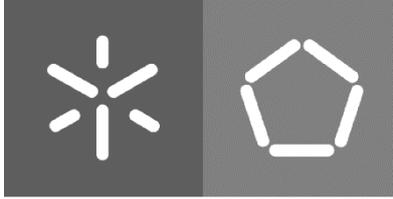




Universidade do Minho
Escola de Engenharia

João Manuel Machado Pinheiro

**Estabilização de um resíduo mineiro através
da ativação alcalina com cinzas volantes**



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

João Manuel Machado Pinheiro

**Estabilização de um resíduo mineiro através
da ativação alcalina com cinzas volantes**

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Engenharia Civil

Trabalho efetuado sob a orientação de
Professor Doutor Tiago Filipe da Silva Miranda
Professor Doutor Nuno Miguel Cordeiro Cristelo

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença [abaixo](#) indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição

CC BY

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Agradecimentos

Agradeço aos meus orientadores, professor Tiago Miranda e professor Nuno Cristelo, pela partilha de conhecimentos e cooperação demonstrada em todas as dúvidas abordadas por mim. Agracio todas as correções e informações transmitidas.

Agradeço ao LEST-UM, pela disponibilização de todo o equipamento e material para a realização da componente experimental da dissertação. Um agradecimento especial ao Sr. Gonçalves pela ajuda e partilha do seu vasto conhecimento, e também ao Eng. Marco e técnico César pela ajuda e disponibilidade para auxiliar nos diferentes ensaios realizados.

Ao meu grupo de amigos no qual tive o privilégio de formar por toda a companhia e ajuda prestada ao longo dos últimos 5 anos, em especial foco á Bruna, pela paciência e ajuda prestada ao longo da dissertação.

Aos meus pais e irmão, pela oportunidade que me ofereceram para realizar um curso superior e motivação para superar todos os momentos difíceis ao longo da vida.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho acadêmico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Estabilização de um resíduo mineiro através da ativação alcalina com cinzas volantes

Resumo

A exploração mineira é um fundamental para a economia de muitos países, incluindo a economia nacional, sendo que esta exploração provoca vários impactos negativos para o meio ambiente. Os resíduos resultantes da mineração são denominados rejeitados mineiros e de forma geral apresentam-se sob forma de lama. Este rejeitado é depositado à superfície, sendo dessa forma necessária a construção de barragens de contenção para confinar a maior quantidade possível num só local, barragens essas muitas vezes construídas incorporando resíduos mineiros. Todavia, estes rejeitados são muitas vezes nocivos para o meio ambiente e não apresentam, na sua forma natural, características mecânicas adequadas para serem utilizadas neste tipo de estruturas sendo necessária, muitas vezes, a sua mistura com um ligante. A mistura destes resíduos com outros resíduos industriais e posterior ativação alcalina tem o potencial de estabilizar o rejeitado mineiro, tornando-o menos perigoso ou eventualmente inerte, permitindo também que estes resíduos inorgânicos e industriais possam ver melhoradas as suas características mecânicas permitindo a sua utilização na indústria da construção num paradigma de economia circular. Desta forma, a dissertação teve como principal foco a construção de provetes que simulassem a deposição dos rejeitados nas barragens de contenção e também a estabilização do material com recurso á técnica da ativação alcalina de resíduos industriais (cinzas volantes).

O plano de trabalho consistiu na caraterização do rejeitado mineiro e das cinzas volantes tendo sido realizados ensaios de caraterização química, mineralógica e microestrutural. Posteriormente, foram efetuados ensaios triaxiais de forma a avaliar o desempenho mecânico dos provetes construídos com o rejeitado antes e após a estabilização. A partir do estudo desenvolvido verificou-se que a técnica de construção de provetes é adequada para a simulação da deposição dos rejeitados e que a sua a estabilização evidenciou resultados mecânicos promissores.

Palavras-Chave: Ativação por via alcalina, rejeitado mineiro, ensaios triaxiais, deposição do rejeitado

Stabilization of a mining residue through alkaline activation with fly ash

Abstract

Mining is a key to the economy of many countries, including the national economy, and this exploitation has a number of negative impacts on the environment. The waste resulting from mining is called mine tailings and in general are presented in the form of mud. This tailing is deposited on the surface, thus it is necessary to build containment dams to confine as much as possible in a single site, dams that are often built incorporating mining waste. However, these tailings are often harmful to the environment and do not present, in their natural form, mechanical characteristics suitable for use in this type of structures and often need to be mixed with a binder. The mixture of these residues with other industrial waste and subsequent alkaline activation has the potential to stabilize the mine tailing, making it less dangerous or possibly inert, also allowing these inorganic and industrial waste improved mechanical characteristics allowing its use in the construction industry in a circular economy paradigm. Thus, the dissertation had as main focus the construction of specimens that would simulate the deposition of tailings in the containment dams and also the stabilization of the material using the activation technique through the alkaline activation of industrial waste (fly ash).

The work plan consisted of the characterization of the mine tailing and the fly ash and chemical, mineralogical and microstructural characterization tests were carried out. Subsequently, triaxial tests were performed to evaluate the mechanical performance of the specimens constructed with the tailings before and after stabilization. From the study developed it was verified that the technique of construction of specimens is adequate for the simulation of the deposition of the tailings and that its stabilization showed promising mechanical results.

Keywords: Alkaline activation, rejected miner, triaxial tests, deposition of the rejected

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vi
Índice	vii
Índice de Figuras	x
Índice de Tabelas	xiii
Lista de Abreviaturas, Símbolos, Siglas e Fórmulas Químicas	xiv
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento Temático	1
1.2. Objetivos da Dissertação	3
1.3. Organização da Dissertação	3
2. Estado do Conhecimento	5
2.1. Rejeitado Mineiro	5
2.2. Origem do Rejeitado	7
2.3. Barragens	8
2.3.1. Método de Montante	9
2.3.2. Método de Jusante	9
2.3.3. Método da Linha de Centro	10
2.4. Deposição de Rejeitados	10
2.5. Drenagem Ácida de Minas	12
2.6. Ativação Alcalina	16
2.6.1. Processo de Ativação Alcalina	18
2.6.2. Precursores	19
2.6.3. Cinzas Volantes como Precursor	21

2.6.4.	Ativadores Alcalinos	22
2.6.5.	Condições de Cura	24
2.6.6.	Fatores que Influenciam o Comportamento Mecânico	25
2.6.7.	Aplicações da Técnica de Ativação Alcalina	30
2.6.8.	Inertização de Rejeitado Mineiro	35
2.6.8.1.	Inertização de Rejeitado Mineiro com Cimento	38
2.6.8.2.	Inertização de Rejeitado Mineiro Recorrendo à Ativação Alcalina	39
3.	Caraterização dos Materiais	42
3.1.	Rejeitado Mineiro	42
3.1.1.	Preparação do Rejeitado Mineiro	42
3.1.2.	Densidade das Partículas Sólidas	43
3.1.3.	Limites de Consistência	44
3.1.4.	Análise Granulométrica	45
3.1.5.	Classificação do Rejeitado: Classificação Unificada Revista	47
3.1.6.	Compactação Pesada e Compactação Leve	48
3.1.7.	Composição Química, Mineralógica e Microestrutural	48
3.2.	Precursor – Composição Química, Mineralógica e Microestrutura	51
3.3.	Ativador Alcalino	52
4.	Comportamento Mecânico do Rejeitado Mineiro	53
4.1.	Rejeitado Mineiro Natural	53
4.1.1.	Preparação do Material Rejeitado	53
4.1.2.	Ensaio de Compressão Triaxial	57
4.2.	Análise de Resultados	58
4.2.1.	Provetes Normalmente Consolidados	58
4.2.2.	Provetes Sobreconsolidados	62

5. Comportamento Mecânico do Rejeitado Mineiro Estabilizado	66
5.1. Caracterização e Composição das Misturas	66
5.2. Análise de Resultados	68
6. Compilação de Resultados	70
7. Conclusões	73
7.1. Conclusões Gerais	73
7.2. Trabalhos Futuros	74
Referências Bibliográfica	75
Anexo	91

Índice de Figuras

FIGURA 1 - TIPOLOGIA DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS (TORGAL E JALALI, 2010)	5
FIGURA 2 - DIAGRAMA TÍPICO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO REJEITADO MINEIRO (ADAPTADO DE (BENVINDO DA LUZ ET AL., 2010)	7
FIGURA 3 - MÉTODO A MONTANTE	9
FIGURA 4- MÉTODO DE JUSANTE.....	10
FIGURA 5 - MÉTODO DA LINHA DE CENTRO	10
FIGURA 6 - EFEITOS AMBIENTAIS DAM (ADAPTADO DE IGHALO ET AL., (2022).....	12
FIGURA 7- CORTES TRANSVERSAIS REPRESENTATIVOS DE POSSÍVEIS COBERTURAS SECAS PARA ÁREAS DE DÉPOSITO DE RM (ENVIRONMENTAL AUSTRÁLIA, 1995; HUTCHISON E ELLISON, 1992 CITADO POR LOTTERMOSER, 2010.....	15
FIGURA 8 - MODELO PROPOSTO PARA O MECANISMO DE GEOPOLIMERIZAÇÃO (ADAPTADO DE KRIVENKO, (2017))	18
FIGURA 9 - PRODUTOS RESULTANTES DA REAÇÃO DE ATIVAÇÃO ALCALINA DE UM PRECURSOR ALUMINOSSILICATO (ADAPTADO DE PROVIS E BERNAL, 2014))	20
FIGURA 10 - MODELO CONCEITUAL PARA AA COM CV. ADAPTADO DE (GARCIA ET AL., 2016)	22
FIGURA 11 - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO PARA 20,30 E 40% DE CINZAS VOLANTES PARA MISTURAS DE 12.5 MOLAL E CURA NORMAL (CN) E ENTERRADA (CE) (ADAPTADO DE CRISTELO ET AL., 2011B))	25
FIGURA 12 - RESULTADOS DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE MISTURAS DE CIMENTO (ADAPTADO DE CRISTELO ET AL., (2013))	27
FIGURA 13- A) EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE NAOH NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO: 20% CV; B) EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE NAOH NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO: 30% CV; C) EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE NAOH NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO: 40% CV (ADAPTADO DE CRISTELO ET AL., (2013))	28
FIGURA 14 - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DA RAZÃO ATÔMICA H ₂ O/NA ₂ O PARA DIVERSAS PERCENTAGENS DE NA(OH) ₂ (ADAPTADO DE TORGAL ET AL., (2007))	28
FIGURA 15-INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CA(OH) ₂ NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (ADAPTADO DE TORGAL ET AL., (2007)).....	29
FIGURA 16 - MÓDULO DE DEFORMABILIDADE (ED) (ADAPTADO DE (MIRANDA ET AL., 2020B)	32
FIGURA 17 - RESULTADOS DE LABORATÓRIO E EM CAMPO APÓS 36 DIAS DE CURA: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (A) ESEC (B) (ε _A =0.5%) (ADAPTADO DE MIRANDA ET AL., 2020B)	32
FIGURA 18- A) EMISSÃO DE CO ₂ ; B) CUSTO DE EXECUÇÃO (ADAPTADO DE (MIRANDA ET AL., 2020B)).....	33
FIGURA 19 - EMISSÃO DE CO ₂ DE COLUNAS ESTABILIZADAS POR ATIVAÇÃO DE CINZAS VOLANTES E ESTABILIZADAS COM CIMENTO (ADAPTADO DE CRISTELO ET AL., 2015)	34
FIGURA 20- ESTRUTURA APROXIMADA DO C-S-H E AS POTENCIAIS POSIÇÕES OCUPADAS PELOS METAIS PESADOS, SENDO Q, 2 E 3 OS POSSÍVEIS LOCAIS DE ALOCAÇÃO DOS METAIS PESADOS (ADAPTADO DE GUO ET AL., (2017B)).....	38
FIGURA 21- RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO MEDIA DAS AMOSTRAS DE REJEITADO MINEIRO ATIVADAS ALCALINAMENTE APÓS 7 DIAS DE CURA (ADAPTADO DE (PERUMAL ET AL., 2019)	40

FIGURA 22-INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO DE HS NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (ADAPTADO DE (CRISTELO ET AL., 2020))	41
FIGURA 23-INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO ENTRE CV/RM NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (ADAPTADO DE CRISTELO ET AL., (2020)).....	41
FIGURA 24-REJEITADO MINEIRO: A) CONFORME RECEBIDO EM LABORATÓRIO; B) APÓS DESTORROAMENTO .	42
FIGURA 25- DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DAS PARTÍCULAS: A) PICNÓMETRO COM TRÊS QUARTOS DE CAPACIDADE DE ÁGUA DESTILADA	43
FIGURA 26- LIMITE DE LIQUIDEZ: A) AMOSTRA COLOCADA NA CONCHA DE CASAGRANDE E COM A RESPETIVA ABERTURA DO SULCO; B) MARCAÇÃO DO SULCOM ONDE SE DEU A UNIÃO	44
FIGURA 27- DIAGRAMA PARA A DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE LIQUIDEZ	44
FIGURA 28- FILAMENTOS CILÍNDRICOS PARA A DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE PLASTICIDADE: A) FILAMENTO AINDA INTACTO; B) FILAMENTO QUEBRADO DEVIDO À REDUÇÃO DO TEOR EM ÁGUA.....	45
FIGURA 29- ENSAIO DE SEDIMENTAÇÃO: A) PREPARAÇÃO DO ENSAIO; B) RETIDOS NO PENEIRO 0.075 MM; C) PROVETE COM OS PASSADOS NO PENEIRO 0.075 MM.....	46
FIGURA 30- CURVA GRANULOMÉTRICA DO REJEITADO MINEIRO.....	46
FIGURA 31- LOCALIZAÇÃO DO REJEITADO NA CARTA DE PLASTICIDADE (ADAPTADO DE ASTM, 2006)	47
FIGURA 32- CURVAS DE COMPACTAÇÃO E HIPÉRBOLE DE SATURAÇÃO: PROCTOR MODIFICADO (CURVA A AZUL), PROCTOR NORMAL (CURVA LARANJA), HIPÉRBOLE DE SATURAÇÃO (CURVA A CINZENTO)	48
FIGURA 33- COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DO REJEITADO MINEIRO (ESPECTRO DRX) ((ABREU. 2021)).....	49
FIGURA 34- COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DAS CINZAS VOLANTES (ESPECTRO DRX) (COELHO, 2017)	51
FIGURA 35- HIDRÓXIDO DE SÓDIO, SOB A FORMA DE GRANULADO	52
FIGURA 36- MOLDE METÁLICO	53
FIGURA 37- MISTURA HOMOGENEIZADA	54
FIGURA 38- DEFINIÇÃO DAS 6 CAMADAS	55
FIGURA 39- PROVETE APÓS SER MOLDADO	56
FIGURA 40- CÂMARA TRIAXIAL A SER PREENCHIDA COM ÁGUA.....	57
FIGURA 41-A) TENSÃO DE DESVIO COM EXTENSÃO AXIAL; B) VARIAÇÃO DA TENSÃO INTERSTICIAL COM EXTENSÃO AXIAL; C) TRAJETÓRIA DE TENSÕES; D) NORMALIZAÇÃO $\Sigma'1/\Sigma'3$	59
FIGURA 42- EVOLUÇÃO DO MÓDULO DE DEFORMABILIDADE EM FUNÇÃO DA EXTENSÃO AXIAL	60
FIGURA 43- TRAJETÓRIA DAS TENSÕES TOTAIS E EFETIVAS	61
FIGURA 44-ENVOLVENTE DE ROTURA PARA EXTENSÃO: A) 0.5% E B) 10.0%	61
FIGURA 45- A) TENSÃO DE DESVIO E EXTENSÃO AXIAL; B) VARIAÇÃO DA PRESSÃO INTERSTICIAL E EXTENSÃO AXIAL; C) TRAJETÓRIA DE TENSÕES EFETIVAS; D) NORMALIZAÇÃO $\Sigma'1/\Sigma'3$	63
FIGURA 46-EVOLUÇÃO DO MÓDULO DE DEFORMABILIDADE EM FUNÇÃO DA EXTENSÃO	63
FIGURA 47-TRAJETÓRIA DE TENSÕES TOTAIS E EFETIVAS	64
FIGURA 48- ENVOLVENTE DE ROTURA PARA EXTENSÃO: A) 0.5% E B) 10.0%.....	64
FIGURA 49- ESQUEMA DE TENSÕES NUM ENSAIO UU (ADAPTADO DE SANTOS, 2003)	66
FIGURA 50- CÂMARA TRIAXIAL ONDE FORAM EXECUTADOS OS ENSAIOS UU.....	66

