

Universidade Federal de Ouro Preto

Escola de Minas

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

PROPEC

Dissertação

**Estudo da ativação alcalina
da lama vermelha e do
resíduo de vidro pelos
métodos one-part e two-part**

Vanessa Pereira Santana

Ouro Preto
2020



UFOP

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO - ESCOLA DE MINAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**ESTUDO DA ATIVAÇÃO ALCALINA DA LAMA VERMELHA E DO
RESÍDUO DE VIDRO PELOS MÉTODOS ONE-PART E TWO-PART**

AUTORA: VANESSA PEREIRA SANTANA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Civil da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Jorge Brigolini Silva

Ouro Preto, agosto de 2020.

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

S232e Santana, Vanessa Pereira .
Estudo da ativação alcalina da lama vermelha e do resíduo de vidro
pelos métodos one-part e two-part. [manuscrito] / Vanessa Pereira
Santana. - 2020.
90 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Jorge Brigolini Silva.
Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro
Preto. Departamento de Engenharia Civil. Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Estruturas e Construção.

1. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.) - Resíduos de vidro. 2.
Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.) - Lama vermelha . 3.
Construção civil. I. Silva, Guilherme Jorge Brigolini . II. Universidade
Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU 624.01

Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB: 1716



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
REITORIA
ESCOLA DE MINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

Vanessa Pereira Santana

ESTUDO DA ATIVAÇÃO ALCALINA DA LAMA VERMELHA e do RESÍDUO DE VIDRO pelos métodos one-part e two-part

Membros da banca

Guilherme Jorge Brigolini Silva - Doutor - UFOP
Keoma Defáveri do Carmo e Silva - doutor - UFLA
Augusto Cesar da Silva Bezerra - Doutor - CEFET/MG
Wanna Carvalho Fontes - Doutor - UFOP
Ricardo André Fiorotti Peixoto - Doutor - UFOP

Versão final

Aprovado em 18 de agosto de 2020

De acordo

Professor (a) Orientador (a)

Guilherme Jorge Brigolini Silva



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Jorge Brigolini Silva, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 21/08/2020, às 09:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0076358** e o código CRC **BA7A2A31**.

Referência: Caso responda este documento, indicar expressamente o Processo nº 23109.005904/2020-71

SEI nº 0076358

R. Diogo de Vasconcelos, 122, - Bairro Pilar Ouro Preto/MG, CEP 35400-000
Telefone: 3135591546 - www.ufop.br

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Senhor Bom Jesus por ser presença constante em minha vida; por sempre iluminar os meus passos e nunca permitir que minha fé fosse abalada. Obrigada por confortar meu coração em todos os momentos de desespero e angústia, e por colocar em meu caminho pessoas maravilhosas, que tanto me ajudaram a percorrer o caminho até aqui.

A meus pais, Claudinei e Rosângela, minhas principais fontes de inspiração e alicerces de todas as minhas conquistas. Obrigada pelo amor incondicional e por nunca me permitir desistir dos meus sonhos. Obrigada pelo apoio e incentivo em todos esse anos tão distantes. Obrigada por tudo! Aos meus irmãos, Matheus e Graziela, pelo companheirismo e cumplicidade de sempre. Aos familiares e amigos pelo apoio, orações e compreensão de minha ausência.

Ao meu orientador, prof. Guilherme pela valiosa orientação e por acreditar em minha capacidade. Agradeço imensamente pela disponibilidade, pela paciência, pelos constantes incentivos que foram fundamentais para realização deste estudo. Não posso esquecer a sua grande contribuição para o meu crescimento como investigadora, desde os tempos de graduação. Eternamente grata por todo o apoio.

Ao professor Ricardo Fiorotti, obrigada por me proporcionar o acesso ao grupo de pesquisa Reciclos, ao qual tenho a honra de fazer parte. Obrigada pelas críticas construtivas, pelas discussões em aula e reflexões que sempre me incentivaram a “pensar fora da caixa” e foram fundamentais para o meu crescimento profissional e pessoal. Muito obrigada por tanto!

Agradeço a todos os membros do grupo de pesquisa RECICLOS e ATIVE por todos os momentos vivenciados. É uma honra pertencer grupos com tantas referências como Zé, Wanna e Keoma. Agradeço ao Júnio, Laís, Humberto, Juliana, Aline, Marcela, Tainá, Júlia e Ana, obrigada por toda cumplicidade, por todos os conselhos, troca de experiências, amizade e pela paciência. Agradeço em especial à Fernanda e Marina, irmãs que mestrado me proporcionou: sem vocês eu não teria conseguido chegar aqui.

Agradeço à República Melindrosa por ser minha família em Ouro Preto e que mesmo após tantos anos, estão sempre presente nos melhores e também nos piores momentos.

Agradeço a Ouro Preto, a cidade mineira que ganhou meu coração baiano, por ser o palco de mais uma conquista e por me proporcionar momentos inesquecíveis.

Por fim, agradeço à UFOP, PROPEC, CAPES, FAPEMIG, CNPq e pelo apoio financeiro e organizacional que contribuíram para a realização e apresentação dessa pesquisa.

RESUMO

Os materiais álcali-ativados vêm ganhando grande atenção na indústria da construção civil nos últimos anos devido ao seu potencial técnico quando comparado a materiais tradicionais de cimento Portland. Materiais precursores, dosagens, ativadores alcalinos e condições de cura são fatores muito estudados para o desenvolvimento da técnica. Entretanto, os métodos de mistura e as diferenças microestruturais que eles podem promover no material, ainda são pouco discutidos. Os materiais álcali-ativados podem ser produzidos por dois métodos de mistura: o *one-part* e *two-part*. Contudo, poucas pesquisas discutem as diferenças físicas, químicas e mineralógicas promovidas por estes dois processos em materiais semelhantes. Assim, o presente trabalho tem por objetivo produzir e comparar matrizes obtidas pelos métodos de síntese *one-part* e *two-part* para ativação alcalina do resíduo da indústria de beneficiamento do alumínio (lama vermelha) e resíduo de vidro. Para o sistema *two-part*, a lama vermelha será utilizada sem nenhum processo de beneficiamento. No sistema *one-part* a lama vermelha utilizada será seca em estufa. Primeiramente, os materiais precursores foram caracterizados física, química e mineralogicamente para estabelecer as melhores dosagens, através de estudos da granulometria, composição química por fluorescência de raios X e composição mineralógica por difração de raios X. Foram produzidos 2 traços para cada método, com razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ iguais a 4 e 6. O tempo de cura para todos os corpos de prova foi de 7 dias a 75 °C. As pastas no estado endurecido foram caracterizadas física, mecânica e mineralogicamente a partir da análise da densidade aparente, absorção de água, resistências mecânicas e difração de raios X. Os geopolímeros obtidos pelo método *one-part* apresentaram melhores propriedades mecânicas quando comparados aos *two-part*. As amostras *one-part* apresentaram resistência mecânica e absorção de água igual a 20 MPa e 10%, respectivamente, enquanto as amostras *two-part* alcançaram 16 MPa e 19%. A análise mineralógica não indicou diferenças significativas entre os dois métodos de misturas. Os diferentes comportamentos mecânicos foram atribuídos à maior homogeneidade das misturas *one-part*, uma vez que a utilização da lama vermelha saturada não permitiu o pleno controle do processo de síntese geopolimérica e dispersão das partículas de vidro e do ativador alcalino.

Palavras-chave: ativação alcalina; método de mistura; *one-part*; *two-part*; lama vermelha; resíduo de vidro.

ABSTRACT

Alkali-activated materials have been gaining great attention in the construction industry in recent years due to their technical potential when compared to traditional Portland cement materials. Precursor materials, dosages, alkaline activators and curing conditions are factors that have been studied for the development of the technique. However, the mixing methods and the microstructural differences that they can promote in the material are still little discussed. Alkali-activated materials can be produced by two mixing methods: one-part and two-part. However, few research discusses the physical, chemical and mineralogical differences promoted by these two processes in similar materials. Thus, the present work aims to produce and compare matrices obtained by the one-part and two-part synthesis methods for alkaline activation of the aluminum processing industry residue (red mud) and glass waste. For the two-part system, the red mud will be used without any beneficiation process. In the one-part system, the red sludge used will be kiln dried. First, the precursor materials were characterized physically, chemically and mineralogically to establish the best dosages, through studies of granulometry, chemical composition by X-ray fluorescence and mineralogical composition by X-ray diffraction. Two lines were produced for each method, with reasons $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ molars equal to 4 and 6. The curing time for all specimens was 7 days at 75 °C. Pastes in the hardened state were characterized physically, mechanically and mineralogically from the analysis of apparent density, water absorption, mechanical strength and X-ray diffraction. The geopolymers obtained by the one-part method showed better mechanical properties when compared to the two-part. The one-part samples showed mechanical resistance and water absorption equal to 20 MPa and 10%, respectively, while the two-part samples reached 16 MPa and 19%. Mineralogical analysis did not indicate significant differences between the two mixing methods. The different mechanical behaviors were attributed to the greater homogeneity of the one-part mixtures, since the use of saturated red mud did not allow full control of the process of geopolymeric synthesis and of dispersion of the glass particles and the alkaline activator.

Keywords: alkaline activation; mixing method; one-part; two-part; red mud; glass waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelo teórico para da ativação alcalina de materiais com baixo teor de cálcio.	21
Figura 2 – Esquema produção geopolímero <i>two-part</i>	29
Figura 3 - Esquema produção geopolímero <i>one-part</i>	34
Figura 4 – Processamento da alumina pelo processo Bayer.....	37
Figura 5 - Etapas de realização da pesquisa	45
Figura 6 – Lama vermelha saturada.....	46
Figura 7 - Processamento da Lama Vermelha: pré-secagem em lâmpada infravermelho (a); material após secagem em estufa a 105° C (b); após moagem (c).	47
Figura 8 – Resíduo de Vidro: após secagem em estufa a 105 °C (a); após moagem (b).	48
Figura 9 - GP6-OP logo após a moldagem (a); após 3 dias de cura em estufa (b).	54
Figura 10 - Distribuição granulométrica da lama vermelha, tamanho em μm	57
Figura 11- Padrão de DRX da lama vermelha.....	60
Figura 12 - Distribuição granulométrica do resíduo de vidro, tamanho em μm	64
Figura 13 – Padrão de DRX do resíduo de vidro.....	65
Figura 14 – Densidade aparente das matrizes álcali-ativadas com 7 dias.....	67
Figura 15 – Resistência à compressão a 7 dias.	67
Figura 16 – Diagrama de Caixa: análise do efeito dos fatores separadamente	69
Figura 17 – Absorção de Água por Imersão, Resistência à Compressão e Densidade Aparente..	70
Figura 18 – Padrões de DRX de amostras aos 7 dias de cura.	72
Figura 19 – Composição de fases cristalinas da LV e das matrizes álcali-ativadas	73
Figura 20 – Padrões de DRX das amostras GP6 aos 7 dias de cura	77
Figura 21 – Quantificação de fases cristalinas e amorfas da LV e das matrizes álcali-ativadas...	78
Figura 22 - Amostras após ruptura à compressão: GP6-TP (a); GP6-OP (b).	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estudos de materiais álcali-ativados <i>two-part</i> relatados na literatura.....	30
Tabela 2 – Estudos de materiais álcali-ativados <i>one-part</i> relatados na literatura.....	32
Tabela 3 – Misturas e Razões Molares.....	52
Tabela 4 – Composição química da lama vermelha	58
Tabela 5 – Resultado QDRX de Lama Vermelha.....	61
Tabela 6 – Balanço de Massa da Lama Vermelha.....	61
Tabela 7 – Composição química do resíduo de vidro	65
Tabela 8 – Two-way ANOVA da resistência à compressão	68
Tabela 9 – Balanço de massa das misturas.....	76

ÍNDICE

1– INTRODUÇÃO	11
1.1 – Justificativa	14
1.2 – Objetivos.....	15
1.2.1 – Objetivos gerais.....	15
1.2.2 – Objetivos específicos.....	15
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 – Ativação Alcalina	16
2.1.1 – Mecanismos de ativação alcalina	19
2.1.3 – Propriedades e Aplicações Dos Cimentos Álcali-Ativados.....	24
2.2 – Ativadores alcalinos	26
2.3 – Método de mistura	28
2.3.1 – Método two-part.....	28
2.3.2 – Método one-part.....	31
2.4 – Materiais precursores.....	35
2.4.1 - Lama Vermelha.....	35
2.4.2– Resíduo de Vidro.....	39
3 – MATERIAIS	43
4 – METODOLOGIA	43
4.1 – Preparação dos materiais	46
4.1.1 - Lama Vermelha.....	46
4.1.2 – Resíduo de Vidro.....	47
4.2 - Caracterização dos materiais precursores.....	48
4.2.1 – Análise Química por Fluorescência de Raios X	49
4.2.2 – Caracterização Física por Análise Granulométrica	49
4.2.3 – Caracterização Mineralógica.....	50
4.5 – Escolha dos traços e produção de corpos de prova prismáticos	50
4.5 – Avaliação das propriedades físicas, mecânicas e químicas.....	54

4.5.1 – Densidade Aparente.....	54
4.5.2 – Ensaio Mecânico e absorção de água	54
4.5.2 – Caracterização mineralógica das pastas endurecidas	56
5 – RESULTADOS.....	57
5.1 – Caracterização dos materiais	57
5.1.1 – Lama Vermelha	57
5.1.2 – Resíduo de Vidro.....	63
5.2 – Caracterização das Matrizes No Estado Endurecido.....	66
5.2.1 – Densidade Aparente.....	66
5.2.2 – Resistência à compressão.....	67
5.2.2 – Absorção de água	70
5.2.3 – Difração de Raios X	71
5.2.4 – Considerações Finais	79
6– CONCLUSÕES	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

1- INTRODUÇÃO

A indústria da construção civil é uma das grandes causadoras de impactos ambientais oriundos tanto da acerbada produção de resíduos, quanto da utilização de expressivo volume de recursos naturais. Além disso, o setor é um dos principais contribuintes para a emissão de gases de efeito estufa, especialmente de dióxido de carbono, proveniente da fabricação do cimento Portland, principal matéria-prima na produção do concreto. A indústria cimenteira sozinha é responsável por cerca de 5 a 8% das emissões globais deste gás (ANDREW, 2018; FELIX e POSSAN, 2018).

De acordo com o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (2018), o Brasil é um dos países que mais produzem e consomem cimento na América Latina, apresentando, em 2018, uma produção de cerca de 53 milhões de toneladas do material. A produção em larga escala de cimento Portland, provoca importantes problemas tanto em termos de consumo energético quanto em termos ambientais ocasionados em seu processo produtivo.

A maior parte do CO₂ emitido pela indústria cimenteira é diretamente atribuído à combustão de combustíveis fósseis e à calcinação de calcário, para a produção do clínquer, principal componente do cimento. O processo de fabricação alcança temperaturas superiores a 1400 °C, e nesse mesmo procedimento são produzidos gases de efeito estufa. Dependendo do tipo de combustível usado nesta produção, 0,65 a 1,0 toneladas de CO₂ são liberados na atmosfera por tonelada de cimento produzido (BOSOAGA, MASEK e OAKLEY, 2009).

Dentre os objetivos e metas definidos pela Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável (ONU, 2015), estão a redução das emissões de gases de efeito estufa e a proteção dos recursos naturais não renováveis. Aliado a isso, a necessidade de minimizar a poluição da água, solo e ar e de diminuir o consumo de energia, vem abrindo caminho para a pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, ambientalmente mais viáveis, que além de buscar eficiência energética e tornar mínima a emissão de CO₂, deve adotar o princípio do reaproveitamento de resíduos impactantes ao meio ambiente gerado pelas indústrias (BRITO, 2018).

Além disso, episódios de desastres que causaram impactos ambientais e sociais em grandes proporções, oriundos do mau gerenciamento de resíduos industriais tais como ocorridos em Minas Gerais nos rompimentos das barragens em Mariana e Brumadinho nos anos de 2015 e 2019, respectivamente, tem deixado a sociedade em alerta. Os governos tem buscado, cada vez mais rigorosamente, regulamentar a extração de matérias-primas e o armazenamento dos mais diversos resíduos. Assim, segundo Carrasco e Puertas (2017), os institutos envolvidos em pesquisas de tecnologia de materiais de construção, estão cada vez mais interessados em questões de desenvolvimento em escala comercial de sistemas com minimização de exploração de matéria-prima para promover novas políticas ambientais e de segurança na indústria.

Diante deste cenário, uma série de ligantes conhecidos genericamente como cimentos alcalinos surgem como uma categoria de materiais promissores no setor construtivo. Esta tecnologia tem sido estudada de forma intensiva como alternativa potencial ao cimento Portland, uma vez que apresentam propriedades que podem comparáveis às de outros materiais cerâmicos aplicados no campo da construção civil (BITENCOURT, TEIDER, *et al.*, 2012). Estes materiais são obtidos pela ativação alcalina de fontes ricas em sílica e alumina, comumente chamadas de materiais precursores.

Segundo Provis (2017), os materiais álcali-ativados podem ser produzidos a partir de diversos materiais precursores, com disponibilidade, características e custo diferente em todo o mundo. Por isso, a tecnologia da álcali-ativação não pode ser considerada uma solução invariável para aplicação em materiais de construção como acontece com o cimento Portland. Entretanto, a ampla variedade de possíveis matérias-primas faz com que classe se apresente muito adaptável a locais com diferente disponibilidade de materiais, podendo contribuir para desenvolvimento de uma indústria sustentável de materiais de construção no futuro.

Há duas formas pelas quais os aglutinantes álcali-ativados podem ser produzidos: o método *one-part*, que caracteriza a mistura dos materiais precursores e ativadores em pó secos com posterior adição de água; e o método *two-part* que é caracterizado pela mistura dos materiais precursores com uma solução ativadora. O método *two-part* é a principal forma de produção aplicada nas pesquisas e na implantação da ativação por álcalis na maioria dos países na atualidade (PROVIS, 2017). No entanto, alguns pesquisadores apontam que é mais desejável

e conveniente desenvolver materiais ativados alcalinamente pelo método *one-part* uma vez que estes podem ser produzidos, comercializados e aplicados de maneira semelhante ao cimento Portland (KE, BERNAL, *et al.*, 2015; LUUKKONENA, ABDOLLAHNEJADA, *et al.*, 2018). Ainda hoje, pesquisas focadas na ativação alcalina *one-part* são relativamente limitadas. O entendimento do mecanismo de formação e mineralogia dos produtos resultantes por este método ainda necessita de estudos mais profundos, além da demonstração da durabilidade a longo prazo (KE, BERNAL, *et al.*, 2015; LUUKKONENA, ABDOLLAHNEJADA, *et al.*, 2018).

A lama vermelha é o resíduo sólido gerado durante o processo de beneficiamento da bauxita para extração de alumina. Após o processo beneficiamento, este material insolúvel é disposto em lagoas de rejeito. Este material representa um grande problema para as indústrias, pois, além de necessitar de grandes áreas para sua acomodação, a sua disposição não adequada pode gerar problemas relacionados à contaminação de águas superficiais e subterrâneas (FILHO, ALVES e MOTTA, 2007). A lama vermelha é altamente alcalina (pH >11) e apresenta em sua composição óxidos de silício e alumínio (MERCURY, CABRAL, *et al.*, 2011).

O vidro é uma substância sólida e amorfa, obtida pelo aquecimento de óxidos, contendo como constituinte principal a sílica. Este material apresenta uma ampla gama de propriedades, a depender da sua composição e por isso tem diversas aplicações (CALLISTER, 2002). À indústria do vidro é atribuída a geração de resíduos que são responsáveis por perigos à saúde dos seres vivos, aos solos, ar e águas devido a sua natureza não biodegradável (LUHAR, CHENG, *et al.*, 2019).

A técnica da ativação alcalina com os resíduos acima mencionados já mostraram resultados promissores, revelando a possibilidade de desenvolvimento de novos materiais com variadas aplicações, usando o artifício do aproveitamento de rejeitos industriais. Entretanto, ainda não há na literatura muitos estudos comparativos entre os métodos de síntese, *one-part* e *two-part*, de cimentos álcali-ativados a partir destes materiais que possa indicar a melhor alternativa e indicar possíveis aprimoramentos na tecnologia.

1.1 – Justificativa

A produção de cimento Portland, o principal material do ramo da construção civil no Brasil, requer elevado consumo de energia, além de emitir grandes quantidades de gases poluentes à atmosfera, gerando consideráveis impactos ambientais (SCHNEIDER, 2011). Assim, é crescente o interesse em se desenvolver novos materiais cimentícios para promover um produto alternativo ao cimento Portland.

Neste contexto, os materiais álcali-ativados surgem como materiais inovadores que, devido às suas propriedades técnicas, se apresentam como promissor substituto do concreto à base de cimento Portland. Vantagens como capacidade de atingir elevadas resistências mecânicas, alternativa benéfica ao meio ambiente com relação ao aproveitamento de resíduos e a resistência a altas temperaturas têm promovido interesse na ciência da ativação alcalina entre os pesquisadores de tecnologia dos materiais de construção (PROVIS e DEVENTER, 2009).

Subprodutos e resíduos industriais podem ser utilizados como matéria-prima na obtenção de aglomerantes ativados alcalinamente. A lama vermelha e o resíduo de vidro apresentam descarte que exigem grandes áreas para sua acomodação e por isso podem ser associados a problemas econômicos, ambientais e técnicos. Além disso, tais resíduos podem apresentar as características necessárias para utilização em álcali-ativação, a exemplo da composição química e morfológica. Dessa forma, além de reduzir o volume de rejeito descartado em barragens e aterros, a utilização de resíduos como materiais álcali-ativados possibilitaria a produção de materiais de construção com propriedades aceitáveis e mais sustentáveis.

Muitos estudos abordam sobre os diferentes métodos de síntese, *one-part* e *two-part*, principalmente quanto as vantagens de produção – setores de aplicação, custo - mas pouco se foi estudado sobre as diferenças microestruturais obtidas pelas duas técnicas, ou ainda, se há diferenças. Os pesquisadores, muitas vezes, optam por um dos dois métodos sem esclarecer sua escolha baseado na expectativa de produto final formado. Entender as diferenças entre os produtos finais, além de direcionar a melhor aplicação de cada técnica, pode apontar para os aprimoramentos necessários para cada método.

1.2 – Objetivos

1.2.1 – *Objetivos gerais*

O objetivo geral do trabalho é produzir e comparar as matrizes obtidas pelos métodos de síntese *one-part* e *two-part* para ativação alcalina da lama vermelha e resíduo de vidro.

1.2.2 – *Objetivos específicos*

- I. Caracterizar física, química e mineralogicamente os resíduos utilizados como materiais precursores (lama vermelha e resíduo de vidro moído).
- II. Produzir matrizes geopoliméricas a partir da ativação alcalina, pelo método *one-part*, utilizando os resíduos secos e moídos comparativamente a misturas produzidas com materiais convencionais.
- III. Produzir matrizes geopoliméricas a partir da ativação alcalina da lama vermelha in natura e resíduo de vidro moído pelo método *two-part*.
- IV. Determinar as propriedades mecânicas, físicas e mineralógicas dos aglomerantes produzidos.
- V. Comparar as matrizes produzidas pelos diferentes métodos de mistura, *one-part* e *two-part*.
- VI. Avaliar o efeito da lama vermelha no estado saturado na obtenção de material álcali-ativado pelo método *two-part*.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Ativação Alcalina

A ativação alcalina é uma técnica que teve sua primeira publicação científica em 1940, realizada pelo pesquisador belga Jessie Purdon. Neste trabalho a escória de alto forno foi ativada com hidróxido de sódio, produzindo um novo material aglomerante (PURDON, 1940 *apud* TORGAL, GOMES e JALALI, 2008). Entretanto, durante as duas décadas posteriores, o estudo a cerca deste novo material apresentou poucos progressos, uma vez que as pesquisas estavam voltadas para o desenvolvimento do cimento tradicional.

No final da década de 1950, Viktor Glukhovsky iniciou estudos a respeito da natureza química dos cimentos antigos utilizados nas construções da Roma antiga e do Egito. Glukhovsky descobriu que os aglomerantes estudados eram formados por compostos de base alcalina, a partir de aluminossilicatos do tipo da escória industrial, podendo ser associado à pesquisa de Purdon (1940, *apud* TORGAL, GOMES e JALALI, 2008). Os estudos evidenciaram que o tais cimentos eram constituídos por hidratos de aluminossilicato de cálcio semelhantes aos do cimento Portland (com estrutura ligeiramente diferente). Eram compostos também por fases cristalinas de analcita, a quem se atribui a resistência à deterioração das argamassas e concretos (PINTO, 2006; TORGAL, GOMES e JALALI, 2008).

