétricas e em fornos de alta temperatura. De acordo com MEHTA e MONTEIRO (2008), quando o carvão passa pela zona de alta temperatura do forno, a matéria volátil e o carbono são queimados, enquanto a maior parte das impurezas minerais, como as argilas, quartzo, e feldspato, fundem-se a alta temperatura. O material fundido é rapidamente transportado para zonas de temperatura mais baixa, onde se solidifica em partículas esféricas de vidro. Parte da matéria mineral aglomera formando cinza de grelha, mas a maior parte dela é arrastada pela corrente de exaustão do gás e é chamada de cinza volante.

O que se tem no final é um resíduo considerado pozolânico e potencialmente poluidor do meio ambiente, mas que possui estrutura amorfa vítrea devido às altas temperaturas em que é gerada (CAMACHO et al., 2018).

De acordo com a ASTM C618, as cinzas volantes são classificadas em duas categorias: cinzas volantes Classe C e Classe F. Quando a soma dos teores de sílica, alumina e óxido de ferro for superior a 50%, a cinza volante é classificada como de Classe

C e possuem teor de CaO maior que 20%. Na cinza volante de classe F esta soma precisa ser superior a 70%.

3. **Escória de Alto Forno:** se formam ao atingir a temperatura de fusão das impurezas do minério de ferro, juntamente com a adição de fundentes e as cinzas do coque. A escória de alto forno é um subproduto (não metálico) da fabricação de ferro fundido em alto forno, composto essencialmente por silicatos e aluminossilicatos de cálcio e outras fases. É caracterizada como um material pozolânico, já que não apresenta propriedades cimentícias por si só, a menos que seja combinado com outros materiais cimentícios para sua ativação química (LEA, 1971; MALHOTRA, 1996). Para o concreto endurecido por exemplo, a utilização de escória pode contribuir para melhorar a resistência à compressão e apresentar dados de que a resistência no concreto com escória de alto forno pode ser semelhante ao concreto normal se for curado à temperatura de 23°C aproximadamente (CABRERA-MADRID et al., 2016)

2.5 - VANTAGENS DO GEOPOLÍMERO E SUAS APLICAÇÕES

Também chamados de polímeros inorgânicos, esses materiais possuem vantagens ecológicas e físico-químicas quando comparados ao cimento Portland. Pode-se dizer que as vantagens ecológicas se tornaram evidentes a partir da possibilidade de se produzir esses materiais à temperatura ambiente (ou até 80 °C) sem aparente liberação de CO₂ na atmosfera.

Segundo DAVIDOVITS (1994), o cimento geopolimérico com cura à temperatura ambiente pode adquirir resistência à compressão de 20 MPa em 4 h a 20 °C. Dependendo ainda das condições de síntese e cura, esses materiais podem atingir valores de resistência à compressão de 70 a 100 MPa (TEIXEIRA PINTO, 2004).

Outras vantagens em relação cimento Portland é que não gera reação expansiva do tipo álcali-agregado, comum a concretos de cimento Portland confeccionados com agregados miúdos potencialmente reativos (DAVIDOVITS, 1994); possui baixos valores de permeabilidade, que favorecem sua aplicação na imobilização de resíduos tóxicos e radioativos (PANIAS et al., 2007); possui resistência às altas temperaturas, o que permite desenvolvimento de estruturas mais resistentes à ação do fogo, produção de materiais refratários de baixo custo (SOUZA et al., 2011); alta durabilidade química (BAKHAREV, 2005); não dependem de calcário e, portanto, não são dissolvidos por soluções ácidas (DAVIDOVITS, 1994). Portanto, é comum o crescente estudo de

materiais geopoliméricos, visto que é evidente seu grande potencial ecológico e de alto desempenho para a indústria da construção civil.

Quanto às aplicações, pode-se dizer que os materiais geopoliméricos tem um amplo escopo de uso nas indústrias automobilística e aeroespacial, fundições de não ferrosos e metalurgia, engenharia civil e indústrias plásticas (HABERT e OUELLET-PLAMONDON, 2016). O campo da engenharia civil possui ampla faixa de aplicação do geopolímero, desde uma baixa relação sílica-alumina, até altas relações desse parâmetro.

Na Austrália, Canadá e Europa, o concreto geopolimérico é utilizado em ferrovias, painéis pré-fabricados de edificações, blocos, refratários, reparações de rodovias, obras de infraestrutura e outros (SONAFRANK, 2010).

Um exemplo de aplicação de concreto geopolimérico é o próprio aeroporto *Brisbane West Wellcamp Airport* localizado na Austrália (Figura 2.5). Foi utilizado cerca de 40.000 m³ de concreto geopolimérico aplicado em algumas áreas da pista do aeroporto e 15 000 m³ que foram usados na construção como, por exemplo, nos bueiros pré-moldados, na ponte de entrada do aeroporto (GLASBY et al., 2015).



(a)



(b)

Figura 2.5 - (a) Aeroporto *Brisbane West Wellcamp Airport*, (b) Ponte de entrada do aeroporto. Fonte: Adaptado de GLASBY et al. (2015).

Na Universidade de *Queensland*, também na Austrália, um dos edifícios da universidade foi construído com uso de concreto geopolímero. A ideia de traz o uso de edificação sustentável, já que para a construção foi reduzida a emissão de gás carbono por conta do emprego de geopolímero (LONGHI, 2015).

A Austrália é o país que tem apresentado uma ampla quantidade de pesquisas sobre o geopolímero. No qual, a produção do material atualmente atinge uma escala comercial (FROENER, 2016). Desta forma, algumas empresas do País vêm comercializando em grande volume linhas de produtos geopoliméricos, compostos de uma mistura de cinzas volantes e escória granulada de alto forno, para projetos de infraestrutura civil (VAN DEVENTER et al., 2012 e PROVIS e BERNAL, 2014).

Nos EUA, uma empresa desenvolveu uma série de produtos de base geopolimérica, para reparação e revestimento interno de manilhas, tubos, túneis e 58 áreas de contenção de concreto Portland deteriorada (MILLIKEN, 2017). A Figura 2.6 mostra o resultado de antes e depois da aplicação do geopolímero utilizado.



Figura 2.6 - Geopolímero utilizado para revestimento de concretos deteriorados.
Fonte: MILLIKEN (2017).

No Brasil, é possível encontrar aplicações de geopolímero na construção civil, por exemplo, o Templo de Salomão, localizado em São Paulo, utilizou material geopolimérico para o acabamento da construção. A recuperação do pavimento do aeroporto de Guarulhos e o Cobogó do Restaurante *Manish* também utilizaram desse material (FROENER, 2016).

2.6 - ATIVADORES

O processo de geopolimerização deve ocorrer em condições alcalinas, ou seja, o ativador necessita de um componente alcalino na forma aquosa, sendo os hidróxidos (Na, Ca, K ...) e silicatos (Na e K) os mais tradicionais. Também se pode utilizar carbonatos ou sulfatos (PROVIS e BERNAL, 2014).

A natureza e a concentração dos ativadores influenciam diretamente na estrutura e nas propriedades mecânicas dos produtos originados na geopolimerização. Por isso a escolha do ativador deve basear-se nas características dos precursores de origem (COSTA et al., 2013; ROBAYO SALAZAR e GUTIÉRREZ, 2017).

Os ativadores são usados de forma simples ou composta. A forma simples utiliza um único reagente, podendo ser hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. A forma composta utiliza a mescla entre silicatos (líquido ou sólido dissolvido em água) combinando com hidróxidos (sólido com dissolução em água) (CRIADO et al., 2005).

Para o desenvolvimento da pesquisa, utilizou-se apenas hidróxido e silicato a base de sódio. Quanto às informações sobre outros tipos de ativadores, trabalhos como o de PROVIS (2009), INGRAM et al. (2002), BORDAR et al. (2011) e AYDIN e BARADAN (2014) podem informar e esclarecer sobre esse tema.

2.6.1 - Hidróxido de Sódio (NaOH)

O NaOH é o hidróxido mais utilizado como ativador na síntese de geopolímeros, sendo o mais econômico, mais amplamente disponível dos hidróxidos alcalinos devido ao seu baixo custo e baixa viscosidade. No entanto, pela sua natureza altamente corrosiva quando concentrado, significa que equipamentos de processamento muito especializados seriam necessários para produzir grandes volumes de geopolímeros ativados por hidróxido e, por esse motivo a ativação do silicato é muitas vezes preferencialmente escolhida (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009).

Uma característica é que os precursores ativados com NaOH apresentam a tendência de formação de estruturas zeolíticas, que originalmente apresentam uma resistência inferior ao N-A-S-H formado e para alguns sistemas a queda na resistência ao longo do tempo (PROVIS et al., 2005).

Apresentam também uma tendência de formação de eflorescência devido à baixa reatividade antes do endurecimento, o que leva a formação de uma solução rica em álcalis

em uma matriz geopolimérica porosa (PROVIS e BERNAL, 2014). A aparição de eflorescências não é desejada, mas nem sempre é prejudicial à integridade estrutural do material.

Alguns autores confirmaram a aparição deste fenômeno em geopolímeros ativados com hidróxido de sódio mesmo tendo bons resultados (TEMUJIN e VAN RIESEN, 2009; HE et al., 2012; REIG et al., 2013).

2.6.2 - Silicato de Sódio (Na_2SiO_3)

Os silicatos mais tradicionais são os de sódio e potássio, embora haja estudos com o carbonato de sódio se mostrando promissor em algumas pesquisas (FENG et al., 2012; PENG et al., 2014, 2017).

O silicato de sódio é a combinação de SiO_2 , Na_2O e H_2O , sendo altamente solúvel em água quando no estado sólido. A razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, denominada módulo de sílica, pode variar conforme as características necessárias para a composição de um determinado material. Quanto maior for o valor do pH da mistura, maior será sua viscosidade, sendo que este comportamento se obtém a partir de proporções com relações menores.

De acordo com (DUXSON et al., 2006), baixos teores de sílica dissolvidos no silicato favorecem a formação de estruturas com alto grau de ordenação em curtos espaços de tempo. Ainda, afirmam que a relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ modifica de forma importante o grau de polimerização dos materiais dissolvidos em solução de silicato alcalino.

2.7 - FATORES QUE AFETAM O GRAU DE POLIMERIZAÇÃO E A RESISTÊNCIA DOS GEOPOLÍMEROS

O resultado final da geopolimerização vai depender de alguns fatores que envolvem todo processo, isso que irá definir a formação da estrutura e a resistência dos materiais, dos quais se pode citar:

- Natureza do sólido (fonte de aluminossilicato);
- Concentração da solução ativadora;
- Razão entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$;
- Razão entre $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$;
- Quantidade de água;
- Quantidade de cálcio inserido no processo;

- Temperatura, tempo de cura e etc.

Contudo, não existem somente estas variáveis que podem influenciar no processo de geopolimerização, pode-se dizer que a quantidade de material amorfo e de cristalinidade também, assim como o tamanho de partículas e quantidade de metal pesado inserido na matéria-prima (BOCA SANTA, 2012).

A mistura entre duas fontes de aluminossilicatos também se torna outra variável e precisa ser ajustada dependendo das matérias-primas utilizadas. Para confeccionar argamassas e concretos, existem variações entre a matriz geopolimérica e o uso de agregados como areia e pedra. Por vários desses motivos que as pesquisas referentes aos materiais geopoliméricos devem ser bem exploradas para oferecer às indústrias várias possibilidades de utilização dos materiais disponíveis (BOCA SANTA, 2012).

2.7.1 - Natureza dos Materiais Sólidos, Proporções entre SiO_2 e Al_2O_3 e entre os Ativadores

As propriedades dos geopolímeros dependem em grande parte da composição química das matérias-primas utilizadas, tanto da parte sólida como dos ativadores. Além disso, existe proporção adequada entre a sílica e a alumina, e entre os ativadores utilizados, dessa forma os geopolímeros irão resultar em propriedades desejadas (DAVIDOVITS, 1994).

Matérias-primas de diferentes fontes podem ser utilizadas, no entanto, todas as fontes de aluminossilicatos que passaram por tratamento térmico estão aptas para serem ativadas (BOCA SANTA, 2012).

A formação da fase gel no geopolímero vai depender das condições de processamento das matérias-primas, composição do ativador e das condições de síntese (DUXSON et al., 2006). A variação de tempo para configuração dos sistemas geopoliméricos é controlada pela alumina. Para FLETCHER et al. (2005), a alta da alumina na composição acarreta na redução da resistência.

Apesar das diferenças que irão existir na estrutura molecular e na microestrutura dos materiais sintetizados a partir de diferentes fontes, o silício e o alumínio estão presentes em todos os sistemas, bastando ajustar os materiais com o modelo conceitual de reação geopolimérica (DUXSON et al., 2006)

Apesar de existirem muitos estudos, ainda não foi possível definir a concentração exata de ativador porque existem diferentes opiniões sobre esse uso e diferentes proporções, dificultando assim elaborar um mecanismo genérico (PINTO, 2006).

2.7.2 - Tamanho das Partículas do Material Sólido

De acordo com KONMITSAS et al. (2007), o tamanho das partículas é fundamental para extensão da dissolução de aluminossilicato. Então, se as partículas forem grandes, ao receberem a solução ativadora, imediatamente começa ocorrer dissolução da fase amorfa, precipitação e posteriormente reorganização de uma nova estrutura inorgânica, e já seguindo para o endurecimento. Com o endurecimento na interface entre as partículas, o líquido da solução não consegue penetrar nas partículas menores que estão inseridas dentro das partículas maiores, deixando assim as mesmas aprisionadas e sem reagirem, participando da reação apenas como um “*filler*”. Dentro desse contexto o material perde resistência, pois parte da matéria-prima disponível não irá participar da reação. Quando a matéria-prima possui partículas menores em sua maioria, aumenta a área de contato para que ocorra a geopolimerização e, conseqüentemente, a resistência do material.

2.7.3 - Propriedades Amorfas do Material Sólido

Os materiais que passaram por tratamento térmico, dependendo da cinética de calcinação que está envolvida para cada material, podem adquirir propriedades amorfas ou semicristalinas em sua estrutura, fator que permite aos materiais geopoliméricos maior reatividade durante o processo de produção (BOCA SANTA, 2012). Então os materiais que passaram por tratamento térmico possuem maior grau de polimerização comparado aos materiais não calcinados (PALOMO et al., 1999b; XU e VAN DEVENTER, 2000).

Determinadas temperaturas são capazes de ativar os materiais alterando a estrutura de cristalina para amorfa, devido à energia extra armazenada (XU e VAN DEVENTER, 2002).

2.7.4 - Influência da Água no Processo de Geopolimerização

Independente da fase de processamento, a água pode afetar o desempenho dos materiais geopoliméricos. Em pequenas quantidades por exemplo, a água aumenta o poder de ativação; neste caso o Si e Al presentes na reação dissolvem com maior rapidez, assim o sistema completo é acelerado, favorecendo a formação de oligômeros e o grau de

polimerização (BOCA SANTA, 2012). Porém, se a água for utilizada em quantidades bastante reduzida o efeito pode ser deletério, pois a água age como um transporte para o reagente atingir todas as regiões do sólido, e em pequenas quantidades algumas partes do sistema não receberão o ativador, diminuindo o grau de polimerização e enfraquecendo o sistema (PANIAS et al., 2006). Se a redução da água for muito acentuada, aí prejudica a trabalhabilidade, eleva a viscosidade e reduz a dispersão das partículas (THAKUR et al., 2009).

De outro modo, o teor de água é elevado induz a formação de cristais maiores, diminuindo a área de superfície específica, levando a diminuição na resistência do material sintetizado (OLIVIA et al., 2008). Outra ocorrência é a secagem muito rápida dos geopolímeros em temperaturas mais elevadas, pois a água é liberada muito rapidamente, não permitindo a cimentação completa, dessa forma acaba provocando rachaduras na estrutura (FORSGREN et al., 2011).

2.7.5 - Influência da Temperatura e do Tempo de Cura

Outro fator importante para ser analisado no processo de geopolimerização é a temperatura de cura. O aumento da temperatura pode acelerar a velocidade da reação, resultando em maior resistência à compressão (HARDJITO et al., 2006). Porém, com um aumento elevado, faz com que as amostras sofram rápida perda de umidade que é um outro fator importante já descrito no subitem 2.7.4 sobre a influência da água.

Segundo PINTO (2004), o tempo de cura é fundamental para definir a colocação, transporte e compactação dos materiais cimentícios. Na literatura sobre materiais geopoliméricos encontram-se muitos resultados sobre geopolímeros curados em elevadas temperaturas e com muitas variações de temperatura e de tempo, mas para que haja uma aceitação do novo cimento pelas indústrias é importante que a cura seja praticada em temperatura ambiente (HARDJITO et al., 2006), já que a cura em temperatura ambiente é desejável, pois não requer gasto energético externo e permite ao novo cimento uma comparação equivalente aos cimentos tradicionais.

2.7.6 - Influência do Óxido de Cálcio

Nos estudos sobre os materiais alcalinamente ativados duas linhas de pesquisa são estudados, uma com a presença de cálcio (iniciada pelo pesquisador Vitor Glukhovsky) e outra sem a presença de cálcio (estudada e patenteada pelo pesquisador J. Davidovits) (BOCA SANTA, 2012).

Nos estudos de Van Deventer et al., (2007) foi provado que a presença do cálcio, dependendo da quantidade, afeta o processo da geopolimerização, por fornecer sítios de nucleação extra para a precipitação de espécies dissolvidas.

Nos trabalhos desenvolvidos por FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al. (2003) e VARGAS et al. (2006) e outros autores, é possível afirmar que a presença do cálcio causa diferenças significativas na estrutura dos materiais, algumas vezes benéficas outras deletérias, dependendo da concentração (BOCA SANTA, 2012)

2.8 - O CAULIM *FLINT*

O caulim é uma rocha composta essencialmente pela caulinita e possui várias aplicações industriais, principalmente na indústria de papel, devido as suas características de alvura e granulometria, sendo utilizado em menor escala na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas e cimentos (CAMPOS et al., 2018).

As reservas brasileiras de caulim são as mais apropriadas para o uso como cobertura de papel devido sua alta concentração de caulinita. A maioria destas reservas estão localizadas na Amazônia e no Pará, onde estão instaladas as principais empresas de beneficiamento de caulim do mundo, cabendo destacar a Imerys (LOUGH BROUGH, 1993; KENDALL, 1996).

Este minério possui dois tipos de gênese: caulim primário e secundário. Em que o primeiro vem da alteração de rochas *in situ* e o segundo é formado pela deposição da argila já formada. Cada um destes depósitos irá apresentar características próprias, lhes direcionando à diferentes segmentos industriais (FARIA, 2019).

Por sua natureza geológica, a região amazônica dispõe de grandes e valiosos depósitos de caulim que são adequadas ao uso para cobertura de papel (BARATA et al., 2011). No estado do Pará por exemplo, a região do Rio Capim recebe destaque nacional e internacional por suas grandes reservas, porém, majoritariamente exploradas para cobertura de papel.

Porém, para se chegar ao ponto da utilização como cobertura para papel, existem processos os quais geram três tipos de resíduos: um rico em quartzo, outro constituído principalmente em caulim (de granulometria grosseira) e o terceiro formado por caulim com alto teor de ferro (ROCHA JUNIOR et al., 2013).

Considerado como subproduto residual, o caulim *flint* também representa um custo ambiental decorrente da produção do caulim, fazendo-se necessário encontrar

formas de utilização desse material para mitigar os impactos ambientais causados nesse processo.

Vários trabalhos já mostraram que se pode utilizar o caulim *flint* para síntese de zeólitas, determinação de atividades catalíticas de catalisadores, cimento de baixo impacto ambiental e entre outros (ARRUDA, 2022). Uma outra alternativa de grande sucesso é sua utilização para produção de geopolímeros, isso porque a constituição mineral deste subproduto é rica em Silício e Alumínio (DOYLE et al., 2016), características principais para obtenção desse tipo de cimento ambientalmente mais amigável.

2.9 - A BAUXITA

O nome “bauxita” se refere à cidade de Les Baux, na França, onde o minério foi identificado pela primeira vez em 1821, pelo geólogo Pierre Berthier. Este minério apresenta coloração avermelhada e é encontrado especialmente em regiões tropicais e subtropicais do planeta (BEATRIX, 2022).

É da bauxita (Figura 2.7) que se obtém o alumínio, terceiro elemento em maior abundância na crosta terrestre, depois do oxigênio e silício (MONTE e ADAMIAN, 1994).

A partir dos anos de 1890, mais de 90 % da bauxita produzida no mundo é consumida na indústria do alumínio metálico. Por conta disso, estudiosos avaliam que as reservas mundiais de bauxita agregam em torno de 70 bilhões de toneladas e com base nas atuais taxas de consumo e níveis de aproveitamento, a estimativa é que essa reserva seja suficiente para atender à demanda do mercado mundial pelos próximos 250 a 300 anos (ABAL, 2017).



Figura 2.7 - Bauxita.
Fonte: HYDRO (2022).

Como já citado anteriormente, visualmente pode-se notar que a bauxita possui cor avermelhada, mas pode apresentar coloração diferente devido a proporção dos óxidos de ferro em sua constituição. A bauxita de cor branca, por exemplo, contém de 2 a 4% de óxidos de ferro, ao passo que na bauxita vermelha possui cerca de 25% de óxido de ferro (SAMPAIO et al., 2005). Isto é, a bauxita não tem uma composição específica, ela constitui-se de uma mistura impura de minerais de alumínio e os mais importantes são a gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$, diásporo $\text{AlO}(\text{OH})$ e boehmita $\text{AlO}(\text{OH})$. Esses minerais são conhecidos como oxi-hidróxidos de alumínio e, suas proporções na rocha, variam entre os depósitos, bem como o tipo e a quantidade das impurezas do minério, tais como: caulinita, hematita, goethita, quartzo, anatásio, entre outras (SAMPAIO et al., 2005).

A bauxita rica em gibbsita é comumente nomeada de gibbsítica ou trihidratada, porque sua fórmula mínima ($\text{Al}(\text{OH})_3$) pode ser expressa como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A bauxita na qual boehmita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) é o mineral útil, é chamada boehmítica ou monohidratada e, por fim, a bauxita que apresenta diásporo ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) é também monohidratada, mas é usualmente referenciada como diaspórica ou monohidratada diaspórica (PAZ, 2017).

Dentre os três, a gibbsita tem a menor massa específica e menor dureza, o diásporo é o mais denso e o mais duro entre eles, e a boehmita tem propriedades intermediárias. Com essas características, a gibbsita é mais solúvel nas condições do processo Bayer que a boehmita; e o diásporo é o menos solúvel (RUYS, 2019).

Segundo SMITH (2009), as bauxitas têm sido classificadas de acordo com a gênese dos depósitos, a composição química-mineralógica e finalidade tecnológica. Quanto à gênese dos depósitos, são geralmente considerados como “laterítico” ou bauxitas “cársticas”. As bauxitas lateríticas derivam das rochas primárias de aluminossilicato sob condições de clima tropical e subtropical, apresentando cerca de 90 % das reservas mundiais (BRAY, 2017). Já as bauxitas cársticas, das rochas de carbonato e aluminossilicato entrelaçadas (FREYSSINET et al., 2005).

Quanto à composição química e mineralógica, são classificadas em função do mineral útil em gibbsítica, boehmítica, diaspórica ou mista. E dos teores de alumina aproveitável (referente ao mineral útil) e sílica reativa (impureza deletéria) essa relacionada principalmente à caulinita (PAZ, 2016).

Para as bauxitas gibbsíticas ainda há uma subdivisão adicional em que se determina high-grade (nota alta) para aquelas contendo mais de 41% m/m de alumina aproveitável e menos de 5% m/m de sílica reativa. E *Low-grade* (nota baixa) para aquelas

contendo menos de 41% de alumina aproveitável ou 5-20% de sílica reativa (ANDREWS, 1984; RAYZMAN et al., 2003).

Quanto à finalidade tecnológica, pode ser metalúrgica e não metalúrgica. As metalúrgicas são destinadas à obtenção do alumínio metálico e as não metalúrgicas destinadas a fabricação de refratários, abrasivos, reagentes químicos e entre outros (PAZ, 2016). Na verdade, a composição da bauxita *in natura* determinará as características do minério, e estas características definirão em qual grupo dos citados anteriormente será empregado o material.

2.9.1 - Produção Mundial e Nacional de Bauxita

Segundo a U.S. GEOLOGICAL SURVEY (2015), as reservas mundiais de bauxita em 2014 somaram 28,1 bilhões de toneladas. Desses, o 1º lugar no ranking de reservas está com Guiné (7,4 bilhões), a Austrália ocupando o 2º lugar com 6,5 bilhões e o Brasil com 2,6 bilhões, 3º lugar. Também complementa esse ranking, a Jamaica com 2 bilhões (4º lugar) e Indonésia com 1 bilhão (5º lugar). A Austrália e o Brasil foram os únicos países que aumentaram suas reservas no ano de 2014.

