



Danielle de Cássia Santos de Viveiros

APROVEITAMENTO DE REJEITOS DE MINERAÇÃO DA AMAZÔNIA LEGAL EM MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO CIVIL.

TESE DE DOUTORADO

Instituto de Tecnologia
Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil

Tese Orientada pelo Professor Marcelo de Souza Picanço

Belém – Pará – Brasil

2023

Universidade Federal do Pará
Instituto de Tecnologia
Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil



Danielle de Cássia Santos de Viveiros

Aproveitamento de rejeitos de mineração da Amazônia legal em materiais de construção civil.

Defesa de Doutorado

Exame de Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor.

Orientador: Prof. Marcelo de Souza Picanço

Belém
Junho de 2023

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Danielle de Cássia Santos de Viveiros.

TÍTULO: Aproveitamento de rejeitos de mineração da Amazônia legal em materiais de construção civil.

GRAU: Doutor ANO: 2023

É concedida à Universidade Federal do Pará permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa tese de doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Danielle de Cássia Santos de Viveiros.

Av. Augusto Correa, nº1, Campus Universitário do Guamá, Laboratório de Engenharia Civil, Belém, Pará.
CEP 66075-970

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

V857a Viveiros, Danielle de Cássia Santos de.

Aproveitamento de rejeitos de mineração da Amazônia legal em materiais de construção civil / Danielle de Cássia Santos de Viveiros. – 2023.

113 f. : il. color.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Belém, 2023.

1. Rejeitos de mineração. 2. Material Cimentício Suplementar. 3. Concreto. 4. Geopolímeros.

I. Título.

CDD – 620.11



APROVEITAMENTO DE REJEITOS DE MINERAÇÃO DA AMAZÔNIA LEGAL EM MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO CIVIL

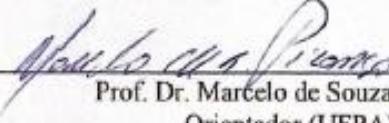
AUTORA:

DANIELLE DE CÁSSIA SANTOS DE VIVEIROS

TESE SUBMETIDA À BANCA EXAMINADORA
APROVADA PELO COLEGIADO DO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL DO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO PARÁ, COMO REQUISITO PARA
OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTORA EM
ENGENHARIA CIVIL NA ÁREA DE ESTRUTURAS E
CONSTRUÇÃO CIVIL.

APROVADO EM: 30 / 06 / 2023.

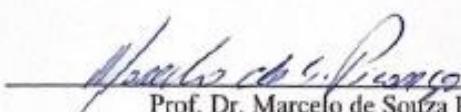
BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço
Orientador (UFPA)


Prof. Dr. Alcebiades Negão Macêdo
Membro Interno (UFPA)


Prof. Dr. Mateus Antônio Nogueira Oliveira
Membro Externo (UFMG)

Visto:


Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço
Coordenador do PPGEC / ITEC / UFPA

Belém, 30 de junho de 2023

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais volta ao seu tamanho original”

(Albert Einstein)

“A tua palavra é lâmpada que ilumina meus passos e luz que clareia o meu caminho”

(Salmos 119:105)

Agradecimentos

A Deus, através das minhas orações e fé, por nunca me abandonar, por me sustentar e me manter centrada nos momentos difíceis que tive que enfrentar ao longo do doutorado.

Ao Prof. Dr. Marcelo Picanço que me orientou na pesquisa.

Ao prof. Dr. Pompeu pelos ensinamentos adquiridos com a disciplina engenharia dos materiais e aos demais professores que me ajudaram nessa trajetória.

A CAPES pelo financiamento da pesquisa, na forma de bolsa de doutorado.

Ao meu amigo Maurílio Pimentel que muito me ajudou e me orientou, nossa parceria vale milhões!

À todas as amizades que fiz na Universidade Federal do Pará durante o doutorado.

AO MEU SUPER PAI, Dr. VIVEIROS, QUE HOJE É UM ANJO E QUE SEMPRE SERÁ A ESTRELA QUE BRILHA NO CÉU DA MINHA VIDA, a você MEU PAI dedico essa minha grande realização pessoal. A minha mãe por sempre orar por mim, aos meus irmãos e as minhas mais preciosas joias Maria Eduarda, Rafaela e ao meu pimpolho Samuel.

Ao anjo que surgiu na minha vida, Rodrigo Souza, sua companhia e atenção foram fundamentais nesse final de caminhada.

Esse título para mim significa mais que ser doutora, evidencia a mulher resiliente e forte que me tornei, no percurso de uma grande tempestade jamais pensei em desistir.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que direta e indiretamente contribuíram para que eu chegassem até aqui. **O MEU MUITO OBRIGADA!!!**

Resumo

A mineração desempenha um papel crucial na oferta de recursos minerais essenciais para várias indústrias. No Brasil, em especial no estado do Pará, a mineração é extremamente importante para a economia, geração de empregos e investimentos em infraestrutura. No entanto, enfrenta desafios significativos devido aos impactos ambientais, como desmatamento, contaminação de solos e recursos hídricos, afetando a biodiversidade amazônica. Além disso, a produção de grandes quantidades de rejeitos descartados em barragens próximas às minas apresenta ameaças à segurança. Para lidar com esses desafios, é crucial implementar boas práticas de gestão ambiental. A reutilização de rejeitos de mineração na produção de materiais de construção tem se mostrado uma prática técnica, ambiental e economicamente viável. Por essa ótica, este trabalho tem como objetivo encontrar um aproveitamento para rejeitos de mineração, focando no rejeito do minério de manganês (RMMn), como um novo material científico suplementar ao cimento Portland. Ademais, apresenta resultados e discussões sobre as propriedades mecânicas e características microestruturais do concreto com areia de rejeito do minério de manganês. Acrescenta-se ao trabalho, uma inovação na área de Geopolímeros ao apresentar estudo de sua produção contendo combinação de dois rejeitos da mineração. Os resultados demonstram que a substituição de cimento em 6–8% por RMMn aumenta a resistência à compressão, a densidade aparente e reduz o índice de vazios e a absorção de água das amostras. Por MEV/EDS, o RMMn parece estimular mais formação de CSH por nucleação na superfície do cimento. O uso do concreto com areia de RMMn também apresentou propriedades mecânicas satisfatórias. A respeito da microestrutura apresentou uma zona de transição interfacial com baixa porosidade, indicando maior densidade, entrando em concordância com as taxas de absorção de água capilar. Por fim, a produção de geopolímeros combinando rejeito do minério de caulim como precursor e o rejeito do minério de manganês como carga inerte obteve resultados favoráveis em todos os ensaios. As análises mineralógicas comprovam que o rejeito do minério de manganês atua apenas como carga inerte na produção de geopolímeros. Em geral, esses estudos abrem novas perspectivas para o aproveitamento de rejeitos de mineração em materiais de construção civil, transformando-os em recursos valiosos, contribuindo para uma gestão mais sustentável e reduzindo impactos ambientais negativos.

PALAVRAS-CHAVE: rejeitos de mineração; material cimentício suplementar; concreto; geopolímeros

Abstract

Mining plays a crucial role in providing essential mineral resources for various industries. In Brazil, especially in the state of Pará, mining is extremely important for the economy, job creation and investments in infrastructure. However, it faces significant challenges due to environmental impacts, such as deforestation, contamination of soils and water resources, affecting the Amazonian biodiversity. In addition, the production of large amounts of waste dumped in dams close to mines poses safety threats. To deal with these challenges, it is crucial to implement good environmental management practices. The reuse of mining waste in the production of building materials has proven to be a technically, environmentally and economically viable practice. From this perspective, this thesis aims to find a use for mining waste, focusing on manganese mining waste (MnMW), as a new scientific supplementary material to Portland cement. Furthermore, it presents results and discussions on the mechanical properties and microstructural characteristics of concrete with sand from manganese mining waste. Added to the work, an innovation in the area of Geopolymers by presenting a study of its production containing a combination of two mining waste. The results show that replacing cement by 6–8% with manganese mining waste increases the compressive strength, the apparent density and reduces the void ratio and water absorption of the samples. By SEM/EDS, MnMW appears to stimulate more CSH formation by nucleation on the cement surface. The use of concrete with manganese mining waste sand also showed satisfactory mechanical properties. Regarding the microstructure, it presented an interfacial transition zone with low porosity, indicating greater density, in agreement with the capillary water absorption rates. Finally, the production of geopolymers combining kaolin mining waste as precursor and manganese mining waste as inert filler obtained favorable results in all tests. Mineralogical analyzes prove that the manganese mining waste only act as an inert filler in the production of geopolymers. In general, these studies open new perspectives for the use of mining waste in civil construction materials, transforming them into valuable resources, contributing to a more sustainable management and reducing negative environmental impacts.

KEYWORDS: mining waste; supplementary material; concrete; geopolymer

Lista de Figuras

Figura	Página
Figura 2.1 - Fluxograma do processo de exploração do minério de Mn	23
Figura 2.2 - Imagem aérea da Serra de Buritirama	24
Figura 2.3 - Imagem da Serra Buritirama e Barragem Bandeira	24
Figura 2.4 - Igarapé Dendê, logo após vazamento, em março de 2019	28
Figura 2.5 – Identificação de ligantes cimentícios em relação à adição Ca, Al e álcalis	31
Figura 2.6 – Representação simplista da estrutura dos geopolímeros	31
Figura 2.7 – Tipo de aplicações de geopolímeros de acordo com a razão Si/Al	32
Figura 2.8 – Modelo conceitual para Geopolimerização	33
Figura 2.9 – Caracterização dimensional (área superficial e tamanho de partícula) do MK	35
Figura 2.10 – (A) Aeroporto de Brisbane West Wellcamp, (B) Melton Library & Learning Hub	40
Figura 3.1 – Resumo gráfico: Rejeitos do minério de manganês como um novo material cimentício suplementar ao cimento Portland	49
Figura 3.2 - Caracterização de rejeitos do minério de manganês; (A) aspectos morfológicos; (B) Perda de massa com o aumento da temperatura; (C) Análise mineralógica; (D) Distribuição granulométrica de OPC e RMMn; (E) índice de atividade pozolânica com cimento e cal.	51
Figura 3.3 – Efeitos da substituição de cimento Portland por RMMn no desempenho mecânico e na microestrutura (A); Resistência à compressão; (B) Absorção total de água; (C) Índice de vazios; (D) Densidade Aparente; (E) Microestrutura do OPC; (F) Microestrutura do OPC_6RMMn; (G) Microestrutura do OPC_8 RMMn; (H) Microestrutura do OPC_10RMMn; (I) Relações químicas de todas as misturas por MEV/EDS e (GEORGET et al., 2021). Em A, B, C e D, letras minúsculas diferentes indicam diferença estatística ao comparar os grupos de cimento para a mesma variável. Em A*P < 0,05 e #P < 0,005.	54

Figura 4.1 – Resumo gráfico: Rejeitos do minério de manganês	60
Figura 4.2 – Caracterização das amostras; (A, B) Distribuição granulométrica de RMMN, AR e SR; (C) Análise mineralógica; (D) Perda de massa com o aumento da temperatura; (E, F) Aspectos morfológicos do RMMn; (G) Gráfico de expansões para reação álcali-agregado.	63
Figura 4.3 – Propriedades Mecânicas; (A) Resistência à compressão; (B) Resistência à tração; (C) Módulo de elasticidade.	66
Figura 4.4 – Análise de permeabilidade; (A) Absorção de água por capilaridade; (B) Altura Capilar.	67
Figura 4.5 – Microestrutura do concreto de referência (Ref.). As setas indicam o efeito parede na microestrutura do concreto. A aproximação foi de 150x.	68
Figura 4.6 – Microestrutura eletrônica de varredura do concreto de referência (Ref.) e o mapa dos elementos químicos (Si, Ca e Al). A aproximação foi de 340 x.	69
Figura 4.7 – Microestrutura eletrônica de varredura do concreto com 20% de substituição da areia por rejeito do minério de manganês (20RMMn); (A) A área da matriz cimentícia está localizada entre uma partícula de areia e uma partícula de RMMn, a aproximação foi de 500x; (B) caracterização da interface (ZTI) RMMn e matriz cimentícia. A aproximação foi de 1150x; (C), é o mapa dos elementos químicos de Si, Ca, Al e Mn de (A).	70
Figura 4.8 – Microestrutura eletrônica de varredura do concreto 30RMMn caracterizando a zona de transição interfacial (ZTI) complementado pelo mapa dos elementos químicos (Si, Ca, Al e Mn). Aproximação de 1350x.	70
Figura 5.1 – Resumo gráfico: Localização do RMC e RMMn	78
Figura 5.2 - Caracterização do RMC e RMMn; (A) Análise termogravimétrica do RMC; (B) Análise termogravimétrica do RMMn; (C) Análise mineralógica; (D) Distribuição granulométrica de RMC e RMMn.	83
Figura 5.3 - Efeitos da substituição de RMC por RMMn no desempenho mecânico; (A) Resistência à compressão; (B) Resistência à flexão (C) Absorção total de água; (D) Índice de vazios.	85
Figura 5.4 - Análise mineralógica	87

Lista de Tabelas

Tabela	Página
Tabela 2.1 - Principais minerais de manganês	21
Tabela 2.2 - Classificação dos minérios de Mn em função dos teores de Mn	22
Tabela 3.1 - Caracterização química e física dos materiais. Composição química (%). Perda ao fogo a 900 °C (PF). Massa específica (g/cm ³) (μ). Área superficial específica (m ² /g) (BET).	51
Tabela 4.1 – Propriedades físicas dos agregados	62
Tabela 4.2 – Caracterização química do MnW, valores expressos em %.	62
Tabela 5.1 – Dosagem das pastas e razões molares	81
Tabela 5.2 – Caracterização química do RMC e RMMn, valores expressos em %.	82
Tabela 5.3 – Caracterização Física de RMC e RMMn	83

Sumário

Capítulo	Página
1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 CONSIDERAÇÃO GERAIS	16
1.2 JUSTIFICATIVA.....	17
1.3 OBJETIVOS.....	19
1.3.1 Objetivo geral.....	19
1.3.2 Objetivos específicos	20
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	20
2.1 MINÉRIO DE MANGANÊS	20
2.1.1 Manganês	20
2.1.2 Mineralogia	21
2.1.3 Do Manganês ao rejeito mineral e seu aproveitamento	22
2.2 MINERAL CAULIM	25
2.2.1 Caulim	25
2.2.2 Mineralogia	26
2.2.3 Da mina de Caulim ao rejeito mineral e seu aproveitamento	27
2.3 GEOPOLÍMEROS.....	30
2.3.1 Conceito	30
2.3.2 Processo de Geopolimerização	32
2.3.3 Precursors	34
2.3.4 Ativadores	36
2.3.5 Fatores e relações entre os constituintes	37
2.3.6 Aplicações de Geopolímeros na Construção Civil.....	39
2.3.7 Geopolímeros à base de rejeitos de mineração.	40

2.4 CIMENTO PORTLAND.....	41
2.4.1 Conceito	41
2.4.2 Materiais Cimentícios Suplementares.....	42
2.4.3 Aplicação de rejeitos de mineração como material cimentício suplementar	43
2.5 CONCRETO.....	44
2.5.1 Conceito	44
2.5.2 Aproveitamento de rejeitos de mineração para produção de concreto	45
3 ARTIGO 1_REJEITOS DO MINÉRIO DE MANGANÊS COMO UM NOVO MATERIAL CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR AO CIMENTO PORTLAND	48
3.1 RESUMO	48
3.2 ABSTRACT	48
3.3 RESUMO GRÁFICO.....	49
3.4 INTRODUÇÃO	49
3.5 MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.5.1 Caracterização de RMMn	50
3.5.2 Análise estatística.....	52
3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
3.7 CONCLUSÕES	54
3.8 AGRADECIMENTOS.....	55
3.9 REFERÊNCIAS	55
4 ARTIGO 2_PROPRIEDADES MECÂNICAS E CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DO CONCRETO COM AREIA DE REJEITO DO MINÉRIO DE MANGANÊS.....	58
4.1 RESUMO	58
4.2 ABSTRACT	59
4.3 RESUMO GRÁFICO.....	60
4.4 INTRODUÇÃO	60

4.5 MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.5.1 Beneficiamento e processamento da matéria-prima	61
4.5.2 Caracterização das amostras	61
4.5.3 Produção dos concretos.....	63
4.5.4 Propriedades mecânicas e absorção de água por capilaridade dos concretos ...	64
4.5.5 Microestrutura eletrônica de varredura dos concretos	64
4.5.6 Análise estatística.....	65
4.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.6.1 Propriedades mecânicas	65
4.6.2 Absorção de água por capilaridade	66
4.6.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	67
4.7 CONCLUSÕES	71
4.8 AGRADECIMENTOS.....	72
4.9 REFERÊNCIAS	72
5 ARTIGO 3_PRODUAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS CONTENDO A COMBINAÇÃO DE DOIS REJEITOS DE MINERAÇÃO	76
5.1 RESUMO	76
5.2 ABSTRACT	77
5.3 RESUMO GRÁFICO	78
5.4 INTRODUÇÃO	78
5.5 MATERIAIS E MÉTODOS	80
5.5.1 Beneficiamento e processamento da matéria-prima	80
5.5.2 Materiais e preparação das amostras.....	81
5.5.3 Caracterização das amostras	81
5.5.4 Testes realizados	83
5.5.5 Análise estatística.....	84

5.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	84
5.6.1 Resistência à compressão	84
5.6.2 Resistência à flexão.....	85
5.6.3 Absorção total de água e índice de vazios	85
5.6.4 Análise mineralógica.....	86
5.7 CONCLUSÕES	87
5.8 AGRADECIMENTOS.....	88
5.9 REFERÊNCIAS	88
6 CONCLUSÕES	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
APÊNDICE	101

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÃO GERAIS

As alterações do equilíbrio ecológico e o impacto da atividade humana sobre a ecosfera terrestre começaram a se transformar em assunto de preocupação de alguns cientistas e pesquisadores durante a década de 60, ganharam dimensão política a partir da década de 70, e são hoje um dos assuntos mais polêmicos do mundo. Não é mais possível implantar qualquer projeto ou discutir qualquer planejamento sem considerar o impacto sobre o meio ambiente.

As atividades humanas, chamadas econômicas, alteram o meio ambiente, a mineração, a agricultura, a exploração florestal, a produção de energia, os transportes, a construção civil e as indústrias básicas (químicas e metalúrgicas) são as causadoras de quase todo o impacto ambiental existente na terra (RIBEIRO *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2021; MMA, 2023). O impacto das demais atividades econômicas torna-se pouco significativo quando comparado às citadas anteriormente.

A indústria extractiva mineral, apesar da sua grande importância, altera intensamente o território onde realiza-se a extração dos minérios prejudicando a paisagem natural (RIBEIRO *et al.*, 2019), além de resultar na produção simultânea de enormes quantidades de rejeitos que são descartados em barragens próximo ao local da mina, onde ficam expostos as diversas ameaças à segurança (MENDES *et al.*, 2022). Quanto maior a barragem, maior é a atenção com sua estabilidade geotécnica, e a falha dessas estruturas podem levar às consequências catastróficas, incluindo perdas humanas, econômicas e contaminação do meio ambiente (MENDES *et al.*, 2022).

Da mesma forma, a indústria da construção civil é visada enquanto atividade industrial na emissão de gases de efeito estufa e na extração de matérias-primas (SIMONSEN *et al.*, 2020). Em caráter de emergência nacional, internacional e de interesse ambiental no desenvolvimento sustentável, enfatizam-se as quantidades significativas das emissões de CO₂ geradas na produção de cimento Portland e esgotamento dos recursos naturais como matéria-prima para produção de cimentos, argamassas e concretos (SIMONSEN *et al.*, 2020; KARTHIKEYAN *et al.* 2021).

Sabe-se que o concreto é o material de construção mais amplamente utilizado no mundo, e é a espinha dorsal de todas as atividades da construção, cada um dos seus principais constituintes causam impactos ambientais em diferentes extensões, dando origem a diferentes questões de sustentabilidade (KARTHIKEYAN *et al.* 2021). Por essas razões, é de fundamental importância o desenvolvimento de materiais alternativos que atendam essas necessidades.

Pode-se enfatizar como material alternativo os geopolímeros, que são materiais de grande potencial para questão ambiental, sendo uma alternativa parcial ao cimento Portland, podendo ser utilizados como substituto ao concreto em várias aplicações, devido as suas excelentes propriedades, como alta resistência mecânica, durabilidade, resistência à corrosão, baixa porosidade e menor emissão de dióxido de carbono (CO₂) durante a sua produção (DUXSON *et al.*, 2007; PROVIS e VAN DEVENTER, 2009; ROVIS e BERNAL, 2014).

Portanto, uma abordagem holística para o desenvolvimento industrial sustentável com a chamada ecologia industrial seria uma ótima proposta. De acordo com o Ministério do Meio Ambiente (MMA, 2023), essa abordagem na prática implicaria em “reciclar os rejeitos produzidos por uma indústria para que substituam matérias-primas *in natura* de outras e assim reduzam o impacto ambiental de ambas”.

1.2 JUSTIFICATIVA

A mineração é um dos setores básicos da economia brasileira e contribui para o desenvolvimento social e econômico do país (RIBEIRO *et al.*, 2018). Na Amazônia legal, o Estado do Pará é atualmente o segundo maior produtor do Brasil desses minerais metálicos e não-metálicos, possuindo importantes reservas como: ferro, bauxita, cobre, manganês, caulim e níquel (RIBEIRO *et al.*, 2018). Apesar da sua grande importância, a extração de minérios pode prejudicar a paisagem natural, gerar conflitos com comunidades indígenas e tradicionais que vivem na região (RIBEIRO *et al.*, 2018; RIBEIRO *et al.*, 2019), além de resultar na produção simultânea de enormes quantidades de rejeitos descartados, trazendo consequências negativas como influxo ativo de metais pesados, elementos radioativos e outros componentes tóxicos para o meio ambiente, contaminando solos, biota, água e ar (KRISHNA *et al.*, 2021).

De acordo com o Agência Nacional de Mineração (2021), o estado do Pará destaca-se como o maior fornecedor do minério de manganês, com sua grande província mineral localizada na Serra dos Carajás, responsável pela geração de 70,2% de toda a produção de concentrado de manganês do país. O polo minerador da Serra dos Carajás divide-se em duas grandes minas, uma situada no município de Parauapebas chamada Mina do Azul e a outra no município de Marabá a 485 km da capital Belém denominada Mina de Buritirama local onde foi retirado o rejeito estudado nessa pesquisa.

A atividade mineradora da Serra de Buritirama produz na ordem de 50 kg de rejeito por tonelada de liga produzida, sendo que a produção gira em torno de 300 toneladas por dia (BURITIRAMA, 2021). Os rejeitos do minério de manganês são subprodutos provenientes da lavagem do minério de manganês e são depositados em barragens à beira do rio Itacaiúnas. Para as mineradoras as barragens são o ponto alto da preservação ambiental, já que não deixam partículas sólidas provenientes dos rejeitos, sejam carreadas para os corpos hídricos receptores, impedindo seu assoreamento e contaminação (BURITIRAMA, 2021). Todavia, segundo Nascimento (2015), ainda que o descarte seja feito em uma barragem segura, o volume de rejeito cresce vertiginosamente, tornando-se um problema ambiental. Visto que, no período chuvoso os rejeitos têm alcançado os cursos d’água do rio Itacaiúnas, trazendo consequências negativas.

Além do mais, uma barragem requer atenção redobrada na sua estrutura e estabilidade geotécnica, pois um rompimento pode levar às consequências catastróficas, como as que aconteceram nas barragens de Brumadinho (Brasil), Bento Rodrigues (Brasil), Kayakari (Japão), Karamken (Rússia), que acarretaram imensas perdas humanas, ambientais e econômicas (MENDES *et al.*, 2022). Os rejeitos do minério de manganês geralmente são compostos por alto teor de manganês, além de outros minerais, como sílica, ferro, alumínio, entre outros. Por sua composição mineral podem ser aproveitados de diversas formas. Atualmente tem sido empregado como matéria-prima, agregado e/ou carga inerte na fabricação de materiais de construção (SALGUERO *et al.*, 2014; BAI *et al.*, 2022; LI *et al.*, 2022).

O estado do Pará também é responsável por mais de 90% da produção nacional do minério de caulim (MME, 2020), com a maior reserva mundial de caulim atualmente em produção localizada na região do rio Capim, no município de Ipixuna do Pará (SABEDOT *et al.*, 2014; AZEVEDO, 2017). A mina de Ipixuna localizada nessa região, com tratamento na planta da empresa IMERYS em Barcarena - Pará, extraí caulim sedimentar e produz

matéria-prima final para aplicações na indústria do papel, borracha, revestimentos cerâmicos, entre outros (SABEDOT *et al.*, 2014; AZEVEDO, 2017).

O minério de cor clara é aproveitado e o com cor vermelha ou amarela é descartado (rejeito estudado nessa pesquisa). Esse minério descartado é considerado como estéril em função do seu elevado teor de impurezas de ferro e o volume desse descarte vem crescendo constantemente (SABEDOT *et al.*, 2014). Segundo CNDTFM (2022), cerca de 200.000 metros cúbicos de resíduos foram arrastados para os córregos Curuperé e Dendê, contaminando as águas do rio Pará. Logo, esse resíduo rico em aluminossilicato, ao passar pelo processo de beneficiamento térmico e desagregação tem sua reatividade aumentada podendo assim ser reaproveitado em várias aplicações na indústria da construção civil (LIEW *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2021; MATALKAH *et al.*, 2023).

Para minimizar esses impactos e garantir a sustentabilidade da operação, a implementação de boas práticas de gestão ambiental se torna imprescindível. O aproveitamento de rejeitos de mineração para a produção de materiais de construção tem sido uma prática comum para uma gestão de rejeitos mais técnica, ambiental e econômica (SIMONSEN *et al.*, 2020; KRISHNA *et al.*, 2021). Muitos rejeitos de mineração com diferentes características já foram testados em concreto, como ligante cimentício, para produção de geopolímeros, entre outros.

Diante dessas necessidades, a indústria mineradora, como grande geradora de rejeitos, e a construção civil, como potencial consumidora, configuram panorama ideal para o objetivo dessa pesquisa, buscando por meio um aproveitamento para rejeitos de mineração aplicações em materiais de construção civil.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo geral

Devido à grande quantidade de rejeitos gerado durante a atividade mineradora, o acúmulo em barragens vem causando graves prejuízos ao meio ambiente. Uma abordagem sustentável não apenas oferece uma solução para a gestão dos resíduos sólidos, reduzindo os impactos ambientais negativos, mas também amplia a base de recursos minerais disponíveis e contribui para a sustentabilidade na indústria da construção, portanto, este trabalho tem como objetivo geral encontrar um aproveitamento para rejeitos de mineração da Amazônia legal em materiais de construção civil.

1.3.2 Objetivos específicos

- Investigar a valorização de rejeito do minério de manganês como um novo material suplementar ao cimento Portland;
- Pesquisar as propriedades mecânicas e características microestruturais do concreto com areia de rejeito do minério de manganês;
- Analisar a produção de geopolímeros contendo a combinação de dois rejeitos de mineração.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 MINÉRIO DE MANGANÊS

2.1.1 Manganês

O manganês (Mn) é o nome dado a um metal distribuído em diversos ambientes geológicos, encontrando-se na forma de óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos. É um elemento dotado de qualidades importantes para a utilização na indústria siderúrgica, devido à sua composição físico-químicas, atuando como agente dessulfurante (diminuidor da quantidade de enxofre) e de desoxidante (propício a corrosão e ferrugem, por possuir maior afinidade com o oxigênio do que com o ferro) (DNPM, 2018). Também são classificados quanto ao uso como metalúrgicos e não metalúrgicos, sendo que este primeiro é o mais importante, absorvendo a maior parte do minério de manganês produzido, o qual consome aproximadamente 85% da produção. O restante da produção se destina a indústrias de pilhas eletrolíticas (10%) e indústria química (5%) (DNPM, 2018).

O Brasil é o 1º maior produtor de manganês, tendo como principais empresas: VALE S/A (MG e PA), Mineração Buritirama S/A (PA) e Mineração Corumbaense Reunida S/A (MS) que, juntas, totalizam 92% da produção (ANM, 2021). Essa geração continua sendo liderada pelo estado do Pará, que produziu cerca de 2,35 Mt (949 Kt de contido), o que correspondeu a 70,2% de toda a produção de concentrado de manganês do país. Além do Pará, o Mato Grosso do Sul contribuiu com 27,6% e Minas Gerais, com 12,6% da produção nacional. Em relação a concentração de minério de manganês existente, o minério do Pará apresenta teor médio entre 45% (Buritirama) e 40% (Vale Mina Azul) de Mn (DNPM, 2018; ANM, 2021).

A principal fonte é a mina do Azul, cuja concessão de exploração está no município de Parauapebas, situado a 860 Km de Belém, capital do estado. A segunda fonte é a mina de Buritirama, que integra também a grande província mineral da Serra dos Carajás. A mineradora possui instalações industriais de lavra e beneficiamento no distrito de Vila Nova União, município de Marabá, estado do Pará.

2.1.2 Mineralogia

O manganês é pertencente à família do ferro, tem número atômico 25 e massa atômica 54,93. Participa com 0,09% em peso na crosta terrestre, o que é aproximadamente cinquenta e seis vezes menor do que o ferro. Seu ponto de fusão é de 1260°C e possui densidade de 7,2 g/cm³. Seus estados de oxidação mais comuns são +2, +3, +4, +6 e +7 (ANM, 2021). Na forma de óxidos, constitui a mais importante fonte comercial, destacando-se a pirolusita e a todorokita (ANM, 2021).

Dentre todos os minerais, uma lista de dez é considerada por vários autores como os mais importantes comercialmente e mais frequentes. A Tabela 2.1 apresenta os principais minerais de manganês, fórmulas químicas e tipo de ocorrências.

Tabela 2.1 - Principais minerais de manganês

Mineral	Fórmula Química	Tipo de ocorrência
Criptomelana	KMn ₈ O ₁₆	
Pirolusita	Mn ₂ . β	
Bimessita	Mn ₂ . δ	Óxidos
Jacobsita	(Mn,Fe) ₃ O ₄	
Hausmannita	Mn ₃ O ₄	
Psilomelana	BaMn ₅ O ₁₀ .H ₂ O	
Todorokita	(Mn, Ca) Mn ₅ O ₁₁ .H ₂ O	
Manganita	MnO(OH)- γ	Hidróxidos
Groutita	MnO(OH)- β	
Rodonita	MnSiO ₃	
Tefroíta	Mn ₂ SiO ₄	
Espessartita	Mn ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	Silicatos
Braunita	(Mn,Si) ₂ O ₃	
Rodocrosita	MnCO ₃	Carbonatos

Fonte: Agência Nacional de Mineração (ANM, 2021)

O manganês em sua forma pura possui cor cinza, aparência brilhante e metálica, e é altamente quebradiço. Os metais de transição têm altos valores de resistividade elétrica e calor específico.

São conhecidas quatro formas alotrópicas do manganês, α , β , γ e δ . A variação α -manganês é estável abaixo de 850°C, possui estrutura cúbica de corpo centrado com 58 átomos em sua célula unitária. O β -manganês é estável acima de 850°C, possui 20 átomos por célula unitária de estrutura cúbica (ANM, 2021).

Alguns autores desenvolveram classificações para os minérios de manganês em função dos teores de Mn. Teores por volta de 46% de Mn são classificados de alta concentração, em torno de 40%, média concentração, ambos são considerados mais raros e poucos países detêm reservas expressivas (CETEM, 2010). As reservas localizadas no complexo mineiro de Carajás no estado do Pará detêm a produção com altos teores de Mn, enquanto as reservas exploradas de Minas Gerais e Mato Grosso do Sul, possuem teores de Mn abaixo de 35% (CETEM, 2010). A Tabela 2.2 apresenta uma classificação dos minérios de manganês em função dos teores de Mn.

Tabela 2.2 - Classificação dos minérios de Mn em função dos teores de Mn

Conteúdo	Tipo Metalúrgico		
	Alto teor	Médio Teor	Baixo Teor
Mn (min.)	46 – 48%	40%	35%
Fe (máx.)	8%	6%	10%
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	12%	15%	20%
P (máx.)	0,18%	0,30%	-
Cu +Pb + Zn	0,1%	0,25%	-

Fonte: CETEM, 2010.