FIGURA 51- PROVETE MELHORADO ATRAVÉS DA ATIVAÇÃO ALCALINA	67
FIGURA 52- A) TENSÃO DE DESVIO-EXTENSÃO AXIAL DOS PROVETES MELHORADOS; B) MÓDULO DE DEFORMABILIDADE	68
FIGURA 53- TRAJETÓRIA DE TENSÕES.....	69
FIGURA 54- ENVOLVENTE DE ROTURA	69
FIGURA 55- TENSÕES DE DESVIO DOS ENSAIOS NC E SC	70
FIGURA 56- Q X ϵ_A : A) UU VS NC; B) UU VS SC	71
FIGURA 57- MÓDULO DE DEFORMABILIDADE: A) NC VS UU; B) SC VS UU	72

Índice de Tabelas

TABELA 1-CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS GEOPOLIMÉRICOS	30
TABELA 2- AGLUTINANTES (ADAPTADO DE MIRANDA ET AL., 2020B)	31
TABELA 3- COMPOSIÇÃO QUÍMICO DO REJEITADO MINEIRO, OBTIDA POR FRX	50
TABELA 4- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS CINZAS VOLANTES, OBTIDA POR FRX (COELHO, 2017)	52
TABELA 5- QUANTIDADE EM MASSA DE MISTURA INTRODUZIDA PARA A MOLDAGEM DE CADA CAMADA	56
TABELA 6- TENSÃO DE CONFINAMENTO APLICADA AOS PROVETES	58
TABELA 7-PARÂMETROS DE RESISTÊNCIA AO CORTE DO REJEITADO MINEIRO	62
TABELA 8- PARÂMETROS DE RESISTÊNCIA AO CORTE DO REJEITADO MINEIRO	65
TABELA 9- COMPOSIÇÃO DOS PROVETES	67
TABELA 10- PARÂMETROS DE RESISTÊNCIA AO CORTE DO REJEITADO MINEIRO MELHORADO	70
TABELA 11- EXTENSÃO AXIAL DE 0.5% (NC E SC) E 2% (UU)	72
TABELA 12- EXTENSÃO AXIAL 10%	72
TABELA 13- ANEXO I: DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE CONSISTÊNCIA DO REJEITADO MINEIRO (LIMITE DE LIQUIDEZ)	91
TABELA 14- ANEXO I: DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE CONSISTÊNCIA DO REJEITADO MINEIRO (LIMITE DE PLASTICIDADE)	92
TABELA 15- ANEXO I: LIMITE DE LIQUIDEZ, LIMITE DE PLASTICIDADE E ÍNDICE DE PLASTICIDADE DO REJEITADO MINEIRO	92
TABELA 16- ANEXO I: DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE PARTÍCULAS SÓLIDAS DO REJEITADO MINEIRO	93
TABELA 17- ANEXO I: ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO REJEITADO MINEIRO (PENEIRAÇÃO)	93
TABELA 18- ANEXO I: ANÁLISE GRANULOMÉTRICO DO REJEITADO MINEIRO (SEDIMENTAÇÃO)	94
TABELA 19- ANEXO I: DETERMINAÇÃO DO Ω_{OPT} E $P_{D, MAXDO}$ REJEITADO MINEIRO (PROCTOR MODIFICADO)	94
TABELA 20- ANEXO I: DETERMINAÇÃO DO Ω_{OPT} E $P_{D, MAXDO}$ REJEITADO MINEIRO (PROCTOR NORMAL)	95

Lista de Abreviaturas, Símbolos, Siglas e Fórmulas Químicas

°C - Graus Celsius

AA- Ativação Alcalina

Al₂O₃ - Alumina

As – Arsénio

c – Coesão

c' - Coesão Efetiva

Ca - Cálcio

Ca(OH)₂ - Hidróxido de Cálcio

CaCO₃ - Carbonato de cálcio

C-A-S-H - Silicato de cálcio (alumino) hidratado

Cd – Cádmió

Co – Cobalto

CO₂ – Dióxido de Carbono

Cr – Crômio

C-S-H - Silicato de cálcio hidratado

CuFeS₂ – Calcopirite

CV - Cinzas Volantes

DAM – Drenagem Ácida de Minas

Esec - Deformabilidade Secante

Fe – Ferro

Fe(OH)₃ - Hidróxido de ferro

Fe_{1-x}S – Pirrotite

Fe²⁺ - Ião ferroso

Fe³⁺ - Ião férrico

FeAsS – Arsenopirite

FeS₂ – Pirite

G - Densidade de partículas sólidas

H⁺ - Catião hidrogénio

H₂O - Água

Hg – Mercúrio

K - Potássio

K_2SiO_3 - Silicato de potássio

KOH - Hidróxido de potássio

LER – Lista Europeia de Resíduos

LVDT - Linear variable differential transformer

Mn – Manganês

Mo – Molibdénio

Na - Sódio

Na_2CO_3 - Carbonato de Sódio

Na_2O - Óxido de sódio

Na_2SiO_3 - Silicato de Sódio

NaOH - Hidróxido de Sódio

N-A-S-H - Gel aluminossilicato hidratado

Ni – Níquel

NiAsS – Gersdorffite

O_2 - Oxigénio

p' - Tensão efetiva média

P#200 - Percentagem de passados no peneiro #200

Pb – Chumbo

PbS – Galena

pH - Potencial de hidrogénio

q - Tensão de desvio ($q = \sigma_1 - \sigma_3 = N/A_c$)

RM – Rejeitado Mineiro

s' - Abcissa (em tensões efetivas) para determinação da envolvente de rotura

s - Abcissa (em tensões totais) para determinação da envolvente de rotura

Se - Selénio

SiO_2 - Sílica

SO_4^{2-} - Sulfeto

t - Ordenada para determinação da envolvente de rotura

t - Tempo

u - Pressão intersticial

Zn – Zinco

ZnS – Esfalerite

Δu - Variação da pressão intersticial

ϵ_a - Extensão axial

ρ_d - Massa volúmica seca

$\rho_{d,max}$ - Massa volúmica seca máxima

σ_1 - Tensão normal total principal máxima

σ_3 - Tensão de confinamento

φ - Ângulo de atrito

φ' - Ângulo de atrito efetivo

ω - Teor em água

ω_l - Limite de liquidez

ω_{opt} - Teor em água ótimo

ω_p - Limite de plasticidade

1. Introdução

1.1. Enquadramento Temático

O conceito de desenvolvimento sustentável é cada vez mais importante em termos mundiais, o que levou a que várias indústrias, tal como a indústria da construção civil, procurassem alternativas inovadoras de forma a promover um futuro mais sustentável (Brito, 2021). A definição de desenvolvimento sustentável surgiu no Relatório "O nosso Futuro Comum" publicado em 1987 pela Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (CMAD) das Nações Unidas, tendo como objetivo a análise e elaboração de medidas para um equilíbrio entre o desenvolvimento económico e a conservação ambiental. Quer isto dizer que se pretende que haja um desenvolvimento sustentável de modo a melhorar as condições de vida de todos, preservando-se sempre o meio envolvente a curto, mas também a longo prazo.

O desenvolvimento social, económico e industrial dos últimos anos desencadeou um aumento na procura das matérias-primas. A indústria mineira está também a enfrentar desafios económicos, sociais e ambientais. Um destes desafios está relacionado com a quantidade de resíduos mineiros gerados para a obtenção do produto final, tal como, o cobre, estanho, entre outros minérios, sendo considerada a indústria que mais resíduos gera no mundo, entre 5 e 7 bilhões de toneladas por ano em rejeitado mineiro (Marín et al., 2022). Todo este material necessita de ser depositado, e como é um material com baixo valor comercial, tornou-se um problema para as empresas, para além de serem obrigadas a obedecer a regulamentos bastante restritos, tornando os custos de expansão ou criação de novos depósitos muito elevados. Além dos custos mencionados, os materiais associados à mineração, nomeadamente o rejeitado e o escombro, devido à sua composição química e mineralógica, propriedades físicas e à sua superfície específica, está associado muitas vezes a impactos prejudiciais para os ecossistemas (Almeida et al., 2020; Song et al., 2017). Muitos destes resíduos são considerados ácidos, nomeadamente os que são gerados por metais básicos como o cobre e o zinco e uma vez colocados em aterros e ocorrendo a lixiviação dos elementos tóxicos, podem criar sérios riscos de poluição ao meio ambiente, realçando a contaminação do solo, de águas superficiais e lençóis freáticos.

Desta forma, tornou-se imperativo descobrir novos métodos para gerir e reutilizar os excessivos volumes de resíduos mineiros que são gerados e depositados, de forma mais ecológica e com melhor aproveitamento económico (Perumal et al., 2020). A gestão dos resíduos está regulamentada em cada país da Comunidade Europeia, por uma legislação própria. Em Portugal é o Decreto-Lei nº 178 (2006) que regulamenta a gestão, reutilização, reciclagem e valorização dos resíduos. Define ainda que os resíduos devem ser devidamente identificados com base no respetivo código da Lista Europeia de Resíduos (LER), para que se cumpram os respetivos objetivos propostos para a sua gestão sustentável.

É prática comum melhorar e estabilizar o rejeitado mineiro através de processos como a eletrodialise, os tratamentos térmicos, mecânicos e químicos. Entre os métodos mencionados, o tratamento químico destaca-se por ser um dos mais eficazes e traduz-se pela mistura do rejeitado com um ligante, normalmente o cimento Portland. Contudo, na produção de cimento é gerada uma elevada quantidade de dióxido de carbono (CO_2), isto é, por cada tonelada de cimento Portland produzida é gerada uma tonelada de CO_2 , sendo assim a indústria cimentícia responsável por cerca de 7% do total das emissões de gases de efeito de estufa (Camões, 2011). Deste modo, devido a questões ambientais é importante descobrir novas soluções que sejam mais sustentáveis, mas que do ponto de vista mecânico e ambiental sejam equiparáveis às soluções que utilizam como ligante o cimento Portland.

Com base nestes pressupostos, surgiu a estabilização química através da ativação alcalina de resíduos industriais. Os ligantes obtidos pela ativação alcalina apresentam-se como uma solução mais sustentável em termos ambientais e possibilitam uma redução da quantidade de CO_2 , como é o exemplo da utilização das cinzas volantes como ligante, que possibilitam uma redução de 45% na libertação de CO_2 em comparação com a estabilização química com cimento (Provis et al., 2015). Além disso, permite uma reintrodução dos diversos resíduos industriais na economia circular, que por sua vez, diminuiu a quantidade de resíduos depositados em aterro (Rios et al., 2018).

1.2. Objetivos da Dissertação

O objetivo da dissertação é determinar as características mecânicas do rejeitado mineiro natural, tentando reproduzir-se a deposição deste material natural. Um outro objetivo da dissertação passa pela determinação das características mecânicas que a ativação alcalina fornece ao rejeitado mineiro. De modo a serem atingidos os objetivos propostos foram realizados uma serie de ensaios laboratoriais, tanto com o rejeitado mineiro no seu estado original como também após ser estabilizado. O plano de trabalhos realizado consistiu em:

- Caracterização das matérias-primas, especialmente no rejeitado mineiro a estabilizar, dos resíduos (cinzas volantes) utilizados como ligante, e do ativador alcalino (hidróxido de sódio);
- Aprimoramento da construção dos provetes a serem testados;
- Avaliação do desempenho mecânico com base em ensaios triaxiais;

1.3. Organização da Dissertação

A dissertação está estruturada em 7 capítulos. No Capítulo 1 é abordado o tema geral da dissertação, apresentando quais as razões que motivaram o plano de trabalhos a ser desenvolvido, como também o modo como esta estruturada.

No Capítulo 2 é apresentado o rejeitado mineiro, qual a sua origem e os vários métodos utilizados pela indústria mineira para depositarem este material. De seguida é abordado o tema de drenagem ácida, dado que é uma das principais razões para os vários estudos realizados neste tipo de material. Posteriormente, são expostos de forma meticulosa os aspetos relativos à técnica de ativação alcalina, iniciando-se com uma contextualização histórica e a progressiva evolução da técnica de ativação alcalina, seguidamente aborda-se o mecanismo de ativação alcalino e quais os intervenientes necessários e as suas características de modo a que estes contribuam para o aumento da resistência mecânica dos produtos resultantes da geopolimerização. É discutida a utilização de cinzas volantes como matéria-prima e citados alguns trabalhos realizados com a aplicação desta técnica na estabilização de solos. Por fim, são discutidas algumas metodologias utilizadas na

estabilização e/ou inertização do rejeitado mineiro, dando ênfase à estabilização química, comparando a utilização de cimento com a técnica de ativação alcalina.

No Capítulo 3 são apresentados os ensaios de foro geotécnico efetuados ao rejeitado, nomeadamente a densidade das partículas sólidas, limites de consistência, análise granulométrica, ensaios de compactação Proctor. São também ilustrados os resultados obtidos através da análise química efetuada tanto ao rejeitado como às cinzas volantes utilizadas.

No Capítulo 4 aborda-se o modo como foram construídos os provetes. É justificado o material usado durante a construção dos provetes e apresentado os resultados dos ensaios triaxiais realizados com o material no seu estado original.

No Capítulo 5 apresenta-se a composição da mistura realizada para a construção dos provetes com rejeitado melhorado. É apresentada ainda os resultados dos ensaios triaxiais realizados e as conclusões retiradas destes.

No Capítulo 6 é realizada a comparação dos resultados obtidos nos Capítulos 4 e 5, onde se analisa as tensões de desvio obtidas para cada ensaios e também uma comparação das propriedades mecânicas do material.

No Capítulo 7 são apresentadas as conclusões obtidas nas diferentes fases de teste, e são propostas algumas hipóteses a serem desenvolvidas em trabalhos futuros.

2. Estado do Conhecimento

2.1. Rejeitado Mineiro

Em Portugal os resíduos de origem mineral compõem a maioria dos resíduos industriais produzidos, os quais representam, aproximadamente, 30 milhões de toneladas (Figura 1), o que equivale a 58% dos resíduos gerados anualmente. Para além destes resíduos estarem depositados em aterros por todo o nosso território nacional, acresce ainda o facto de serem um entrave à preservação da biodiversidade (Torgal e Jalali, 2010). De forma a perceber o crescimento a nível mundial dos aterros de rejeitado mineiro ao longo dos anos, em 2013 estimaram-se cerca de 7 bilhões de toneladas de rejeitado armazenados, em 2020 cerca de 55,7 bilhões de toneladas e as projeções indicam que em 2025 serão 69 bilhões de toneladas armazenados (Peys et al., 2022).