No ranking dos maiores produtores mundiais de bauxita, a Austrália ocupa o primeiro lugar com uma produção de 75 milhões de toneladas anuais, China com 70 milhões, Guiné com 50 milhões de toneladas e o Brasil com 27 milhões de toneladas ao ano (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2019).

O Brasil também tem a quarta maior reserva de bauxita do mundo (BRAY, 2020), com a maior parte na região amazônica, em sua grande maioria no Estado do Pará; sendo que 96 % delas são do tipo metalúrgico e 4 % do tipo refratária (MELFI et al., 1997; KOTSCHOUBEY et al., 2005; HORBE e ANAND, 2011; COSTA et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2016; PAZ, 2016).

Em produção, só o estado do Pará produziu 32,2 Mt de bauxita, cerca de 90,9% do total nacional, com a MRN liderando com 18 Mt, a Norsk Hidro com 9,5 Mt e a ALCOA com 4,7 Mt (DNPM, 2015).

Segundo dados da ABAL (2017), as principais empresas que atuam na mineração de bauxita no Brasil para fim metalúrgico, são: Mineração Rio do Norte S.A. (MRN) que está localizada em Trombetas - PA; Mineração Paragominas S.A. (Hydro) localizada em Paragominas - PA; Alcoa Alumínio S.A., localizada em Juruti - PA e Poços de Caldas –

MG e a Companhia Brasileira de Alumínio (CBA) localizada em Cataguases e Miraf – MG.

A Mineração Rio do Norte iniciou seu processo na extração e beneficiamento da bauxita em 1979 colocando, atualmente, o estado do Pará no grupo dos mais importantes produtores de minério do mundo. A planta tem capacidade de 18,3 milhões de toneladas por ano e a bauxita é comercializada sendo transportada por navios, utilizando o Porto Trombetas. Operando também uma ferrovia de 28 quilômetros de extensão para transporte da bauxita da planta de lavagem até o porto. As operações da empresa se concentram na Floresta Nacional Saracá-Taquera, no município de Oriximiná.

A mineração de bauxita da empresa Hydro em Paragominas, fica a 70 quilômetros da cidade, no nordeste do Pará, a 350 km da capital Belém. É controlada pela empresa norueguesa Hydro que iniciou suas atividades em 2007 e transporta 100% de sua bauxita por um mineroduto de 244 quilômetros de extensão. Esse mineroduto vai para o município de Barcarena - PA, para alimentar a refinaria de alumina da Hydro Alunorte. Esse mineroduto é pioneiro no mundo para transporte de bauxita e tem capacidade de 15 milhões de toneladas por ano (HYDRO, 2022).

A Alcoa, localizada no oeste do estado do Pará, mais precisamente no município de Juruti, iniciou suas operações no ano de 2009 e a sua taxa operacional atual é de 7,5 milhões de toneladas por ano (6,5 milhões de toneladas métricas secas) de bauxita de alta qualidade. Possui uma ferrovia de aproximadamente 55 quilômetros de extensão para transporte da bauxita às instalações de beneficiamento e ao terminal portuário às margens do Rio Amazonas (ALCOA, 2022).

A Companhia Brasileira de Alumínio, empresa do grupo Votorantim, atua nos municípios de Poços de Caldas e Miraf, em Minas Gerais. Em Poços de Caldas a unidade tem capacidade instalada para beneficiar anualmente um milhão de toneladas de bauxita. A outra unidade, em Miraf, tem capacidade instalada para produzir anualmente 2,4 milhões de toneladas de bauxita (SILVA, 2020).

Todas essas empresas geram em seus processos de produção algum resíduo ou rejeito, pois a produção do alumínio metalúrgico segue duas etapas, em que: a primeira fase consiste na bauxita submetida a lixiviação alcalina com NaOH sob temperatura e pressão moderadas, neste caso, produzindo alumina (Al_2O_3) com pureza maior que 99 %, essa etapa hidrometalúrgica é denominada Processo Bayer. A segunda etapa consiste na alumina, vinda do processo Bayer, ser dissolvida em um banho de criolita (natural ou

sintética) fundida e reduzida a alumínio metálico pelo processo eletrolítico Hall-Héroult (MME, 2009; PAZ, 2017).

Para que a produção de alumínio seja economicamente viável, a bauxita deve apresentar no mínimo 30 % de óxido de alumínio (Al_2O_3) aproveitável. Pesquisas confirmam que as bauxitas das reservas brasileiras são consideradas de ótima qualidade porque possuem mais de 40% de Al_2O_3 aproveitável (ANJOS e SILVA, 1983; PAGIN et al., 1983; MME, 2009). Dependendo da qualidade da bauxita, a estequiometria da produção de alumínio primário segue de 5 a 7 toneladas de bauxita para produzir 2 toneladas de alumina (óxido de alumínio), que se convertem em 1 tonelada de alumínio (ABAL, 2017).

Percebe-se então que a problemática do alumínio é justamente a sua mineração e seus impactos ambientais causados na biodiversidade do local.

2.9.2 - Município de Paragominas-PA

Na década de 60 e 70, foi descoberto na região amazônica depósitos de bauxita com forte potencial econômico. Neste período a empresa canadense Alcan descobriu a província de bauxita de Trombetas (em 1967) e a empresa Riofínex do Brasil, descobriu a província de Paragominas (em 1971). Após alguns anos, entre 1974 e 1978, as empresas Rio Tinto e Vale fizeram um estudo de viabilidade dos depósitos de bauxita de Paragominas, começando pelo aproveitamento do platô Miltônia 3, com o minério sendo transportado por balsa até Barcarena-PA. Porém, o projeto foi interrompido devido altos custos para implantação do sistema de transporte e visando um cenário de competição com o Projeto MRN (MONTEIRO, 2005; PAZ, 2016).

Depois de alguns anos, o cenário do setor de mineração muda e passa maior confiabilidade para implantação do projeto na mina de Miltônia 3, pois não mais se tinha competição diante de um mercado altamente aquecido e a novidade de um meio de transporte alternativo (mineroduto) garantia viabilidade logística. Então, em 2007, uma nova mina entra em operação na Amazônia, com o rótulo de primeira mina no mundo a fazer o transporte de bauxita processada até uma refinaria por mineroduto, cerca de 244 km até a refinaria Alunorte, no Distrito Industrial de Barcarena, PA (PAZ, 2016; HYDRO, 2022).

Segundo Mendes (2012), o projeto de lavra da bauxita de Paragominas tornou-se realidade também devido ao grande projeto da Companhia de Alumínio do Pará (CAP) e

das expansões da Alunorte, ambas da Norsk Hydro, e ambas em localizada em Barcarena-PA (PAZ, 2016).

O projeto Miltônia 3 iniciou com uma produção nominal de 9,9 milhões Ton/ano de bauxita lavada, com a primeira entrega a Alunorte em março de 2007. Atualmente movimenta cerca de 16 milhões de toneladas de minério por ano, produzindo anualmente 11,4 milhões de toneladas de bauxita (HYDRO, 2022).

2.9.3 - Rejeito da Lavagem de Bauxita

Estudo realizado por CHAVES (2007), mostra que o processo de beneficiamento de bauxitas antes do processo Bayer é realizado apenas no Brasil, que em outros países, os minérios mais ricos são diretamente alimentados nas plantas de refinamento (processo Bayer) (PAZ, 2016).

De acordo com MENDES et al. (2008) o processo de beneficiamento inclui uma sequência de operações de fragmentações e etapas de classificação para remover a argila, que é a principal fonte da sílica reativa. No caso da lavagem de bauxitas, o objetivo principal é retirar a caulinita, constituinte mais fino, que se encontra aglomerado ou aderido ao mineral de interesse que é a gibbsita. Dessa forma, é necessário realizar processos de desagregação e lavagem do minério britado (MELO, 2017).

A desagregação de um minério é o processo de destacamento de partículas que estão ligadas fracamente por um cimento incoerente, do tipo argiloso na maioria das vezes, e findado, em equipamentos onde o minério, com um pouco de água, fica submetido a revolvimento ou agitação (TRAJANO, 1966).

Já a lavagem (*washing*) de um minério é a separação de dois constituintes que são diferentes em granulometria, sendo que na maioria das vezes, o constituinte mais fino, é argila ou material argiloso aderido ao constituinte grosseiro, quase sempre é o mineral de interesse. Assim, pode-se dizer que a desagregação compreende um estágio prévio, ou simultâneo à lavagem, de desagregação do minério com água, a fim de limpar as partículas grosseiras, retirando as micros-partículas de argila aderidas (TRAJANO, 1966 apud PAZ, 2016).

No Brasil, os *drum scrubbers* são utilizados na desagregação e lavagem de bauxitas em suas várias usinas de beneficiamento. Poderão ser encontradas na Mineração Rio do Norte (em Oriximiná-PA), Alcoa (em Juriti-PA) e CBA (em Mirafé-MG). Em

Paragominas-PA, na mina Miltônia 3, que é controlada pela Hydro (MASSOLA, 2008; COSTA, 2010 apud PAZ, 2016).

O sistema de tratamento de rejeitos proveniente da lavagem da bauxita, consiste em reservatórios construídos nas áreas lavradas, onde o rejeito é adensado, sem qualquer aditivo químico e com a vantagem de a água recuperada do adensamento retornar para as instalações de beneficiamento do minério em circuito fechado (MRN, 2022).

Mesmo com o reaproveitamento da água utilizada, a problemática se encontra devido as grandes quantidades de áreas que precisam ser desmatadas para a construção das imensas lagoas de sedimentação. E também pelo rejeito da lavagem da bauxita possuir uma granulometria muito fina e de difícil sedimentação, dificulta a recuperação florestal da área.

A Figura 2.8 revela um pouco desses impactos causados pelo rejeito sedimentado em Paragominas-PA (NASCIMENTO, 2013).



Figura 2.8 - Lagos de sedimentação da empresa Hydro em Paragominas-PA.
Fonte: NASCIMENTO (2013).

2.10 - INFLUÊNCIA DO FERRO EM GEOPOLÍMEROS

A característica mais comum dos cimentos geopoliméricos é que eles contêm uma quantidade relativamente pequena de óxidos de ferro. Isso se deve ao fato de que vários cientistas desconfiam da ação nociva de alguns compostos ferrosos Fe^{++} no desenvolvimento da reação geopolimérica (DAVIDOVITS e DAVIDOVITS, 2020).

Para precursores ricos em ferro, pode haver uma interação estrutural entre o ferro e a estrutura geopolimérica, já que o ferro funcionaria como substituto do alumínio dentro dos locais octaédricos (GOMES et al., 2010; GOMES et al., 2014). A presença desse elemento em elevado percentual modifica a química do sistema resultante em comparação com outros geopolímeros à base de aluminossilicato (KAZE et al., 2017; KAZE et al., 2018b), por conta disso, poucos trabalhos sobre o papel do Fe nos geopolímeros, são encontrados na literatura (KAYA et al., 2022).

No trabalho mais recente publicado por Davidovits et al., (2019), é relatado a descoberta de antigos monumentos de arenito geopolimérico vermelho na América do Sul (Tiwanaku/Pumapunku, Bolívia) com uma extraordinária durabilidade. A molécula de geopolímero formada é ferrossialato [Fe-O-Si-O-Al-O-], que nestes megalitos artificiais de arenito vermelho resistiu a pelo menos 1400 anos de sepultamento arqueológico.

A questão é que para alguns pesquisadores o Fe pode interferir negativamente no processo de geopolimerização do material, enquanto que, em alguns novos estudos o papel do Fe tem revelado resultados interessantes para geopolímeros (LEMOUGNA et al., 2014; LASSINANTTI GUALTIERI et al., 2015)

2.11 - LACUNAS DO CONHECIMENTO

Embora exista muitas pesquisas realizadas em todo o mundo sobre geopolímero, alguns aspectos precisam ser melhor compreendidos dado o fato de sua complexidade. Por exemplo, é necessária melhor compreensão do processo de geopolimerização e produtos formados a partir do uso de diferentes precursores. Da mesma forma o conhecimento de geopolímeros produzidos a partir de diferentes fontes de ativação.

Várias pesquisas revelam amplo conhecimento dos precursores tradicionais como cinza volantes, metacaulim e escória granulada de alto forno. Outras fontes de aluminossilicato, que geralmente apresentam maior quantidade de impurezas, não se tem um processo de geopolimerização totalmente compreendido, assim como seus produtos formados. Isso acontece especialmente devido às características de reatividade dos materiais e da presença de diferentes óxidos, que conseqüentemente causam diferentes reações e produtos.

Cada resposta referente à essas perguntas serão trazidas a sociedade enquanto cientistas estiverem pesquisando, analisando e publicando seus resultados.

No caso dessa pesquisa, utiliza-se o rejeito industrial RLBC como potencial fonte precursora para produção de materiais geopoliméricos. Ainda, utilizando como ativadores o silicato de sódio e hidróxido de sódio. A temperatura de queima do material foi escolhida em torno de 600 °C e secagem em temperatura ambiente. Estas são questões importantes de ser estudadas.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos que foram utilizados para a síntese dos geopolímeros, bem como as técnicas de caracterização utilizadas.

Importante ressaltar que as duas matérias-primas desta pesquisa são obtidas através de processamentos da indústria de mineração, ou seja, não se retirou da natureza nenhuma matéria-prima para efetuar estes estudos.

Para melhor compreensão dos resultados, os geopolímeros foram todos nomeados por siglas já que houve misturas das matérias-primas em proporções diferentes.

3.1 - MATÉRIAS-PRIMAS

As duas matérias-primas selecionadas para a síntese dos geopolímeros são provenientes da região norte do Brasil. E utilizou-se como fonte adicional de Si e Al, o caulim *flint* (CF), cedido pela empresa Imerys, localizado no município Ipixuna do Pará; e o rejeito da lavagem da bauxita (RLB), cedido pela empresa Hydro, localizada no município de Paragominas, região nordeste do estado.

3.1.1 - Preparação das Matérias-Primas

As matérias-primas foram recebidas da seguinte forma: uma em forma de lama (~ 120 L) de RLB, e a outra em forma de torrões (~80 Kg de CF). Posteriormente a isso as matérias-primas foram secas em estufa de modelo DIMATE (~ 105 °C) e homogeneizadas em moinho de bolas da marca WORK INDEX, Série 005.

Para obtenção da amostra final de cada matéria-prima, realizou-se o fracionamento do material (Figura 3.1), em que se dividiu em 4 partes com utilização de uma régua. Duas das 4 amostras são descartadas e as outras 2 são utilizadas para repetir o processo, assim no final será escolhido apenas uma amostra.

Como visto anteriormente, as duas matérias-primas utilizadas nessa pesquisa possuem em sua constituição o argilomineral caulinita, e somado à uma determinada temperatura, provoca desordem nos arranjos atômicos e os torna sem simetria ou ordenação de longo alcance. Isso significa dizer que se obtém um material reativo,

amorfo, e pronto para reagir com ataques alcalinos. Portanto, a queima é realizada em forno do tipo mufla (*Elebtro Lim Elektro Therm*) em temperatura de 600 °C para as duas matérias-primas (RLB e CF).

3.2 - ATIVADORES

Neste estudo, utilizou-se apenas as bases hidróxido de sódio (NaOH) micropérolas (Neon, 97% pureza) e a solução de silicato de sódio alcalino (Na_2SiO_3 , $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,20$) fornecidos pela empresa Comercial Aliança de Produtos Químicos LTDA (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 - Composição e propriedades físicas do silicato alcalino.

Composição			Sólidos Totais (%)	Massa Específica (g/cm^3)	Viscosidad e (cP)
Na ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	SiO ₂ /Na ₂ O			
14,5-15,5	31,5-33,0	2,10-2,20	46,00-48,00	1,560-1,585	900-1400

3.3 - MÉTODOS

Materiais geopoliméricos são produzidos a partir de aluminossilicatos semicristalino ou amorfos, os quais podem ser oriundos do reaproveitamento de resíduos industriais ou de matérias-primas naturais, ativados com reagentes alcalinos.

Toda metodologia utilizada para o processamento dos materiais, são retirados de literaturas publicadas em artigos científicos (DAVIDOVITS e SAWYER, 1985; DAVIDOVITS, 1991; 1994; 1999; 2002; 2011; 2015).

Na Figura 3.1 é apresentada as atividades que norteiam o programa experimental para o cumprimento dos objetivos deste trabalho. Procura-se apresentar de forma detalhada tudo o que foi realizado para o desenvolvimento dessa pesquisa.

De forma geral, tem-se o rejeito da lavagem da bauxita e caulim *flint* como precursores, silicato de sódio e hidróxido de sódio como os ativadores do sistema. A mistura dessas matérias-primas, a variação da concentração molar (NaOH) e os dias de cura serão analisados por método estatístico.

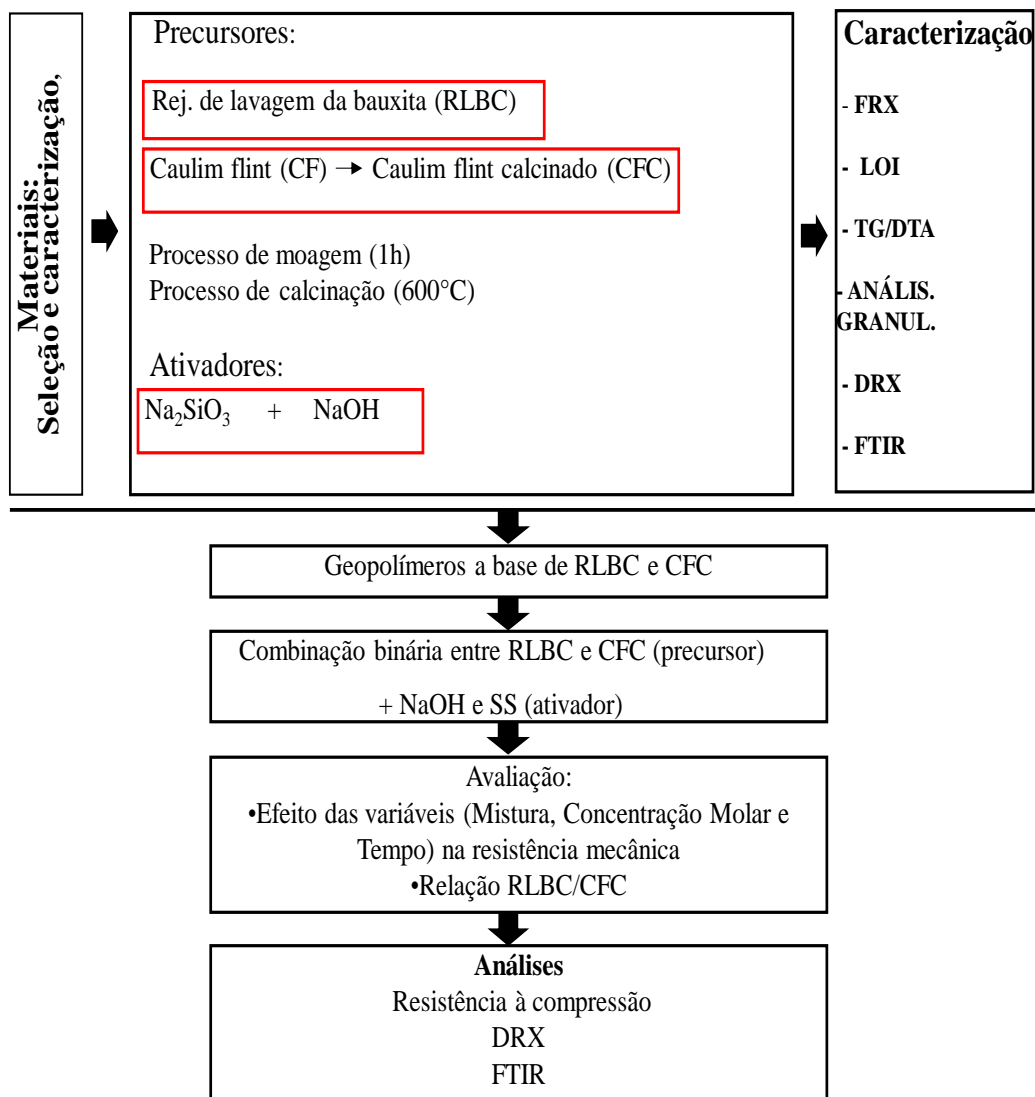


Figura 3.1 - Programa experimental geral.

3.4 - PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS

3.4.1 - Preparação dos Ativadores Alcalinos

A preparação do reagente ativador (NaOH) se deu no Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais (LEPRON) da UFPA.

As soluções de hidróxido de sódio (8M, 9M e 10M) foram preparadas pesando as quantidades de micropérolas (NaOH) em *becker* de vidro, adicionando a seguir o volume de água requerida para obter as concentrações. Quanto ao silicato de sódio, foi utilizado o silicato de sódio alcalino R2252, fornecidos pela empresa Comercial Aliança de Produtos Químicos LTDA, que por sua vez foi usado como fonte adicional de sílica.

3.4.2 - Cálculo da Razão Molar

As relações molares têm grande impacto na síntese dos geopolímeros e por isso cálculos são necessários para se utilizar como parâmetro de produção desses materiais. Dentre várias relações, abaixo segue algumas equações mais utilizadas na literatura e que também será utilizado neste trabalho.

A razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é a quantidade de SiO_2 presente no ativador e precursor, pela quantidade de Al_2O_3 presente no precursor (Eq. (3.1)).

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{(A+B)/\text{M.M do SiO}_2}{(C)/\text{M.M do Al}_2\text{O}_3} \quad (3.1)$$

Sendo: A = % SiO_2 precursor x massa do precursor; B = % SiO_2 ativador x massa do ativador; C = % Al_2O_3 precursor x massa do precursor, M.M = Massa molar.

A razão $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ é o percentual de água utilizado para produção dos geopolímeros. Utiliza-se tanto da solução em Hidróxido de sódio quanto de Silicato de sódio de acordo com a Eq. (3.2):

$$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{X(\text{H}_2\text{O}) \times m(\text{NaOH}) + X(\text{H}_2\text{O}) \times m(\text{Na}_2\text{SiO}_3)/\text{M}(\text{H}_2\text{O})}{X(\text{Na}_2\text{O}) \times m(\text{NaOH}) + X(\text{Na}_2\text{O}) \times m(\text{Na}_2\text{SiO}_3)/\text{M}(\text{Na}_2\text{O})} \quad (3.2)$$

Sendo: X = % do óxido no material; m = massa utilizada; M = Massa molar do óxido.

A razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ exige o mesmo raciocínio anterior, em relação a % de Na_2O , e então calcula-se a relação entre Na_2O presente no precursor, pelo Al_2O_3 presente no precursor (Eq. (3.3)).

$$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{(D)/\text{M.M do Na}_2\text{O}}{(C)/\text{M.M do Al}_2\text{O}_3} \quad (3.3)$$

Sendo: C = % Al_2O_3 precursor x massa do precursor. D = % Na_2O precursor x massa do ativador.

3.4.3 - Misturas para Produção de Geopolímero

A razão de massa RLBC/CFC foi pré-determinada de acordo com a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ desejada. Por isso, as quantidades estabelecidas das amostras foram pesadas

para que toda a formulação tivesse massa de 260 g. Após isto, a formulação foi colocada em argamassadeira adicionando-se lentamente os ativadores, a partir daí, deixando homogeneizar por 3 minutos.

Terminada a etapa acima, a pasta geopolimérica foi colocada em moldes plásticos em forma de cilindro, todos com dimensões de 100 mm × 50 mm os quais foram vedados em filme plástico para controle da umidade durante a cura de 7, 28 e 120 dias. Estes procedimentos foram realizados na Usina de Materiais.

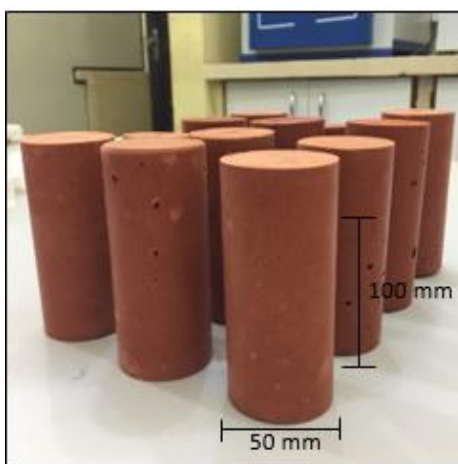


Figura 3.2 - Geopolímeros com suas respectivas dimensões.

Os trabalhos disponíveis na literatura sobre materiais geopoliméricos relatam cura em elevadas temperaturas e com muitas variações de temperatura e de tempo, mas para que haja melhor aceitação desse novo material pelas indústrias, é importante que a cura seja praticada em temperatura ambiente (HARDJITO et al., 2006). A cura em temperatura ambiente é de suma importância, pois não requer gasto energético externo e permite ao novo cimento uma comparação equivalente aos cimentos tradicionais.