2.1.3 Do Manganês ao rejeito mineral e seu aproveitamento

O minério de manganês tradicionalmente em função de sua utilização é tecnicamente preparado em usina de beneficiamento com uma sequência de operações de britagem, peneiramento e classificação, produzindo produtos de granulometria distintas: minério granulado com dimensões entre 75 e 35 mm, minério médio com dimensões variando entre 35 e 9mm e minério de manganês fino (sinter-feed) com granulometria variando de 9 mm a 0,15mm (MME, 2020).

De acordo com Rodrigues (2013, apud Nascimento, 2015, p.13), os processos de cominuição, lavagem e peneiramento são empregados para remover a parte argilosa do minério e concentrar a fração granulada deste, preferível para fins metalúrgicos. O rejeito do minério de manganês é a fração do minério que, após o processamento, apresenta granulometria inferior a 0,5 mm. A Figura 2.1 mostra o processo de exploração do minério de manganês.

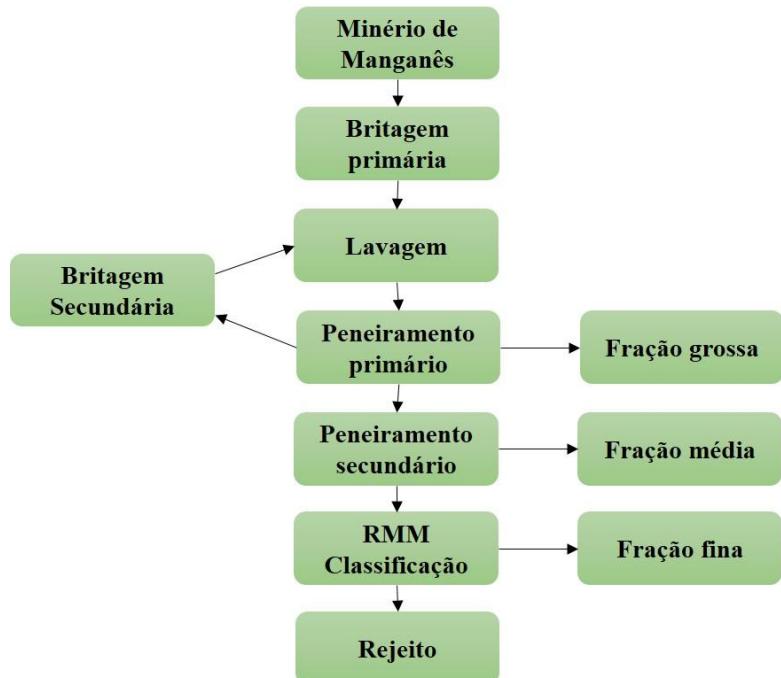


Figura 2.1 - Fluxograma do processo de exploração do minério de Mn

Fonte: Rodrigues (2013, apud Nascimento, 2015, p. 13)

Segundo Nascimento (2015) uma mineradora multinacional na região do sudeste paraense produz na ordem de 50 kg de rejeito por tonelada de liga produzida, sendo que a produção gira em torno de 300 toneladas por dia. Essa mineradora, possui planta de beneficiamento, com as etapas de britagem, deslamagem, lavagem e classificação. Com recuperação dos finos, reduz o volume de rejeito para 10% a 15% do total da alimentação, restando a lama e alguns contaminantes depositados na barragem (BURITIRAMA, 2021; MME, 2020).

Nesse processo, emprega-se apenas água como agente para a concentração dos minérios de manganês, sendo, portanto, as barragens o ponto alto da preservação ambiental, já que não deixam que partículas sólidas, provenientes dos rejeitos, sejam carreadas para os corpos hídricos receptores, impedindo seu assoreamento e contaminação (NASCIMENTO, 2015). Todavia, por mais que o descarte seja feito em uma barragem segura, o volume de

rejeito cresce vertiginosamente, tornando-se além de um problema ambiental, uma questão econômica, pois o custo envolvido para armazenamento apenas aumenta, sem que uma destinação específica seja dada, resultando em uma grande problemática pelo fato de não existir um uso, e sem aproveitamento, sua destinação é continuar armazenado.

Segundo Nascimento (2015), no período chuvoso, os rejeitos provenientes da lavagem do minério de manganês têm alcançado os cursos d'água impossibilitando o seu uso. A seta amarela aponta para o local onde é extraído o minério e a seta vermelha aponta para o Rio Itacaiúnas (Fig. 2.2; Fig. 2.3).



Figura 2.2 - Imagem aérea da Serra de Buritirama

Fonte: <http://www.mineracaoburitirama.com.br/buritirama/#Loc>



Figura 2.3 - Imagem da Serra Buritirama e Barragem Bandeira

Fonte: <https://www.google.com.br/maps/place/>

A progressiva tendência mundial sobre sustentabilidade ambiental propicia o desenvolvimento científico. No ramo das engenharias, além da preocupação em melhorar

processos produtivos, é evidente o esforço para aproveitar rejeitos e reduzir o impacto ambiental causado pela disposição destes na natureza.

Adentrando no estudo do aproveitamento de rejeitos da mineração de manganês, os autores Bai *et al.* (2022), estudaram a substituição da areia de rio por areia de rejeito de manganês para produção de concreto. Os resultados apontaram que é totalmente viável a utilização do rejeito de manganês em substituição a areia de rio na preparação do concreto quando a taxa de substituição do rejeito for inferior a 40%, sem risco de poluição ambiental.

Salguero *et al.* (2014) estudaram uma aplicação para os rejeitos da exploração de minérios de manganês do Cinturão da Península Ibérica, na produção de concreto. Utilizaram o rejeito de manganês em forma de pó substituindo 20% por parte do agregado miúdo. Foram feitos estudos comparativos entre as amostras de referência e as amostras com a nova substituição. Tais resultados proporcionaram propriedades adequadas ao novo concreto.

Enquanto Nascimento (2015), analisou as propriedades mecânicas e durabilidade de tijolo de solo cimento com adição do rejeito de manganês. Os resultados mostraram-se promissores por atender aos requisitos definidos pela norma NBR 8491 (ABNT, 2012), apresentando valores de compressão simples superiores individualmente a 1,75 MPa, valores de absorção de água inferiores à 20%, e insignificante variação dimensional, ele ainda demonstrou sua adequação às principais intempéries da região, na radiação ultravioleta e umidade, de acordo com os resultados obtidos no ensaio em câmara de envelhecimento acelerado, onde observou que quantidades desprezíveis de material se desprendem do tijolo solo-cimento após dias de exposição, e caso exposto às intempéries apresentaria “resistência” satisfatória e mínimas chances de liberar ao meio ambiente o rejeito mineral.

2.2 MINERAL CAULIM

2.2.1 Caulim

Segundo Grim (1958 apud AZEVEDO, 2017) o termo caulim pode ser utilizado tanto para a rocha que contém a caulinita, quanto para o seu principal constituinte e para o produto resultante do seu beneficiamento. Sendo uma rocha de granulometria fina, constituída essencialmente de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro, de cor branca ou quase branca.

Em função de suas propriedades físicas e químicas, o caulim pode ser utilizado em uma grande variedade de produtos. Sendo um mineral industrial de características especiais, quimicamente inerte em uma ampla faixa de pH; tem cor branca, apresenta ótimo poder de cobertura quando usado como pigmento ou como extensor em aplicações de cobertura e carga, é macio e pouco abrasivo, possui baixas condutividades de calor e eletricidade e seu custo é mais baixo que a maioria dos materiais concorrentes (DNPM, 2018). Possui destaque para o seu uso na fabricação de papéis comuns e revestidos, cerâmicas (AZEVEDO, 2017; DNPM, 2018), e em menor escala o caulim é usado na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, tintas, adesivos, cimentos etc. (DNPM, 2018).

A produção mundial total de caulim em 2019 foi de aproximadamente de 37 milhões de toneladas, sendo que o principal produtor foi o Uzbequistão com 7 milhões de toneladas produzidas, seguido dos Estados Unidos da América (EUA), com aproximadamente 6 milhões de toneladas (MME, 2020). O Brasil ocupa a 5^a posição no ranking mundial de produtores com praticamente 2,2 milhões de toneladas produzidas em 2019 (MME, 2020).

A maior produção brasileira de caulim ocorre no estado do Pará, mais especificamente na região de Barcarena e Ipixuna do Pará (RIBEIRO, 2019). O Pará é responsável por mais de 90% da produção nacional de caulim, com outras produções menores ocorrendo em outros estados como Amazonas, Paraíba e Rio Grande do Norte (MME, 2020).

2.2.2 Mineralogia

O caulim é um minério formado essencialmente por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita. Podendo conter, sob forma de impurezas, minerais como quartzo, micas, feldspatos, óxidos de ferro e titânio etc. (MME, 2020). O mineral caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é o principal constituinte do caulim e tem como elementos dominantes alumínio, silício, hidrogênio e oxigênio (AZEVEDO, 2017; DNPM, 2018; MME, 2020).

Além da caulinita, podem ocorrer, no mesmo depósito, outros minerais como haloisita- $4\text{H}_2\text{O}$, haloisita- $2\text{H}_2\text{O}$ ou metahaloisita, diquita e nacrita, que apresentam composição química muito similar, porém com diferenças estruturais importantes. A haloisita e a metahaloisita são variedades polimorfas da caulinita, com sistemas diferentes de cristalização (CETEM, 2008).

Normalmente, a caulinita apresenta partículas hexagonais (LIEW *et al.*, 2012), enquanto a haloisita aparece com hábito tubular (SOUZA SANTOS, 1975 apud CETEM, 2008). A haloisita apresenta uma camada adicional de moléculas d'água, desidratando-se facilmente. Este mineral, ao ser aquecido a 100 °C, perde a camada adicional de molécula d'água e volta à forma normal caulinita/haloisita (BRISTOW, 1987a apud CETEM, 2008). Para certas aplicações cerâmicas, a presença da haloisita é benéfica; no entanto, em outras, como no revestimento de papel, é extremamente prejudicial à viscosidade do caulim.

As propriedades do caulim podem ser melhoradas pelo processo de calcinação entre 650-850°C (LIEW *et al.*, 2012). Com isso, sua forma cristalina é modificada devido a perda de água da molécula, deixando o material sinteticamente modificado e aumentando sua reatividade (LIEW *et al.*, 2012). Sendo a metacaulinita, o mineral de argila que se forma a partir do tratamento térmico da caulinita (LIEW *et al.*, 2012). Portanto, aumentando o interesse de aplicação e aproveitamento na indústria da construção civil.

2.2.3 Da mina de Caulim ao rejeito mineral e seu aproveitamento

A Amazônia Legal tem importantes jazidas de caulim e a região do Rio Capim, no município de Ipixuna do Pará, é considerada como a maior reserva mundial de caulim atualmente em produção (AZEVEDO, 2017; SABEDOT *et al.*, 2014). A mina de Ipixuna localizada nesta região, com tratamento na planta da empresa IMERYS em Barcarena - Pará, extraí caulim sedimentar e produz matéria-prima final para aplicações na indústria do papel, borracha, revestimentos cerâmicos, entre outros.

O processo de beneficiamento pode se dar por via seca que consiste nas seguintes etapas: britagem, secagem, pulverização e classificação pneumática. Estas etapas são utilizadas para caulins que já possuem alvura e distribuição granulométrica adequadas, com baixo teor de quartzo. Porém, a maioria dos caulins, no estado natural, não possuem esses pré-requisitos e por isso predomina o beneficiamento a úmido (AZEVEDO, 2017).

A geologia dessa mina é definida por uma Unidade Inferior, constituída por sedimentos da Formação Ipixuna, e uma Unidade Superior constituída por sedimentos da Formação Barreiras (SABEDOT *et al.*, 2014). A extração do caulim sedimentar é retirada de ambas as formações, variando assim a presença de minerais contaminantes. O índice de alvura (Whiteness), o índice de amarelamento (yellowness) e composição química são parâmetros importantes no processamento mineral. Visualmente, minério com cor vermelha ou amarela é descartado, e com cor clara é aproveitado (SABEDOT *et al.*, 2014). O minério

descartado é considerado como estéril em função do seu elevado teor de impurezas de ferro, trazendo assim, um custo adicional para retirada e separação do mesmo, bem como gerando um alto volume pelo descarte (SABEDOT *et al.*, 2014).

Esses materiais descartados são dispostos em grandes tanques de sedimentação gerando impactos econômicos e ambientais onde estão localizados. Tais barragens são onerosas, pois requerem operações permanentes de terraplenagem e monitoramento constante para evitar vazamentos causados por seu rompimento (SILVA *et al.*, 2021). Segundo o Dossiê de Desastres da Mineração em Barcarena (CASTRO e CARMO, 2019; CNDTFM, 2022), cerca de 200.000 metros cúbicos de dejetos foram arrastados para os córregos Curuperé e Dendê (Fig. 2.4) e chegaram ao rio Pará. Acarretando o desaparecimento precoce de peixes promovido pelos efluentes industriais lançados nos rios. Naquele momento inúmeras famílias da comunidade local tiveram que evacuar a área industrial para evitar novos desastres (CASTRO e CARMO, 2019; CNDTFM, 2022).



Figura 2.4 - Igarapé Dendê, logo após vazamento, em março de 2019

Fonte: <http://emdefesadosterritorios.org/como-a-producao-de-caulim-se-tornou-um-barril-de-polvora-em-barcarena/>

Portanto, o aproveitamento de rejeitos para a produção de materiais de construção tem sido uma prática comum para uma gestão de rejeitos mais técnica, ambiental e

econômica. Muitos rejeitos com diferentes características já foram testados em concreto, como ligante cimentício, para produção de geopolímeros, entre outros.

Silva *et al.* (2021), tiveram como objetivo valorizar o rejeito da mineração de caulim material como um potencial Material Cimentício Suplementar em cimentos de baixo carbono. O rejeito de caulim calcinado foi utilizado com calcário e gesso como substitutos do clínquer. Seu desempenho foi comparado com caulim puro calcinado e um material inerte (pó de quartzo). Os resultados demonstraram a viabilidade técnica da utilização de um rejeito rico em caulim como Material Cimentício Suplementar para atender a demanda de infraestrutura do Brasil, principalmente na região norte, com responsabilidade ambiental.

Matalkah *et al.* (2023), relataram um estudo que abrange uma investigação experimental avaliando o uso de caulim calcinado na produção de espuma de geopolímero altamente porosa à base de caulim calcinado. Foram adicionadas as pastas geopoliméricas dosagens de 2,5%, 5%, 7,5% e 10% em peso de agente espumante de peróxido de hidrogênio. As amostras foram curadas em temperaturas de 40 °C, 60 °C e 80 °C. Os resultados indicaram que o peróxido de hidrogênio mostrou ser um agente espumante eficiente para o desenvolvimento de espuma de geopolímero à base de caulim calcinado e que esse tipo de geopolímero desenvolvido é considerada uma opção econômica para materiais de construção isolantes.

Longhi *et al.* (2016), avaliaram a viabilidade do uso de uma lama caulinítica, que é um rejeito da indústria de mineração, disponível em grandes volumes e atualmente depositado em aterros sanitários, como matéria-prima para a produção de ligantes geopoliméricos. Os resultados mostraram que geopolímeros baseados em rejeitos de lodo caulinítico desenvolveram resistência à compressão de até 70 MPa após um dia de cura. Elucidando assim, que a geopolimerização pode ser uma solução tecnológica viável para a valorização e aproveitamento da lama caulinítica residual da indústria de mineração para a produção de matrizes cimentícias.

Liew *et al.* (2012), tiveram como objetivo investigar a possibilidade de o caulim calcinado produzir pó de cimento como uma alternativa ao cimento Portland por meio do processo de geopolimerização. A pasta de cimento foi primeiramente feita por ativação alcalina de caulim calcinado com ativador alcalino (mistura de NaOH 6–10 M e solução de Na₂SiO₃), aquecida em estufa a temperatura de 80 °C formando um produto solidificado, seguido de pulverização para pó de tamanho de partícula fixo. Os parâmetros envolvidos nesta rota de processamento (concentração de álcalis, razão de caulim calcinado para

ativador, razão de ativador de álcali e condições de aquecimento) foram investigados. O resultado mostrou que a rota de processamento tem potencial para produzir pó de cimento onde as micrografias SEM comprovaram que o processo de geopolimerização continuou após a adição de água formando uma estrutura homogênea e a ligação dos geopolímeros aumentou em intensidade.

2.3 GEOPOLÍMEROS

2.3.1 Conceito

A necessidade de estudar materiais inertes e resistentes ao calor surgiu como tema relevante devido à ocorrência de um incêndio catastrófico na França entre os anos de 1970 e 1973, sendo o “geopolímero” resultado desta pesquisa (DAVIDOVITS, 1994). Este termo foi então incorporado devido algumas semelhanças com os polímeros, descritos também na literatura acadêmica como “polímeros inorgânicos”, polímeros minerais” etc. (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009; SINGH e MIDDENDORF, 2020).

Geopolímeros são polímeros inorgânicos sílico-aluminosos, com propriedades cimentantes, obtidos por meio da policondensação de unidades tetraédricas de aluminossilicatos e íons de metais alcalinos (SINGH e MIDDENDORF, 2020), designação dada pelo pesquisador francês Joseph Davidovits.

A ativação alcalina é um processo químico que permite a dissolução da sílica/alumina presente em determinado material, podendo assim reagir formando silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) ou aluminatos. O teor de cálcio disponível nos precursores tem influência direta na nanoestrutura dos materiais álcali ativados. Um sistema com elevado teor de cálcio forma um gel de aluminossilicato de cálcio hidratado, enquanto sistemas com baixo teor de cálcio tendem a gerar um gel de aluminossilicato alcalino com uma estrutura pseudo-zeolítica altamente reticulada e desordenada, conhecidos como geopolímeros (Fig. 2.5) (WANG *et al.*, 2019; PROVIS e BERNAL, 2014).

Neste caso, os pesquisadores identificaram os aglutinantes ativados por álcalis em duas categorias. Na primeira, os materiais são produzidos com precursores com elevado teor de cálcio ($\text{Ca} / (\text{Si} + \text{Al}) \geq 1$), como as escórias de alto forno, por meio de soluções alcalinas de baixa e média concentração. Na segunda, eles são produzidos com precursores ricos em alumina e sílica, como as argilas calcinadas (destacando-se o Metacaulim) e com soluções

alcalinas de alto pH (DAVIDOVITS, 2013; PALOMO *et al.*, 2014; PROVIS e BERNAL, 2014).

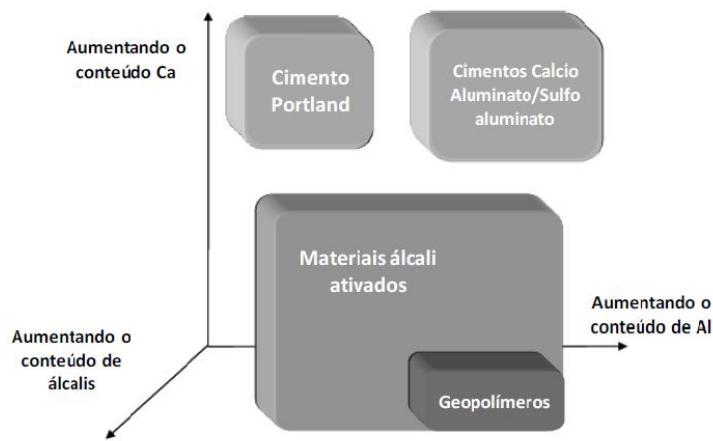


Figura 2.5 – Identificação de ligantes cimentícios em relação à adição Ca, Al e ácalis

Fonte: Provis e Van Deventer, 2014

A partir dos sílico-aluminatos foi determinado como denominação química para os geopolímeros o termo polissialato, sendo o sialato (-Si-O-Al-O-) uma abreviação para silico-oxo-aluminato. A rede sialato consiste em ligações alternadas por meio de tetraedros de silicato e aluminato, compartilhando todos os oxigênios (TORGAL, *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2021). Torna-se indispensável a presença de íons positivos (Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca₂⁺, Ba₂⁺, NH₄⁺, H₃O⁺) para balancear as cargas negativas dos tetraedros Al₃⁺ induzidas pela valência 3+ dos íons de Al (DAVIDOVITS, 2015). Os geopolímeros são classificados em três famílias de acordo com as suas estruturas tridimensionais amorfas e semicristalinas, conforme mostrado na Figura 2.6.

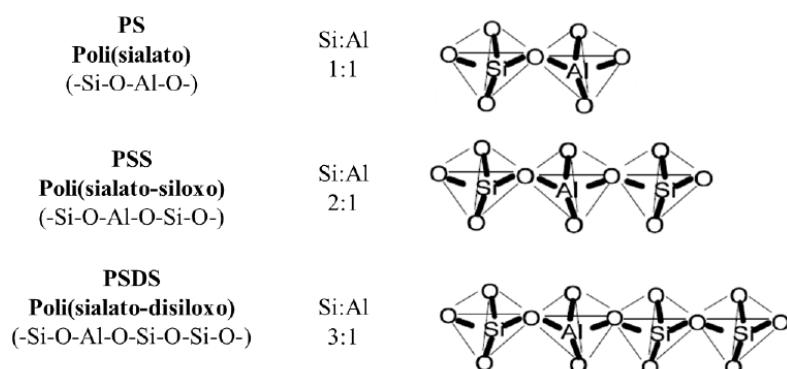


Figura 2.6 – Representação simplista da estrutura dos geopolímeros

Fonte: Davidovits, 1994.

Essa relação atômica Si:Al (silício: alumínio) rege as propriedades químicas, físicas e mecânicas dos materiais geopoliméricos detectando assim uma ampla variedade de aplicações, algumas em desenvolvimento, enquanto outras já estão sendo industrializadas e comercializadas (DAVIDOVITS, 2015). A Figura 2.7 evidencia as possíveis aplicações dos geopolímeros de acordo com a razão Si/Al.

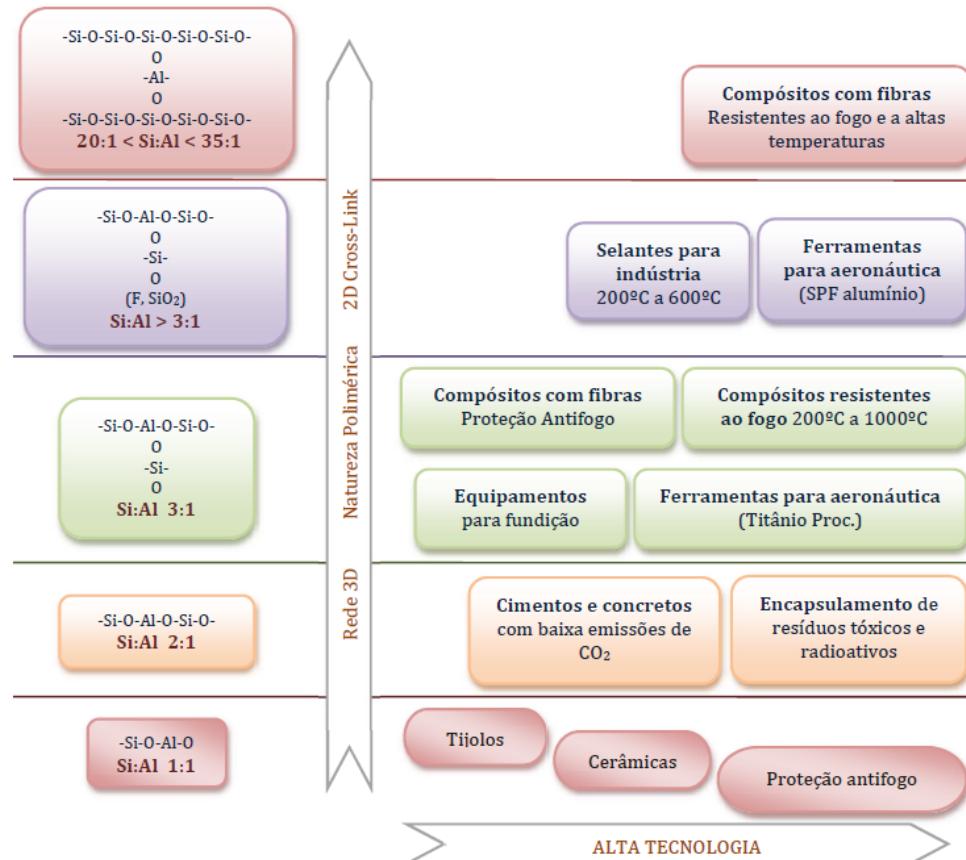


Figura 2.7 – Tipo de aplicações de geopolímeros de acordo com a razão Si/Al

Fonte: Adapado Davidovits, 2015

2.3.2 Processo de Geopolimerização

Ainda não se sabe exatamente como é o mecanismo de formação dos sistemas geopoliméricos, porém Glukhovsky em 1959 propôs um modelo que é utilizado até hoje. O protótipo conceitua o mecanismo de reação dos materiais ativados alcalinamente por precursores aluminossilicatos reativos, o qual dividiu o processo de geopolimerização em três etapas: destruição/coagulação; coagulação/condensação; condensação/cristalização (DUXSON *et al.*, 2007).

A Figura 2.8 apresenta um modelo simplificado para o mecanismo de reação de geopolimerização proposto por Glukhovsky e detalhado por Duxson *et al.*, (2007).

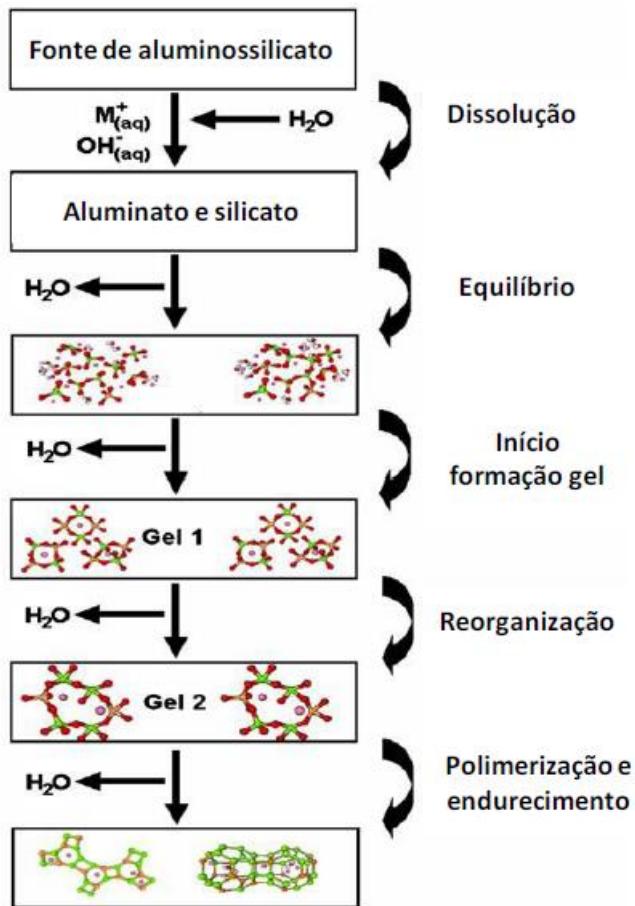


Figura 2.8 – Modelo conceitual para Geopolimerização
Fonte: Provis e Van Deventer, 2014

Segundo Duxson *et al.* (2007), o mecanismo de dissolução se inicia quando a fonte sólida de aluminossilicato entra em contato com uma solução alcalina de pH elevado, ocorrendo então a extinção desta por meio da hidrólise alcalina, liberando compostos de aluminato e silicato em solução. A extensão desta etapa depende, entre outros fatores, da concentração de solução alcalina, da velocidade de mistura, do tempo de dissolução, do tamanho da partícula, da área superficial específica e da composição das fontes de Si-Al.

A dissolução dos aluminossilicatos amorfos é rápida em pHs elevados criando uma solução de aluminossilicatos supersaturada. Isto resulta na formação de um gel (gelificação), em que os oligômeros da fase aquosa formam grandes redes por reação de policondensação. Este processo libera a água consumida durante a dissolução (SINGH e MIDDENDORF, 2020). Segundo os autores, esse tipo de gel é mencionado como formação bifásica do geopolímero, uma vez que a água não é ligada estruturalmente ao ligante de aluminossilicato. Após a gelificação o sistema continua a se reorganizar, com a expansão da conectividade

entre as ligações em rede, resultando em uma rede de aluminossilicatos tridimensional comumente atribuída aos geopolímeros (DUXSON *et al.*, 2007).

A etapa de solidificação, para a formação de produtos como zeólicas, acontece a partir da evaporação da água. Já no gel geopolimérico pode ocorrer lixiviação e difusão entre as partículas e o gel, através de uma reação química (DUXSON *et al.*, 2007). Os mesmos autores ainda relatam que o endurecimento só vai suceder quando o gel formado for pequeno e completamente condensado, de modo que a porosidade vai se mostrar distribuída e uniforme.

O entendimento do processo de geopolimerização é de suma importância, uma vez que pode prover a ferramenta para controlar o grau de polimerização, a porosidade, as propriedades mecânicas, entre outros fatores que interferem nas propriedades dos geopolímeros (DUXSON *et al.*, 2007).

2.3.3 Precursors

Existe uma ampla variedade de materiais ricos em aluminossilicatos que podem ser utilizados para a produção dos geopolímeros. São de extrema importância a sua caracterização bem como a determinação de sua reatividade. Esses aluminossilicatos devem apresentar uma quantidade considerável de material amorfo, assim como uma dimensão granulométrica adequada (DAVIDOVITS, 2015).

As três classes de matérias-primas mais comuns utilizadas como precursores sólidos são escórias, argilas calcinadas (Metacaulim) e cinzas volantes de carvão (PROVIS e DEVENTER, 2009). Nesta pesquisa será utilizado como precursor o Rejeito da Mineração do Caulim (KMW). Maiores informações sobre demais precursores poderão ser encontradas em Provis e Van Deventer (2009); Davidovits (2015).

A metacaulinita é um mineral de argila que se forma a partir do tratamento térmico da caulinita, e é um dos precursores mais utilizados no mundo, que tem sua composição à base de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) (PACHECO-TORGAL e LABRINCHA, 2013). No Brasil existem grandes reservas de caulim na região amazônica e sua constituição química é diversificada em função da origem. A sua produção tem início com a localização de depósitos de argilas cauliníticas e lavagem do material retirado nas minas. O caulim resultante desse processo é coletado e bombeado para a usina de beneficiamento (DNPM, 2018). O processo é a partir da calcinação em temperaturas moderadas (600 °C - 850 °C), o qual proporciona a dioxidroxilação da água presente na estrutura, transformando assim um

material previamente cristalino em amorfado (PROVIS e BERNAL, 2014; DNPM, 2018; DAVIDOVITS *et al.*, 2019). Atualmente é um dos precursores mais tradicionais usados na geopolimerização e variam acentuadamente de acordo com o tamanho da partícula, pureza e a cristalinidade da caulinita a partir da qual foram derivadas (PROVIS e BERNAL, 2014).

De acordo com Davidovits *et al.* (2019), a maioria das informações técnicas e científicas referentes às argilas cauliniticas calcinadas comerciais do tipo Metacaulim (MK) estão atualmente focadas na reatividade pozolânica e substituição ao cimento Portland, não estando totalmente adaptado para geopolimerização. No entanto o autor, propôs um teste padronizado com metacaulim para formulações de geopolímeros, utilizando soluções padrões de silicato de sódio e potássio comercializadas com Razão Molar de 1,7, misturadas em onze amostras de metacaulim comerciais e endurecidas a 80° C.

Longhi, *et al.* (2020), avaliaram a formação de eflorescência em geopolímeros à base de metacaulim, utilizando-se de um conjunto de quinze geopolímeros sintetizados com diferentes formulações. Enquanto Pacheco-Torgal e Labrincha, (2013) fizeram uma comparação entre o Metacaulim e alguns outros materiais precursores, no que diz respeito ao tamanho médio de partículas e área superficial. Entre os materiais apresentados (Fig. 2.9), quanto menor o tamanho das partículas e maior área superficial, cresce a performance e o grau tecnológico dos materiais. Nessa linha o Metacaulim pode ser considerado superior ao cimento Portland e cinzas volantes.