Após as descobertas de Glukhovsky, algumas outras pesquisas neste campo foram realizadas, mas foi apenas a partir da década de 1990 que a pesquisa sobre ativação alcalina começou a crescer consideravelmente em todo o mundo. Desde então, houve grande número de publicação de artigos que relatam o desenvolvimento de materiais com ótimo desempenho, produzidos com matérias-primas disponíveis localmente (CARRASCO e PUERTAS, 2017). Grande parte do sucesso desse material nas últimas décadas condiz com a identificação da classe como materiais cimentícios, que também foram designados por ligantes ativados por álcalis ou Materiais Ativados Alcalinamente (MAA).

A partir da década de 1990, então, diversas pesquisas a respeito dos MAA foram produzidas e estes materiais foram reconhecidos pelo grande potencial de utilização na indústria de materiais de construção mais sustentável. Uma das grandes vantagens dos MAA é a utilização

de materiais ricos em aluminossilicatos como matéria-prima, que podem ser adquiridos localmente (PROVIS, 2017). Nos últimos anos, uma variedade de MAAs foi formulada a partir de escórias, argilas, rochas de aluminossilicato, cinzas e outros constituintes (KRIVENKO, 2017).

Segundo Provis (2017), a ativação alcalina é o termo genérico aplicado à reação que ocorre em um material composto por aluminossilicato sólido (denominado material precursor) em condições alcalinas (induzida pela incorporação de um metal alcalino que pode se apresentar na forma sólida ou pode estar dissolvido em solução). O resultado é a produção de um aglomerante que, quando endurecido, se baseia em uma combinação de fases de álcali-aluminossilicato hidratado e/ou fases de álcali-aluminossilicato-terroso.

Palomo *et al.* (1999) complementam descrevendo que a ativação alcalina de materiais é um processo químico que envolve a transformação de estruturas vítreas (parcialmente ou totalmente amorfas e/ou metaestáveis) em compósitos cimentícios compactos. Assim, a estrutura e a composição dos materiais precursores se mostram como fatores determinantes na extensão das reações e na formação dos produtos da ativação alcalina.

Outro fator considerável para a ocorrência do processo de álcali-ativação é o ativador utilizado para a promoção da alcalinidade do meio. van Jaarsveld *et al.* (1997) afirmam que o meio alcalino é extremamente necessário para a geopolimerização do material. O meio alcalino tem a função de dissolver certa quantidade de sílica e alumina por meio da hidrólise da superfície das partículas das matérias-primas. Para Provis (2017) cada material precursor precisará do ativador apropriado (ou combinação de ativadores). Entretanto existem poucas informações prescritivas na literatura sobre dosagem e escolha de um ativador para cada precursor passível de aplicação. Portanto, ainda são necessários estudos e testes a respeito do melhor ativador alcalino para cada material investigado.

Conforme as pesquisas a respeito de MAA se desenvolvem, novos materiais precursores são propostos. De acordo com Pacheco-Torgal *et al.* (2014), diversos diferentes cimentos álcali-ativados foram desenvolvidos nas últimas décadas e estes podem ser classificados com base na natureza dos seus componentes químicos, podendo ser agrupados em duas categorias principais: (1) sistema de alto cálcio e (2) sistema de baixo cálcio. O mesmo autor ainda classifica:

- (1) Sistemas de alto cálcio: materiais ricos em cálcio e silício, onde $\text{SiO}_2 + \text{CaO} > 70\%$, são ativados sob condições alcalinas relativamente moderadas. O principal produto da reação é um gel C-A-S-H (hidrato de silicato de cálcio), semelhante ao gel obtido na hidratação do cimento Portland comum (C-S-H), havendo a incorporação do elemento Al em sua composição.

- (2) Sistemas de baixo cálcio: os materiais precursores são ricos em alumínio e silício. Neste caso, os materiais usados para este modelo de ativação de álcalis apresentam baixos teores de CaO. Por isso, são necessárias condições mais enérgicas para iniciar as reações (como inserção em meios altamente alcalinos e temperaturas de cura acima de 60 °C). O principal produto de reação formado neste caso é um polímero alcalino inorgânico tridimensional, um gel N-A-S-H (ou hidrato de aluminossilicato alcalino). Os materiais produzidos a partir deste sistema de álcali-ativação são conhecidos como geopolímero.

Assim, existem duas principais diferenças que distinguem os dois modelos citados de ativação de álcalis: composição do material a ser ativado (Si e Ca predominam a composição no primeiro, enquanto Si e Al dominam o segundo) e a concentração do ativador (que deve ser baixa/moderada no primeiro modelo e alta no segundo) (PALOMO, GRUTZECK e BLANCO, 1999). Com isso, o mecanismo de ativação, que será tratado na próxima seção deste texto, varia de acordo com a categoria.

Para Pacheco-Torgal *et al.* (2014) existe ainda um terceiro tipo de álcali-ativação, que apresenta produtos correspondentes a uma combinação dos dois tipos descritos, chamado de cimento álcali-ativado híbrido. Neste caso, pode haver ou não a combinação com o cimento Portland e adições minerais, desde que a fonte de alcalinidade do meio não seja o cimento (PROVIS, 2017). Os produtos oriundos desta reação são extremamente complexos e incluem mistura de géis cimentícios: C-A-S-H (que pode absorver sódio em sua composição) e (N, C)-A-S-H (géis N-A-S-H com alto teor de cálcio).

2.1.1 – Mecanismos de ativação alcalina

2.1.1.1 – Ativação alcalina de sistemas com alto teor de cálcio

O primeiro modo de ativação alcalina tratada neste texto é o associado a materiais que apresentam essencialmente em sua composição sílica e óxido de cálcio. Segundo Pacheco-Torgal *et al.* (2014) o material comumente mais utilizado e até então mais estudado para preparação de cimentos e concretos alcalinos deste tipo, é a escória de alto-forno. Segundo Provis e Bernal (2014), um sistema é considerado de alto cálcio quando apresenta razão $Ca/(Si+Al)$ de aproximadamente 1,0.

Os sistemas de MAA com alto teor de cálcio são mais desenvolvidos do que aqueles com baixo teor de cálcio justamente por terem sido os primeiros tipos de materiais da classe a serem estudados (PROVIS e BERNAL, 2014). Nestes estudos, a presença de cálcio é associada aos melhores aspectos da durabilidade do concreto álcali-ativado devido ao seu papel na redução da permeabilidade (PROVIS *et al.*, 2012 *apud* PROVIS; BERNAL, 2014).

Krivenko (2017) e Pacheco-Torgal *et al.* (2014) relatam o modelo que explicaria a ativação alcalina de materiais ricos em sílica e cálcio. Neste mecanismo o cátion alcalino atua como catalisador da destruição das ligações Si-O-Si nas fases iniciais de reação. Pacheco-Torgal *et al.* (2014) sugerem que à medida que as reações avançam, os íons cálcio são absorvidos pela estrutura e o íon alcalino é liberado ao meio. Dessa forma, o cátion alcalino atua impedindo uma reação reversa da formação da ligação do siloxano (Si-O-Si) antes da absorção do íon Ca^{2+} .

O primeiro estudo sobre ativação alcalina, desenvolvido por Purdon e supracitado neste texto, levaram-no a concluir que os hidróxidos de metais alcalinos atuam apenas como catalizadores para ocorrência de certas reações, ou seja, o hidróxido de sódio não participa da composição do produto formado ao final das reações. Esta teoria foi comprovada através da observação da lixiviação desse metal alcalino a partir do ligante produzido endurecido em quantidades semelhantes às presentes na mistura inicial (PURDON, 1940 *apud* TORGAL; JALALI, 2010).

Assim como ocorre na hidratação do cimento Portland, na ativação alcalina também há a formação de um gel como produto principal e de produtos secundários. O produto primário formado neste tipo de ativação alcalina é denominado C-(A)-S-H e é caracterizado como um gel do tipo aluminossilicato alcalino terroso ou um (alumino) silicato de cálcio hidratado. A composição e estrutura do gel C-(A)-S-H varia em relação ao C-S-H gerado na hidratação do cimento Portland convencional. A estrutura do gel C-A-S-H, bem como das fases ou compostos secundários formados, dependem de diversos fatores, tais como tipo e quantidade de ativador alcalino, condições de cura e composição das matérias-primas (PACHECO-TORGAL, LABRINCHA, et al., 2014; PROVIS e BERNAL, 2014).

O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) também já foi encontrado como produto da ativação alcalina de diversos materiais. Yip *et al.* (2005) estudaram os efeitos da adição de escória granulada de alto forno nas propriedades microestruturais e mecânicas de geopolímeros produzidos com metacaulim. Estes autores mostraram que a coexistência dos dois géis, C-S-H e o gel geopolimérico, é possível. Entretanto, foi observado que a precipitação simultânea dos dois géis só é possível em meios com baixo pH (concentração de NaOH menor que 7,5 molar). Em altas concentrações alcalinas, observou-se com predomínio do gel geopolimérico com a incorporação de pequenas quantidades de cálcio.

Alguns estudos associam os sistemas com alto teor de cálcio a ótimos resultados de durabilidade. A análise de concretos de escória ativados por álcalis com idades entre 8 e 30 anos mostrou aumentos contínuos na resistência mecânica e não apresentou processos de deterioração devido a reações envolvendo instabilidade de gel formado (ILYIN, 1994 *apud* PROVIS; BERNAL, 2014).

2.1.1.2 – Ativação alcalina de sistemas com baixo teor de cálcio

O mecanismo pelo qual estes tipos de MAAs ganham resistência é um processo químico complexo. Glukhovky *et al.* (1980) propuseram um mecanismo geral para as reações de ativação para estes materiais constituídos essencialmente por sílica e alumina. Segundo este autor, o mecanismo é formado por um conjunto de reações de dissolução, coagulação e condensação.

Alguns autores propuseram outro modelo mais simplificado que compreende duas etapas: nucleação/polimerização e crescimento do cristal (PACHECO-TORGAL, LABRINCHA, *et al.*, 2014). A Figura 1 apresenta, de forma resumida, este outro modelo com as etapas da formação do gel N-A-S-H. Há a dissolução da fonte de aluminossilicato no meio alcalino, que se transforma em monômeros de sílica e alumina. Os monômeros formados reagem entre si para formar dímeros, o que resulta na formação da rede polimérica. Quando a solução atinge a saturação, há a precipitação de um gel de aluminossilicato, gel N-A-S-H.

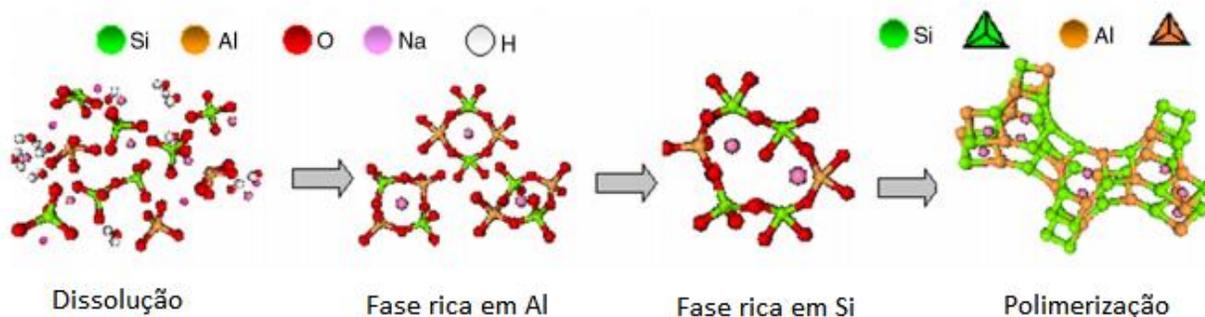


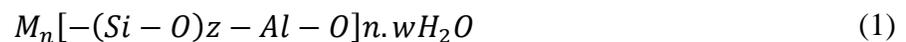
Figura 1 - Modelo teórico para da ativação alcalina de materiais com baixo teor de cálcio.
 FONTE: Adaptado de Palomo *et. al.*, (2014)

Fernández-Jiménez *et al.* (2006) afirmam que o gel formado inicialmente é rico em alumínio, pois o teor de Al^{3+} liberado nas primeiras horas de reação é mais alto que o conteúdo de silício. Este gel é considerado um produto de reação metaestável. Os mesmos autores explicam que isso acontece porque o alumínio é muito mais reativo que o silício e se dissolve mais rapidamente, já que as ligações Al-O-Al são mais fracas do que ligações Si-O-Si. À medida que a reação avança as ligações Si-O-Si vão sendo quebradas, a disponibilidade de silício no meio é aumentada e, conseqüentemente, maior é sua proporção no gel N-A-S-H formado.

Dessa forma, o gel N-A-S-H, é considerado o produto principal da reação de alcali-ativação de materiais compostos essencialmente por sílica e alumina e com baixo conteúdo de cálcio. Este gel, um hidrato de aluminossilicato alcalino amorfo apresenta estrutura tridimensional formada por unidades tetraédricas de AlO_4 e SiO_4 ligadas aleatoriamente. As espécies compartilham todos os oxigênios dos vértices, formando uma estrutura espacial. Os íons

alcalinos atuam na formação da estrutura, equilibrando as cargas negativas (PINTO, 2006; PACHECO-TORGAL, LABRINCHA, *et al.*, 2014).

O termo poli(sialato) foi proposto pelo pesquisador Davidovits e é usado para descrever o produtos formados por este mecanismo. O termo "sialato" representa de forma resumida o silício-oxo-aluminato alcalino (TCHADJIE e EKOLU, 2018). Estas estruturas também são vastamente conhecidas como geopolímeros. O poli(sialato) tem composição química conforme Equação (1):



Nesta Equação (1), o M representa o cátion do metal alcalino (usualmente utilizado potássio ou sódio), n é um grau de policondensação e z é um número inteiro que representa a razão Si/Al que origina diferentes tipos de (poli)sialatos. Assim, quatro unidades básicas são derivadas dessa fórmula de acordo com a razão atômica Si/Al presente na estrutura molecular: Si/Al = 1 (sialato), Si/Al = 2 (sialato-siloxo), Si/Al = 3 (sialato- disiloxo) e Si/Al > 3 (ligação de sialato) (DAVIDOVITS, 1991; PACHECO-TORGAL e JALALI, 2010; TCHADJIE e EKOLU, 2018).

As etapas acima descritas para o mecanismo de ativação alcalina de materiais com baixo teor de cálcio ocorrem quase que de forma simultânea e por este motivo ainda há grande dificuldade na análise de cada uma delas separadamente (PALOMO, GRUTZECK e BLANCO, 1999).

2.1.1.3 – Ativação alcalina de sistemas mistos

Garcia-Lodeiro *et al.* (2012) definem os cimentos alcalinos híbridos como materiais resultantes da ativação alcalina de materiais com teores iniciais de CaO, SiO₂ e Al₂O₃ acima de 20%. Assim, estes cimentos apresentam produtos de reação mais complexos, com formação de diferentes géis. Nestas reações, os dois produtos, gel N-A-S-H e gel C-A-S-H, se desenvolvem

de forma conjunta, a partir de mudanças estruturais e composicionais durante o processo de ativação (PACHECO-TORGAL, LABRINCHA, *et al.*, 2014).

Nessas misturas cimentícias complexas, o tipo de produto formado depende muito das condições da reação, tais como composição química das matérias-primas, tipo e concentração do ativador alcalino e condições de cura, conforme cita Pacheco-Torgal *et al.* (2014). Ainda segundo estes autores, os sistemas cimentícios híbridos mais frequentemente estudados incluem as misturas de baixas quantidades de cimento Portland com escórias de alto forno, cinzas volantes e com escórias de aciaria. Entretanto, existem também sistemas de materiais híbridos sem a incorporação do cimento Portland (KRIVENKO, 2017).

Segundo Provis e Bernal (2014), os géis do tipo N-A-S-H permitem a produção de ligantes com excelente resistência química e térmica. Os géis do tipo C-A-S-H, por sua vez, permitem a produção de materiais que apresentam reduzida permeabilidade devido à ligação química da água no produto final. Dessa forma, o interesse em materiais onde haja a coexistência dois tipos de géis é crescente no campo de MAAs, pois assim, cada produto formado poderá contribuir para o desempenho do material com suas respectivas características.

Além disso, segundo Provis e Bernal (2014), a mistura de aluminossilicatos menos reativos com uma pequena quantidade de uma fonte de cálcio em meio alcalino poderia acelerar o processo de reação, viabilizando aplicação destes materiais. Assim, segundo estes autores, seria possível a valorização de resíduos ou subprodutos que são pouco reativos para fornecer bom desenvolvimento de resistência quando ativado sozinho.

Segundo Krivenko (2017), é possível que parte do Ca^{2+} ligado quimicamente do C-A-S-H seja substituído, durante as reações, por Na^+ , levando à formação de um gel misto, com a presença de sódio e cálcio, C-(N)-A-S-H. Alguns autores sugerem que a solubilidade do cálcio é reduzida em alto pH e por isso, meios altamente alcalinos tendem a dificultar a passagem dos íons Ca para a solução (BERNAL, PROVIS, *et al.*, 2014; KRIVENKO, 2017). Dessa forma, o tipo de ativador alcalino, que influencia diretamente no pH do meio, influenciará também na quantidade de cálcio dissolvido (e disponível para reagir) e, por tanto, na composição dos produtos formados.

Assim, com o pH baixo o suficiente, pode ocorrer uma troca iônica entre o Ca e Na para fornecer o gel (N, C) –A-S-H até que todo o Na seja substituído por Ca (se houver Ca suficiente disponível). Neste caso um gel “N”-A-S-H totalmente trocado por Ca pode parecer ter uma composição de C-A-S-H, mas, com a manutenção da estrutura de aluminossilicato tridimensional, que é facilmente distinguível de um gel C-A-S-H bidimensional. (GARCIA-LODEIRO, PALOMO, *et al.*, 2011; KRIVENKO, 2017).

Garcia-Lodeiro *et al.* (2011) estudaram a compatibilidade dos géis formados com diferentes valores de pH. Os resultados mostraram que a presença cálcio, em baixa quantidade no sistema, modificou a estrutura do gel N-A-S-H formado, havendo a substituição de parte do sódio por cálcio e, conseqüentemente, a formação de géis do tipo (N,C)-A-S-H. Os autores apontaram que o gel N-A-S-H se apresentou estável, neste caso, apenas em sistemas com baixo pH. Por outro lado, na presença de altas quantidades de cálcio e quando o meio apresentava pH acima de 12, havia uma preferência na formação do gel C-A-S-H sob o gel N-A-S-H.

Dessa forma, alguns pesquisadores apontam que a coexistência em gel requer um pH que não seja alto o suficiente para fazer com que o cálcio precipite como portlandita (PROVIS e BERNAL, 2014). No entanto, segundo estes autores, a alcalinidade excessiva desestabilizaria o gel C-A-S-H e resultaria na formação do gel N-A-S-H e da portlandita. Assim, entende-se que o mecanismo de formação dos géis para cimentos álcali-ativados mistos é complexo e ainda não é completamente entendido, demandando muitos estudos para completa compreensão.

2.1.3 – Propriedades e Aplicações Dos Cimentos Álcali-Ativados

Quando utilizados na produção de concreto, os MAAs podem fornecer propriedades que atendem a vários requisitos de desempenho tais como em concretos convencionais (PROVIS e BERNAL, 2014). Pesquisas realizadas até então mostram que é provável que este novo ligante tenha um grande potencial para aplicação no setor da construção civil, podendo se tornar uma alternativa ao cimento Portland (SINGH e MIDDENDORF, 2020).

O potencial de aplicação dos materiais álcali-ativados se encontra justificada nas várias propriedades consideradas imprescindíveis para os materiais aplicados na construção civil.

Provis e van Deventer (2014) e Provis e Bernal (2014) indicam das propriedades apresentadas pelos MAAAs:

- elevada resistência mecânica nas primeiras idades;
- resistência a altas temperaturas e fogo;
- baixa suscetibilidade a degradação por reação álcali-sílica;
- baixa permeabilidade a fluidos e íons cloreto;
- emprego de resíduos industriais; e
- produção associada a baixas emissões de CO₂.

Segundo Pacheco-Torgal e Jalali (2010), a resistência ao ataque por ácidos é considerada por muitos pesquisadores como uma das maiores vantagens dos cimentos obtidos por ativação alcalina, uma vez que os ligantes à base de cimento Portland comum não apresentam essa propriedade de modo expressivo. Davidovits *et al.*, (1990 apud TORGAL e JALALI, 2010) mencionam que as perdas de massa em ligantes ativados alcalinamente foram da ordem de 6% e 7% quando imersos durante 4 semanas em soluções de 5% de ácido clorídrico e sulfúrico. Os mesmos referem que a perda para concretos à base de cimento Portland é de 78% a 95%.

Entretanto, apesar da ampla lista de propriedades desejáveis, Provis e Bernal (2014) tratam sobre a improbabilidade de uma única formulação de MAA apresentar todas as características acima enumeradas. Contudo é possível formular o material que apresente as propriedades essenciais para cada aplicação, ou seja, permite adaptação ao emprego desejado. Para isto, é necessário o conhecimento dos mecanismos de ativação, bem como a natureza dos materiais precursores permitindo que as dosagens resultem em materiais eficientes.

Como é ampla a possibilidade de combinação das várias propriedades dos materiais álcali-ativados, estes apresentam também vastas áreas de emprego. Conforme mais pesquisas são desenvolvidas ao redor do mundo, os setores de aplicação permanecem crescendo. Provis e van Deventer (2014) e Provis (2017) explicitam alguns dos campos de aplicação da tecnologia:

- Componentes de concreto pré-moldado, reforçados e não;
- Argamassas, rejuntas e rebocos;

- Concretos estruturais e concretos leves;
- Matrizes para imobilização de resíduos tóxicos e nucleares, orgânicos e inorgânicos;
- Estruturas subterrâneas e canais;
- Materiais cerâmicos;
- Materiais resistentes a altas temperaturas;

Assim sendo, devido à grande variedade de aplicações, os materiais álcali-ativados têm avançado de modo muito rápido nos últimos anos, garantindo o aprimoramento da técnica e também o aproveitamento de novos materiais precursores, principalmente de resíduos industriais (PROVIS, PALOMO e SHI, 2015).

2.2 – Ativadores alcalinos

Segundo Pacheco-Torgal *et al.* (2014), o ativador alcalino é o segundo componente mais essencial na produção de cimento álcali-ativado. Isso se justifica na natureza do mecanismo de ativação que consiste na liberação de Al e Si ou de Ca e Si, a depender do material precursor utilizado. O meio alcalino é responsável pela formação e estabilização de uma nova estrutura através da dissolução da sílica e alumina e também pela hidrólise da superfície das partículas das matérias primas. A presença de um cátion alcalino no meio ainda é responsável pelo balanceamento das cargas de Si^{4+} e Al^{3+} (SEVERO, COSTA, et al., 2013).

Krivenko (2017) explica que apenas a água não é capaz de realizar as reações necessárias para a ativação alcalina. Quando a água ($\text{pH} = 7$) é misturada com minerais que apresentam ligações com baixo grau de ionicidade, estas ligações não são quebradas, pois a força iônica da água não é suficiente e as ligações covalentes requerem um mecanismo diferente para quebrá-las. Daí a necessidade de incorporação de algum agente catalisador das reações de ativação.

O tipo de ativador a ser utilizados depende da natureza do material precursor e da aplicação prevista para os materiais produzidos. Segundo Pacheco-Torgal *et al.* (2014), os ativadores usados em cimentos alcalinos à base de aluminossilicato (precursores com baixo teor de cálcio) são hidróxidos alcalinos, silicatos alcalinos ou misturas destes dois compostos, pois estes são capazes de gerar a alta alcalinidade necessária para ocorrência das reações. Por outro

lado, os mesmos autores citam que, os cimentos alcalinos com alto teor de cálcio podem ser ativados com sais ácidos fracos, como R_2CO_3 , R_2S ou RF (onde R = alcalino ou alcalino-terroso com íons como Na, K, Li ou Ca), uma vez que a ativação alcalina deste tipo de material requer meios mais moderadamente alcalinos.