A Tabela 3.2 resume as proporções dos materiais utilizados para produção dos geopolímeros. E a Figura 3.3 resume graficamente a Tabela 3.2, no sentido de como foi realizado o processo de produção da pasta geopolimérica com os precursores (CFC e RLBC) e ativadores (hidróxido de sódio e silicato de sódio).

Tabela 3.2 - Proporções das matérias-primas usadas.

Material	Proporção	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	H ₂ O/ Na ₂ O	Na ₂ O/ Al ₂ O ₃
RLBC/CFC	80/20 (em massa)	2,79		
	1:2 (em volume) – 8 M	-	14,08	0,92
NaOH/Na ₂ SiO ₃	1:2 (em volume) – 9 M	-	14,04	0,94
	1:2 (em volume) – 10 M	-	14,00	0,96
RLBC/CFC	90/10 (em massa)	2,67		
	1:2 (em volume) – 8 M		14,08	0,91
NaOH/Na ₂ SiO ₃	1:2 (em volume) – 9 M		14,04	0,93
	1:2 (em volume) – 10 M		14,00	0,94



Figura 3.3 - Processo de produção dos geopolímeros.

3.5 - VALIDAÇÃO DOS DADOS POR MÉTODOS ESTATÍSTICOS

Para análise da significância dos efeitos das variáveis independentes sobre comportamento mecânico das pastas, utilizou-se a Análise de Variância (ANOVA). Os pressupostos da ANOVA foram avaliados com apoio do teste de Shapiro e Wilk (1965) para exame da normalidade dos resíduos e o teste de Levene (1961) para exame da homogeneidade de variâncias.

Como o próprio nome diz, nesta análise estatística, a variação dos dados experimentais são decompostos em suas fontes. A seguir, apresenta-se o modelo estatístico da ANOVA para o experimento fatorial utilizado no estudo (Eq. (3.4)).

$$RC_{ijd} = \mu + Mis_i + Conc. Molar_j + Dias_d + (Mis: Conc. Molar)_{ij} + (Conc. Molar: Dias)_{jd} + (Mis: Conc. Molar: Dias)_{ijd} + \epsilon_{ijd} \quad (3.4)$$

Em que: RC_{ijd} é a resistência a compressão medida em MPa coletada em cada ensaio; Mis_i , $Conc. Molar_j$, $Dias_d$ são, respectivamente, os efeitos das variáveis Mistura, Concentração molar e número de dias; as combinações de variáveis entre parênteses representam as interações entre essas variáveis; $i = 80\%, 90\%$; $j = 8, 9, 10$ concentração molar; $d = 7, 28, 120$ dias de cura e ϵ_{ijd} é um componente aleatório ou resíduo o qual se supõe ser normalmente e independentemente distribuído, com média zero e variância constante.

As hipóteses testadas são descritas a seguir. No tocante às formulações (Misturas) testadas, a hipótese nula afirma ausência de efeito sobre a resistência mecânica, contra a hipótese alternativa de presença de efeito. $H_0: Mistura = 0$, $H_1: Mistura \neq 0$.

Quanto ao aumento da Concentração Molar, a hipótese nula afirma ausência de efeito sobre a resistência mecânica, contra a hipótese alternativa de presença de efeito. $H_0: Conc. Molar = 0$, $H_1: Conc. Molar \neq 0$.

Quanto ao aumento dos Dias, a hipótese nula afirma ausência de efeito sobre a resistência mecânica, contra a hipótese alternativa de presença de efeito. $H_0: Dias = 0$, $H_1: Dias \neq 0$.

Quanto à interação entre as variáveis Mistura e Concentração molar, a hipótese nula afirma ausência de efeito sobre a resistência mecânica, contra a hipótese alternativa de presença de efeito. $H_0: Mistura: Conc. Molar = 0$, $H_1: Mistura: Conc. Molar \neq 0$.

Quanto à interação entre as variáveis Mistura e Dias, a hipótese nula afirma ausência de efeito sobre a resistência mecânica, contra a hipótese alternativa de presença de efeito. $H_0: Mistura: Dias = 0$, $H_1: Mistura: Dias \neq 0$.

Quanto a interação entre as variáveis Conc.Molar e Dias, a hipótese nula afirma ausência de efeito sobre a resistência mecânica, contra a hipótese alternativa de presença de efeito. $H_0: Conc. Molar: Dias = 0$, $H_1: Conc. Molar: Dias \neq 0$.

Por fim, quanto à interação entre as variáveis Mistura e Conc.Molar e Dias, a hipótese nula afirma ausência de efeito sobre a resistência mecânica, contra a hipótese alternativa de presença de efeito. $H_0: Mistura: Conc. Molar: Dias = 0$, $H_1: Mistura: Conc. Molar: Dias \neq 0$.

O teste de TUKEY (1953) foi utilizado para comparações pareadas dos comportamentos mecânicos entre as combinações dos três fatores, tendo-se optado por um nível de significância de 5%. As análises estatísticas foram implementadas com o apoio do Programa R (R CORE TEAM, 2021) e do RStudio (R STUDIO TEAM, 2021). Os dados foram coletados por meio de um planejamento experimental completo

considerando 2 níveis de formulação, 3 níveis de concentração molar e três níveis de Dias, detalhado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Plano experimental.

Proporção	Concentração molar (M)	Tempo de cura (Dias)		
		7	28	120
80_RLBC/20_CFC	8	7	28	120
80_RLBC /20_CFC	9	7	28	120
80_RLBC /20_CFC	10	7	28	120
90_RLBC /10_CFC	8	7	28	120
90_RLBC /10_CFC	9	7	28	120
90_RLBC /10_CFC	10	7	28	120

3.6 - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO APÓS CURA

A resistência à compressão dos corpos de prova foi testada em máquina de ensaio universal EMIC com velocidade de carregamento de $(0,45 \pm 0,15)$ MPa/s para análise em triplicata de corpos de provas cilíndricos de 100 mm de altura. O ensaio foi realizado no Laboratório de Construção Civil do Instituto Federal do Pará - IFPA. Após 7, 28 e 120 dias de cura, as amostras foram moídas, lavadas com isopropanol, filtradas, secas a 50 °C por 20 min e armazenadas em recipiente lacrado até às caracterizações (SCRIVENER et al., 2016).

Na Figura 3.4 tem-se uma representação de como ficaram os cps até o momento do ensaio de resistência.

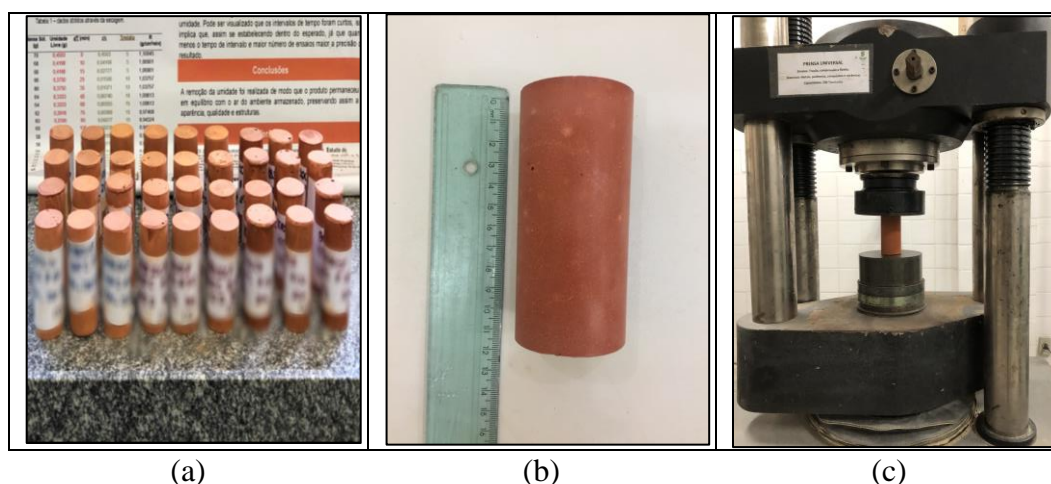


Figura 3.4 - (a) mostra exemplo de alguns CPs secos, (b) verificação das medidas e (c) ensaio de resistências dos corpos de provas.

3.7 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO PARA AS MATÉRIAS-PRIMAS E GEOPOLÍMEROS OBTIDOS

3.7.1 - Difração de Raios X (DRX)

As fases mineralógicas das amostras foram analisadas difratômetro EMPYREAN com radiação Co (1,78901 Å), com um tamanho de etapa de 0,02 e uma velocidade de varredura de 1,0/s para uma faixa 2θ de 3 e 94°, e difratômetro BRUKER com radiação Cu (1,54 Å). As análises foram realizadas no Laboratório de Mineralogia, Geoquímica e Aplicações do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará (UFPA).

3.7.2 - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Os principais elementos químicos da amostra RLB in natura foi determinado por espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) -700, Shimadzu, um ânodo de ródio (Rh) e de atmosfera He. Este procedimento foi realizado pelo Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis da Universidade Federal do Pará. A perda por ignição (LOI) do RB foi determinada através do método gravimétrico pela calcinação de amostras previamente secas a 1000 °C. E o caulim *flint* de acordo com (SILVA, 2019) já que se trata da mesma matéria-prima.

3.7.3 - Análise de Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP)

A amostra foi dispersa em água destilada em agitador de alta rotação e adicionado defloculante hexametáfosfato de sódio e deixado em repouso por 24h para a total defloculação do sistema. Após repouso, a amostra foi agitada novamente e submetida ao ensaio por via úmida em equipamento Cilas 1064, no laboratório de Tecnologia de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campo Grande.

3.7.4 - Análise Termogravimétrica (TG/DTA)

As análises de TG e DTA foram realizadas em um equipamento modelo PL Thermal Science com analisador térmico simultâneo, da Stanton Redcroft, com forno

cilíndrico vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, utilizando uma faixa de temperatura entre 30 e 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ em atmosfera estática do ar. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Mineral – LCM da Universidade Federal do Pará.

3.7.5 - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro com transformada de Fourier (FTIR) (*Shimadzu Corporation IR Prestige 21* Cat. Nº. 206-73600-36- Kyoto-Japan) utilizando a técnica de produção de pastilhas por disco prensado, relatando a média de 32 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹, na região espectral de 4500 a 400 cm⁻¹. Análise realizada no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento Farmacêutico e Cosmético da UFPA.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO RLB E DO CF

As composições químicas dos precursores são apresentadas na Tabela 4.1. A amostra de RLB consiste principalmente em SiO₂ (23,08%), Al₂O₃ (46,98%), e Fe₂O₃ (25,99%). A amostra CF exibe um teor de SiO₂ (43,79%) e Al₂O₃ (38,97%) com frações menores de Na₂O, CaO, Fe₂O₃ e TiO₂.

Tabela 4.1 - Composição química in natura (%).

Composição	Óxidos (%)	
	RLB	CF
SiO ₂	23,08	43,79
Al ₂ O ₃	46,98	38,97
Na ₂ O	-	0,13
CaO	0,36	0,01
Fe ₂ O ₃	25,99	1,48
TiO ₂	3,11	1,29
LOI	8,13	14,46

O teor de sílica (SiO₂) nas duas matérias-primas é maior em relação a quantidade de óxido de cálcio (CaO). Com base nessas informações, o material é classificado como sendo de baixo teor de cálcio ($\text{SiO}_2 + \text{CaO} \leq 70\%$), logo, existe a possibilidade de produzir materiais de estrutura geopolimérica (PACHECO-TORGAL et al., 2015).

De acordo com DAVIDOVITS e SAWYER (1985) e KHALE e CHAUDHARY (2007), a relação molar ideal para SiO₂/Al₂O₃ está entre 3,3 a 4,5. Porém, pesquisas recentes confirmam que a razão sílica/alumina acima de 1,6 já se torna apropriada para se obter materiais geopoliméricos (LONGHI, 2015).

4.2 - COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DO RLBC EM TRÊS TEMPERATURAS

Na Figura 4.1 é apresentado o resultado do RLBC nas temperaturas de 500 a 700 °C. Observando que a partir de 600 °C a fase caulinita desaparece, indicando assim a

transformação em um material amorfo ou parcialmente, e altamente reativo (OLIVEIRA et al., 2004), inicia-se a fase experimental.

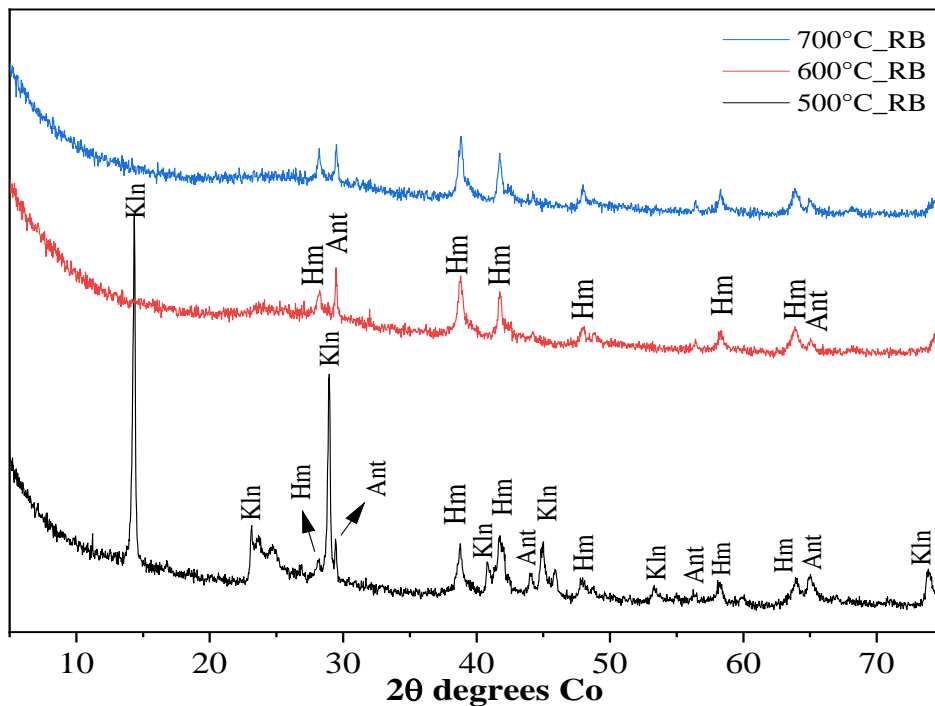


Figura 4.1 - DRX do RLBC em três temperaturas por 2 horas. Kln (Caulinita), Hm (Hematita), Ant (Anatásio).

Em três dias, observou-se que as amostras ainda se encontravam úmidas e sem condições para ensaios posteriores, o RLB foi submetido a mesma temperatura, porém com 3 h de calcinação. Apresentando endurecimento em menos de 24 horas, partiu-se então daí a escolha para produção do geopolímero à 600 °C para tempo de 3 horas.

Estudos comprovam que o CFC à 600 °C é eficiente para síntese de geopolímero (MELO, 2017; PREZA et al., 2020), por conta disso não houve a necessidade de fazer análises em outras temperaturas como foi realizado para o RLB.

4.3 - DRX DAS AMOSTRAS CALCINADAS (RLBC E CFC) NA TEMPERATURA DE 600°C

A Figura 4.2 mostrou que o RLB_in natura possui gibbsita e caulinita como os minerais principais, sendo que possui aproximadamente 53,9 % de gibbsita e 33,7 % de caulinita, outros minerais presentes como hematita, anatásio e goethita, além de possíveis fases não detectadas, que somam 12,4 %. Esses resultados estão bem próximos dos valores obtidos por Nascimento (2013).

Percebe-se que no RLB_600 °C em 3 horas, os padrões difratométricos de gibbsita e caulinita desapareceram, mas este último não por completo, apenas parcial, pois as transformações térmicas da caulinita têm sido muito investigadas, mostrando que os parâmetros de tratamento térmico como temperatura, por exemplo, influenciam significativamente no processo de desidroxilação (SHVARZAMAN et al., 2003), e conseqüentemente dificulta o processo de amorfização do material. Os minerais anatásio (TiO₂ - PDF 00-001-0562) e hematita (Fe₂O₃ - PDF 01-085-0599) ainda aparecem como fases inertes nesta temperatura.

O caulim *flint* quando submetido à temperatura de 600 °C, apresenta-se com regiões amorfas em torno de 20-30° (2 theta) e poucas fases cristalinas de anatásio. Esse resultado é esperado, pois vários outros trabalhos confirmam sua alta reatividade a partir dessa temperatura (ROCHA JUNIOR et al. 2013; SILVA, 2019).

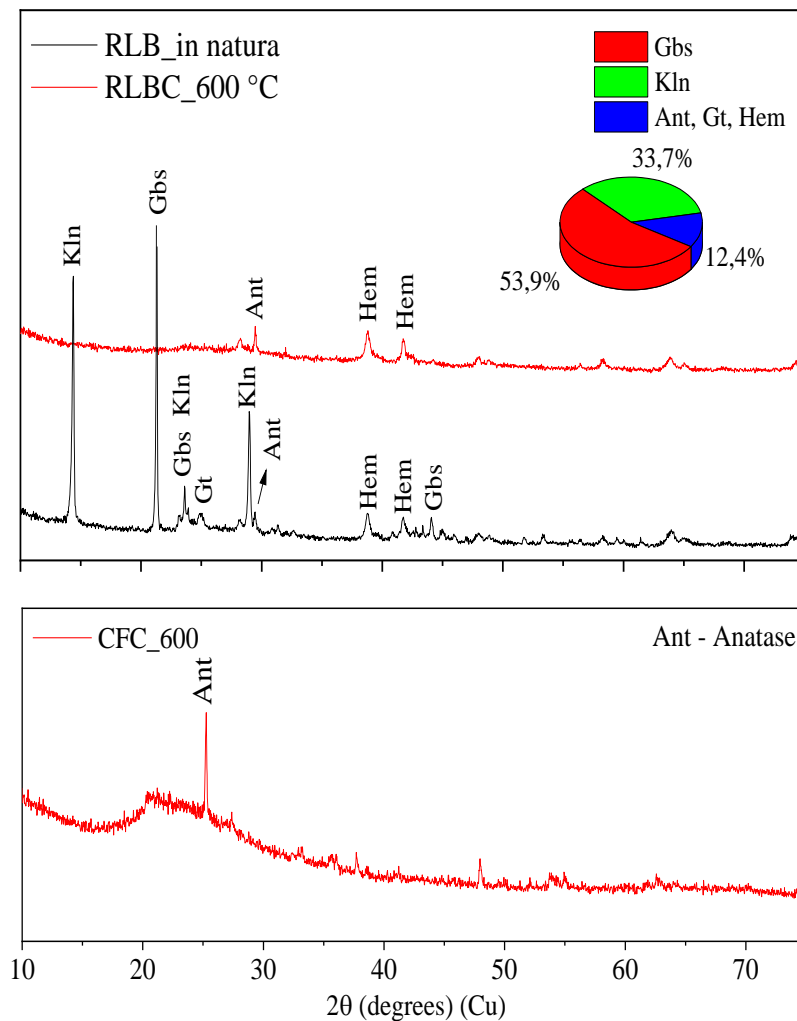


Figura 4.2 - DRX do RLB evidenciando o desaparecimento da Gibbsita e caulinita na temperatura escolhida. Caulim Flint calcinado à 600°C. As fases presentes: Caulinita (Kln), goethita (Gt), gibbsita (Gbs), Hematita (Hem) e Anatásio (Ant).

4.4 - COMPORTAMENTO TÉRMICO DO REJEITO DA LAVAGEM DE BAUXITA

A análise termogravimétrica possibilita o estudo do comportamento das matérias primas quando submetidas ao aquecimento, também, contribui de forma complementar com a caracterização mineralógica desses materiais realizados por DRX.

Na Figura 4.3 se tem os perfis de TG e DTA do RLB, e por meio disso pode-se notar três eventos endotérmicos que estão relacionados às reações de desidroxilação de gibbsita (250–300 °C), goethita (300–400 °C) e caulinita (450–600 °C) (CANAUD e VISCONTE, 2001; RIVAS et al., 2010). O balanço de massa "perda e residual" para o RB foram "7,06 e 92,94 %" (Tabela 4.2).

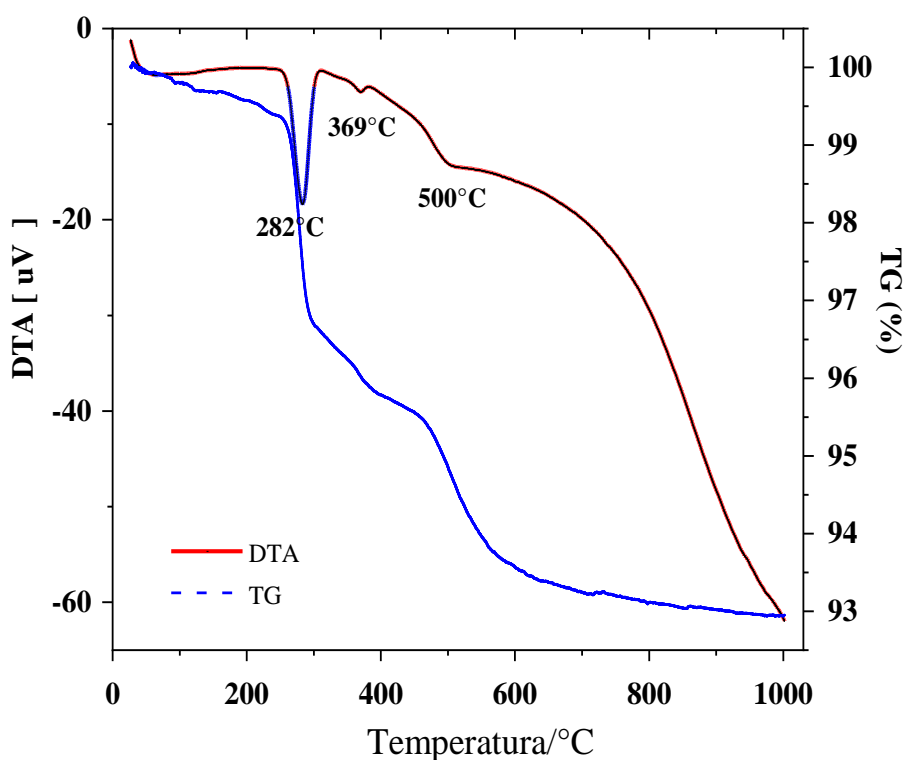


Figura 4.3 - Destaque para os picos de reação de degradação do RLB.

Tabela 4.2 - Dados de TG e DTA do RLB.

Amostra	Perda de massa (%)	Massa residual em 1000°C (%)	Temperatura de desidroxilação (°C)		
			T1	T2	T3
RLB	7,06	92,94	282	370	500

T1= temperatura de desidroxilação da gibbsita; T2= temperatura de desidroxilação da goethita; T3 = temperatura de desidroxilação da caulinita

Com base no comportamento térmico da amostra, é estabelecida uma temperatura de 600 °C para obtenção do geopolímero, considerando que a desidroxilação do mineral caulinita presente, inicia-se a partir de 450 °C (H. CHENG et al., 2010; 2011; 2016).

O CF analisado termicamente (TG e DTA) na literatura, mostra que existe um comportamento típico do mineral caulinita, com pico endotérmico a 545 °C, correspondente a desidroxilação (formação da metacaulinita (SANTOS, 1989)), e um pequeno pico endotérmico a 350 °C (decomposição da goethita (MACKENZIE, 1970)). Para a análise termogravimétrica, observa-se uma perda de massa em torno de 12,15%, aproximando-se ao valor teórico da caulinita (13,96%) (CARNEIRO et al., 2003). Portanto, têm-se duas matérias-primas com perfil para produção de geopolímero já a partir de 600 °C.

4.5 - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA PARA RLBC e CFC

A distribuição granulométrica mostra que o RLBC é composto principalmente de partículas finas, como pode ser visto na Figura 4.4. O valor do diâmetro médio (d_M) contribui para um melhoramento da matriz cimentícia (GRIGOLI e HELENE, 2001).

Na Figura 4.5, percebe-se que a distribuição possui 90% das partículas menores que 112,5 µm, ou seja, menor que 0,01 mm. Sabe-se que quanto mais fino, maior será a área de superfície e mais reativo o material, portanto, o esperado é que a maioria das partículas sejam menores que 65 µm (GRILLO et al., 2021).

Na Tabela 4.3 tem-se um resumo dos dados e percebe-se que a variação entre os tamanhos das partículas do RLBC e CFC é interessante para a composição geopolimérica, pois essa diferença influencia o volume de vazios da mistura, diminuindo assim a porosidade (GRILLO, 2021). E como pode ser visto, as duas matérias-primas calcinadas (RLBC e CFC) possuem uma distribuição granulométrica adequada e de acordo com a literatura.