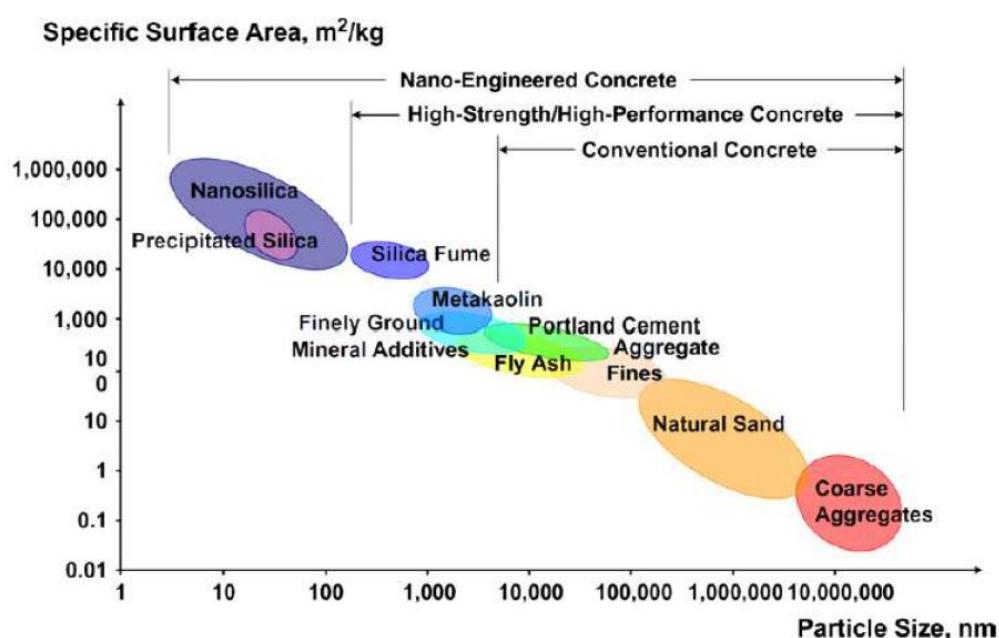


Figura 2.9 – Caracterização dimensional (área superficial e tamanho de partícula) do MK

Fonte: Pacheco-Torgal e Labrincha, 2013

2.3.4 Ativadores

Além de uma fonte de aluminossilicato, é necessário também um ativador alcalino na forma aquosa com pH elevado o suficiente para conseguir dissolver a parcela amorfa do precursor sólido, favorecendo a formação de hidratos de baixa solubilidade e originando a formação de uma estrutura estável com estes hidratos (MARTÍNEZ, 2009; PROVIS e BERNAL, 2014). Entre os mais usuais destacam-se os hidróxidos (Na, Ca, K...) e os silicatos de metais alcalinos (principalmente Na, K) (PROVIS e BERNAL, 2014).

O hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (Na_2SiO_3) serão os materiais empregados nesta pesquisa, porém, para maiores informações a respeito dos demais poderão ser encontrados em Provis e Van Deventer (2009), Provis e Van Deventer (2014).

Por ser de fácil disponibilidade, o NaOH é o hidróxido alcalino de menor custo, fazendo deste produto o ativador de aplicação mais comum na síntese de geopolímeros, no entanto possui natureza altamente corrosiva requerendo equipamentos apropriados para a sua mistura. É produzido por meio da eletrólise aquosa do cloreto de sódio, no processo de dissolução para formação das soluções concentradas há grande liberação de calor. No entanto são soluções menos viscosas do que as soluções de silicatos, resultando assim em uma melhor trabalhabilidade (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009; MARTÍNEZ, 2009). Segundo os autores Provis e Van Deventer (2009), o uso de ativadores de hidróxido de sódio em geopolímeros apontam uma predisposição à formação de estruturas zeolíticas, porém investigações ainda estão em curso para saber se esse fenômeno estará ligado a qualquer mudança no desempenho material. Assim como, a formação de eflorescência devido uma concentração muito alta de soluções de hidróxido, sendo desagradável, mas nem sempre prejudicial à integridade estrutural do material.

O tipo de ativador alcalino utilizado e a sua concentração influenciam no desenvolvimento da resistência mecânica e em outras propriedades do produto final (PROVIS e VAN DEVENTER 2009; MARTÍNEZ, 2009; TASHIMA *et al.*, 2012). No entanto, a utilização apenas de NaOH não proporciona grandes ganhos de propriedades mecânicas no material devido à falta de ânions de silicato (TASHIMA *et al.*, 2012). Dessa forma, é habitual o uso de silicato de sódio como uma fonte externa de sílica dissolvida.

O silicato de sódio é demonstrado quimicamente pela equação $Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$, onde a relação molar SiO_2/Na_2O , é chamada módulo de sílica. Este módulo pode variar conforme as características necessárias para a composição de um determinado material (LONGHI,

2020). Segundo Provis e Bernal (2014) em razão da presença do monômero de sílica $\text{Si}(\text{OH})_4$, essas soluções alcalinas proporcionam um maior nível de alcalinidade, sendo possível o emprego de pH um pouco mais baixo, o que torna a solução irritante, mas não corrosiva, diminuindo assim os riscos à saúde.

Assim, no decorrer da geopolimerização o NaOH lixivia o silício e o alumínio na fase amorfa do material precursor, ao mesmo tempo que o silicato de sódio atua como um ligante. Quando utilizado em alta proporção na mistura, o silicato de sódio resulta em uma pasta rígida com rápido tempo de pega (WANG *et al.*, 2019).

Uma pesquisa comparativa para álcali-ativação do metacaulim com hidróxido de sódio e silicato de sódio foi feita por Zhang *et al.* (2013, apud LONGHI, 2020, p. 54), que concluíram que a relação Na/Al no processo de geopolimerização evidencia maior influência no desenvolvimento das reações do que a temperatura e a relação Si/Al . Foi também constatado que o uso do silicato de sódio retorna maiores benefícios, uma vez que o mesmo proporciona melhorias no processo de geopolimerização e ajuda a formar uma pasta mais compacta, conferindo a esses materiais melhores propriedades mecânicas.

2.3.5 Fatores e relações entre os constituintes

As relações molares entre os elementos constituintes interferem nas características do sistema geopolimérico e determinam as características mecânicas e microestruturais do produto final. A resistência final de um geopolímero, por exemplo, é altamente dependente de ambas as relações molares Si/Al e Na/Al utilizadas no produto (MARTÍNEZ, 2009).

A relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ afeta significativamente o grau de polimerização, presente nos materiais precursores podendo ser acrescentado ao cálculo o SiO_2 oriundo do ativador. Um aumento nessa relação é essencial para gerar efeitos positivos na resistência mecânica das misturas ativadas, e ao fogo (OZER e SOYER-UZUN, 2015). Entretanto, Provis e Van Deventer, (2014) salientaram que os produtos formados nos extremos ($1 > \text{Si}/\text{Al} > 5$) podem não ser adequados para aplicações na construção civil, pois tendem a apresentar baixas resistência à compressão, estabilidade térmica, e resistência química, além de apresentar uma tendência a dissolução na água. Duxson *et al.* (2007) também em sua pesquisa observaram que a ativação do metacaulim com silicato de sódio para relações Si/Al inferiores a 1,2 geraram pastas com grandes poros interconectados, ocasionando um aumento na permeabilidade, diminuição da durabilidade e resistência. Já as amostras com relação

superior a 1,65 apresentaram uma porosidade com pequenos poros distribuídos, melhorando assim a resistência.

A relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é responsável por controlar algumas reações nos geopolímeros, tendo como parte sólida a alumina, geralmente detectada nos precursores e em menores teores que a sílica (DAVIDOVITS, 1994; DUXSON *et al.*, 2007; LONGHI, 2020). Segundo Duxson *et al.* (2007) a relação ideal é $\text{Na}/\text{Al} \cong 1$. Enquanto a relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, os materiais são provenientes do precursor como em alguns casos do ativador, sendo também uma relação importante, pois o grau de polimerização está conectado com a mesma (LONGHI, 2020).

A concentração da solução alcalina também é um fator de interesse, já que apesar da dissolução do alumínio e do silício aumentarem com uma maior molaridade do ativador, quantidades elevadas de NaOH na fase aquosa diminuem a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ e assim restringem a poli condensação (DAVIDOVITS, 2015).

Os autores Zhang *et al.* (2017), investigaram em múltiplas escalas a cinética da reação, a formação de fases e propriedades mecânicas de geopolímeros de metacaulim. E concluíram que as frações de géis geopoliméricos governa predominantemente o comportamento mecânico, os quais aumentam com as razões molares Si/Al e Na/Al , enquanto o tempo de configuração final aumenta com a proporção Si/Al , mas diminui com a proporção Na/Al . Logo, as relações $\text{Si}/\text{Al} = 1,7$ e $\text{Na}/\text{Al} = 0,9$ obtiveram o melhor desempenho mecânico.

A cura é um fator relevante na reação de geopolimerização. Curas térmicas, empregando temperaturas em torno de 60°C, geram produtos mais resistentes do que curas a temperatura ambiente, pois aceleram as reações de dissolução dos silicatos e aluminatos. No entanto temperaturas muito elevadas podem levar a perda de água, que é essencial no processo (PROVIS e VAN DEVENTER, 2014; DAVIDOVITS, 2015).

A quantidade de água também interfere na síntese de geopolímeros, tendo um papel relevante na geopolimerização durante os estágios de dissolução, poli condensação e endurecimento, modificando o desenvolvimento das propriedades mecânicas. Nesse sentido, pequenas quantidades de água mostram-se favoráveis ao desenvolvimento de maiores resistências à compressão. Entretanto teores muito reduzidos prejudicam a homogeneidade da mistura (DUXSON *et al.*, 2007; PROVIS e VAN DEVENTER, 2014)

2.3.6 Aplicações de Geopolímeros na Construção Civil.

O geopolímero é um material de grande potencial para questão ambiental (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009), pois um de seus atributos está relacionado à sua reduzida emissão de CO₂ quando comparado com o cimento Portland que em sua fabricação emite cerca de 5% a 7%, sendo um dos responsáveis pelo aquecimento global (SINGH e MIDDENDORF, 2020). Portanto, podem ser uma alternativa parcial ao cimento Portland na indústria da construção. Assim como os precursores que são oriundos de rejeitos industriais ou co-produtos com baixa ou nenhuma emissão atribuída.

Ademais, possuem alguns outros benefícios na sua utilização, destacando-se por apresentarem elevada resistência à flexão e à compressão, tanto nas idades iniciais quanto nas finais, resistência à altas temperaturas, incluindo propriedades de isolamento térmico, resistência à ataque químico, não sujeito à reação álcali-agregado, estabilidade dimensional, elevada adesão superficial com elementos metálicos e não metálicos, passivação efetiva do aço de reforço, baixa permeabilidade a fluídos e íons de cloreto, baixo custo (PROVIS e BERNAL, 2014). No entanto, é necessário levar em consideração alguns itens para possibilitar as aplicações industriais do concreto geopolimérico, tais como: os dados de teste de durabilidade acelerada, as previsões de vida em serviço e analisar se os métodos de projeto de engenharia existentes para o concreto estrutural de cimento Portland são aplicáveis ao concreto geopolimérico. Além disso, cada mercado possui peculiaridades próprias, pois as cadeias de logística, fornecimento e produção para o concreto geopoliméricos são diferentes.

Segundo Davidovits (1994) a partir décadas de 80 e 90, os geopolímeros passaram por uma etapa de testes pilotos chegando à escala industrial de produção e nomeados como “*TROLIT binders*” na Alemanha, “*GEOPYMITE binders*” na França “*PYRAMENT cements*” nos Estados Unidos e “*E-Crete*” na Austrália. No Brasil, a *Wincret Designer Concrete Products Ltda* (nome fantasia Geo-Pol) desenvolve peças arquitetônicas, blocos pré-moldados e realiza recuperação de pavimentos com cimento geopolimérico.

Dentre os exemplos de aplicações de geopolímeros, destaca-se o aeroporto *Brisbane West Wellcamp* (Fig. 2.10A), inaugurado em setembro de 2014, onde foram utilizadas cerca de 25.000 m³ de concreto geopolimérico para construção do pavimento e mais 15.000 m³ para construção dos demais componentes estruturais e instalações associadas ao aeroporto (GLASBY *et al.*, 2015). O projeto *Melton Library & Learning Hub* (Fig. 2.10B), onde foram utilizados painéis pré-moldados e concreto usinado geopolimérico, esse projeto ganhou

prêmios de sustentabilidade e foi o primeiro edifício na Austrália a alcançar uma classificação cinco estrelas do conselho Green Building (NAZARI e SANJAYAN, 2017).



(A)

(B)

Figura 2.10 – (A) Aeroporto de Brisbane West Wellcamp, (B) Melton Library & Learning Hub

Fonte: (a) Glasby *et al.*, 2015; Nazari e Sanjayan, 2017

2.3.7 Geopolímeros à base de rejeitos de mineração.

A indústria de mineração produz anualmente bilhões de toneladas de rejeitos de mineração. No entanto, devido à falta de valor econômico, a maioria dos rejeitos são descartados próximo aos locais de mineração, geralmente sob a água. As principais preocupações ambientais dos rejeitos de mineração estão relacionadas ao seu conteúdo de metais pesados e minerais sulfídricos. A oxidação de minerais sulfídricos pode produzir drenagem ácida da mina que lixivia metais pesados na água circundante, acarretando consequências negativas para o meio ambiente, contaminando solos, biota, água e ar (KIVENTERÄ *et al.*, 2020 e KRISHNA *et al.*, 2021).

A gestão de barragens de rejeitos requer construção cara e controle cuidadoso, e há a necessidade de tecnologias de gestão estáveis, sustentáveis e economicamente viáveis. A ativação alcalina como uma tecnologia de solidificação/estabilização oferece uma maneira atraente de lidar com rejeitos de minas, podendo imobilizar metais pesados nocivos dentro da sua estrutura (KIVENTERÄ *et al.*, 2020). Assim como, os materiais alcalinos ativados são formados a partir de matérias-primas ricas em alumínio e silício, que constituem os principais elementos dos rejeitos de mineração (KRISHNA *et al.*, 2021).

Para utilizar-se como material reativo nessa ativação alcalina, é necessário que a reatividade dos minerais seja aumentada por ativação mecânica (moagem), tratamento

térmico (calcinação) ou fusão alcalina. Porém, existe uma outra classe de minérios que possuem baixa reatividade, evidenciada por sua composição mineralógica. No entanto, podem ser utilizados como carga inerte e/ou agregados na formação geopolimérica (KRISHNA et al., 2021). Portanto, o aproveitamento de rejeitos de mineração parece ser uma tendência promissora para sua utilização em geopolímeros.

Ferreira *et al.* (2022), utilizaram os rejeitos de minério de ferro como agregado na produção de argamassas geopoliméricas à base de metacaulim e ativado em solução alcalina. Os resultados mostraram que a argamassa de referência atingiu resistência de 45,88 MPa com 7 dias de cura, enquanto com a adição de rejeitos de minério de ferro como agregado gerou aumento de resistência ao material, atingindo valores entre 59,59 e 64,90 MPa também com 7 dias de cura.

Enquanto Duan *et al.* (2016), investigaram as propriedades frescas, resistência mecânica, perda de massa e evolução da microestrutura do geopolímero, utilizando cinzas volantes como material precursor e substituindo em níveis que variam de 0% a 30% com um intervalo de 10%, em peso, por rejeito de minério de ferro. Ativados por solução alcalina após exposição de 3 e 7 ciclos térmicos em diferentes temperaturas (200 °C, 400 °C e 800 °C). As respostas se mostraram satisfatórias principalmente para a substituição em 20% de rejeito de minério de ferro.

Os autores Moukannaa *et al.* (2018), investigaram o potencial aproveitamento da lama de fosfato como substituto parcial de cinzas volantes para a produção de geopolímeros. Os geopolímeros foram preparados misturando lama de fosfato com cinza volante na proporção de 50% em peso. Os resultados mostraram que a substituição de cinza volante por lama de fosfato resultou em corpos de prova fortes (62 MPa), o que indica que o uso de rejeitos de mina de fosfato em geopolímeros podem ser uma solução tecnológica viável para o gerenciamento sustentável desses subprodutos.

2.4 CIMENTO PORTLAND

2.4.1 Conceito

O cimento Portland é o resultado de um processo de fusão parcial realizado a uma temperatura de 1500°C de uma mistura homogeneizada de calcário (carbonato de cálcio) e de uma quantidade adequada de argila (Li *et al.*, 2020). De acordo com Snic (2023) “a

palavra cimento vem do latim caementu que na antiga Roma significava uma pedra natural de rochedos não esquadrejada". Os primeiros cimentos de silicato de cálcio foram produzidos pelos gregos e romanos. Esses povos são importantes pois foram os que descobriram que as cinzas vulcânicas, se moídas finamente e misturadas com cal e água, produziam uma argamassa endurecida, resistente às intempéries. A reação é conhecida como reação pozolânica (Li *et al.*, 2020).

Em meados do século XVIII, John Smeaton descobriu que certos calcários impuros (que continham níveis adequados de sílica e alumina) tinham propriedades cimentantes. Isto é, que poderiam reagir com a água para produzir hidratos duráveis (Li *et al.*, 2020). Assim, "o resultado foi um pó que, por apresentar cor e características semelhantes a uma pedra abundante na Ilha de Portland, foi denominado cimento Portland" (SNIC, 2023). O termo cimento Portland foi aplicado pela primeira vez por Joseph Aspdin em sua patente britânica no. 5022, em 1824. Os cimentos produzidos na primeira metade do século XIX não tinham a mesma composição composta que os cimentos Portland modernos. Foi com a introdução do forno rotativo, no final do século, que permitiu a fabricação de um produto homogêneo, devido as temperaturas mais altas durante o século XX (Li *et al.*, 2020).

2.4.2 Materiais Cimentícios Suplementares

O cimento Portland tem sua eficácia comprovada em concretos e argamassas, tanto no estado fresco quanto endurecido, por este motivo buscou-se, então, materiais de ação semelhante que possam substituí-lo mesmo que parcialmente (Li *et al.*, 2020). As adições de Materiais Cimentícios Suplementares (MCS) incorporadas na produção do cimento podem aproveitar rejeitos de outras indústrias que acarretariam danos ao meio ambiente, reduzindo à má destinação e possibilitando melhorias nas propriedades do concreto (SIMONSEN *et al.*, 2020).

MCS são materiais compostos de partículas finas com características semelhantes ou complementares às do cimento e, na maioria das vezes, obtidos por beneficiamento de rejeitos industriais e de mineração (SIMONSEN *et al.*, 2020). O potencial de substituição do cimento depende das propriedades químicas e físicas do material substituto (JUENGER e SIDDIQUE, 2015), e consequentemente sua contribuição pode ser de tanto de natureza química ou física.

As propriedades químicas podem ser categorizadas em três tipos diferentes: propriedades hidráulicas (endurece por hidratação em reação com água); propriedades

pozolânicas (sem propriedades hidráulicas em si, mas endurece por reação com hidróxidos de cálcio na presença de umidade) ou propriedades ativadoras (promove a hidratação de materiais hidráulicos/pozolânicos por fornecer cal) (PEYRONNARD e BENZAAZOUA, 2011 apud SIMONSEN *et al.*, 2020). Materiais de propriedades hidráulicas e pozolânicas podem complementar e melhorar as propriedades de misturas de cimento, enquanto materiais com propriedades ativadoras podem substituir diretamente o cimento, embora não contribuam com nenhuma propriedade química ou física adicional.

As propriedades físicas referem-se aos grãos, incluindo distribuição do tamanho das partículas, área de superfície específica e morfologia. Assim, a contribuição física de um MCS concerne ao efeito de enchimento onde os materiais inertes atuam na cinética de hidratação do cimento, em parte por sua contribuição com espaço extra para produtos de hidratação e em parte por aumentar os locais de nucleação desses produtos devido ao tamanho pequeno de suas partículas (LOTHENBACH *et al.*, 2011, JOHN *et al.*, 2018). Logo, as características físicas, especialmente o tamanho e a forma do grão, determinam o potencial uso de rejeitos de mineração como material de enchimento (SIMONSEN *et al.*, 2020).

2.4.3 Aplicação de rejeitos de mineração como material cimentício suplementar

Cada rejeito de mina tem suas próprias propriedades químicas e físicas, que dependem da fonte mineral original, da mineralogia do minério extraído e das etapas de processamento usadas para produzir os metais valiosos (KIVENTERÄ *et al.*, 2020). A aplicação dos rejeitos de mineração como material cimentício suplementar é uma prática que pode contribuir para a redução do impacto ambiental da mineração e para a melhoria da sustentabilidade da indústria da construção civil (SIMONSEN *et al.*, 2020). Portanto, tendo entendimento dessas necessidades, aplicações com rejeitos de mineração com material cimentício suplementar estão sendo pesquisados em âmbito mundial.

Siddique *et al.* (2020), estudaram a incorporação de rejeitos de mineração de molibdênio como material de enchimento para produzir argamassas de cimento Portland, investigando o efeito fíller nas propriedades mecânicas e de durabilidade. Eles relataram que a incorporação desse rejeito de molibdênio melhorou os níveis de resistência à compressão e à flexão da argamassa de cimento devido ao efeito fíller, que favoreceu a compactação e adensamento dos poros.

Liu *et al.* (2020), investigaram o pó de rejeito de cobre com diferentes tempos de moagem como uma mistura mineral alternativa para substituir o cimento em diferentes proporções. As propriedades mecânicas, o calor de hidratação e as propriedades microestruturais da mistura de pó de rejeito de cobre e cimento foram investigadas. Os autores concluíram que o pó de rejeito de cobre pode ser considerado e empregado como uma mistura mineral alternativa.

Estudos mostram que os rejeitos de minério de ferro (RMF) podem ser utilizados como material cimentício suplementar. Nesse contexto os autores Duarte *et al.* (2022), analisaram a influência do tratamento mecânico e da separação magnética na produção de rejeitos de ferro com maior potencial de utilização como material cimentício suplementar em pastas e argamassas de cimento Portland, investigando as propriedades no estado fresco e endurecido, assim como, a possibilidade de aproveitamento do ferro proveniente da separação magnética. Os resultados mostraram que o tratamento mecânico e a separação magnética não induzem a reatividade dos rejeitos de minério de ferro; os RMFs atuaram como carga e agente nucleante para as reações de hidratação; os RMFs mais finos com separação magnética aumentaram o potencial de uso como substituto ao cimento; e o produto da separação magnética atingiu níveis de massa e recuperação metálica com viabilidade econômica estável.

2.5 CONCRETO

2.5.1 Conceito

A palavra “concreto” é derivada do latim *concretus*, que significa “crescer junto” (SNIC, 2023). Para Bauer (2019), o concreto é definido como duro, condensado, material de construção feito de cimento, areia, pedra britada e água. Mehta e Monteiro (2014) descrevem concreto como um material compósito que possui uma pasta aglomerante ao qual se aglutina partículas ou fragmentos agregados. No concreto de cimento hidráulico o aglomerante é formado pela mistura de cimento hidráulico e água. Já agregado é material granular, como areia, pedregulho, pedrisco, rocha britada, escória de alto forno ou rejeitos de construção e de demolição, que é usado dentro de um meio cimentício para produzir concreto ou argamassa.

Sua história remonta a mais de 5.000 anos, com o uso de materiais de construção semelhantes ao concreto em antigas civilizações como a egípcia, a romana e a grega. Na

época, esses materiais eram utilizados para construir estruturas como aquedutos, cisternas, muros e templos (SNIC, 2023).

O uso do concreto moderno, como conhecemos hoje, começou a se desenvolver no século XIX, com a descoberta do cimento Portland por Joseph Aspdin em 1824. No final deste século, o engenheiro francês François Coignet desenvolveu um processo para produzir concreto armado, que consiste em inserir barras de ferro ou aço no concreto para aumentar sua resistência à tração. Esse processo permitiu a criação de estruturas mais altas e complexas, como edifícios e pontes (Li *et al.*, 2020).

No início do século XX, o arquiteto suíço Robert Maillart desenvolveu técnicas inovadoras para o uso do concreto em pontes, que se tornaram exemplos de design e engenharia em todo o mundo. Na década de 1920, o arquiteto alemão Walter Gropius usou o concreto armado em sua famosa escola de arte e design, a Bauhaus, na Alemanha (Li *et al.*, 2020).

Desde então, o concreto se tornou um dos materiais de construção mais utilizados no mundo, sendo usado em uma ampla variedade de estruturas, desde arranha-céus e pontes até calçadas e muros de contenção (AHMAD *et al.*, 2022). Hoje, o concreto continua a evoluir com o desenvolvimento de novos materiais e técnicas de produção mais sustentáveis.

2.5.2 Aproveitamento de rejeitos de mineração para produção de concreto

O concreto é uma matéria-prima de construção comumente usada no planeta e serve como base para todos os projetos de construção e desenvolvimento (AHMAD *et al.*, 2022). Em graus variados, cada um dos principais constituintes do concreto tem uma influência ecológica, com impacto ambiental em diferentes extensões. À medida que a industrialização e a urbanização aumentam, aumenta a necessidade de novas construções, levando assim, ao esgotamento dos recursos naturais dando origem a diferentes questões de sustentabilidade (KARTHIKEYAN *et al.*, 2021).

Podemos citar como exemplo a extração excessiva de areia do leito do rio, que trouxe várias consequências prejudiciais, incluindo aumento da profundidade do leito do rio, rebaixamento do lençol freático, exposição de subestruturas de pontes, grande impacto em rios, deltas e ecossistemas costeiros e marinhos, perda de terra por erosão fluvial ou costeira e diminuição na quantidade de abastecimento de sedimentos (BHARDWAJ e KUMAR, 2017; KARTHIKEYAN *et al.*, 2021). Além disso, a subsistência da indústria da construção foi severamente afetada devido às restrições na extração de areia do rio, resultando no

aumento do preço da areia (AHMAD *et al.*, 2022). Tornando-se assim decisivo procurar alternativas à areia natural do rio.

A areia, conhecida como agregado miúdo, é um dos componentes essenciais na produção de argamassas e concretos, compondo uma porcentagem maior da mistura do que o cimento, e sua quantidade e variedade na dosagem determinará algumas propriedades tanto no estado fresco, quanto no estado endurecido (AHMAD *et al.*, 2022). Possui um grande impacto na fluidez do concreto, na resistência e na retração a seco. Também pode preencher os poros ou vazios do concreto, outro fator que contribui para sua resistência, assim como, reduzir as variações de volume causadas pelos processos de pega e endurecimento, e fornece uma massa de partículas que pode suportar a ação das cargas aplicadas e durar mais do que a pasta de cimento sozinha. Como resultado, a areia desempenha um papel crítico na capacidade do concreto de solidificar e fornecer a resistência necessária (JAGAN *et al.*, 2023).

Por toda sua importância na produção de concreto e sua excessiva extração, há uma necessidade extrema e urgente de explorar materiais alternativos para sua substituição. Desde as últimas décadas, vários rejeitos de mineração estão sendo estudados extensivamente como um material de substituição para agregado miúdo. A substituição de materiais alternativos para produção de concreto melhora as propriedades mecânicas e de durabilidade, e essa prática pode levar ao desenvolvimento sustentável do concreto (JAGAN *et al.*, 2023).

Shettima *et al.* (2016), avaliaram a utilização do rejeito de minério de ferro como substituto ao agregado miúdo no concreto. Foram preparadas amostras de concreto com substituição da areia em 25%, 50%, 75% e 100% por rejeito de minério de ferro e relação água-cimento de 0,5. Os resultados dos testes indicaram que a trabalhabilidade do concreto foi reduzida com rejeito de minério de ferro, enquanto todos os outros dados de resistência e módulo de elasticidade foram consistentemente maiores do que o concreto convencional em todos os níveis de substituição. Portanto, os autores recomendam que o rejeito de minério de ferro seja usado no concreto como substituto da areia para minimizar problemas ambientais, custos e esgotamento de recursos naturais.

Benahsina *et al.* (2022), investigaram a capacidade de reciclar rochas residuais de minas de cobre trituradas em substituição de 50 e 100% a areia natural no concreto. Os resultados mostraram que as propriedades físico-mecânicas e geotécnicas da areia de rochas residuais de minas de cobre (ARMC) são muito próximas das areias naturais utilizadas na

fabricação de concreto. Além disso, constatação ambiental confirmou que a ARMC é classificada como material não perigoso. E os concretos baseados em ARMC atenderam aos requisitos do padrão de grau de concreto C25 em todos os níveis de substituição. Logo, os autores concluíram que através da reutilização de ARMC em concreto como um substituto para agregados naturais, os problemas ambientais, os custos e o esgotamento dos recursos naturais podem ser minimizados.

Para Karthikeyan *et al.* (2021), investigaram os efeitos da utilização de rejeitos despejados como um recurso prático para fazer concreto. Utilizaram o rejeito de pó de mármore como material de adição substituindo uma porção constante menor de cimento, e rejeitos de minério de ferro foram usados como um substituto ao agregado miúdo em diferentes proporções. Os resultados mostraram que o melhor desempenho de resistência e durabilidade foram observados para os rejeitos de minério de ferro com substituição de 30%.

3 ARTIGO 1 REJEITOS DO MINÉRIO DE MANGANÊS COMO UM NOVO MATERIAL CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR AO CIMENTO PORTLAND

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131459>

3.1 RESUMO

O minério de manganês é um dos mais processados do mundo e é considerado essencial na fabricação de ferro, ligas de aço, baterias etc. No entanto, durante sua mineração e processamento, grande parte dos rejeitos são depositados em aterros a céu aberto, causando diversos riscos ambientais. Aqui, tal rejeito foi proposto como um novo material cimentício suplementar ao cimento Portland. Os efeitos das substituições parciais de cimento por rejeitos do minério de manganês (RMMn) foram avaliados por resistência à compressão, absorção de água, índice de vazios, densidade aparente, microestrutura eletrônica de varredura (MEV/EDS). Os resultados mostraram que a substituição de cimento em 6–8% pelo rejeito aumenta a resistência à compressão, a densidade aparente e reduz o índice de vazios e a absorção de água das amostras. Por MEV/EDS, o RMMn parece estimular mais formação de CSH por nucleação na superfície do cimento. A valorização desse RMMn como Material Cimentício Suplementar traz benefícios para o meio ambiente, incentiva a economia circular no desenvolvimento de novos produtos à base de cimento, com potencial de aplicação local sem prejudicar seu desempenho mecânico.

PALAVRAS-CHAVE: rejeitos de mina; Materiais alternativos; cimento alternativo

3.2 ABSTRACT

Manganese ore is one of the most processed in the world and it is considered essential in the manufacture of iron, steel alloys, batteries etc. However, during its mining and processing, a large portion of wastes are deposited in open-air landfills causing vary environmental risks. Here, such residue (MnW) was proposed as a filler material in Portland cement. The effects of partial substitutions of cement by MnW were assessed by compressive strength, water absorption, void index, bulk density, scanning electron microstructure (SEM-EDS). The results showed that replacing cement at 6–8% with the residue increases the compressive strength, bulk density and reduces the voids and water

absorption of the samples. By SEM-EDS, MnW seems to stimulate further C-S-H formation by nucleation on the cement surface. The valorization of this MnW as Supplementary Material helps the environment by giving a destination to a mining waste that occurs around the world, encourages a circular economy on the development of new cement-based products with potential local application without harming their mechanical performance.

KEYWORDS: Mine tailings, Alternative materials, Alternative cement.

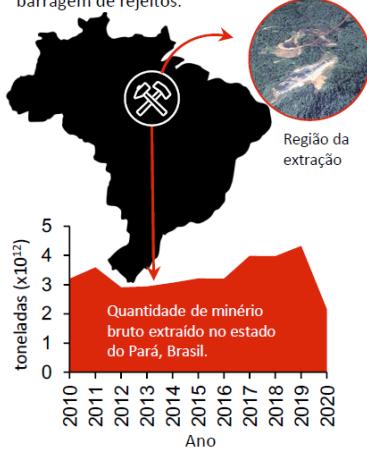
3.3 RESUMO GRÁFICO

Rejeitos do minério de manganês como um novo material cimentício suplementar ao Cimento Portland

O problema

Rejeitos do Minério de Manganês (RMMn)

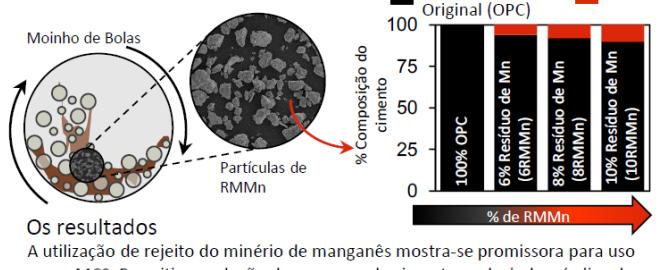
A lavra do minério de manganês da Amazônia brasileira gera um rejeito que não tem aplicação tecnológica e acaba sendo acumulado na barragem de rejeitos.