Os dois tipos de ativadores mais utilizados para produção de cimentos alcalinos hoje são as soluções de hidróxidos alcalinos e misturas de soluções de silicato alcalino e de hidróxido alcalino. O primeiro deste não adiciona sílica ao sistema, diferente do segundo ativador citado. Os produtos formados dependem então também do tipo de ativador utilizado. Segundo Weng e Sagoe-Crentsil (2007), na reação de síntese, o Al é liberado antes do Si e por isso a variação na quantidade de sílica no ativador resultará em produtos com propriedades e estruturas distintas. Por isso, Palomo *et al.* (1999) cita que o desenvolvimento da resistência mecânica é mais rápido em amostras ativadas com silicatos solúveis do que em amostras ativadas com hidróxidos. O hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e silicatos de sódio ($nSiO_2Na_2O$) são os ativadores mais utilizados, combinados ou não.

Severo *et al.* (2013) explicam que tamanho do cátion é uma característica do ativador que afeta a cinética da reação e a morfologia do material álcali-ativado formado. Segundo estes autores, como o Na^+ tem um tamanho menor que o K^+ , os produtos oriundos da ativação com sódio apresentam formação de pares com menores oligômeros de silicato. Assim, quanto maior o tamanho do cátion, mais favorecida é a formação de maiores oligômeros de silicato na qual o $Al(OH)^{-4}$ prefere se ligar, resultando em maior grau de condensação. Por este motivo é aceito que os precursores ativados com KOH apresentam maior resistência à compressão em comparação com materiais sintetizados a partir de soluções de NaOH. Entretanto, o KOH é um ativador com maior custo que os NaOH, o que dificulta a utilização deste ativador.

Não há concordância a respeito da concentração ideal de ativador alcalino, uma vez que este parâmetro depende tanto do ativador quanto o material precursor utilizado. Entretanto entende-se que altas doses de álcalis podem ser prejudiciais, pois o excesso de álcalis no meio aumenta a eflorescência, resultando, assim, um material mais frágil. Além disso, os fatores econômicos também devem ser considerados, uma vez que quanto maior a dosagem, maior o custo final do material (PACHECO-TORGAL, LABRINCHA, *et al.*, 2014).

2.3 – Método de mistura

Além na natureza dos materiais precursores e ativadores alcalinos, outro aspecto que caracteriza a ativação alcalina é a forma como é realizada a mistura das matérias-primas. São conhecidas duas formas básicas pelas quais os aglomerantes álcali-ativados podem ser produzidos. O primeiro método é conhecido como mistura *one-part*, também intitulado por alguns autores como método “*just add water*”. Neste sistema é primeiramente realizada a mistura de todos os materiais precursores secos, para posteriormente haver a adição da água, de modo análogo à preparação de materiais produzidos com cimento Portland convencional. O segundo método, conhecido como mistura “*two-part*”, se caracteriza pelo fato do ativador alcalino já se apresentar dissolvido no início da mistura, em forma de solução. Assim, neste segundo caso, os materiais precursores são misturados diretamente com a solução alcalina. Sobre a aplicabilidade de cada método de produção no mercado, pode ser declarado:

O tipo de mistura “*two-part*” é provavelmente o principal caminho a ser seguido na implantação inicial da ativação de álcalis na maioria dos mercados, e a maioria dos produtos que já estão no mercado é produzida dessa maneira. No entanto, é provável que os sistemas “*one-part*” se tornem uma tecnologia mais escalável no futuro devido ao escopo de produção e distribuição da fábrica como material ensacado, uma vez que essa tecnologia se tornar madura e com os vários problemas relacionados ao desenvolvimento de resistência, geralmente lento das misturas de uma parte forem resolvidos. A mistura “*two-part*” parece mais escalável para o trabalho pré-fabricado, onde o manuseio de produtos químicos e os regimes de cura podem ser controlados mais de perto (PROVIS, 2017, p. 41).

Além dos aspectos envolvendo viabilidade técnica e econômica, o tipo de mistura realizada para a ativação alcalina interfere em outras propriedades tais como resistência, porosidade e outros. Luukkonena *et al.* (2018) relata que as composições típicas dos materiais produzidos em “*two-part*” apresentaram melhores propriedades mecânicas quando a razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ está entre 3,3 a 4,5. Entretanto, se forem utilizados resíduos como precursores, essa faixa pode não ser aplicável, devido à variabilidade destes materiais. As relações molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ relatadas em materiais “*one-part*” variam de 0,75 a 6,02.

2.3.1 – Método *two-part*

O método de mistura usualmente chamado de convencional é definido pela reação entre uma solução aquosa concentrada do elemento ativador (hidróxido alcalino, silicato, carbonato ou

sulfato) e o precursor sólido de aluminossilicato, ou seja, duas partes (*two-part*) além da água. O esquema de representativo do método está representado na Figura 2.

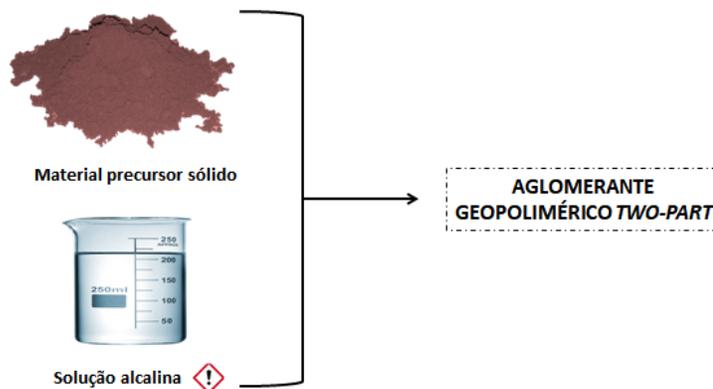


Figura 2 – Esquema produção geopolímero *two-part*.

A maioria das pesquisas realizadas até a década passada se concentra no processamento de geopolímeros pelo método *two-part*. Vários materiais precursores, ativadores alcalinos e diversas condições de cura levaram os pesquisadores aos mais distintos resultados. A Tabela 1 apresenta alguns dados encontrados na literatura para misturas *two-part*. Fica evidente pela análise da Tabela abaixo a não uniformidade dos resultados obtidos para os mais diversos materiais, o que dificulta a aplicação da tecnologia em materiais de construção, conforme cita Provis (2017). Apesar disso, alguns dos resultados colhidos mostram rápido desenvolvimento de resistência mecânica, característica dos materiais álcali-ativados.

Entretanto existem muitos desafios na produção do geopolímero preparado pelo método de mistura *two-part*. Uma das grandes dificuldades está relacionada à manipulação de grandes quantidades de soluções alcalinas, devido à natureza das soluções ativadoras que são corrosivas e perigosas, inviabilizando o procedimento de produção no canteiro de obras, por exemplo (LUUKKONENA, ABDOLLAHNEJADA, *et al.*, 2018). Além disso, a síntese da tecnologia geopolimérica *two-part* ainda é considerada onerosa, pois os ativadores de álcalis ainda são caros. Alguns autores ainda apontam para a incerteza da durabilidade em relação aos efeitos do envelhecimento em geopolímeros e para as possíveis reações álcali-agregados (XUN, HONG, *et al.*, 2017).

Tabela 1 - Estudos de materiais álcali-ativados *two-part* relatados na literatura.

Material Precursor	Ativador Alcalino (Solução)	Temperatura de Cura	Resistência Mecânica (Mpa)			Referência
			7d	14d	28d	
Cinzas Volantes ¹ , Lama Vermelha.	Na ₂ SiO ₃ + NaOH	Temperatura ambiente	~10,0	-	~12,7	Li <i>et al.</i> (2019)
GGBF ² , Cinzas Volantes	Na ₂ SiO ₃ + NaOH	Temperatura ambiente	~48,0	-	~69,0	Lau <i>et al.</i> (2019)
RBMF ³	NaOH	100 °C	~112	-	-	Defáveri <i>et al.</i> (2019)
Cinzas Volantes, Lama Vermelha	Na ₂ SiO ₃	60 °C + 20 °C	~20,0	~22,0	~23,8	Hu <i>et al.</i> (2019)
Caulim	Na ₂ SiO ₃ + NaOH	65 °C + 21 °C	-	-	~55,6	Balczár <i>et al.</i> (2016)
Lama Vermelha, Resíduo de Vidro	NaOH	60 °C	~24,0	-	-	Bădănoiu <i>et al.</i> (2015)
Lama Vermelha, Cinzas de Casca de Arroz	NaOH	Temperatura Ambiente	-	~1,7	~7,9	He <i>et al.</i> (2013)

Por outro lado, apesar das dificuldades, considera-se que o concreto geopolimérico *two-part* já pode ser aplicado comercialmente, uma vez que, segundo Provis e Deventer (2009) já existem estudos e experiência suficiente disponível para garantir acesso à tecnologia e controle de qualidade. Tais geopolímeros convencionais já foram aplicados em larga escala, como, por exemplo, no Aeroporto Brisbane West Wellcamp na Austrália, em 2014. Neste caso, aproximadamente 40.000 m³ de concreto geopolimérico foi produzido, se tornando a maior aplicação desta nova classe de concreto no mundo (GLASBY, DAY, et al., 2015).

¹ Cinzas volantes provenientes de incineração de resíduos sólidos urbanos.

² Escória Granulada de Alto Forno.

³ Rejeito de Barragem de Minério de Ferro.

2.3.2 – Método *one-part*

O processo de mistura *one-part*, também conhecido como “*just add water*”, proporciona como maior vantagem frente ao método *two-part* o aumento da viabilidade comercial de cimentos álcali-ativados. Uma das maiores características da técnica está na possibilidade de produção e comercialização semelhante ao cimento Portland (HAJIMOHAMMADI, PROVIS e VAN DEVENTER, 2008). Neste método o ativador alcalino se encontra na forma sólida e é combinado com os precursores sólidos de aluminossilicato, formando uma mistura seca antes da incorporação da água. Dessa forma, evita-se a manipulação de soluções viscosas e perigosas, uma vez que a solução se forma diretamente no sistema de reação no momento de produção da pasta.

A grande diferença deste sistema para o método *two-part* é o momento de dissolução do material alcalino. No método *two-part*, as soluções são previamente produzidas e por isso a dissolução das espécies alcalinas ocorre antes da mistura com os demais materiais precursores. Já no método *one-part*, esta dissolução passa a compor uma etapa no processo de ativação alcalina. Nesta etapa, as espécies químicas de materiais alcalinos sólidos são levadas a um estado de energia mais baixo quando dissolvidas em água e por isso há uma liberação calor mais acentuada que em misturas *two-part* (SUWAN e FAN, 2017).

O primeiro aparecimento de uma mistura *one-part* foi quando Purdon (1940 *apud* LUUKKONEN *et al.* 2018) propôs a mistura a seco de escória e hidróxido de sódio sólido e, posteriormente, adicionou água para preparar uma mistura de argamassa. Segundo relatado por Luukkonena *et al.* (2018), após Purdon, alguns pesquisadores patentearam misturas *one-part*, tais como Heitzmann (1987), Schwarz e Andre (1994) e Davidovits também (1994). Posteriormente, vários outros estudos foram relatados, conforme observado na Tabela 2, intensificando a pesquisa de aplicação deste método de processamento.

Tabela 2 - Estudos de materiais álcali-ativados *one-part* relatados na literatura.

Material Precursor	Pré-Tratamento	Ativador Alcalino Sólido	Temperatura de Cura	Resistência Mecânica (Mpa)			Referência
				7d	14d	28d	
Cinzas de casca de arroz	-	NaAlO ₂	80 °C	~30,0	-	-	Sturm <i>et al.</i> (2016)
Lama Vermelha, Sílica Ativa	Calcinação 800°C/1h	NaOH	20 °C	~13,0	-	~31,5	Ye, <i>et al.</i> (2016a)
Lama Vermelha	Calcinação 800°C/1h	NaOH	20 °C	~2,5	~2,2	~1,8	Ye, <i>et al.</i> (2016 b)
Cinzas Volantes	-	LV ou NaOH	23 + 60°C	~1,6	~1,6	~1,6	Choo <i>et al.</i> (2016)
Cinzas Volantes	Moagem 2h.	NaOH, MgO e CaO	T. ambiente	~17,0	~25,0	~35,0	Mataalkah <i>et al.</i> (2017)
GGBFS	-	NaOH + lodo de papel	35 °C	~26,0	-	~43,0	Adesanya <i>et al.</i> (2018)

Duxson e Provis (2008) associam a discussão do projeto de misturas *one-part* à produção do cimento Portland comum (CPC). Segundo estes, o comportamento da hidratação do CPC, que foi estudado e desenvolvido por muitos anos, é determinado predominantemente pela composição química das matérias-primas e pela finura das partículas. Dessa forma, o princípio desenvolvido de composição ideal para a química do CPC poderia nortear a um sistema de produção semelhante de cimento geopolimérico. Ainda segundo os mesmos autores, nas misturas *one-part* geralmente há o uso de precursores sólidos finamente moídos. A maior área superficial das partículas proporciona alta demanda de água, mas também proporciona uma alta extensão de reação. Entretanto ainda há pouco entendimento sobre cinética desta reação. Dessa forma, a ideia proposta pelos autores é desenvolver melhorias nos materiais precursores para torná-los mais suscetíveis à ativação alcalina, baseando-se no conceito de fornecer o equilíbrio correto de componentes em cada estágio do processo de geopolimerização.

Existem muitas maneiras de desenvolvimento de precursores que são apontadas como técnicas eficientes neste aperfeiçoamento. Segundo Duxson e Provis (2008), dentre essas maneiras pode-se citar a calcinação dos materiais precursores e/ou moagem, para que seja criado um clínquer semelhante ao cimento Portland, mas que, diferente do CPC, seja baseado na química de aluminossilicato alcalino. A calcinação e moagem são hoje aplicadas, principalmente para materiais considerados menos reativos e são conhecidos por como ativação termoquímica e ativação mecanoquímica. Ainda segundo Duxson e Provis (2008), outra forma de emprego do mecanismo de geopolimerização é sugerida pela preparação de um geopolímero *two-part* que, depois de endurecido seria moído e atuaria como precursor de um geopolímero *one-part*.

O método de ativação termoquímico para sintetizar cimentos geopoliméricos *one-part* envolvem a ativação das matérias-primas por meio da calcinação (incluindo os precursores de aluminossilicato e álcalis) em temperaturas elevadas. Vários estudos produziram cimento geopolimérico *one-part* através da calcinação de aluminossilicatos de baixa reatividade na presença de hidróxidos alcalinos (ver Tabela 2). Ye *et al.* (2014) observaram a transformação de fases de aluminossilicato da lama vermelha durante o processo de calcinação da mesma em diversas temperaturas. As transformações ocorridas resultaram em mudanças na solubilidade das fases minerais, influenciando, então, no produto final formado. Ye *et al.* (2016a) indicaram que o tratamento térmico alcalino poderia ser usado para melhorar as condições de desenvolvimento de geopolímero à base de lama vermelha. No entanto, esse tipo de método de tratamento é considerado energeticamente oneroso, pelo emprego de altas temperaturas de processamento, além da necessidade emprego de teores alcalinos relativamente altos (MATALKAH, XU, *et al.*, 2017).

A ativação mecanoquímica se caracteriza pela moagem dos precursores juntamente com os ativadores alcalinos, gerando transformações físico-químicas e reações químicas que modificam o material após a aplicação de energia mecânica (MATALKAH, XU, *et al.*, 2017). Este método foi estudado por Balczár *et al.* (2016), onde estes examinaram esta opção de ativação em comparação com a ativação térmica para a produção de argamassa geopolimérica produzida com caulim. Ambos os métodos de ativação mostraram a capacidade de amorfização da estrutura, entretanto, várias diferenças estruturais importantes foram observadas. Neste estudo, algumas fases, tais como muscovita, não foram decompostas na ativação térmica,

diferente da ativação mecânicoquímica. Além disso, a remoção da água estrutural que é observada na ativação termoquímica, não foi observada na ativação mecanoquímica. Atualmente, a ativação mecânica é amplamente utilizada no pré-tratamento de materiais precursores devido ao consumo de energia (WEI, ZHANG e BAO, 2017; LI, MIN, *et al.*, 2019). Segundo Matakah *et al.* (2017), a ativação mecânica reduz o tamanho, altera a forma e aumenta a reatividade das partículas. Os autores citaram ainda que tratamento mecânico trás benefícios também para as misturas *two-part*, mostrando um aumento de até 80% na resistência à compressão quando comparado com o preparado com cinzas volantes sem tratamento.

A simples mistura do ativador alcalino seco e dos precursores de aluminossilicato (sem algum método de pré-tratamento dos precursores) é outra metodologia seguida para a produção de cimento geopolimérico *one-part*. Esta metodologia pode ser observada por muitos autores (ver Tabela 2), como, por exemplo, por Sturm (2016) que sintetizou cinzas de casca de arroz com aluminato de sódio. A mistura originou em um cimento geopolimérico que requeria cura em temperatura elevada para produzir níveis viáveis de resistência à compressão em idade precoce. No entanto, em idades posteriores, foi observada uma queda na resistência à compressão. A Figura 3 exhibe o esquema de representativo do método de mistura.

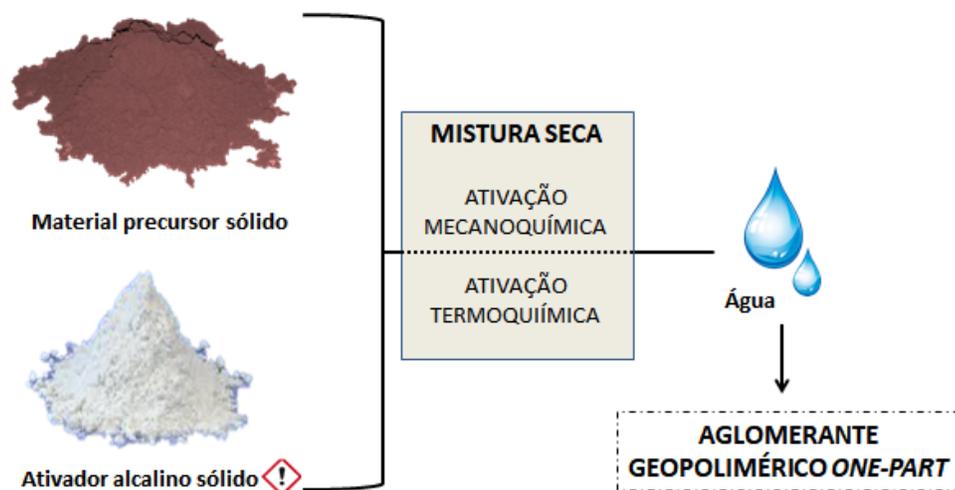


Figura 3 - Esquema produção geopolímero *one-part*.
FONTE: Adaptado Luukkonena, *et al.*, 2018.

Dessa forma, o processo de mistura *one-part* é considerado por muitos autores como o método mais razoável para a implantação em larga escala de cimentos álcali-ativados, já que a maioria dos processos necessários pra o controle de qualidade pode ser tratada nas fábricas, facilitando o emprego da tecnologia (PROVIS e DEVENTER, 2009). No entanto, segundo Sturm *et al.* (2016) os sistemas *one-part* são frequentemente dominados por zeólitos e as resistências a compressão relatadas são geralmente menores do que para os geopolímeros convencionais de *two-part*. Segundo Luukkonena *et al.* (2018), poucos estudos descrevem o mecanismos de formação de materiais ativados por álcalis *one-part*. Dessa forma, muitos estudos ainda devem ser realizados para melhor compreensão do método.

2.4 – Materiais precursores

2.4.1 - Lama Vermelha

Apesar de ser o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, depois do oxigênio e silício, o alumínio não existe na forma metálica na natureza devido a sua grande afinidade química com o oxigênio. Assim, os compostos de alumínio geralmente são encontrados em forma de óxidos ou hidróxidos e sua obtenção parte da mineração da bauxita (ABAL, 2019; WAO, 2019).

A bauxita é um minério que pode ser encontrado em três principais grupos climáticos: Mediterrâneo, Tropical e Subtropical, e é partir dela que é obtida a alumina. A bauxita deve apresentar no mínimo 30% de óxido de alumínio (Al_2O_3) aproveitável para que a produção seja economicamente viável. As reservas brasileiras de bauxita, além da ótima qualidade do minério, também estão entre as maiores do mundo (ABAL, 2019).

Segundo WAO (2019), o processo mais econômico de obter alumina a partir de bauxita é o processo Bayer. Processo este que foi inventado e patenteado, em 1887, pelo cientista austríaco Karl Josef Bayer. A técnica é descrita a seguir com a identificação das etapas na Figura 4.

1. **Moagem:** O minério de bauxita é triturado, para que a redução do tamanho das partículas, e consequente aumento da área de superfície do material, potencialize o posterior ataque com soda cáustica.
2. **Digestão:** Uma solução de soda cáustica (NaOH) quente é adicionada para dissolver os minerais contendo alumínio na bauxita (gibbssita, boemita e diásporo) para formar uma solução supersaturada de aluminato de sódio ou “licor prensado” enquanto as impurezas não dissolvidas presentes na amostra, insolúveis, permanecem na fase sólida (lama vermelha). As condições no digestor (concentração de soda cáustica, temperatura e pressão) são definidas de acordo com as propriedades do minério de bauxita explorado.
4. **Clarificação:** Nesta etapa é empregada a separação dos sólidos insolúveis (lama vermelha) do licor por sedimentação. Aditivos químicos (floculantes) são adicionados para auxiliar o processo de sedimentação. O resíduo de bauxita, mais denso, afunda nos tanques de decantação e é transferido para os tanques de lavagem, onde passa por uma série de etapas de lavagem para recuperação e reaproveitamento da soda cáustica.
5. **Precipitação:** Nesta fase, a alumina é recuperada por cristalização do licor, que é o aluminato de sódio supersaturado. O processo de cristalização é conduzido pelo resfriamento progressivo do licor, resultando na formação de pequenos cristais de tri-hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$. Estes cristais crescem e se aglomeram para formar cristais maiores.
5. **Calcinação:** O material é levado aos calcinadores, onde é submetido a temperaturas elevadas (até 1100 °C) para eliminar a umidade livre e a água quimicamente ligada, produzindo sólidos de alumina. A alumina, um pó branco de aspecto arenoso, é o produto desta etapa e o produto final do Processo Bayer. A partir dessa etapa, ele é enviado às fundições de alumínio ou à indústria química.

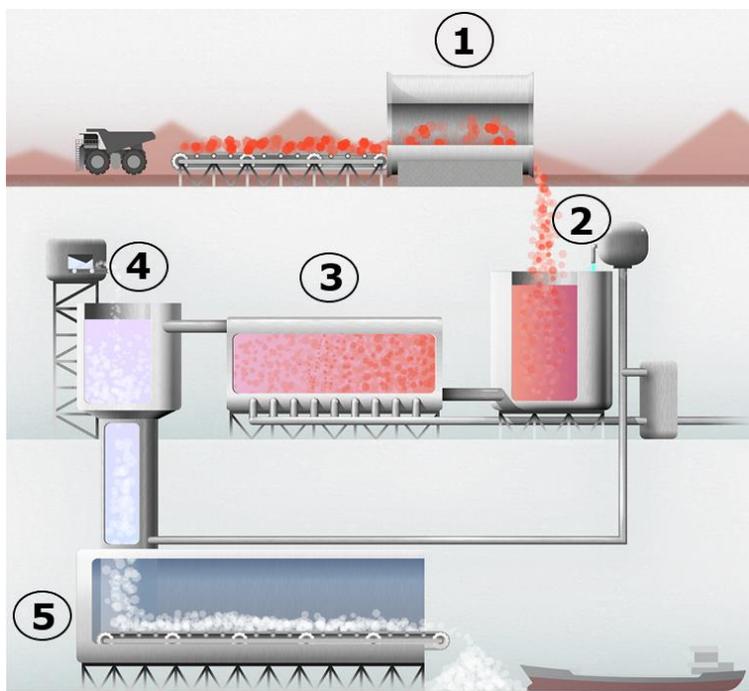


Figura 4 – Processamento da alumina pelo processo Bayer.
 FONTE: Adaptado de WAO (2019)

O subproduto do processo Bayer é composto principalmente pela fração insolúvel do minério de bauxita que permanece após a extração dos componentes que contêm alumínio. Algumas impurezas são encontradas no resíduo, uma vez que elas não são dissolvidas pela soda cáustica, tais como óxidos de ferro (30 - 60%), dióxido de titânio (2 - 25%) e óxido de silício (3 - 50%). Além disso, ainda é encontrada alumina não dissolvida (10 - 20%), e uma ampla gama de outros óxidos que variam de acordo com a fonte de bauxita. A alta concentração de compostos de ferro na bauxita confere ao subproduto sua característica cor avermelha e, por isso, este material é comumente conhecido como Lama Vermelha (LV) (SUTAR, MISHRA, *et al.*, 2014; ABAL, 2019; WAO, 2019).