Tabela 4.3 - Matérias-primas usadas na síntese.

Amostra	Diâmetro de referência (µm)			d _M
	d ₁₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	d ₉₀ (µm)	
RLBC	1,1	5,3	31,9	11,3
CFC	3,6	42,1	112,5	54,2

d₁₀ = 10% das partículas da amostra estão abaixo deste valor; d₅₀ = 50% das partículas da amostra estão abaixo desse valor e d₉₀ = 90% das partículas da amostra estão abaixo desse valor.

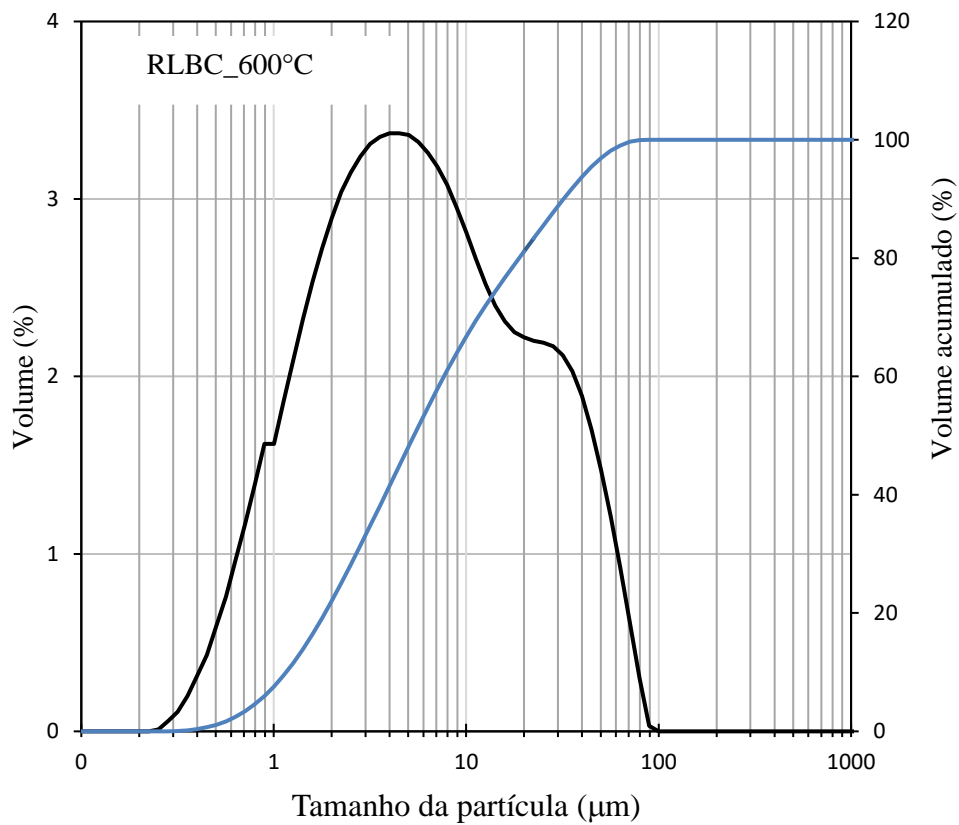


Figura 4.4 - Distribuição de tamanho de partícula do RLBC.

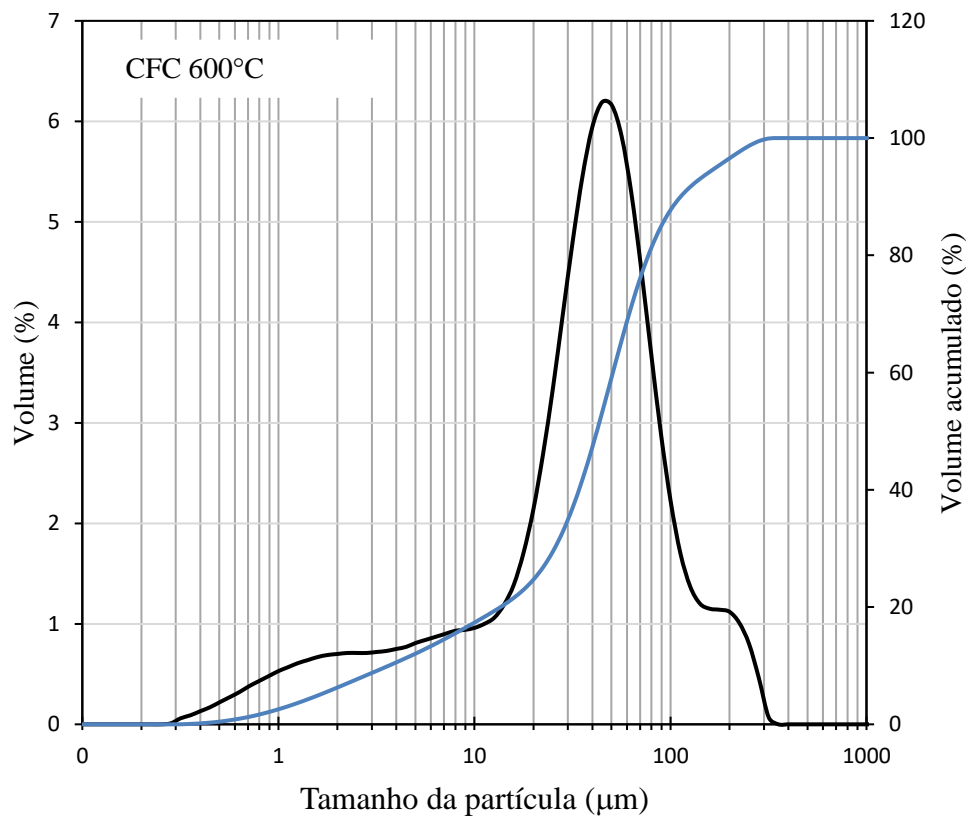


Figura 4.5 - Distribuição de tamanho de partícula do CFC.

4.6 – CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS GEOPOLÍMEROS OBTIDOS

4.6.1 - Difração de Raios X dos Geopolímeros

O geopolímero tem componentes cristalinos e não-cristalinos, e isso pode ser estudado através da difração de raios-X, onde as fases cristalinas são os picos observados, e as fases não-cristalinas resultam em um halo difuso (DAVIDOVITS, 2011).

Na Figura 4.6 obtém-se os resultados após a ativação alcalina da mistura 80_RLBC de 8 -10 M, obtidos após 7, 28 e 120 dias de cura, respectivamente.

Os difratogramas resultam em fases quase que semelhantes independentemente do tempo de cura. A maioria ativada em todas as concentrações originam-se das matérias-primas utilizadas, pois os picos cristalinos geralmente não sofrem alterações significativas (BOCA SANTA et al., 2018). Porém, quando ativadas com uma concentração maior, 10 M por exemplo, picos novos de baixa intensidade aparecem, possivelmente devido à alta concentração de ativador (BOCA SANTA et al., 2018)

Em todas as concentrações molares e dias de cura, nota-se uma protuberância amorfa entre 20° e 45° (2θ) relacionada provavelmente à formação de uma estrutura polimérica desordenada (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2005; GARCÍA-LODEIRO et al., 2007) com picos de caulinita (PDF# 01-080-0886) presente. A caulinita pode ser justificada pelo fato de que boa parte dessa fase cristalina não reagiu e permanece com sua forma estrutural original (LONGHI, 2015).

Picos de anatásio (TiO_2 - PDF# 98-010-6857), hematita (Fe_2O_3 - PDF# 98-010-8081) e quartzo (SiO_2 - PDF# 98-001-2524) também são observados, indicando que estas fases são inertes durante a ativação alcalina (BOWLES e SCHWERTMANN, 1997; HAJJAJI et al., 2013; KUSHWAH et al., 2021), entretanto, algumas podem diminuir a intensidade ou até mesmo sumir, como no caso do quartzo e anatásio. Isso pode ocorrer devido ao pequeno diâmetro e a alta superfície específica que aumenta a reatividade desses grãos e são consumidos pelos ativadores (BENEZET e BENHASSAINE, 1999).

Cristais de bicarbonato de sódio (Trona, $\text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; PDF# 98-0014309) aparecem a medida que se aumenta a concentração molar, neste caso, para 10 M. A formação dos carbonatos é resultado da reação química entre o excesso de álcalis (Na) e o dióxido de carbono na presença de água e também em condições de baixa umidade (PROVIS et al., 2009; CRIADO et al., 2010).

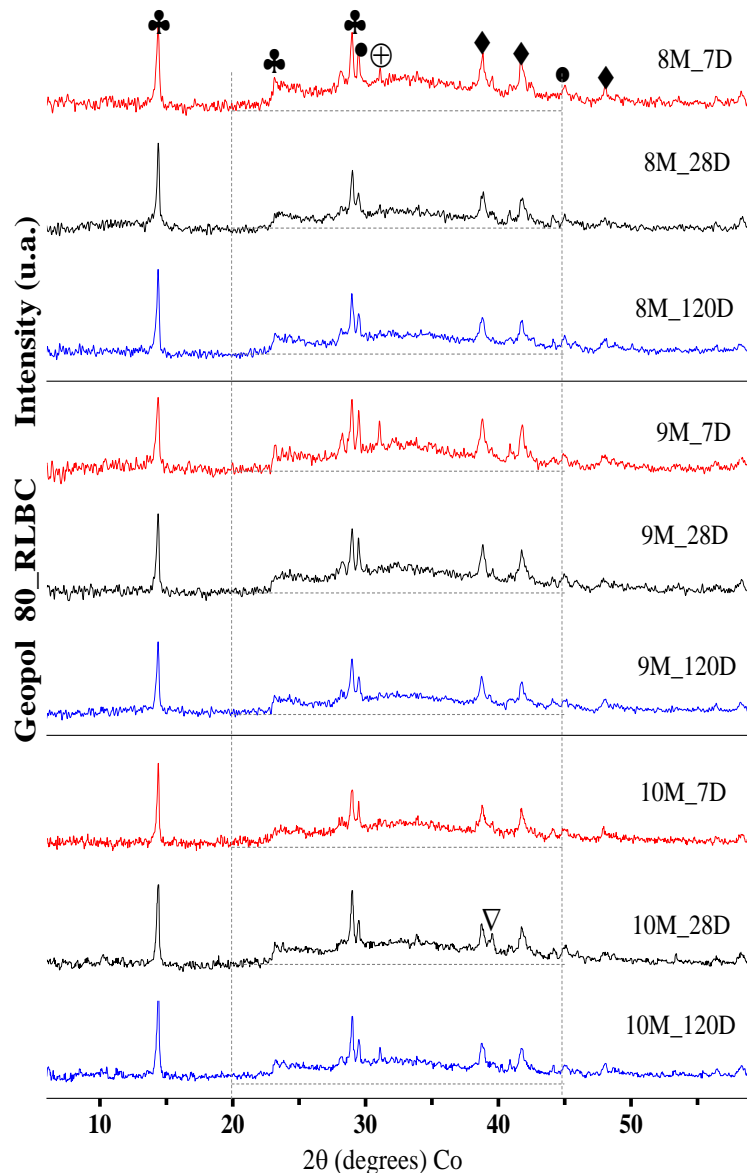


Figura 4.6 - DRX dos geopolímeros produzidos com 80_RLBC. Caulinita (♣), Hematita (◆), Anatásio (●), Quartzo (⊕), Trona (▽).

Após a ativação alcalina da formulação 90_RLBC (Figura 4.7) de 8 - 10 M, obtidos após 7, 28 e 120 dias de cura respectivamente, observou-se semelhanças com a formulação de 80_RLBC, ou seja, percebe-se picos provenientes das matérias-primas, surgimento de novos picos e uma leve protuberância amorfa entre 20° e 45° (2θ) relacionada provavelmente à formação de uma estrutura polimérica desordenada (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2005; GARCÍA-LODEIRO et al., 2007).

É possível perceber que fases de caulinita também estão presentes nos geopolímeros, assim como os cristais de bicarbonato de sódio (Trona - $\text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; PDF# 98-001-4309), que aparecem com mais frequência para

essa mistura. A caulinita aparece como resultado de uma desidroxilação incompleta e o bicarbonato de sódio, provavelmente, pelo excesso de álcalis na matriz geopolimérica (CRIADO et al., 2010).

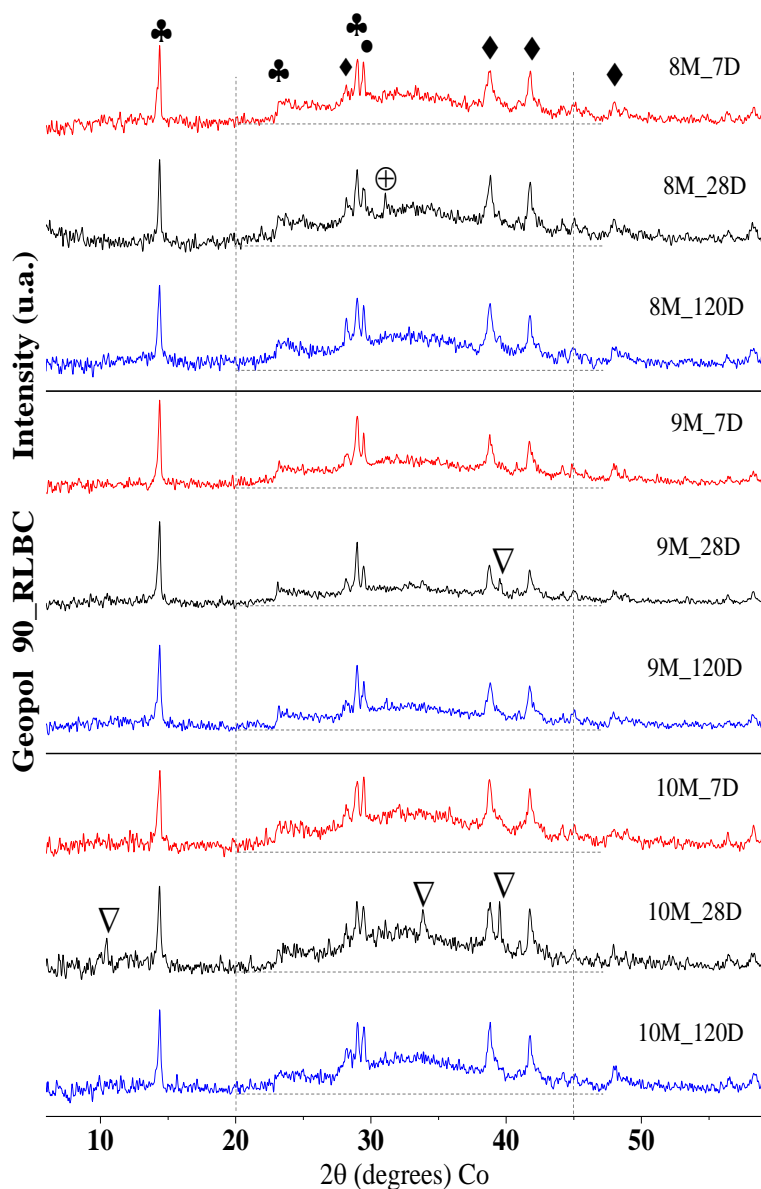


Figura 4.7 - DRX dos geopolímeros produzidos com 90_RLBC. Caulinita (♣), Hematita (◆), Anatásio (●), Quartzo (⊕), Trona (▽).

4.6.2 - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

No caso dos geopolímeros, busca-se as zonas de reação de Si-O e Al-O para identificar o grau de polimerização (RYU, 2013). Nesse sentido, foi possível identificar vibrações características de geopolímeros, a saber:

Na Figura 4.8 observa-se que em todas as concentrações molares e dias de cura, há modos vibracionais entre 3800 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} atribuídas às vibrações O-H. É

possível perceber que as aumentadas são devido a presença de água interagindo com grupos O-H do ativador. Portanto a presença da banda larga e intensa deve-se a presença de moléculas de água e grupos silanos (Si-OH) do material (KRÓL et al., 2017; SARKAR e DANA, 2021).

Bandas entre 1650 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} são atribuídas a estiramentos H-O-H. Estas bandas indicam a presença de interações fracas de moléculas de H_2O que são adsorvidas na superfície ou estão presas nas regiões interlamelares da estrutura geopolimérica (BELMOKHTAR et al., 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013).

Bandas em torno ~ 1560 e 1427 cm^{-1} são atribuídas ao fenômeno da eflorescência (formação de Na_2CO_3) obtida da reação entre o hidróxido de sódio (presente na solução ativadora) e o dióxido de carbono (presente no ar). O aparecimento dessas bandas indica excesso de álcalis dentro do sistema (AZEVEDO e STRECKER, 2017; BELMOKHTAR et al., 2017; GARCÍA, 2013).

Em ~ 1200 a 900 cm^{-1} são atribuídas às vibrações assimétricas da ligação T-O-Si (T= Si ou Al) que são resultados da reorganização da molécula de TO_4 durante a reação de geopolimerização (KAYA e SOYER-UZUN, 2016). Em meio a essa reação, pode-se perceber modos vibracionais próximos a 1020 cm^{-1} caracterizando a formação de gel geopolimérico (VASSALO, 2013).

Em $\sim 913\text{ cm}^{-1}$ observa-se bandas em relação a não dissolução das espécies Al-OH na região (KANI e MEHDIZADEH, 2017; KAMSEU et al., 2017). Uma pequena banda em $\sim 845\text{ cm}^{-1}$ é possível de ser observada para 9 e 10 M, aos 120 Dias de cura. Essa vibração está relacionada aos grupamentos Al-O. A banda de vibração entre 800 a 600 cm^{-1} indica a dissolução de espécies para a formação dos laços próprios da estrutura do geopolímero (LERMEN et al., 2021; CHEN et al., 2016; PEREIRA et al., 2020).

As ligações em torno de ~ 550 a 500 cm^{-1} correspondem as ligações de Si-O-Al (DAVIDOVITS, 2015), assim como em ~ 470 a 465 cm^{-1} correspondem as ligações Si-O-Si e O-Si-O e podem ser atribuídas a dissolução das espécies para a formação das ligações próprias da estrutura do geopolímero (NAZARI e SANJAYAN, 2017).

Na Figura 4.9, para melhor compreensão, estão destacadas as análises especificamente de 1200 a 400 cm^{-1} . Dessa forma é possível observar as bandas de vibrações presentes na reação de geopolimerização.

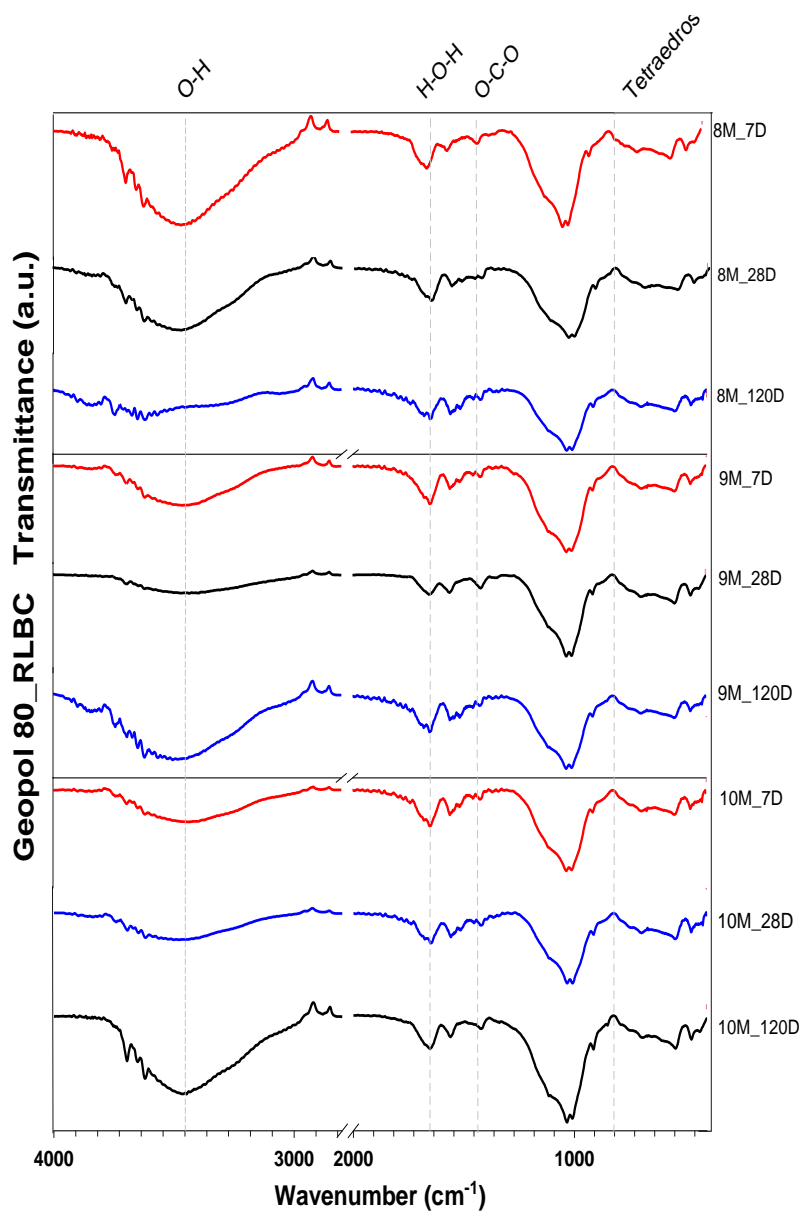


Figura 4.8 - FTIR dos geopolímeros produzidos com 80_RLBC.

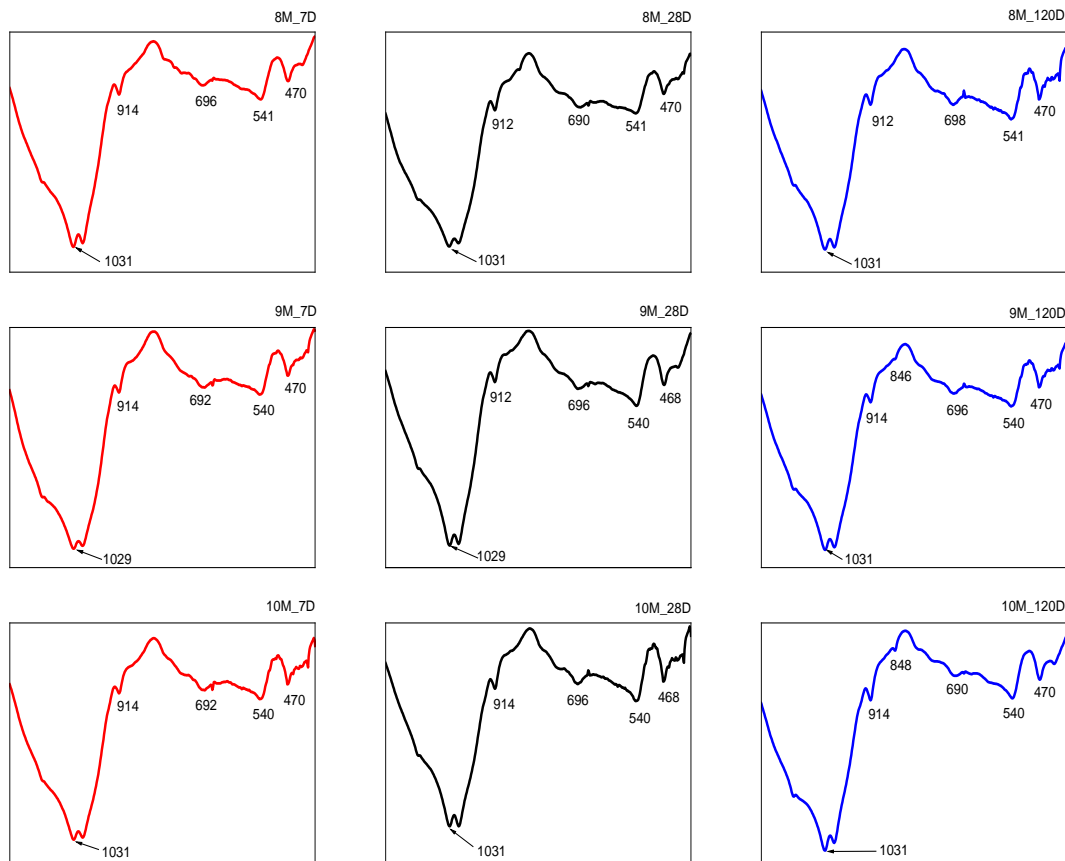


Figura 4.9 - FTIR, zoom de 1200 a 400 cm^{-1} da Figura 4.8.