A solução

Processamento e aplicação dos rejeitos do minério de manganês (RMMn)

O rejeito de manganês foi moído para ser usado como material cimentício suplementar (MCS).



Os resultados

A utilização de rejeito do minério de manganês mostra-se promissora para uso como MCS. Permitiu a redução do consumo de cimento, reduzindo o índice de vazios e aumentando a resistência à compressão das amostras.

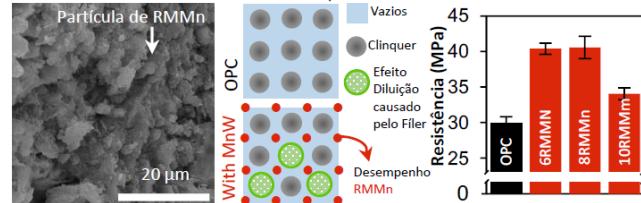


Figura 3.1 – Resumo gráfico: Rejeitos do minério de manganês como um novo material cimentício suplementar ao cimento Portland

Fonte: Montagem do próprio autor

3.4 INTRODUÇÃO

O minério de manganês é um dos mais processados do mundo (USGS, 2021). Tal material tem grande importância para a produção de ferro, ligas de aço, baterias e produtos químicos (FARJANA *et al.*, 2019). No entanto, durante seu processamento pelas indústrias de mineração para fins comerciais (MENDES *et al.*, 2019), muitos rejeitos são depositados em aterros a céu aberto. A exposição ao manganês pode causar impactos ambientais significativos, como toxicidade no ambiente aquático e marinho (MARKS *et al.*, 2017), é prejudicial à saúde neural humana (RODRIGUES *et al.*, 2018) e pode contaminar o solo e

as plantas (RIVERA-BECERRIL *et al.*, 2013). Assim, são urgentes novas alternativas para o aproveitamento desses rejeitos gerados.

O aproveitamento desses rejeitos tem sido feito de diversas formas. Por exemplo, rejeitos eletrolíticos foram propostos como material de enchimento em concreto de enxofre (YANG *et al.*, 2014), tijolos (ZHOU *et al.*, 2014), e zeólitas (LI *et al.*, 2015), ou rejeitos de minas de pirolusita para a preparação química de óxidos de manganês (DARMANE *et al.*, 2008). Recentemente, foi proposto o uso de um rejeito de estágio final da mineração de manganês da Amazônia (Brasil) para a síntese de óxido de manganês em camadas de lítio (o-LiMnO_2) (MENDES *et al.*, 2019). No entanto, ainda não foi reportado o aproveitamento dos rejeitos gerados logo após a lavagem do minério de manganês. A sua valorização como Material Cimentício Suplementar ao Cimento Portland é o principal objetivo dessa pesquisa. Além disso, traz uma nova perspectiva dentro do potencial de aplicação desses rejeitos do minério de manganês disponíveis em todo o mundo para a produção de novos materiais de construção à base de cimento (pavimentação, impermeabilização ou estrutural ou blocos etc.). Essa abordagem promove uma forma de gerenciar tais rejeitos podendo trazer benefícios econômicos e ambientais devido ao seu potencial de aplicação.

3.5 MATERIAIS E MÉTODOS

3.5.1 Caracterização de RMMn

As amostras de rejeitos do minério de manganês (RMMn) foram retiradas da barragem de rejeitos localizada na Serra de Buritirama, Pará, região amazônica (latitude $5^{\circ}29'16''\text{S}$ – $5^{\circ}51'39''\text{S}$ e longitude $49^{\circ}28'13''\text{W}$ – $50^{\circ}17'30''\text{W}$).

A análise morfológica das partículas revelou que o RMMn bruto apresenta variação na distribuição granulométrica. As partículas maiores são angulares com superfície rugosa e compostas por partículas menores (Fig. 3.2A). A análise termogravimétrica (TGA/DTA) aponta três estágios substanciais de decomposição, especialmente devido a presença de água livre, todorokita e pirolusita respectivamente (Fig. 3.2B). A difração de raios X identificou a presença de todorokita e pirolusita (Fig. 3.2C). Testes de lixiviação e solubilização mostraram níveis muito baixos dos elementos em relação aos limites máximos prescritos por norma (Apêndice A, Tabela A.1). Os resultados apontam que o RMMn é classificado como não perigoso, e não inerte (classe II A) conforme NBR 10004 (ABNT 2004). A amostra de RMMn foi moída por 1 hora para atingir 90% das partículas (D90) próximo ao CPV-ARI

(NBR 16697, 2018) (equivalente ao Cimento Portland Original, OPC, Fig. 3.2D). O índice de atividade pozolânica do RMMn foi avaliado de acordo com (NBR 5752, ABNT 2014; NBR 5751, ABNT 2015). Os resultados sugerem que o material não apresenta atividade pozolânica (Fig. 3.2E). Além disso, o material apresenta um somatório de teores de SiO_2 , Al_2O_3 e $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 20\%$ (Tabela 3.1).

O RMMn tem uma área superficial específica (método BET) maior que a área superficial específica do cimento. A caracterização química dos materiais, realizada por fluorescência de raios X, indicou que o RMMn é um material rico em óxidos de manganês (Tabela 3.1).

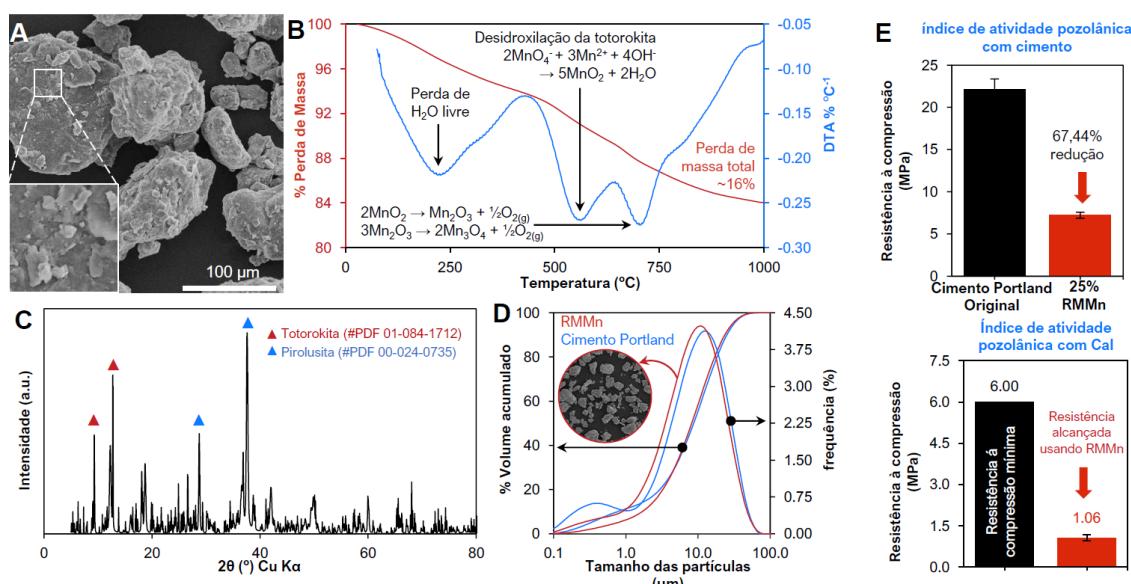


Figura 3.2 - Caracterização de rejeitos do minério de manganês; (A) aspectos morfológicos; (B) Perda de massa com o aumento da temperatura; (C) Análise mineralógica; (D) Distribuição granulométrica de OPC e RMMn; (E) índice de atividade pozolânica com cimento e cal.

Tabela 3.1 - Caracterização química e física dos materiais. Composição química (%). Perda ao fogo a 900 °C (PF). Massa específica (g/cm³) (μ). Área superficial específica (m²/g) (BET).

Material	RMMn	OPC
SiO_2	6,38	31,00
Al_2O_3	7,25	9,70
Fe_2O_3	4,68	3,51
TiO_2	0,34	-
MgO	0,35	4,02
BaO	1,46	-
K_2O	2,29	0,90

CaO	0,21	44,83
MnO	60,46	-
NiO	0,20	-
ZnO	0,37	-
Na₂O	-	0,18
SO₃	-	1,12
PF	15,94	4,65
μ	3,84	3,09
BET	15,06	9,19

As misturas analisadas foram OPC, OPC_6RMMn, OPC_8 RMMn e OPC_10 RMMn, onde OPC indica o cimento, XRMMn a porcentagem de cimento substituído por RMMn, (% em massa) (Apêndice B, Tabela B.1). Tal substituição foi limitada a 10% de acordo com o teor máximo de fíler estabelecido pela norma (NBR 16697, 2018).

A resistência à compressão foi avaliada conforme norma brasileira (NBR 7215, 2019) aos 7 e 28 dias em argamassas cimentícias na relação 0,48 a/c com areia natural. A absorção de água, índice de vazios e densidade do solo (NBR 9778, 2009) foram determinados aos 28 dias. Além disso, uma análise de microestrutura eletrônica de varredura (MEV) usando elétrons secundários e análises químicas por EDS (espectrometria de energia dispersiva de raios X) foram executadas.

3.5.2 Análise estatística

Os dados foram analisados quanto à normalidade e homocedasticidade pelos testes Shapiro-Wilk e Levene, respectivamente. Os resultados mostraram distribuição normal e variâncias homogêneas. Assim, os grupos foram comparados usando o teste de Student para até duas condições experimentais e análise de variância de uma via para mais de duas condições experimentais, complementada pelo teste de Tukey (Apêndice B, Tabelas B.4–B.9).

3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A substituição parcial do cimento Portland por RMMn aumentou a resistência à compressão das argamassas tanto aos 7 dias ($F_{(3,9)} = 28,866$; $P < 0,001$; Fig. 3.3A) quanto aos 28 dias ($F_{(3,9)} = 40,659$; $P < 0,001$; Fig. 3.3A) quando comparado ao OPC. A análise

realizada para detectar a diferença de resistência entre as idades indicou que a resistência aumentou com o aumento da idade (Fig. 3.3A), fundamentando as reações de hidratação do cimento. Tais resultados comprovam que a substituição parcial de cimento por RMMn, nas proporções de 6% e 8%, promoveu os maiores ganhos de resistência à compressão em ambas as idades, sugerindo a incidência do efeito fíller do RMMn. Um mineral inativo, como o RMMn, interage por efeitos físicos (efeito fíller e nucleação heterogênea) quando são adicionadas as misturas de cimento Portland (BERODIER *et al.*, 2014). Tal substituição poderia aumentar a densidade de empacotamento da mistura de cimento, reduzindo o espaço entre as partículas, alterando as condições de cisalhamento da pasta e aumentando a resistência à compressão (BERODIER *et al.*, 2014). Além disso, tal material pode ter aumentado os componentes de hidratação do cimento, fornecendo sítios de nucleação na superfície do cimento para formação de CSH em forma de agulha e cristais de etringita (BERODIER e SCRIVENER, 2015).

Os resultados de microestrutura eletrônica de varredura (MEV) (Fig. 3.3F-3.3H) revelaram a presença de CSH localizados na superfície das partículas de RMMn (Fig. 3.3E), o que foi confirmado pelas relações atômicas de Al/Ca versus Si/Ca. A substituição de ligantes por cargas inertes também resulta em efeito de diluição (JOHN *et al.*, 2018), o que pode explicar o aumento da resistência em 6% e 8%. No entanto, em OPC_10RMMn houve uma sutil redução da resistência à compressão quando comparado com as amostras OPC_6 RMMn e OPC_8RMMn. Isso ocorre porque o menor teor de aglutinante resulta em um menor volume de compostos hidratados. Assim, para uma relação água-cimento (a/c) fixa, há uma porosidade maior, causando uma redução na resistência à compressão. Tal redução pode ser regulada aumentando a finura do cimento ou reduzindo a relação a/c. Apesar disso, as respostas de resistência, permeabilidade à água, índice de vazios e densidade aparente da amostra OPC_10RMMn foram semelhantes às obtidas pela amostra controle, não excluindo sua aplicação.

A incorporação do RMMn também reduziu a absorção de água, a porosidade e a densidade aparente de todas as amostras quando comparadas ao OPC (Fig. 3.3 B–D) (Anova de Tukey). As partículas mais finas de RMMn, por efeito fíller, aumentaram a densidade de empacotamento da matriz. Assim, os vazios na pasta são preenchidos e a interconectividade na estrutura dos poros é reduzida, o que limita o transporte de água (CYR *et al.*, 2006). Esses resultados sugerem misturas com maior durabilidade em relação à amostra controle devido

à redução da porosidade, uma vez que a porosidade e a permeabilidade à água são um dos principais efeitos deletérios na durabilidade das estruturas de concreto (JOHAN *et al.*, 2013).

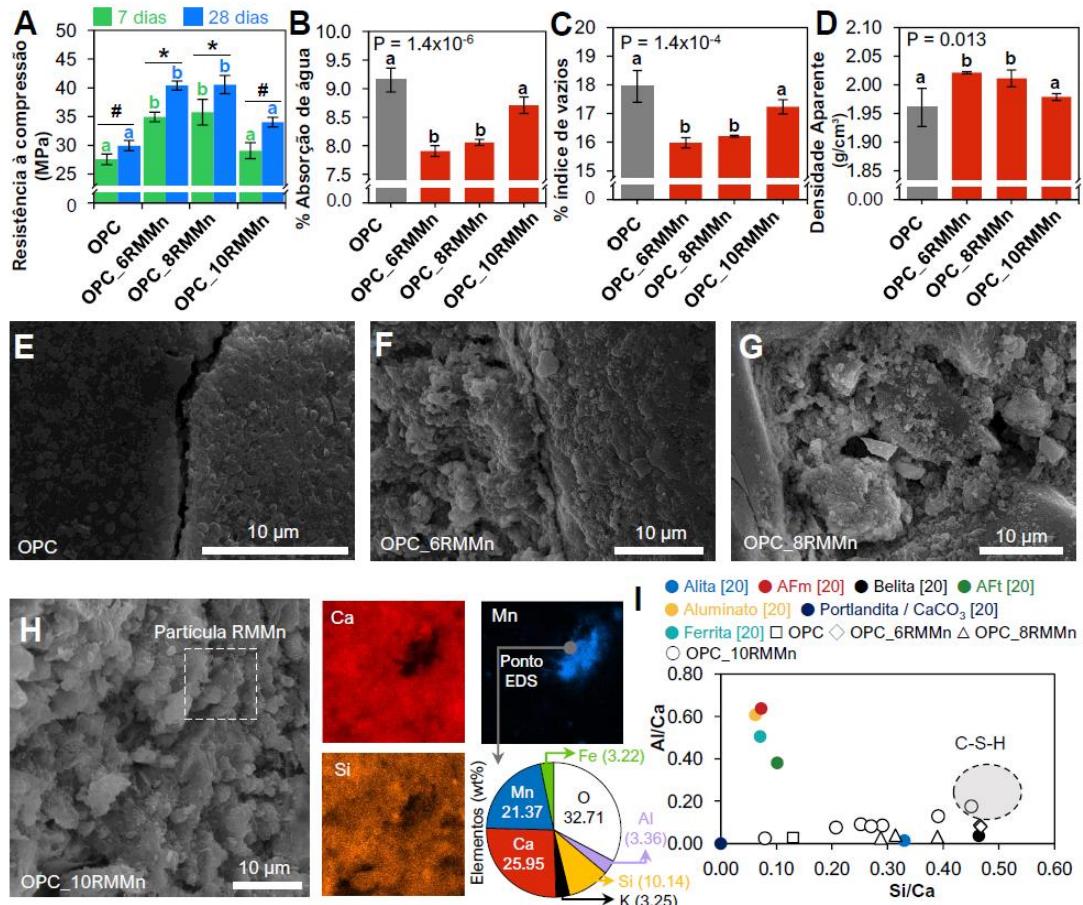


Figura 3.3 – Efeitos da substituição de cimento Portland por RMMn no desempenho mecânico e na microestrutura (A); Resistência à compressão; (B) Absorção total de água; (C) Índice de vazios; (D) Densidade Aparente; (E) Microestrutura do OPC; (F) Microestrutura do OPC_6RMMn; (G) Microestrutura do OPC_8 RMMn; (H) Microestrutura do OPC_10RMMn; (I) Relações químicas de todas as misturas por MEV/EDS e (GEORGET *et al.*, 2021). Em A, B, C e D, letras minúsculas diferentes indicam diferença estatística ao comparar os grupos de cimento para a mesma variável.

Em A*P < 0,05 e #P < 0,005.

3.7 CONCLUSÕES

A utilização de RMMn como material de cimentício suplementar em substituição parcial ao cimento Portland foi capaz de aumentar a resistência à compressão das amostras de 6% e 8%, mas limitada pelas perdas por diluição nas amostras de 10%. Também aumentou a densidade de empacotamento das amostras e reduziu a absorção de água e índice de vazios (%). Este estudo encontrou um rejeito não perigoso coletado em uma das etapas de processamento do minério de manganês. Os resultados sugerem que esses rejeitos de mineração localizados ao redor do mundo são promissores na fabricação de materiais à base

de cimento (como cimento alternativo, concreto, blocos de vedação ou estruturais etc.), o que pode trazer benefícios econômicos e ambientais tendo em vista sua valorização sem comprometer seu desempenho mecânico.

3.8 AGRADECIMENTOS

A autora agradece ao Laboratório de Raios X, Análises Térmicas e Dielétricas do PPGF-UFPA, ao Laboratório de Resistência de Materiais do PPGECE-UFPA, ao apoio do PROPESP-UFPA e aos membros do grupo de pesquisa Amazon Eco-Cement.

3.9 REFERÊNCIAS

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

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16697: Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5751: Materiais Pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias. Rio de Janeiro, 2015.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5752: Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9778: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2009.

CYR, Mm.; LAWRENCE, P.; Erick RINGOT, E. Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength, Cement and Concrete Research, Volume 36, Issue 2, 2006, Pages 264-277, ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.07.001>.

DARMANE, Y.; CHERKAOUI, M.; KITANE, S.; ALAOUI, A.; SEBBAN, A.; TOUHAMI, M. E. Preparation of chemical manganese dioxide from Moroccan pyrolusite mine waste, *Hydrometallurgy*, Volume 92, Issues 1–2, 2008, Pages 73-78, ISSN 0304-386X, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.01.007>.

E. BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Evolution of pore structure in blended systems, *Cement and Concrete Research*, Volume 73, 2015, Pages 25-35, ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.025>.

E. BERODIER, *et al.* Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H. *Journal American Society* Volume 97, Issue 12, December 2014, Pages 3764-3773. <https://doi.org/10.1111/jace.13177>.

FARJANA, S.H.; HUDA, N.; M.A.; MAHMUD, P.; LANG, C.; A global life cycle assessment of manganese mining processes based on EcoInvent database, *Science of The Total Environment*, Volume 688, 2019, Pages 1102-1111, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.184>.

GEORGET, F.; WILSON, W.; SCRIVENER, K.L. Edxia: Microstructure characterisation from quantified SEM-EDS hypermaps, *Cement and Concrete Research*, Volume 141, 2021, 106327, ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106327>.

J. JOHAN, *et al.* Nano-scale hydrogen-bond network improves the durability of greener cements. *Sci Rep* 3, 2667 (2013). <https://doi.org/10.1038/srep02667>.

JOHN, V.M; DAMINELI, B.L.; QUATTRONE, M.; PILEGGI, R. Fillers in cementitious materials — Experience, recent advances and future potential, *Cement and Concrete Research*, Volume 114, 2018, Pages 65-78, ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.09.013>.

LI, C.; ZHONG, H.; WANG, S.; XUE, J.; ZHANG, Z. A novel conversion process for waste residue: Synthesis of zeolite from electrolytic manganese residue and its application to the removal of heavy metals, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 470, 2015, Pages 258-267, ISSN 0927-7757, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.02.003>.

MARKS, B.; PETERS, A.; MCGOUGH, D. Aquatic environmental risk assessment of manganese processing industries, NeuroToxicology, Volume 58, 2017, Pages 187-193, ISSN 0161-813X, <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2016.04.011>.

MENDES, K.C.; FIGUEIRA, B.A.M.; LAVRA, T.C.C; FERNANDEZ, O.J.C.; GÓMEZ, P.C.; MERCURY, J.M.R. Hydrothermal synthesis of o-LiMnO₂ employing Mn mining residues from Amazon (Brazil) as starting material, Materials Letters: X, Volume 2, 2019, 100012, ISSN 2590-1508, <https://doi.org/10.1016/j.mlblux.2019.100012>.

RIVERA-BECERRIL, F., JUÁREZ-VÁZQUEZ, L.V., HERNÁNDEZ-CERVANTES, S.C. et al. Impacts of Manganese Mining Activity on the Environment: Interactions Among Soil, Plants, and Arbuscular Mycorrhiza. Arch Environ Contam Toxicol 64, 219–227 (2013). <https://doi.org/10.1007/s00244-012-9827-7>

RODRIGUES, J.L.G.; ARAÚJO, C.F.S.; DOS SANTOS, N. R.; BANDEIRA, M.J.; ANJOS, A.L.S.; CARVALHO, C.F.; LIMA, C.S.; ABREU, J.N.S.; MERGLER, D.; Menezes-Filho, J.A. Airborne manganese exposure and neurobehavior in school-aged children living near a ferro-manganese alloy plant, Environmental Research, Volume 167, 2018, Pages 66-77, ISSN 0013-9351, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.07.007>.

U.S. Geological Survey, 2021, Mineral commodity summaries 2021: U.S. Geological Survey, 200 p., <https://doi.org/10.3133/mcs2021>.

YANG, C.; LV, X.; TIAN, X.; WANG, Y.; KOMARNENI, S. An investigation on the use of electrolytic manganese residue as filler in sulfur concrete, Construction and Building Materials, Volume 73, 2014, Pages 305-310, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.046>.

ZHOU, C.; DU, B.; WANG, N.; CHEN, Z. Preparation and strength property of autoclaved bricks from electrolytic manganese residue, Journal of Cleaner Production, Volume 84, 2014, Pages 707-714, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.01.052>.

4 ARTIGO 2 PROPRIEDADES MECÂNICAS E CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DO CONCRETO COM AREIA DE REJEITO DO MINÉRIO DE MANGANÊS

4.1 RESUMO

A crescente expansão dos investimentos em infraestrutura no Brasil tem gerado uma demanda significativa por concreto, resultando em escassez de areia de rio e problemas ambientais decorrentes da exploração excessiva. Por outro lado, a mineração causa danos ambientais e sociais, como o descarte de rejeitos em barragens. Nesse contexto, o objetivo deste estudo é avaliar as propriedades mecânicas e microestruturais do concreto utilizando areia de rejeito do minério de manganês (RMMn). Foram produzidos concretos de referência (CRef) com proporção 1:4,53 e relação água/cimento de 0,58. Além disso, foram desenvolvidos concretos substituindo parcialmente a areia de rio por RMMn, com teores de 15% (15CMn), 20% (20CMn), 25% (25CMn) e 30% (30CMn). Os resultados dos testes realizados aos 28 dias indicaram uma melhora na resistência à compressão para todas as amostras em comparação à de referência, sendo a mistura 20CMn a de melhor desempenho, seguida pela mistura 15CMn. Além disso, os valores de resistência à tração e módulo de elasticidade também se assemelharam aos do CRef, com destaque para a mistura de 30CMn. Esses resultados podem ser atribuídos às características morfológicas, texturais e granulométricas das partículas de RMMn, que desempenham um papel fundamental no aumento da resistência. Em relação à absorção de água por capilaridade, a substituição parcial da areia de rio pelo rejeito do minério de manganês resultou em menor absorção. As misturas de 15CMn e 30CMn apresentaram uma diminuição na taxa de absorção capilar, indicando uma resistência superior à permeabilidade em comparação com a amostra de referência. A análise da microestrutura revelou a presença de vazios na zona de transição interfacial (ZTI) do concreto de referência, principalmente devido às partículas de areia com superfície rugosa. Por outro lado, a ZTI com partículas de RMMn apresentou baixa porosidade, indicando uma maior densidade. Portanto, a substituição da areia de rio pelo rejeito do minério de manganês mostrou-se altamente promissora, oferecendo uma oportunidade valiosa para lidar com a escassez de areia e melhorar o aproveitamento do RMMn, reduzindo os impactos ambientais negativos.

Palavras-chave: Rejeito do minério do Manganês, concreto, microestrutura.

4.2 ABSTRACT

The growing expansion of investments in infrastructure in Brazil has generated a significant demand for concrete, resulting in a shortage of river sand and environmental problems arising from overexploitation. On the other hand, mining causes environmental and social damage, such as the disposal of waste in dams. In this context, the objective of this study is to evaluate the mechanical and microstructural properties of concrete using manganese mining waste sand (MnMW). Reference concretes (CRef) were produced with a ratio of 1:4.53 and a water/cement ratio of 0.58. In addition, concretes were developed partially replacing river sand with MnMW, with contents of 15% (15CMn), 20% (20CMn), 25% (25CMn) and 30% (30CMn). The results of the tests carried out at 28 days indicated an improvement in the compressive strength for all samples compared to the reference, with the 20CMn mixture having the best performance, followed by the 15CMn mixture. In addition, the values of tensile strength and modulus of elasticity were also similar to those of the CRef, with emphasis on the mixture with 30% of MnMW. These results can be attributed to the morphological, textural and granulometric characteristics of the MnMW particles, which play a key role in increasing resistance. Regarding water absorption by capillarity, the partial replacement of river sand by manganese mining waste resulted in lower absorption. The mixtures of 15CMn and 30CMn showed a decrease in capillary absorption rate, indicating a superior resistance to permeability compared to the reference sample. The analysis of the microstructure revealed the presence of voids in the interfacial transition zone (ITZ) of the reference concrete, mainly due to sand particles with a rough surface. On the other hand, the ITZ with MnMW particles showed low porosity, indicating a higher density. Therefore, replacing river sand with manganese mining waste has shown to be highly promising, offering a valuable opportunity to address the sand shortage and improve the use of the MnMW, reducing negative environmental impacts.

Keywords: Manganese mining waste, concrete, microstructure.

4.3 RESUMO GRÁFICO

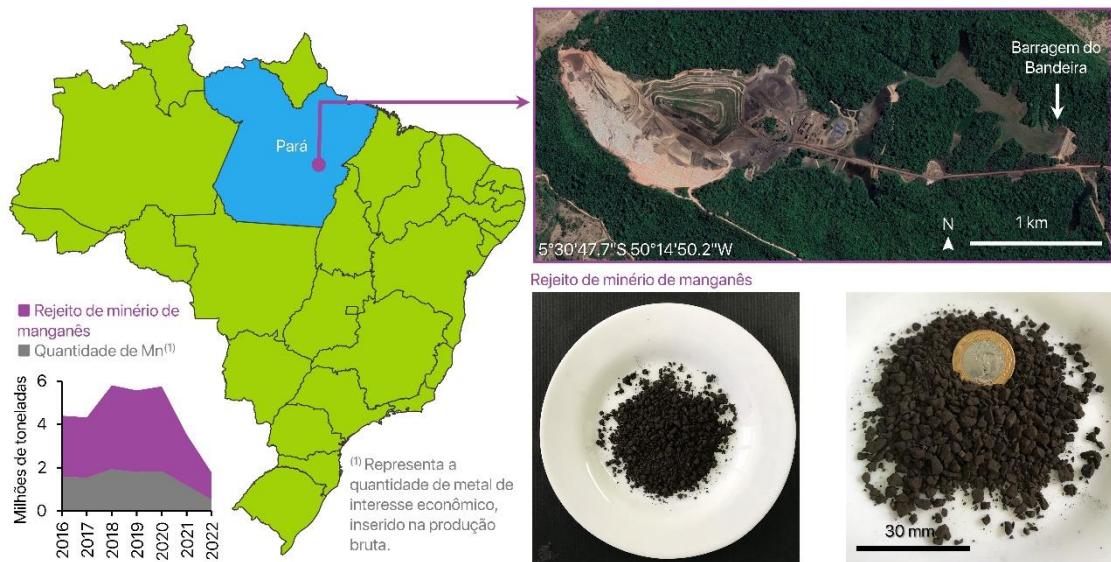


Figura 4.1 – Resumo gráfico: Rejeitos do minério de manganês
Fonte: Montagem do próprio autor

4.4 INTRODUÇÃO

Os rejeitos de minério de manganês surgem como um legado inevitável do processo de extração e beneficiamento do minério de manganês (USGS, 2021). No território brasileiro, ostentam-se reservas significativas desse minério, especialmente na Serra dos Carajás, no estado do Pará, onde se evidencia uma importante produção nacional (ANM, 2021). Devido à sua importância na fabricação de ferro, ligas de aço, baterias e produtos químicos, ocorre uma geração de rejeitos sem valor econômico que são depositados em grandes barragens a céu aberto. Embora as mineradoras exaltem as barragens como o ápice da preservação ambiental (BURITIRAMA, 2021), o volume desses rejeitos cresce vertiginosamente, tornando-se um problema ambiental. Durante o período chuvoso, ocorre o transbordamento desses rejeitos para os leitos dos rios, acarretando consequências negativas. Para mitigar esses problemas e garantir a sustentabilidade, é importante que as mineradoras adotem práticas de gestão ambiental adequadas. Nesse sentido, o aproveitamento desses rejeitos como matéria-prima, agregado miúdo ou carga inerte surge como uma solução promissora, capaz de atender às necessidades da indústria da construção civil (SALGUERO *et al.*, 2014; SHETTIMA *et al.*, 2016; BAI *et al.*, 2022).

No Brasil, a demanda por concreto tem aumentado devido aos investimentos em infraestrutura (BBC, 2023). No entanto, a extração intensiva de areia de rio (AR), usada como agregado miúdo no concreto, tem gerado preocupações ambientais, como aprofundamento dos leitos dos rios, redução do nível freático e intrusão de salinidade (RENTIER e CAMMERAAT, 2022; LUDACER, 2023). Ademais, com as restrições na extração de areia, seu preço tem aumentado significativamente, afetando severamente a estabilidade da indústria da construção (LUDACER, 2023). Assim, torna-se crucial encontrar uma alternativa viável a escassez de areia de rio.

Diante dessas necessidades, a indústria mineradora, como grande geradora de rejeitos, e a construção civil, como potencial consumidora, constituem um cenário ideal para o aproveitamento ambientalmente sustentável em ambas as áreas. Nesse contexto, embasada em extensivas revisões bibliográficas acerca do potencial de aproveitamento dos rejeitos de mineração como agregado miúdo (SALGUERO *et al.*, 2014; SHETTIMA *et al.*, 2016; BAI *et al.*, 2022), essa pesquisa almeja avaliar o desempenho das propriedades mecânicas e características microestruturais do concreto com areia de rejeito do minério de manganês (RMMn). Para tanto, foram produzidos concretos contendo substituições parciais de AR nos teores de 15, 20, 25 e 30% por RMMn. Essa substituição oferece uma valiosa oportunidade de contribuir com a escassez de areia de rio e melhorar a destinação do RMMn, reduzindo assim os impactos ambientais negativos.

4.5 MATERIAIS E MÉTODOS

4.5.1 Beneficiamento e processamento da matéria-prima

As amostras de rejeitos do minério de manganês (RMMn) foram retiradas da barragem de rejeitos localizada na Serra de Buritirama, Pará, região amazônica (latitude 5°29'16"S – 5°51'39"S e longitude 49°28'13" W – 50°17'30"W). Após a coleta, o material foi levado para o laboratório e seco em estufa à temperatura de $(100 \pm 5)^\circ\text{C}$ por 24 horas para posterior caracterização.