Estima-se que as jazidas mundiais disponíveis de bauxita apresentem em torno 75 bilhões de toneladas, e a maior parte destas se encontra na África, Oceania, América e Ásia (WANG, SUN, *et al.*, 2019). Segundo o Instituto Internacional do Alumínio (2018) dependendo do tipo de minério, são necessárias 4,0 a 6,0 toneladas de bauxita para refinar 2,0 toneladas de alumina, que por sua vez são fundidas para produzir aproximadamente 1 tonelada de metal de alumínio. Dessa forma, há uma grande produção de resíduo de bauxita em todo mundo.

A lama vermelha é um material altamente alcalino, apresentando $\text{pH} > 11$ (MERCURY, CABRAL, *et al.*, 2011). Por isso, o processo descarte da lama vermelha é um grande problema enfrentado pela indústria de extração de alumínio. O armazenamento da lama em lagoas requer uma grande área para seu descarte, além de um intenso acompanhamento para adequada manutenção dessas áreas, o que impacta diretamente nos custos desta indústria. Sua disposição inadequada pode ocasionar problemas ligados à contaminação de solos e águas superficiais como lençóis freáticos por ferro, compostos alcalinos e outros agentes (FILHO, ALVES e MOTTA, 2007; ANTUNES, CONCEIÇÃO e NAVARRO, 2011). Devido à grande dificuldade do descarte deste resíduo, depositar a lama vermelha de maneira segura e apropriada tem um custo de 5% do valor da produção do alumínio (VILLAREJO *et al.*, 2012).

Devido às características químicas e mineralógicas do resíduo de bauxita, diversos pesquisadores têm investigado novas formas de utilização deste material em materiais de construção, tais como cimento, cerâmica, tijolos, geopolímeros, de forma a eliminar ou minimizar os problemas relacionados ao seu armazenamento (KHAIRUL, ZANGANEH e MOGHTADERI, 2019).

A lama vermelha não é considerada um material ideal para a ativação alcalina, pois, apesar de apresentar os elementos necessários para ativação alcalina, sílica e alumina, a baixa razão molar desses óxidos não garante a produção de materiais com propriedades mecânicas desejáveis e estáveis. Além disso, parte destas espécies se encontra na forma cristalina. Portanto, algumas vezes é necessário um pré-tratamento (térmico ou físico como moagem para aumentar a reatividade do material) e mistura com outros materiais para assim elevar a razão molar citada (HU, LIANG, *et al.*, 2019).

É relatado que a lama vermelha, na forma em que é disposta pode conter em seu líquido o alumínio como ânion alcalino $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou pode apresentar também este elemento em fases sólidas, como hidróxidos de alumínio (gibbsita), silicatos de aluminato de sódio (sodalita, cancrinita) e hidratos de aluminato de cálcio (BÃDÃNOIU, AL-SAADI e VOICU, 2015).

Muitos trabalhos envolvendo a ativação alcalina da lama vermelha já foram realizados a partir da combinação deste resíduo com outros materiais precursores tais como metacaulim, cinzas volantes, cinzas de casca de arroz, resíduo de vidro e outros (BĀDĀNOIU, AL-SAADI e VOICU, 2015; CHOO, LIM, *et al.*, 2016; KE, BERNAL, *et al.*, 2015; TONIOLO, RINCÓN, *et al.*, 2018; MUCSI, SZABÓ, *et al.*, 2019). Entretanto, na maioria das vezes a lama vermelha passa pelo processo de secagem antes da álcali-ativação. Atualmente há algumas poucas informações disponíveis na literatura sobre a síntese de materiais ativados alcalinamente formados pela mistura da lama vermelha não seca, ou seja, na forma saturada em um líquido altamente alcalino, com outros rejeitos como o resíduo de vidro (YANG, MOCADLO, *et al.*, 2019; FAGUNDES, 2019).

2.4.2– Resíduo de Vidro

O vidro é uma substância inorgânica, homogênea e amorfa, obtido a partir de silicatos. É produzido a partir do aquecimento das matérias-primas a temperaturas acima do ponto de fusão destas. O resfriamento rápido de uma massa em fusão evita a cristalização do material, formando o material amorfo. Suas principais características e que justificam a sua grande utilização na sociedade moderna são a transparência e a dureza (CALLISTER, 2002).

Segundo Arkeman (2000) há várias discordâncias a respeito da origem do vidro. Os fenícios e os egípcios disputam o título de inventores do material uma vez que os historiadores não disponham de dados precisos sobre sua procedência. Entretanto, alguns historiadores afirmam que foram descobertos objetos de vidro nas necrópoles egípcias, e por isso, imagina-se que o vidro já era conhecido há pelo menos 4.000 anos A. C.. Outros autores apontam os navegadores fenícios como os precursores da indústria do vidro. A partir da revolução industrial e da mecanização dos processos, o vidro se tornou uma próspera tecnologia e é hoje um dos materiais mais utilizados (CEBRACE, 2020).

O vidro é composto principalmente por sílica (SiO_2), sódio (Na_2SO_4) e cálcio (CaO), podendo apresentar também magnésio (MgO), alumina (Al_2O_3) e potássio (K_2O) A fusão da mistura de todas as matérias-primas garante a homogeneidade do material. Óxidos cálcio, de

magnésio e de alumínio, são muitas vezes adicionados à mistura com a finalidade melhorar as propriedades do material, (CALLISTER, 2002).

Devido à diversidade em composição química, o vidro apresenta uma ampla gama de propriedades e conseqüentemente, de aplicações. As propriedades mecânicas, térmicas e óticas dependem da sua estrutura, como ligações interatômicas e da microestrutura. Estas características, por sua vez, dependem da composição química da matéria-prima e do processo de fabricação (CALLISTER, 2002). Uma das características deste material é a elevada estabilidade química, que permite a incorporação de praticamente qualquer elemento químico em sua estrutura (SCARINCI, BRUSATIN, *et al.*, 2000) .

Segundo dados da Associação Brasileira das Indústrias de Vidro (ABIVIDRO, 2020) em 2018 foram produzidos mais de 55 milhões de metros quadrados de vidro no Brasil. Grande parte do material produzido é completamente reciclável, entretanto apenas 47% destes resíduos gerados, são reciclados no Brasil (CEMPRE, 2020). Por questões técnicas, parte do resíduo de vidro produzido não pode ser reutilizado na sua cadeia produtiva. As indústrias de beneficiamento de vidros é um dos setores responsáveis pela produção de uma parcela expressiva de resíduos não recicláveis (FILOGÔNIO, REIS, *et al.*, 2014).

As indústrias de beneficiamento de vidro tem a função de transformar as chapas de vidro em produtos que serão utilizados nas mais diversas aplicações, proporcionando o acabamento na lateral e perfuração das chapas. Dentre as etapas de beneficiamento então a lapidação e corte das chapas e durante estes processos um resíduo de vidro desgastado é gerado. Para garantir a durabilidade do vidro, durante os processos de lapidação e corte utiliza-se água para diminuir a temperatura e o atrito no contato do maquinário com as chapas de vidro. O vidro desgastado, em forma de pó, produzido nesse processo se mistura com a água utilizada na operação. Posteriormente, por sedimentação a água e o resíduo são separados. A água é reaproveitada para novo ciclo de lapidação e corte enquanto o resíduo sólido passa por um filtro de prensa para retirada de maior quantidade de possível água que ainda possa estar presente (FILOGÔNIO, REIS, *et al.*, 2014; ANTÔNIO, 2012).

O produto final é o resíduo de vidro, uma torta prensada levemente úmida. Este rejeito industrial não pode ser reciclado para produção de novas chapas de vidro, pois pode causar danos aos fornos e gerar bolhas no novo material produzido, devido à sua granulometria (CALDAS, 2012). Dessa forma, na maioria das vezes, o resíduo não pode ser reutilizado dentro da própria indústria de vidro.

O descarte do resíduo de vidro não reciclável representa um problema ambiental e econômico para indústrias do setor. O vidro não é um material biodegradável e normalmente seu resíduo é disposto em aterros, o que não é uma solução ambientalmente viável. Dessa forma, há grande necessidade de estudos de busquem a reutilização dos resíduos gerados (SHAOA, LEFORTA, et al., 2000).

Existem muitas pesquisas que buscam a incorporação de resíduo de vidro no setor da construção civil, tanto como agregados em materiais cimentícios tradicionais (argamassas e concretos de cimento Portland) como também como precursor geopolimérico. Cyr *et al.* (2012) apontam que a aplicação de resíduo de vidro como agregados em materiais à base de cimento Portland pode levar ao efeito adverso da reação alcalina-sílica (RAS). A RAS é a reação que ocorre entre os álcalis do cimento e a sílica reativa dos agregados causando danos no concreto. Como resultado da reação há formação de géis que podem sofrer expansões, comprometendo a estrutura do material. Além disso, outro problema para a reutilização do resíduo de vidro no concreto está relacionado ao seu alto teor de álcalis presente no material, que pode atacar agregados potencialmente reativos e, portanto, também favorecem o aparecimento expansão devido aos géis de RAS. Entretanto, conforme cita Cyr *et al.* (2012), a presença de álcalis no vidro deve e a presença de sílica reativa pode ser considerada vantagem na produção de geopolímeros. Além disso, como o resíduo de vidro é um subproduto, é apontado que a adequação dessa matéria-prima para geopolímeros não requer um alto nível de consumo de energia, além da moagem.

Diversas pesquisas buscam a incorporação do resíduo de vidro na produção de matrizes álcali-ativadas. Cyr, Idir e Poinot (2012) avaliaram o uso de casco de vidro moído como único material precursor para produção de matrizes álcali-ativadas. O vidro também já foi avaliado na mistura com outros materiais precursores, tais como lama vermelha (BÃDÃNOIU, AL-SAADI e

VOICU, 2015; TONIOLO, RINCÓN, *et al.*, 2018), cinzas volantes (THO-IN, SATA, *et al.*, 2018) e metacaulim (HAO, LIN, *et al.*, 2013). Torres-Carrasco e Puertas (2015) mostraram ainda a viabilidade de aplicação do resíduo de vidro como ativador, substituto aos silicatos de sódio comerciais. Dessa forma, segundo Lumar *et al.* (2019), a produção de materiais álcali-ativados se mostra uma área promissora para incorporação de resíduos produzidos a partir de diferentes fontes como vidro de painel solar, garrafas de vidro, resíduos reciclados de equipamentos elétricos e eletrônicos e também o resíduo oriundo do processo de corte e lapidação nas indústrias de beneficiamento.

3 – MATERIAIS

A lama vermelha (LV) utilizada neste trabalho foi concedida pelo Grupo Aditya Birla Hindalco, sediada no município de Ouro Preto-MG. Este material foi coletado no processo anterior à disposição final na barragem de Marzagão, ou seja, antes de passar pelo filtro prensa que separa a água da parte sólida da lama. A lama utilizada é um resíduo não neutralizado, obtido a partir da extração de alumínio do minério de Bauxita por meio do processo Bayer.

Proveniente do processo de beneficiamento (lapidação e corte) de vidros planos, o resíduo de vidro utilizado foi concedido pela empresa Divinal Vidros, localizada na cidade de Contagem – MG, e será utilizado para corrigir a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ das misturas a partir da introdução de sílica no sistema.

O ativador alcalino a ser utilizado será o hidróxido de sódio (NaOH). Para as mistura *one-part*, será utilizada o NaOH seco, em escamas padrão analítico (98% de pureza). Para o método *two-part*, será utilizada a solução de NaOH, com concentração igual a 10 molar, previamente produzida em laboratório pela mistura do NaOH em escamas (padrão analítico) com água destilada.

4 – METODOLOGIA

Neste presente estudo, os métodos de síntese *one-part* e *two-part* serão comparados na ativação alcalina da lama vermelha e resíduo de vidro. O resíduo de vidro atuará como fonte complementar de silício e cálcio para a produção de matrizes enquanto a lama vermelha atuará como fonte de alumina e álcalis. A ativação da mistura será efetuada utilizando o hidróxido de sódio. Será investigada também a utilização da lama vermelha sem o processo de secagem, ou seja, saturada pelo líquido alcalino resultante do processo Bayer.

Primeiramente, os materiais precursores, a lama vermelha e o resíduo de vidro, foram caracterizados distribuição granulométrica. Foi realizada ainda a avaliação da composição química através da Fluorescência de Raios X por energia dispersiva (FRX), a avaliação das características mineralógicas de forma qualitativa e quantitativa por Difração de Raios X

(QDRX) empregando o método de refinamento proposto por Rietveld (1969). A partir destas informações de caracterização, foi realizada a dosagem e produção das misturas para a avaliação de propriedades mecânicas e mineralógicas.

Foram produzidos corpos de prova prismáticos com o intuito de avaliar a viabilidade da ativação alcalina pelos métodos *one-part* e *two-part* dos materiais sugeridos. Para o modelo *one-part* a lama vermelha foi seca em estufa a 105°C, enquanto para o modelo *two-part*, a lama vermelha foi utilizada da forma em que foi recebida pelo fornecedor – na forma saturada. A ativação foi realizada em solução de hidróxido de sódio com concentração de 10 molar (para mistura *two-part*) ou hidróxido de sódio sólido (para a mistura *one-part*). As amostras produzidas foram submetidas à cura em estufa à temperatura igual a 75 °C por 7 dias. Após o período de cura os materiais produzidos foram submetidos a ensaios de resistência à compressão uniaxial, densidade aparente e absorção de água. Após os ensaios de resistência mecânica, o material foi preparado para a caracterização mineralógica.

As caracterizações física e química dos materiais precursores, bem como a confecção dos corpos de prova, foram realizadas no laboratório de Materiais de Construção Civil Universidade Federal de Ouro Preto. As etapas para a realização do experimento estão resumidas na Figura 5.

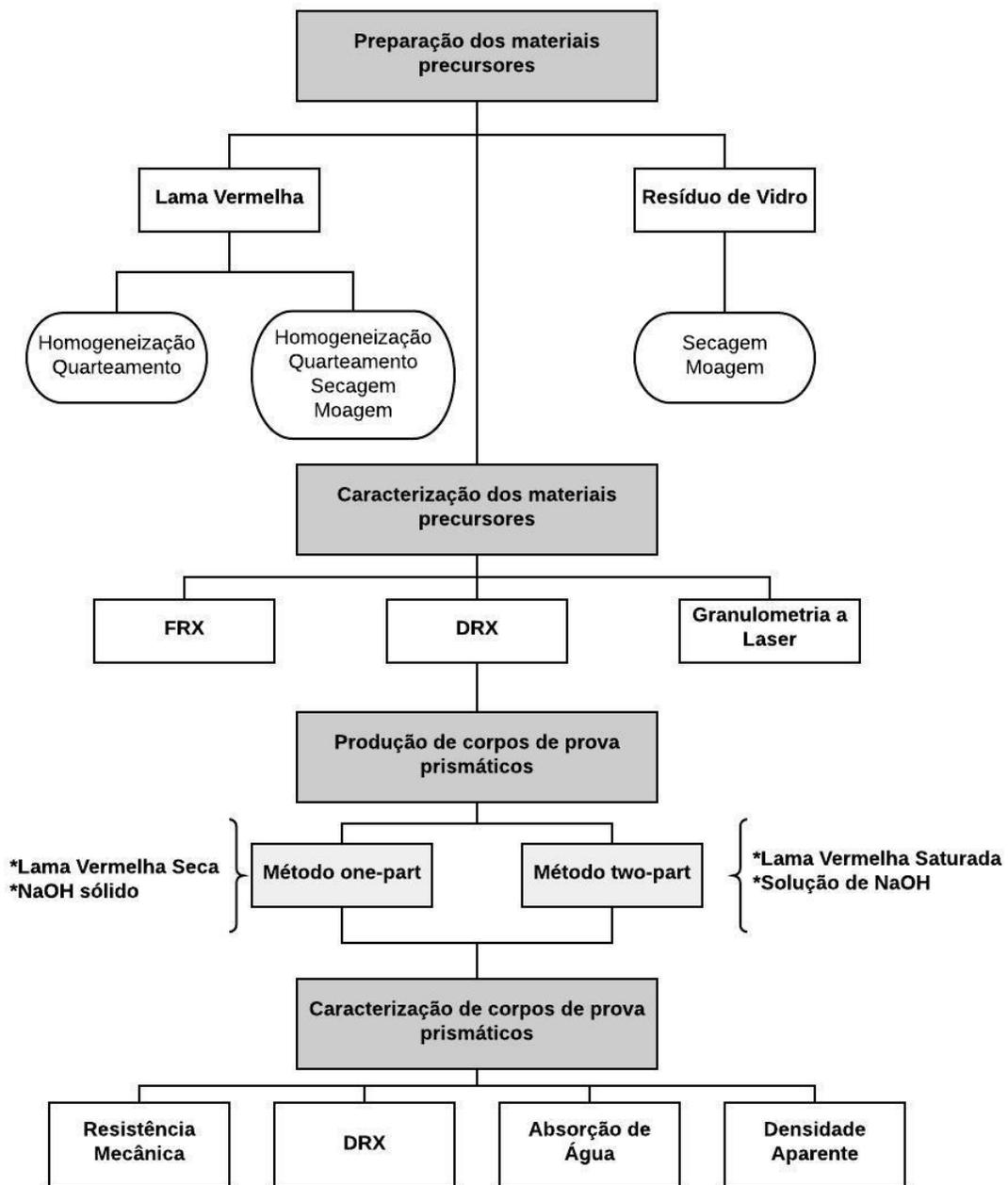


Figura 5 - Etapas de realização da pesquisa

4.1 – Preparação dos materiais

4.1.1 - Lama Vermelha

A LV utilizada para a realização dos estudos foi recebida no Laboratório de Construção Civil da Universidade Federal de Ouro Preto e foi armazenada em um tambor de plástico vedado com capacidade para 100 litros. Para a sua utilização o material foi homogeneizado e quarteado, seguindo as prescrições da NBR 10007 (2004). Um procedimento de preparo da lama vermelha foi adotado pra cada método de mistura conforme será descrito.

4.1.1.1 – Preparo do Lama Vermelha para o método two-part

A lama recebida se encontrava no estado supersaturado e para utilização na produção das matrizes álcali-ativadas *two-part*, foi homogeneizada, quarteada e armazenada em baldes vedados. Próximo à data de moldagem, a LV foi disposta em bandejas (Figura 6), em temperatura ambiente. Houve um contínuo acompanhamento da umidade segundo as recomendações da NBR 6457 (ABNT, 2016). A avaliação do teor de umidade foi realizada diariamente até que a lama vermelha apresentasse o teor de projeto. O teor de umidade de projeto foi calculado de forma a permitir a adição de solução alcalina, respeitando a relação água/sólidos proposta, conforme será descrito no item 4.5.



Figura 6 – Lama vermelha saturada

4.1.1.2 – Preparo da Lama Vermelha para o método one-part

Devido à supersaturação do LV recebida, após a homogeneização e quarteamento, parte deste material foi submetida a um processo de pré-secagem utilizando um sistema de lâmpadas infravermelho 250 W E27 Bulbo par38 – Brasfort (Figura 7 a). Na sequência, o material foi seco em estufa a temperatura de 105° C até a constância de massa (Figura 7b). Depois de seco, o material foi retirado da estufa e resfriado a temperatura ambiente. Após este processo, a lama vermelha passou pelo procedimento de cominuição das partículas em almofariz mecânico. O material foi então passado na peneira de 150 µm para uniformizar e garantir a maximização da dissolução das partículas na geopolimerização. O pó de lama vermelha (Figura 7c) foi então armazenado em sacos plásticos vedados até a data de moldagem.



Figura 7 - Processamento da Lama Vermelha: pré-secagem em lâmpada infravermelho (a); material após secagem em estufa a 105° C (b); após moagem (c).

4.1.2 – Resíduo de Vidro

O resíduo de vidro (RV) foi recebido no Laboratório de Construção Civil em forma de pasta. Devido à saturação do material recebido, o mesmo foi primeiramente seco ao ar e, logo

após, foi seco em estufa a 105 °C até a constância de massa (Figura 8a). Em seguida, foi armazenado em sacos plásticos lacrados até a etapa de beneficiamento deste resíduo.

A etapa de beneficiamento teve por objetivo facilitar a incorporação do vidro na matriz álcali-ativada, promovendo a sua dispersão, bem como o aumento da reatividade do material. Esta etapa foi conduzida pela cominuição do RV no moinho de bolas horizontal (Marconi), utilizando jarro e 75 esferas de aço inoxidável durante 45 minutos, 500 gramas por tempo de moagem. O vidro foi moído até ser completamente passante na peneira 75 µm (Figura 8b).



(a)



(b)

Figura 8 – Resíduo de Vidro: após secagem em estufa a 105 °C (a); após moagem (b).

4.2 - Caracterização dos materiais precursores

As amostras da LV e RV foram caracterizadas quimicamente pela técnica de Fluorescência de Raios X (FRX). A análise mineralógica foi realizada por Difração de Raios-X (DRX) e foi avaliada também a dimensão das partículas por granulometria a laser.

4.2.1 – Análise Química por Fluorescência de Raios X

A caracterização química dos materiais precursores, da lama vermelha e do resíduo de vidro, foi efetuada com o objetivo de conhecer os compostos presentes em cada material e auxiliar na compreensão da reação de ativação alcalina. Para tanto, a caracterização foi feita a partir da técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX).

A análise dos rejeitos por FRX foi feita com o auxílio do Espectrômetro de raios X Epsilon 3^x da PANalytical no Laboratório de Materiais de Construção da Universidade Federal de Ouro Preto. Para a realização do FRX as amostras foram secas em estufa a 105 °C foram destorroadas, utilizando almofariz de porcelana, até que todo o material passasse pela peneira de 75 µm.

A Perda ao Fogo (PF) da Lama Vermelha foi analisada a partir da queima de uma pequena amostra do material, a 1050 °C por duas horas em mufla. A massa antes e depois da queima foi aferida com o auxílio de uma balança de precisão com quatro casas decimais. A PF foi determinada a partir da (2):

$$PF = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

Onde: *PF* é a perda ao fogo expressa em porcentagem (%); *m_i* é a massa antes da etapa de calcinação, expressa em gramas (g); *m_f* é a massa depois da calcinação, expressa em gramas (g)

4.2.2 – Caracterização Física por Análise Granulométrica

A LV, após secagem em estufa, foi destorroada no almofariz de porcelana até que todo material passasse na peneira de 100 mesh (150 µm). A análise granulométrica do RV foi realizada após a etapa de beneficiamento. O ensaio foi realizado a partir do granulômetro a laser Bettersize 2000 do Laboratório de Materiais de Construção Civil. A dispersão do material foi realizada por via úmida, utilizando água para a lama vermelha e álcool isopropílico para o resíduo de vidro.

4.2.3 – Caracterização Mineralógica

A difração de raios X (DRX) foi o método utilizado para identificar as fases minerais presentes nos resíduos de forma qualitativa e quantitativa. A análise foi realizada no Laboratório Nanolab da REDEMAT/UFOP, equipamento D2 PHASER 2ª Geração Bruker. Para esta caracterização foi aplicado o método do pó, no qual as amostras secas foram cominuídas em um almofariz de porcelana, até que todas as partículas passassem na peneira de 45 µm. Assim, o material é colocado no porta amostra pelo método de carregamento *up-load*.

Para a LV as configurações adotadas foram: intervalo de 5,0 a 80,0° - 2(θ); passo de 0,0218°, 1 segundo por passo. Para o resíduo de vidro as configurações foram: intervalo de 10,0 a 80,0° - 2(θ); passo de 0,021°, 1 segundo por passo. A análise dos resultados foi executada utilizando software X'Pert High Score Plus Panalytical, utilizando banco de dados cristalográfico COD 2016 (Crystallography Open Database).