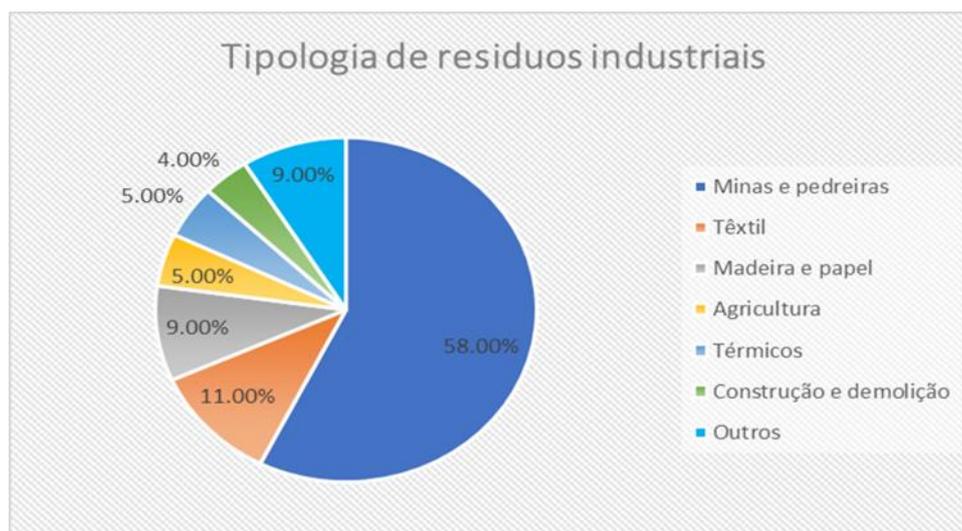


Figura 1 - Tipologia de Resíduos Industriais (Torgal e Jalali, 2010)

De acordo com o Decreto-Lei nº 10/2010 previsto no Artigo 3º, designam-se por rejeitados “os resíduos, sob a forma de sólidos ou lamas, constituídos pela fração não aproveitável resultante do tratamento ou da transformação de recursos minerais por serragem ou corte e por processos mineralúrgicos de separação e ou de concentração, nomeadamente a trituração, moagem, crivagem, flutuação e outras técnicas físico-químicas, para acrescentar mais-valia ou extrair os minerais valiosos do material rochoso sem valor económico”.

Os rejeitados mineiros (RM) são o subproduto de um alargado conjunto de processos que constituem a exploração mineira. Na sua grande maioria, estes processos são húmidos, pois utilizam uma grande quantidade de água, dando assim origem às lamas que contêm os RM (Paiva et al., 2021). Como o RM é um material sem valor económico significativo, é necessário depositá-lo de forma segura no meio ambiente, sendo estes locais denominados de instalações de deposição de rejeitados (Raposo, 2016).

A composição do RM varia consideravelmente de acordo com a matéria-prima extraída, da localização geográfica da mina, do grau de meteorização e dos métodos de processamento adotados (Luukkonen et al., 2018; Perumal et al., 2020; Xiaolong et al., 2021). Geralmente, o RM é um material anguloso e irregular, que é consequência do esmagamento e moagem de todo o processamento do minério, o que faz com que, quando seco, proporcione um elevado grau de atrito entre as partículas (Qaidi et al., 2022; Xiaolong et al., 2021). Parte destes resíduos ainda apresenta um processo de meteorização quando em contacto com o oxigénio e com a água, sendo estes minerais oxidados, ocorrendo a drenagem ácida, que é rica em elementos potencialmente tóxicos, tais como, As, Cd, Co, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn (Lemos et al., 2021; Xiaolong et al., 2021).

A procura por matérias-primas tem aumentado devido ao crescimento das economias, o que gerou, como consequência, uma elevada quantidade de RM produzido (Terrones et al., 2021), sendo o RM depositado em aterros, barragens e lagos (Zhao et al., 2018). Este tipo de armazenamento tem associado a si problemas de cariz ambiental: formação de poeiras que são prejudiciais à saúde humana (Festin et al., 2018), a contaminação de água à superfície, ocupação de terras destinadas à agricultura; geotécnicos (deslizamento de terras) e económicos (Xiaolong et al., 2021; Zhao et al., 2018).

Desta forma, torna-se essencial encontrar soluções para a introdução do RM na economia, pois como foi referido anteriormente, são um risco para o bem-estar do meio ambiente e de forma a reduzir-se o volume em depósito deste material, contribuindo assim para a sua valorização económica e introdução do mesmo no contexto da economia circular.

2.2. Origem do Rejeitado

A indústria mineira tem uma importância significativa para a economia mundial, uma vez que fornece uma elevada diversidade de produtos minerais para consumos industriais e domésticos (Noé, 2018). Este processo é utilizado para a divisão entre o mineral valioso para as empresas e o não valioso (rejeitado), com a finalidade a obtenção de um produto conhecido como concentrado que se trata de um produto rico nos minerais valiosos. Assim sendo, o minério é sujeito a processos de britagem e moagem. No entanto, estes processos são dispendiosos e por essa razão, apenas fragmenta-se o minério necessário, de modo a libertar os minerais desejados (Figura 2) (Benvindo da Luz et al., 2010).

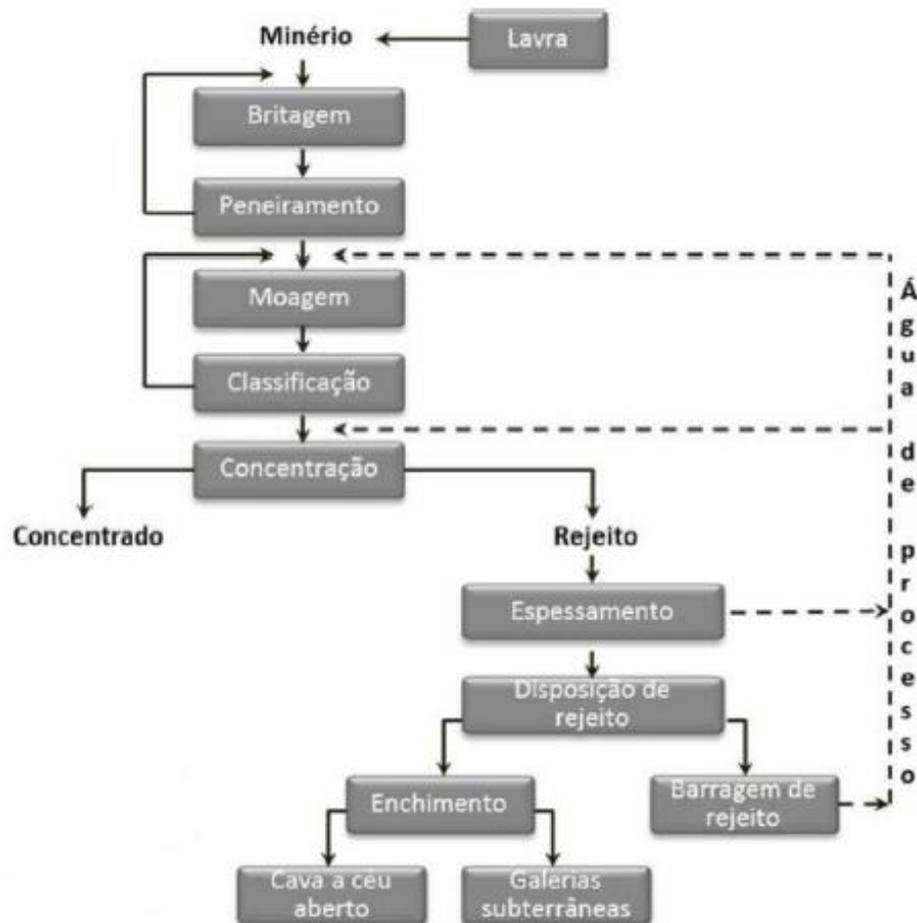


Figura 2 - Diagrama típico do processo de obtenção do rejeitado mineiro (Adaptado de (Benvindo da Luz et al., 2010)

A britagem é a primeira operação a ser executada, tendo como objetivo a redução da dimensão do fragmento de rocha. De seguida, este material é moído, existindo diferentes condicionalismos nesta fase, tendo em conta o tipo de minério e o seu propósito (Raposo,

2016). De seguida ocorre a fase da concentração, que tem como principal função separar o minério das partículas sem valor económico, tratado como rejeitado mineiro. Para esta separação existem alguns processos tais como a separação gravítica, a separação magnética e a flotação (Raposo, 2016; Spooren et al., 2020). Nesta etapa, o RM tem uma consistência semelhante a uma lama e de forma a melhorar o processo mineiro é retirada parte do excesso de água existente, sendo este processo nomeado de espessamento. Este processo tem dois objetivos inerentes: o primeiro em recuperar e reaproveitar esta água para o processo de moagem; o segundo consiste em melhorar as propriedades do RM, de modo a simplificar a sua deposição de forma segura e favorável no meio ambiente (Abreu, 2021; Raposo, 2016). Por fim, o RM resultante do conjunto de processos patenteados anteriormente, pode ser colocado em barragens, minas a céu aberto ou subterrâneas, executando-se uma caracterização mineralógica e química, de modo a avaliar os potenciais contaminantes ao meio ambiente (Benvindo da Luz et al., 2010).

2.3. Barragens

As barragens são a forma mais usual de se armazenar os RM. Elas podem ter dupla função, uma vez que também podem servir de reservatório de água para o processo de extração e concentração de minério (Raposo, 2016). As estruturas de contenção são construídas a partir de um dique de partida, onde posteriormente são construídos os denominados alteamentos (Landim et al., 2018; Raposo et al., 2016). Os alteamentos ou corpo da barragem podem ser construídos através de solo de empréstimo e/ou rejeitados da própria mina, podendo ou não ser impermeabilizados através de um núcleo de argila ou membranas sintéticas (Raposo, 2016).

Segundo Landim et al., (2018) e Raposo et al., (2016) os métodos construtivos de barragens de rejeitados por alteamento sucessivos resumem-se a três métodos clássicos: método de montante, método de jusante e método da linha de centro.

2.3.1. Método de Montante

Este método consiste na construção inicial de um dique de partida, formado por material argiloso compactado. A partir da crista deste dique é despejada uma primeira camada de rejeitados. Neste momento irá formar-se uma praia de rejeitados que servirá como base de fundação do alteamento seguinte. Este processo é repetitivo até que se atinja o ponto de cota máxima definida em projeto (Figura 3). Este é o método mais atrativo dos três, uma vez que é considerado o mais económico e aquele que apresenta maior facilidade na sua execução. Contudo, é um método que apresenta maior risco para roturas, todavia, é necessário salientar que o número de barragens construídas com este método é bastante superior às demais, dessa forma, os dados devem ser interpretados com as devidas cautelas (Raposo, 2016).

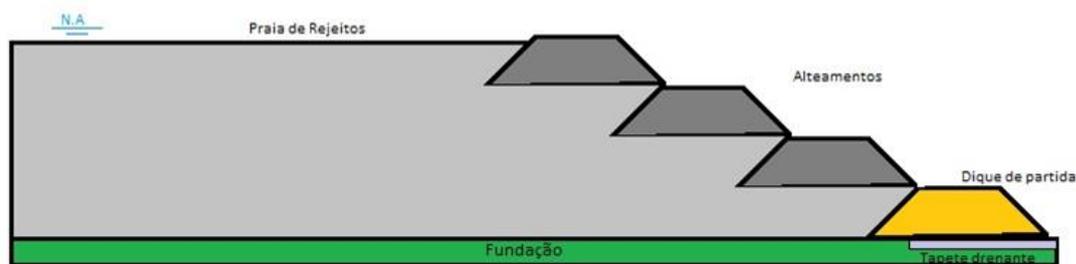


Figura 3 - Método a Montante

2.3.2. Método de Jusante

A construção de barragens utilizando o método de jusante consiste em iniciar a deposição a partir de um dique inicial, realizando seguidamente os sucessivos alteamentos para o lado jusante. Deste modo, é evitado que os alteamentos sejam construídos sobre rejeitado previamente depositado e usualmente pouco consolidado.

O método de construção da barragem pode utilizar técnicas tradicionais, isto é, recorre-se a aterros compactados, a estrutura da barragem apresenta maior fiabilidade no que diz respeito a carregamentos dinâmicos, nomeadamente forças sísmicas e movimentos derivados de explosões na área de mineração. Todavia, este método é bastante mais dispendioso pois são necessárias grandes quantidades de material de aterro, e este valor aumenta de forma exponencial à medida que aumentamos a cota da barragem. Outro inconveniente é a área de implementação necessária, dado que, à medida que aumentamos a cota da barragem necessitamos de aumentar a área ocupada pela fundação (Figura 4).

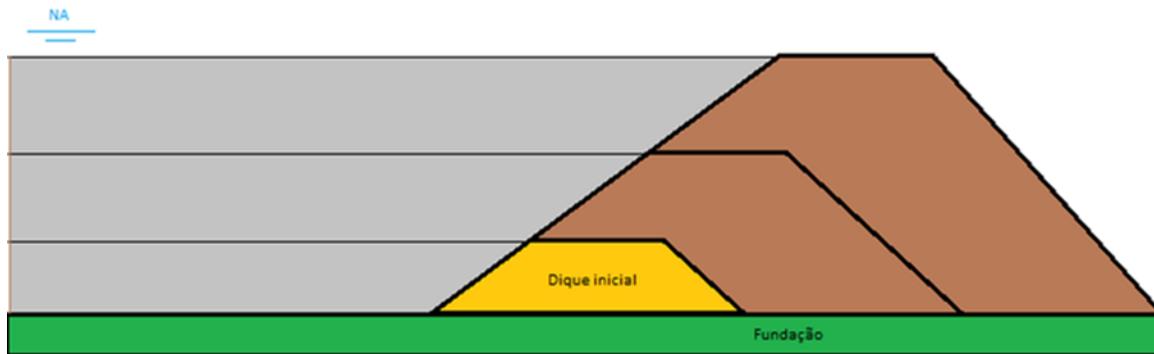


Figura 4- Método de Jusante

2.3.3. Método da Linha de Centro

O método da linha de centro consiste na utilização dos dois métodos anteriores mencionados. Ou seja, o método de deposição do RM é semelhante à do método de montante, contudo, os comportamentos estruturais das barragens construídas com o método da linha de centro são muito semelhantes às do método de jusante (Figura 5).

Este método tem um bom compromisso entre o risco de ocorrer uma rotura causada por uma ação sísmica e o seu custo construção (Raposo, 2016).

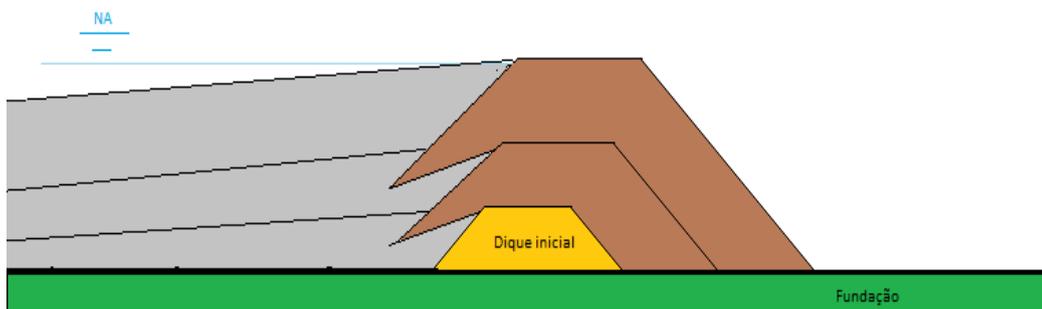


Figura 5 - Método da Linha de Centro

2.4. Deposição de Rejeitados

A forma como os rejeitados são depositados está acoplada a vários fatores, tais como, o tipo de rejeitado, o grau de espessamento a que foram sujeitos, a área disponível, etc. Assim sendo, os rejeitados produzidos pelo processo de beneficiamento podem ser depositados de duas formas: líquida ou em forma de polpa, e em estado sólido.