Da Figura 4.10 pode-se concluir que em todas as concentrações molares e dias de cura obteve-se bandas entre 3800 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} atribuídas às vibrações O-H e bandas entre 1650 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} atribuídas às vibrações H-O-H. Estas bandas indicam a presença de ligações fracas de moléculas de H_2O que são absorvidas na superfície ou estão presas nas cavidades da estrutura geopolimérica (BELMOKHTAR et al., 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013). Em todas as concentrações molares e dias de cura obteve-se, também, bandas relacionadas ao carbonato de sódio (Na_2CO_3) próximas a ~ 1560 e ~ 1427 cm^{-1} (AZEVEDO e STRECKER, 2017; BELMOKHTAR et al., 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013). Obteve-se também em ~ 1200 a 900 cm^{-1} vibrações assimétricas da ligação T-O-Si (T: Si ou Al) atribuídos a reorganização da molécula de TO_4 durante a reação de geopolimerização (KAYA e SOYER-UZUN, 2016). Essas características de bandas largas, intensas e próximas de 1000 cm^{-1} , comprovam o efeito da geopolimerização. É nessa região que o SiO_4^{-4} é substituído por AlO_4^{-3} para formar a rede polimérica (VASSALO, 2013). Também é possível detectar bandas ~ 914 cm^{-1} que indicam a não dissolução das espécies Al-OH na região (KANI e MEHDIZADEH, 2017; KAMSEU et al., 2017). Uma pequena banda em ~ 845 cm^{-1} é possível de ser observada

em 9M_28D e 10 M_28D. Essa vibração está relacionada aos grupamentos Al-O (AZEVEDO et al., 2018). Vibrações próximas a 600 cm^{-1} são detectadas com o aumento da concentração molar e passar dos dias de cura, ou seja, é observado a formação de novas estruturas importantes para matriz cimentícia de geopolímeros (REES et al., 2004; CATAURO et al., 2015). As vibrações mais baixas entre ~ 541 a 538 cm^{-1} correspondem as ligações de Si-O-Al (DAVIDOVITS, 2015) e as encontradas entre ~ 470 a 468 cm^{-1} são atribuídas a deformação angular do Si-O-Si ou O-Si-O (GARCÍA, 2013). Na Figura 4.11, para melhor compressão, está destacado às análises especificamente de 1200 a 400 cm^{-1} . Dessa forma é possível observar as bandas de vibrações presentes na reação de geopolimerização.

De fato, os geopolímeros podem ser sintetizados com matéria-prima ainda que apresente caulinita em sua composição, porém, sabe-se que existência dela no material apresenta baixa reatividade (HEAH et al., 2013).

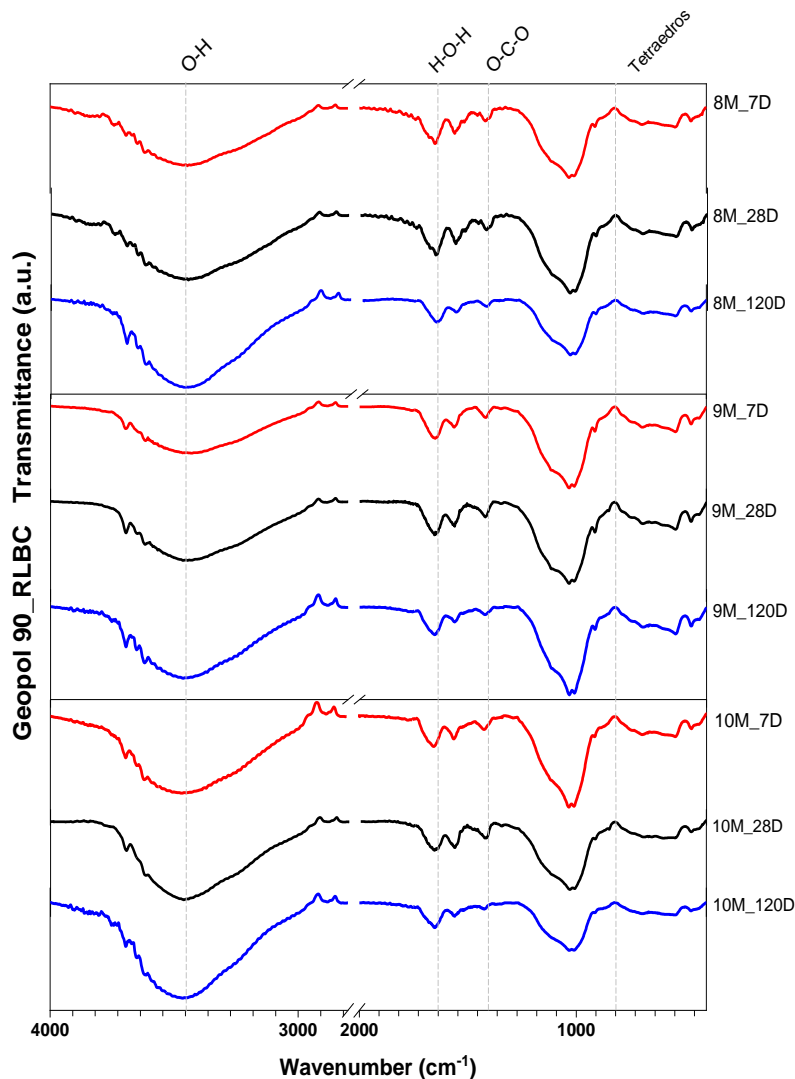


Figura 4.10 - FTIR dos geopolímeros produzidos com 90_RLBC.

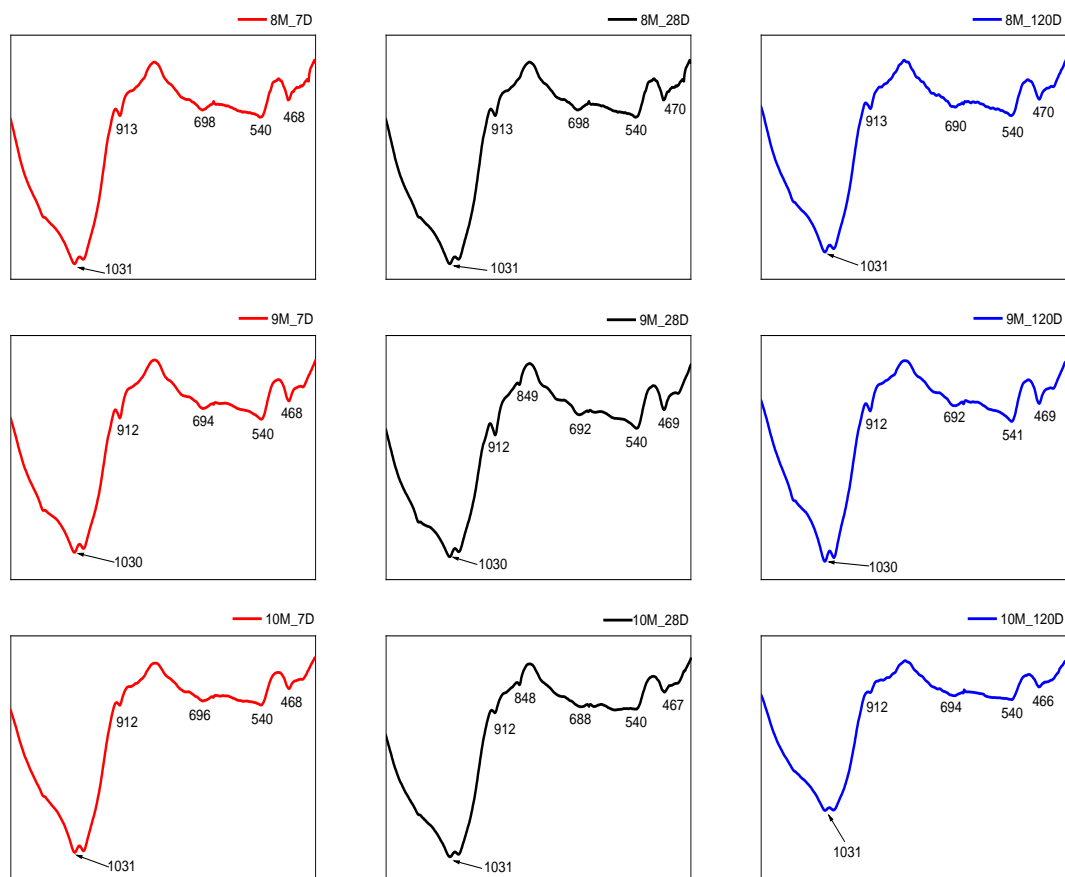


Figura 4.11 - FTIR, zoom de 1200 a 400 cm^{-1} da Figura 4.10.

4.6.3 - Resistência Mecânica à Compressão

A análise da resistência a compressão dos geopolímeros 80_RLBC e 90_RLBC estão apresentadas nas Figuras 4.12 e 4.13, respectivamente.

O geopolímero com 80_RLBC ativado a 8 M, apresentou aumento na resistência mecânica como passar dos dias. Esse aumento provavelmente pode ser justificado pelo grau de polimerização eficiente e fechamento dos poros ao longo do tempo, formando uma estrutura mais densa e resistente (CHANGE et al., 2015). Quando a mistura é ativada a 9 e 10 M, percebe-se um comportamento semelhante entre as duas, pois para as duas molaridades é notado um aumento até os primeiros 28 dias, depois, detecta-se uma baixa na resistência ao término de 120 dias. Possivelmente esse comportamento de aumento na resistência e posterior queda pode estar relacionado ao excesso de álcalis na amostra (BOCA SANTA et al., 2013; MACCARINI, 2015), uma vez que essa instabilidade se apresentou à medida que se aumentou a concentração molar.

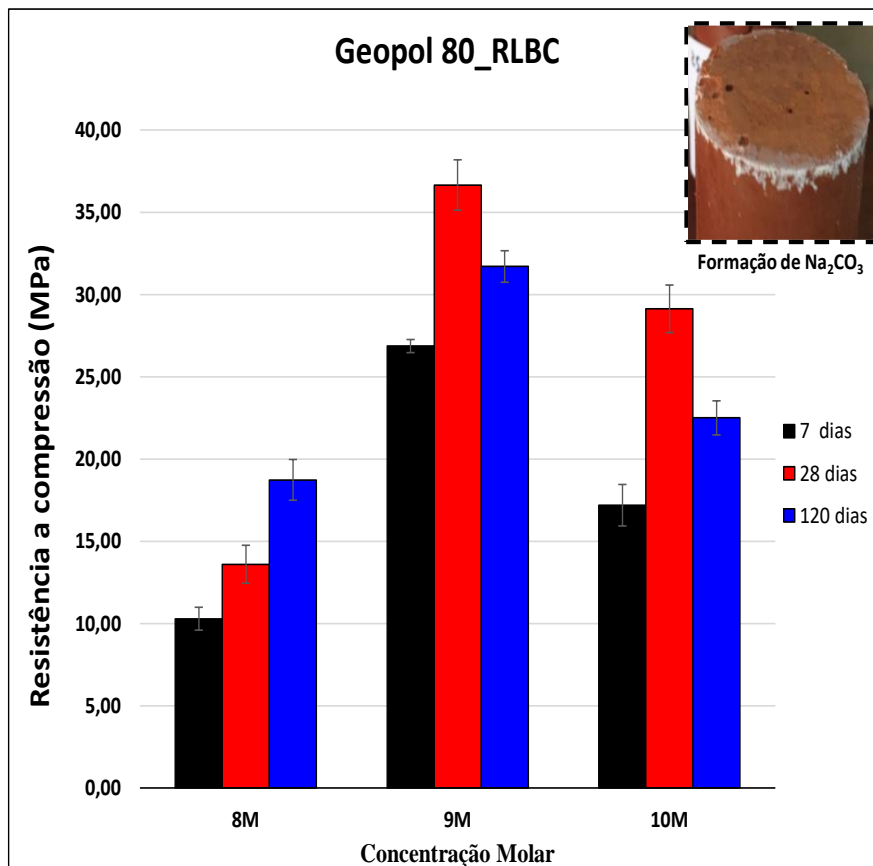


Figura 4.12 - Resistência a compressão *versus* concentração molar para geopolímero de 80_RLBC.

A mistura de 90_RLBC possui um alcance de resistência menor quando comparada com a primeira formulação (Figura 4.13). Essa diferença no alcance da resistência pode ser justificada pela razão Sílica/Alumina, que é neste caso é menor, logo, pode ser um dos fatores significativos que afetam o desenvolvimento de força da matriz geopolimérica (HANJITSUWAN, 2017).

Outra característica percebida é que nas três concentrações molares (8 - 10 M) e com o passar dos dias, observa-se uma tendência na redução da resistência mecânica ao término de 120 dias. Assim como a eflorescência no material pode ter influenciado na resistência mecânica (BOCA SANTA et al., 2013; MACCARINI, 2015), a quantidade de material não reativo presente para esta formulação, já que se trabalha com 90% de RLBC, provavelmente pode ter influenciado nesse de geopolimerização.

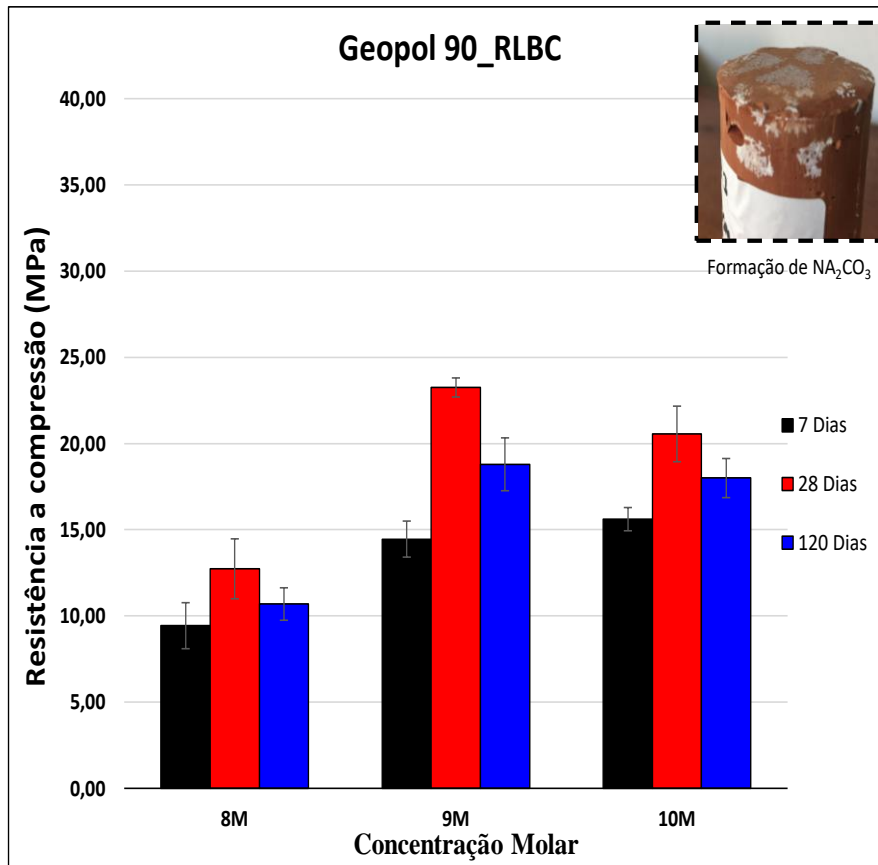


Figura 4.13 - Resistência a compressão *versus* concentração molar para geopolímero de 90_RLBC.

É importante ressaltar que o RLB é uma matéria-prima composta de aproximadamente 26% de óxido de Ferro (Fe_2O_3), diferente da maioria das pesquisas que preferencialmente não desenvolvem geopolímeros com altos teores desse elemento. Isso porque os cientistas acreditam em uma influência negativa do Ferro no processo de geopolimerização (DAVIDOVITS e DAVIDOVITS, 2020).

Em todo caso, pela alta quantidade de óxido de ferro existente na amostra estudada, pode ser que tenha havido alguma influência no processo de geopolimerização, porém, para que essa afirmação seja de fato confirmada, seria necessário análise como a espectroscopia de *Mössbauer*, que revelaria se o Fe está incluído na estrutura do geopolímero ou não.

4.7 – PARÂMETROS ESTATÍSTICOS

Os resultados das análises estatísticas das resistências coletadas através do ensaio de compressão axial para cada formulação são representados pela Análise de Variância (ANOVA) na Tabela 4.4. A ANOVA avalia os efeitos das variáveis independentes e de

suas interações sobre as resistências. O teste de Shapiro confirma que a distribuição dos resíduos é normal (p-value = 0,1505) e o teste de Levene confirma que a variâncias são homogêneas (p-value = 0,2463), satisfazendo aos pressupostos da ANOVA.

O modelo estatístico estimado explica 98,4% (R^2) da variância das observações. Percebe-se que todos os efeitos principais testados são significativos, da mesma forma as interações entre elas, com destaque para a Concentração Molar que explica 48,3% da variância total, constituindo um dos fatores mais importantes no modelo. Então, é possível confirmar que existe variação da resistência a compressão perante a formulação escolhida para este estudo, da mesma forma a variação da concentração molar e para os diferentes tempos de cura.

Tabela 4.4 - Dados gerados pela ANOVA.

Fontes	gl	SQ	QM	F	P(>F)
Mistura	1	664,4	664,4	472,56	p < 0,01
Concentração molar	2	1482,6	741,3	527,21	p < 0,01
Dias (tempo de cura)	2	452,8	226,4	161,02	p < 0,01
Mistura: concentração molar	2	240,3	120,1	85,45	p < 0,01
Mistura: dias	2	30,6	15,3	10,87	p < 0,01
Concentração molar: dias	4	94,3	23,6	16,77	p < 0,01
Mistura: concentração molar: dias	4	58,8	14,7	10,45	p < 0,01
Resíduo	36	50,6	1,4		

gl: número de grau de liberdade; SQ: Soma quadrática; QM: Média Quadrática

A Figura 4.14 resume graficamente o teste de comparações múltiplas de Tukey, onde letras iguais acima de duas ou mais barras são indicativos que não foram observadas diferenças significativas entre as respectivas médias.

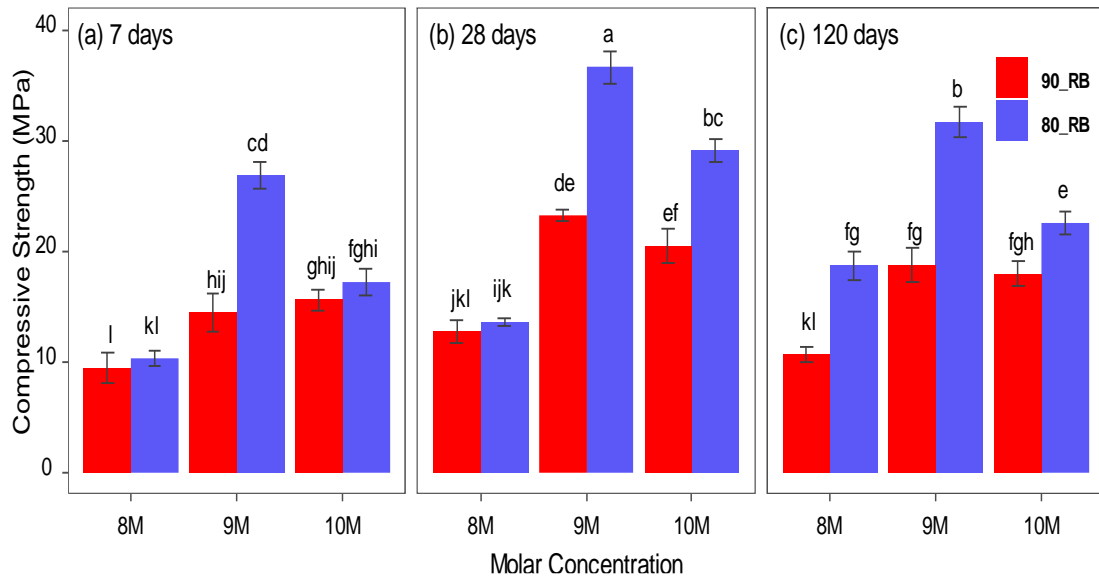


Figura 4.14 - Comparações emparelhadas de Tukey.

Com base nesses resultados, pode-se concluir que as médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si a 5 % de probabilidade pelo teste de Tukey, ou seja, a melhor resistência a compressão alcançada é representada pela letra (a), que significa dizer que o melhor geopolímero é o da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ maior (80_RLBC) à uma concentração de 9 M em 28 dias de cura. Segundo ZHANG et al. (2012) esse mesmo fenômeno pode ser atribuído ao fato de que as reações de polimerização entre as espécies de Al e Si ocorrem melhor nos sistemas com concentrações levemente alcalinas.

Por fim, é importante lembrar que os resultados adquiridos nos testes de resistência desta pesquisa, podem ser considerados satisfatórios por se tratar apenas da pasta geopolimérica, o que torna o material fraco quando comparado com argamassas e concretos. É importante salientar que a resistência à compressão de pastas geopoliméricas é significativamente menor do que a resistência à compressão de argamassas geopoliméricas (TORGAL e JALALI, 2008).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 – CONCLUSÕES

Através da pesquisa desenvolvida, pode-se concluir que:

- a) Para a utilização do 80_RLBC, misturou-se 20% do resíduo de caulim *flint* (calcinado) para que dessa forma tivéssemos a contribuição de um material comumente já conhecido nos estudos de geopolímero, que é neste caso, o metacaulim. As duas matérias-primas passaram pelo processo de beneficiamento simples em escala laboratorial. A ativação alcalina se deu por diferentes teores de NaOH e dosagem constante de silicato de sódio comercial. Dentre as ativações com 8 M, 9 M e 10 M, o melhor valor obtido de resistência à compressão foi de 36,66 MPa para a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,79$ aos 28 dias de cura;
- b) Para a utilização do 90_RLBC, misturou-se 10% do resíduo de caulim *flint* (calcinado) com o mesmo objetivo explicado acima. A ativação alcalina também se deu por diferentes teores de NaOH e dosagem constante de silicato de sódio comercial. Dentre as ativações com 8 M, 9 M e 10 M, o melhor valor obtido de resistência à compressão foi de 23,25 MPa para a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,64$ aos 28 dias de cura;
- c) Às misturas entre as matérias-primas possibilitaram um produto com características adequadas para serem avaliadas;
- d) Com as análises combinadas de DRX e FTIR observou-se formação de produtos de reação característico de geopolímero formado;
- e) Devido a desidroxilação incompleta da caulinita no RLBC, ou seja, material parcialmente reativo, é possível afirmar que tenha interferido na reação de geopolimerização do material, não evidenciando assim o potencial de reação desse material quando em completo estado reativo;
- f) Quimicamente as variáveis não demonstraram mudanças significativas em sua estrutura molecular, haja vista a concentração de NaOH foi trabalhada com valores próximos, ou seja, 8 a 10 M;

- g) Nos ensaios de resistência à compressão da pasta geopolimérica, foi observado que, quanto maior o tempo de cura, menor a resistência dos materiais, atingindo em torno de 36 Mpa.
- h) As combinações binárias em diferentes molaridades da base alcalina contribuem para a polimerização dos géis, formando assim polímeros inorgânicos com melhor desempenho para a formulação 80_RLBC à 9M_28 Dias.
- i) Através das amostras processadas e analisadas, pode-se concluir que há possibilidade de se obter um material geopolimérico com resistência mecânica à compressão interessante do ponto de vista da indústria da construção civil.

5.2 - SUGESTÕES

Algumas sugestões para a continuação da pesquisa:

- a) Estudar especificamente a influência do elemento Fe nas propriedades químicas e físicas do geopolímero obtido com RLBC;
- b) Realizar análises microestruturais dos geopolímeros usando MEV e EDS para mapear a distribuição do ferro e do sódio presente;
- c) Realizar testes complementares para pasta cimentícia de acordo com a NBR para cimento Portland;
- d) Realizar testes com agregados para futura utilização do material na produção de argamassas e concretos;
- e) Propor otimização as características de interesse (resistência mecânica) pelo Método de Superfície de Resposta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCORSI, C. L. Comparativo do desempenho de revestimento argamassado e revestimento com pasta de gesso. Revista Online Ipog Especialize., 17 p, 2015.

ALCOA INC. Mina de Juruti. Disponível em: https://www.alcoa.com/brasil/pt/info_page/Juruti.asp. 05 jan., 2022.

ANDREWS, W. H. Uses and Specifications of Bauxite. In: JACOB Jr., L. Bauxite. Proceedings of the 1984 Bauxite Symposium, Los Angeles, California. New York: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, cap. 3, p. 49-66, 1984,

ANJOS, F. V. e SILVA, J. B., As usinas de produção de alumínio da ALCAN no Brasil – processo Bayer para produção de alumina e os processos eletrolíticos para a produção de alumínio. In: As usinas brasileiras de metalurgia extrativa dos metais não-ferrosos, ABM, São Paulo, 1983.

ARIZZI, A., CULTRONE, G. —The difference in behaviour between calcitic and dolomitic lime mortars set under dry conditions: The relationship between textural and physical–mechanical properties. Cement and Concrete Research. v. 42, n. 6, pp. 818-826, 2012.