A determinação do teor de fases cristalinas e amorfas presentes na lama vermelha foi realizada através do refinamento pelo método de Rietveld. Para isto, foi adicionada à amostra de LV o padrão interno Zincita (ZnO), marca VETEC com 96% de pureza. Foi adicionado 20% de ZnO em relação a massa da lama vermelha. A amostra foi pesada em balança com precisão decimal de quatro casas, e homogeneizada em almofariz de ágata durante 5 minutos para completa dispersão do padrão interno.

Para ratificação dos resultados obtidos na análise de DRX, e avaliação da quantidade de espécies químicas que se encontram na fase amorfa da lama vermelha, foi realizado o estudo de balanço de massa. As fases encontradas na análise de DRX foram decompostas em óxidos e comparado aos valores determinados pelo FRX. Assim, foi possível a quantificação da fase amorfa e cristalina de cada elemento químico presente na amostra de material.

4.5 – Escolha dos traços e produção de corpos de prova prismáticos

A escolha dos traços produzidos baseou-se em resultados encontrados na literatura que relataram os melhores desempenhos na produção de materiais álcali-ativados utilizando a LV e o

RV. Os resultados apresentados por Bădănoiu *et al.* (2015), Toniolo *et al.* (2018), Yang *et al.* (2019), Fagundes (2019) e outros resultados obtidos trabalhos precedentes no Laboratório de Construção Civil da Universidade Federal de Ouro Preto serviram como embasamento e permitiram indicar os traços com melhores desempenhos a serem trabalhados. Foi necessária a adaptação dos resultados encontrados na literatura para a composição dos materiais precursores analisados conforme será relatado a seguir.

A partir das investigações feitas, optou-se pela escolha da molaridade final das misturas igual a 4M, e duas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, iguais a 4 e 6, uma vez que estas apresentavam os melhores comportamentos tanto de resistência mecânica como estabilidade da matriz geopolimérica. Dessa forma para cada método de mistura foram moldados 2 traços conforme a Tabela 3. Para o estudo, alguns parâmetros foram fixados para permitir a comparação entre os métodos. Além da molaridade da mistura, a razão líquido/sólidos foi fixada em 0,35 para todas as combinações. Os traços receberam uma terminologia que será adotada no decorrer deste trabalho. A nomenclatura instituída é GP x - y , onde x é a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 4 ou 6, e y é o tipo de mistura (one-part – OP ou two-part – TP) .

Tabela 3 – Misturas e Razões Molares

Mistura	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Lama Vermelha (g)	Resíduo de Vidro (g)	Teor de Umidade da LV (%)	Água (l)	Solução Alcalina (l)	NaOH (g)
Mistura one-part							
GP4-OP	4,60	2480,10	2480,10	-	1,74	-	297,20
GP6-OP	6,42	2330,20	3500,00	-	2,04	-	344,52
Método two-part							
GP4-TP	4,60	4000,00	2950,30	30	-	0,84	-
GP6-TP	6,42	2770,10	2970,00	35	-	0,70	-

Para que fosse fixada a razão líquido/sólido e a molaridade para todas as misturas, foi necessária, para as misturas *two-part*, a avaliação da umidade da lama antes da moldagem, uma vez que a quantidade de água presente na lama seria o fator determinante na quantidade de solução a ser adicionada. Dessa forma, foi fixado um teor de umidade de projeto. Para a mistura GP6-TP foi fixado o teor de umidade da LV igual a 35% e para a mistura GP4-TP, 30%. Com o teor de umidade da LV foi possível calcular a quantidade de solução a ser adicionada. Para produção do material foi utilizada uma solução de hidróxido de sódio de 10M. Foi escolhida a molaridade de 10 mol/L, pois a água presente na LV atuará diluindo a solução adicionada. A quantidade de solução a ser adicionada foi calculada segundo a Equação (3):

$$0,35 = \frac{W_{sol} + W_{LV}}{P_{LV} + P_{RV} - W_{LV}} \quad (3)$$

Onde, W_{sol} = peso da água da solução; W_{LV} = peso de água na Lama Vermelha; P_{LV} = peso total da Lama Vermelha; P_{RV} = peso total do Resíduo de Vidro.

Para produção das misturas *one-part* foi calculada a quantidade de água a ser adicionada para razão líquido/sólidos igual a 0,35 e a quantidade de NaOH sólido para que a molaridade da mistura fosse igual a 4 mol/L (adição de 6% em relação à massa de sólidos).

As razões SiO_2/Al_2O_3 das misturas foram fixadas em 4 e 6. Dessa forma, a mistura GP4-TP e GP4-OP foram produzidas com adição de 50% em peso de RV e as misturas GP6-TP e GP6-OP foram produzidas com adição de 60% de RV, conforme dados da Tabela 3.

A mistura dos materiais precursores foi feita em uma Argamassadeira Planetária 12 Litros por 6 minutos. Para o método *one-part*, os precursores – LV, RV e NaOH sólido – foram adicionados e misturados manualmente até completa homogeneidade e depois foi adicionada a água. A mistura na argamassadeira começou na velocidade 1 (lenta) no primeiro minuto e 3 (rápida) nos tempo restante. Já para a *two-part*, a lama vermelha saturada se apresentava muito densa. Então, pela maior dificuldade da lama vermelha saturada misturar com o vidro seco, estes precursores e a solução foram colocados em 2 camadas alternadas. O tempo e procedimento de mistura na argamassadeira foram iguais ao anterior.

Após homogeneização da pasta, foram moldados corpos de prova em moldes prismáticos (40 x 40 x 160 mm). Os moldes foram preenchidos até a metade e logo após utilizou-se uma mesa vibratória para adensar a mistura por 30 segundos. Repetiu-se o procedimento para complementação do molde (Figura 9a).



(a)



(b)

Figura 9 - GP6-OP logo após a moldagem (a); após 3 dias de cura em estufa (b).

Os moldes foram então cobertos por uma placa de vidro na intenção de dificultar a perda de água do sistema, e foram transferidos para a estufa a 75°C. Após 3 dias de moldagem (Figura 9b), o CP's foram desmoldados e retornaram para a estufa pelos próximos 4 dias.

4.5 – Avaliação das propriedades físicas, mecânicas e químicas

4.5.1 – Densidade Aparente

A densidade aparente de cada pasta no estado endurecido foi determinada a partir da avaliação de 3 corpos de prova 40×40×160 mm moldados para cada traço. Conforme as recomendações da NBR 13280 (ABNT, 2008), as dimensões dos corpos de prova foram obtidos com auxílio de um paquímetro e a massa foi registrada com o auxílio de uma balança com precisão de 0,1 g. A densidade aparente da amostra foi calculada dividindo seu peso pelo seu volume. O valor médio das três amostras foi considerado como resultado de cada mistura.

4.5.2 – Ensaios Mecânicos e absorção de água

Os corpos de prova prismáticos foram submetidos aos ensaios de resistência à compressão e absorção de água por imersão. Como ainda não há disponíveis normativas

relacionadas a materiais álcali-ativados, foram utilizadas as prescritivas NBR 13279 (ABNT, 2005) e NBR 9778 (ABNT, 2009) para determinação das resistências mecânicas e de absorção de água, respectivamente.

4.5.2.1 – Ensaio de resistência à compressão

Para determinação da resistência à compressão seis corpos de prova cúbicos 40 mm × 40 mm × 40 mm de cada traço foram avaliados. Conforme recomenda a NBR13279 (2005), a resistência a compressão das 6 amostras foram calculadas segundo a (4):

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \quad (4)$$

Onde, R_c = resistência à compressão expressa em MPa; F_c = carga máxima, expressa em N.

Para a determinação da resistência à compressão, será utilizada uma prensa EMIC, modelo DL 20000 do Laboratório de Materiais de Construção Civil da Universidade Federal de Ouro Preto, usando uma célula de carga de 20 kN, incremento de carga de 0,3 MPa.

4.5.2.2 – Análise Estatística

As médias obtidas nos ensaios de resistência à compressão para cada método de mistura utilizado para as diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram comparadas utilizando uma análise de variância de dois fatores (Two Way ANOVA), seguidos do teste de Tukey, a um nível de significância de 5%, utilizando o software Past - PAleontological STatistics (HAMMER, HARPER e RYAN, 2001). Quanto menor o desvio padrão da média do grupo, maior será a possibilidade de ocorrer diferenças significativas entre os grupos e no caso deste trabalho, entre os métodos de mistura ou entre as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ou seja, poderá ser indicado se as diferenças encontradas nos resultados de resistência mecânica surgiram por meio da alteração dos parâmetros. Será analisado também, de forma simultânea, o efeito da interação entre os dois parâmetros.

4.5.2.2 – Ensaio Absorção De Água Por Imersão

A capacidade da absorção foi avaliada segundo adaptações da norma brasileira NBR 9778 (ABNT, 2009) com o ensaio de absorção de água por imersão para argamassas e concretos, já que não existem normas que preconizam este estudo para materiais álcali-ativados. Segundo a norma, a absorção de água por imersão representa o processo pelo qual a água é conduzida e tende a ocupar os poros permeáveis de um corpo sólido. Dessa forma, o incremento de massa de um corpo sólido poroso após um período de imersão é devido à penetração da água em seus poros permeáveis (ABNT, 2009). Assim, é possível inferir sobre a porosidade (poros abertos) dos corpos de prova produzidos.

Para execução do ensaio, para cada traço, foram utilizados 3 corpos de prova prismáticos 40×40×160 mm. Primeiramente foi verificada a massa de cada corpo de prova e em seguida secos em estufa a uma temperatura de 105 °C, até se obter a constância de massa. Posteriormente, os corpos-de-prova foram resfriados ao ar à temperatura ambiente e então determinada sua massa seca. Após o resfriamento os corpos de prova foram imersos em água durante 48 horas. Em seguida, foram determinadas a massa do material, após decorridas as 24 h e 48h de imersão.

4.5.2 – Caracterização mineralógica das pastas endurecidas

A avaliação do desenvolvimento da ativação alcalina nas pastas produzidas foram realizadas através da análise quantitativa de Difração de Raios X (QDRX) com refinamento pelo método de Rietveld utilizando o software X'Pert HighScore Plus. Para a realização deste ensaio foi empregado o método do pó, onde as amostras foram cominuidas em um almofariz até passarem pela peneira de 45 µm. O equipamento utilizado será o Bruker D2 Phaser 2^a Generation, utilizando tubo de cobre (CuK α , 1,54184 Å); programa experimental de 30 kV e 10 mA, passo de 0,021° e tempo por passo 1 segundo, e leitura de 8 a 80° 2 θ .

Para ratificação dos resultados obtidos na análise de DRX, e avaliação da quantidade de espécies químicas permaneceram na fase cristalina após ativação alcalina, foi realizado o estudo de balanço de massa. Foi realizada a decomposição em óxidos das fases indicadas pela análise de

DRX e comparado aos valores determinados pelo FRX para nos materiais de entrada, nas respectivas proporções.

5 – RESULTADOS

5.1 – Caracterização dos materiais

5.1.1 – Lama Vermelha

5.1.1.1 – Caracterização Física

A Figura 10 apresenta os resultados obtidos da granulometria a laser, onde a curva mais clara representa a composição granulométrica acumulada e a curva mais escura associa os tamanhos de partículas com a porcentagem difratada.

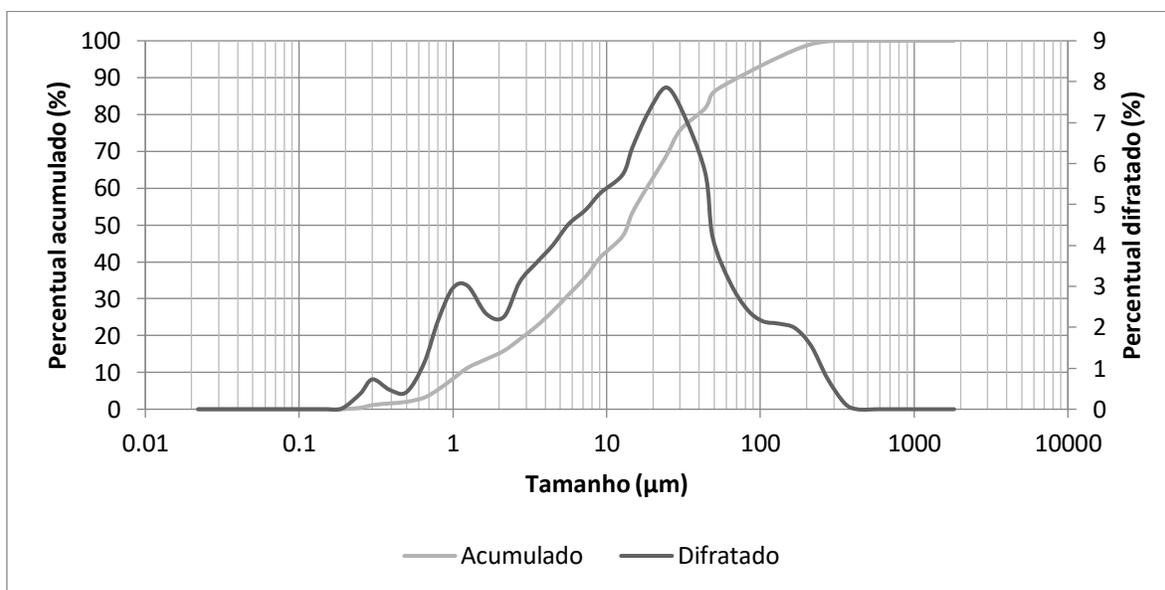


Figura 10 - Distribuição granulométrica da lama vermelha, tamanho em μm .

Conforme indicado na Figura 10, o diâmetro máximo encontrado para as partículas é 300 μm . É possível perceber que 90% das partículas apresentam diâmetro menor que 75 μm e 50% das partículas apresentam diâmetros inferiores a 15 μm . Tais dados representam respectivamente o D90 e o D50 do material.

O resultado também possibilita a observação da distribuição de tamanho e forma variados das partículas do material, evidenciado pelos picos na curva de distribuição. Essa distribuição pode ser atribuída à presença de partículas maiores pertencentes aos minerais inalterados originalmente presentes na bauxita. Atasoy (2005) identificou a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) partículas finas que foram atribuídas a minerais de sódio ou alumínio com diferentes morfologias (placas, agulhas e grãos redondos).

5.1.1.2 – Caracterização Química

A composição química da lama vermelha, expressa em percentuais de óxidos, é apresentada na Tabela 4. A lama vermelha analisada apresenta uma alta quantidade de Fe_2O_3 . Os compostos secundários neste material são Al_2O_3 , SiO_2 e Na_2O . Estes quatro compostos representam mais de 90% da composição da lama.

Tabela 4 – Composição química da lama vermelha

% em peso	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	Outros*	PF**
Lama Vermelha	24,6	7,77	7,00	1,90	3,70	52,80	2,23	15,00

*Elementos com teores abaixo de 1%

**Perda ao fogo

Pode ser observado que a LV apresenta ambos os óxidos indispensáveis para a ativação alcalina: 7,77% de sílica e 24,60% de alumina. Entretanto, os resultados do FRX apresentam os valores dos óxidos sem considerar a estrutura como tais compostos estão formados (cristalinos ou amorfos). Assim, entende-se que nem todo universo destes compostos participará das reações de ativação alcalina, uma vez que os compostos cristalinos provavelmente não reagirão neste sistema. Por isso, trataremos, neste texto, os resultados de FRX como quantidades teóricas de óxidos. Desta forma, a razão molar teórica $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ deste resíduo é de apenas 0,54, indicando a necessidade de incorporação de algum outro material com alto teor de sílica, de forma propiciar uma correção da composição química, aumentando a quantidade de silício para a ocorrência das reações. Conforme dados da literatura, os melhores resultados de desempenho são atribuídos a misturas *two-part* produzidos com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 3,0 e 4,5 enquanto para mistura *one-*

part, há relatos de razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 1,0 e 6,0 (LUUKKONENA, ABDOLLAHNEJADA, *et al.*, 2018). Entretanto, segundo os mesmos autores, quando resíduos são utilizados como materiais precursores, estes limites podem não ser aplicáveis. Para compreender a real fração de sílica e alumina que se apresentam na forma amorfa na lama vermelha, os resultados do FRX, juntamente com os resultados do DRX, foram analisados, evidenciando então, qual a razão destes compostos que provavelmente participarão das reações de ativação.

Deve-se considerar ainda que a lama vermelha fornecerá alguma quantidade Na_2O para o meio, reduzindo a quantidade necessária do hidróxido de sódio para a ativação alcalina da lama, uma vez que este composto se apresenta em 7,0% da composição da LV. Khaitan *et al.* (2009) mostraram, a partir do processo de titulação de amostras de lama vermelha com HCl, que o consumo de ácido pela suspensão (parte sólida da lama vermelha) foi maior do que pelo licor (fração líquida da lama) demonstrando, assim, que a fração sólida da lama também é reativa, e provavelmente, mais reativa que a parcela líquida. Ainda assim, sugere-se que a parte líquida da LV, também contribua com o aumento do pH do meio de ativação. Este fato será analisado nos próximos tópicos.

Na LV utilizada neste estudo, a perda ao fogo corresponde a 15%. O alto valor de perda ao fogo, característico do resíduo de bauxita, pode ser associado não apenas à combustão de materiais orgânicos, mas também à oxidação de compostos à base de ferro e alumínio e dessorção de água ligada física ou quimicamente (SINGH, ASWATHB, *et al.*, 2019).

5.1.1.3 – Caracterização Mineralógica

O padrão de difração de raios X da amostra de lama vermelha seca em estufa à 105 °C está apresentada na Figura 11.

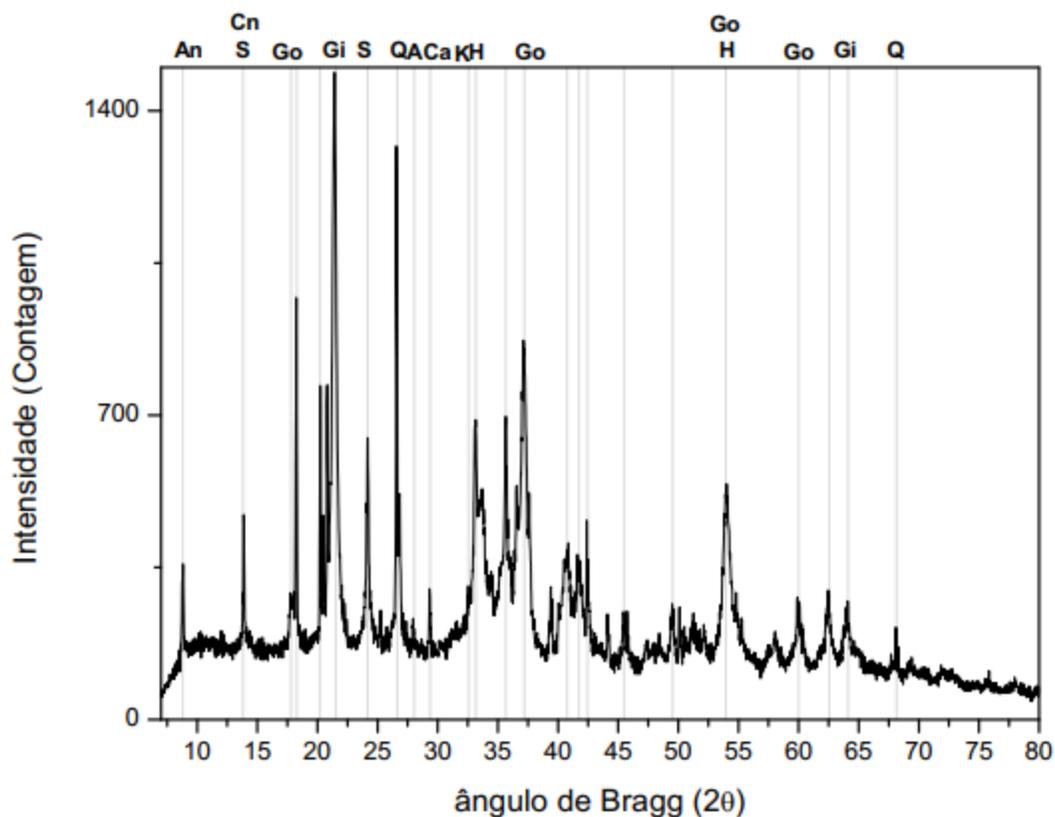


Figura 11- Padrão de DRX da lama vermelha

An – Annita; S – Sodalita; Cn – Cancrinita; Go – Goethita; Gi - Gibbsita; K- Katoita; H – Hematita; A – Anatásio; Q – Quartz ; Ca – Calcita.

As principais fases minerais identificadas na amostra são Goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$, COD 900-3079), Hematita (Fe_2O_3 , COD 901-5964), Annita ($\text{KFe}_3^{2+}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ COD901-0179), Gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$, COD 101-1081), Quartzo (SiO_2 , COD 900-9666) e Sodalita ($\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$, COD 900-3326). Além disso, alguns traços de Anatásio (TiO_2 , COD 900-8214), Cancrinita [$\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CaCO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$, COD 900-4054], Calcita (CaCO_3 , COD 901-6706), e Katoita ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, - COD 901-4359) também foram identificados. O elevado *background* observado pode estar associado à fluorescência do ferro, mas também pode estar ligado à existência de fase amorfa no material (MERCURY, CABRAL, *et al.*, 2011). A partir do refinamento de Rietveld, realizado na amostra com adição de 20% de padrão interno, observou-se que o material apresenta 46,00% conteúdo amorfo. A Tabela 5 apresenta o

quantitativo das fases minerais e amorfa obtidas por difração de raios X quantitativa com base no método de refinamento de Rietveld.

Tabela 5 – Resultado QDRX de Lama Vermelha

Fases Minerais (%)	
Goethita	23,3
Hematita	10,0
Gibbsita	8,6
Quartzo	5,0
Sodalita	2,6
Katoita	2,3
Annita	1,1
Cancrinita	0,7
Anatásio	0,4
Calcita	0,2
Amorfo	46,0

O conjunto de resultados obtidos pela análise de DRX e FRX foi verificado segundo o cálculo de balanço de massa. A Tabela 6 apresenta o quantitativo dos óxidos determinados por FRX, o quantitativo dos óxidos encontrado nas fases indicadas pelo DRX e a fase amorfa de cada composto, que é a diferença entre os valores do FRX e das fases cristalinas.

Tabela 6 – Balanço de Massa da Lama Vermelha

Óxidos (%)	Na₂O	Al₂O₃	SiO₂	Cl	K₂O	CaO	TiO₂	Fe₂O₃
FRX	7,0	24,6	7,7	0,15	0,1	1,9	3,7	52,8
Fases cristalinas DRX	1,1	8,3	7,0	0,1	0,1	1,8	0,4	31,5
Amorfo	5,9	16,3	0,7	0,05	0,0	0,1	3,3	21,3

É possível observar que os valores calculados pelo QDRX estão de acordo com a análise química (FRX) da Tabela 4 uma vez que a quantidade de óxidos encontrados na fase cristalina é menor ou igual à quantidade total de óxidos determinados por FRX. As principais fases cristalinas detectadas são formadas por óxi-hidróxidos de ferro (goethita e hematita) e óxidos de

alumínio (gibbsita). Segundo Ye *et al.* (2017) na dissolução da bauxita por soda cáustica para produção da alumina, ocorre a reprecipitação das espécies de Fe da bauxita. Conforme pode ser observado na Tabela 6, a maior parte do óxido de ferro se encontra na forma cristalina.

Considerando o conjunto de resultados apresentados na Tabela 5 e Tabela 6, observa-se que a maior parte do óxido de ferro provavelmente está presente na amostra como hematita, goethita e annita, na forma cristalina; o óxido de alumínio está presente como gibbsita, annita, cancrinita, katoita e sodalita, porém grande parte deste composto se encontra na forma amorfa; óxido de silício se encontra, quase na sua totalidade, como quartzo, mica annita, sodalita e cancrinita; o óxido de titânio como anatásio; óxido de sódio se encontra como sodalita e cancrinita e grande parte na forma amorfa; e óxido de cálcio como calcita, cancrinita e katoita, mas também na forma amorfa. Como grande parte da sílica presente na lama vermelha se apresenta na forma provavelmente menos reativa, em forma de quartzo, indica-se a legítima necessidade de incorporação de um material precursor adicional fonte de sílica para que ocorra a reação de álcali-ativação.