Apesar de haver uma grande variedade nos tipos de rejeito, existem três principais métodos utilizados na deposição de rejeitado:

- **Deposição convencional:** não existe qualquer espessamento prévio e pode ser efetuada de forma subaérea, depositando-se sobre terreno natural ou sobre RM previamente depositados, ou subaquáticos. Este material é lançado para uma albufeira criada para o efeito. Um aspeto negativo da deposição aérea está em expor os RM ao oxigénio, contribuindo desta forma para a oxidação e produção de ácido, originando a drenagem ácida. Este tipo de problema ocorre quando estamos na presença de RM contendo enxofre (Chi et al., 2022) ou pirite (Banerjee, 2014).
- **Deposição de rejeitados espessados, pasta e rejeitados filtrados:** O espessamento consiste em aumentar o teor de sólidos das lamas dos RM, ou seja, remover parte da água. O resultado do espessamento pode ter diferentes aspetos, consoante o tipo de material a se depositar, isto é, pode ter menor ou maior viscosidade, sendo que quando o RM tem uma viscosidade elevada é denominado de pasta mineral. A deposição de rejeitados filtrados é uma alternativa à deposição convencional, e uma das principais vantagens desta técnica é a recuperação de água, o que ajuda na redução da contaminação dos lençóis freáticos, uma diminuição da área de deposição necessária e eliminação do risco de liquefação. Após a deposição, os rejeitados filtrados podem ser compactados, obtendo-se assim um comportamento geotécnico desejado. Contudo, é uma técnica bastante dispendiosa em relação à deposição convencional, uma vez que, é necessário um elevado gasto energético para se realizar esta técnica (Araya et al., 2021; Raposo, 2016).
- **Deposição subterrânea:** Durante o processo de extração do minério, frequentemente, são criadas cavidades subterrâneas. Estas cavidades necessitam de ser preenchidas e como o processo de extração de minério gera enormes quantidades de RM então estes são utilizados como material de enchimento. Todavia, esta é uma solução parcial devido a ocorrer empolamento do rejeitado mineiro após ser depositado, dado que este material tem um peso volúmico seco que é cerca de metade do peso volúmico da rocha original. Apesar desta adversidade, esta deposição, sob a forma de enchimento de pasta, permite que se consiga uma redução da dimensão da instalação de deposição do RM à superfície, diminuindo desta forma os custos de deposição e conseqüentemente, o custo de encerramento do depósito (Raposo, 2016).

2.5. Drenagem Ácida de Minas

A drenagem ácida de minas (DAM) resulta da evolução de escombrelas reativas pela oxidação de sulfuretos originando soluções aquosas ácidas e ricas em sulfatos (Gomes et al., 2014). É visto como um dos problemas mais alarmante com ameaças ambientais perigosas, provocados pela indústria mineira. Acontece regularmente em RM que incluem minerais sulfuretos, nomeadamente pirite (FeS_2), arsenopirite (FeAsS), galena (PbS), calcopirite (CuFeS_2), gersdorffite (NiAsS), esfalerite (ZnS) e pirrotite (Fe_{1-x}S). Sempre que estes minerais são expostos ao ar, água e microrganismos do solo, sofrem o fenómeno de oxidação, e formam os efluentes ácidos. Estes apresentam baixos valores de pH ($\text{pH} < 4$), e contém altos teores de sulfato e metais (Ighalo et al., 2022; Oliveira et al., 2011) Muitos destes metais são considerados pesados e perigosos como o crómio (Cr), ferro (Fe), alumínio (Al), cobre (Cu), zinco (Zn), chumbo (Pb), molibdénio (Mo) e níquel (Ni) e podem também conter metalóides tóxicos (arsênico (As) e selénio (Se)) (Lemos et al., 2020; Masindi et al., 2022). Os impactos ambientais provocados por DAM são extremamente graves, e podemos dividi-los em 4 categorias: químicas, físicas, biológicas e ecológicas (Figura 6). De entre os sulfetos acima

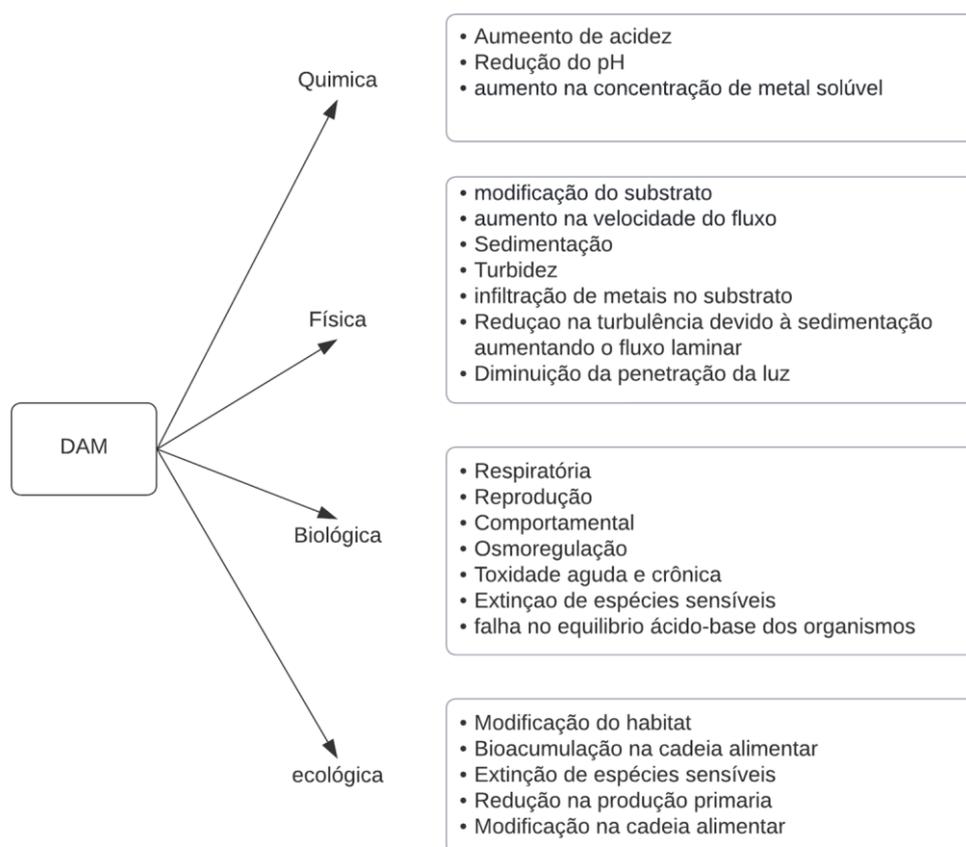


Figura 6 - Efeitos ambientais DAM (Adaptado de Ighalo *et al.*, (2022))

mencionados, a pirite é o mais abundante e está relacionada a depósitos metálicos, sendo considerada como a principal causa de DAM. Este sulfeto é estável tanto em condições ácidas e alcalinas, todavia em condições oxidantes, isto é, em presença de oxigénio torna-se severamente reativa. Este processo de oxidação da pirite foi extensivamente estudado e rege-se pela seguinte sequência de reações (1), (2), (3), (4). Numa primeira instância, a pirite reage à presença do oxigénio e da água, fornecendo iões ferrosos (Fe^{2+}) e sulfetos (SO_4^{2-}) e catiões e hidrogénio (H^+) (Eq. (1)). De seguida, ocorre a oxidação dos iões ferrosos (Fe^{2+}) originando os iões férricos (Fe^{3+}) (Eq. (2)).

Nesta fase, é essencial ter em conta o pH presente, isto é, quando $\text{pH} > 3$ o Fe^{3+} em contacto com a água reage, e precipita dando origem a hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) (Eq. (3)). Em outras circunstâncias, quando $\text{pH} < 3$, a Fe^{3+} atua como agente oxidante da pirite e reinicia-se o ciclo de dissolução da mesma (Eq. (4)), permitindo assim a formação de mais Fe^{2+} e desta forma, através da (Eq. (2)), o aumento na formação de Fe^{3+} (Ríos et al., 2008).



Em suma, a oxidação da pirite é considerado um procedimento cíclico, que está sujeito à temperatura à concentração de iões férricos e oxigénio, como também do pH da solução e de bactérias presentes no meio (Gomes, 2018; Sand et al., 2001). Para que este processo seja interrompido é necessário que seja retirado algum agente oxidante (Fe^{3+} , O_2) ou então o pH da solução é aumentado de forma considerável (Gomes, 2018).

Com o objetivo de prevenir e controlar este problema, várias técnicas foram concebidas, tais como a estabilização utilizando materiais alcalinos, passivação ou microencapsulação, aplicação de bacterídios, controlo de entrada de água, remediação e utilização de materiais de cobertura. A estabilização utilizando materiais alcalinos recorre à

adição deste tipo de material ao RM e outras configurações geológicas que são propícias à ocorrência de DAM. A adição deste material permite aumentar o pH e desta forma, contribui para a dificuldade de ocorrência de DAM. Todavia, esta técnica vai perdendo o potencial de neutralização ao longo do tempo, o que implica que a longo prazo irá ocorrer a formação de DAM (Masindi et al., 2022). Relativamente à técnica de passivação, esta utiliza materiais de revestimento hidrofóbico, material orgânico ou derivados (oleato de sódio, fosfolipídios e substâncias húmicas), que são usados de forma a evitar que certas parcelas de minerais reativos sofram oxidação. Contudo, a exposição ambiental provoca a degradação deste material, e a longo prazo, esta camada torna-se ineficaz proporcionando desta forma a formação de DAM (Masindi et al., 2022). A técnica de bacterídios e controlo de entrada de água têm o mesmo princípio, que se baseia em controlar e reduzir a quantidade de bactérias e água em contacto com o RM, respetivamente. A aplicação da técnica de bacterídios tem como desvantagem a possibilidade dos bactericidas serem tóxicos para organismos vivos, e ser necessário ter em conta as condições ambientais em que o RM está inserido de maneira que o processo seja eficaz. A técnica de controlo de entrada de água é bastante explorada na África do Sul e um dos problemas relatados é o elevado custo que esta operação implica para que a água seja bombeada para o local desejado (Masindi et al., 2022). As técnicas de remediação foram desenvolvidas de forma a reduzir os impactos ambientais negativos contíguos à DAM. De entre as técnicas existentes, as mais empregues são a neutralização, precipitação, adsorção, troca de iões, membrana tecnológica, tratamento biológico e eletroquímico (Masindi et al., 2022; Park et al., 2019). Tal como referido nas técnicas anteriormente mencionadas, a DAM pode persistir durante centenas de anos, o que torna este género de técnicas bastantes dispendiosas e insustentáveis, dado que é necessário fornecer continuamente produtos químicos e energia, e possuem custos de manutenção elevados e ainda acresce o facto de necessitar de mão de obra qualificada (Park et al., 2019).

Devido às limitações apresentadas pela técnica de remediação, desenvolveu-se a técnica de materiais de cobertura ou barreiras físicas, nomeadamente coberturas secas e coberturas de água. As coberturas secas são aplicadas em depósitos de RM a céu aberto, onde se utilizam os materiais sólidos disponíveis nas redondezas da extração, incluindo-se rochas de baixo teor em sulfuretos, resíduos orgânicos, resíduos industriais alcalinos, argila, solos ou subsolos ricos em argila e materiais neutralizantes (Masindi et al., 2022; Park et al., 2019). A

colocação de uma cobertura seca deve ser iniciada quando surgem as primeiras fendas de dessecação na superfície do RM, evitando deste modo, a secagem excessiva o que contribui para que a camada superficial do rejeitado ganhe maior rigidez, minimizando assim o volume de escombros que fica misturado com o rejeitado (Gomes, 2018).

Existe a necessidade deste sistema ter um bom desempenho por um longo período, principalmente nos períodos mais secos do ano, onde existe uma elevada evaporação. Dessa forma, esta cobertura tem de funcionar como um sistema dinâmico no sentido de contrabalançar a precipitação e a evaporação (Lottermoser, 2010). Este sistema pode ser composto por coberturas simples ou complexas, de uma ou mais camadas (Figura 7), em que fatores como as condições climáticas, as propriedades e condições dos materiais utilizados e dos RM, a topografia do terreno, a elevação do solo e a sua vegetação, são condicionantes relevantes para a definição do número de camadas a ser utilizado. Os sistemas de cobertura mais complexos (Figura 7d), são constituídos por múltiplas camadas, sendo algumas delas compactadas, com o objetivo de reduzir a sua permeabilidade, e outras não compactadas, onde é introduzida vegetação. A camada superior tem como função reter a humidade e prevenir a erosão das camadas subjacentes. Após essa camada vem uma camada de granulometria grosseira, tendo como função evitar a percolação da água à superfície da

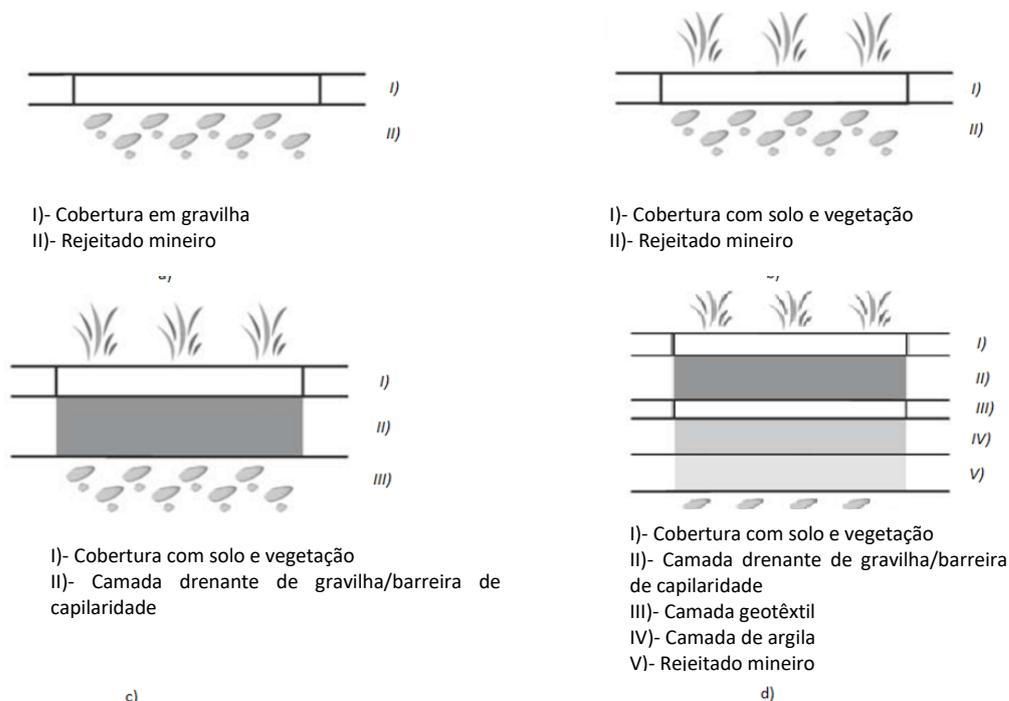


Figura 7- Cortes transversais representativos de possíveis coberturas secas para áreas de depósito de RM (Environmental Austrália, 1995; Hutchison e Ellison, 1992 citado por Lottermoser, 2010)

cobertura e a afluência de oxigénio aos RM. Imediatamente a seguir, a cobertura é completada com uma camada de geotêxtil e uma camada de argila que ajuda a minimizar a reação dos RM (Abreu, 2021; Lottermoser, 2010).

As coberturas com água são usadas como barreira à difusão do oxigénio, isto porque a difusão do oxigénio é mais demorada na água do que no ar, e assim existe uma redução da quantidade de oxigénio que consegue chegar ao RM. O consumo de oxigénio presente na água produz um ambiente anóxico, e assim a taxa de oxidação dos sulfuretos é bastante reduzida, devido à taxa de reposição do oxigénio na água ser lenta. Este tipo de cobertura só deverá ser utilizado em regiões onde as condições climáticas sejam favoráveis, isto é, onde a ocorrência de precipitação seja tal que sustente o nível da água de cobertura necessário. Portanto, a precipitação anual deverá ser superior ao valor da evaporação registada anualmente na região em questão, e deste modo, deve ser evitada esta técnica em regiões áridas e semiáridas (Lottermoser, 2010). Deve também ser referido que a implementação de cobertura com água é inadequada para RM já oxidados, pois os metais pesados dissolvem-se na água. Nestas situações, é recomendada a utilização de uma camada protetora, tal como a turfa, para que se consiga dificultar o transporte de metais pesados (Lottermoser, 2010; Lövgren et al., 2004).