4.5.2 Caracterização das amostras

Foram avaliadas as propriedades físicas do RMMn in natura, juntamente com a areia de rio (AR) e o seixo rolado (SR) (Tabela 4.1). A análise da composição granulométrica indica que o RMMn possui maiores frequências de acúmulo nas dimensões de 0,60 mm e

2,36 mm respectivamente e a AR na dimensão de 0,30 mm (Fig. 4.2A). A curva aponta a presença de uma granulometria contínua e bem graduada do RMMn (Fig. 4.2B).

Tabela 4.1 – Propriedades físicas dos agregados

Agregado	Massa Específica (g/cm ³)	Massa Unitária (g/cm ³)	Índice de vazios (%)	Dmáx (mm)	Módulo de finura (mm)
RMMn	3,84	1,63	57,55	4,75	2,84
AR	2,57	1,61	37	2,36	1,95
SR	2,63	1,50	-	19	6,25

Para determinar a análise química usou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) sequencial, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW. O resultado da análise quantitativa do RMMn identifica um minério rico em óxidos de manganês, com presença SiO₂ e Al₂O₃ e Fe₂O₃ somando teores < 20% (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 – Caracterização química do MnW, valores expressos em %.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	TiO ₂	BaO	K ₂ O	NiO	ZnO	PF
6,38	7,25	4,68	60,46	0,35	0,21	0,34	1,46	2,29	0,20	0,37	15,94

A análise de difração de raios X (DRX) (difratômetro de feixe divergente equipado com um goniômetro θ - θ , um tubo de raios X de Cu com radiação de Cu ($K\alpha 1=1,540598\text{ \AA}$), e filtro de Ni K β) comprova as fases mineralógicas de RMMn apontando inúmeros picos de difração, caracterizando-se um material cristalino e identificando a existência principalmente dos minerais todorokita e pirolusita (Fig. 4.2C).

A análise termogravimétrica (TGA/DTA) aponta três estágios substanciais de decomposição, especialmente devido a presença de água livre, todorokita e pirolusita, respectivamente (Fig. 4.2D). O primeiro estágio decorre entre 100°C e 300°C relacionado à perda de água da superfície das partículas, o segundo acontece entre 500°C e 600°C e está relacionado à desidroxilação da todorokita e formação do MnO₂ (SHEN et al., 1993), e o terceiro sucede-se entre 650°C e 750°C e está relacionado a transformação do MnO₂ (proveniente da todorokita e da pirolusita) em Mn₂O₃ (BISN; POSR, 1989).

A análise morfológica das partículas realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) comprova que o RMMn in natura apresenta variação na distribuição das

partículas. As partículas maiores são angulares com a superfície rugosa e compostas por partículas menores e com muitas regiões côncavas e íngremes (Fig. 4.2E; Fig. 4.2F).

Os testes de lixiviação e solubilização apontam níveis muito baixos dos elementos em relação aos limites máximos prescritos por norma (Apêndice A, Tabela A.1). Os resultados demonstram que o RMMn é classificado como não perigoso, e não inerte (classe II A) conforme NBR 10004 (ABNT 2004). Ademais, o RMMn caracteriza-se como material potencialmente inócuo (Fig. 4.2G) por apresentar expansões inferiores a 0,19% conforme identifica a NBR 15577-4 (ABNT 2018).

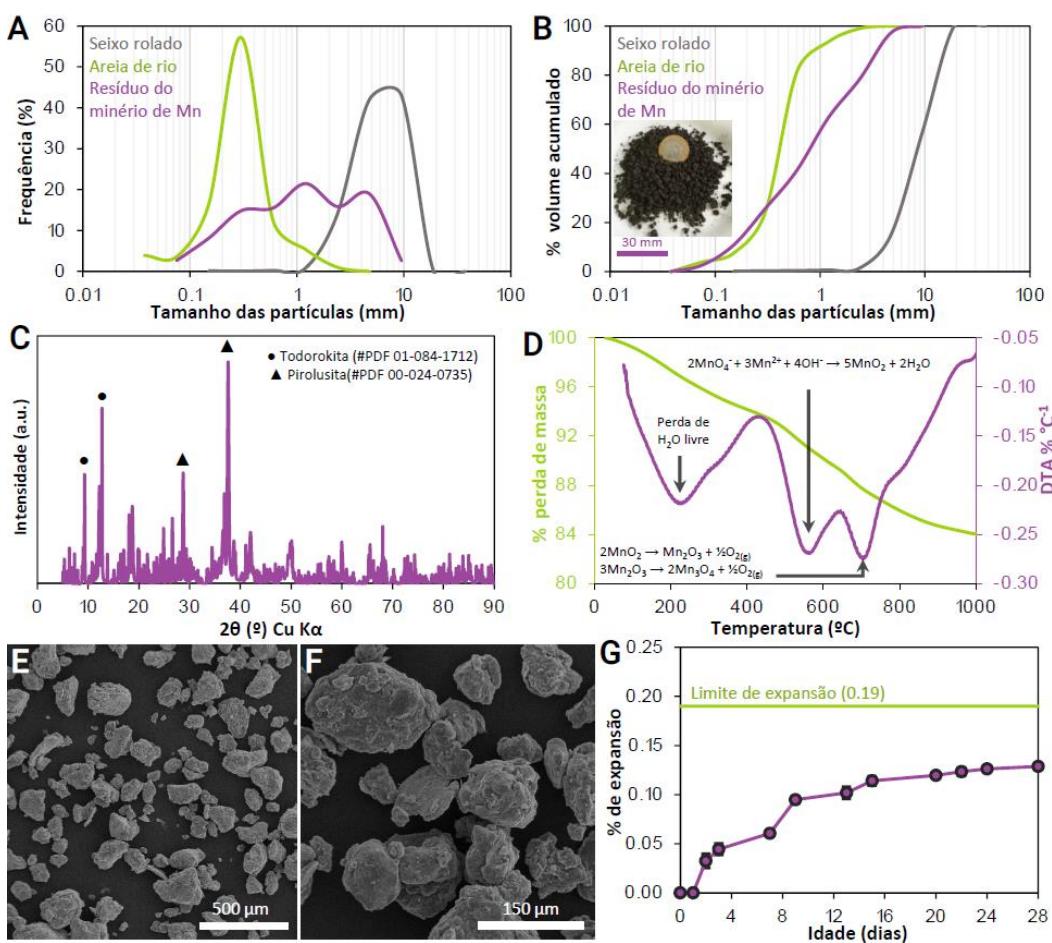


Figura 4.2 – Caracterização das amostras; (A, B) Distribuição granulométrica de RMMN, AR e SR; (C) Análise mineralógica; (D) Perda de massa com o aumento da temperatura; (E, F) Aspectos morfológicos do RMMn; (G) Gráfico de expansões para reação álcali-agregado.

4.5.3 Produção dos concretos

Optou-se por utilizar o aglomerante cimento Portland tipo CP-IV 32 (Cimento Portland Pozolânico), com massa específica de 3,09 g/cm³. O agregado miúdo proveniente dos leitos dos rios (areia de rio) e o agregado graúdo (seixo rolado) usados neste estudo

foram naturais e de origem local. Um aditivo super plastificante de terceira geração foi empregado para aumentar a trabalhabilidade da mistura e evitar o aumento de água. Além desses materiais, utilizou-se água potável, com temperatura de 28°C e pH 6.

As misturas analisadas foram CRef, 15CMn, 20CMn, 25CMn e 30CMn, onde CRef indica o concreto de referência (sem RMMn), XCMn a porcentagem de substituição de AR por RMMn (% em massa) (Apêndice C, Tabela C.1). Para CRef foi utilizado o traço 1:4,53, com F_{ck} de 30 MPa, teor de argamassa de 51% e uma relação água/cimento de 0,58. Para os valores correspondentes obteve-se um traço unitário de 1:1,82:2,71 (Apêndice C, Tabela C.2).

4.5.4 Propriedades mecânicas e absorção de água por capilaridade dos concretos

As análises das propriedades mecânicas do concreto foram realizadas através dos ensaios de resistência à compressão baseado nas recomendações da norma NBR 7215 (ABNT, 2019) com ruptura dos corpos de prova cilíndricos aos 28 dias, tração por compressão diametral (NBR 7222, 2011) e módulo de elasticidade (NBR 8522-1, 2021). A permeabilidade do concreto foi analisada por absorção de água capilar (NBR 9779, 2012).

4.5.5 Microestrutura eletrônica de varredura dos concretos

Amostras de fragmentos de concretos foram coletados e polidas para análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo elétron retroespelhado para analisar a interface agregado (areia)/matriz e RMMn/matriz.

Os fragmentos dos concretos foram inseridos em discos de resina epóxi e polidos com papel de carbeto de silício (SiC) de granulação 180, granulação 300, granulação 600 e granulação 1200 por cerca de 3 minutos. Em seguida, as amostras foram polidas com pasta de diamante por cerca de 20 min cada. Após cada etapa, as amostras foram limpas por ultrassom em álcool 96% para remover os detritos do polimento.

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura equipado com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), modelo Sedona-SD acoplado, Sigma-VP, ZEISS. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro (Au) antes da análise de MEV. O MEV foi operado com corrente do feixe de elétrons de 80 μ A, voltagem de aceleração constante de 20 kV, distância de trabalho foi de 15 mm.

4.5.6 Análise estatística

Os dados foram analisados quanto à normalidade e homocedasticidade pelos testes Shapiro-Wilk e Levene, respectivamente. Os resultados mostraram distribuição normal e variâncias homogêneas. e análise de variância de uma via para mais de duas condições experimentais, complementada pelo teste de Tukey (Apêndice C, Tabelas C.7–C.9). Foram consideradas diferenças significativas quando $P<0,05$.

4.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.6.1 Propriedades mecânicas

A substituição parcial de AR por RMMn influenciou nas propriedades mecânicas do concreto, conforme evidenciado pela Figura 4.3. As análises de resistência à compressão aos 28 dias das misturas contendo teores de 15%, 20%, 25% e 30% de RMMn revelaram propriedades favoráveis em todas as amostras quando comparadas à referência (CRef) (Fig. 4.3A). Dentre as amostras com substituições, pode-se destacar o melhor desempenho da mistura 20CMn, seguida pela mistura 15CMn. Esses resultados possuem fundamentos que podem ser atribuídos a uma multiplicidade de fatores.

Inicialmente, um dos fatores para aprimoramento reside na otimização da granulometria das partículas de RMMn, as quais fomentam um empacotamento eficiente, contribuindo para a elevação da densidade da mistura (CASTRO e PANDOLFELLI, 2009; JAYASIMHA et al., 2022). Ademais, a presença de partículas de RMMn com dimensões heterogêneas promove o preenchimento de vazios, estimulando, desse modo, a incidência do efeito filer (CASTRO e PANDOLFELLI, 2009).

Outro fator relevante, que possivelmente desempenha um papel crucial na efetividade da resistência à compressão é a morfologia angular e a textura rugosa das partículas de RMMn, as quais exercem influência na aderência entre a matriz de cimento e a interface agregada, proporcionando maior coesão e resistência global ao concreto contendo RMMn (SHETTIMA et al., 2016).

Adicionalmente, as respostas pertinentes à resistência à tração e módulo de elasticidade apresentaram comportamento semelhante ao concreto CRef (Fig. 4.3B; Fig. 4.3C). A mistura contendo 30% de RMMn demonstrou uma relevância destacada em termos de resistência à tração e módulo de elasticidade em comparação a todas as outras amostras

com substituições. Tais melhorias nas propriedades de resistência à tração podem ser atribuídas à morfologia das partículas, tendo em vista que partículas angulares com textura rugosa propiciam um intertravamento e aderência superiores entre os agregados e a pasta de cimento (SHETTIMA et al., 2016; XU et al., 2020). Por conseguinte, ocorre uma transferência mais eficiente de tensões entre os materiais, resultando em um módulo de elasticidade satisfatório.

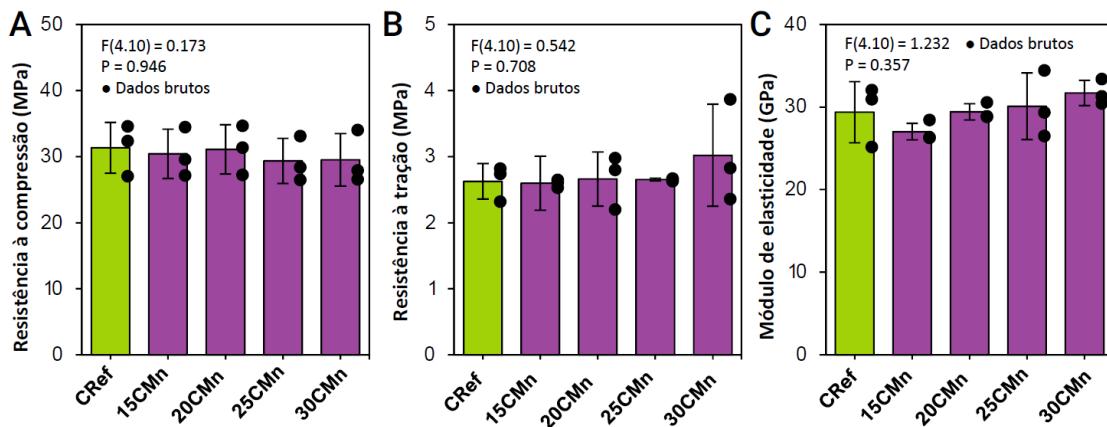


Figura 4.3 – Propriedades Mecânicas; (A) Resistência à compressão; (B) Resistência à tração; (C) Módulo de elasticidade.

4.6.2 Absorção de água por capilaridade

A substituição parcial da AR por RMMn ostensivamente impactou a absorção de água por capilaridade, conforme ilustrado na Figura 4.4A. Ao longo do tempo, as composições de 15CMn, 20CMn, 25CMn e 30CMn demonstraram um comportamento homólogo até o intervalo de 24 horas, sobressaindo-se em relação ao concreto de referência. A partir de 24 horas, as composições de 20CMn e 25CMn evidenciaram um comportamento análogo, destacando-se das composições de 15CMn e 30CMn. Essas últimas, por sua vez, apresentaram uma diminuição na taxa de absorção capilar quando comparadas às demais composições, cuja disparidade incrementou-se conforme o decurso do tempo. Em linhas gerais, todas as composições com substituições demonstraram um desempenho notável em termos de taxa de absorção de água capilar quando comparadas ao concreto de referência.

Todas as amostras obtiveram uma altura capilar inferior à do CRef (Fig. 4.4B). Salienta-se, em particular, a mínima absorção de água e altura capilar na composição contendo 30% de RMMn, seguida de perto pela composição de 15CMn. Isso insinua que as

composições de 15CMn e 30CMn ostentam uma resistência superior à permeabilidade quando comparadas às demais amostras, inclusive à amostra de referência.

A presença de partículas de RMMn de menor dimensão e superfície rugosa, gerou um incremento na densidade de empacotamento das misturas. Consequentemente, os vazios foram preenchidos e a interconectividade na estrutura dos poros foi reduzida, limitando, dessa forma, o transporte de água (CYR *et al.*, 2006; CASTRO e PANDOLFELLI, 2009). Dessa maneira, tais resultados sugerem um potencial elevação da durabilidade das misturas em comparação à amostra de referência. Ademais, é importante ressaltar que a porosidade e a permeabilidade à água são um dos principais efeitos deletérios na durabilidade das estruturas de concreto (JACOBSEN *et al.*, 2013).

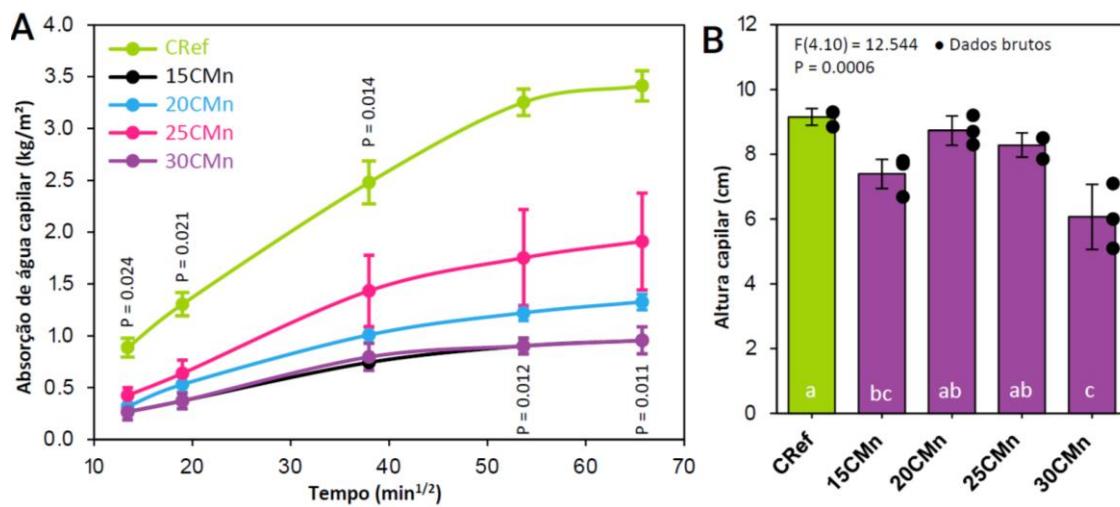


Figura 4.4 – Análise de permeabilidade; (A) Absorção de água por capilaridade; (B) Altura Capilar.

4.6.3 Microscopia eletrônica de varredura

A microestrutura do concreto de referência foi caracterizada (Fig. 4.5; Fig. 4.6), revelando a presença de vazios identificados pela área escura das figuras. Os pontos mais claros indicam elementos de maiores densidades, para produtos à base de cimento, os elementos mais claros podem ser caracterizados pela presença de ferro e cálcio (SCRIVENER, 2004; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015). Algumas partículas de areia foram caracterizadas com a superfície rugosa, convexas a côncavas, isso tem implicações diretamente na zona de transição interfacial (ZTI). Na interface agregado/matriz em concretos e em argamassas os grãos de cimento não conseguem se compactar de forma tão eficiente, fazendo com que a região apresente uma maior concentração de vazios, esse fenômeno é conhecido como “efeito parede” (SCRIVENER; CRUMBIE; LAUGESEN,

2004), quando a superfície do agregado é bastante rugosa, caracterizado por regiões côncavas, o efeito parede é ainda mais intensificado, pois os grão anidros de cimentos se concentram na região lisa da superfície do agregado, fazendo com que a ZTI de agregados rugosos seja mais porosa que a ZTI de agregados lisos (LYU *et al.*, 2019).

De fato, as partículas de areia que eram mais rugosas foram caracterizadas por maior porosidade que as áreas de partículas de areia mais lisas (Fig. 4.5), para esses locais de vazios substanciais, é relatado na literatura como um efeito de segunda parede (CALISKAN; KARIHALOO, 2004). A região entre duas partículas de areia foi caracterizada para avaliar a ZTI (Fig. 4.6), a separação entre as partículas pela matriz cimentícia é marcada por uma distância de aproximadamente 132 μm . O mapeamento por EDS permitiu identificar uma partícula de argilomineral e é identificada na matriz cimentícia com dimensões de $\sim 32 \mu\text{m}$, essa partícula pode ser atribuída ao cimento, pois foi utilizado um cimento CP IV – 32, no qual pode apresentar argilominerais na composição na condição de pozolanas. Foram identificados também, partículas menores de areia, mas com superfícies epitaxiais.

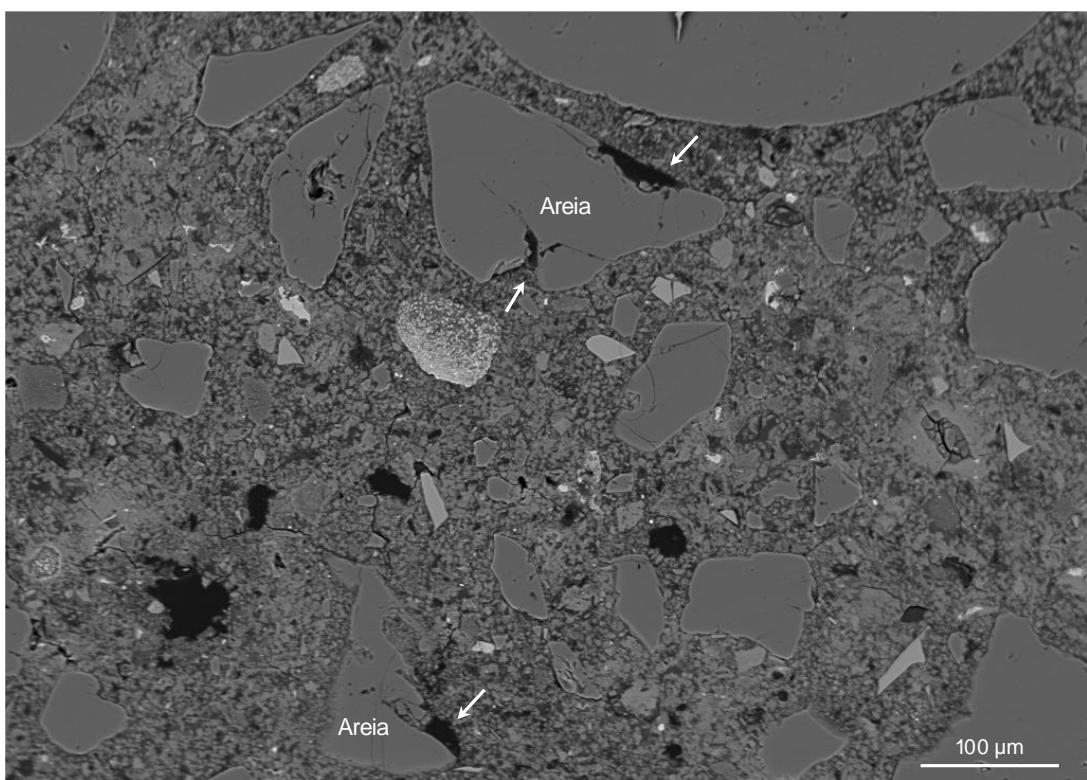


Figura 4.5 – Microestrutura do concreto de referência (Ref.). As setas indicam o efeito parede na microestrutura do concreto. A aproximação foi de 150x.

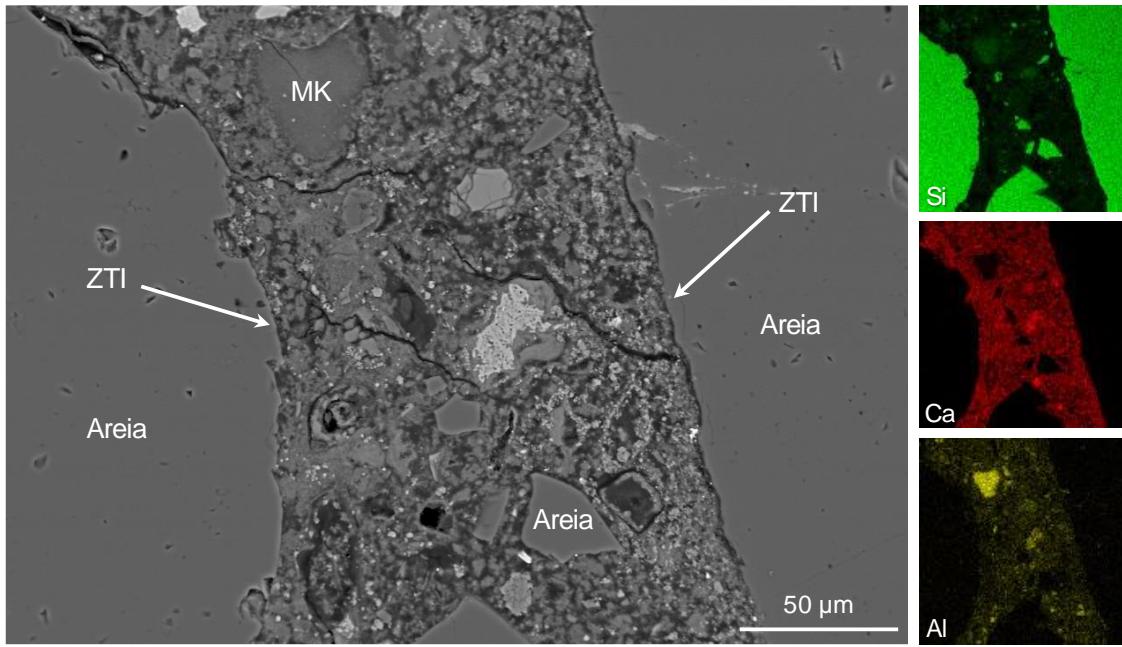


Figura 4.6 – Microestrutura eletrônica de varredura do concreto de referência (Ref.) e o mapa dos elementos químicos (Si, Ca e Al). A aproximação foi de 340 x.

O agregado constituído de rejeito do minério de manganês apresenta uma superfície rugosa (Fig. 4.2E; Fig. 4.2F), com muitas regiões côncavas e íngremes, sugerindo que a sua ZTI deveria apresentar elevada porosidade devido ao “efeito parede”, entretanto, isso não foi observado na análise microestrutural (Fig. 4.7). A Figura 4.7A caracteriza uma matriz cimentícia que separa uma partícula de areia na parte superior de uma partícula de RMMn na parte inferior com uma distância de ~85 μm. A ZTI areia/matriz é caracterizado por uma área de vazio que separa a areia da matriz por ~4,3 μm, mas a presença dessa região pode ser atribuída a diferença de dureza entre a matriz e o agregado (LYU *et al.*, 2019), já que as amostras foram polidas para análise microestrutural. Já a ZTI do rejeito do minério de manganês apresenta uma maior densificação ocasionado por precipitados de produtos de hidratação do cimento Portland.

Uma caracterização mais precisa da ZTI RMMn/matriz foi realizada (Fig. 4.7B) confirmando que a região é demarcada por baixa porosidade quando comparada a ZTI areia/matriz. A morfologia do precipitado sugere a presença de portlandita na região (KOCAK, 2020). Um mapa realizado por EDS da Figura 4.7A é apresentado na Figura 4.7C, revelando a morfologia da partícula de agregado (RMMn) e a matriz cimentícia, caracterizada por uma rugosidade maior que a da areia/matriz.

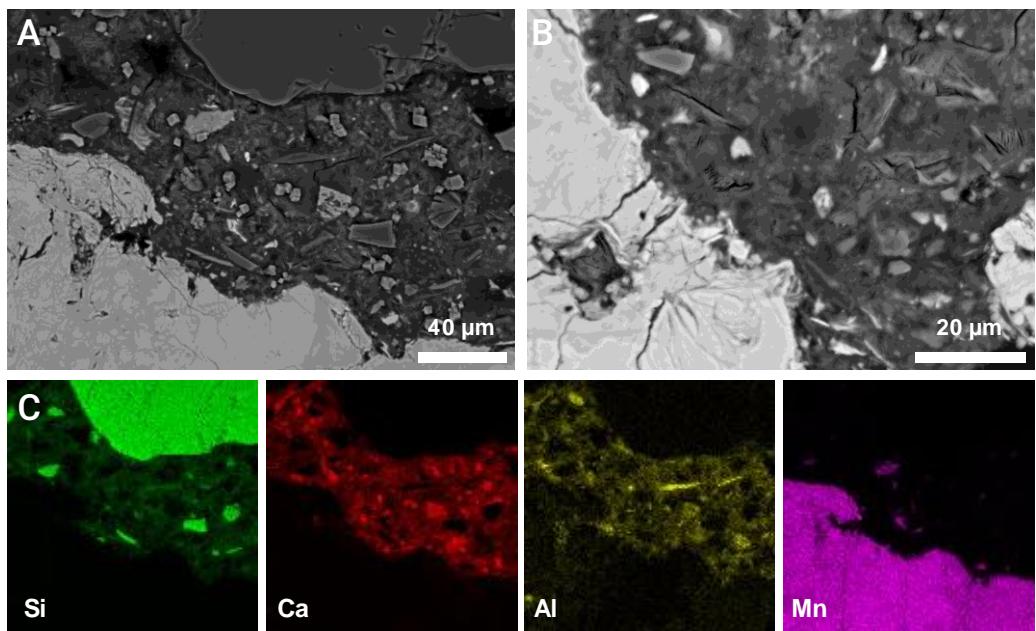


Figura 4.7 – Microestrutura eletrônica de varredura do concreto com 20% de substituição da areia por rejeito do minério de manganês (20RMMn); (A) A área da matriz cimentícia está localizada entre uma partícula de areia e uma partícula de RMMn, a aproximação foi de 500x; (B) caracterização da interface (ZTI) RMMn e matriz cimentícia. A aproximação foi de 1150x; (C), é o mapa dos elementos químicos de Si, Ca, Al e Mn de (A).

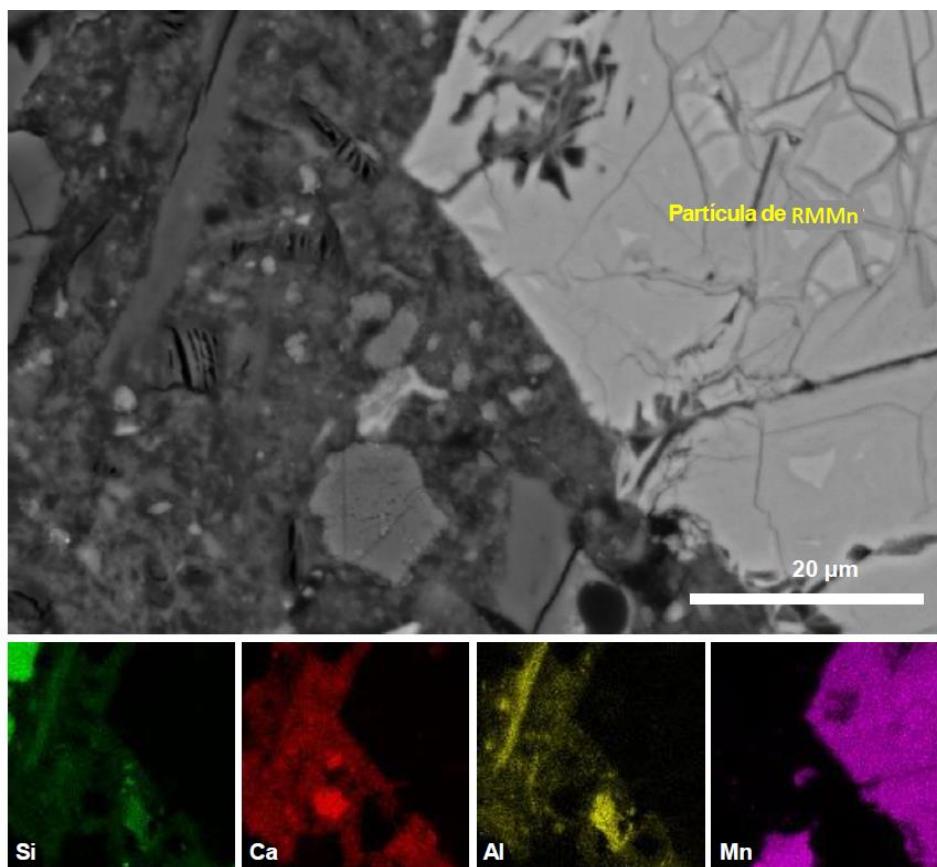


Figura 4.8 – Microestrutura eletrônica de varredura do concreto 30RMMn caracterizando a zona de transição interfacial (ZTI) complementado pelo mapa dos elementos químicos (Si, Ca, Al e Mn). Aproximação de 1350x.

Os vazios presentes na superfície rugosa do RMMn permitiram a acomodação de produtos de hidratação do cimento (Fig. 4.8), esse fenômeno não observado nas partículas de areia, reforçando a presença de uma alta densidade na região. Esses resultados corroboram com os resultados de absorção de água por capilaridade (Fig. 4.4A), já que os concretos que substituíram parcialmente a areia por RMMn apresentaram menores taxas de absorção de massa de água ao longo do tempo, sugerido que o RMMn produza concretos mais duráveis.