ARIZZI, A., CULTRONE, G. —The influence of aggregate texture, morphology and grading on the carbonation of non-hydraulic (aerial) lime-based mortars. Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology. v. 46, n. 4, pp. 507-520, 2013.

ARRUDA, E.S.; BARATA, M.S., Cimento de baixo impacto ambiental a partir dos resíduos caulínícos da Amazônia. Revista Matéria, v.27, n.1, 2022, DOI: <https://doi.org/10.1590/1517-7076-RMAT-2021-46434>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (ABAL), Bauxita no Brasil- Mineração Responsável e Competitividade. São Paulo, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP), São Paulo: 2019.

ASSUNÇÃO, E. R. DE, ALMEIDA, G. M. DE, GOMES, L. G., Análise estatística da influência do tipo de cura na resistência mecânica do concreto de cimento Portland. Revista de Ciencia e Tecnologia. V7, ISSN 2447-7028, 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO (ABRAMAT). Disponível em: <https://www.abramat.org.br>, 05 agosto, 2022.

AVENIER, C.; ROSIER, B.; SOMMAIN, D. Ciment Naturel. Glénat, Grenoble, França, 2007.

AZEVEDO, A. G. S.; STRECKER, K. Brazilian fly ash based inorganic polymers production using different alkali activator solutions. *Ceramics International*, v. 43, n. 12, p. 9012-9018, 2017.

AZEVEDO, A. G. S.; STRECKER, K.; LOMBARDI, C. T. Produção de geopolímeros à base de metacaulim e cerâmica vermelha. *Cerâmica* 64, 388-396, 2018 <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132018643712420>

BAKHAREV, T., Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing," *Cement Concr. Res.*, vol. 35, no. 6, pp. 1224–1232, 2005, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.031>

BALTAR; CARLOS ADOLPHO MAGALHÃES; BASTOS, FLAVIA DE FREITAS; LUZ, ADÃO BENVINDO DA. Gipsita. Rochas e Minerais Industriais – CETEM/2005

BARATA, M.S.; ANGÉLICA, R.S.; Atividade pozolânica dos resíduos caulínícos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia. *Revista Matéria*, v. 16, n. 3, pp. 795 – 810, 2011.

BARBOSA, V. F. F., MACKENZIE, K. J. D. and THAUMATURGO, C., Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials*, 2, 309–317, 2000, doi:10.1016/S1466-6049(00)00041–6

BARBOSA, V. F. F. and MACKENZIE, K. J. D., Synthesis and thermal behaviour of potassium silicate geopolymers. *Materials Letters*, 57, 1477–1482, 2003, doi:10.1016/S0167-577X(02)01009-1

BATTAGIN, ARNALDO. Uma breve história do cimento Portland. Disponível em: <http://www.acbp.org.br/cms/basico-sobre-cimento/historia/uma-brevehistoria-do-cimmento-portland>, 2016. Acesso em: 12 Jan. 2022.

BEATRIX M. H., SILVANA B. R., THIERRY A., GUILLAUME M., JEAN-YVES R., RENAUD C., GEOFFREY A., ALEXIS D., CLAIRE A., ROSELLA P.J., CÉCILE G., Reading the climate signals hidden in bauxite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 323, Pages 40-73, ISSN 0016-7037, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.02.017>

BELMOKHTAR, N.; AMMARI, M.; BRIGUI, J.; ALLAL, L. B. Comparison of the microstructure and the compressive strength of two geopolymers derived from Metakaolin and an industrial sludge. *Construction and Building Materials*, v. 146, p. 621-629, 2017.

BENEZET, J.C., BENHASSAINE, E. A., The influence of particle size on the pozzolanic reactivity of quartz powder, *Powder Technology*, vol. 103, No. 1, pp. 26-29, 1999, doi: 10.1016/S0032-5910(99)00010-8

BENTUR, A. Cementitious materials – nine millennia and a new century: past, present and future. *Journal of Materials in Civil Engineering*, volume 14, págs. 2-22, 2002.

BOCA SANTA, R. A. A., BERNARDIN, A. M., RIELLA, H. G., KUHNEN, N. C., Geopolymer synthesized from bottom coal ash and calcined paper sludge. *Journal of Cleaner Production*, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.05.017>.

BOCA SANTA, R. A. A., *et al.* Microstructural evaluation of initial dissolution of aluminosilicate particles and formation of geopolymer material. *Particuology*, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.partic.2017.12.007>

BORGES, P. H. R., LOURENÇO, T. M. D. F., FOUREAUX, A. F. S., PACHECO, L. S. Estudo comparativo da análise de ciclo de vida de concretos geopoliméricos e de concretos à base de cimento Portland composto (CP II). *Ambiente Construído*, v. 14, n. 2, p. 153-168, 2014, <https://doi.org/10.1590/S1678-86212014000200011>.

BOWLES, J. RM CORNELL E U. SCHWERTMANN. *Os Óxidos de Ferro: Estrutura, Propriedades Reações Ocorrência e Usos*. Weinheim e Nova York (VCH Verlagsgesellschaft mbH), 1997, doi:10.1180/minmag.1997.061.408.20.

BRAY, E.L., Bauxite and Alumina. In: *Mineral Commodity Summaries*, USGS pp.32–33, 2017.

BRAY, E.L., Bauxite and alumina. *U.S. Geol. Surv. Miner. Yearb. BRASIL-JURUTI-FACT-SHEET*, 2020, Disponível em: <<https://www.alcoa.com/brasil/pt/pdf/brasil-juruti-fact-sheet.pdf>>. Acesso em: 04/01/2022.

BUCHWALD, A., What are geopolymers? Current state of research and technology, the opportunities they offer, and their significance for the precast industry. *Betonwerk + Fertigteil-Technik*, 72, 42–49, 2006.

BURCIAGA-DÍAZ, O.; ESCALANTE-GARCIA, J. I.; MAGALLANES-RIVERA, R. X. Resistência a la compresión y evolución microestructural de geopolímeros base metacaolín expuestos a alta temperatura. *Alconpat, México*, v. 5, n. 1, p. 58-73, apr. 2015.

CABRERA-MADRID, J. A.; ESCALANTE-GARCÍA, J. I.; CASTRO-BORGES, P. Resistência à compressão de concreto com escória de alto forno. Revisão do estado da arte. *Revista ALCONPAT*, Volumen 6, Número 1, Enero - Abril, Páginas 64 – 83, 2016.

CAMACHO, ALINI LUÍSA DIEHL; CAMACHO, DAVID LAMBERTO DIEHL; MANCIO, MAURÍCIO. Avaliação do aumento da reatividade da cinza volante através do método sonoquímico. *revista Matéria*, v.23, n.3, 2018.

CÂMARA BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO (CBIC). A importância da construção civil para a economia nacional. Disponível em: <https://cbic.org.br/a-importancia-da-construcao-civil-para-a-economia-nacional/>. Acesso em: 10 de outubro de 2022.

CAMPOS, A. P.; MONTEIRO, C. C.; DA SILVA, J. P. A.; SILVA, R. D. Caulim. Sumário Brasileiro Mineral – Caulim, 2018.

CAMIOTO, F. C., and AN REBELATTO., Avaliação de estratégias para reduzir a emissão de CO₂ por meio da alteração da matriz energética do setor de cimento. Revista Brasileira de Energia. Vol. 21, Nº 1, 2015.

CANAUD C, VISCONTE L, Nunes R. Propriedades mecânicas e de inflamabilidade de composições de borracha EPDM carregadas com Negro de Fumo e Hidróxido De Alumínio. Polímeros Ciência E Tecnol, 11:35–40, 2001.

CAPRONI, A. L. et al. Ocorrência de Fungos Micorrízicos Arbusculares em resíduo da mineração de bauxita revegetado com espécies arbóreas. Acta Botanica Brasilica, v. 21, n. 1, p. 99-106, 2007.

CARNEIRO, B. S., ANGÉLICA, R. S., SCHELLER, T., E. DE CASTRO, A. S., NEVES, R. F., Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará, Cerâmica 49, 237-244, 2003.

CATAURO, M.; PAPARE, F.; LAMANNA, G.; BOLLINA, F. Mat. Res. 18(4) (2015) 698.

CHANGE, H.; LIN. K.L.; CUI. R.; HWANG. C.L.; CHENG. T.W.; CHANG. Y.M. Effect of solid - to - liquid ratios on the properties of waste catalyst – metakaolin based geopolymers. Construction and Building Materials, 88: 74-83, 2015.

CHAVES, A. P., Teoria e prática do tratamento de minérios. 2ª ed. São Paulo: Signus Editora, v. 1, p. 267, 2007.

CHEN, L., WANG, Z., WANG, Y., et al., “Preparation and properties of alkali activated metakaolin-based geopolymer”, *Materials*, v. 9, n. 9, pp. 767, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/ma9090767>. PMID:28773888.

COSTA, J. H. B., Modelagem matemática da operação de escrubagem da bauxita de Paragominas-PA. 2010. 135p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

COSTA, D. L. et al. Estudo da adição de alumina em corpos geopoliméricos a base de metacaulim. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos-REMAP*, Campina Grande, Brasil, v. 8.2, p. 96 –100, Julho, 2013.

COSTA, M.L. DA., CRUZ, G. DA S., ALMEIDA, H.D.F. DE., POELLMANN, H., On the geology, mineralogy and geochemistry of the bauxite-bearing regolith in the lower Amazon basin: evidence of genetic relationships. *J. Geochem. Explor.* 146, 58–74. 2014, <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.07.021>.

C. REES, G.C. LUKEY, J.S.J. VAN DEVENTER, *Int. Symp. Res. Stud. Mat. Sci. Eng.* 20, 2004.

CRIADO, M.; PALOMO, A.; FORSGREN, A. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Fuel*, v. 84, p. 2048–2054, 2005.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Effect of Sodium Sulfate on the Alkali Activation of Fly Ash. *Cement and Concrete Composites*, v. 32, n. 8, p. 589-594, 2010.

CZIGLER, T. et al. Laying the foundation for zero-carbon cement: The cement industry is a top source of CO2 emissions, but abatement pressures could prompt efforts to reimagine the business. *Mckinsey e Company*, v. 40, n. 2, p. 9, 2020.

DAVIDOVITS J., J.L. SAWYER, Early high-strength mineral polymer, Titular, Pyrament Inc., Houston, Tex. EUA n.4,509,985. Deposito: 22 fev. 1984. Concessao: 09 abr. 1985, 1985.

DAVIDOVITS J., Geopolymers inorganic polymeric new materials, *J. Therm. Anal.* 37 (8), 1633–1656, 1991, <https://doi.org/10.1007/BF01912193>

DAVIDOVITS J., Properties of Geopolymeric Cements, in: *Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, 131–149, 1994.

DAVIDOVITS, J., Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology, *Proceedings of 99 International Conference*. eds. Joseph Davidovits, R. Davidovits & C. James, France, 1999.

DAVIDOVITS J., 30 years of successes and failures in geopolymer applications, in: *Proceedings of the Market Trends and Potential Breakthroughs, Geopolymer Conference*, Melbourne, Australia, 16. 2002.

DAVIDOVITS, J., *Geopolymer Chemistry and Applications*, Saint-Quentin, France, Institut Géopolymère, 2008.

DAVIDOVITS, J., *Geopolymer chemistry and applications*, 3. ed. In: *Institute Géopolymère*, Saint-Quentin, France, 2011.

DAVIDOVITS, J. Geopolymer cement. A review. *Geopolymer Institute, Technical papers*, v. 21, p. 1-11, 2013.

DAVIDOVITS J., *Geopolymer Chemistry and Applications*, fourth ed, 2015.

DAVIDOVITS J., HUAMAN L., DAVIDOVITS R., Ancient geopolymer in South American monument. SEM and petrographic evidence, *Material Letters* 235, 120-124, 2019, DOI: doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.033

DAVIDOVITS, J. AND R. DAVIDOVITS, Ferro-sialate geopolymers, Technical. Geopolymer Institute Library, papers 27, 2020, DOI:10.13140/RG.2.2.25792.89608/2

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM), Relatório Anual de Lavra 2015, ano base 2014. Software de acesso interno. Inédito, 2015.

DEURSEN, C. V., Beneficiamento de Bauxita Rejeitar Desidratação e Descarte. Livro: Metais Leves, 2015, DOI: 10.1007/978-3-319-48248-4_19

DOYLE, A. M. et al. Biodiesel production by esterification of oleic acid over zeolite Y prepared from kaolin. *Renewable Energy*, v. 97, p. 19–23, 2016.

DUXSON, P. et al. Geopolymer Technology: the Current State of the Art. *ADVANCES IN GEOPOLYMER SCIENCE & TECHNOLOGY*, Springer Science+Business, 2006.

DUXSON, P., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PROVIS, J. L., LUKEY, G. C., PALOMO, A., and VAN DEVENTER, J. S. J., Geopolymer technology: the current state of the art, *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, 2007 <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>.

DUXSON, P., MALLICOAT, S. W., LUKEY, G. C., KRIVEN, W. M., and VAN DEVENTER, J. S. J., The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 292, no. 1, pp. 8–20, 2007, <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.05.044>.

FARIA, R. A. Beneficiamento e caracterização do caulim da região de Prado (BA). Trabalho Final de Curso apresentado ao Programa de Graduação em Geologia, da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2019.

FENG, D., PROVIS, J.L., VAN DEVENTER, J.S.J., Thermal activation of albite for the synthesis of one-part mix geopolymers. *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2), 565 e 572, 2012, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04925.x>.

FERNANDES, CIRO HENRIQUE DE ARAÚJO; SILVA, ANA CRISTINA GONÇALVES CASTRO; FERRAZ, ANDRÉA DE VASCONCELOS; SANTOS, PEDRO VIEIRA SOUZA. Aplicação da metodologia DMAIC para redução dos desperdícios em uma indústria de gesso do interior de Pernambuco, Brasil. Navus: Revista de Gestão e Tecnologia, 19 págs, 2021.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Characterisation of fly ashes. Potencial reactivity as alkaline cements. Fuel, v. 82, p. 2259-2265, 2003.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A., Alkali activated fly ashes. Structural studie through mid-infrared spectroscopy, Micropor. Mesopor. Mater. Pp. 207–214, 2005.

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

FORSGREN, J.; PEDERSEN, C.; STROMME, M.; ENGQVIST, H. Synthetic Geopolymers for Controlled Delivery of Oxycodone: Adjustable and Nanostructured Porosity Enables Tunable and Sustained Drug Release. PLoS ONE 6(3): e17759. doi:10.1371/journal.pone.0017759, 2011.

FREYSSINET, PH., BUTT, C. R. M., MORRIS, R. C., PIANTONE, P. Ore-forming process related to lateritic weathering. Economic Geology. 100, pp.681-722, 2005.

FROENER, M. S. Dissertação: Valorização de Cinza de Fundo por meio da Síntese de Ligantes Geopoliméricos: Otimização de Traços em Pasta e Avaliação dos Sistemas em Argamassas. Porto Alegre, Brasil: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

GARCÍA-LODEIRO, I., PALOMO, A. Y FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., Alkali–aggregate reaction in activated fly ash systems. Cement and Concrete Research, 37(2), pp.175–183, 2007.

GARCÍA, C. I. V. Síntesis de Geopolímeros Empleando Activación Alcalina de Aluminosilicatos Minerales. Chihuahua: Tese - Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Posgrado. 120 p, 2013.

GARTNER, E., SUI, T., Alternative cement clinkers. Cement and Concrete Research, v. 114, p. 27-39, 2018.

GLASBY, T. et al. EFC Geopolymer Concrete Aircraft Pavements at Brisbane West Wellcamp Airport 2015. 3 p. Concrete 2015 Conference. Melbourne Australia 2015. Disponível em: https://www.wagner.com.au/media/1512/bwwa-efc-pavements_2015.pdf Acesso em: 17 agosto. 2022

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, A.; PINTO, A. P. F.; PINTO, B. Cimento Portland e Adições. [S.l.]: [s.n.], 2013.

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, p. 329-337, 2014.

GRILLO, F., MATOSKI, A., ALBERTI, M. E. Caracterização de geopolímeros elaborados com resíduos de vidro e lodo de anodização. Brazilian Journal of Development, Curitiba, v.7, n.6, p.60707-60725, 2021, DOI:10.34117/bjdv7n6-446.

GRIGOLI, ADEMIR SCOBIN - HELENE, PAULO. Comportamento das adições minerais inertes em poros e zona de transição em concretos. II Encontro Tecnológico de Engenharia Civil e Arquitetura de Maringá - Paraná, 2001.

GRIM, R. E., Clay Mineralogy. New York: Mc Graw-Hill, Geological Science Series, p. 29. 1958.

G.S. RYU, Y.B. LEE, K.T. KOH, Y.S. CHUNG, The mechanical properties of fly ashbased geopolymer concrete with alkaline activators, *Constr. Build. Mater.* 47, 409–418, 2013.

HABERT, G.; OUELLET-PLAMONDON, C. Recent update on the environmental impact of geopolymers. *RILEM Tech. Lett.*, 1, 17–23, 2016.

HAJJAJI, W., ANDREJKOVIĆOVÁ, S., ZANELLI, C., ALSHAAER, M., DONDI, M., LABRINCHA, J.A., ROCHA, F., Composition and technological properties of geopolymers based on metakaolin and red mud, *Mater. Des.* 52, 648–654, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.05.058>.

HANJITSUWAN, SAKONWAN, PHOO-NGERNKHAM, TANAKORN, DAMRONGWIRIYANUPAP, NATTAPONG. Comparative study using Portland cement and calcium carbide residue as a promoter in bottom ash geopolymer mortar. *Construction and Building Materials* 133, 128–134, 2017 <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.046>

HARDJITO, D.; RANGAN, B.V. Development of Fly Ash-based Geopolymer Concrete: Progress and Research Needs. 2nd Asian Concrete Federation Conference, BALI, INDONESIA, 2006.

H. CHENG, J. YANG, Q. LIU, J. HE, R.L. FROST, Thermogravimetric analysis-mass spectrometry (TG MS) of selected Chinese kaolinites, *Thermochim. Acta* 507–508, 106–114, 2010.

H. CHENG, J. YANG, R.L. FROST, Q. LIU, Z. ZHANG, Thermal analysis and infrared emission spectroscopic study of kaolinite-potassium acetate intercalate complex, *J. Therm. Anal. Calorim.* 103, 507–513, 2011.

H. CHENG, P. XU, D. WANG, R.L. FROST, Thermal decomposition behavior and de-intercalation kinetics of kaolinite/quaternary ammonium salt complexes, *J. Therm. Anal. Calorim.* 126, 421–433, 2016.

H. CHENG, Q. LIU, J. YANG, R.L. FROST, Thermogravimetric analysis of selected coal-bearing strata kaolinite, *Thermochim. Acta* 507–508, 84–90, 2010.

HEAH, C.Y.; KAMARUDIN, H; A.M. MUSTAFA AL BAKRI, M. BNHUSSAIN, M. LUQMAN, I. KHAIRUL NIZAR, C.M. RUZAIDI AND Y.M. LIEW, *Constr. Build Mater.*, 35, 912–922, 2012.

HEDRE, L. V. *ECONOMICS*, V. 10, pp. 183, 2010.

HORBE, A.M.C., ANAND, R.R., Bauxite on igneous rocks from Amazonia and Southwestern of Australia: implication for weathering process. *J. Geochem. Explor.* 111, 1–12. 2011, <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.06.003>.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), ROADMAP tecnológico do cimento: potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050, Rio de Janeiro: SNIC, 64 p., 2019.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA); WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT (WBCSD), Technology Roadmap - Low-Carbon Transition in the Cement Industry. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/technology-roadmap-lowcarbon-transition-in-the-cement-industry>>. Acesso em: 5 Agosto. 2022.

KAMSEU, E.; BELEUK À MOUNGAM, L. M.; CANNIO, M.; BILLONG, N.; CHAYSUWAN, D.; MELO, U. C.; LEONELLI, C. Substitution of sodium silicate with rice husk ash-NaOH solution in metakaolin based geopolymer cement concerning reduction in global warming. *Journal of Cleaner Production*, v. 142, p. 3050-3060, 2017.

KAMSEU, E., KAZE, CR, FEKOUA, JNN, MELO, UC, ROSSIGNOL, S., & LEONELLI, C. Ferrisilicates formation during the geopolymerization of natural Fe-rich aluminosilicate precursors," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 240, 122062, 2020, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122062>

KANI, E. N., ALLAHVERDI, A., and PROVIS, J. L., Calorimetric study of geopolymer binders based on natural pozzolan, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 127, no. 3, pp. 2181–2190, 2017, <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-016-5850-7>.

KANI, E. N.; MEHDIZADEH, H. Investigating Gel Molecular Structure and Its Relation with Mechanical Strength in Geopolymer Cement Based on Natural Pozzolan Using in Situ ATRFTIR Spectroscopy. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 29, n. 8, p. 04017078, 2017.

KAYA, M., KOKSAL, F., O. GENÇEL, M.J. MUNIR, S.M.S. KAZMI, Influence of micro Fe₂O₃ and MgO on the physical and mechanical properties of the zeolite and kaolin based geopolymer mortar, *Journal of Building Engineering*, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104443>

KAYA, K.; SOYER-UZUN, S. Evolution of structural characteristics and compressive strength in red-mud metakaolin based geopolymer systems. *Ceramics International*, 42: 7406-7413, 2016.

KAZE, R.C., BELEUK À MOUNGAM, L.M., FONKWE DJOUKA, M.L., NANA, A., KAMSEU, E., CHINJE MELO, U.F., LEONELLI, C. The corrosion of kaolinite by iron minerals and the effects on geopolymerization. *Appl. Clay Sci.* 138, 48–62, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.040>.

KAZE, R.C., BELEUK À MOUNGAM, L.M., CANNIO, M., ROSA, R., KAMSEU, E., MELO, U.C., LEONELLI, C., Microstructure and engineering properties of Fe₂O₃(FeO)-Al₂O₃- SiO₂based geopolymer composites. *J. Clean. Prod.* 199, 849–859. 2018a, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.171>.

KAZE, R.C., DJOBO, J.N.Y., NANA, A., TCHAKOUTE, H.K., KAMSEU, E., MELO, U.C., LEONELLI, C., RAHIER, H. Effect of silicate modulus on the setting, mechanical strength and microstructure of iron-rich aluminosilicate (laterite) based-geopolymer cured at room temperature. *Ceram. Int.* 44, 21442–21450. 2018b. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.205>

KENDALL, A., Brazil: dancing to a new tone, *Industrial Minerals*, n. 350, pp. 21–38, 1996.

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

KHATAMIAN, M., KHANDAR, A. A., HAGHIGHI, M., GHADIRI, M., and DARBANDI, M., Synthesis, characterization and acidic properties of nanopowder ZSM-5 type ferrisilicates in the Na⁺/K⁺ alkali system, *Powder Technol.*, vol. 203, no. 3, pp. 503–509, 2010, <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2010.06.012>.

KOTSCHOUBEY, B., TRUCKENBRODT, W., CALAF, J.M.C., Evolução geológica da porção meridional da Província Bauxitífera de Paragominas durante o Neogeno/Pleistoceno (noroeste da Bacia do Grajaú, nordeste do Pará e extremo oeste do Maranhão). *Rev. Bras. Geociências* 35, 263–272. 2005, <https://doi.org/10.25249/0375-7536.2005352263272>

KRÓL, MAGDALENA; BRYLEWSKA, KAMILA; KNAPIK, ARKADIUSZ; KORNAUS, KAMIL; MOZGAWA, WŁODZIMIERZ. Conditions of synthesis and structure of metakaolin-based geopolymers: application as heavy metal cation sorbent. *Polish Journal of Chemical Technology*, 19, 4, 103—109, 10.1515/pjct-2017-0075.

KUSHWAH, S., MUDGAL, M., CHOUHAN, R. K., The Process, Characterization and Mechanical properties of fly ash-based Solid form geopolymer via mechanical activation. *South African Journal of Chemical Engineering*. Pp.104–114, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.09.002>

LATELLA, B. A.; PERERA, D. S.; DURCE, D.; MEHRTENS, E. G.; DAVIS, J. Mechanical properties of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of Si/Al = 2 and Na/Al = 1. *Journal Materials Science*, v. 43, p. 2693-2699, 2008.

LASSINANTTI GUALTIERI, M., ROMAGNOLI, M., POLLASTRI, S., GUALTIERI, A.F. Inorganic polymers from laterite using activation with phosphoric acid and alkaline

sodium silicate solution: mechanical and microstructural properties. *Cem. Concr. Res.* 67, 259–270, 2015 <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.08.010>

LAHOTI, M., TAN, K. H., YANG, E.-H., Critical review of geopolymer properties for structural fire-resistance applications, *Constr. Build. Mater.*, vol. 221, pp. 514–526, 2019, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.076>.

LEA, F. M. (1971), “The Chemistry of Cement and Concrete”. (N.Y. USA): p 414.