2.6. Ativação Alcalina

A investigação em materiais ativados alcalinamente foi introduzida/iniciada por Glukhovskiy em 1950, tendo este desenvolvido um material ligante que denominou “solo-cimento” produzido a partir de materiais aluminossilicatos juntamente com resíduos ricos em calcário (Olonade e Mohammed, 2019). Volvidos aproximadamente 20 anos, na década de 1970, Davidovits introduziu o termo geopolímero, referindo-se a um polímero mineral aluminossilicato (Olonade e Mohammed, 2019; Provis, 2014).

A ativação alcalina (AA), também ela designada por geopolimerização, é uma reação química produzida por uma solução aquosa, tendo a mistura um precursor sólido, rico em sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), e uma outra solução ativadora com elevado pH, à base de sódio (Na) ou potássio (K) (Abreu, 2021). O teor de cálcio disponível nos precursores tem influência direta na nanoestrutura dos materiais produzidos pela ativação alcalina. Um sistema com um teor de cálcio elevado forma um gel hidratado de cálcio em que a sua estrutura aparenta a da tobermorite. Por outro lado, quando o sistema tem um teor baixo de cálcio propende-se a

formar um gel de aluminossilicato alcalino com uma estrutura análoga e desorganizada de pseudo-zeolítica (Provis, 2014). Assim, a qualidade do geopolímero depende essencialmente da qualidade do material de origem (Freitas, 2017).

O processo inicia-se com a dissolução da sílica e da alumina, num meio fortemente alcalino. Logo após a dissolução dá-se a polimerização, em que as partículas dissolvidas de sílica e alumina se ligam dando origem a moléculas de maiores dimensões, resultando um gel polimérico (Nawaz et al., 2020). Com a ligação do gel a aumentar, todo o sistema vai-se organizando, e origina uma estrutura tridimensional de aluminossilicatos distribuídos arbitrariamente, onde é possível surgir zeólitos cristalizados, considerados como produtos de reação secundários (Xiaolong *et al.*, 2021). Na fase final ocorre o crescimento rápido e o endurecimento do gel, cuja estrutura molecular é muito similar às rochas naturais, partilhando a sua resistência, rigidez e durabilidade (Silva et al., 2020).

De acordo com Khalifa et al., (2019), em geral, qualquer material que contenha uma certa quantidade de alumina e sílica é um potencial precursor a serem utilizados no processo da AA. O processo de seleção do material a ser utilizado é baseado na disponibilidade do mesmo e na sua capacidade de reatividade em soluções alcalinas. Todavia, na maioria dos aluminossilicatos disponíveis, estes apresentam uma estrutura cristalina, tornando-os estáveis para que possam interagir com qualquer tipo de reação química. Desta forma, é necessário que os precursores sejam submetidos a um tratamento térmico prévio, de forma a adquirirem as condições necessárias para a sua ativação. Com este tratamento prévio, irá ocorrer uma desidratação e um conveniente rearranjo dos iões de alumínio e oxigénio, transformando o material cristalino num material amorfo. Em termos práticos, o estado amorfo do material torna-o mais estável, conseqüentemente, mais predisposto a uma reação química e origina um produto final com propriedades cimentícias.

As fontes de aluminossilicatos, designadas de precursores, podem ser de origem natural, como é o caso dos caulinos, que resultam de um processo químico das rochas feldspáticas que, sofrendo um tratamento térmico, origina o metacaulino, e também podem ter origem em resíduos industriais, tais como as escórias (obtidas em altos fornos), as cinzas volantes de carvão (centrais termoelétricas), as cinzas vulcânicas (tratamento térmico) e pó de telhas ou tijolo (fornos industriais de cozedura) (Silva, 2016). Estes produtos apresentam-se

no estado sólido e são relevantes, uma vez que são ricos em SiO_2 e Al_2O_3 e do ponto de vista químico ideais, dado que são materiais amorfos devido ao tratamento térmico do qual são originados. Deste modo, a AA é uma tecnologia alternativa e inovadora, uma vez que permite a reutilização dos resíduos industriais, proporcionando um destino sustentável para os mesmos.

2.6.1. Processo de Ativação Alcalina

O mecanismo de processo da ativação alcalina não é totalmente conhecido e está dependente do material utilizado e do ativador selecionado. Para Glukhovskiy (Torgal et al., 2008a) o mecanismo de ativação alcalina consiste em três etapas: i) Destruição-Coagulação, em que existe a destruição do material de partida dando origem a estruturas frágeis, e conversão das ligações covalentes destruídas numa fase coloidal; ii) Coagulação-Condensação, em que existe aglomeração de material produzido, que interage entre si, provocando uma estrutura coagulada no qual se dará os processos de policondensação; iii) Condensação-Cristalização, nesta etapa ocorre a reorganização, condensação e precipitação dos produtos de reação hidratados (Figura 8).

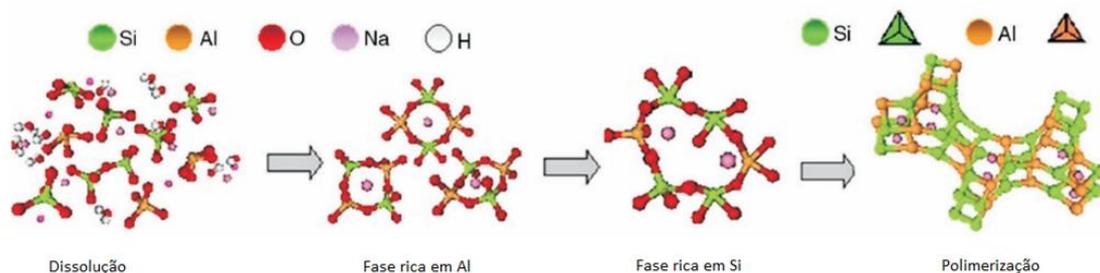


Figura 8 - Modelo proposto para o mecanismo de geopolimerização (Adaptado de Krivenko, (2017))

Como já mencionado anteriormente, a AA é resultado da reação entre materiais aluminossilicatos e substâncias alcalinas ou alcalinoterrosas, tais como: ROH , R(OH)_2 , R_2CO_3 , R_2S , Na_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{R}_2 \cdot (\text{n})\text{SiO}_2$, em que R é a representação de um íon alcalino como o Na e K, ou um íon alcalino do solo como Ca. Segundo Cristelo et al., (2012) e Villa et al., (2010), a AA pode ser descrita como um processo de policondensação, no qual a SiO_2 e AlO_4 tetraédricas se interligam e partilham os íons de oxigênio (O). Para os autores, o processo inicia-se com uma elevada concentração de hidróxido (OH^-) no meio alcalino promovendo a quebra de ligações covalentes entre Si-O-Si, Al-O-Al e Al-O-Si da fase vítrea da matéria-prima (aluminossilicato original, i.e. precursor), ocorrendo uma transformação dos íons de alumina

e sílica em coloides, e libertando-os na solução. A grandeza da dissolução é dependente da quantidade e natureza das fontes de alumina e sílica e pH. De forma geral, minerais com dissolução de maior extensão apresentam melhores resistências a forças de compressão, após a conclusão da geopolimerização. Em paralelo, os catiões alcalinos Na, K ou Ca^{++2+} atuam como blocos de construção da estrutura, contrabalançando a abundância de cargas negativas ligadas à modificação da coordenação de alumínio, no decorrer da fase de dissolução. De acordo com alguns autores, entre eles (Criado et al., 2007; Fernández e Palomo, 2005; Provis, 2014), o gel polimérico originado imediatamente após o ativador entrar em contacto com a fonte de sílica/alumina, tem uma razão Si/Al de 1. Dado que a percentagem de sílica presente no solo é bastante maior que a alumina, pode justificar o facto de as ligações Al-O serem quebradas mais facilmente do que Si-O. Conforme a reação evolui existe uma diminuição da fonte de alumínio enquanto a sílica continua a ser dissolvida na matriz, aumentando desta forma a razão Si/Al. Com o decorrer do tempo, aumento de cura, ocorre a formação de uma solução rica em iões, que precipitam e se acumulam em torno do núcleo e se reorganizam, dando origem a estruturas Si-O-Al e Si-O-Si mais estáveis e ordenadas (a formação de Al-O-Al não é favorecida). O produto resultante é um gel aluminossilicato amorfo, que com o tempo de cura, evolui da fase rica em Al e prossegue para a fase rica em Si. Imediatamente após a precipitação sucede a cristalização que é responsável pelo endurecimento do material, que eventualmente amadurece em cimento alcalino (as ligações poliméricas Si-O-Al são as principais ligações poliméricas resultantes) (Cristelo et al., 2012; Rios et al., 2016).

2.6.2. Precursores

Os precursores denominados de ligantes geopoliméricos são qualquer material inorgânico que tenham na sua constituição SiO_2 e Al_2O_3 em quantidades superiores ou iguais a 80% (Bignozzi et al., 2014), em que se dá preferência àqueles que foram sujeitos a um tratamento térmico de modo a torná-lo amorfo. Com as características anteriormente mencionadas, inserem-se no leque de possíveis matérias-primas para a obtenção de ligantes geopoliméricos as cinzas volantes, escórias granuladas de alto forno, cinzas cauliníticas, metacaulino ou até mesmo resíduos de pedreiras e minas (Torgal et al., 2008b; Zhang et al., 2020).

De acordo com (Provis, 2014) e (Provis e Bernal, 2014) podem ser descritos dois modelos peculiares de AA (Figura 9), no qual o teor de cálcio é o fator preponderante. O primeiro modelo está relacionado com sistemas com baixo teor em cálcio, onde se inserem as cinzas volantes e metacaulino, que na presença de uma solução alcalina de média a elevada concentração, dá origem a um produto de reação que se expõe sob a forma de um gel aluminossilicato estruturalmente desordenado e altamente transversal (N-A-S-H). O segundo modelo diz respeito aos precursores de alto teor de cálcio, tais como escórias de alto forno, cal ou cimento Portland, que em presença de uma solução alcalina de baixa a média concentração, dá origem a um produto de reação do tipo aluminossilicato alcalino ou um hidratado de silicato de cálcio (C-A-S-H).

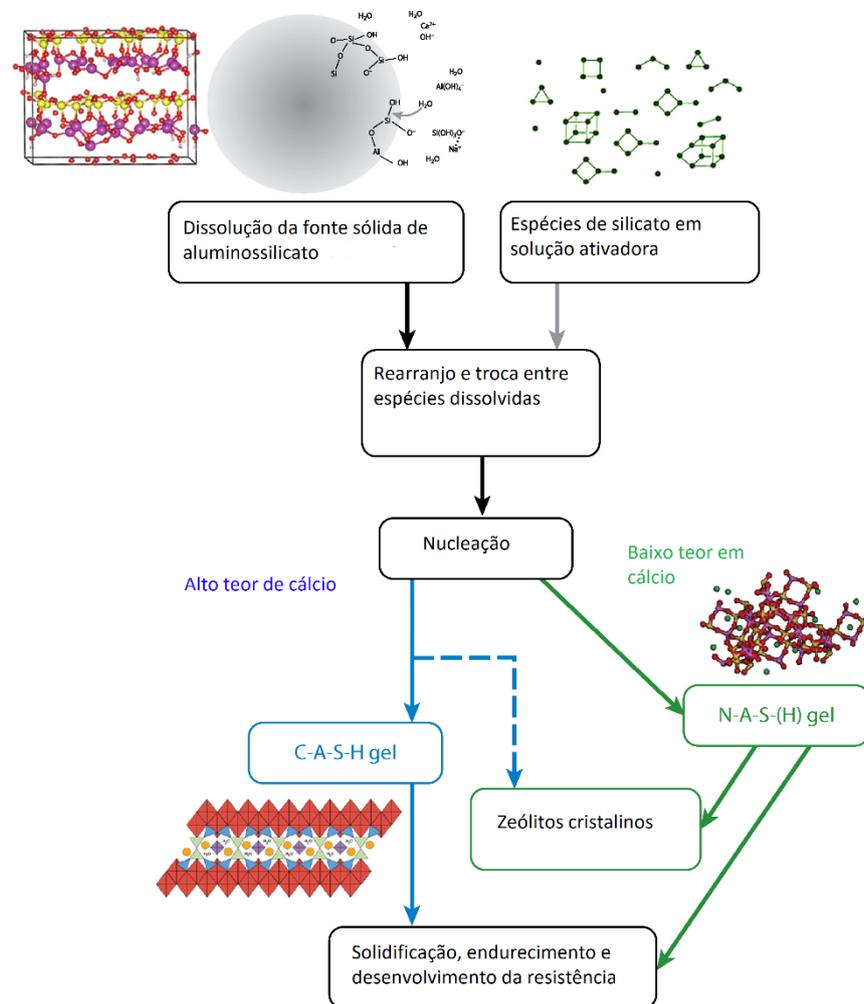


Figura 9 - Produtos resultantes da reação de ativação alcalina de um precursor aluminossilicato (Adaptado de Provis e Bernal, 2014)

2.6.3. Cinzas Volantes como Precursor

A combustão de carvão pulverizado, geralmente para a produção de energia elétrica, dá origem às cinzas volantes (CV) que são a matéria inorgânica não queimada durante o processo. Segundo (Murmu et al., 2018) este processo de queima é responsável pela criação de aproximadamente 1 bilhão de toneladas de cinzas por ano. Na Europa, as CV são recorrentemente usadas na produção de cimento e betão, como material cimentício complementar e como aditivo, respetivamente (Bignozzi et al., 2014). De acordo com (Diaz-Loya et al., 2019; Miranda et al., 2020a) o reaproveitamento das CV é aproximadamente de 50% da produção anual. Em Portugal, por razões políticas e ambientais, ficou estabelecido que em 2023 a produção de energia proveniente da queima do carvão iria ser extinta, e consequentemente, as centrais termoelétricas serão encerradas. Embora sejam fechadas as centrais termoelétricas em Portugal, ainda se realizam estudos em que se usa as CV como precursor, dado que é um material bastante poluente. A sua reutilização é bastante relevante e uma das sugestões propostas é a implementação de CV como ligante de geopolímeros, devido às suas propriedades, uma vez que é composta principalmente por sílica e alumina, no estado amorfo, com forma e tamanho favoráveis à AA (Toniolo e Boccaccini, 2017). Além disso, de acordo com Cristelo *et al.*, (2011), devido às características mencionadas anteriormente, as CV são mais suscetíveis à combinação com ativadores alcalinos, sendo estes à base de sódio e potássio.

As CV são caracterizadas em duas classes tendo em consideração o teor em cálcio na sua composição: CV com baixo teor em cálcio (<10%, Classe F), que resultam da queima de carvão betuminoso, apresentando propriedades pozolânicas, mas em contrapartida não possuindo propriedades aglomerantes; CV com alto teor em cálcio (20%>, Classe C), geradas na queima de carvão sub-betuminoso e têm propriedades pozolânicas e aglomerantes (Botelho, 2010; Cristelo et al., 2012). A presença de cálcio na reação de AA tem um contributo favorável para um aumento das capacidades mecânicas do material geopolimérico, através de um produto de reação do tipo N-S-H (Li et al., 2017).

Um modelo para a AA de CV foi proposto por Fernández e Palomo (2005) como está representado na Figura 10, no qual o processo se inicia com um ataque químico na superfície das CV, onde se originam pequenas cavidades nas partículas de CV, expondo deste modo as

partículas de dimensão menor ao ataque alcalino. Neste momento, o produto de reação é gerado tanto no exterior como no interior das partículas (Figura 10b). Com o evoluir da reação, ocorreria a dissolução das CV e a precipitação dos produtos de reação, sendo que estes iriam cobrir as esferas que não reagiram e, deste modo, dificultar o contacto destas com a solução alcalina (Figura 10c). A presença destas partículas não reagidas é importante, uma vez que aumentam a densidade da pasta com o preenchimento dos vazios existentes. No final do processo, não existe um gel uniforme pelo que irão coexistir na mesma pasta partículas não reagidas, partículas atacadas pela solução alcalina e produtos de reação (i.e., N-A-S-H ou zeólitos) (Figura 10d) (Garcia et al., 2016).