A ocorrência de compostos na fase amorfa nos materiais precursores, principalmente dos óxidos de silício e óxidos de alumínio, é de grande importância para o processo de ativação alcalina. Segundo Fernández-Jiménez e Palomo (2003), a presença de componentes amorfos nos materiais tem relação direta com a cinética do processo de ativação alcalina. A quantidade de aluminossilicatos que poderão ser dissolvidos e também a taxa de dissolução são fortemente influenciadas pela estrutura dos elementos do material precursor. Estudos relatam que a fração amorfa de aluminossilicato é mais reativa que a fração cristalina (PINTO, 2006; WILLIAMS e VAN RIESSEN, 2010).

A zeólita sodalita é um composto identificado, em vários estudos, após a reação de álcali-ativação (TORRES-CARRASCO e PUERTAS, 2015; DEFÁVERI, SANTOS, *et al.*, 2019). Entretanto, é também uma fase encontrada nas amostras de LV. Segundo Mercury *et al.* (2011) a sodalita, ou Bayer-sodalita, um silicato de alumínio e sódio, também conhecido como produto de dessilização Bayer é oriunda da reprecipitação da sílica reativa dissolvida durante a digestão alcalina da bauxita no processo Bayer. Esta formação ocorre durante o processo de dessilização onde os minerais de silício são atacados por NaOH, reagem com hidróxido de sódio,

precipitando na forma de um silicato insolúvel de alumínio e sódio. Esta fase cristalina, que possui estrutura semelhante às zeólitas, é um mineral cúbico que consiste em uma rede de aluminossilicato com cátions Na^+ . A precipitação da sílica durante o processo Bayer é de extrema importância, uma vez que esta interfere na qualidade da alumina obtida no processo de extração - altas concentrações de sílica no licor podem resultar em uma alumina com um grande teor de impureza de sílica (PEREIRA, 2008).

Embora os dados de composição da lama vermelha não se apresentem uniformes nas diversas jazidas ao redor do mundo, as fases identificadas concordam com os resultados relatados na literatura (MERCURY, CABRAL, *et al.*, 2011; ATASOY, 2005; KHAIRUL, ZANGANEH e MOGHTADERI, 2019; FAGUNDES, 2019).

5.1.2 – Resíduo de Vidro

5.1.2.1 – Caracterização Física

A Figura 12 apresenta os resultados de granulometria do RV. A curva granulométrica acumula da (cinza claro). A curva cinza escura apresenta a porcentagem difratada de cada tamanho de partícula identificado.

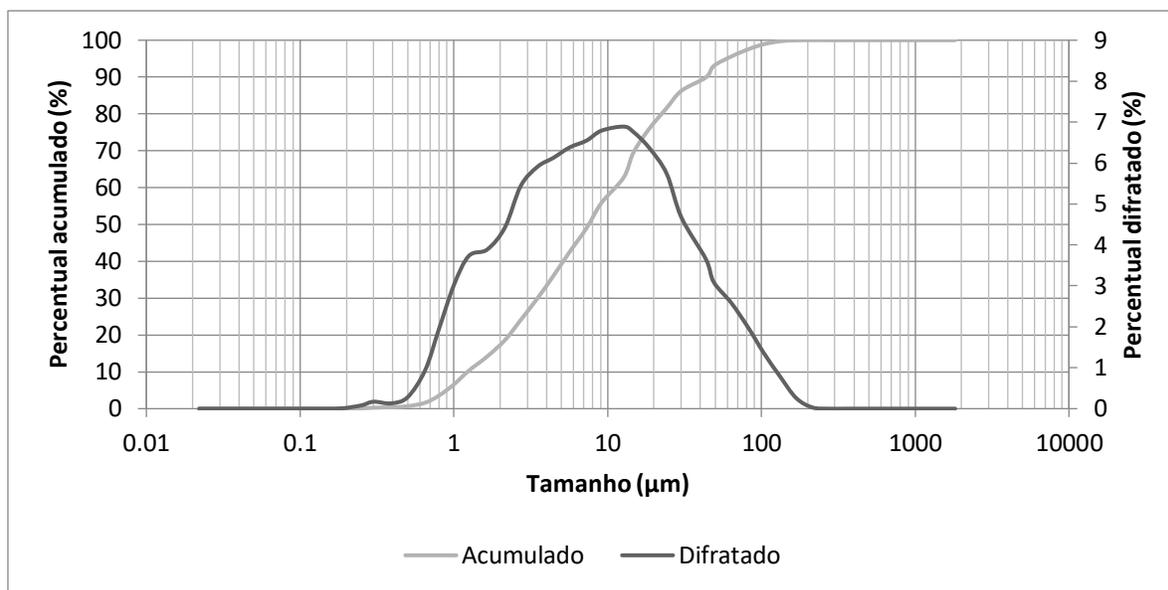


Figura 12 - Distribuição granulométrica do resíduo de vidro, tamanho em μm

Os resultados apontam que 90% do material analisado apresenta granulometria menor que $45 \mu\text{m}$ e que 50% das partículas apresentam diâmetros menores que $8 \mu\text{m}$. Analisando a curva granulométrica e outros estudos encontrados na literatura, evidencia-se a eficácia do processo de moagem, uma vez que a dimensão promovida para o resíduo é menor ou semelhante a outros processos satisfatórios de ativação alcalina, tais como realizado por Bădănoiu *et al.* (2015) e Stoleriu *et al.* (2019).

5.1.2.2 – Caracterização Química

Os percentuais dos óxidos do RV apresentada na (Tabela 7) mostra que o principal componente deste material é o SiO_2 (67,50%). Foram encontrados também neste resíduo consideráveis porcentagens de elementos como CaO e Na_2O .

Tabela 7 – Composição química do resíduo de vidro

% em peso	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Outros*
Resíduo de Vidro	1,10	69,10	13,90	11,5	0,10	0,40	2,50	1,40

*Elementos com teores abaixo de 1%

O resíduo de vidro, ao contrário da lama vermelha, se apresenta com alta porcentagem de óxido de silício em sua composição. Os resultados mostram que este resíduo possui razão molar SiO₂/Al₂O₃ igual a 93,8. Assim, a incorporação deste resíduo na lama vermelha aumentará a disponibilidade de sílica no meio. Deve-se considerar ainda que certa quantidade de cálcio e sódio também será adicionada à matriz a partir da incorporação do RV. Espera-se que o resíduo de vidro forneça além da sílica, cálcio de forma a gerar, após a ativação alcalina, um sistema com produtos de geopolimerização que apresentem cálcio em sua composição, ou seja, um sistema cimentício misto.

5.1.2.3 – Caracterização Mineralógica

A difratograma do RV realizada através de DRX é apresentada na Figura 13.

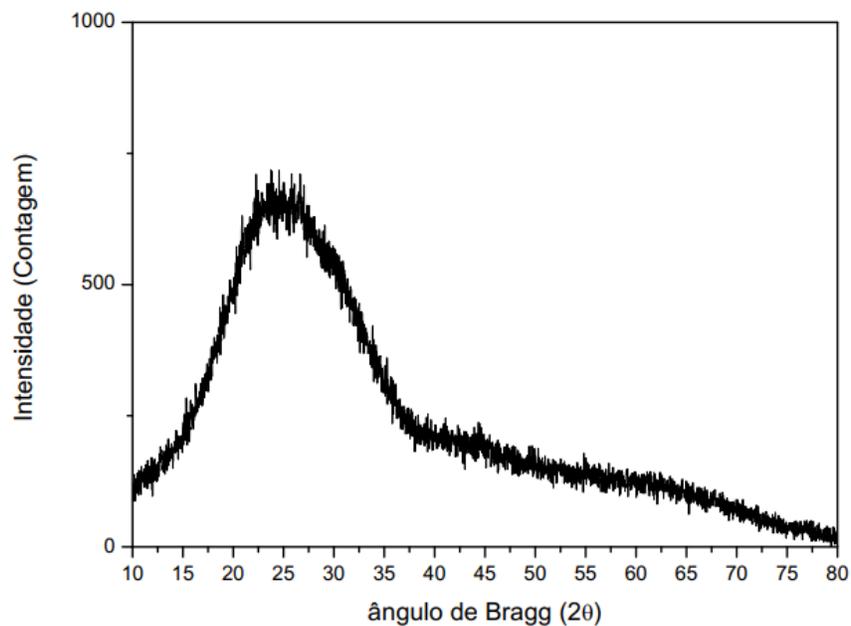


Figura 13 – Padrão de DRX do resíduo de vidro.

Conforme observado, o difratograma da amostra de resíduo de vidro apresenta halos, sem picos associados à presença de fases cristalinas, indicando que o resíduo apresenta caráter completamente amorfo. O amplo halo de amorfização característico deste material está entre 12° e 38° 2θ. A ausência de picos associados às fases cristalinas indica que a sílica, cálcio e sódio, que foram fornecidos ao sistema a ser ativado alcalinamente, se apresentam na forma mais reativa – amorfa. Isso potencializa a viabilidade da proposta de produção geopolimérica com o resíduo de vidro.

5.2 – Caracterização das Matrizes No Estado Endurecido

Após a moldagem e cura dos corpos de prova produzidos, os mesmos passaram pela caracterização física, mecânica e mineralógica conforme segue.

5.2.1 – Densidade Aparente

Os resultados de densidade aparente seguem apresentados na Figura 14. As matrizes álcali-ativadas apresentam valores de densidade entre 1,40 e 1,65 g/cm³. Foi possível observar o aumento na densidade dos materiais com o aumento de teor de vidro incorporado. A adição de vidro resultou no aumento em 5% da densidade para os dois métodos testados. Além disso, é possível observar que as misturas *one-part*, em cinza claro, apresentaram maiores densidades aparentes, mostrando um acréscimo de 10% em relação às densidades das misturas *two-part* de mesma razão SiO₂/Al₂O₃.

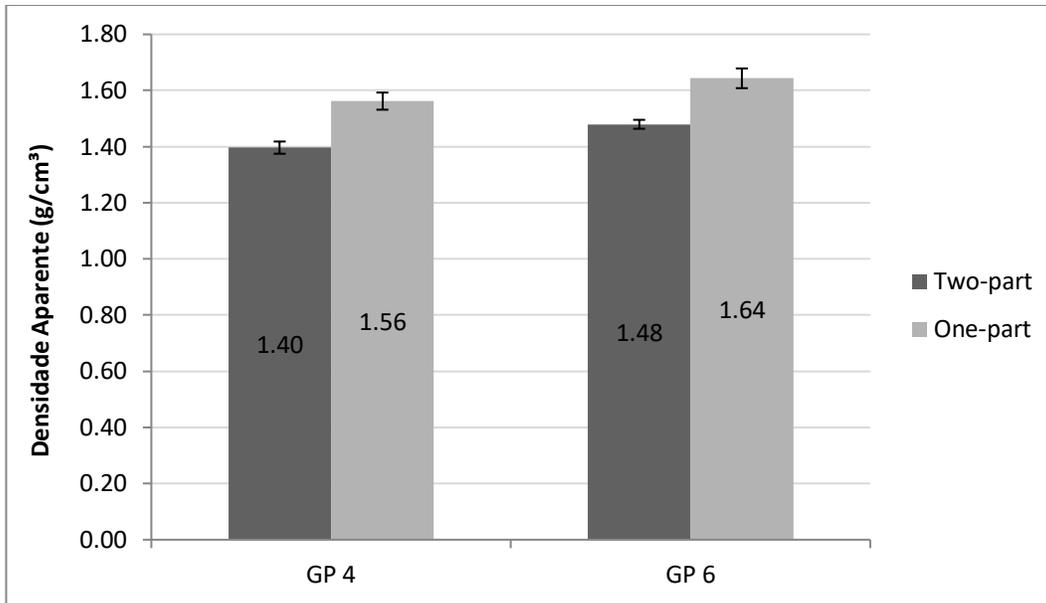


Figura 14 – Densidade aparente das matrizes álcali-ativadas com 7 dias.

5.2.2 – Resistência à compressão

Os resultados obtidos da análise para resistência à compressão dos traços propostos apresentam-se a seguir, na Figura 15.

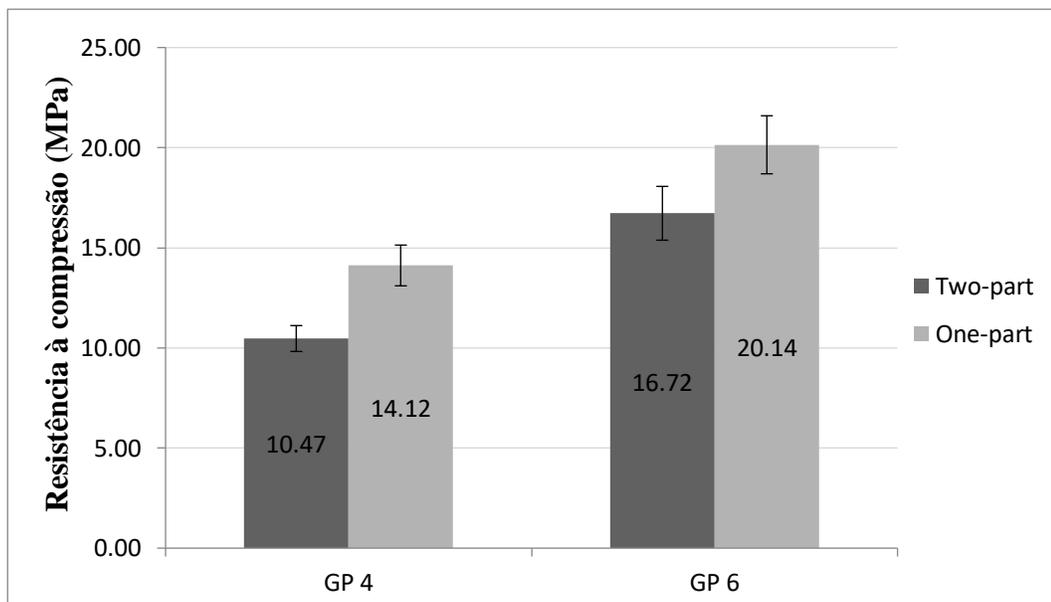


Figura 15 – Resistência à compressão a 7 dias.

As matrizes produzidas apresentaram resistência à compressão entre 10,5 e 20,1 MPa. Os resultados encontrados estão de acordo com os dados encontrado na literatura para dosagens aproximadas das misturas *two-part* (TONIOLO, RINCÓN, *et al.*, 2018; YANG, MOCADLO, *et al.*, 2019) e *one-part* (HU, LIANG, *et al.*, 2019). Um padrão de comportamento pode ser indicado. É possível observar que as matrizes com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ iguais a 4 apresentaram resistências à compressão menores que as matrizes com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ iguais a 6. Além disso, as misturas GP4-OP e GP-6OP mostraram maiores resistências à compressão quando comparadas às misturas *two-part*.

Análise estatística por ANOVA/Tukey apresenta a significância entre as médias obtidas nos ensaios de resistência à compressão em materiais álcali-ativados *one-part* e *two-part* para as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ iguais a 4 e 6. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Two-way ANOVA da resistência à compressão

Experimento Two-way ANOVA – Resistência à compressão						
FV	GL	SQ	QM	F	P	Significância
Fator 1	1	68,34	68,34	31,21	$1,8 \times 10^{-5}$	Sim
Fator 2	1	214,56	214,56	97,97	$3,8 \times 10^{-9}$	Sim
Interação	1	1,96	1,91	0,89	0,35	Não
Resíduo	20	43,80	2,190			
FV – fator de variação; GL – Grau de Liberdade; SQ – Soma de Quadrado; QM – Quadrado Médio; F – Estatística do teste F.						
Fator 1 – Método de mistura, one-part, two-part; Fator 2- Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 4 e 6.						
Sim - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 < p < 0,05$); Não - não significativo						

Conforme descrito na Tabela 8, a análise independente do Fator 1 (tipo de mistura) indica que o efeito deste fator é estatisticamente significativo na resistência à compressão, assim como a análise independente do Fator 2 (razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). Entretanto, quando analisado o efeito da interação dos dois parâmetros, observou-se que esta não causava diferenças significativas no desempenho mecânico. Conforme pode ser observado na Figura 16, o mesmo padrão se repete para cada um dos tipos de mistura separadamente: o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta a resistência em taxas aproximadas para os dois métodos de mistura. Se a diferença na resposta entre os níveis de um fator não fosse a mesma em todos os níveis dos outros fatores, haveria uma interação entre os fatores e esta interação seria estatisticamente relevante.

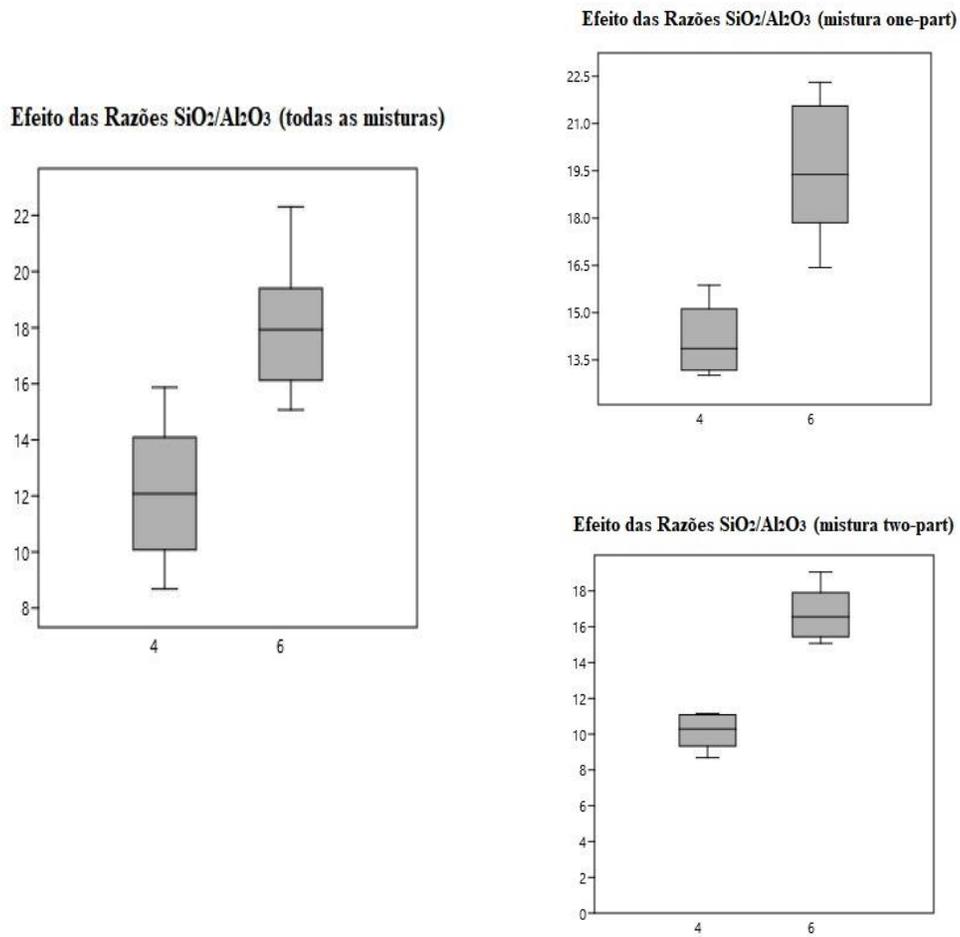


Figura 16 – Diagrama de Caixa: análise do efeito dos fatores separadamente

5.2.2 – Absorção de água

A Figura 17 apresenta os resultados obtidos da absorção de água por imersão para matrizes estudadas, juntamente com os resultados de resistência à compressão e densidade aparente para fins de comparação. Os valores de absorção de água das amostras variaram entre 10 e 25%.

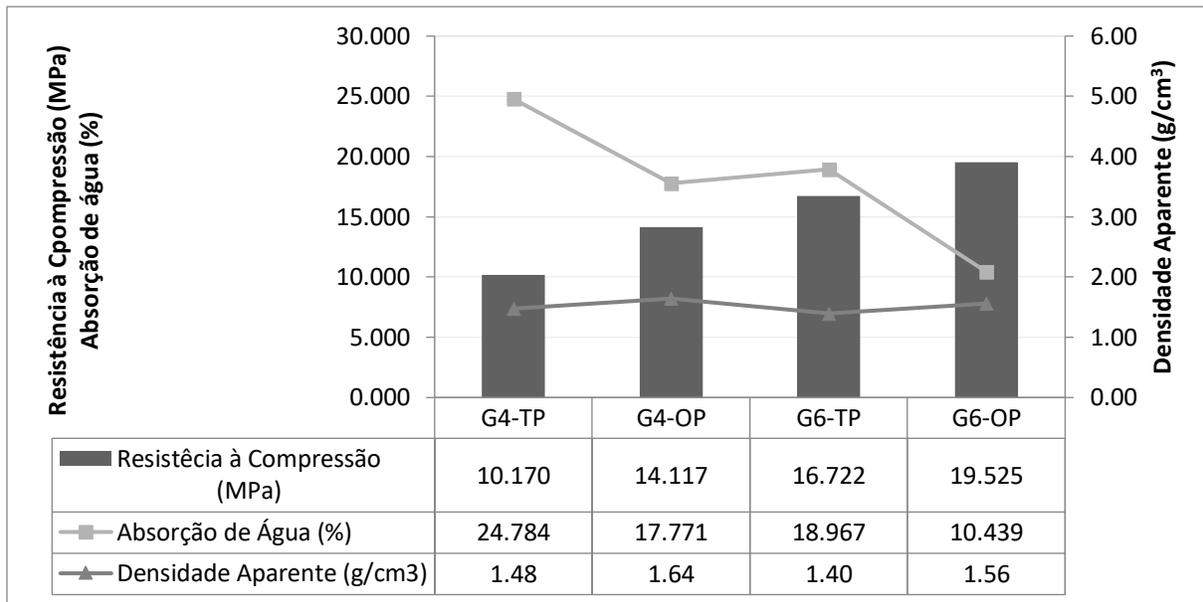


Figura 17 – Absorção de Água por Imersão, Resistência à Compressão e Densidade Aparente.

É possível observar que dentre as combinações estudadas, as misturas produzidas pelo método *one-part* apresentaram menores índices de absorção de água, (diferença entre 7 e 9 % comparadas com as misturas *two-part* equivalentes). Este resultado é coerente quando analisado junto aos resultados de resistência à compressão, uma vez que as misturas com menores índices de absorção apresentaram maiores resistências. Segundo Luukkonena *et al.* (2018), a absorção de água depende da estrutura dos poros abertos do material. Os poros podem atuar como concentradores de tensão e por isso podem facilitar o início das trincas e consequente fratura do material. Dessa forma, é razoável que matrizes com menos poros abertos apresentem melhores resultados de resistência mecânica. Além disso, as misturas menos porosas podem ser associadas

ainda a matrizes mais densas. É possível observar na Figura 17 que pequenos incrementos de densidade geraram consideráveis reduções de absorção de água, e conseqüentemente, elevação de resistência mecânica. Os três resultados apresentados na Figura 17 sugerem que o arranjo adequado de pequenas partículas que preenchem os vazios e conferem aos geopolímeros as propriedades apresentadas.

É observado ainda que quando comparados os resultados por razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, aqueles que contem maior razão molar (GP6-OP e GP6-TP) apresentam menores índices de absorção, (diferença entre 5 e 7%). Sugere-se que o aumento do teor de vidro no sistema pode ter promovido as partículas a atuarem de duas formas: fisicamente como material que preenche os poros e conseqüentemente aumenta a densidade das matrizes e/ou quimicamente, inserindo o silício necessário para a ativação alcalina, formando produtos que resistem às solicitações impostas.

Há estudos que afirmam que as ligações Si-O-Si são mais fortes que as de Si-O-Al e Al-O-Al (HE, JIE, *et al.*, 2013). Dessa forma, o aumento da razão Si/Al pode resultar no aumento da resistência mecânica, uma vez que a densidade da ligação Si – O – Si aumentaria com o aumento da relação Si/Al do meio. Por outro lado, a hipótese da atuação física do vidro adicional pode ser considerada, pois, o vidro apresenta granulometria menor (D50 igual a 8 μm) quando comparado à lama vermelha (D50 igual a 15 μm). Assim, é possível que o melhor arranjo das partículas pelo efeito de empacotamento da matriz tenha promovido as características apresentadas.