LECOMTE, I.; HENRIST, C.; LIEGEOIS, M.; MASERI, F.; RULMONT, A.; CLOOTS, R. (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, n. 16, p. 3789–3797, 2006.

LEMOUGNA, P.N., BALO, A.M., KAMSEU, E., CHINJE MELO, U., DELPLANCKE, M.-P., RAHIER, H. Influence of the processing temperature on the compressive strength. *Constr. Build. Mater.* 65, 60–66, 2014.

LERMEN, R.T., KORF, E.M., OLIVEIRA, L.N., et al., “Evaluation of the properties of a foamed geopolymer developed with different types of metakaolin”, *Cerâmica*, v. 67, n. 382, pp. 164–178, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132021673823004>.

LINTZ, R. C. C.; JACINTHO, A. E. P. G. A.; PIMENTEL, L. L.; GACHET-BARBOSA, L. A. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais* 5, 2, 2012.

LONGHI, M. A. Alcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

LOUGH BROUGH, R., Kaolin producer more upmarket, *Industrial Minerals*, n. 313, pp. 51–69, 1993.

LUZ, A. B. e LINS, F. A. F., Rochas e minerais industriais: Usos e especificações, 2ªEd, Rio de Janeiro, CETEM, MCT, 2008.

MACCARINI, HELENA SOMER. Desenvolvimento de geopolímero a partir do uso de metacaulim. Graduação - Universidade Federal de Santa Catarina. Campus Joinville. Engenharia de Infraestrutura, Joinville, 2015.

MACKENZIE, R. C. Differential Thermal Analysis, Acad. Press. Inc., Vol. 1, 1970.

MAJIDI, B., Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: A review, *Mater. Technol.*, vol. 24, no. 2, pp. 79– 87, 2009, <http://dx.doi.org/10.1179/175355509X449355>.

MALHOTRA, V. M. AND MEHTA, P. K. “Pozzolanic and cementitious materials”. *Advances in Concrete Technology*. (UK): p. 102, 1996.

MARVILA, M. T., AZEVEDO, A. R. G. AND VIEIRA, C. M. F., Reaction mechanisms of alkali-activated materials, *Rev. IBRACON Estrut. Mater.*, vol. 14, no. 3, 14309, 2021, <https://doi.org/10.1590/S1983-41952021000300009>.

MASSOLA, C.P., Flotação reversa da bauxita de Mirai, MG. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 73 p, 2008.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*. 4. ed. New York: McGraw-Hill Professional Publishing, 2014.

MELO, C. C. A., PAZ, S.P. A., ANGÉLICA, R. S., Fases sodalita formadas a partir de caulinitas amazônicas sob condições de digestão Bayer. *Revista Matéria*, 2017.

MELFI, A.J., CARVALHO, A., BOULANG, E. B., LUCAS, Y., Brazilian bauxites. *J. Chem. Inf. Model.* 1997, <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.

MENDES, F.A., Operating experience with the Paragominas bauxite wash plant. In: *International Committee For Study Of Bauxite, Alumina & Aluminium – ICSOBA*, Belém. Papers Bauxite program, 8p. Cd-Rom. 2012.

MENDES, F. A., FEITOSA, F. E., SUGDEN, D., DELBONI JR., H., SILVA, A. O. Design, simulation and operation of the miltônia beneficiation circuit. In: Internacional alumina quality workshop, 8. Darwin, 2008.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. Concreto: microestrutura, propriedades e materiais. 3. ed. São Paulo: Ibracon (Instituto Brasileiro do Concreto), 2008.

MILLIKEN. Milliken Infrastructure Solutions, 2017. Disponível em: Acesso em: 12 Junho 2022.

MINERAÇÃO RIO DO NORTE (MRN), São Paulo, Sequência operacional. Disponível em: <<http://www.mrn.com.br>>. Acesso em: 28 julho 2022.

MINERAÇÃO RIO DO NORTE (MRN), Mineração Rio do Norte. Disponível em: <<http://www.mrn.com.br>>. Acesso em 25 janeiro, 2022.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME. Desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010 - 2030) de geologia, mineração e transformação mineral. Perfil da mineração de bauxita, 2009.

MOHAJERANI, A.; SUTER, D.; JEFFREY-BAILEY, T.; SONG, T.; ARULRAJAH, A.; HORPIBULSUK, S.; LAW, D. Recycling waste materials in geopolymer concrete. Clean Technologies and Environmental Policy, v. 21, n. 3, p. 493-515, 2019.

MONTE, M. B. M. e ADAMIAN, R. (1994). Aspectos tecnológicos e econômicos da indústria do alumínio. Série Estudos e Documentos, no 22, CETEM.

MONTEIRO, M. A., Meio século de mineração industrial na Amazônia e suas implicações para o desenvolvimento regional. Estudos Avançados, v.53, n.19, 2005.

NAKAI, M., MIYAKE, K., INOUE, R., ONO, K., AL JABRI, H., HIROTA, Y., & NISHIYAMA, N., Synthesis of high silica *BEA type ferrisilicate (Fe-Beta) by dry gel conversion method using dealuminated zeolites and its catalytic performance on

acetone to olefins (ATO) reaction, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 273, pp. 189–195, 2019, <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.008>.

NASCIMENTO, L. G., Síntese De Zeólitas A Partir Do Rejeito Gibbissítico-Caulinítico Do Beneficiamento De Bauxita De Paragominas-Pa. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Marabá, 2013.

NAWAZ, M.; HEITOR, A.; SIVAKUMAR, M. Geopolymers in construction - recent developments. *Construction and Building Materials*, v. 260, p. 120472, 2020.

NAZARI, A.; SANJAYAN, J. G. *Handbook of Low Carbon Concrete*. 1a. ed. Elsevier, 2017.

NEVILLE, A.M. *Propriedades do concreto*. 2. ed. São Paulo: Pini. 828 p, 1997.

NICOLAS, R. S., BERNAL, S. A., GUTIÉRREZ, R. M. D., VAN DEVENTER, J. S. J., and PROVIS, J. L., Distinctive microstructural features of aged sodium silicate-activated slag concretes, *Cement Concr. Res.*, vol. 65, pp. 41–51, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.008>.

NIKOLOV, H. NUGTEREN, and I. ROSTOVSKY, Optimization of geopolymers based on natural zeolite clinoptilolite by calcination and use of aluminate activators, *Constr. Build. Mater.*, vol. 243, 118257, 2020, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118257>.

NITA, C., Utilização de pozolanas em compósitos de cimento reforçados com fibras de celulose e PVA. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil e Urbana) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 128p. 2006.

NORSK HYDRO ASA. Hydro Paragominas. Disponível em:<http://www.hydro.com/pt/AHydronoBrasil/OperacoesnoBrasil/HydroParagominas-mina>. Acesso em 25 jan., 2022.

OLIVEIRA, M. P. *et al.* Estudo do caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento Portland. In: conferência brasileira de materiais e tecnologias não-convencionais: habitações e infraestrutura de interesses sociais. Anais. Pirassununga, 2004.

OLIVEIRA, S. B.D., COSTA, M. L.D., DOS PRAZERES FILHO, H. J., O depósito laterítico de bauxita de Rondon do Pará: Um novo depósito gigante na Região Amazônica, Norte do Brasil. *Geologia Econômica*, v. 111, n. 5, pág. 1277-1290, 2016, <https://doi.org/10.2113/econgeo.111.5.1277>.

OLIVIA, M.; SARKER, P.; NIKRAZ, H. Water Penetrability of Low Calcium Fly Ash Geopolymer Concrete. Conference on Constitution and Building Technol International, 2008.

ONUAGULUCHI, O.; BORGES, P. H. R.; BHUTTA, A.; BANTHIA, N. Performance of scrap tire steel fibers in OPC and alkali-activated mortars. *Materials and Structures*, v. 50, p. 157, 2017.

PACHECO-TORGAL, F.; LABRINCHA, J. A.; LEONELLI, C. *et al.* Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes. Elsevier Ltd. UK, 2015.

PAGIN, S., CERA, D., ÉRRICO, J. C. D., Alumínio do minério ao lingote. In: As brasileiras de metalurgia extrativa dos metais não-ferrosos, ABM, São Paulo, 1983.

PAIVA, M.D.M.; SILVA, E.C.C.M.; MELO, D.M.A.; ANTÔNIO E. MARTINELLI; SCHNEIDER, JOSÉ F. A geopolymer cementing system for oil wells subject to steam injection, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, V. 169, Pp. 748-759, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.06.022>.

PALOMO, A., BLANCO-VARELA, M. T., Granizo, M. L., Puertas, F., Vazquez, T. and Grutzeck, M.W., Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cement and Concrete Research*, 29, 997–1004, 1999b, doi:10.1016/S0008-8846(99)00074-5.

PANIAS, D.; GIANNOPOULOU, I. P.; PERRAKI, T. Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Atenas, Grecia, n. 301, p. 246–254, Dezembro 2006.

PANIAS, D.; GIANNOPOULOU, I. P.; PERRAKI, T. Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 301, n. 1-3, p. 246–254, julho 2007.

PASSUELLO, ANA, RODRÍGUEZ, ERICH D., HIRT, EDUARDO, LONGHI, MÁRLON, BERNAL, SUSAN A., PROVIS, JOHN L., ANA PAULA KIRCHHEIM, Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators, *Journal of Cleaner Production*, V. 166, Pages 680-689, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.007>.

PAZ, S. P. A., Desenvolvimento e otimização de métodos de controle de qualidade e de processo de beneficiamento para bauxitas gibbsíticas tipo-Paragominas. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

PAZ, S.P.A., ANGÉLICA, R.S., KAHN, H., Optimization of the reactive silica quantification method applied to Paragominas-type gibbsitic bauxites. *International Journal of Mineral Processing*. 162. Pp.48–57, 2017.

PENG, M.X., WANG, Z.H., SHEN, S.H., XIAO, Q.G., Synthesis, characterization and mechanisms of one-part geopolymeric cement by calcining low-quality kaolin with alkali. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions* 48 (3), 699 e 708, 2014, <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0350-3>.

PENG, M.X., WANG, Z.H., SHEN, S.H., XIAO, Q.G., LI, L.J., TANG, Y.C., HU, L.L., Alkali fusion of bentonite to synthesize one-part geopolymeric cements cured at elevated temperature by comparison with two-part ones. *Construct. Build. Mater.* 130, 103 e 112, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.010>.

PEREIRA, A.P.S., RAMOS, F.J.H.T.V., SILVA, M.H.P., “Caracterização estrutural de geopolímeros sustentáveis de escória de aciaria LD e escória de aciaria LF com KOH”,

Matéria, v. 25, n. 3, e-12827, 2020, doi: <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620200003.1127>

PINTO T. A., Novos Sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina. Construção Magazine. Tese de Doutorado da Universidade de Minho, Portugal, 2004.

PINTO A.T. Introdução ao Estudo dos Geopolímeros. Vila Real: Universidade Trás os-Montes e Alto Douro; Available from: 2006, <http://www.geopolimero.com.br/PDF/introducao.pdf>

PREZA, C. R. A. S.; BRITO, W. D. S.; LIMA, A. S. D. S.; NASCIMENTO, S. C. C.; SOUZA, J. A. D. S. Braz. J. of Develop., Curitiba, v. 6, n. 3, p. 11768-11779 mar. 2020.

PROVIS, J.L., LUKEY, G.C., VAN DEVENTER, J.S.J., Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results, Chem. Mater. 17 3075–3085, 2005.

PROVIS, J. L. Modelling the formation of geopolymers. Doctoral dissertation. The University of Melbourne, 2006.

PROVIS, J. L. and VAN DEVENTER, J. S. J., Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry," Chem. Eng. Sci., vol. 62, no. 9, pp. 2309–2317, 2007, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.027>. (a)

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J., Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling, Chem. Eng. Sci., vol. 62, no. 9, pp. 2318–2329, 2007, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.028>. (b).

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. Introduction to geopolymers. In: Geopolymers: structure, processing, properties and industrial applications. 1° Ed. 454 f. Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Cambridge, Reino Unido, 2009.

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. Geopolymeros and others álcali activated materials: why, how and what? *Materials and Structures*, v. 47, p. 11-25, 2014.

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

RAYZMAN, V. L.; PEVZNER, I. Z.; SIZYAKOV, V. M.; NI, L. P.; FILIPOVICH, I. K.; ATURIN, A. V. Extracting Silica and Alumina from Low-Grade Bauxite. *Extractive Metallurgy*, p. 47-50, 2003.

REES, C. A., PROVIS, J. L., LUKEY, G. C., AND VAN DEVENTER, J. S. J., Attenuated total reflectance fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging, *Langmuir*, vol. 23, no. 15, pp. 8170–8179, 2007, <http://dx.doi.org/10.1021/la700713g>.

REIG, L., M. M. Tashima, M. V. Borrachero, J. Monzó, C. R. Cheeseman, and J. Payá. “Properties and Microstructure of Alkali- Activated Red Clay Brick Waste.” *Construction and Building Materials* 43: 98–106, 2013.

REIS, L. L. Monitoramento da recuperação ambiental de áreas de mineração de bauxita na Floresta Nacional SaracáTaquera, Porto Trombetas (PA). 2006. 159 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2006.

RIO TINTO. RioTinto. Disponível em: <<http://www.riotinto.com/aluminium/weipa-4732.aspx>> Acesso em 05 jan., 2022.

RIVAS, J., GALDINO, L., VASCONCELOS, N., PAIVA, A., CABRAL, A., ANGÉLICA R., Estudo do comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha. *Revista Matéria*, 15:445–60, 2010.

ROBAYO-SALAZAR, R. A.; MEJÍA-ARCILA, J. M.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R. Ecoefficient alkali-activated cement based on red clay brick wastes suitable for the manufacturing of building materials. *Journal of Cleaner Production*, v. 166, p. 242– 252, 2017.

ROCHA, G. G., Caracterização Micro estrutural do metacaulim de alta reatividade. Escola de engenharia. Dissertação e, 84p. 2005.

ROCHA JUNIOR, C. A. F., MORAES, C. G., RODRIGUES, E. C., ANGÉLICA, R. S., NEVES, R. F., Utilização de caulim flint da região do rio capim-Pa na síntese de zeólita faujasita, 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica 19 a 22 de maio de 2013, Natal, RN, Brasil.

ROMAGNOLI, M.; LEONELLI, C.; KAMSE, E.; GUALTIERI, M. L. Rheology of geopolymer by DOE approach. *Construction and Building Materials*, v. 36, p. 251- 258, 2012.

ROSAS-CASAREZ, C. A.; ARREDONDO-REA, S. P.; GÓMEZ-SOBERÓN, J. M.; ALAMARAL-SÁNCHEZ, J. L.; CORRAL-HIGUERA, R.; CHINCHILLAS-CHINCHILLAS, M.; ACUÑA-AGÜERO, O. H. Experimental study of xrd, ftir and tga techniques in geopolymeric materials. 2014.

ROŽEK, P., KRÓL, M., AND MOZGAWA, W., Geopolymer-zeolite composites: a review, *J. Clean. Prod.*, vol. 230, pp. 557–579, 2019, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.152>.

ROZINEIDE APARECIDA ANTUNES BOCA SANTA. Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

RUYS, A., Bauxite: The principal aluminum ore. Woodhead Publishing Series in Biomaterials. pp 39-47, 2019.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C., DUTRA, A. J. B. Bauxita. in: rochas e minerais industriais. Usos e especificações. CETEM, P.239-304. 2005.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas. Ed. Edgard Blücher Ltda. Vol. 1.1989.

SANTOS, M. A. Diagnóstico dos impactos ambientais dos resíduos sólidos da construção civil em Aracaju – SE. In: CONGRESSO BAIANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Feira de Santana, 2012.

SARKAR, MADHUCHHANDA; DANA, KAUSIK. Partial replacement of metakaolin with red ceramic waste in geopolymer, *Ceramics International*, Volume 47, Issue 3, Pages 3473-3483, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.191>.

SCRIVENER, K., SNELLINGS, R. and LOTHENBACH, B., A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials. London: CRC Press, 2016.

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. *Cement and Concrete Research*, v. 114, n. March, p. 2–26, 2018.

SHAILESH KUSHWAH, MANISH MUDGAL, RAMESH KUMAR CHOUHAN, The Process, Characterization and Mechanical properties of fly ash-based Solid form geopolymer via mechanical activation, *South African Journal of Chemical Engineering*, V. 38, P. 104-114, ISSN 1026-9185, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.09.002>.

SHAPHIRO, S.; WILK, M. An analysis of variance test for normality. *Biometrika*, v. 52, n. 3, p. 591-611, 1965.

SHVARZAMAN, A.; KOVLER, K.; GRADER, G. S; SHTER, G.E. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cement and Concrete Research*, 33, 405-416, 2003.

SILVA, A. L. M. F., Desenvolvimento de ligante geopolimérico utilizando resíduos industriais. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

SILVA, M. E. M. de C. Diagnóstico do setor mineral de minas gerais. In: Coutinho, L. de M. A. et al. (Coords.). Desenvolvimento econômico de Minas Gerais on line: diagnóstico do setor mineral de minas gerais para formulação do plano estadual da mineração. Belo Horizonte, 2020.

SINDICATO NACIONAL DA INDUSTRIA DO CIMENTO (SNIC), Dados do setor, Disponível em: <http://snic.org.br/>. Acesso em: 07 de agosto de 2022.

SKAF, T. B. Influência de matérias-primas na microestrutura e resistência de compósitos geopoliméricos. 2008. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2008.

SMITH, P., The processing of high silica bauxites - Review of existing and potential processes. Hydrometallurgy, 98, pp. 162-176, 2009.

SONAFRANK, GH COLE, investigating century cement production. Cold Climate. Housing Research Center (CCHRC). Alaska, p.114, 2010

SOUZA T. C. R. et al. Refractory Properties of alkali-Activated Metakaolin. In: BRAZILIAN MRS MEETING, Gramado, 2011.

TEMUJIN, J, and A Van Riessen. “Effect of Fly Ash Preliminary Calcination on the Properties of Geopolymer.” Journal of Hazardous Materials 164 (2–3): 634–639. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.08.065, 2009.

TEIXEIRA PINTO, A. Sistemas Ligantes Obtidos Por Ativação Alcalina do Metacaulino. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade do Minho, 2004

THAKUR, R. N.; GHOSH, S. Effect of Mix Composition on Compressive Strength and Microstructure of Fly Ash Based Geopolymer Composites. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. Asian Research Publishing Network (ARPN), VOL. 4, N. 4, June 2009.

TORGAL, F. P., Desenvolvimento de ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira. Tese de Doutoramento em Engenharia Civil, Universidade da Beira Interior, Portugal, 2007.

TORGAL, F. P.; GOMES, J. C.; JALALI, S., Alkali-Activated Binders: A Review Part 1. Historical Background, Terminology, Reaction Mechanisms and Hydration Products. Science Direct, Elsevier, Construction and Building Materials, 1305–1314. 2008.

TRAJANO, R. B., Princípios de tratamento de minérios: operações unitárias e aparelhos. Rio de Janeiro, p.62-63, 1966.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY (USGS). Mineral Commodity Summaries 2015. Washington. U.S. Geological Survey. 196p. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2015/mcs2015.pdf>>, Acesso em: 10 de março de 2022.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY (USGS). Mineral Commodity Summaries: Bauxite and Alumina, 2019. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2015/mcs2015.pdf>>, Acesso em: 10 de março de 2022.

VAN DEVENTER, J.S.J., PROVIS, J.L., DUXSON, P., LUKEY, G.C. Reaction Mechanisms in the Geopolymeric Conversion of Inorganic Waste to Useful Products. Journal of Hazardous Materials, V. 139, p. 506-513, 2007.

VAN DEVENTER, J.S.J., PROVIS, J.L., DUXSON, P., Technical and commercial progress in the, adoption of geopolymer cement. Miner Eng 29:89–104. 2012, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.009>.

VARGAS, A. S.; DALMOLIN, D. C. C.; VILELA A. C. F.; JALILI, S.; GOMES, J. P. C. Ativação Alcalina de Cinzas Volantes Utilizando Solução Combinada de NaOH E Ca(OH)₂ 1. 61º CONGRESSO ANUAL DA ABM, Rio de Janeiro – RJ, 2006.

VASSALO, E. A. Obtenção de geopolímeros a partir de metacaulim ativado. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Construção Civil da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2013.

VIECILI, M. J. C., HASTENPFLUG, D., GIRARDI, R. Comparativo entre o teste de Vicat e a calorimetria semi-adiabática para determinação do tempo de início e fim de pega em cimentos Portland. revista *Matéria*, v.23, n.3, 2018, DOI 10.1590/S1517-707620180003.0506

VOTORANTIN. Processo de Fabricação da Cal. Disponível em: <http://www.vcimentos.com.br/htms-ptb/Produtos/Cal_procFabricacao.html>. 2013. Acesso em: 05 de janeiro de 2022.

WANG, H., LI, H.; YAN, F. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite based geopolymer. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 60 268:1-6, 2005.

WARREN, M., *Economic Analysis for Property and Business*. First Edition ed: Butterworth-Heinemann, Routledge, 2000.

WU, Y., LU, B., BAI, T., WANG, H., DU, F., ZHANG, Y., WANG, W., Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges," *Constr. Build. Mater.*, vol. 224, pp. 930–949, 2019, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.112>.

YAHYA, Zarina et al. Comparative study on early strength of sodium hydroxide (NaOH) activated fly ash based geopolymer. *AIP Conference Proceedings* v. 1887, 2017.

YEHEYIS, M., HEWAGE, K., ALAM, M.S., ESKICIOGLU, C., SADIQ, R.,. An overview of construction and demolition waste management in Canada: a life cycle analysis approach to sustainability, *Clean Technol. Environ. Policy* 15 (1), 81-91. <https://doi.org/10.1007/s10098-012-0481-6>, 2013.

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

Y. WU et al., "Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges," *Constr. Build. Mater.*, vol. 224, pp. 930–949, 2019, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.112>

YUN-MING, L.; CHENG-YONG, H.; LI, L-Y.; JAYA, N. A.; ABDULLAH, M. M. A. B.; JIN, T. S.; HUSSIN, K. Formation of one-part-mixing geopolymers and geopolymer ceramics from geopolymer powder. *Construction and Building Materials*, v.156, p. 9-18, 2017.

XUE, S. et al. A review of the characterization and revegetation of bauxite residues (Red mud). *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 2, p. 1120-1132, 2016.

XU, H., VAN DEVENTER, J.S.J., *The Geopolymerisation of Aluminosilicate Minerals*. *International Journal of Mineral Processing* 59, 247–266, Chemical Engineering. The University of Melbourne, 2000.

XU, H., VAN DEVENTER, J.S.J. *Geopolymerisation of Multiple Minerals*. *Minerals Engineering* 15, 1131–1139, 2002.

ZHANG, PENG et al. A review on properties of fresh and hardened geopolymer mortar. *Composites Part B: Engineering*. Zhengzhou, p. 79-95. 1 nov. 2018.

ZHANG, Z., WANG, H., PROVIS, J.L., BULLEN, F., REID, A., ZHU, Y., Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. the activation of metakaolin with sodium hydroxide, *Thermochim Acta* 539, 23–33, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.021>.