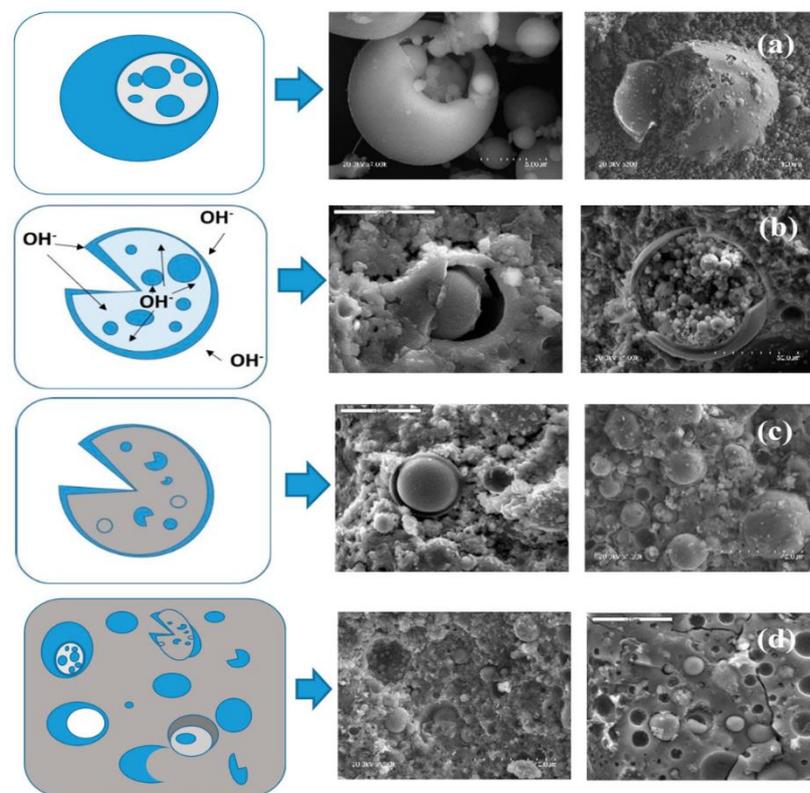


Figura 10 - Modelo conceitual para AA com CV. Adaptado de (Garcia et al., 2016)

2.6.4. Ativadores Alcalinos

A reação de ativação alcalina inicia-se com a dissolução provocada por ativadores químicos. Os mais frequentemente utilizados são o hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), carbonato de sódio (Na_2CO_3), os silicatos de sódio (Na_2SiO_3) ou potássio (K_2SiO_3).

De modo geral, a ativação alcalina é uma reação de hidratação de aluminossilicatos com substâncias ativadoras do tipo alcalino ou alcalinoterroso, particularmente (ROH, $R(OH)_2$), sais de ácidos fracos (R_2CO_3 , R_2S , RF), sais de ácidos fortes (Na_2SO_4 , $CASO_4 \cdot 2H_2O$) ou sais silicatados do tipo $R_2 \cdot (n)Si_2O$, onde R é um íon alcalino do tipo Na ou K, ou alcalinoterroso como o Ca (Puertas e Torres, 2014). A natureza e a dose utilizada de ativador alcalino terá um fator determinante na reologia dos materiais AA, mas também contribuirá para a cinética da hidratação, logo, terá impacto nos processos de ajustes e endurecimento o que é relevante para a evolução da força do material geopolimérico e para a sua durabilidade (Bílek et al., 2021). Ao iniciar-se a reação alcalina, o ativador controla os mecanismos da reação, intensificando a solubilidade do precursor, pelo aumento de pH proporcionado pelo meio, uma vez que este proporciona a presença de íons OH^- (Abreu, 2021). Além disso, os íons alcalinos (K^+ e Na^+) atuam como agentes formadores de estrutura, compensando o excesso de carga negativa resultante da alteração da coordenação do alumínio com o oxigênio, sendo estes os componentes que irão determinar as propriedades dos ligantes (Soares, 2013).

De acordo com Soares (2013), os ativadores são reagentes que necessitam de ser preparados quimicamente, e podem ser caracterizados em duas classes: os simples, que são constituídos por uma base alcalina, e os compostos, formados através da associação de uma base alcalina e com um silicato de sódio ou potássio. Os ativadores compostos são os mais requisitados nas reações alcalinas, resultantes da mistura com hidróxido de sódio ou potássio com silicato de sódio. Para Palomo et al., (1999), os ativadores complexos proporcionam processos reativos mais rápidos e teoricamente mais completos, ao invés dos ativadores simples. Fernández e Palomo, (2005) apresentam um aumento na resistência de 40 MPa para 90 MPa após um dia de cura, onde foi utilizado um ativador alcalino à base de NaOH e silicato de sódio, ao invés de apenas NaOH. Um outro estudo relevante foi realizado por (Xu e Van Deventer, (2000) onde confirmaram que a utilização de um silicato de sódio proporciona o aumento da dissolução dos materiais precursores. De modo a completar este estudo, os mesmos autores estudaram a geopolimerização de dezasseis minerais naturais aluminossilicatos, chegando à conclusão que a maioria destes minerais não consegue fornecer Si suficiente à reação de modo a iniciar-se o processo de geopolimerização. Devido a este fator, a adição de silicato de sódio era necessária, e evidenciaram que as soluções ativadoras de NaOH têm melhor comportamento na dissolução do que soluções à base de KOH.

Puertas et al., (2000) efetuaram um estudo sobre ativação alcalina de pastas cimentícias, em que usaram apenas escórias e cinzas volantes, sendo o ativadas por NaOH com as concentrações das soluções de 2 molal e 10 molal. Avaliando os resultados verificaram que a resistência mecânica aumentou com o respectivo aumento da percentagem de escórias no aglomerado (até atingir os 100%), para a situação em que se utilizou um ativador com maior concentração (10 molal). Mais recentemente, Cristelo et al., (2011) concluiu que altas concentrações de NaOH, isto é, superiores a 7,5 molal, na ativação de cinzas volantes, causam a predominância do gel geopolimérico, com umas ligeiras precipitações de cálcio distribuídas pela mistura. Todavia, não é observável o esperado efeito dessas precipitações (aumento inicial de resistência relativamente à mesma mistura sem cálcio), a não ser que seja fornecida uma quantidade significativa de hidróxido de cálcio na fase inicial. Como resultado, foi permitido ao autor determinar a otimização do valor da concentração do ativador, quantificando-a em 12,5 molal.

2.6.5. Condições de Cura

Para Brough e Atkinson (2002) o processo de cura é entendido como o processo em que se mantém apenas o teor em humidade essencial à mistura, garantindo ainda uma temperatura favorável ao processo de ativação alcalina dos materiais aglomerados, de modo a serem potencializadas as propriedades desejadas, tais como resistência e durabilidade. Estas propriedades irão desenvolver-se eficazmente durante a cura apenas se esta for adequada e decorrer durante o tempo técnico apropriado. Para estes autores, o processo de cura é vital para a obtenção de uma mistura cimentícia de boa qualidade, concluindo-se assim que a temperatura tem influência direta no desenrolar das reações.

Bakharev (2005) investigou a influência da temperatura de cura elevada na fase de composição, microestrutura e desenvolvimento da resistência de materiais geopoliméricos, preparados à base de cinzas volantes de classe F e soluções de hidróxido de sódio e silicato de sódio. O autor teve a particularidade de estudar o efeito de armazenamento da amostra à temperatura ambiente antes de esta ser colocada numa estufa para desenvolvimento da resistência. Após análise dos resultados, comprovou que o armazenamento das amostras à temperatura ambiente antes de estas serem colocada na estufa foi benéfica para um melhor

rearranjo entre as moléculas, e desta forma contribuiu para o aumento da resistência mecânica do material.

Para Cristelo et al., (2011) a resistência mecânica obtida em misturas com utilização de CV, é dependente do tempo de cura, havendo ainda melhorias após um ano (Figura 11), diferenciando-se do tempo de cura do Cimento Portland, que adquire grande parte da sua resistência até aos 28 dias de cura. Assim sendo, as condições de cura que envolvam misturas com silicato de sódio/hidróxido de sódio e cinzas volantes, não são exigentes em termos de temperatura, uma vez que, podem ser curadas à temperatura ambiente, sendo necessário garantir que não existem perdas de água.

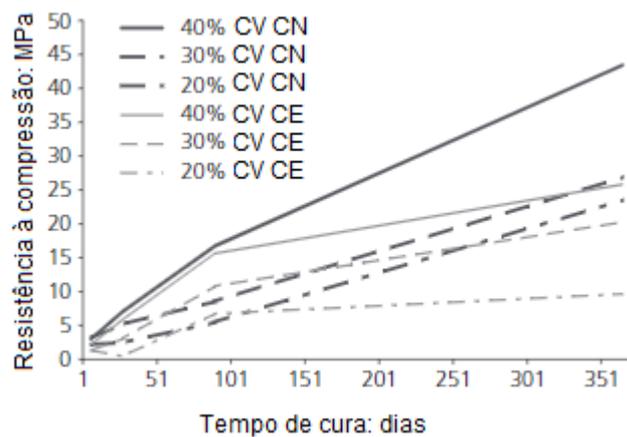


Figura 11 - Resistência à compressão para 20,30 e 40% de cinzas volantes para misturas de 12.5 molal e cura normal (CN) e enterrada (CE) (Adaptado de Cristelo *et al.*, 2011b))

2.6.6. Fatores que Influenciam o Comportamento Mecânico

As propriedades mecânicas que os geopolímeros irão desenvolver são influenciadas pelas características das matérias-primas utilizadas, tais como a composição e reatividade dos materiais precursores, a origem e concentração do material alcalino, parâmetros relacionados com a cura, tais como temperatura, tempo e humidade de cura (Bernal et al., 2014; Gavali et al., 2019; Kantarcı et al., 2019).

Davidovit (1980) sugeriu, tendo como base a química das zeólitas, alguns limites e razões molares de composição de forma a otimizar os resultados de durabilidade e resistência dos geopolímeros (Na pode ser substituído por K):

- 1) No ativador · $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,85$
- 2) No metacaulino · $0,20 < \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 < 0,48$
 $3,30 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4,50$
 $0,80 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1,60$
- 3) Entre o ativador e o metacaulino · $10 < \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} < 25$

No entanto, existem diferentes autores que discordam de Davidovits relativamente às proporções sugeridas, e umas das possíveis diferenças é relativa à cristalinidade da fonte de aluminossilicato. Para Hos et al., (2002) e Rahier et al., (1996) usando precursores diferentes tais como as cinzas volantes e escórias de alto forno, as razões molares apresentadas por Davidovits não são aplicadas diretamente, uma vez que, nem toda a sílica e alumina presentes nos materiais referidos é reativa. Duxson et al., (2005) realizaram um estudo em que se preparou amostras com metacaulino e uma solução alcalina de silicato $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=1$, em que estudou o impacto da variação da concentração de Si/Al entre 1,15 e 2,15 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,3;4,3$), onde relatam que a máxima resistência à compressão se verificou para uma razão de 1,9 e em comparação a amostra de razão 1,15 teve um aumento de 400%.

Puertas et al., (2000) estudaram elementos ensaiados aos 28 dias de cura, em que a mistura continha 50% de cinzas volantes e 50% de escória, juntamente com NaOH de 10 molal e curadas a 25° C, tendo registado uma resistência à compressão de 50 MPa. Estes resultados foram ainda comparados com outros anteriormente realizados com misturas apenas com escória, identificando que apenas 5% das misturas mostraram ser mais resistentes, o que demonstra a importância das cinzas volantes. Wang et al., (2012) estudaram qual a razão Si/Al que melhor se adequa à utilização de cinzas volantes como precursor, tendo concluído que a melhor razão seria de 2.0, Duxson et al., (2005) afirmaram que o aumento da razão Si/Al está relacionada com a formação de produtos de reação mais homogêneos e densos. Relatam ainda que as partículas residuais de sílica (não reagidas) conferem um reforço da microestrutura do geopolímero, uma vez que favorecem a forte ligação entre o ligante e as partículas de sílica não reagidas.

Cristelo et al., (2013) estudaram a AA utilizando como precursor de cinzas volantes da classe F (baixo teor em cálcio), e como solução ativadora recorreram ao hidróxido de sódio, tendo definido concentrações de 10, 12.5 e 15 molal, juntamente com silicato de sódio,

estabelecendo uma razão $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de 2. Neste estudo, Cristelo *et al.*, (2013) verificaram que quanto maior for a percentagem de cinzas volantes na mistura maior são os valores absolutos de resistência. Salienta-se que na Figura 12 são demonstrados os resultados da resistência à compressão das amostras, onde se concluiu que os valores mais elevados da resistência à compressão foram obtidos para as misturas com 40% de CV e concentrações molais de 15. Esta conclusão torna-se relevante uma vez que significa uma redução do custo e também um melhor manuseio da mistura. Ainda relativamente à Figura 12, os autores concluíram que para períodos de cura mais longa as concentrações de 12 molal são as que permitem obter maior valores de resistência, face a um desenvolvimento mais eficaz da estrutura dos produtos resultantes.

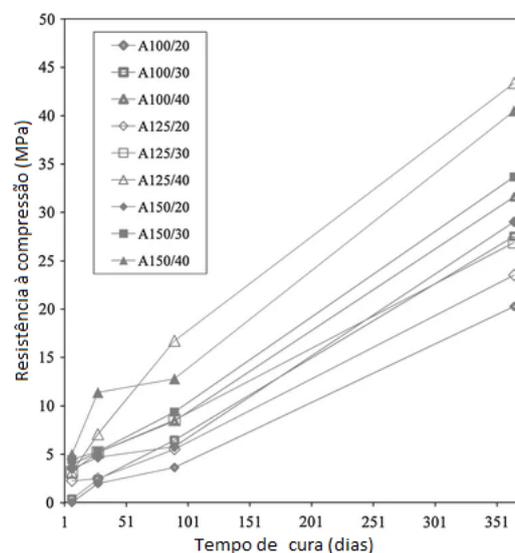


Figura 12 - Resultados da resistência à compressão de misturas de cimento (adaptado de Cristelo *et al.*, (2013))

Pela Figura 13 os autores concluíram que tanto o hidróxido de sódio como as CV influenciaram de forma significativa o desenvolvimento da resistência à compressão. Os autores confirmaram deste modo o estudo realizado por Hu *et al.*, (2009) que chegaram a uma conclusão semelhante, tendo ainda sugerido que as concentrações seriam o fator determinante para o ganho de resistência. Todavia, esta última parte acabou por ser corroborada, dado que uma mistura com 40% das CV e concentração de 12,5 molal apresentou maiores valores de resistência. Quando as CV são misturadas com o ativador, a fase vítrea das mesmas começa a dissolver-se. O melhor desempenho da dissolução revela-se a curto prazo, isto é, entre os dias 7 e 28, para amostras com 15 molal, uma vez que, quanto maior for a concentração disponível na mistura, maior é a velocidade de dissolução e menor

é o tempo disponível para o crescimento do gel polimérico numa estrutura cristalizada (Cristelo et al., 2013).

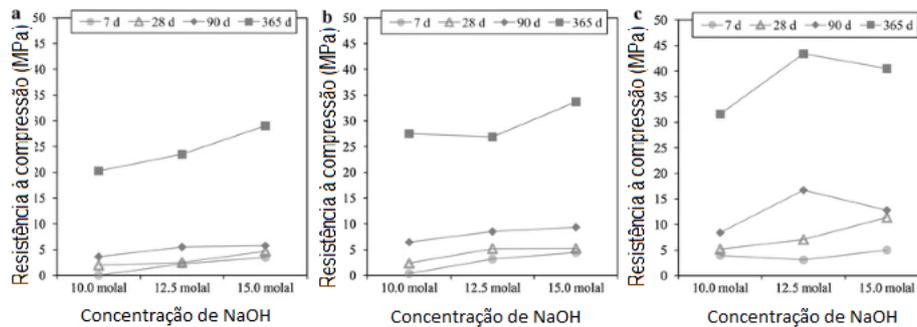


Figura 13- a) Efeito da concentração de NaOH na resistência à compressão: 20% CV; b) Efeito da concentração de NaOH na resistência à compressão: 30% CV; c) Efeito da concentração de NaOH na resistência à compressão: 40% CV (Adaptado de Cristelo et al., (2013))

Um estudo realizado por Torgal et al., (2007) concluiu que a presença de cálcio tem influência na resistência mecânica das misturas, visto que, utilizando-se um ligante como o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), com percentagem de 10%, se obtém uma resistência à compressão de aproximadamente 30 MPa, quando estamos na presença de uma mistura de concentração de 16 molal de NaOH. De acordo com os autores, estes valores são possíveis devido à importância da relação atômica $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ em que, quanto mais baixa for esta razão melhores resultados serão obtidos na resistência à compressão, tal como relatado por Puertas et al., (2000) (Figura 14).