4.7 CONCLUSÕES

Sobre as propriedades mecânicas, as misturas com diferentes teores de RMMn (15%, 20%, 25% e 30%) apresentaram resultados positivos de resistência à compressão após 28 dias, superando a amostra de referência. A mistura 20CMn teve o melhor desempenho, seguida pela mistura 15CMn. Ademais, as respostas pertinentes à resistência à tração e módulo de elasticidade também apresentaram comportamento semelhante a CRef. Tendo um relevante destaque para mistura contendo 30% de RMMn. Esses resultados podem ser atribuídos à morfologia, a textura e a granulometria das partículas de RMMn, que desempenham um papel crucial no ganho de resistência.

Com relação a absorção de água por capilaridade, a substituição parcial da AR por RMMn resultou em menor absorção de água. As misturas de 15CMn e 30CMn mostraram resistência superior à permeabilidade, devido às partículas de RMMn menores e superfície rugosa. Isso sugere um potencial aumento na durabilidade em comparação com a amostra de referência.

Já a respeito da Microestrutura eletrônica de varredura (MEV), a microestrutura do concreto de referência revelou vazios, principalmente devido às partículas de areia com superfície rugosa na zona de transição interfacial (ZTI). Por outro lado, a ZTI com partículas de RMMn mostrou baixa porosidade, indicando uma maior densidade. Esses resultados estão em linha com as taxas de absorção de água por capilaridade, onde as misturas com substituição parcial da areia por RMMn apresentaram menor absorção de água ao longo do tempo, sugerindo a possibilidade de concretos mais duráveis com o uso de RMMn.

Portanto, a substituição da areia de rio por rejeito do minério do manganês mostrou-se altamente promissora, apresentando resultados significativos em termos de resistência nas propriedades mecânicas, na permeabilidade e na microestrutura do concreto. Essa substituição oferece uma valiosa oportunidade de melhorar a destinação do RMMn,

reduzindo assim os impactos ambientais negativos. Essa abordagem sustentável transforma os rejeitos em recursos valiosos, contribuindo para uma gestão mais eficiente dos resíduos sólidos e uma redução significativa do impacto ambiental na indústria mineradora.

4.8 AGRADECIMENTOS

A autora agradece ao Laboratório de Raios X, Análises Térmicas e Dielétricas do PPGF-UFPA, ao Laboratório de Resistência de Materiais do PPGEC-UFPA, ao apoio do PROPESP-UFPA e aos membros do grupo de pesquisa PPGEC.

4.9 REFERÊNCIAS

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

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólido. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15577-4: Agregados - Reatividade álcali-agregado. Rio de Janeiro, 2018.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7222. Concreto e argamassa - Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2011.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8522-1. Concreto endurecido - Determinação dos módulos de elasticidade e de deformação. Rio de Janeiro. 2021.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9779. Argamassa e concreto endurecidos — Determinação da absorção de água por capilaridade. Rio de Janeiro, 2012.

ANM. Agência Nacional de Mineração. Anuário Mineral Brasileiro: principais substâncias metálicas / Agência Nacional de Mineração; coordenação técnica de Marina Dalla Costa. – Brasília: ANM, 2021.

BAI, M.; LONG, G.; WANG, F. Properties and Microstructural Characteristics of Manganese Tailing Sand Concrete. Materials 2022, 15, 5583. <https://doi.org/10.3390/ma15165583>.

BBC NEWS. Aquecimento global: a gigantesca fonte de CO₂ que está por toda parte, mas você talvez não saiba. Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/geral-46591753>>. Acesso em: 15 abril 2023.

BISN, D. L.; POSR, J. E. Thermal behavior of complex, tunnel-structure manganese oxides. American Mineralogist, vol. 74, no. 1, p. 177–186, 1989.

CALISKAN, S.; KARIHALOO, B.L. Effect of surface roughness, type and size of model aggregates on the bond strength of aggregate/mortar interface, Interface Science, vol. 12, no. 4, p. 361-374, Oct. 2004. DOI: 10.103/B:INTS.0000042334.43266.62. Available at: <Http://link.springer.com/10.1023/B:INTS.00000423266.62>

CASTRO, A. L.; PANDOLFELLI, V.C. Review: concepts of particle dispersion and packing for special concretes production. Cerâmica, 55(333), 2009, 18–32, <https://doi.org/10.1590/S0366-6913200900010003>.

CYR, M.; LAWRENCE, P.; RINGOT, E.; Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength, Cement and Concrete Research, Volume 36, Issue 2, 2006, Pages 264-277, ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.07.001>.

HELENE, P.R.L.; TERZIAN, P. Manual de Dosagem e Controle do Concreto. São Paulo: Pini; Brasília: SENAI, p. 349, 1992.

JACOBSEN, J., RODRIGUES, M., TELLING, M. et al. Nano-scale hydrogen-bond network improves the durability of greener cements. Scientific Reports 3, 2667 (2013). <https://doi.org/10.1038/srep02667>.

JAYASIMHA, N.; SUJINI, B.; ANNAPURNA, B.P. A study on durability and strength properties of high strength concrete with partial replacement of iron ore tailings with fine aggregates, Materials Today: Proceedings, Volume 65, Part 2, 2022, Pages 1922-1929, ISSN 2214-7853, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.163>.

KOCAK, Y. Effects of metakaolin on the hydration development of Portland–composite cement. Journal of Building Engineering, vol. 31, p. 101419, Sep. 2020. DOI

10.1016/j.jobc.2020.101419. Available at:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352710220302564>.

LIU, K.; WANG, S.; QUAN, X.; JING, W.; XU, J.; Nan ZHAO, N.; LIU, B. Effect of iron ore tailings industrial by-product as eco-friendly aggregate on mechanical properties, pore structure, and sulfate attack and dry-wet cycles resistance of concrete, Case Studies in Construction Materials, Volume 17, 2022, e01472, ISSN 2214-5095, <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01472>.

LUDACER, R. O mundo está ficando sem areia – e agora existe um mercado negro para ela. <<https://www.businessinsider.nl/world-running-out-sand-resources-concrete-2018-6?international=true&r=US>> Acesso em: 15 abril 2023.

LYU, K.; GARBOCZI, E.J.; SHE, W.; MIAO, C. The effect of rough vs. smooth aggregate surfaces on the characteristics of the interfacial transition zone. Cement and Concrete Composites, vol. 99, p. 49–61, May 2019. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2019.03.001. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946518310187>.

MENDES, K.C.; FIGUEIRA, B.A.M.; LAVRA, T.C.C; FERNANDEZ, O.J.C.; GÓMEZ, P.C.; MERCURY, J.M.R. Hydrothermal synthesis of o-LiMnO₂ employing Mn mining residues from Amazon (Brazil) as starting material, Materials Letters: X, Volume 2, 2019, 100012, ISSN 2590-1508, <https://doi.org/10.1016/j.mlblux.2019.100012>.

MENDES, R.G.; R VALLE JUNIOR, R.F.; SILVA, M.M.P.M.; FERNANDES, L.F.S.; FERNANDES, A.C.P.; PISSARRA, T.C.T.; DE MELO, M.C.; VALERA, C.A.; PACHECO, F.A.L.; A partial least squares-path model of causality among environmental deterioration indicators in the dry period of Paraopeba River after the rupture of B1 tailings dam in Brumadinho (Minas Gerais, Brazil), Environmental Pollution, Volume 306, 2022, 119341, ISSN 0269-7491, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119341>.

RENTIER, E.S.; CAMMERAAT, L.H. The environmental impacts of river sand mining, Science of The Total Environment, Volume 838, Part 1, 2022, 155877, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155877>.

SALGUERO, F.; GRANDE, J.A.; VALENTE, T.; GARRIDO, R.; DE LA TORRE, M.L.; FORTES, J.C.; SÁNCHEZ, A. Recycling of manganese gangue materials from waste-dumps in the Iberian Pyrite Belt – Application as filler for concrete production, Construction

and Building Materials, Volume 54, 2014, Pages 363-368, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.082>.

SCRIVENER, K.L. Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. Cement and Concrete Composites, vol. 26, no. 8, p. 935–945, 1 Nov. 2004. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2004.02.029>.

SCRIVENER, K.L.; CRUMBIE, A.K.; LAUGESEN, P. The Interfacial Transition Zone (ITZ) Between Cement Paste and Aggregate in Concrete. Interface Science, vol. 12, no. 4, p. 411–421, Oct. 2004. DOI 10.1023/B:INTS.0000042339.92990.4c. Available at: <http://link.springer.com/10.1023/B:INTS.0000042339.92990.4c>.

SCRIVENER, K.L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P.J.M. Advances in understanding hydration of Portland cement. Cement and Concrete Research, vol. 78, p. 38–56, Dec. 2015. DOI 10.1016/j.cemconres.2015.05.025. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884615001623>.

SHEN, Y. F.; ZERGER, R. P.; DEGUZMAN, R. N.; SUIB, S. L.; MCCURDY, L.; POTTER, D. I.; O'YOUNG, C. L. Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves: Preparation, Characterization, and Applications. Science, vol. 260, no. April, p. 511–516, 1993.

SHETTIMA, A.U.; HUSSIN, M.W.; AHMAD, Y.; MIRZA, J. Evaluation of iron ore tailings as replacement for fine aggregate in concrete, Construction and Building Materials, Volume 120, 2016, Pages 72-79, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.095>.

SIMONSEN, A.M. T.; SOLISMAA, S.; HANSEN, H.K.; JENSEN, P.E. Evaluation of mine tailings' potential as supplementary cementitious materials based on chemical, mineralogical and physical characteristics, Waste Management, Volume 102, 2020, Pages 710-721, ISSN 0956-053X, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.11.037>.

U.S. Geological Survey, 2021, Mineral commodity summaries 2021: U.S. Geological Survey, 200 p., <https://doi.org/10.3133/mcs2021>.

XU, F.; WANG, S.; LI, T.; LIU, B.; LI, B.; ZHOU, Y. The mechanical properties of tailing recycled aggregate concrete and its resistance to the coupled deterioration of sulfate attack and wetting–drying cycles, Structures, Volume 27, 2020, Pages 2208-2216, ISSN 2352-0124, <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2020.07.052>.

5 ARTIGO 3 _PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMERO CONTENDO A COMBINAÇÃO DE DOIS REJEITOS DE MINERAÇÃO

5.1 RESUMO

A mineração na Amazônia Legal, em particular no Estado do Pará, desempenha um papel crucial na produção mineral brasileira e no crescimento do Produto Interno Bruto (PIB). No entanto, a disposição dos rejeitos de mineração (RM) em grande escala acarreta sérias consequências ambientais. Nesse contexto, o aproveitamento de rejeitos de mineração na produção de materiais geopoliméricos emerge uma alternativa ambientalmente amigável. Portanto, o presente trabalho teve como objetivo investigar a viabilidade da combinação de dois rejeitos: o rejeito do minério de caulim (RMC) como precursor principal em geopolímeros e o rejeito do minério de manganês (RMMn) como carga, buscando avaliar os efeitos das substituições parciais em 10, 20 e 30% de RMC por RMMn. Foram realizadas análises das propriedades mecânicas, bem como do desempenho em relação à absorção de água, índice de vazios e análises mineralógicas. Os resultados demonstraram que as substituições de RMC por RMMn resultaram em propriedades favoráveis em todos os ensaios, com respostas comparáveis à amostra de referência e resistências semelhantes a materiais convencionais utilizados na indústria da construção. As análises mineralógicas das amostras 10RMMn, 20RMMn e 30RMMn revelaram uma estrutura amorfa típica, com um halo característico na faixa de 25° a 35° (2θ), consistente com os difratogramas característicos de geopolímeros. Além disso, foram identificadas as fases presentes no RMMn nos espectros das amostras, indicando que a presença desse rejeito resultou na formação dessas fases cristalinas, evidenciando que o RMMn atua apenas como carga inerte na produção de geopolímeros. Portanto, a combinação desses dois rejeitos, RMC e RMMn, apresenta um potencial promissor na fabricação de materiais geopoliméricos, oferecendo uma abordagem sustentável e eficiente para o aproveitamento desses rejeitos. Esses resultados contribuem para o avanço do conhecimento sobre o uso de rejeitos de mineração na engenharia de materiais e destacam a importância de práticas sustentáveis na indústria de mineração da região amazônica.

PALAVRAS-CHAVE: rejeitos de mineração; Geopolímeros; Análise mineralógica.

5.2 ABSTRACT

Mining in the Eastern Amazon, particularly in the State of Pará, plays a crucial role in the Brazilian mineral production and in the growth of the Gross National Product (GNP). However, the disposal of mining waste (MW) on a large scale has serious environmental consequences. In this context, the reuse of mining waste in the production of geopolymers emerges as an environmentally friendly alternative. Therefore, the present work aimed to investigate the feasibility of combining two residues: kaolin mining waste (KMW) as the main precursor in geopolymers and manganese mining waste (MnMW) as filler, seeking to evaluate the effects of substitutions partials at 10, 20 and 30% of KMW by MnMW. Analyses of the mechanical properties were carried out, as well as the performance in relation to water absorption, void ratio and mineralogical analyses. The results demonstrated that the replacements of KMW by MnMW resulted in favorable properties in all tests, with responses comparable to the reference sample and resistances similar to conventional materials used in the construction industry. Mineralogical analyses of the 10MnMW, 20MnMW and 30MnMW samples revealed a typical amorphous structure, with a characteristic halo in the range of 25° to 35° (2θ), consistent with the characteristic diffractograms of geopolymers. In addition, the phases present in the MnMW were identified in the spectra of the samples, indicating that the presence of this residue resulted in the formation of these crystalline phases, showing that the MnMW acts only as an inert load in the production of geopolymers. Therefore, the combination of these two wastes, KMW and MnMW, presents a promising potential in the manufacture of geopolymers materials, offering a sustainable and efficient approach for the use of these wastes. These results contribute to the advancement of knowledge about the use of mining waste in materials engineering and highlight the importance of sustainable practices in the mining industry in the Amazon region.

KEYWORDS: mining waste; Geopolymers; Mineralogical analysis

5.3 RESUMO GRÁFICO

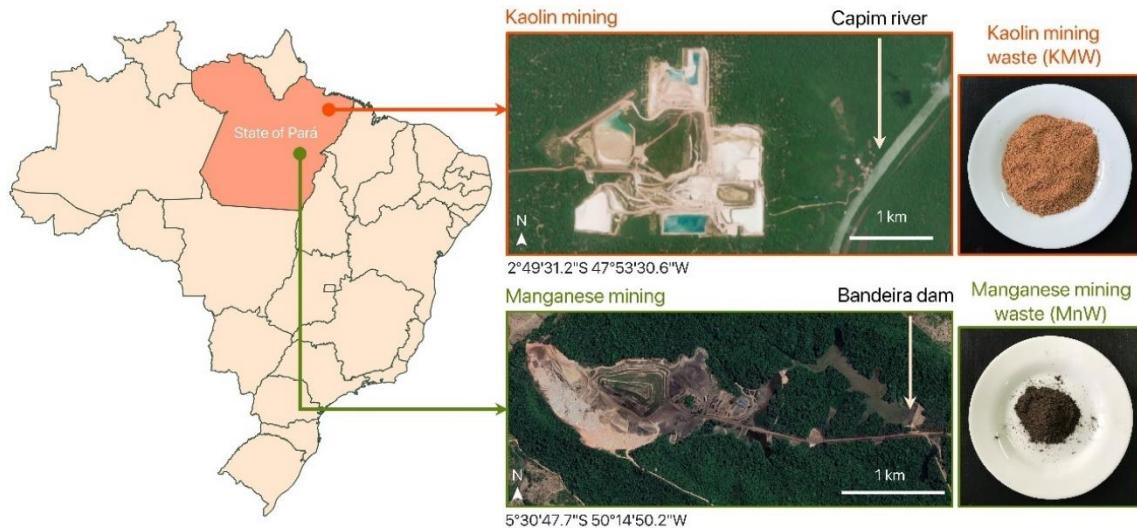


Figura 5.1 – Resumo gráfico: Localização do RMC e RMMn
Fonte: Montagem do próprio autor

5.4 INTRODUÇÃO

A mineração desempenha um papel fundamental na economia brasileira, contribuindo para o desenvolvimento social e econômico do país (RIBEIRO et al., 2018). O Estado do Pará, na Amazônia Legal, é o segundo maior produtor de minerais metálicos e não-metálicos no Brasil e abriga importantes reservas de minerais como ferro, bauxita, cobre, manganês, caulim e níquel (RIBEIRO et al., 2018).

Apesar da importância da mineração, a extração de minérios pode causar impactos negativos, como a alteração da paisagem natural e conflitos com comunidades indígenas e tradicionais que habitam a região (RIBEIRO et al., 2018; RIBEIRO et al., 2019). Além disso, a produção de grandes volumes de rejeitos durante o processo de mineração resulta na liberação de metais pesados, elementos radioativos e outros componentes tóxicos para o meio ambiente, contaminando solos, água, biota e ar (KRISHNA et al., 2021).

Para mitigar esses impactos e garantir a sustentabilidade das operações, as mineradoras devem implementar boas práticas de gestão ambiental (RIBEIRO et al., 2019). O aproveitamento de rejeitos de mineração tem despertado interesse como matéria-prima em geopolímeros devido à sua abundância de silício e alumínio (DUAN et al., 2016; KIVENTERÄ et al., 2020; KRISHNA et al., 2021; REN et al., 2021; FERREIRA et al., 2022). Para melhorar a reatividade desses minerais como precursores em geopolímeros,

podem ser aplicados processos como moagem, tratamento térmico (calcinação) ou fusão alcalina (KIVENTERÄ *et al.*, 2020). No entanto, alguns minerais apresentam baixa reatividade, evidenciadas por sua composição mineralógica, podendo ser utilizados como carga inerte ou agregados na formação de geopolímeros (KIVENTERÄ *et al.*, 2020; REN *et al.*, 2021).

Geopolímeros são materiais obtidos pela reação química entre um aluminossilicato sólido e uma solução aquosa concentrada de hidróxido alcalino e/ou silicato alcalino. Essa reação quebra as ligações do precursor, reorganizando suas cadeias tridimensionais e resultando em um material com alta resistência mecânica, ao fogo, durabilidade e capacidade de imobilizar metais pesados (DUXSON *et al.*, 2007; ISTUQUE *et al.*, 2016; KIVENTERÄ *et al.*, 2020).

Essas propriedades fazem dos geopolímeros uma alternativa mais sustentável em comparação ao cimento Portland na construção (DUXSON *et al.*, 2007). O aproveitamento de rejeitos do minério de manganês (RMMn) como carga inerte ou agregado na fabricação de geopolímeros tem se mostrado uma tendência promissora (KRISHNA *et al.*, 2021). Isso possibilita a redução do acúmulo de rejeitos nas barragens, níveis de poluição ambiental e combina as vantagens tecnológicas dos geopolímeros para construção sustentável (DUAN *et al.*, 2016; KRISHNA *et al.*, 2021; REN *et al.*, 2021; FERREIRA *et al.*, 2022).

Os RMMn são subprodutos resultantes do processo de extração e beneficiamento do minério de manganês (USGS, 2021). No Brasil, as reservas de manganês são significativas, especialmente na Serra dos Carajás, no estado do Pará, representando grande parte da produção nacional (ANM, 2021). Devido à sua importância na fabricação de ferro, ligas de aço, baterias e produtos químicos, ocorre a geração de rejeitos sem valor econômico que são depositados em grandes barragens a céu aberto. Para as mineradoras as barragens são o ponto alto da preservação ambiental (BURITIRAMA, 2021), porém, ainda que o descarte seja feito em uma barragem segura, o volume de rejeito cresce vertiginosamente, tornando-se um problema ambiental. Visto que, no período chuvoso os rejeitos têm alcançado os cursos d'água dos rios trazendo consequências negativas. Os RMMn geralmente possuem alto teor de manganês, bem como outros minerais, como sílica, ferro e alumínio. Portanto, por sua composição mineral podem ser aproveitados de diversas formas (HAN *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2022; HAN *et al.*, 2023).

A metacaulinita é um mineral de argila formado a partir do tratamento térmico da caulinita, que é encontrada em abundância no Brasil (ITO e WAGAI, 2017), especialmente

no estado do Pará. A região do Rio Capim, localizada no município de Ipixuna, abriga grandes depósitos de caulim e é considerada a maior reserva mundial em produção desse mineral. A mina de Ipixuna extrai o caúlim sedimentar e fornece matéria-prima para diversos setores industriais. No entanto, o resíduo resultante da extração, conhecido como caúlim Flint ferruginoso, contém impurezas de ferro e é considerado inútil para indústrias como papel e cerâmica. O descarte desse rejeito representa um custo adicional para a extração do caúlim adequado, além de resultar no aumento contínuo do volume de resíduos gerados (CARNEIRO *et al.*, 2003; SABEDOT *et al.*, 2014). Segundo CNDTFM (2022), cerca de 200.000 metros cúbicos de resíduos foram arrastados para os córregos Curuperé e Dendê, contaminando as águas do rio Pará. Logo, esse resíduo rico em aluminossilicato, ao passar pelo processo de beneficiamento térmico e desagregação tem sua reatividade aumentada podendo assim ser aproveitado como precursor na produção de geopolímeros (LIEW *et al.*, 2012).

O uso de resíduos de mineração na produção de geopolímeros apresenta uma abordagem promissora e sustentável, permitindo não apenas o aproveitamento dos recursos minerais, mas também a redução do impacto ambiental negativo. Dessa forma, com intuito de conhecer e analisar as propriedades mecânicas, os aspectos relacionados ao desempenho referente a absorção de água, índice de vazios e análises mineralógicas, investigou-se a viabilidade da combinação de dois resíduos: o caúlim Flint ferruginoso como precursor principal em geopolímeros e o resíduo do minério de manganês (RMMn) como carga, avaliando os efeitos das substituições parciais em 10, 20 e 30% de caúlim Flint ferruginoso (leia-se: resíduos do minério de caúlim, RMC) por RMMn. Dessa forma, buscar resolver os problemas relacionados com o aproveitamento de RM em geopolímeros é altamente relevante, tanto do ponto de vista da possibilidade de expandir a base de recursos de matérias-primas minerais produzidas pelo homem, quanto de reduzir o impacto negativo sobre o meio ambiente.

5.5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.5.1 Beneficiamento e processamento da matéria-prima

O resíduo do minério de caúlim (RMC) foi obtido da mina de Ipixuna situado na região do médio Rio Capim, no município de Ipixuna do Pará, com tratamento na planta da empresa IMERYS em Barcarena - Pará (SABEDOT *et al.*, 2014), posteriormente esse resíduo

foi submetido a um processo de calcinação a 800°C por 2h, resultando na transformação do mineral caulim (caulinita) em metacaulinita, como relatado por Liew *et al.* (2012). A calcinação a alta temperatura torna o material aluminossilicato altamente reativo, tornando-o adequado como precursor em geopolímeros (LIEW *et al.*, 2012).

Já a amostra de rejeito do minério de manganês (RMMn) foi coletada na barragem de rejeitos localizada na Serra de Buritirama, Pará, região amazônica nas coordenadas de latitude 5°29'16"S – 5°51'39"S e longitude 49°28'13" W – 50°17'30"W. Após coleta, o material foi levado para o laboratório e submetido a um processo de secagem em estufa a 100°C por 24 horas, visando a sua posterior caracterização.

5.5.2 Materiais e preparação das amostras

Ambos os materiais RMC e RMMn foram moídos por 1 hora no jarro de 15 litros, com 1/3 de esfera de alumina com diâmetro de 20mm e 2/3 com diâmetro de 12mm, na proporção de 5Kg de esferas para cada 1kg de material a ser moído.

Três diferentes proporções de substituição de RMC por RMMn foram avaliadas neste estudo: RMC (referência), 10% (10RMMn), 20% (20RMMn) e 30% (30RMMn) (% em massa), com razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ indicados na tabela 5.1. Para a preparação das amostras foi misturado primeiramente na água o hidróxido de sódio (NaOH) com 99% de pureza de acordo com o fabricante, em seguida o silicato de sódio (Na_2SiO_3), por fim os materiais em pó, RMC e o RMMn, nas proporções indicadas para as substituições (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 – Dosagem das pastas e razões molares

Amostra	RMC	RMMn	H_2O	NaOH	Na_2SiO_3	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$
RMC	500	-	167,76	41,05	332,24	2,82	0,44
10RMMn	450	50	167,76	41,05	332,24	2,87	0,49
20RMMn	400	100	167,76	41,05	332,24	2,92	0,55
30RMMn	350	150	167,76	41,05	332,24	2,99	0,63

5.5.3 Caracterização das amostras

A análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas utilizando termoanalíador de forno cilíndrico vertical. Os testes foram conduzidos utilizando um cadinho de platina, com aquecimento de 20°C/min e variação de temperatura de 0°C a 1000 °C. No caso do RMC, a análise TGA/DTA revelou a ocorrência

de perda de água livre na faixa de temperatura entre 50°C a 100°C, e a transformação da caulinita para metacaulinita foi identificada com um pico endotérmico ocorrendo a ~545°C (Fig. 5.2A), observando-se uma perda de massa em torno de 8,94%. Já para o RMMn, a análise TGA/DTA indicou três estágios distintos de decomposição, relacionados principalmente à presença de água livre, todorokita e pirolusita, respectivamente (Fig. 5.2B).

A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada por difratômetro de feixe divergente equipado com um goniômetro θ - θ , um tubo de raios X de Cu com radiação de Cu ($K\alpha 1=1,540598 \text{ \AA}$), e filtro de níquel (Ni) para radiação $K\beta$. O resultado da DRX para o RMC revelou a presença do mineral caulinita, cujo pico principal foi observado em torno de 12,3°(2 Θ). Além disso, foi identificado um pico de halo amorfo localizado entre 18° e 25°(2 Θ). Também foram detectados cristais de quartzo no difratograma. No caso do RMMn, a análise de DRX mostrou a presença de inúmeros picos de difração, caracterizando um material cristalino e identificando a existência principalmente das fases todorokita e pirolusita (Fig. 5.2C). Os resultados da análise mineralógica após síntese geopolimérica serão apresentados no capítulo de resultados e discussão.

A análise química foi realizada utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X sequencial, equipado com um tubo de raios X cerâmico e um ânodo de ródio (Rh), operando na potência máxima de 2,4 KW. Na amostra de resíduo de minério de caulim (RMC), os teores encontrados de SiO_2 e Al_2O_3 se aproximam dos valores teóricos esperados para a caulinita. No entanto, foi observada uma elevada presença de Fe_2O_3 (9,80%), o que indica a característica do Caulim Flint ferruginoso. Por outro lado, o resíduo de minério de manganês (RMMn) apresenta uma composição rica em óxidos de manganês, com presença de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , cujos teores somam menos de 20% (Tabela 5.2).

Tabela 5.2 – Caracterização química do RMC e RMMn, valores expressos em %.

Amostra	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	TiO_2	BaO	K_2O	NiO	ZnO	NaO_2	PF
RMC	39,14	36,34	9,8	-	0,03	0,01	1,17	-	0,07	-	-	0,16	13,53
RMMn	6,38	7,25	4,68	60,46	0,35	0,21	0,34	1,46	2,29	0,20	0,37	-	15,94

Os materiais depois moídos por 1 hora alcançaram uma granulometria com diâmetro médio de partículas d50 para RMC e RMMn de 24,99 μm e 8,99 μm , respectivamente (Fig. 5.2D). A massa específica e a área superficial encontram-se na tabela 5.3.

O ensaio de área superficial específica foi determinado pelo método BET (Brunauer Emmett Teller) utilizando a técnica de adsorção de nitrogênio. Foi observado que o rejeito

do minério de manganês apresentou uma área superficial específica maior em comparação com a área superficial específica do rejeito do minério de caulim.

Tabela 5.3 – Caracterização Física de RMC e RMMn

Caracterização Física	Massa Específica (g/cm ³)	Área superficial (m ² /g)
RMC	2,2	9,86
RMMn	3,84	15,06

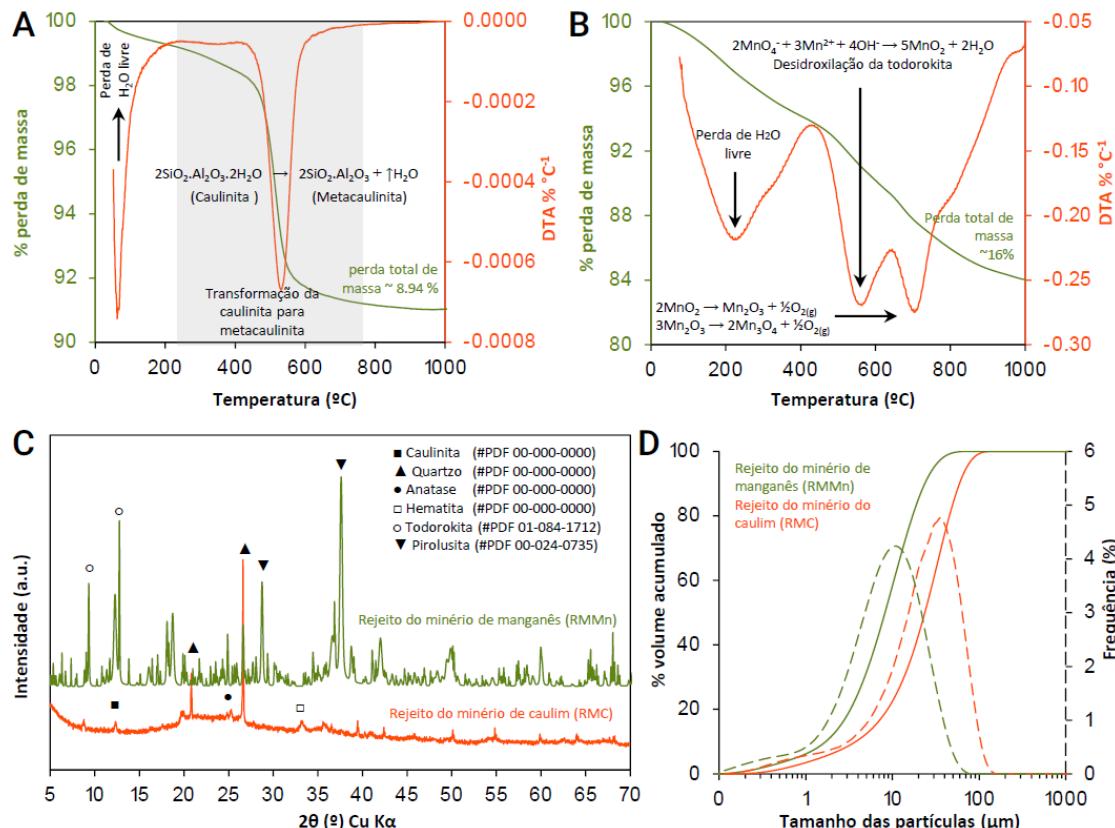


Figura 5.2 - Caracterização do RMC e RMMn; (A) Análise termogravimétrica do RMC; (B) Análise termogravimétrica do RMMn; (C) Análise mineralógica; (D) Distribuição granulométrica de RMC e RMMn.

5.5.4 Testes realizados

O ensaio de resistência à compressão foi baseado nas recomendações da norma NBR 7215 (ABNT, 2019) com ruptura dos corpos de prova cilíndricos aos 28 dias. Para fins de controle, também foi realizado o ensaio de resistência à tração na flexão (NBR 13279, 2005). A permeabilidade das pastas geopoliméricas foi analisada por meio da absorção total de água e índice de vazios (NBR 9778, 2009). Ademais, uma análise mineralógica foi realizada após a síntese geopolimérica, a fim de verificar a composição mineral das amostras.

5.5.5 Análise estatística

Os dados foram analisados quanto à normalidade e homocedasticidade pelos testes Shapiro-Wilk e Levene, respectivamente. Análise de variância complementada pelo teste de Tukey (Apêndice D, Tabelas D.2–D.5).

5.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.6.1 Resistência à compressão

A resistência à compressão das pastas geopoliméricas aos 28 dias é apresentada na FIG. 5.3A, no qual foram incorporados teores de 10, 20 e 30% de rejeito do minério de manganês (10RMMn, 20RMMn, 30RMMn). Todos os resultados obtidos foram satisfatórios quando comparados à amostra de referência (RMC). Observa-se que a amostra de 10 RMMn, que apresenta uma substituição de 10% de RMC por RMMn, exibe a maior resistência à compressão, com uma média de 52,41 MPa. As pastas geopoliméricas contendo 20RMMn e 30RMMn mostraram um leve declínio na resistência em relação à amostra 10RMMn, porém, mantiveram-se similares à amostra de referência (com uma média de 40,20 MPa), o que não exclui sua aplicação. A amostra 20RMMn apresentou uma resistência média de 42,34 MPa. Portanto, pode-se concluir que a substituição por RMMn é adequada para obter um ganho de resistência à compressão nas pastas geopoliméricas.