5.2.3 – Difração de Raios X

A Figura 18 apresenta os difratogramas obtidos para as misturas GP4 e GP6 produzidas pelos métodos *one-part* e *two-part*, com a adição de 20% em massa do padrão interno Zinco (ZnO). As fases identificadas nas misturas álcali-ativadas foram: Sodalita [$\text{Na}_4\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$, COD 900-3326], Goethita [$\text{FeO}(\text{OH})$, COD 900-3079], Gibbsita [$\text{Al}(\text{OH})_3$, COD 101-1081], Quartzo [SiO_2 , COD 900-9666], Anatásio [TiO_2 , COD 900-8214], Hematita [Fe_2O_3 , COD 901-5964], Calcita [CaCO_3 , COD 901-6706] e Garronita ($\text{Na}_2\text{Ca}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_{20}\text{O}_{64} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, COD 152-074).

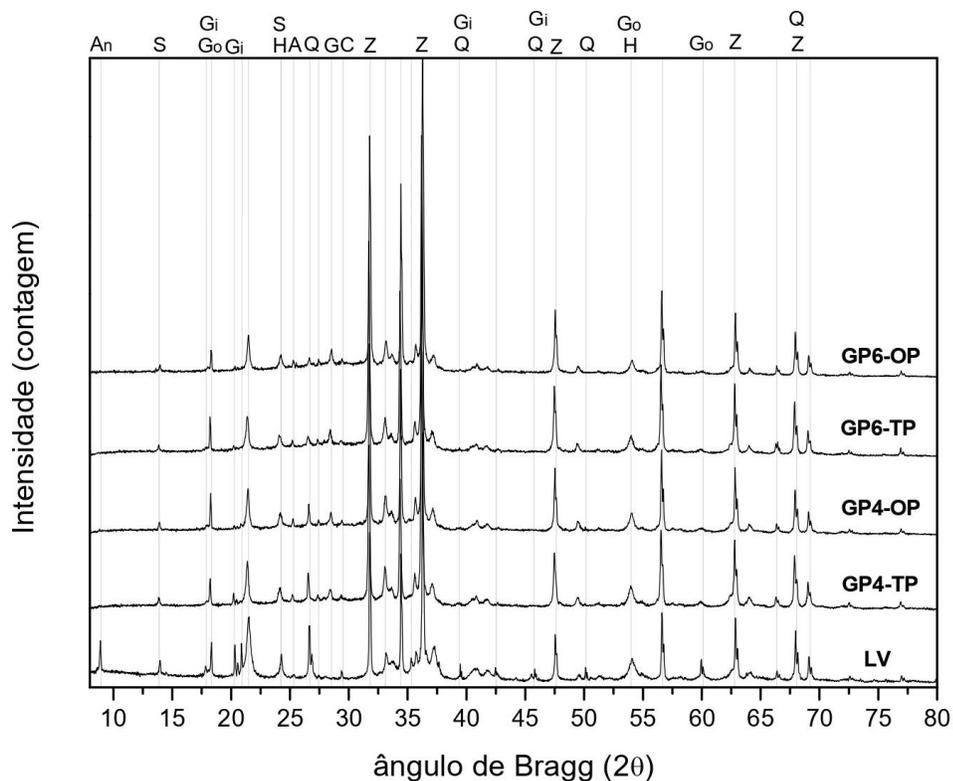


Figura 18 – Padrões de DRX de amostras aos 7 dias de cura.
 An – Annita; S – Sodalita; Go – Goethita; Gi - Gibbsita; H – Hematita; A – Anatásio; Q –
 Quartzo; G – Garronita; C – Calcita; Z – Zincita.

A análise quantitativa de fase através do refinamento pelo método de Rietveld permitiu não apenas a quantificação das fases minerais, como também do teor de conteúdo amorfo formado. A Figura 19 apresenta os resultados de quantificação da composição de fases cristalinas das amostras de LV e das matrizes geopoliméricas.

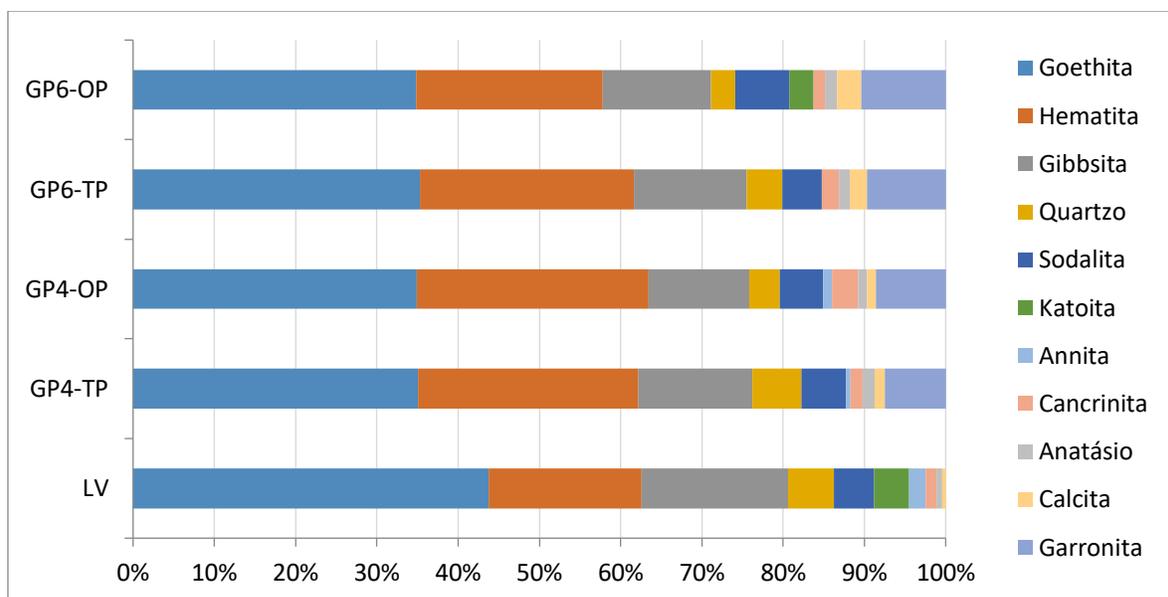


Figura 19 – Composição de fases cristalinas da LV e das matrizes álcali-ativadas

A partir da análise de QDRX é possível inferir que algumas fases da LV permaneceram inalteradas após a álcali-ativação, tais como Sodalita, Anatásio, e Cancrinita. Além disso, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 19, os teores iniciais de Goethita, Gibbsita, e Quartzo diminuíram, sugerindo que parte desses compostos pode ter sido consumido e transformado em outros produtos. A Gibbsita apresentou uma redução pouco mais significativa nas misturas *one-part*. As misturas GP4-OP e GP6-OP apresentaram redução de 4% em relação à quantidade inicial da fase na LV. As misturas GP4-TP e GP6-TP apresentaram redução de 3% em relação à quantidade de Gibbsita na LV.

Os picos a aproximadamente $45,5^\circ$ e $60^\circ 2\theta$ atribuídos à Goethita na LV não foram identificados nas misturas finais. A análise quantitativa mostrou que cerca de 8% desta fase foi dissolvida nas misturas álcali-ativadas. Existem evidências na literatura que parte do Fe^{3+} poderia substituir o Al^{3+} na estrutura do ligante geopolimérico (YE, CHENA, *et al.*, 2017; SINGH, ASWATHB, *et al.*, 2019). Entretanto, nos estudos de Daux (1997, apud (VAN DEVENTER, PROVIS, *et al.*, 2007), foi observado que o Fe dissolvido reprecipitou de maneira rápida, antes mesmo da reprecipitação de Si e Al pelo processo de geopolimerização. Portanto, é possível que o Fe reativo dissolvido na solução, ou parte dele, reprecipite nas fases de oxi-hidróxido de ferro, antes da formação do gel geopolimérico, que dificultaria a substituição do

Al^{3+} na estrutura. O aumento da fase hematita em relação à fase presente na LV por ser explicada por esse fato. Dessa forma, o conteúdo de Fe presente na LV, na forma amorfa ou cristalina, pode ter 1) reprecipitado em forma de oxi-hidróxido, 2) substituído o Al^{3+} na estrutura do gel geopolimérico e/ou 3) permanecido inalterado. Isso poderia explicar a diminuição da fase goethita no meio, já que não houve identificação de outras fases contendo Fe em sua composição além do aumento da fase de óxido de ferro. Hu *et al.* (2019) identificaram que o tratamento térmico-alcálico da lama vermelha rica em ferro possibilitou que parte do Fe^{3+} coordenado fosse transformado em hematita enquanto outra parte substituiu o Al^{3+} na estrutura de aluminossilicato octaédrico na estrutura do geopolímero.

O quartzo apresentou taxas de dissolução 2% maiores nas *misturas one-part* quando comparadas às *misturas two-part*. Além disso, as misturas com maiores quantidades de vidro, GP6-OP e GP6-TP, apresentaram valores de dissolução deste composto ligeiramente maiores, em torno de 1,5% em relação às misturas GP4. Este fato pode ser atribuído ao aumento de N_2O provocado pelo aumento do teor de vidro, uma vez que a quantidade de óxido sódico presente no RV é maior que na LV. Apesar da alta cristalinidade e baixa reatividade do quartzo, alguns trabalhos já identificaram a dissolução deste mineral em ambientes alcalinos (HE, JIE, *et al.*, 2013; MUCSI, SZABÓ, *et al.*, 2019).

As fases Annita e a Katoita, encontradas na LV, foram completamente consumidas nas misturas geopoliméricas. A Annita é uma mica rica em ferro, pertencente ao grupo da Biotita. O total consumo dessa fase indica o fornecimento de sílica, alumina e ferro para o sistema. A Katoita, que é um aluminato-tricálcico, é produzida no processo Bayer ou por tratamento da lama vermelha após o processamento (VIEGAS, 2016). A decomposição desta fase também foi identificada por Ye *et al.* (2016a) após a álcali-ativação da lama vermelha.

É possível observar ainda a formação de uma nova fase cristalina, Garronita, que apresentou valores discretos e semelhantes em todas as misturas, 1,8% em massa. Este mineral é formado a partir da combinação de quatro elementos, incluindo alumínio fornecido principalmente pela lama vermelha, silício e cálcio, fornecidos principalmente pelo resíduo de vidro, e pelo sódio, proveniente principalmente do ativador alcalino. A Garronita é uma fase zeolítica, classificada como um mineral da família do silicato de alumínio-cálcio-sódio hidratado

e já foi identificada em outros trabalhos quando o sistema continha quantidades significativas de cálcio, tais como sistemas geopoliméricos formados por escórias (ZHANG, WANG, *et al.*, 2010; ISMAIL, BERNAL, *et al.*, 2014; LIU, FLOREA, *et al.*, 2019).

Provis e Bernal (2014) associaram a formação do gel C-A-S-H à presença produtos secundários de reação em sistemas ricos em alumínio e/ou magnésio. Segundo os autores, os produtos secundários comumente observados, quando a disponibilidade de MgO no sistema é baixa, são aluminatos de cálcio hidratados e/ou zeólita garronita. Neste caso há incorporação de Na⁺ em géis C-A-S-H, formando o zeólito. Conforme observado nas Tabela 4 e Tabela 7, o resíduo de bauxita não apresenta o óxido MgO em sua composição, enquanto o resíduo de vidro apresenta apenas 2,5% em peso deste.

Neste presente trabalho, as razões molares H₂O/SiO₂ das misturas produzidas se encontram na faixa de 2,6 a 3,2. O gel geopolimérico é frequentemente considerado como uma fase zeolítica, precursor de zeólita ou zeólitos amorfos metaestáveis, que não cristalizaram devido a condições desfavoráveis como deficiência de água no sistema de reação (STURM, GLUTH, *et al.*, 2016). As zeólitas geralmente se formam em sistemas com razões molares de H₂O/SiO₂ entre 10-100 enquanto em geopolímeros, os produtos em forma de gel se formam com razões molares de H₂O/SiO₂ entre 2-10 (ROZEK, KROL e MOZGAWA, 2019). Isto poderia explicar a baixa produção de produtos zeolíticos (garronita) nas misturas estudadas neste trabalho.

Dessa forma alguns autores fazem a associação de fases cristalinas zeolíticas à existência gel geopolimérico, uma vez que estas fases cristalinas seriam a fração do gel que alcançou uma estruturação cristalina. Segundo Provis e van Deventer (2007) o gel inicial de geopolímero é transformado ao longo do tempo em uma fase mais ordenada. Ou ainda pode-se deduzir que a cristalinidade está presente em uma escala de comprimento abaixo do limite de detecção de DRX (PROVIS, LUKEY e VAN DEVENTER, 2005).

A garronita não sofreu mudanças significativas quando o teor de vidro foi aumentado no sistema. Segundo Ma, Zhang e Wang (2016) a incorporação de cálcio no hidrato de aluminossilicato de sódio (N-(C)-A-S-H) resulta em um produto mais estável, o que dificulta a transição do gel amorfo para a zeólita cristalina. Este fato poderia justificar a não alteração da

fase garronita mesmo com o aumento de vidro, e conseqüente aumento de cálcio. O balanço de massa calculado para as misturas produzidas está apresentado na Tabela 9 e mostra o aumento na quantidade de cálcio e sílica e diminuição do alumínio presente na mistura com o aumento de RV. É possível observar também que a maior parte dos óxidos se apresenta na forma amorfa.

Tabela 9 – Balanço de massa das misturas

Óxidos (%)		Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Cl	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
FRX		10,4	12,9	38,0	6,7	0,2	1,8	26,6
GP4-TP	Fases cristalinas DRX	0,5	3,7	3,6	0,5	0,1	0,4	14,7
	Amorfo	9,9	9,1	34,4	6,2	0,0	1,4	11,9
GP4-OP	Fases cristalinas DRX	0,6	3,4	3,0	0,5	0,1	0,3	14,0
	Amorfo	9,8	9,5	35,0	6,2	0,0	1,5	12,6
FRX		11,1	10,5	44,2	7,8	0,2	1,8	26,6
GP6-TP	Fases cristalinas DRX	0,5	3,3	2,5	0,5	0,1	0,3	10,5
	Amorfo	10,6	7,2	41,8	7,2	0,0	1,1	10,8
GP6-OP	Fases cristalinas DRX	0,5	2,7	2,3	0,6	0,1	0,3	9,2
	Amorfo	10,6	7,8	41,9	7,1	0,0	1,1	12,2

A análise dos padrões formados permite deduzir que os materiais álcali-ativados produzidos neste estudo contém uma porcentagem muito alta de fases amorfas apesar de apresentarem também fases cristalinas e semi-cristalinas. A análise dos resultados apresentados na Tabela 9 permite afirmar que, nas matrizes álcali-ativadas produzidas, a maior parte da sílica e teores consideráveis de alumina e sódio se encontra como material amorfo.

A Figura 20 apresenta o difratograma da mistura GP6-TP e GP6-OP onde pode ser facilmente reconhecido o halo de amorfização ente 19° e 38° 2θ que é centrado em aproximadamente, 28,5 2θ. Segundo Provis *et al.* (2005), a característica mais marcante em difratogramas de geopolímeros, é o grande halo centrado em torno de 27- 29 ° 2θ, independentemente da escolha da fonte sólida de aluminossilicato, solução ativadora e condições

de cura. Este fenômeno pode ser observado nos difratogramas obtidos para as misturas estudadas. Os mesmo autores ainda citam que geralmente este halo de amorfização é atribuído ao gel de aluminossilicato amorfo, tomado como a principal fase ligante presente nos sistemas geopoliméricos. Entretanto, o halo de amorfização do vidro, material precursor utilizado neste trabalho, coincide com a faixa determinada por Provis *et al.* (2005). A técnica de DRX não permite distinguir o produto geopolimérico do vidro não reagido, uma vez que ambos têm estrutura amorfa. Contudo, é observado que não há diferenças significantes na forma do halo de amorfização entre as misturas *one-part* e *two-part*. Os resultados de quantificação das fases cristalinas e amorfas das misturas estão apresentados na Figura 21.

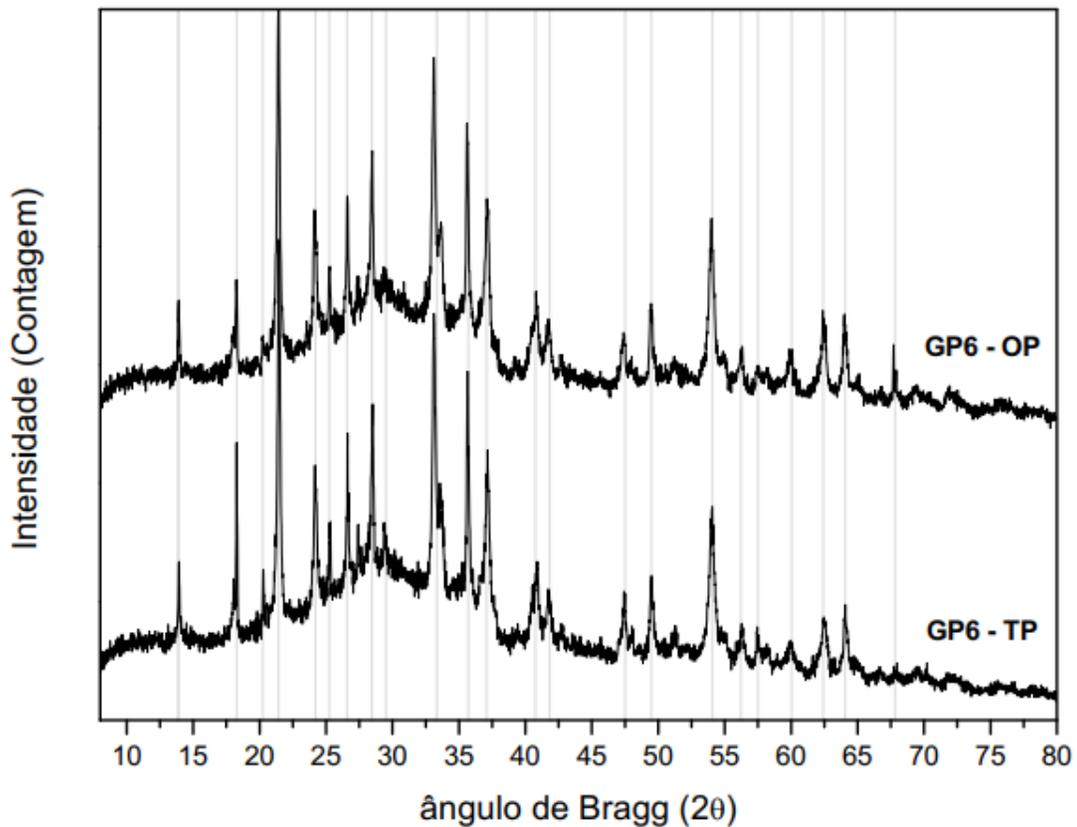


Figura 20 – Padrões de DRX das amostras GP6 aos 7 dias de cura

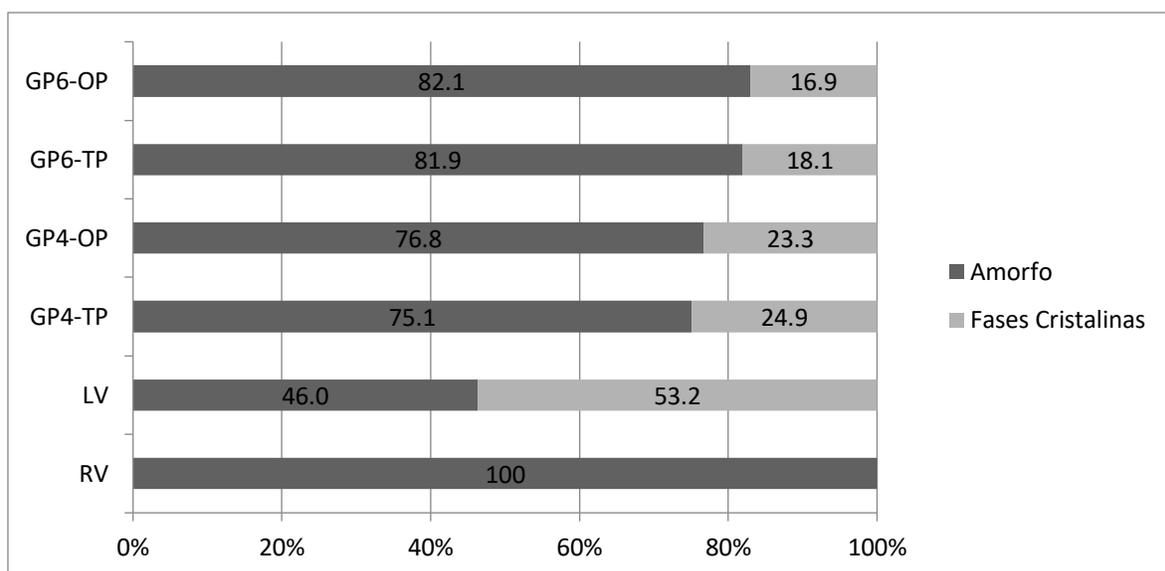


Figura 21 – Quantificação de fases cristalinas e amorfas da LV e das matrizes álcali-ativadas

Conforme pode ser observado na Figura 21, as misturas *one-part* e *two-part* apresentaram diferenças pouco significativas na formação de produtos amorfos, indicando que as reações de dissolução das partículas de aluminossilicatos e formação de produtos podem ter ocorrido de maneira similar nos dois sistemas. A mistura GP4-OP apresentou diferença de 2,2% em relação à GP4-TP. As misturas GP6 diferiram em 0,25%.

Dessa forma, de modo geral, os métodos de misturas não apresentaram diferenças significativas. Sugere-se que a alcalinidade da parte líquida da Lama Vermelha sem processamento (secagem e moagem) não contribuiu significativamente para o processo de dissolução dos materiais precursores, como inicialmente suposto. Entretanto, estudos a respeito da diluição dos materiais amorfos devem ser efetuados a partir da análise química dos produtos formados, uma vez que a técnica de DRX não permite este tipo de análise.

Uma vez que não houve diferença significativa na dissolução e formação dos produtos identificáveis pela técnica de DRX, as diferenças de desempenho das amostras, apresentadas no item anterior, podem estar associadas à coesão das matrizes. A fração não consumida das fases Hematita, Goethita e Quartzo, podem atuar como *fillers* melhorando arranjo de partículas e consequentemente as propriedades mecânicas do material (DEFÁVERI, MENDES, *et al.*, 2019).

O vidro adicionado ao sistema também pode ter atuado, em parte, como *filler* preenchimento dos poros e consequente aumento da densidade das matrizes.

5.2.4 – Considerações Finais

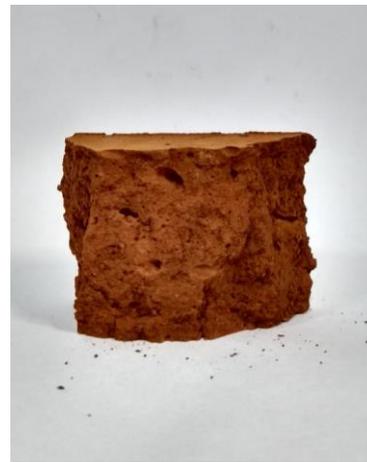
Quanto aos métodos de mistura, sugere-se que a partir do método *one-part* foi possível obter matrizes mais coesas e menos permeáveis. Essa ocorrência contrapõe alguns resultados observados na literatura. Suwan e Fan (2017) mostraram que no processo de ativação alcalina de cinzas volantes pelo método *one-part* há uma grande quantidade calor liberado no momento da mistura devido à dissociação do ativador alcalino em íons quando em contato com a água. Isso causaria a perda de água devido, à temperatura alcançada pelas misturas durante a cura à temperatura ambiente. Entretanto, é possível também que o calor liberado pela dissolução dos ativadores sólidos trabalhe como acelerador e promotor da reação geopolimérica nos primeiros instantes de moldagem.