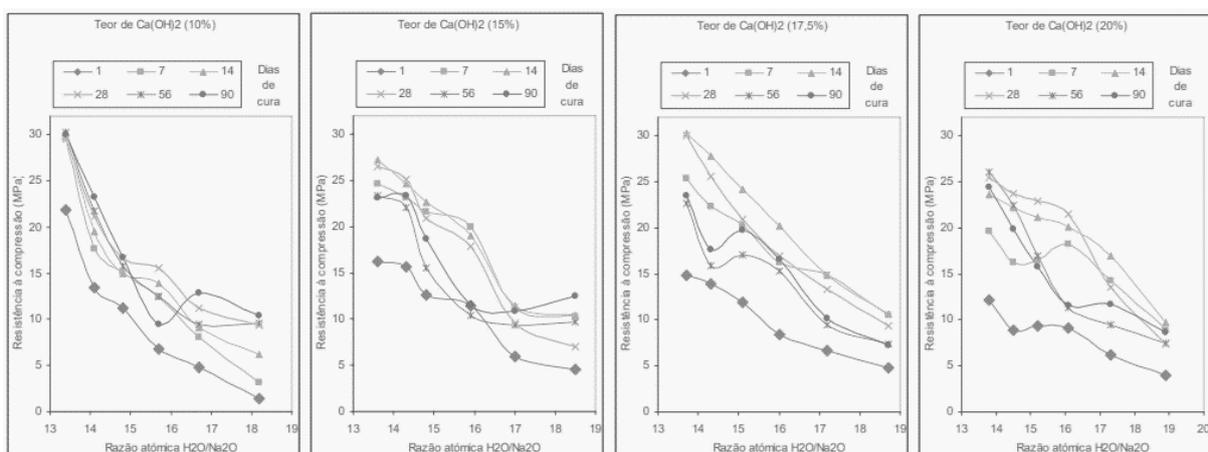


Figura 14 - Resistência à compressão em função da razão atômica $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ para diversas percentagens de Na(OH)_2 (Adaptado de Torgal et al., (2007))

Pela análise da Figura 15, os autores verificaram que para misturas com percentagens superiores a 10% de Ca(OH)_2 , houve um decréscimo da capacidade resistente após o período de 14 dias de cura. Uma das possíveis causas deste comportamento pode estar relacionada com a formação simultânea de duas fases hidratadas distintas, a formação de um gel polimérico e um gel do tipo C-S-H, que como já descrito anteriormente, ao contrário de se complementarem, estes preenchem os vazios do aglutinante e formam uma matriz densa e homogênea, onde existe uma disputa entre si por silicatos solúveis e espaço disponível para o seu crescimento.

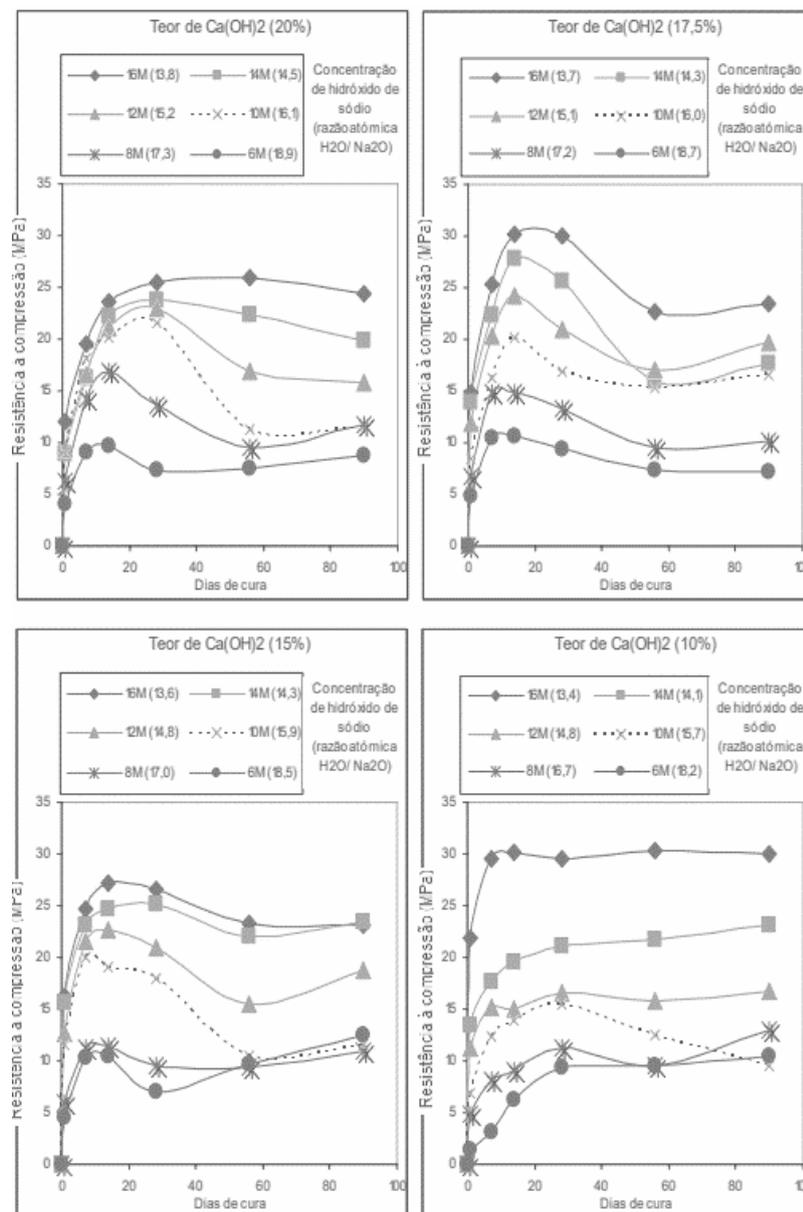


Figura 15-Influência da concentração de Ca(OH)_2 na resistência à compressão (Adaptado de Torgal *et al.*, (2007))

2.6.7. Aplicações da Técnica de Ativação Alcalina

De uma forma geral, é consensual afirmar-se que as principais vantagens na utilização de geopolímeros está ligada à sua elevada resistência à compressão, à capacidade térmica e ao facto de se reaproveitar resíduos industriais. Contudo existem outras vantagens que estão descritas na tabela seguinte:

Tabela 1- Características dos materiais geopoliméricos

Características	Referências
Boa resistência à abrasão	Freitas, 2017; Wang et al., 2005
Cura e endurecimento célere, mas controlável	Lee e Van Deventer, 2002
Boa adesão a metais, vidro, materiais cerâmicos e substratos de cimento	Bell et al., 2008
Preserva os aços devido ao elevado pH e tem bom comportamento à ação dos cloretos	Miranda, J et al., 2005; Muntingh et al., 2006
Material de relativa facilidade de moldagem, para diferentes formas de moldagem	Davidovits, 1991
Boa resistência térmica	Lyon et al. 1997; Pinto et al., 2009
Condutividade térmica reduzida e baixa retração	Duxson et al., 2006
Boa capacidade resistente a soluções ácidas e salinas	Palomo et al., 1999

Tendo em conta as características apresentadas anteriormente, os geopolímeros têm sido estudados como um ligante, tentando com que este possa substituir o cimento Portland (Robayo et al., 2021). Além disso, outros autores têm realizados estudos para a estabilização de solos recorrendo à ativação alcalina utilizando cinzas volantes (Cristelo et al., 2012), já que esta técnica contribui para a melhoria nas propriedades do solo tais como na resistência mecânica e módulo de deformabilidade (Rios et al., 2016; Vitale et al., 2017).

Miranda et al., (2020b) realizaram um estudo em que pretendiam avaliar a estabilização de uma argila arenosa, sendo este estudo realizado num aterro experimental, onde procuraram usar diferentes materiais precursores e ativadores, de modo a conseguirem estabelecer um grau de comparação entre as diferentes soluções aplicadas *in situ* (Tabela 2) e soluções mais convencionais como a utilização de cal e cimento.

Tabela 2- Aglutinantes (Adaptado de Miranda *et al.*, 2020b)

Mistura	ID	Teor em água (%)	NaOH/CV
4% de cal	L4	14.2	-
5% de cimento	C5	14.5	-
20% de CV ativadas por via alcalina com NaOH e Na ₂ SiO ₃	FA20a	13	0.18
20% CV ativadas por via alcalina com NaOH	FA20b	13	0.26
20% CV ativadas via alcalina com solução de limpeza de alumínio	FA20CS	13.4	0.03

Na Figura 16 apresentam-se os valores do módulo de deformabilidade (E_d), onde verificaram que em todos os segmentos o valor de E_d do solo natural é constante e apresenta um valor de 73 MPa. Deste modo, registaram pouca evolução de E_d para L4 e FA20CS, em que os autores justificam este facto com a presença de um teor em água superior ao ótimo para L4 e a presença de partículas agregadas bastante grandes, o que pode ter tornado a homogeneização do solo com o estabilizador difícil, em FA20CS. A Figura 17 ilustra os resultados de resistência à compressão e o respetivo módulo de deformabilidade secante (E_{sec}) para as amostras recolhidas *in situ* e para as produzidas em laboratório, após 36 dias de cura. Perante estes valores, os autores concluíram que as condições de compactação e tempo de cura tiveram, como esperado, influência nos valores obtidos nos testes realizados, obtendo-se dessa forma, diferenças no que diz respeito a resistência à compressão *in situ*/laboratório na ordem dos 24% e 44%, enquanto que para o E_{sec} foram registados valores de 16% e 44%. Tiraram ainda notas do segmento FA20a, pois apresenta maiores variações, tendo sido proposto que esta mistura era mais suscetível a fatores como temperatura, humidade, precipitação, compactação e ao tráfego de veículos pesados. Considerando apenas os valores *in situ*, de realçar que o segmento C5 apresenta valores muito semelhantes ao FA20a, e que por outro lado, o segmento FA20b tem características mecânicas inferiores a FA20a. Tais diferenças são apontadas à adição de Na₂SiO₃ para o segmento FA20a, ao qual foi atribuída a justificação para o aumento de resistência de carga e de rigidez. Os segmentos L4 e FA20CS não constam na figura, uma vez que, não se recolheu amostras devido ao elevado teor em água e ao tamanho dos agregados, todavia, as amostras preparadas em laboratório foram ensaiadas e registaram valores de resistência à compressão na ordem 0.69 MPa e 2.37

MPa, respetivamente. Em relação ao módulo de deformabilidade registaram 52 MPa e 322 MPa, para L2 e FA20CS. Em suma, os autores concluíram que os resultados do segmento C5 e FA20CS são muito similares, salientando deste modo o potencial do resíduo mineiro industrial (solução de limpeza de alumínio) como um ativador alcalino alternativo.

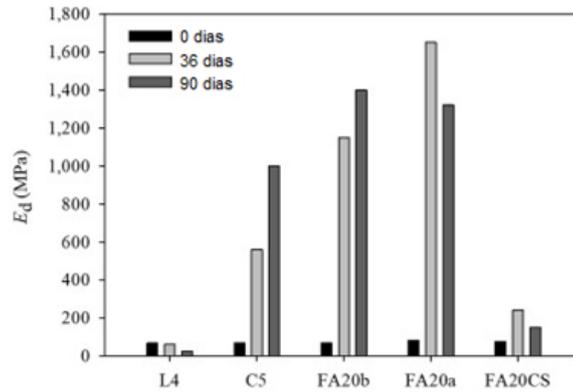


Figura 16 - Módulo de deformabilidade (E_d) (Adaptado de (Miranda *et al.*, 2020b))

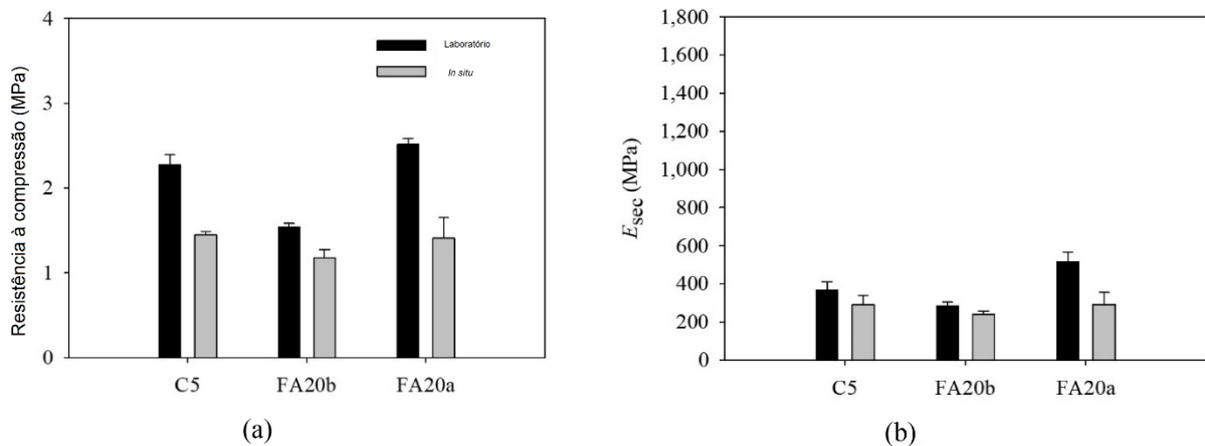


Figura 17 - Resultados de laboratório e em campo após 36 dias de cura: Resistência à compressão (a) E_{sec} (b) ($\epsilon_a=0.5\%$) (Adaptado de Miranda *et al.*, 2020b)

Miranda et al., (2020b) analisaram ainda o impacto ambiental e custo financeiro das várias misturas relatadas, chegando à conclusão que seria necessária uma otimização das formulações alcalinas, sendo focada na redução de NaOH e Na₂SiO₃, dado que, estes apresentam um custo bastante superior ao cimento Portland, e como apresentam maior volume o custo do transporte aumentou significativamente (Figura 18).