A substituição de RMC por RMMn resultou em um aumento significativo na resistência à compressão, especialmente em 10%. Esse aumento pode estar relacionado à formação de uma microestrutura mais densa devido ao efeito de empacotamento, que reduz os espaços entre as partículas e preenche as lacunas das pontes dentro da microestrutura das pastas geopoliméricas (DUAN *et al.*, 2016; ASSAAD *et al.*, 2023). No entanto, à medida que a substituição de RMMn aumenta, há uma tendência de declínio na resistência à compressão. Isso pode estar principalmente relacionado a um efeito de diluição, uma vez que uma maior substituição de material inerte (RMMn) reduz o teor do precursor de aluminossilicato, diminuindo assim a formação de ligações de Si-O-Al resultantes do processo de geopolimerização (ASSAAD *et al.*, 2023). Portanto, o efeito de preenchimento contribui para o aumento da resistência, enquanto o efeito de diluição a diminui.

5.6.2 Resistência à flexão

A avaliação da capacidade de resistir à deformação sob carga foi realizada por meio do ensaio de flexão. Os resultados de resistência à flexão aos 28 dias das amostras de 10RMMn, 20RMMn e 30RMMn (Figura 5.3B) demonstraram valores equivalentes quando comparados à amostra de referência RMC (com uma média de 3,35 MPa). No entanto, a pasta geopolimérica de 20RMMn apresentou uma resistência mais relevante (com uma média de 3,96 MPa), seguida pela amostra de 30RMMn com média de 3,46 MPa. Esses resultados podem ser supostamente atribuídos ao efeito de preenchimento, uma vez que o RMMn possui partículas de tamanho menor em comparação ao RMC. No entanto, essa teoria pode ser contrabalanceada pelo efeito de diluição, assim como pela maior proporção de peso do RMMn, resultando em uma compacidade reduzida das amostras experimentais (KOVÁŘÍK *et al.*, 2017; ASSAAD *et al.*, 2023).

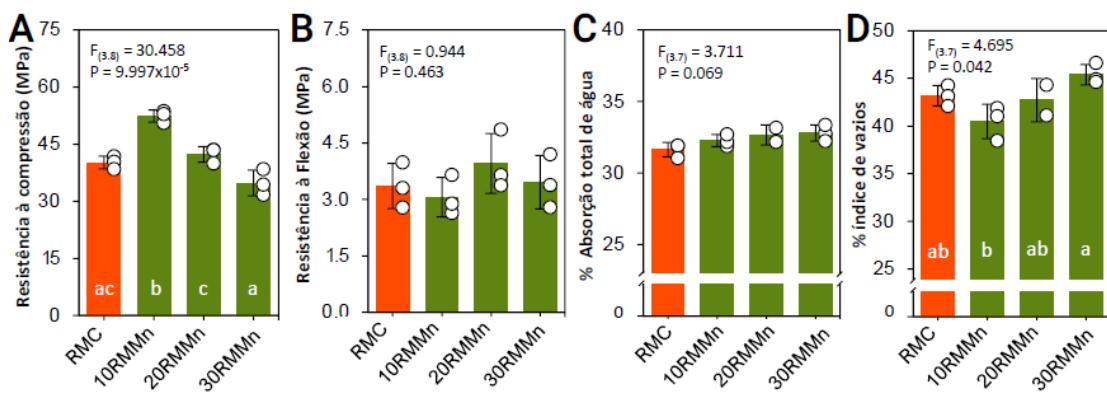


Figura 5.3 - Efeitos da substituição de RMC por RMMn no desempenho mecânico; (A) Resistência à compressão; (B) Resistência à flexão (C) Absorção total de água; (D) Índice de vazios.

5.6.3 Absorção total de água e índice de vazios

Em relação aos resultados de absorção total de água (Figura 5.3C), observou-se que foram semelhantes aos obtidos pela amostra de referência (RMC). Embora haja uma leve tendência de aumento na absorção total de água com o acréscimo do teor de RMMn, isso não exclui sua aplicação nos teores testados. Em relação ao índice de vazios (Figura 5.3D), verificou-se que a amostra de 20RMMn não apresentou variação significativa em relação à RMC. No entanto, houve variação entre as amostras quando comparadas entre si, sendo que a amostra de 30RMMn apresentou o maior índice de vazios e a amostra 10RMMn o menor. Esses resultados podem estar possivelmente relacionados ao efeito de diluição, uma vez que o RMMn, sendo um material inerte, pode diminuir a conectividade e as ligações dentro da

matriz, levando ao aumento de poros capilares e à facilidade de permeabilidade à água (ASSAAD *et al.*, 2023).

5.6.4 Análise mineralógica

Na análise de difração de rios X (Fig. 5.4), o precursor RMC (antes da síntese) exibe um pico de ampla dispersão entre 18° e 25° (2Θ), associado à presença de uma fase amorfa do material. Além disso, são observados picos de difração correspondentes a cristais de quartzo, caulinita, anatase e hematita, indicando a presença de fases cristalinas não reativas na matéria-prima (CHEN *et al.*, 2016; LONGHI *et al.*, 2022). Após a geopolimerização da matriz RMC, o pico amorfo é deslocado para valores mais elevados, entre 25 e 35° (2Θ), indicando o consumo de metacaulinita e a formação de um gel do tipo NASH (DUXSON *et al.*, 2007; CHEN *et al.*, 2016; KOVÁŘÍK *et al.*, 2017). A presença de quartzo como a principal fase cristalina, permanece na estrutura (CHEN *et al.*, 2016; SARKAR e DANA, 2021; LONGHI *et al.*, 2022). Sabe-se para que os precursores participem das reações de geopolimerização, é necessário submetê-los a processos de ativação mecânica ou térmica. Esses processos visam modificar a fase cristalina dos precursores para uma fase amorfa, aumentando assim a reatividade das fases que contêm silício e alumínio (FERREIRA *et al.*, 2022).

O RMMn é utilizado como uma carga inerte, uma vez que não passou por nenhum tratamento prévio de ativação. Devido aos custos elevados da ativação, a opção mais viável para rejeitos com baixa reatividade é sua aplicação como carga inerte e/ou agregados em geopolímeros (REN *et al.*, 2021). No espectro de difração do RMMn, foram identificados vários picos de difração, indicando principalmente a presença de todorokita e pirolusita. As mesmas fases encontradas no RMMn também foram observadas nos espectros das amostras de 10RMMn, 20RMMn e 30RMMn (após síntese), juntamente com os picos de quartzo e a posição do halo amorfo entre 18° e 25° (2Θ) do precursor.

Após o processo de geopolimerização, todos os padrões de difração de raios X das amostras contendo diferentes teores de RMMn (10RMMn, 20RMMn e 30RMMn) exibiram a característica típica de estrutura amorfa, com um halo na faixa de ângulos de 25° a 35° (2Θ). Isso indica uma característica peculiar do difratograma de geopolímeros à base de metacaulim. Esses resultados sugerem que as substituições parciais de RMMn podem ser utilizadas como cargas na síntese geopolimérica. Ademais, ao comparar os padrões de DRX das matérias-primas com os geopolímeros curados, observa-se claramente a sobreposição

dos picos das fases cristalinas, indicando que essas fases não participam do processo de geopolimerização (CHEN et al., 2016; CANDAMANO et al., 2017; FERREIRA et al., 2022).

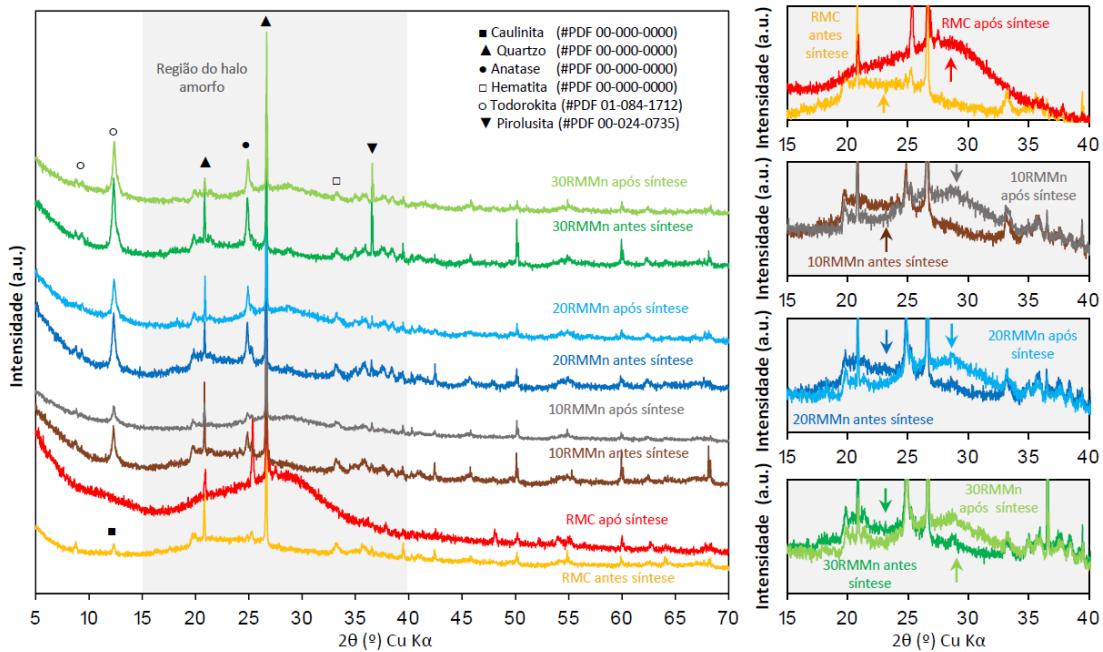


Figura 5.4 - Análise mineralógica

5.7 CONCLUSÕES

O objetivo deste estudo foi investigar a utilização da combinação de dois rejeitos de mineração na produção de geopolímeros, o rejeito do minério de caulim atuando como precursor e o rejeito do minério de manganês como carga inerte. A substituição parcial do RMC por RMMn, aumentou relativamente a resistência à compressão principalmente para a amostra de 10RMMn, possivelmente devido ao efeito de empacotamento que levou a uma microestrutura mais densa. Os demais resultados de resistência à flexão e absorção total de água foram equivalentes à amostra de referência RMC. Para o índice de vazios, observou-se que a amostra de 20RMMn não apresentou variação significativa em relação à RMC. No entanto, ouve variação entre as amostras, sendo que 30RMMn apresentou o maior índice de vazios, o que pode ser atribuído ao efeito de diluição. O RMMn, por ser um material inerte, pode reduzir a conectividade e as ligações dentro da matriz geopolimérica, resultando em um aumento dos poros capilares e maior facilidade de permeabilidade à água.

As análises mineralógicas das amostras 10RMMn, 20RMMn e 30RMMn mostraram-se com a estrutura amorfa típica com halo na faixa de 25° a 35° (2θ), o que está em

concordância com a característica peculiar do difratograma de geopolímeros. Além disso, foram identificadas as fases presentes no RMMn nos espectros das amostras, indicando que a presença desse rejeito proporcionou a formação dessas fases cristalinas, evidenciando que o RMMn atua apenas como carga inerte na produção de geopolímeros.

Portanto, os resultados sugerem que a combinação desses dois rejeitos, RMC e RMMn, mostra-se promissora na fabricação de materiais geopoliméricos. Essa abordagem oferece uma oportunidade excelente para lidar com os problemas associados ao descarte de rejeitos de mineração, além de permitir a expansão da base de recursos de matérias-primas minerais produzidas pelo homem e reduzir o impacto negativo sobre o meio ambiente.

5.8 AGRADECIMENTOS

A autora agradece ao Laboratório de Raios X, Análises Térmicas e Dielétricas do PPGF-UFPA, ao Laboratório de Resistência de Materiais do PPGEC-UFPA, ao apoio do PROPESP-UFPA e aos membros do grupo de pesquisa Avanços em Geopolímeros.

5.9 REFERÊNCIAS

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13279: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à resistência de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9778: Argamassa e concreto endurecido - Determinação de absorção, vazios e peso específico. Rio de Janeiro, 2005, Versão Corrigida 2:2009.

ASSAAD, J.J.; SABA, M. Use of Seashell and Limestone Fillers in Metakaolin-Based Geopolymers for Masonry Mortars, Development in Geopolymer Materials and Applications, Minerals 2023, 13(2), 186; <https://doi.org/10.3390/min13020186>

CANDAMANO, S.; DE LUCA, P.; FRONTERA, F.; CREA, F. Production of Geopolymeric Mortars Containing Forest Biomass Ash as Partial Replacement of

Metakaolin, Environmentally Friendly Geopolymer Composites, 2017, 4(4), 74; <https://doi.org/10.3390/environments4040074>.

CARNEIRO, B. et al. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. Cerâmica, [s. l.], v. 49, p. 237-244, 2003.

CHEN, L.; WANG, Z.; WANG, Y.; FENG, J. Preparation and Properties of Alkali Activated Metakaolin-Based Geopolymer, Advances in Geopolymers and Alkali-Activated Materials, Materials 2016, 9(9), 767; <https://doi.org/10.3390/ma9090767>.

CNDTFM, Comitê nacional em defesa dos territórios frente a mineração, 2022. Disponível em: <http://emdefesadosterritorios.org/como-a-producao-de-caulim-se-tornou-um-barril-de-polvora-em-barcarena/>. Acesso em: 21 de fevereiro de 2023.

DUAN, P.; YAN, C.; ZHOU, W.; REN, D. Fresh properties, compressive strength and microstructure of fly ash geopolymer paste blended with iron ore tailing under thermal cycle, Construction and Building Materials, Volume 118, 2016, Pages 76-88, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.059>.

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J.L. et al. Geopolymer technology: the current state of the art. J Mater Sci 42, 2917–2933 (2007). <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>

FERREIRA, I.C.; GALÉRY, R.; HENRIQUES, A.B.; TEIXEIRA, A.P.C.; PRATES, C.D.; LIMA, A.S.; SOUZA FILHO, I.R. Reuse of iron ore tailings for production of metakaolin-based geopolymers, Journal of Materials Research and Technology, Volume 18, 2022, Pages 4194-4200, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.192>.

HAN, L.; XU, Z.; SHU, J.; YU, Y.; NING, L.; GAO, S.; XU, J.; LI, C. Mn release behaviors from electrolytic manganese residue-based slow-release fertilizer using acid/alkali-activated geopolymers as binders: A comparative study, Journal of Cleaner Production, Volume 384, 2023, 135497, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135497>.

HAN, Y.; CUI, X.; LV, X.; WANG, K. Preparation and characterization of geopolymers based on a phosphoric-acid-activated electrolytic manganese dioxide residue, Journal of Cleaner Production, Volume 205, 2018, Pages 488-498, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.141>.

ISTUQUE, D.B.; REIG, L.; MORAES, J.C.B.; AKASAKI, J.L.; BORRACHERO, M.V.; SORIANO, L.; PAYÁ, J.; MALMONGE, J.A.; TASHIMA, M.M. Behaviour of metakaolin-based geopolymers incorporating sewage sludge ash (SSA), Materials Letters, Volume 180, 2016, Pages 192-195, ISSN 0167-577X, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.137>.

ITO, A., WAGAI, R. Global distribution of clay-size minerals on land surface for biogeochemical and climatological studies. Sci Data 4, 170103 (2017). <https://doi.org/10.1038/sdata.2017.103>

KIVENTERÄ, J., PERUMAL, P., YLINIEMI, J. et al. Mine tailings as a raw material in alkali activation: A review. Int J Miner Metall Mater 27, 1009–1020 (2020). <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2129-6>.

KOVÁŘÍK, T.; RIEGER, D.; KADLEC, J.; KŘENEK, T.; KULLOVÁ, L.; POLA, M.; BĚLSKÝ, P.; FRANČE, P.; ŘÍHA, J. Thermomechanical properties of particle-reinforced geopolymer composite with various aggregate gradation of fine ceramic filler, Construction and Building Materials, Volume 143, 2017, Pages 599-606, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.134>

KRISHNA, R.S.; SHAIKH, F.; MISHRA, J.; LAZORENKO, G.; KASPRZHITSKII, A. Mine tailings-based geopolymers: Properties, applications and industrial prospects, Ceramics International, Volume 47, Issue 13, 2021, Pages 17826-17843, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.180>

LI, J.; LIU, Y.; KE, X.; JIAO, X.; LI, R.; SHI, C. Geopolymer synthesized from electrolytic manganese residue and lead-zinc smelting slag: Compressive strength and heavy metal immobilization, Cement and Concrete Composites, Volume 134, 2022, 104806, ISSN 0958-9465, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104806>.

LIEW, Y.M.; KAMARUDIN, H.; MUSTAFA AL BAKRI, A.M.; LUQMAN, M.; KHAIRUL NIZAR, I.; RUZAIDI, C.M.; HEAH, C.Y. Processing and characterization of calcined kaolin cement powder, Construction and Building Materials, Volume 30, 2012, Pages 794-802, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.079>.

LONGHI, M.A.; RODRÍGUEZ, E.D.; WALKLEY, B.; ECKHARD, D.; Zuhua Zhang, PROVIS, J.L; KIRCHHEIM, A.P. Metakaolin-based geopolymers: Efflorescence and its effect on microstructure and mechanical properties, Ceramics International, Volume

48, Issue 2, 2022, Pages 2212-2229, ISSN 0272-8842,
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.313>.

MENDES, K.C.; FIGUEIRA, B.A.M.; LAVRA, T.C.C; FERNANDEZ, O.J.C.; GÓMEZ, P.C.; MERCURY, J.M.R. Hydrothermal synthesis of o-LiMnO₂ employing Mn mining residues from Amazon (Brazil) as starting material, *Materials Letters: X*, Volume 2, 2019, 100012, ISSN 2590-1508, <https://doi.org/10.1016/j.mlblux.2019.100012>.

MENDES, R.G.; R VALLE JUNIOR, R.F.; SILVA, M.M.P.M.; FERNANDES, L.F.S.; FERNANDES, A.C.P.; PISSARRA, T.C.T.; DE MELO, M.C.; VALERA, C.A.; PACHECO, F.A.L.; A partial least squares-path model of causality among environmental deterioration indicators in the dry period of Paraopeba River after the rupture of B1 tailings dam in Brumadinho (Minas Gerais, Brazil), *Environmental Pollution*, Volume 306, 2022, 119341, ISSN 0269-7491, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119341>.

REN, B.; ZHAO, Y.; BAI, H.; KANG, S.; ZHANG, T.; SONG, S. Eco-friendly geopolymers prepared from solid wastes: A critical review, *Chemosphere*, Volume 267, 2021, 128900, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128900>.

RIBEIRO, B.A.L et al. Impactos ambientais da mineração no Estado do Pará, Brasil. *Anais do Simpósio de Gestão Ambiental e Biodiversidade*, Três Rios, RJ, Brasil, v. 8, 2019.

RIBEIRO, J.C.J et al. A Mineração no Estado do Pará e as Barragens de Rejeito: o paradigma entre a exploração e os impactos negativos decorrentes. In: *V Congresso Internacional de Direito Ambiental*. 2018.

SABEDOT, S.; KAUTZMANN, R. M.; PETTER, C. O.; SAMPAIO, C. H. Minerais contaminantes do caulin da mina Irixuna, no estado do Pará: características e interferências no beneficiamento mineral. *HOLOS*, [S. l.], v. 3, p. 349–357, 2014. DOI: 10.15628/holos.2014.1749.

SARKAR, M.; DANA, K. Partial replacement of metakaolin with red ceramic waste in geopolymers, *Ceramics International*, Volume 47, Issue 3, 2021, Pages 3473-3483, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.191>.

U.S. Geological Survey, 2021, Mineral commodity summaries 2021: U.S. Geological Survey, 200 p., <https://doi.org/10.3133/mcs2021>.

6 CONCLUSÕES

A presente pesquisa representa um avanço significativo no campo da Engenharia Civil ao abordar a problemática dos rejeitos de mineração e buscar sua valorização na indústria da construção civil. O objetivo principal foi encontrar formas de aproveitar os rejeitos de mineração em materiais de construção, com foco específico no rejeito do minério de manganês (RMMn).

No primeiro estudo, investigou-se a utilização do RMMn como um novo material científico suplementar ao cimento Portland. Os resultados obtidos foram promissores, demonstrando que o RMMn foi capaz de aumentar a resistência à compressão das amostras de 6% e 8%, embora limitada pelas perdas por diluição em amostras de 10%. Além disso, foi verificado melhorias na densidade de empacotamento, redução na absorção de água e no índice de vazios (%). Esses resultados indicam que os rejeitos de mineração, como o RMMn, possuem potencial para a fabricação de materiais à base de cimento, como cimento alternativo, concreto, blocos de vedação, entre outros, trazendo benefícios econômicos e ambientais sem comprometer o desempenho mecânico.

No segundo estudo, examinou-se as propriedades mecânicas e as características microestruturais do concreto produzido com areia de rejeito do minério de manganês. Novamente, observamos resultados significativos. As misturas contendo diferentes teores de RMMn (15%, 20%, 25% e 30%) apresentaram um aumento na resistência à compressão em comparação com a amostra de referência após 28 dias. Destaca-se a mistura com 20CMn como a de melhor desempenho, seguida pela mistura de 15CMn. Ademais, as respostas pertinentes à resistência à tração e módulo de elasticidade também apresentaram comportamento semelhante a CRef, tendo um relevante destaque para mistura contendo 30% de RMMn. Além disso, notou-se uma redução na absorção de água por capilaridade e uma maior resistência à permeabilidade nas misturas com substituição parcial da areia pelo RMMn. As misturas de 15CMn e 30CMn mostraram resistência superior à permeabilidade, devido às partículas de RMMn menores e superfície rugosa.

A análise da microestrutura eletrônica de varredura (MEV) revelou uma maior densidade e uma diminuição na porosidade quando o RMMn estava presente, revelando vazios no concreto de referência, principalmente devido às partículas de areia com superfície rugosa na zona de transição interfacial (ZTI). Por outro lado, a ZTI com partículas de RMMn

mostrou baixa porosidade, indicando uma maior densidade. Esses resultados, estão em linha com as taxas de absorção de água por capilaridade, indicando que a substituição da areia de rio pelo rejeito do minério de manganês pode levar a concretos mais duráveis, contribuindo para a sustentabilidade e a redução do impacto ambiental da indústria mineradora.

No terceiro estudo, foi explorado uma inovação na área de geopolímeros, utilizando a combinação de dois rejeitos de mineração: o rejeito do minério de caulim (RMC) como precursor e o rejeito do minério de manganês como carga inerte. A substituição parcial do RMC por RMMn resultou em um aumento relativo na resistência à compressão, principalmente na amostra de 10RMMn, possivelmente devido ao efeito de empacotamento que levou a uma microestrutura mais densa. Os demais resultados relacionados à resistência à flexão e à absorção total de água foram equivalentes à amostra de referência RMC. Em relação ao índice de vazios, observou-se que a amostra de 20RMMn não apresentou variação significativa em comparação com o RMC. No entanto, houve variação entre as amostras, sendo que a amostra de 30RMMn apresentou o maior índice de vazios, o que pode ser atribuído ao efeito de diluição. O RMMn, por ser um material inerte, pode reduzir a conectividade e as ligações dentro da matriz geopolimérica, resultando em um aumento dos poros capilares e maior facilidade de permeabilidade à água.

A análise mineralógica das amostras 10RMMn, 20RMMn e 30RMMn revelou uma estrutura amorfa característica, com um halo na faixa de 25° a 35° (θ), o que está em conformidade com o padrão peculiar observado nos difratogramas de geopolímeros. Além disso, as fases presentes no RMMn foram identificadas nos espectros das amostras, evidenciando que a presença desse rejeito resultou na formação dessas fases cristalinas. Esses resultados corroboram a função do RMMn como carga inerte na produção de geopolímeros.

Os resultados obtidos em todos os estudos indicam que a utilização dos rejeitos de mineração, como o RMMn, apresenta um potencial promissor na fabricação de materiais de construção. Essa abordagem sustentável não apenas oferece uma solução para a gestão dos rejeitos de mineração, reduzindo os impactos ambientais negativos, mas também amplia a base de recursos minerais disponíveis e contribui para a sustentabilidade da indústria da construção civil.

Por conseguinte, este estudo demonstra que a valorização dos rejeitos de mineração na Engenharia Civil é uma alternativa viável, proporcionando benefícios econômicos, ambientais e sociais. Recomenda-se a continuidade dessas pesquisas, explorando outras

combinações de rejeitos e avaliando seu desempenho em diferentes aplicações na construção civil. A adoção dessas práticas pode transformar os rejeitos em recursos valiosos, impulsionando uma gestão mais eficiente dos resíduos sólidos e contribuindo para a redução do impacto ambiental associado à atividade mineradora.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, J.; ZHOU, Z.; MARTÍNEZ-GARCIA, R.; VATIN, N.I.; GIL, J.P.; EL-SHORBAGY, M.A. Waste Foundry Sand in Concrete Production Instead of Natural River Sand: A Review. *MDPI Journal List, Materials*, 2022, Volume 15, Issue 7, ISSN 2365; <https://doi.org/10.3390/ma15072365>.

ANM. Agência Nacional de Mineração. Anuário Mineral Brasileiro: principais substâncias metálicas / Agência Nacional de Mineração; coordenação técnica de Marina Dalla Costa. – Brasília: ANM, 2021.

AZEVEDO, Tatiana Rocha de. Caracterização do rejeito magnético de caulim da planta imerys, da mina Ipixuna – Pará. Dissertação. Instituto Tecnológico Vale, 2017.

BAI, M.; LONG, G.; WANG, F. Properties and Microstructural Characteristics of Manganese Tailing Sand Concrete. *Materials* 2022, 15, 5583. <https://doi.org/10.3390/ma15165583>.

BAUER, L. A. Falcão. Materiais de Construção / L.A. Falcão bauer; Coordenação João Fernando Dias. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2019.

BENAHSINA, A.; Y. El HALOUI, Y.; TAHA, Y.; ELOMARI, M.; BENNOUNA, M.A. Natural sand substitution by copper mine waste rocks for concrete manufacturing, *Journal of Building Engineering*, Volume 47, 2022, 103817, ISSN 2352-7102, <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103817>.

BHARDWAJ, B.; KUMAR, P.; Waste foundry sand in concrete: A review, *Construction and Building Materials*, Volume 156, 2017, Pages 661-674, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.010>.

BURITIRAMA, MINERAÇÃO BURITIRAMA. Acessado em Fevereiro de 2021. <https://buritirama.com/manganes/>

CASTRO, E.; CARMO, E. D. Dossiê: Desastres e crimes da mineração em Barcarena. Belém: NAEA: UFPA, 2019.

CETEM, Centro de Tecnologia Mineral. Rochas e Minerais Industriais, Usos e especificações. Editores: Adão Benvindo da Luz e Fernando A. Freitas Lins. 2.Ed. - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. Acesso: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/522>

CETEM, CENTRO DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS – 5^a Edição/Ed. Adão Benvindo da Luz, João Alves Sampaio e Silvia Cristina Alves França - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

CHEN, K.; WU, D.; XIA, L.; CAI, Q.; ZHANG, Z. Geopolymer concrete durability subjected to aggressive environments – A review of influence factors and comparison with ordinary Portland cement. *Construction and Building Materials*, v. 279, 12 April 2021.

CNDTFM, Comitê nacional em defesa dos territórios frente a mineração, 2022. Disponível em: <http://emdefesadosterritorios.org/como-a-producao-de-caulim-se-tornou-um-barril-de-povora-em-barcarena/>. Acesso em: 21 de fevereiro de 2023.

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

DAVIDOVITS, J. Geopolymer Chemistry and Applications. Geopolymer Institute Library. 4th edition, November 2015.

DAVIDOVITS, J. Properties of Geopolymer Cements. SRIBM, Kiev. 1. 131-149, 1994.

DAVIDOVITS, R.; PELEGRI, C.; DAVIDOVITS, J. Standardized Method in Testing Commercial Metakaolins for Geopolymer Formulations. Technical Paper #26-MK-testing. Geopolymer Institute Library. May, 2019.

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral. Brasília: DNPM, 2018. Acesso: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2018>

DUAN, P. *et al.* Fresh properties, compressive strength and microstructure of fly ash geopolymer paste blended with iron ore tailing under thermal cycle, *Construction and Building Materials*, Volume 118, 2016, Pages 76-88, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.059>.

DUARTE, M.S.; ALMADA, B.S.; SANTOS, B.J.; BESSA, S.A.L.; BEZERRA, A.C.S.; AGUILAR, M.T.P. Influence of mechanical treatment and magnetic separation on the performance of iron ore tailings as supplementary cementitious material, *Journal of Building Engineering*, Volume 59, 2022, 105099, ISSN 2352-7102, <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.105099>.

DUXSON, P. *et al.* Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, v. 42, n. 9, p. 2917-2933, 2007.

FERREIRA, I. G. *et al.* Reuse of iron ore tailings for production of metakaolin-based geopolymers, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 18, 2022, Pages 4194-4200, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.192>.

JAGAN, I.; SOWJANYA, P.N.; RAJESH, K.N. A review on alternatives to sand replacement and its effect on concrete properties, *Materials Today: Proceedings*, 2023, ISSN 2214-7853, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.332>.

JOHN, V. M. *et al.*, Fillers in cementitious materials — Experience, recent advances and future potential, *Cement and Concrete Research*, Volume 114, 2018, Pages 65-78, ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.09.013>.

JUENGER, M.C.G.; SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete, *Cement and Concrete Research*, Volume 78, Part A, 2015, Pages 71-80, ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.018>.

KARTHIKEYAN, B.; KATHYAYINI, R.; KUMAR, VA.; UTHRA, V.; KUMARAN, S.S. Effect of dumped iron ore tailing waste as fine aggregate with steel and basalt fibre in improving the performance of concrete, *Materials Today: Proceedings*, Volume 46, Part 17, 2021, Pages 7624-7632, ISSN 2214-7853, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.906>.

KIVENTERÄ, J., PERUMAL, P., YLINIEMI, J. Mine tailings as a raw material in alkali activation: A review. *Int J Miner Metall Mater* 27, 1009–1020 (2020). <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2129-6>.

KRISHNA, R.S.; SHAIKH, F.; Mishra, J.; LAZORENKO, G.; KASPRZHITSKII, A. Mine tailings-based geopolymers: Properties, applications and industrial prospects,

Ceramics International, Volume 47, Issue 13, 2021, Pages 17826-17843, ISSN 0272-8842,
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.180>

LI, J.; LIU, Y.; KE, X.; JIAO, X.; LI, R.; SHI, C. Geopolymer synthesized from electrolytic manganese residue and lead-zinc smelting slag: Compressive strength and heavy metal immobilization, Cement and Concrete Composites, Volume 134, 2022, 104806, ISSN 0958-9465, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104806>.

LI, Z., ZHOU, X., MA, H., & HOU, D. (2022). Advanced concrete technology. John Wiley & Sons, 2022. Disponível em: https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=Xet9EAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR11&dq=Advanced+concrete+technology&ots=bpVuLxxrD7&sig=XBy3pSggbnKXb_BmCz_lfyOXqas#v=onepage&q=Advanced%20concrete%20technology&f=false

LIEW, Y.M.; KAMARUDIN, H.; MUSTAFA AL BAKRI, A.M.; LUQMAN, M.; Khairul Nizar, I. RUZAIDI, C.M. Heah, Processing and characterization of calcined kaolin cement powder, Construction and Building Materials, Volume 30, 2012, Pages 794-802, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.079>.

LIU, S.; WANG, L.; LI, Q.; SONG, J.; Hydration properties of Portland cement-copper tailing powder composite binder, Construction and Building Materials, Volume 251, 2020, 118882, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118882>.

LONGHI, M. A.; RODRÍGUEZ, E. D.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; KIRCHHEIM, A. P. Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers, Journal of Cleaner Production, Volume 115, 2016, Pages 265-272, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.011>.