Além disso, o método de mistura *two-part* foi aplicado, neste estudo, na LV saturada, e sem processo de moagem. Como a análise de DRX não apontou formação de produtos de reação diferentes, nem diferenças quantitativas significativas entre as fases; assim, o diferente comportamento mecânico das matrizes pode ser atribuído à composição física das matrizes. Os menores índices de densidade aparente e maiores índices de absorção de água apresentadas pelas matrizes *two-part* podem indicar problemas na dispersão das partículas de resíduo de vidro na mistura durante a produção gerando matrizes menos coesas que as matrizes *one-part*.

A LV saturada, nos teores de umidade em que foram trabalhados, se apresentava com baixa trabalhabilidade e de difícil manipulação devido à coesividade das finas partículas. Após a ruptura dos corpos de prova, foi possível observar a existência de pequenos aglomerados de vidro, que não foram completamente dissolvidas pelo ativador alcalino nas amostras produzidas pelo método *two-part* (Figura 22a). Este fato não foi observado nas misturas *one-part*, onde a lama vermelha inicialmente se encontrava seca (Figura 22b). Os aglomerados de resíduo de vidro podem ter gerado zonas de fraqueza na matriz e poros, influenciando nas características mecânicas do material.



(a)



(b)

Figura 22 - Amostras após ruptura à compressão: GP6-TP (a); GP6-OP (b).

Além disso, a lixiviação de íons aluminossilicato e o fluxo das espécies alcalinas podem ter sido afetados nas misturas *two-part*, uma vez que a água presente na lama continha espécies de NaOH dissolvidas, o que aumenta a viscosidade da solução geral. Ainda, a utilização da LV úmida, nos teores de umidade trabalhados, não permite o pleno controle do processo de síntese geopolimérica, pois não houve a desaglomeração das finas partículas, o que pode dificultar a mobilidade do ativador alcalino e do resíduo de vidro adicionado. Dessa forma, não foi possível minimizar a influência da variação composicional nos produtos finais, promovendo efeitos negativos nas pastas.

6- CONCLUSÕES

Tendo em vista os aspectos analisados neste trabalho, infere-se que a ativação alcalina de lama vermelha com resíduo de vidro pode ser pouco influenciável pelo método de mistura dos materiais precursores. Mesmo assim, as matrizes geopoliméricas produzidas pelo método *one-part* e *two part* apresentaram comportamento mecânicos distintos atribuídos a outros fatores como homogeneização da matriz.

As matrizes *one-part* apresentaram propriedades físicas superiores (maior densidade aparente e menor absorção de água) e conseqüentemente, desempenho mecânico superior às matrizes *two-part* equivalentes. Além disso, o aumento de resíduo de vidro nos sistemas GP6 provocou o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, que também melhorou as propriedades físicas e mecânicas dos materiais. Com isso, inferiu-se que as partículas de vidro podem ter atuado fisicamente como *filler* ou quimicamente, inserindo o silício necessário para a ativação alcalina, formando ligações de Si-O-Si mais densas e que resistem às solicitações impostas.

Observou-se a partir da análise por DRX que algumas fases cristalinas, tais como quartzo e gibbsita, foram consumidas e provavelmente participaram da formação de produtos de reação. Além disso, uma fase zeólita, garronita, associada a produtos geopoliméricos (N,C)-A-S-H foi identificada. Entretanto, as amostras não apresentaram diferenças mineralógicas significativas identificáveis pela análise de DRX. Tanto as fases cristalinas, assim como as fases amorfas, se mostram quantitativamente muito similares para a mesma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

A diferença observada nos resultados obtidos para as misturas *two-part* e *one part* foi atribuída ao processo de dispersão das partículas e homogeneização da matriz, uma vez que a densidade elevada da lama vermelha saturada pode ter prejudicado o processo de dispersão e dissolução das partículas de resíduo vidro e do ativador alcalino, comprometendo a estrutura formada. Dessa forma, a principal causa das propriedades inferiores das matrizes *two-part* está associada ao método de processamento da LV e ao processo de homogeneização. Além disso, a parte líquida da LV não pareceu fornecer nenhuma vantagem na ativação alcalina, além da economia no beneficiamento do material, uma vez que não houve diferença significativa identificável na dissolução dos materiais precursores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL. Alumínio: cadeia primária, 2019. Disponível em: <<http://abal.org.br/aluminio/cadeia-primaria/>>. Acesso em: 2019.

ABIVIDRO. **Associação Brasileira das Indústrias de Vidro**, 2020. Disponível em: <<https://abividro.org.br/>>. Acesso em: Março.

ABNT. **NBR 10007**: Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004.

ABNT. **NBR 13279 - Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão**. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, p. 9. 2005.

ABNT. **NBR 13280: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa aparente no estado endurecido**. Rio de Janeiro, p. 2. 2008.

ABNT. **NBR 9778 - Argamassa e concreto endurecidos -Determinação da absorção de água porimersão - Índice de vazios e massaespecífica**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2009.

ABNT. **NBR 6457 - Amostras de solo - preparação de ensaios de compactação e ensaios de caracterização**. Rio de Janeiro, p. 8. 2016.

ADESANYA, E.;OHENOJA, K.; LUUKKONEN, T.; KINNUNEN, P.; ILLIKAINEN, M. One-part geopolymer cement from slag and pretreated paper sludge, v. 185, p. 168-175, 2018.

AKERMAN, M. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro**. CETEV - Centro Tecnológico de Elaboração do Vidro. [S.l.], p. 37. 2000.

ANDREW, R. M. Global CO₂ emissions from cement production, 1928–2017. **Earth System Science Data**, Dezembro 2018. 2213–2239.

ANTÔNIO, A. P. **Potencialidades do aproveitamento do resíduo de estação de tratamento de efluentes do processo de lapidação do vidro sodo-cálcico na produção de concretos**. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, p. 162. 2012.

ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T.; NAVARRO, G. R. B. Caracterização da Lama Vermelha Caracterização da Lama Vermelha Avaliação de suas Propriedades para Futuras Aplicações. **Cleaner production initiatives and challenges for a sustainable world**, São Paulo, 2011.

ATASOY, A. An investigation on characterization and thermal analysis of the aughinish red mud. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 81, p. 357–361, 2005.

BĂDĂNOIU, A. I.; AL-SAAD, T. H. A.; VOICU, G. Synthesis and properties of new materials produced by alkaline activation of glass cullet and red mud. **International Journal of Mineral Processing**, v. 135, p. 1–10, 2015.

BALCZÁR, I. KORIM, T.; KOVÁCS, A.; MAKÓ, E. Mechanochemical and thermal activation of kaolin for manufacturing Mechanochemical and thermal activation of kaolin for manufacturing. **Ceramics International**, v. 42, p. 15367–15375, 2016.

BERNAL, S.A.; PROVIS, J. L.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; KRIVENKO, P. V.; KAVALEROVA, E.; PALACIOS, M. SHI, C. Binder Chemistry – High-Calcium Alkali-Activated Materials. In: _____ **Alkali-Activated Materials, RILEM State Art Reports**. [S.l.]: [s.n.], v. 13, 2014. Cap. 3, p. 59-91.

BITENCOURT, C. S.; TEIDER, B.H.; GALLO, J.B.; PANDOLFELLI, V.C.A. geopolimerização como técnica para a aplicação do resíduo de bauxita. **Cerâmica**, p. 20-28, 2012.

BOSOAGA, A.; MASEK, O.; OAKEY, J. E. CO₂ capture technologies for cement industry. **Energy Procedia Journal**, p. 133, 2009.

BRITO, W. S. **Ativação alcalina para a produção de geopolímeros a partir de resíduo industrial**. Belém. 2018.

CALDAS, T. C. C. **Reciclagem de resíduo de vidro plano em cerâmica vermelha**. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes, p. 89. 2012.

CALLISTER, W. D. . J. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. 5. ed. Rio de Janeiro : LTC, 2002.

CARRASCO, M. T.; PUERTAS, F. Alkaline activation of aluminosilicates as an alternative to Portland Cement: a Review. **Romanian Journal of Materials**, p. 3-15, 2017.

CEBRACE. Companhia Brasileira do cristal., 2020. Disponível em: <<https://www.cebrace.com.br/#!/enciclopedia/interna/a-historia-do-vidro>>. Acesso em: 25 maio 2020.

CEMPRE. **Compromisso Empresarial para Reciclagem**, 2020. Disponível em: <<http://cempre.org.br/>>.

CHOO, H.; LIM, S.; LEE, W.; LEE, C. Compressive strength of one-part alkali activated fly ash using red mud as alkali supplier. **Construction and Building Materials**, v. 125, p. 21–28, 2016.

CIMENTO), S. (N. D. I. D., 2018. Disponível em: <www.snic.org.br>. Acesso em: 01 Outubro 2019.

CYR, M.; IDIR, R.; POINOT, T. Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet. **Jornal Materials Science**, v. 47, p. 2782–2797, 2012.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. **Journal of Thermal Analysis**, p. 37, 1991.

DAVIDOVITS, J. **Method for obtaining a geopolymeric binder allowing to stabilize, solidify and consolidate toxic or waste materials, Method for obtaining a geopolymeric binder allowing to stabilize, solidify and consolidate toxic or waste materials.** 5349118, 1994.

DEFÁVERI, K. C. S.; MENDES, J. C.; CARVALHO, J. M. F.; FONTES, W. C.; PEIXOTO, R. A. F.; BRIGOLINI, G. J. S. Glass Wool Residue: A Potential Supplementary Cementitious Material. **ACI Materials Journal**, Julho 2019. 43-49.

DEFÁVERI, K. C. S.; SANTOS, L.F.; CARVALHO, J.M.F.; PEIXOTO, R. A. F.; BRIGOLINI, G.J. Iron ore tailing-based geopolymer containing glass wool residue: A study of mechanical and microstructural properties. **Construction and Building Materials**, 2019. 375–385.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L. Designing precursors for geopolymer cements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, p. 3864–3869, 2008.

FAGUNDES, J. T. **Obtenção e Caracterização de Geopolímero a partir da Lama Vermelha “In Natura” e do Resíduo da Laminação de Vidros Planos.** Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, p. 91. 2019.

FELIX, E. F.; POSSAN, E. Balanço das emissões e da captura de CO₂ em estruturas de concreto: simulação em função do consumo e tipo de cimento. **IBRACON de Estruturas e Materiais**, p. 135-162, 2018.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; J., SOBRADOS I.; SANZ, J. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. **Microporous and**, v. 91, p. 111–119., 2006.

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

FILHO, S. E. B.; ALVES, M. C. M.; MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, p. 322 – 338, 2007.

FILOGÔNIO, P. H. C.; REIS, A .S.; LOUZADA, D. M.; DELLA, V. P. **Caracterização da lama da lapidação de vidros sodo-cálcico para a formulação de produtos de cerâmica vermelha.** 21° CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Cuiabá: [s.n.]. 2014. p. 1817-1824.

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; MACPHEE, D.E. Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na₂O–CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 923–931, 2011.

GARCIA-LODEIRO, I. MALTSEVA, O.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Hybrid Alkaline Cements: Part I. Fundamentals. **Romanian Journal of Materials**, v. 42, p. 330 - 335, 2012.

GLASBY, T.; DAY, J.; GENRICH, R.; ALDRED, J. **EFC Geopolymer Concrete Aircraft Pavements at Brisbane West Wellcamp Airport.** Proceedings of the 27th Biennial National

Conference of the Concrete Institute of Australia inconjunction with the 69th RILEM Week. Sydney: [s.n.]. 2015.

GLUKHOVKY, V. D.; ROSTOVSKAJA, G. S.; RUMYNA, G. V. High strength slag alkaline cements. **7th International Congress on the Chemistry of. Cement 3**, p. 164-168, 1980.

HAJIMOHAMMADI, A.; PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. One-Part Geopolymer Mixes from Geothermal Silica and Sodium Aluminate. **American Chemical Society**, v. 47, n. 23, p. 9396–9405, 2008.

HAMMER, Ø.; HARPER, D. A. T.; RYAN, P. D. **PAST: Paleontological Statistics Software Package**, 2001.

HAO, H.; LIN, K.; WANG, D.; JENG, S.; SHIU, H.; I CHENG, T.; HWANG, C. Utilization of solar panel waste glass for metakaolinite-based geopolymer synthesis. **nvironmental Progress & Sustainable Energy** , v. 32, n. 3, p. 797–803, 2013.

HE, J.; JIE, Y.; ZHANG, J.; YU, Y.; ZHANG, G. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. **Cement & Concrete Composites**, v. 37, p. 108–118, 2013.

HEITZMANN, R. F.; FITZGERALD, M.; SAWYER, J. L. **Mineral binder and compositions employing the same, Mineral binder and compositions employing the same**. 4642137, 1987.

HU, Y.; Liang, S.; Yang, J.; Chen, Y.; Ye, N.; Ke, Y.; Tao, S.; Xiao, K.; Hu, J.; Hou, H.; Fan, W.; Zhu, S.; Zhang, Y.; Xiao, B. Role of Fe species in geopolymer synthesized from alkali-thermal pretreated Fe-rich Bayer red mud. **Construction and Building Materials**, v. 200, p. 398–407, 2019.

IAI, I. A. I. **Sustainable Bauxite Mining Guidelines**. [S.l.], p. 116. 2018.

ISMAIL, I.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L. NICOLAS, R. S.; HAMDAN, S.; VAN DEVENTER, J. S. J. Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash. **Cement & Concrete Composites**, v. 45, p. 125-135, 2014.

KE, K.; BERNAL, S. A.; YE, N.; PROVIS, J. L.; YANG, L. One-Part Geopolymers Based on Thermally Treated Red Mud/NaOH Blends. **Journal of the American Ceramic Society**, p. 5-11, 2015.

KHAIRUL, M. A.; ZANGANEH, J.; MOGHTADERI, B. The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud. **Resources, Conservation & Recycling**, p. 483–498, 2019.

KHAITAN, S.; DZOMBAK, D. A.; LOWRY, G. V. Chemistry of the Acid Neutralization Capacity of Bauxite Residue. **Environmental Engineering Science**, v. 26, n. 5, p. 873 – 881, 2009.

KRIVENKO, P. Why Alkaline Activation – 60 Years of the Theory and Practice of Alkali-Activated Materials. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 8, 2017.

- LAU, C. K.; ROWLES, M. R.; PARNHAM, G. N.; HTUT, T.; NG, T. S. Investigation of geopolymers containing fly ash and ground-granulated blast-furnace slag blended by amorphous ratios. **Construction and Building Materials**, v. 222, p. 731–737, 2019.
- LI, Y.; MIN, X.; KE, Y.; LIU, D.; TANG, C. Preparation of red mud-based geopolymer materials from MSWI fly ash and red mud by mechanical activation. **Waste Management**, p. 202–208, 2019.
- LIU, G.; FLOREA, M. V. A.; H.; BROUWERS, H. J. Waste glass as binder in alkali activated slag–fly ash mortars. **Materials and Structures**, v. 52, p. 101, 2019.
- LUHAR, S.; CHENG, T.; NICOLAIDES, D.; LUHAR, I.; PANIAS, I. Valorisation of glass wastes for the development of geopolymer composites – Durability, thermal and microstructural properties: A review. **Construction and Building Materials**, v. 222, p. 673–687, 2019.
- LUUKKONENA, T.; ABDOLLAHNEJADA, Z.; YLINIEMIA, J.; KINNUNENA, P.; ILLIKAINEN, M. One-part alkali-activated materials: A review. **Cement and Concrete Research**, v. 103, p. 21–34, 2018.
- MA, X.; ZHANG, Z.; WANG, A. The transition of fly ash-based geopolymer gels into ordered structures and the effect on the compressive strength. **Construction and Building Materials**, v. 104, p. 25-33, 2016.
- MATALKAH, F.; XU, L.; WU, W.; SOROUSHIAN, P. Mechanochemical synthesis of one-part alkali aluminosilicate hydraulic cement. **Materials and Structures**, 2017.
- MERCURY, J. M. R.; CABRAL, A. A.; PAIVA, A. E. M.; S., ANGÉLICA R.; NEVES, R. F. Thermal behavior and evolution of the mineral phases of Brazilian red mud. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 104, p. 635–643, 2011.
- MUCSI, G.; SZABÓ, R. RÁCZ, A.; KRISTÁLY, F.; KUMAR, S. Combined utilization of red mud and mechanically activated fly ash in geopolymers. **The Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin**, p. 27-36, 2019.
- ONU, O. D. N. U. N. B. Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, 2015. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/pos2015/agenda2030/>>. Acesso em: 10 Janeiro 2020.
- PACHECO-TORGAL, F. ; LABRINCHA, J.; LEONELLI, C.; PALOMO **Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes**. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2014.
- PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S. **A sustentabilidade dos materiais de construção**. [S.l.]: TecMinho, 2010.
- PALOMO, A.; KRIVENKO, P.; GARCIA-LODEIRO, I.; KAVALEROVA, E.; MALTSEVA, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. **Materiales de Construcción**, v. 64, p. e022, 2014.

- PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. **Cement and Concrete Research**, Madrid, 1999. 1323–1329.
- PEREIRA, J. A. M. **Estudo da Cinética de Dissolução da Gibbsita e da Caulinita Presentes em Bauxitas**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro , p. 248. 2008.
- PINTO, A. T. **Introdução ao Estudo dos Geopolímeros**. Vila Real: [s.n.], 2006.
- PROVIS, J. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, p. 40-48, 2017.
- PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers and related alkali-activated materials. **Annual Review of Materials Research** , v. 44, p. 299–327, 2014.
- PROVIS, J. L.; DEVENTER, J. S. J. **Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications**. Cornwall: Woodhead Publishing Limited, 2009.
- PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling. **Chemical Engineering Science** , v. 62, p. 2318 - 2329, 2007.
- PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Alkali-Activated Materials: State-of-the-Art Report**. RILEM TC 224-AAM. [S.l.]: [s.n.]. 2014.
- PROVIS, K. L.; PALOMO, A.; SHI, C. Advances in understanding alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research** , v. 78, p. 110–125, 2015.
- PROVIS, P. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 3075-3085, 2005.
- RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structure. **Journal Of Applied Crystallography.**, v. 2, p. p.65, 1969.
- ROZEK, P.; KROL, W. M.; MOZGAWA, L. Geopolymer-zeolite composites: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, p. 557-579, 2019.
- SCARINCI, G.; BRUSATIN, G; BARBIERI, L.; CORRADI, A.; LANCELLOTTI, I.; COLOMBO, P.; HREGLICH, S.; DALL'IGNA, R. Vitrication of industrial and natural wastes with production of glass fibres. **Journal of the European Ceramic Society** , v. 20, p. 2485-2490, 2000.
- SCHNEIDER, M.; ROMER, M.; TSCHUDIN, M.; BOLIO, H. Sustainable cement production—present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 642–650, 2011.
- SCHWARZ, W.; LERAT, A. **Tectoaluminosilicate cement and a process for its manufacture, Tectoaluminosilicate cement and a process for its manufacture**. 5372640, 1994.
- SEVERO, C. G. S.; COSTA, D. L.; BEZERRA, I. M. T.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 2013. 55 –67.

SHAOA, Y.; LEFORTA, T.; MORASA, S.; RODRIGUEZ, D. Studies on concrete containing ground waste glass. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 91–100, 2000.

SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview. **Construction and Building Materials**, v. 237, p. 117455, 2020.

SINGH, S.; ASWATHB, M. U.; BISWASB, R.; RANGANATHC, R. V.; CHOUDHARYD, H. K.; KUMARD, R.; SAHOO, B. Role of iron in the enhanced reactivity of pulverized Red mud: Analysis by Mössbauer spectroscopy and FTIR spectroscopy. **Case Studies in Construction Materials**, v. 11, 2019.

STOLERIU, S.; VLASCEANU, I.N.; DIMA, C.; BADANOIU, A.I.; VOICU, G. Alkali activated materials based on glass waste and slag for thermal and acoustic insulation. **Mater. Construcc.**, v. 69, p. e194, 2019.

STURM, P.; GLUTH, G. J. G.; BROUWERS, H. J. H.; KÜHNE, H. C. Synthesizing one-part geopolymers from rice husk ash, v. 124, p. 961-966, 2016.

SUTAR, H.; MISHRA, S.C.; SAHOO, S.K.; MAHARANA, H. Progress of red mud utilization. **American Chemical Science Journal**, 2014. 255-279.

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

TCHADJIE, L. N.; EKOLU, S. O. Enhancing the reactivity of aluminosilicate materials toward geopolymer synthesis. **Journal of Materials Science**, v. 53, p. 4709–4733, 2018.

THO-IN, T. ; ; SATA, V.; BOONSERM, K.; CHINDAPRASIRT, P. Compressive strength and microstructure analysis of geopolymer paste using waste glass powder and fly ash. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 2892-2898, 2018.

TONIOLO, N.; RINCÓN, A.; AVADHUT, Y. S.; HARTMANN, M.; BERNARDO, E.; BOCCACCINI, A. R. Novel geopolymers incorporating red mud and waste glass cullet. **Materials Letters**, v. 219, p. 152–154, 2018.

TORGAL, F. P.; GOMES, J. C.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review Part 1: Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. **Construction and Building Materials**, Novembro 2008. 1305–1314.

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

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 JAARVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J.S.J.; LORENZEN, L. The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: Part I. Theories and Applications”. **Minerals Engineering**, 1997. 659 – 667.

VIEGAS, B. M. **Influência Da Temperatura De Calcinação Na Redução Da Hematita E Na Liberação Do Titânio Na Lama Vermelha (Resíduo Do Processo Bayer)**. Universidade Federal do Pará. Belém , p. 101. 2016.

VILLAREJO, L. P.; IGLESIAS, F. A. C.; MARTÍNEZ, S. M.; ARTIAGA, R.; COSP, J. P. Manufacturing new ceramic materials from clay and red mud derived from the aluminium industry. **Construction and Building Materials** , p. 656–665, 2012.

WANG, L.; SUN, N.; TANG, H.; W., SUNA Review on Comprehensive Utilization of Red Mud and Prospect Analysis. **Minerals**, 2019.

WAO, W. A. O. Aluminium technology , 2019. Disponível em: <<http://bauxite.world-aluminium.org/refining/process/>>. Acesso em: Outubro 2019.

WEI, B.; ZHANG, Y.; BAO, S. Preparation of geopolymers from vanadium tailings Preparation of geopolymers from vanadium tailings. **Construction Building Materials**, v. 145, p. 236–242, 2017.

WENG, L.; SAGOE-CRENTSIL, K. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I—Low Si /Al ratio systems. **Journal of Materials Science**, 2007. 2997-3006.

WILLIAMS, R. P.; VAN RIESSEN, A. Determination of the reactive component of fly ashes for geopolymer production using XRF and XRD. **Fuel**, v. 89, p. 3683-3692, 2010.

XUN, P. M.; HONG, W. Z.; HUA, S. S.; GUO, X. Q.; JIANG, L. L.; CHENG, T. Y.; LIN, H. L. Alkali fusion of bentonite to synthesize one-part geopolymeric cements cured at elevated temperature by comparison with two-part ones. **Construction and Building Materials**, v. 130, p. 103–112, 2017.

YANG, Z.; MOCADLO, R.; ZHAO, M.; SISSON JR, R. D.; TAO, M. Preparation of a geopolymer from red mud slurry and class F fly ash and its behavior at elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 221, p. 308–317, 2019.

YE, N.; YANG, J.; KE, X.; ZHU, J.; LI, Y.; XIANG, C.; WANG, H.; LI, L.; B., XIAO Synthesis and Characterization of Geopolymer from Bayer Red Mud with Thermal Pretreatment. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 5, p. 1652–1660 , 2014.

YE, N.; CHEN, Y.; YANG, J.; LIANG, S.; HU, Y.; XIAO, B.; HUANG, Q.; SHI, Y.; HU, J.; WU, X. Co-disposal of MSWI fly ash and Bayer red mud using an one-part geopolymeric system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 70–78, 2016 b.

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, 2016a.

YE, N.; CHENA, Y.; YANGA, J.; LIANGA, S.; HUA, Y.; HUA, J.; ZHUC, S.; FANC, W.; XIAO, B. Transformations of Na, Al, Si and Fe species in red mud during synthesis of one-part geopolymers. **Cement and Concrete Research** , v. 101, p. 123–130, 2017.

YIP, C. K.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1688 – 1697, 2005.

ZHANG, Y. J.; WANG, Y. C.; XU, D. L.; LI, S. Mechanical performance and hydration mechanism of geopolymer composite reinforced by resin. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, p. 6574-6580, 2010.