APÊNDICE I

PRESSUPOSTOS DA ANOVA

Levene's Test for Homogeneity of Variance (center = mean)

	Df	F value	Pr(>F).
Grupo	17	1.3015	0.2463
	36		

A estatística de Levene testa a hipótese nula de homogeneidade de variâncias das distribuições amostrais.
Este teste foi realizado no RStudio

Shapiro-Wilk normality test

W	p-value
0.96758	0.1505

O teste de Shapiro-Wilk testa a hipótese nula em que uma amostra retirada de uma população, tem distribuição normal.
Este teste foi realizado no RStudio

APÊNDICE II

RESULTADO DO TESTE DE TUKEY

Tukey multiple comparisons of means

95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = RC ~ Mistura * Molar * Dias, data = dadosLeda)

\$Mistura

	diff	lwr	upr	p adj
80_RB-90_RB	7,015571	6,361052	7,670091	0

\$Molar

	diff	lwr	upr	p adj
9M-8M	12,707144	11,741017	13,673271	0
10M-8M	7,916906	6,950779	8,883033	0
10M-9M	-4,790238	-5,756365	-3,824111	0

\$Dias

	diff	lwr	upr	p adj
28d-7d	7,012873	6,046746	7,979000	0,0000000
120d-7d	4,427344	3,461216	5,393471	0,0000000
120d-28d	-2,585529	-3,551656	-1,619402	0,0000004

\$`Mistura:Molar`

	diff	lwr	upr	p adj
80_RB:8M-90_RB:8M	3,2547196	1,572990	4,9364489	0,0000169
90_RB:9M-90_RB:8M	7,8808116	6,199082	9,5625408	0,0000000
80_RB:9M-90_RB:8M	20,7881959	19,106467	22,4699252	0,0000000
90_RB:10M-90_RB:8M	7,1019607	5,420231	8,7836900	0,0000000
80_RB:10M-90_RB:8M	11,9865711	10,304842	13,6683004	0,0000000
90_RB:9M-80_RB:8M	4,6260919	2,944363	6,3078212	0,0000000
80_RB:9M-80_RB:8M	17,5334763	15,851747	19,2152056	0,0000000

90_RB:10M-80_RB:8M	3,8472411	2,165512	5,5289704	0,0000007
80_RB:10M-80_RB:8M	8,7318515	7,050122	10,4135807	0,0000000
80_RB:9M-90_RB:9M	12,9073844	11,225655	14,5891137	0,0000000
90_RB:10M-90_RB:9M	-0,7788508	-2,460580	0,9028785	0,7306158
80_RB:10M-90_RB:9M	4,1057595	2,424030	5,7874888	0,0000002
90_RB:10M-80_RB:9M	-13,6862352	-15,367964	-12,0045059	0,0000000
80_RB:10M-80_RB:9M	-8,8016249	-10,483354	-7,1198956	0,0000000
80_RB:10M-90_RB:10M	4,8846104	3,202881	6,5663396	0,0000000

\$`Mistura:Dias`

	diff	lwr	upr	p adj
80_RB:7d-90_RB:7d	4,9473184	3,2655892	6,6290477	0,0000000
90_RB:28d-90_RB:7d	5,6786012	3,9968719	7,3603304	0,0000000
80_RB:28d-90_RB:7d	13,2944631	11,6127339	14,9761924	0,0000000
90_RB:120d-90_RB:7d	2,6592358	0,9775065	4,3409651	0,0004231
80_RB:120d-90_RB:7d	11,1427698	9,4610405	12,8244990	0,0000000
90_RB:28d-80_RB:7d	0,7312827	-0,9504466	2,4130120	0,7786035
80_RB:28d-80_RB:7d	8,3471447	6,6654154	10,0288739	0,0000000
90_RB:120d-80_RB:7d	-2,2880826	-3,9698119	-0,6063534	0,0029156
80_RB:120d-80_RB:7d	6,1954513	4,5137221	7,8771806	0,0000000
80_RB:28d-90_RB:28d	7,6158620	5,9341327	9,2975912	0,0000000
90_RB:120d-90_RB:28d	-3,0193653	-4,7010946	-1,3376361	0,0000609
80_RB:120d-90_RB:28d	5,4641686	3,7824394	7,1458979	0,0000000
90_RB:120d-80_RB:28d	-10,6352273	-12,3169566	-8,9534980	0,0000000
80_RB:120d-80_RB:28d	-2,1516933	-3,8334226	-0,4699641	0,0057613
80_RB:120d-90_RB:120d	8,4835340	6,8018047	10,1652632	0,0000000

\$`Molar:Dias`

	diff	lwr	upr	p adj
9M:7d-8M:7d	10,7980906	8,5408819	13,0552992	0,0000000
10M:7d-8M:7d	6,5388369	4,2816283	8,7960456	0,0000000
8M:28d-8M:7d	3,3038026	1,0465940	5,5610113	0,0007755
9M:28d-8M:7d	20,0910077	17,8337990	22,3482163	0,0000000
10M:28d-8M:7d	14,9807360	12,7235273	17,2379446	0,0000000

8M:120d-8M:7d	4,8492913	2,5920827	7,1065000	0,0000009
9M:120d-8M:7d	15,3854275	13,1282189	17,6426362	0,0000000
10M:120d-8M:7d	10,3842394	8,1270307	12,6414480	0,0000000
10M:7d-9M:7d	-4,2592537	-6,5164623	-2,0020450	0,0000116
8M:28d-9M:7d	-7,4942880	-9,7514966	-5,2370793	0,0000000
9M:28d-9M:7d	9,2929171	7,0357084	11,5501257	0,0000000
10M:28d-9M:7d	4,1826454	1,9254367	6,4398540	0,0000163
8M:120d-9M:7d	-5,9487992	-8,2060079	-3,6915906	0,0000000
9M:120d-9M:7d	4,5873369	2,3301283	6,8445456	0,0000027
10M:120d-9M:7d	-0,4138512	-2,6710599	1,8433574	0,9994734
8M:28d-10M:7d	-3,2350343	-5,4922430	-0,9778256	0,0010415
9M:28d-10M:7d	13,5521707	11,2949621	15,8093794	0,0000000
10M:28d-10M:7d	8,4418990	6,1846904	10,6991077	0,0000000
8M:120d-10M:7d	-1,6895456	-3,9467542	0,5676631	0,2807368
9M:120d-10M:7d	8,8465906	6,5893819	11,1037992	0,0000000
10M:120d-10M:7d	3,8454024	1,5881938	6,1026111	0,0000727
9M:28d-8M:28d	16,7872050	14,5299964	19,0444137	0,0000000
10M:28d-8M:28d	11,6769333	9,4197247	13,9341420	0,0000000
8M:120d-8M:28d	1,5454887	-0,7117199	3,8026974	0,3929577
9M:120d-8M:28d	12,0816249	9,8244162	14,3388335	0,0000000
10M:120d-8M:28d	7,0804367	4,8232281	9,3376454	0,0000000
10M:28d-9M:28d	-5,1102717	-7,3674803	-2,8530630	0,0000003
8M:120d-9M:28d	-15,2417163	-17,4989250	-12,9845077	0,0000000
9M:120d-9M:28d	-4,7055801	-6,9627888	-2,4483715	0,0000016
10M:120d-9M:28d	-9,7067683	-11,9639770	-7,4495597	0,0000000
8M:120d-10M:28d	-10,1314446	-12,3886533	-7,8742360	0,0000000
9M:120d-10M:28d	0,4046915	-1,8525171	2,6619002	0,9995530
10M:120d-10M:28d	-4,5964966	-6,8537053	-2,3392880	0,0000026
9M:120d-8M:120d	10,5361362	8,2789275	12,7933448	0,0000000
10M:120d-8M:120d	5,5349480	3,2777394	7,7921567	0,0000000
10M:120d-9M:120d	-5,0011882	-7,2583968	-2,7439795	0,0000004

\$`Mistura:Molar:Dias`

diff lwr upr p adj

80_RB:8M:7d-90_RB:8M:7d	0,8576140	-2,77339973	4,48862776	0,9999722
90_RB:9M:7d-90_RB:8M:7d	5,0232926	1,39227882	8,65430631	0,0009826
80_RB:9M:7d-90_RB:8M:7d	17,4305026	13,79948889	21,06151637	0,0000000
90_RB:10M:7d-90_RB:8M:7d	6,1790783	2,54806456	9,81009205	0,0000281
80_RB:10M:7d-90_RB:8M:7d	7,7562096	4,12519583	11,38722332	0,0000002
90_RB:8M:28d-90_RB:8M:7d	3,2996063	-0,33140741	6,93062008	0,1106127
80_RB:8M:28d-90_RB:8M:7d	4,1656129	0,53459920	7,79662669	0,0120514
90_RB:9M:28d-90_RB:8M:7d	13,8165904	10,18557669	17,44760418	0,0000000
80_RB:9M:28d-90_RB:8M:7d	27,2230389	23,59202515	30,85405264	0,0000000
90_RB:10M:28d-90_RB:8M:7d	11,1219776	7,49096382	14,75299131	0,0000000
80_RB:10M:28d-90_RB:8M:7d	19,6971084	16,06609464	23,32812213	0,0000000
90_RB:8M:120d-90_RB:8M:7d	1,2578292	-2,37318453	4,88884296	0,9966161
80_RB:8M:120d-90_RB:8M:7d	9,2983675	5,66735375	12,92938124	0,0000000
90_RB:9M:120d-90_RB:8M:7d	9,3599872	5,72897345	12,99100094	0,0000000
80_RB:9M:120d-90_RB:8M:7d	22,2684819	18,63746811	25,89949560	0,0000000
90_RB:10M:120d-90_RB:8M:7d	8,5622619	4,93124813	12,19327562	0,0000000
80_RB:10M:120d-90_RB:8M:7d	13,0638308	9,43281710	16,69484459	0,0000000
90_RB:9M:7d-80_RB:8M:7d	4,1656786	0,53466481	7,79669230	0,0120492
80_RB:9M:7d-80_RB:8M:7d	16,5728886	12,94187487	20,20390236	0,0000000
90_RB:10M:7d-80_RB:8M:7d	5,3214643	1,69045055	8,95247804	0,0003966
80_RB:10M:7d-80_RB:8M:7d	6,8985956	3,26758182	10,52960931	0,0000031
90_RB:8M:28d-80_RB:8M:7d	2,4419923	-1,18902142	6,07300607	0,5298376
80_RB:8M:28d-80_RB:8M:7d	3,3079989	-0,32301482	6,93901267	0,1085236
90_RB:9M:28d-80_RB:8M:7d	12,9589764	9,32796268	16,58999017	0,0000000
80_RB:9M:28d-80_RB:8M:7d	26,3654249	22,73441114	29,99643863	0,0000000
90_RB:10M:28d-80_RB:8M:7d	10,2643636	6,63334981	13,89537730	0,0000000
80_RB:10M:28d-80_RB:8M:7d	18,8394944	15,20848063	22,47050812	0,0000000
90_RB:8M:120d-80_RB:8M:7d	0,4002152	-3,23079854	4,03122895	1,0000000
80_RB:8M:120d-80_RB:8M:7d	8,4407535	4,80973974	12,07176723	0,0000000
90_RB:9M:120d-80_RB:8M:7d	8,5023732	4,87135944	12,13338693	0,0000000
80_RB:9M:120d-80_RB:8M:7d	21,4108678	17,77985410	25,04188159	0,0000000
90_RB:10M:120d-80_RB:8M:7d	7,7046479	4,07363412	11,33566161	0,0000003
80_RB:10M:120d-80_RB:8M:7d	12,2062168	8,57520309	15,83723058	0,0000000
80_RB:9M:7d-90_RB:9M:7d	12,4072101	8,77619632	16,03822381	0,0000000

90_RB:10M:7d-90_RB:9M:7d	1,1557857	-2,47522800	4,78679949	0,9987100
80_RB:10M:7d-90_RB:9M:7d	2,7329170	-0,89809674	6,36393075	0,3427294
90_RB:8M:28d-90_RB:9M:7d	-1,7236862	-5,35469998	1,90732751	0,9338875
80_RB:8M:28d-90_RB:9M:7d	-0,8576796	-4,48869337	2,77333412	0,9999722
90_RB:9M:28d-90_RB:9M:7d	8,7932979	5,16228413	12,42431162	0,0000000
80_RB:9M:28d-90_RB:9M:7d	22,1997463	18,56873259	25,83076008	0,0000000
90_RB:10M:28d-90_RB:9M:7d	6,0986850	2,46767126	9,72969875	0,0000361
80_RB:10M:28d-90_RB:9M:7d	14,6738158	11,04280208	18,30482957	0,0000000
90_RB:8M:120d-90_RB:9M:7d	-3,7654634	-7,39647710	-0,13444961	0,0354666
80_RB:8M:120d-90_RB:9M:7d	4,2750749	0,64406119	7,90608868	0,0088599
90_RB:9M:120d-90_RB:9M:7d	4,3366946	0,70568089	7,96770838	0,0074365
80_RB:9M:120d-90_RB:9M:7d	17,2451893	13,61417555	20,87620304	0,0000000
90_RB:10M:120d-90_RB:9M:7d	3,5389693	-0,09204443	7,16998306	0,0628344
80_RB:10M:120d-90_RB:9M:7d	8,0405383	4,40952454	11,67155203	0,0000001
90_RB:10M:7d-80_RB:9M:7d	-11,2514243	-14,88243807	-7,62041058	0,0000000
80_RB:10M:7d-80_RB:9M:7d	-9,6742931	-13,30530680	-6,04327931	0,0000000
90_RB:8M:28d-80_RB:9M:7d	-14,1308963	-17,76191004	-10,49988255	0,0000000
80_RB:8M:28d-80_RB:9M:7d	-13,2648897	-16,89590343	-9,63387595	0,0000000
90_RB:9M:28d-80_RB:9M:7d	-3,6139122	-7,24492594	0,01710155	0,0521904
80_RB:9M:28d-80_RB:9M:7d	9,7925363	6,16152252	13,42355001	0,0000000
90_RB:10M:28d-80_RB:9M:7d	-6,3085251	-9,93953881	-2,67751132	0,0000188
80_RB:10M:28d-80_RB:9M:7d	2,2666058	-1,36440799	5,89761950	0,6511287
90_RB:8M:120d-80_RB:9M:7d	-16,1726734	-19,80368716	-12,54165967	0,0000000
80_RB:8M:120d-80_RB:9M:7d	-8,1321351	-11,76314888	-4,50112139	0,0000001
90_RB:9M:120d-80_RB:9M:7d	-8,0705154	-11,70152918	-4,43950169	0,0000001
80_RB:9M:120d-80_RB:9M:7d	4,8379792	1,20696548	8,46899297	0,0017149
90_RB:10M:120d-80_RB:9M:7d	-8,8682408	-12,49925450	-5,23722701	0,0000000
80_RB:10M:120d-80_RB:9M:7d	-4,3666718	-7,99768553	-0,73565804	0,0068258
80_RB:10M:7d-90_RB:10M:7d	1,5771313	-2,05388248	5,20814501	0,9681530
90_RB:8M:28d-90_RB:10M:7d	-2,8794720	-6,51048572	0,75154177	0,2643060
80_RB:8M:28d-90_RB:10M:7d	-2,0134654	-5,64447911	1,61754838	0,8102051
90_RB:9M:28d-90_RB:10M:7d	7,6375121	4,00649839	11,26852587	0,0000003
80_RB:9M:28d-90_RB:10M:7d	21,0439606	17,41294685	24,67497434	0,0000000
90_RB:10M:28d-90_RB:10M:7d	4,9428993	1,31188551	8,57391300	0,0012521

80_RB:10M:28d-90_RB:10M:7d	13,5180301	9,88701634	17,14904383	0,0000000
90_RB:8M:120d-90_RB:10M:7d	-4,9212491	-8,55226284	-1,29023535	0,0013363
80_RB:8M:120d-90_RB:10M:7d	3,1192892	-0,51172456	6,75030293	0,1641622
90_RB:9M:120d-90_RB:10M:7d	3,1809089	-0,45010485	6,81192263	0,1439158
80_RB:9M:120d-90_RB:10M:7d	16,0894036	12,45838981	19,72041730	0,0000000
90_RB:10M:120d-90_RB:10M:7d	2,3831836	-1,24783017	6,01419732	0,5705583
80_RB:10M:120d-90_RB:10M:7d	6,8847525	3,25373879	10,51576628	0,0000032
90_RB:8M:28d-80_RB:10M:7d	-4,4566032	-8,08761699	-0,82558950	0,0052693
80_RB:8M:28d-80_RB:10M:7d	-3,5905966	-7,22161038	0,04041711	0,0553151
90_RB:9M:28d-80_RB:10M:7d	6,0603809	2,42936712	9,69139461	0,0000406
80_RB:9M:28d-80_RB:10M:7d	19,4668293	15,83581558	23,09784307	0,0000000
90_RB:10M:28d-80_RB:10M:7d	3,3657680	-0,26524575	6,99678174	0,0950259
80_RB:10M:28d-80_RB:10M:7d	11,9408988	8,30988507	15,57191256	0,0000000
90_RB:8M:120d-80_RB:10M:7d	-6,4983804	-10,12939410	-2,86736662	0,0000105
80_RB:8M:120d-80_RB:10M:7d	1,5421579	-2,08885582	5,17317167	0,9738836
90_RB:9M:120d-80_RB:10M:7d	1,6037776	-2,02723612	5,23479137	0,9631992
80_RB:9M:120d-80_RB:10M:7d	14,5122723	10,88125854	18,14328603	0,0000000
90_RB:10M:120d-80_RB:10M:7d	0,8060523	-2,82496144	4,43706605	0,9999883
80_RB:10M:120d-80_RB:10M:7d	5,3076213	1,67660753	8,93863502	0,0004138
80_RB:8M:28d-90_RB:8M:28d	0,8660066	-2,76500714	4,49702035	0,9999682
90_RB:9M:28d-90_RB:8M:28d	10,5169841	6,88597036	14,14799785	0,0000000
80_RB:9M:28d-90_RB:8M:28d	23,9234326	20,29241882	27,55444631	0,0000000
90_RB:10M:28d-90_RB:8M:28d	7,8223712	4,19135749	11,45338498	0,0000002
80_RB:10M:28d-90_RB:8M:28d	16,3975021	12,76648831	20,02851580	0,0000000
90_RB:8M:120d-90_RB:8M:28d	-2,0417771	-5,67279086	1,58923662	0,7942854
80_RB:8M:120d-90_RB:8M:28d	5,9987612	2,36774742	9,62977491	0,0000491
90_RB:9M:120d-90_RB:8M:28d	6,0603809	2,42936712	9,69139461	0,0000406
80_RB:9M:120d-90_RB:8M:28d	18,9688755	15,33786178	22,59988927	0,0000000
90_RB:10M:120d-90_RB:8M:28d	5,2626555	1,63164180	8,89366929	0,0004747
80_RB:10M:120d-90_RB:8M:28d	9,7642245	6,13321077	13,39523826	0,0000000
90_RB:9M:28d-80_RB:8M:28d	9,6509775	6,01996375	13,28199124	0,0000000
80_RB:9M:28d-80_RB:8M:28d	23,0574260	19,42641221	26,68843970	0,0000000
90_RB:10M:28d-80_RB:8M:28d	6,9563646	3,32535088	10,58737837	0,0000026
80_RB:10M:28d-80_RB:8M:28d	15,5314954	11,90048170	19,16250919	0,0000000

90_RB:8M:120d-80_RB:8M:28d	-2,9077837	-6,53879747	0,72323002	0,2506503
80_RB:8M:120d-80_RB:8M:28d	5,1327546	1,50174081	8,76376830	0,0007052
90_RB:9M:120d-80_RB:8M:28d	5,1943743	1,56336051	8,82538800	0,0005847
80_RB:9M:120d-80_RB:8M:28d	18,1028689	14,47185517	21,73388266	0,0000000
90_RB:10M:120d-80_RB:8M:28d	4,3966489	0,76563519	8,02766268	0,0062635
80_RB:10M:120d-80_RB:8M:28d	8,8982179	5,26720416	12,52923165	0,0000000
80_RB:9M:28d-90_RB:9M:28d	13,4064485	9,77543472	17,03746221	0,0000000
90_RB:10M:28d-90_RB:9M:28d	-2,6946129	-6,32562662	0,93640087	0,3652540
80_RB:10M:28d-90_RB:9M:28d	5,8805180	2,24950421	9,51153170	0,0000708
90_RB:8M:120d-90_RB:9M:28d	-12,5587612	-16,18977497	-8,92774748	0,0000000
80_RB:8M:120d-90_RB:9M:28d	-4,5182229	-8,14923669	-0,88720920	0,0044067
90_RB:9M:120d-90_RB:9M:28d	-4,4566032	-8,08761699	-0,82558950	0,0052693
80_RB:9M:120d-90_RB:9M:28d	8,4518914	4,82087768	12,08290517	0,0000000
90_RB:10M:120d-90_RB:9M:28d	-5,2543286	-8,88534230	-1,62331481	0,0004870
80_RB:10M:120d-90_RB:9M:28d	-0,7527596	-4,38377334	2,87825415	0,9999956
90_RB:10M:28d-80_RB:9M:28d	-16,1010613	-19,73207508	-12,47004759	0,0000000
80_RB:10M:28d-80_RB:9M:28d	-7,5259305	-11,15694425	-3,89491676	0,0000005
90_RB:8M:120d-80_RB:9M:28d	-25,9652097	-29,59622343	-22,33419594	0,0000000
80_RB:8M:120d-80_RB:9M:28d	-17,9246714	-21,55568515	-14,29365766	0,0000000
90_RB:9M:120d-80_RB:9M:28d	-17,8630517	-21,49406545	-14,23203796	0,0000000
80_RB:9M:120d-80_RB:9M:28d	-4,9545570	-8,58557079	-1,32354330	0,0012089
90_RB:10M:120d-80_RB:9M:28d	-18,6607770	-22,29179077	-15,02976328	0,0000000
80_RB:10M:120d-80_RB:9M:28d	-14,1592081	-17,79022180	-10,52819431	0,0000000
80_RB:10M:28d-90_RB:10M:28d	8,5751308	4,94411708	12,20614457	0,0000000
90_RB:8M:120d-90_RB:10M:28d	-9,8641484	-13,49516210	-6,23313461	0,0000000
80_RB:8M:120d-90_RB:10M:28d	-1,8236101	-5,45462382	1,80740367	0,8998037
90_RB:9M:120d-90_RB:10M:28d	-1,7619904	-5,39300411	1,86902338	0,9219013
80_RB:9M:120d-90_RB:10M:28d	11,1465043	7,51549055	14,77751804	0,0000000
90_RB:10M:120d-90_RB:10M:28d	-2,5597157	-6,19072943	1,07129806	0,4502698
80_RB:10M:120d-90_RB:10M:28d	1,9418533	-1,68916046	5,57286703	0,8476681
90_RB:8M:120d-80_RB:10M:28d	-18,4392792	-22,07029292	-14,80826543	0,0000000

80_RB:8M:120d-80_RB:10M:28d -10,3987409 -14,02975464 -6,76772715 0,0000000
90_RB:9M:120d-80_RB:10M:28d -10,3371212 -13,96813494 -6,70610745 0,0000000
80_RB:9M:120d-80_RB:10M:28d 2,5713735 -1,05964028 6,20238721 0,4426173
90_RB:10M:120d-80_RB:10M:28d -11,1348465 -14,76586026 -7,50383277
0,0000000
80_RB:10M:120d-80_RB:10M:28d -6,6332775 -10,26429129 -3,00226380 0,0000069
80_RB:8M:120d-90_RB:8M:120d 8,0405383 4,40952454 11,67155203 0,0000001
90_RB:9M:120d-90_RB:8M:120d 8,1021580 4,47114424 11,73317173 0,0000001
80_RB:9M:120d-90_RB:8M:120d 21,0106526 17,37963890 24,64166639 0,0000000
90_RB:10M:120d-90_RB:8M:120d 7,3044327 3,67341892 10,93544641 0,0000009
80_RB:10M:120d-90_RB:8M:120d 11,8060016 8,17498789 15,43701538 0,0000000
90_RB:9M:120d-80_RB:8M:120d 0,0616197 -3,56939404 3,69263345 1,0000000
80_RB:9M:120d-80_RB:8M:120d 12,9701144 9,33910062 16,60112811 0,0000000
90_RB:10M:120d-80_RB:8M:120d -0,7361056 -4,36711936 2,89490813 0,9999968
80_RB:10M:120d-80_RB:8M:120d 3,7654634 0,13444961 7,39647710 0,0354666
80_RB:9M:120d-90_RB:9M:120d 12,9084947 9,27748092 16,53950841 0,0000000
90_RB:10M:120d-90_RB:9M:120d -0,7977253 -4,42873906 2,83328843 0,9999899
80_RB:10M:120d-90_RB:9M:120d 3,7038436 0,07282990 7,33485739 0,0415690
90_RB:10M:120d-80_RB:9M:120d -13,7062200 -17,33723373 -10,07520624
0,0000000
80_RB:10M:120d-80_RB:9M:120d -9,2046510 -12,83566476 -5,57363727 0,0000000
80_RB:10M:120d-90_RB:10M:120d 4,5015690 0,87055522 8,13258271 0,0046254

APÊNDICE III

ESTATÍSTICA DOS TRATAMENTOS

A tibble: 18 × 6

Mistura	Molar	Dias	RC_mean	sd	Tukey
<ord>	<ord>	<ord>	<dbl>	<dbl>	<chr>
1	80_RB 9M	28d	36.7	1.53	a
2	80_RB 9M	120d	31.7	1.44	b
3	80_RB 10M	28d	29.1	0.958	bc
4	80_RB 9M	7d	26.9	1.15	cd
5	90_RB 9M	28d	23.2	0.553	de
6	80_RB 10M	120d	22.5	1.04	e
7	90_RB 10M	28d	20.6	1.53	ef
8	90_RB 9M	120d	18.8	1.61	fg
9	80_RB 8M	120d	18.7	1.26	fg
10	90_RB 10M	120d	18.0	1.13	fgh
11	80_RB 10M	7d	17.2	1.24	fghi
12	90_RB 10M	7d	15.6	0.941	ghij
13	90_RB 9M	7d	14.5	1.74	hij
14	80_RB 8M	28d	13.6	0.400	ijk
15	90_RB 8M	28d	12.7	1.05	jkl
16	90_RB 8M	120d	10.7	0.674	kl
17	80_RB 8M	7d	10.3	0.695	kl
18	90_RB 8M	7d	9.43	1.33	l