LONGHI, M. A.; ZHANG, Z.; RODRÍGUEZ, E. D.; KIRCHHEIM, A. P.; WANG, H. Metakaolin-based geopolymers: Relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation. Composites Part B: Engineering, v. 182, p. 107671, February 2020.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R.D.; Supplementary cementitious materials, Cement and Concrete Research, Volume 41, Issue 12, 2011, Pages 1244-1256, ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>.

MARTÍNEZ, E. D. R. Eficiencia de activadores alcalinos basados en diferentes fuentes de silice para la producción de sistemas geopoliméricos de ceniza volante. Trabajo de Investigación, Universidade Politécnica de Valênci, Espanha, 2009.

MATALKAH, F.; ABABNEH, A.; AQEL, R. Synthesis of calcined kaolin-based geopolymers foam: Assessment of mechanical properties, thermal insulation, and elevated temperature stability, Ceramics International, Volume 49, Issue 6, 2023, Pages 9967-9977, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.174>.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: microestrutura, propriedades e materiais. 2^a. ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MENDES, R.G.; R VALLE JUNIOR, R.F.; SILVA, M.M.P.M.; FERNANDES, L.F.S.; FERNANDES, A.C.P.; PISSARRA, T.C.T.; DE MELO, M.C.; VALERA, C.A.; PACHECO, F.A.L.; A partial least squares-path model of causality among environmental deterioration indicators in the dry period of Paraopeba River after the rupture of B1 tailings dam in Brumadinho (Minas Gerais, Brazil), Environmental Pollution, Volume 306, 2022, 119341, ISSN 0269-7491, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119341>.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. Agenda 21. Disponível em: <https://antigo.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/catadores-de-materiais-reciclaveis/reciclagem-e-reaproveitamento.html>. Acesso em 01 de maio de 2023.

MME, Ministério de Minas e Energia. Boletim do Setor Mineral, Coordenador: Alexandre Vidigal de Oliveira. Brasília: MME, 2020. Acesso: <https://www.gov.br/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes-1/boletim-do-setor-mineral/boletim-do-setor-mineral-2013-4o-trim-2020.pdf>

MOUKANNA, S. *et al.* Recycling of phosphate mine tailings for the production of geopolymers, Journal of Cleaner Production, Volume 185, 2018, Pages 891-903, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.094>.

NASCIMENTO, Antônio Carlos Santos do. Tijolo Solo Cimento com Adição de Rejeito de Manganês do Sudeste Paraense. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Pará. Belém, 2015.

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

OZER, I.; SOYER-UZUN, S. Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios. *Ceramics International*, v. 41, n. 8, p. 10192–10198, 2015.

PACHECO-TORGAL, F.; LABRINCHA, J. A. The future of construction materials research and the seventh un Millennium Development Goal: A few insights. *Construction and Building Materials*, v. 40, p. 729–737, 2013.

PALOMO, A. *et al.* A review on alkaline activation: new analytical perspectives. *Materiales de Construcción*, v. 64, n. 315, 2014.

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

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. Alkali Activated Materials: State of the Art Report. RILEM TC 224-AAM. Springer, 2014.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications. Woodhead Publishing Limited, 2009.

RIBEIRO, B.A.L. *et al.* Impactos ambientais da mineração no Estado do Pará, Brasil. *Anais do Simpósio de Gestão Ambiental e Biodiversidade, Três Rios, RJ, Brasil*, v. 8, 2019.

RIBEIRO, J.C.J. *et al.* A Mineração no Estado do Pará e as Barragens de Rejeito: o paradigma entre a exploração e os impactos negativos decorrentes. In: *V Congresso Internacional de Direito Ambiental*. 2018.

SABEDOT, S.; KAUTZMANN, R. M.; PETTER, C. O.; SAMPAIO, C. H. Minerais contaminantes do caolim da mina Ipixuna, no estado do Pará: Características e interferências no beneficiamento mineral. *HOLOS*, [S. l.], v. 3, p. 349–357, 2014. DOI: 10.15628/holos.2014.1749.

SALGUERO, F.; GRANDE, J.A.; VALENTE, T.; GARRIDO, R.; DE LA TORRE, M.L.; FORTES, J.C.; SÁNCHEZ, A. Recycling of manganese gangue materials from waste-dumps in the Iberian Pyrite Belt – Application as filler for concrete production, *Construction and Building Materials*, Volume 54, 2014, Pages 363-368, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.082>.

SHETTIMA, A.U.; HUSSIN, M.W.; AHMAD, Y.; MIRZA, J. Evaluation of iron ore tailings as replacement for fine aggregate in concrete, *Construction and Building*

Materials, Volume 120, 2016, Pages 72-79, ISSN 0950-0618,
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.095>.

SIDDIQUE, S.; JANG, J. G. Assessment of molybdenum mine tailings as filler in cement mortar, Journal of Building Engineering, Volume 31, 2020, 101322, ISSN 2352-7102, <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.101322>.

SILVA, M. R. C.; MALACARNE, C. S.; LONGHI, M. A.; KIRCHHEIM, A. P. Valorization of kaolin mining waste from the Amazon region (Brazil) for the low-carbon cement production, Case Studies in Construction Materials, Volume 15, 2021, e00756, ISSN 2214-5095, <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00756>

SIMONSEN, A.M. T.; SOLISMAA, S.; HANSEN, H.K.; JENSEN, P.E. Evaluation of mine tailings' potential as supplementary cementitious materials based on chemical, mineralogical and physical characteristics, Waste Management, Volume 102, 2020, Pages 710-721, ISSN 0956-053X, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.11.037>.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC). SNIC 50 Anos. 2020. Disponível em: www.snic.org.br. Acesso em 20 março, 2023.

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

TASHIMA, M. M. *et al.* New geopolymeric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC). Materials Letters, v. 80, p. 50-52, 2012.

TORGAL, F. P.; GOMES, J. P. C., JALALI, S. Ligantes Geopoliméricos: Uma Alternativa ambiental ao Cimento Portland no contexto da economia do carbono. Revista Ingenium, Dez. 2009.

WANG, Y. *et al.* Silico-Aluminophosphate and Alkali-Aluminosilicate Geopolymers: A Comparative Review. Frontiers in Materials, v.6, 07 May 2019.

WANG, Y. *et al.* Silico-Aluminophosphate and Alkali-Aluminosilicate Geopolymers: A Comparative Review. Frontiers in Materials, v.6, 07 May 2019.

ZHANG, M. *et al.* A multiscale investigation of reaction kinetics, phase formation, and mechanical properties of metakaolin geopolymers. Cement and Concrete Composites, v. 78, p. 21-32, April 2017.

APÊNDICE

APÊNDICE A

Tabela A.1 - Resultados dos elementos lixiviados/solúveis do RMMn.

NBR 10.005 - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos

Elementos	Concentração permitida (mg/L) (Anexo F da NBR 10.004)	Concentração Lida (mg/L)	Status
Cádmio (Cd)	0,5	-0,0110	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento
Cobre (Cu)		-0,0076	Elemento não se encontra no anexo da norma
Cromo (Cr)	5,0	0,2914	Abaixo do limite máximo
Ferro (Fe)		-0,0944	Elemento não se encontra no anexo da norma
Manganês (Mn)		0,1809	Elemento não se encontra no anexo da norma
Zinco (Zn)	-0,032513139	0,2776	Elemento não se encontra no anexo da norma

NBR 10.006 - Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos

Elementos	Concentração permitida (mg/L) (Anexo G da NBR 10.005)	Concentração Lida (mg/L)	Status
Cádmio (Cd)	0,005	-0,0118	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento
Cobre (Cu)	2,00	-0,0105	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento
Cromo (Cr)	0,05	0,0247	Acima do Limite Máximo
Ferro (Fe)	0,30	0,0407	Abaixo do limite máximo
Manganês (Mn)	0,10	-0,0056	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento
Zinco (Zn)	5,00	0,0614	Abaixo do limite máximo

APÊNDICE B

Artigo 1_Rejeitos do minério de manganês como um novo material cimentício suplementar ao Cimento Portland.

Proporções da mistura

Tabela B.1 - Proporções da mistura (% em massa)

AMOSTRAS	OPC	RMMN
OPC	100%	-
OPC_6RMMn	94%	6%
OPC_8RMMn	92%	8%
OPC_10RMMn	90%	10%

Resultados

Tabela B.2 - Dados brutos de propriedades mecânicas e testes de permeabilidade

AMOSTRAS	Resistência à compressão (MPa)		absorção de água %	índice de vazios %	Densidade Aparente (g/cm ³)
	7 dias	28 dias			
OPC 01	26.36	29.31	9.24	18.22	1.97
OPC 02	27.58	30.19	9.39	18.58	1.98
OPC 03	27.93	29.23	8.90	17.64	1.98
OPC 04	28.51	31.12	9.08	17.35	1.91
OPC_6RMMn 01	35,48	39,66	7.96	16.07	2.02
OPC_6 RMMn 02	35.38	41.23	7.80	15.78	2.02
OPC_6 RMMn 03	34.00	40.28	7.96	16.09	2.02
OPC_8 RMMn 01	36.00	40.94	8.10	16.18	2,00
OPC_8 RMMn 02	37.85	38.82	8.00	16.21	2.03
OPC_8 RMMn 03	33.42	41.92	8.07	16.25	2.01
OPC_10 RMMn 01	27.57	34.84	8.80	17.35	1.97
OPC_10 RMMn 02	30.27	34.15	8.54	16.94	1.98
OPC_10 RMMn 03	29.39	33.17	8.78	17.40	1.98

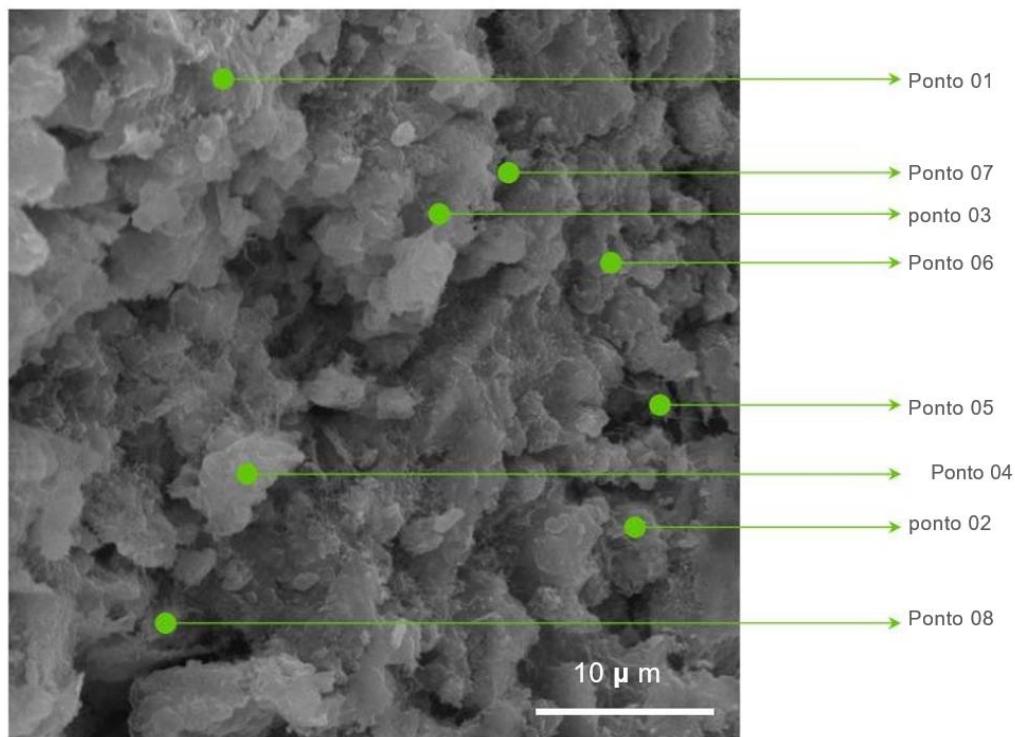


Figura B.1 – Microestrutura eletrônica de varredura da amostra OPC_10RMMn.

Tabela B.3 - Composição química determinada por EDS correspondente aos pontos na Figura MS.1.

Pontos	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	Al/Ca	Si/Ca
Ponto 01	34.43	0.43	1.27	3.44	9.44	1.44	45,58	-	3.97	0.08	0.21
Ponto 02	31.08	-	0,30	1.44	4.59	1.02	57,80	1.77	2.01	0.02	0.08
Ponto 03	35,92	0.46	3.17	3.40	11.62	1,50	39.99	0.90	3.03	0.09	0.29
Ponto 04	35.28	0.50	1.33	3.89	10.76	1.53	42.71	0.79	3.20	0.09	0.25
Ponto 05	41.05	-	-	-	23.81	-	34.23	0.91	-	-	0.70
Ponto 06	26.17	-	-	1.47	3,77	3.51	8.37	56.71	-	0.18	0.45
Ponto 07	32.71	-	-	3.36	10.14	3.25	25,95	21.37	3.22	0.13	0.39
Ponto 08	35.02	-	-	3.42	11.26	-	41.64	8.66	-	0.08	0.27

Tabela B.4 - Análise unidirecional de variância dos dados para avaliar as respostas de resistência à compressão dos grupos aos 7 dias, complementada pelo teste de Tukey.

		Grau de liberdade	Soma do quadrado	Quadrado médio	F-ratio	Valor P
Fator		3,00000	168.74347	56.24782	28.86691	0,00006
Residual		9,00000	17.53670	1.94852		

Testes simultâneos de Tukey para diferenças de médias

Diferença de níveis	Diferença média	Limite Inferior	Limite Superior	Valor P	Significado
OPC_6RMMn - OPC	7.35833	4.03008	10.68658	0,00033	Sim
OPC_8RMMn - OPC	8.16167	4.83342	11.48992	0,00015	Sim
OPC_10RMMn - OPC	1,48167	-1,84658	4.80992	0,53519	Não
OPC_8RMMn - OPC_6RMMn	0,80333	-2,75472	4.36138	0,89268	Não
OPC_8RMMn - OPC_6RMMn	-5,87667	-9,43472	-2,31862	0,00274	Sim
OPC_10RMMn - OPC_8RMMn	-6.68000	-10.23805	-3.12195	0.00112	Sim

Tabela B.5 - Análise unidirecional de variância dos dados para avaliar as respostas de resistência à compressão dos grupos aos 28 dias, complementada pelo teste de Tukey.

	Grau de liberdade	Soma do quadrado	Quadrado médio	F-ratio	Valor P
Fator	3	289.1512891	96.38376303	40.65959705	1.46857E-05
Residual	9	21.33454167	2.37050463		

Testes simultâneos de Tukey para diferenças de médias

Diferença de níveis	Diferença média	Limite Inferior	Limite Superior	Valor P	Significado
OPC_6RMMn - OPC	10.4275	6.756505763	14.09849424	4.64254E-05	Sim
OPC_8RMMn - OPC	10.5975	6.926505763	14.26849424	4.07136E-05	Sim
OPC_10RMMn - OPC	3.090833333	-0.580160904	6.761827571	0.104722708	Não
OPC_8RMMn - OPC_6RMMn	0.17	-3.754457916	4.094457916	0.999048777	Não
OPC_8RMMn - OPC_6RMMn	-7.336666667	-11.26112458	-3.412208751	0.001153917	Sim
OPC_10RMMn - OPC_8RMMn	-7.506666667	-11.43112458	-3.582208751	0.00097852	Sim

Tabela B.6 - Análise estatística para avaliar se houve diferença significativa entre os grupos para as diferentes idades (7 dias vs. 28 dias). Teste t de Student.

Resultados	OPC	OPC_6RMMn	OPC_8RMMn	OPC_10RMMn
Valor T	3.732	8.229	3.046	5.3454
Graus de liberdade	6.000	4.000	4.000	4
Valor P	0,010	0,001	0,038	0,0059
Significado	Sim	Sim	Sim	Sim
Média (7 dias)	27.595	34.953	35.757	29.0767
Média (28 dias)	29.963	40.390	40.560	34.0533
Desvio padrão (7 dias)	0,908	0,827	2.225	1.377
Desvio padrão (28 dias)	0,886	0,791	1.585	0,83919
Limite Inferior	-3.920	-7.271	-9.182	-7,5616
Limite superior	-0,815	-3.602	-0,425	-2,3918

Tabela B.7 - Análise unidirecional de variância dos dados para avaliar as respostas em % total absorção hídrica dos grupos aos 28 dias, complementada pelo teste de Tukey.

	Grau de liberdade	Soma do quadrado	Quadrado médio	F-ratio	Valor P
Fator	3	289.1512891	96.38376303	40.65959705	1.46857E-05
Residual	9	0.195384417	0.02170938		
Testes simultâneos de Tukey para diferenças de médias					
Diferença de níveis	Diferença média	Limite Inferior	Limite Superior	Valor P	Significado
OPC_6RMMn - OPC	-1.244681945	-1,595989108	-0,893374781	7.46801E-06	Sim
OPC_8RMMn - OPC	-1.092353746	-1,44366091	-0,741046582	2.21616E-05	Sim
OPC_10RMMn - OPC	-0,44386656	-0,795173724	6.761827571	0,014715204	Não
OPC_8RMMn - OPC_6RMMn	0.152328199	-0.223234957	0.527891354	0.604326586	Não
OPC_8RMMn - OPC_6RMMn	0.800815384	0.425252229	1.17637854	0.000438931	Sim
OPC_10RMMn - OPC_8RMMn	0.648487186	0.27292403	1.024050341	0.00097852	Sim

Tabela B.8 - Análise unidirecional da variância dos dados para % de respostas vazias dos grupos aos 28 dias, complementado pelo teste de Tukey.

	Grau de liberdade	Soma do quadrado	Quadrado médio	F-ratio	Valor P
Fator	3	8.64979313	2.883264377	23.27734514	0.000141382
Residual	9	1.114791194	0.123865688		
Testes simultâneos de Tukey para diferenças de médias					
Diferença de níveis	Diferença média	Limite Inferior	Limite Superior	Valor P	Significado
OPC_6RMMn - OPC	-1.963392474	-2.802540947	-1.124244	0.000216121	Sim
OPC_8RMMn - OPC	-1.73624409	-2.575392564	-0.897095617	0.000549867	Sim
OPC_10RMMn - OPC	-0.714915966	-1.554064439	0.124232508	0.099984651	Não
OPC_8RMMn - OPC_6RMMn	0.227148383	-0.669939069	1.124235836	0.857041028	Não
OPC_8RMMn - OPC_6RMMn	1.248476508	0.351389055	2.145563961	0.008282385	Sim
OPC_10RMMn - OPC_8RMMn	1.021328125	0.124240672	1.918415577	0.026150741	Sim

Tabela B.9 - Análise unidirecional de variância dos dados para as respostas de densidade aparente dos grupos aos 28 dias, complementado pelo teste de Tukey.

	Grau de liberdade	Soma do quadrado	Quadrado médio	F-ratio	Valor P
Fator	3	0.008084285	0.002694762	6.391047934	0.013079771
Residual	9	0.003794816	0.000421646		
Testes simultâneos de Tukey para diferenças de médias					
Diferença de níveis	Diferença média	Limite Inferior	Limite Superior	Valor P	Significado
OPC_6RMMn - OPC	0.060496362	0.011536811	0.109455913	0.016706556	Sim
OPC_8RMMn - OPC	0.050522663	0.001563111	0.099482214	0.043036971	Sim
OPC_10RMMn - OPC	0.018009524	-0.030950028	0.066969075	0.671187623	Não
OPC_8RMMn - OPC_6RMMn	-0.009973699	-0.062313661	0.042366263	0.931105634	Não
OPC_8RMMn - OPC_6RMMn	-0.042486838	-0.0948268	0.009853124	0.120376263	Sim
OPC_10RMMn - OPC_8RMMn	-0.032513139	-0.084853101	0.019826823	0.278323757	Sim

APÊNDICE C

Artigo 2_ Propriedades mecânicas e características microestruturais do concreto com areia de rejeito do minério de manganês

Proporções da mistura

Tabela C.1 - Proporções da mistura (% em massa) e quantidade de corpos de prova

Amostra	Quantidade					
	% AR	% RMMn	Resistência à compressão	Resistência à tração	Módulo de elasticidade	Absorção de água
CRef	100%	0	3	3	3	3
15CMn	85%	15%	3	3	3	3
20CMn	80%	20%	3	3	3	3
25CMn	75%	25%	3	3	3	3
30CMn	70%	30%	3	3	3	3

Tabela C.2 - Consumo dos materiais para a confecção dos concretos

Concreto	Cimento (Kg)	Seixo (Kg)	AR (Kg)	MnW (kg)	Água (Kg)	Aditivo (ml)
CRef	8,046	21,790	14,634	0,000	4,660	28,200
15CMn	8,046	21,790	12,439	3,280	4,660	56,000
20CMn	8,046	21,790	11,707	4,373	4,660	77,630
25CMn	8,046	21,790	10,975	5,466	4,660	91,750
30CMn	8,046	21,790	10,244	6,560	4,660	127

Resultados

• Resultado dos ensaios mecânicos para o concreto

Tabela C.3 - Resultados individuais de resistência à compressão para os concretos

%RMMn	Resistência à compressão (MPa)	Média	Desvio Padrão	Coeficiente de variação (%)
CRef	34,58 32,36 27,07	31,34	3,15	10,06
15CMn	34,46 29,61 27,16	30,41	3,03	9,97
20CMn	27,23 25,71 31,38	28,11	2,40	8,53
25CMn	28,41 26,49	27,02	0,99	3,66

	26,17			
	23,81			
30CMn	26,59	26,11	1,72	6,58
	27,94			

Tabela C.4 - Resultados individuais de resistência à tração para os concretos

%RMMn	Resistência à tração (MPa)	Média	Desvio Padrão	Coeficiente de variação (%)
CRef	2,82 1,74	2,28	0,54	23,68
15CMn	2,61 2,53	2,57	0,04	1,56
20CMn	1,89 2,20	2,00	0,20	10,00
25CMn	2,67 2,63	2,65	0,02	0,75
30CMn	3,87 2,83	3,35	0,52	15,52

Tabela C.5 - Resultados individuais do módulo de elasticidade para os concretos

%RMMn	Módulo de elasticidade (GPa)	Média	Desvio Padrão	Coeficiente de variação (%)
CRef	30,94 32,04 25,15	29,38	3,02	10,29
15CMn	26,27 26,33 28,44	27,01	1,01	3,74
20CMn	28,88 28,80 30,55	29,41	0,81	2,74
25CMn	29,34 34,44 26,48	30,09	3,29	10,94
30CMn	31,30 30,43 33,40	31,71	1,25	3,93

Tabela C.6 – resultados individuais de absorção de água por capilaridade

Absorção (Kg/m ²)					
Tempo (h)	CRef	15CMn	20CMn	25CMn	30CMn
3	0,78	0,32	0,32	0,32	0,32
	0,89	0,16	0,32	0,48	0,16
	1,00	0,32	0,32	0,48	0,32
	1,16	0,32	0,48	0,48	0,32
6	1,31	0,32	0,48	0,64	0,32
	1,44	0,48	0,64	0,80	0,48
	2,21	0,80	0,95	1,11	0,80
24	2,51	0,64	0,95	1,27	0,64
	2,71	0,80	1,11	1,91	0,95
	3,07	0,80	1,27	1,27	0,95
48	3,36	0,95	1,11	1,59	0,80
	3,32	0,95	1,27	2,39	0,95
	3,21	0,95	1,27	1,43	0,95
72	3,52	0,95	1,27	1,75	0,80
	3,51	0,95	1,43	2,55	1,11

Análise estatística

Análise entre grupos (ANOVA de uma via)

Tabela C.7 – Compraração entre grupos_ Absorção de água por capilaridade

Análise de Variância	3 horas	6 horas	24 horas	48 horas	72 horas
Kruskal-Wallis	11.212	11.480	12.475	12.797	12.928
Graus de liberdade	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
P-valor	0.0243	0.0217	0.0141	0.0123	0.0116
Significativo	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim

Tabela C.8 – Análise de variância das respostas de resistência dos concretos. Anova de uma via (ANOVA UMA VIA). P<0.05.

Propriedade	Fonte de variação	Graus de liberdades	Soma de quadrados	Quadrado médio	Valor de F	Valor de P	Significativo
Resistência à compressão	Fator	4.00	9.76	2.44	0.174	0.947	Não
	Resíduos	10.00	139.98	14.00	-	-	-
Resistência à tração	Fator	4.00	0.36	0.09	0.543	0.708	Não
	Resíduos	10.00	1.68	0.17	-	-	-
Módulo de elasticidade	Fator	4.00	34.30	8.57	1.232	0.357	Não
	Resíduos	10.00	69.59	6.96	-	-	-

Tabela C.9 – Comparaçāo múltipla

Fatores comparados	3 horas			6 horas		
	DO	DC	DS	DO	DC	DS
Ref. – 15CMn	8.17	10.25	Não	9.33	10.25	Não
Ref. - 20CMn	7.33	10.25	Não	6.00	10.25	Não
Ref. - 25CMn	3.67	10.25	Não	3.83	10.25	Não
Ref. - 30CMn	10.83	10.25	Sim	10.83	10.25	Sim
15CMn - 20CMn	0.83	10.25	Não	3.33	10.25	Não
15CMn - 25CMn	4.50	10.25	Não	5.50	10.25	Não
15CMn - 30CMn	2.67	10.25	Não	1.50	10.25	Não
20CMn - 25CMn	3.67	10.25	Não	2.17	10.25	Não
20CMn - 30CMn	3.50	10.25	Não	4.83	10.25	Não
25CMn - 30CMn	7.17	10.25	Não	7.00	10.25	Não

Tabela C.9 – Continuação_Comparação múltipla

Fatores comparados	24 horas			48 horas			72 horas		
	DO	DC	DS	DO	DC	DS	DO	DC	DS
Ref. – 15CMn	10.67	10.25	Sim	10.17	10.25	Sim	10.17	10.25	Sim
Ref. - 20CMn	6.17	10.25	Não	5.67	10.25	Não	6.00	10.25	Não
Ref. - 25CMn	3.17	10.25	Não	3.33	10.25	Não	3.00	10.25	Não
Ref. - 30CMn	10.00	10.25	Sim	10.83	10.25	Sim	10.83	10.25	Sim
15CMn - 20CMn	4.50	10.25	Não	4.50	10.25	Não	4.17	10.25	Não
15CMn - 25CMn	7.50	10.25	Não	6.83	10.25	Não	7.17	10.25	Não
15CMn - 30CMn	0.67	10.25	Não	0.67	10.25	Não	0.67	10.25	Não
20CMn - 25CMn	3.00	10.25	Não	2.33	10.25	Não	3.00	10.25	Não
20CMn - 30CMn	3.83	10.25	Não	5.17	10.25	Não	4.83	10.25	Não
25CMn – 30CMn	6.83	10.25	Não	7.50	10.25	Não	7.83	10.25	Não

APÊNDICE D

Artigo 3_ Produção de geopolímeros contendo a combinação de dois rejeitos de mineração

Resultados

Tabela D.1 - Dados brutos de propriedades mecânicas e testes de permeabilidade

AMOSTRAS	Resistência à compressão	Resistência à Flexão	absorção de água %	índice de vazios %
RMC 01	41,84	3,0	31,90	44,26
RMC 02	40,34	2,78	31,94	43,15
RMC 03	38,42	3,98	31,06	42,11
10RMMn 1	53,69	2,64	31,89	38,45
10RMMn 2	50,61	3,65	32,19	41,89
10RMMn 3	52,93	2,89	-	
20RMMn 1	43,56	3,64	32,72	41,04
20RMMn 2	39,98	4,86	33,17	44,31
20RMMn 3	43,49	3,37	32,18	41,10
30RMMn 1	31,7	4,20	32,78	44,91
30RMMn 2	34,38	3,38	33,37	44,63
30RMMn 3	34,85	2,79	32,23	46,61

Tabela D.2 - Análise de variância dos dados para avaliar as respostas de resistência à compressão dos grupos aos 28 dias, complementada pelo teste de Tukey.

	Grau de liberdade	Soma do quadrado	Quadrado médio	Valor P
Fator	3	486,255510904533	162,085170301511	9,99748E-05
Residual	8	42,5724249581376	5,3215531197672	

Teste de Tukey_Comparações múltiplas

Diferença de níveis	Centro	Limite Inferior	Limite Superior	Valor P
20RMMn_10RMMn	-10,06666666666667	-16,0984070370536	-4,03492629627968	0,00306122355922656
30RMMn_10RMMn	-17,56333333333333	-23,5950737037203	-11,5315929629463	6,63022E-05
RMC_10RMMn	-12,2097810466667	-18,2415214170536	-6,17804067627967	0,00086856982503225

30RMMn_20RMMn	-7,49666666666666	-13,5284070370536	-1,46492629627968	0,0171041321688749
RMC_20RMMn	-2,14311437999999	-8,17485475038698	3,88862599038699	0,678433341833394
RMC_30RMMn	5,35355228666667	0,678188083720313	11,3852926570537	0,0831154785561531

Tabela D.3 - Análise de variância dos dados para avaliar as respostas de resistência à flexão dos grupos aos 28 dias, complementada pelo teste de Tukey.

	Grau de liberdade	Soma do quadrado	Quadrado médio	Valor P
Fator	3	1,25406666666667	0,418022222222222	0,46351690321878
Residual	8	3,541	0,442625	

Teste de Tukey_Comparações múltiplas

Diferença de níveis	Centro	Limite Inferior	Limite Superior	Valor P
20RMMn_10RMMn	0,896666666666667	0,842901327495743	2,63623466082908	0,405748496533642
30RMMn_10RMMn	0,396666666666667	-1,34290132749574	2,13623466082908	0,8823601822904
RMC_10RMMn	0,293333333333334	-1,44623466082908	2,03290132749574	0,946685029618663
30RMMn_20RMMn	-0,5	-2,23956799416241	1,23956799416241	0,795151505170437
RMC_20RMMn	-0,603333333333333	-2,34290132749574	1,13623466082908	0,693534692075052
RMC_30RMMn	-0,103333333333333	-1,84290132749574	1,63623466082908	0,997353605239348

Tabela D.4 - Análise de variância dos dados para avaliar as respostas de absorção de água complementada pelo teste de Tukey.

	Grau de liberdade	Soma do quadrado	Quadrado médio	Valor P
Fator	3	2,6589020403272	0,886300680109067	0,0695079894924577
Residual	7	1,6715125405318	0,238787505790258	

Teste de Tukey_Comparações múltiplas

Diferença de níveis	Centro	Limite Inferior	Limite Superior	Valor P

20RMMn_10RMMn	0,649109011260101	0,827496141315833	2,12571416383604	0,508196411844745
30RMMn_10RMMn	0,751825305220066	0,724779847355868	2,228430457796	0,396670622240779
RMC_10RMMn	-0,409574806046614	-1,44623466082908	1,06703034652932	0,796536940245411
30RMMn_20RMMn	0,102716293959965	-2,23956799416241	1,42343209279446	0,993475007086169
RMC_20RMMn	-1,05868381730672	-2,34290132749574	0,262031981527781	0,118031644081413
RMC_30RMMn	-1,16140011126668	-1,84290132749574	0,159315687567816	0,0841537939089081

Tabela D.5 - Análise de variância dos dados para avaliar as respostas de índice de vazios complementada pelo teste de Tukey.

	Grau de liberdade	Soma do quadrado	Quadrado médio	Valor P
Fator	3	35,3117526174116	11,7705842058039	0,0422325668317084
Residual	7	17,5471694971827	2,50673849959753	

Teste de Tukey _ Comparações múltiplas

Diferença de níveis	Centro	Limite Inferior	Limite Superior	Valor P
20RMMn_10RMMn	1,9842707442662	-2,79997077305556	6,76851226158796	0,551478593279791
30RMMn_10RMMn	5,21592127564724	0,43167975832548	10,000162792969	0,0341292542684647
RMC_10RMMn	3,00687321661889	-1,77736830070288	7,79111473394065	0,247278074113674
30RMMn_20RMMn	3,23165053138104	-1,04750517002224	7,51080623278431	0,144337534848311
RMC_20RMMn	1,02260247235268	-3,2565532290506	5,30175817375596	0,856428300724102
RMC_30RMMn	-2,20904805902835	-6,48820376043163	2,07010764237492	0,386274575779475