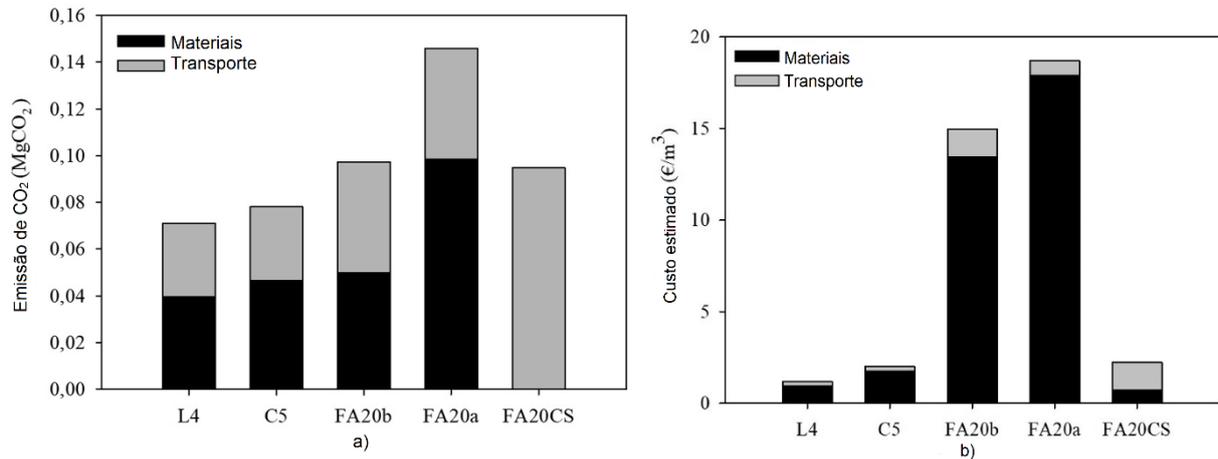


Figura 18- a) emissão de CO₂; b) custo de execução (Adaptado de (Miranda *et al.*, 2020b))

Cristelo et al., (2015) realizaram um estudo em que o foco estava nos custos financeiros e emissões de CO₂ associadas à estabilização de um solo residual granítico com recurso à ativação alcalina de cinzas volantes, tendo como técnica de comparação a estabilização tradicional, utilizando cimento Portland. Foram realizadas algumas colunas melhoradas de acordo com o processo “jet grouting”, no qual a mistura era composta por uma solução ativadora de silicato de sódio e NaOH (utilizando concentrações de 10 molal e 12,5 molal), e como termo de comparação misturas com cimento de 200 kg/m³, 300 kg/m³ e 400 kg/m³. No que diz respeito, à análise financeira apontou como a solução mais vantajosa a utilização do cimento Portland, dado que o custo era 90% do da mistura estabilizada com recurso à ativação alcalina de cinzas volantes. Miranda et al., (2020b) chegaram à mesma conclusão, como já visto anteriormente. Em termos ambientais, Cristelo *et al.*, (2015) tiveram em consideração vários critérios, tais como, o fornecimento do material, energia, transporte, montagem/desmontagem do local de construção, entre outros (Figura 19), para associar as taxas emissoras de CO₂. Como resultado, verificaram que as colunas realizadas com ativação alcalina apresentam valores de emissão inferiores ao cimento Portland (menos 33%). Perante estes dados, os autores sugeriram uma otimização dos ligantes a ser utilizados no processo de

ativação alcalina, nomeadamente sugerem a utilização de resíduos para formar o ativador alcalino, e desta forma diminuir tanto as emissões de CO₂ como também os custos associados à operação.

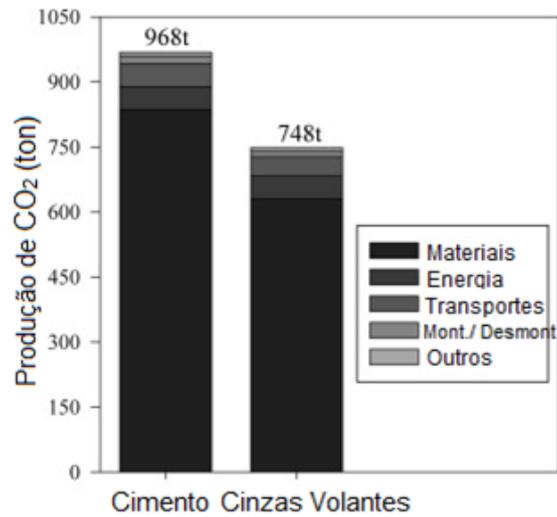


Figura 19 - Emissão de CO₂ de colunas estabilizadas por ativação de cinzas volantes e estabilizadas com cimento (Adaptado de Cristelo *et al.*, 2015)

2.6.8. Inertização de Rejeitado Mineiro

A inertização consiste na eliminação ou redução do risco ambiental de um resíduo mineiro. Em termos termodinâmicos, a inertização está associada ao atraso do equilíbrio do rearranjo das partículas do material sob o meio ambiente em que este está inserido. Desta forma, a inertização do RM foca-se no melhoramento e estabilização do mesmo, tendo como objetivo principal a sua reutilização, e assim promover a sua reciclagem e valorização, de modo a haver uma redução das áreas de deposição deste material, assim como uma diminuição das matérias-primas e dos custos que lhe estão associados no que diz respeito à sua eliminação (Torgal e Jalali, 2010). Técnicas como o espessamento, dessulfurização (flotação), eletrodialise, tratamentos térmicos, mecânicos e químicos são utilizados como forma de inertizar os RM.

O espessamento de RM consiste no processo de remoção de água que os torna mais espessos, densos e viscosos, tendo como finalidade recuperar e reaproveitar a água em excesso dos RM e melhorar as propriedades dos RM de modo a simplificar a sua disposição de forma mais segura e ambientalmente sustentável (Jorge, 2020; Raposo et al. 2016). Além disso, esta tecnologia permite otimizar a estabilidade geotécnica, uma vez que torna o material mais coeso, logo, o material tem ganhos nas suas características resistentes (Jorge, 2020). Esta técnica permite ainda a redução da oxidação dos minerais de sulfuretos e formação dos lixiviados, o que é benéfico no que diz respeito à redução do risco de contaminação do solo e das águas superficiais e também nas pluviais, a alteração da paisagem é reduzida e permite um rápido crescimento da vegetação verde (Nunes, 2015).

A dessulfurização é um método que separa minerais de sulfureto dos RM, tendo como objetivo diminuir o risco dos RM produzirem DAM. Este processo gera uma fração concentrada de resíduos contendo sulfuretos e uma outra fração praticamente inerte, em que esta última pode ser utilizada como cobertura de resíduos para a prevenção de DAM (Martins et al., 2013). A flotação é um método aplicável a minérios de baixo teor e granulometria fina, e realizado num meio aquoso com utilização de reagentes, tendo como base o comportamento físico-químico e as propriedades hidrofóbicas das partículas do minério em suspensão (Martins et al., 2013).

A eletrodialise é um processo que exige energia elétrica como força motriz, e consiste em separar por membranas e com base na migração seletiva de íons da solução aquosa através das trocas iônicas. Como resultado deste processo surgem duas novas soluções: uma solução mais diluída e outra mais concentrada que a original (Cromo et al., 2016). Esta técnica tem demonstrado potencial na remoção/recuperação de substâncias perigosas de resíduos mineiros, mais concretamente em arsénio (35%) e tungsténio (22%) (Almeida et al., 2020).

O tratamento mecânico tem como objetivo principal a imobilização de metais pesados presentes nos rejeitados, utilizando-se para tal bolas que irão fresar/desgastar o solo, sem que sejam utilizados quaisquer tipos de aditivos. Este processo, de acordo com (Montinaro et al., 2007; Yuan et al., 2019), consiste no fornecimento de energia mecânica às partículas do solo, sendo esta fornecida por meio da colisão de bolas, sem adicionar aditivos. Segundo os mesmos, devido ao movimento das bolas e ao facto de estas estarem restritas a um compartimento, irão produzir uma elevada quantidade de energia que irá ser transferida para o solo e desta forma proporcionar transformações físico-químicas, que por sua vez irão ser bastante eficazes no que diz respeito à inertização das partículas pesadas do solo.

O tratamento térmico utiliza o calor/temperatura com vácuo, tendo o intuito de modificar as características e propriedades do rejeitado contaminado. Park et al., (2015) relatam que a utilização desta técnica tem alta eficiência mesmo com o deslocamento da maquinaria. Isto é, são utilizadas mantas térmicas à superfície e em profundidade são instalados conjuntos de poços com aquecedor/vácuo verticais, que irão proceder à remoção dos contaminantes do rejeitado. Os tratamentos térmicos também podem basear-se na sinterização e derretimento do RM, a altas temperaturas, transformando-os em resíduos ambientalmente estáveis e sob a forma de vidro ou cerâmica. Desta forma, os materiais pesados são isolados e dificulta-se o processo de lixiviação (Guo et al., 2017). O processo de sinterização é efetuado com o aquecimento do rejeitado, com temperaturas entre 900 °C e 1000 °C, de maneira a não ocorrer fusão do material e a transformá-lo num material cerâmico compacto (Zacco et al., 2014). Mais recentemente, tem havido investigação relacionada com a utilização de RM em formas vítreas em materiais cerâmicos, denominados de materiais vitrocerâmicos (Guo *et al.*, 2017). A fabricação deste material é um processo que segue uma sequência de moagem, fusão a altas temperaturas e moldagem, seguindo-se um tratamento térmico de forma a obter-se as fases cristalinas do material vítreo (Fonseca et al., 2019). Ye et

al., (2015) estudaram a possibilidade de introduzir resíduos da exploração de minas de ouro como matéria-prima na fabricação de materiais vitrocerâmicos. Este estudo iniciou-se com o registo do peso do RM, que foi misturado de acordo com fórmulas estabelecidas pelos autores, que foram posteriormente colocadas num forno elétrico, no qual mantiveram o material a 1480 °C durante 2 horas. O resultado deste período sob a ação do calor foi transferido para um molde metálico, pré aquecido entre os 200-300 °C de modo que o choque térmico fosse relativamente baixo. De seguida, procedeu-se à desmoldagem, mas antes das amostras arrefecerem, foram colocadas novamente sob uma temperatura de 600 °C, para nova cozedura, durante 1 hora, e só depois foram colocadas a arrefecer á temperatura ambiente. De acordo com os resultados, os autores concluíram que o material vitrocerâmico foi fabricado com sucesso, tendo em conta a percentagem de 60% a 80% utilizada de massa do RM. Registaram ainda que quanto maior a percentagem em massa de RM menor era a temperatura de cristalização dos provetes, e que este incremento de RM contribuiu para o aumento de algumas características, tais como, o aumento da resistência à flexão, dureza, densidade, coeficiente de expansão térmica e resistência ao desgaste.

Os tratamentos químicos são métodos muito práticos, que funcionam através da adição de alguns agentes imobilizadores ao rejeitado que diminuem o movimento, a biodisponibilidade e a bio acessibilidade dos metais pesados. Os metais pesados são fixados por processos de precipitação química, troca iónica e adsorção (Tang e Ni, 2021). Em termos físicos, os agentes imobilizadores agem como ligantes cimentícios das partículas, proporcionando uma baixa mobilidade dos elementos tóxicos no interior do solo. Quimicamente, os agentes tentam proporcionar ao solo um ambiente alcalino, aumentando o seu pH, e conseqüentemente diminuem a solubilidade dos metais pesados, dado que a solubilidade dos mesmos é dependente do pH (Jiménez et al., 2009). Apesar de ser considerada uma solução económica, simples e rápida, não remove os metais pesados do solo e a estabilidade deste deve ser controlada a longo prazo (Gong et al., 2018). Os principais agentes imobilizadores/ligantes são o cimento Portland, cal, asfalto, polímeros, etc. (Brehm et al., 2013; Jiménez et al., 2009).

2.6.8.1. Inertização de Rejeitado Mineiro com Cimento

O cimento Portland é um dos materiais mais utilizados pela construção civil e na imobilização de resíduos não é diferente, sendo o mais utilizado como imobilizador de resíduos tóxicos/metais pesados. A utilização deste material como ligante ainda hoje é realizada devido ao conhecimento do seu processo de endurecimento e o seu fácil manuseamento (Guo et al., 2017). Devido a estas características, em contacto com o rejeitado mineiro ocorre a formação de uma estrutura monolítica de elevada integridade estrutural, e desta forma, facilita a imobilização dos elementos tóxicos e melhora a resistência mecânica do RM (Chen et al., 2009). Através da adição de água, ocorre a reação de hidratação da mistura, dando origem à formação de alguns compostos importantes, tais como, silicato de cálcio hidratado (C-S-H), aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2). Este último composto é aquele que proporciona um ambiente de reação fortemente alcalino, sendo o pH regularmente de 12 e 13. A hidratação e posteriormente a consolidação da mistura, é dada através de reações exotérmicas, dando origem a minerais intermédios entre o gel C-S-H e a fase cristalina (Desogus et al., 2013). Guo et al., (2017) explicam que os metais pesados podem ser incorporados nas partículas do cimento, estando integradas nas fases C-S-H ($\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$). O C-S-H é o principal produto da hidratação do cimento Portland, e a sua estrutura possui camadas imperfeitas e vazios na sua constituição, vazios estes que podem ser preenchidos pelos metais pesados (Figura 20).

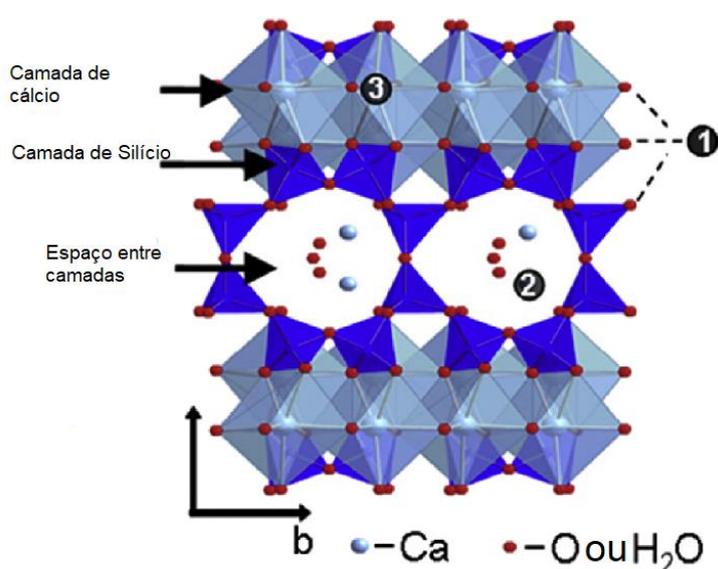


Figura 20- Estrutura aproximada do C-S-H e as potenciais posições ocupadas pelos metais pesados, sendo q, 2 e 3 os possíveis locais de alocação dos metais pesados (adaptado de Guo et al., (2017b))

2.6.8.2. Inertização de Rejeitado Mineiro Recorrendo à Ativação Alcalina

Tal como descrito anteriormente, a inertização de RM com recurso ao cimento Portland é bastante utilizada, todavia, é necessário procurar alternativas a este material (Araújo et al., 2020). Uma das soluções que tem sido estudada é a utilização de resíduos industriais ou resíduos provenientes da mineração. Contudo, para o reaproveitamento destes materiais é necessário ter em conta os elementos potencialmente tóxicos, e deste modo, é necessário um devido tratamento para que não haja poluição do meio ambiente (Terrones et al., 2021). Assim, surgiu a ativação alcalina como uma nova tecnologia para a qual são usados resíduos industriais e que fornecem um caminho para materiais de construção inorgânicos mais sustentáveis (Kinnunen et al., 2018). Para além dos potenciais benefícios em termos ambientais, alguns autores que afirmam que esta técnica é mais económica em relação à utilização de cimento Portland (Cristelo et al., 2021; Torgal et al., 2009, 2012).

Uma revisão realizada por Rao e Liu, (2015) permitiu chegar à conclusão de que a mistura entre o RM e a ativação alcalina apresenta resultados promissores quanto à imobilização de metais pesados. Todavia, os RM apresentam pouca reatividade no processo de geopolimerização, tendo como comparação outros resíduos como escórias, cinzas volantes e metacaulino. Devido a este fator, é necessário a utilização de RM com a um precursor rico em silício e alumínio (Torgal et al., 2008b), de modo a aumentar a reatividade da reação e ao mesmo tempo melhorar as propriedades dos geopolímeros sintetizados (Xiaolong et al., 2021).

Perumal et al., (2019) realizaram um estudo para avaliar qual o impacto da ativação alcalina de RM de três explorações mineiras diferentes (fonte de Fosfato, caulinite e lítio), em que apenas utilizaram o RM como precursor e ativadores alcalinos ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ ou Na_2SiO_3). Os RM sofreram um pré-tratamento de secagem e moagem antes de serem preparadas as amostras.

As amostras foram ensaiadas em termos de resistência à compressão, tendo sido variado o tratamento de calcinação. Observando a Figura 21 os autores chegaram à conclusão de que a ativação alcalina foi bem-sucedida nas amostras P e K, mesmo que estas não tenham sofrido tratamento térmico. A resistência à compressão teve um aumento nas amostras de RM P e K, de 62% e 25% respetivamente, para 750 °C. Contudo, é importante realçar que a

temperatura tem interferência para a resistência à compressão máxima, pois possibilita a recristalização do conteúdo amorfo.

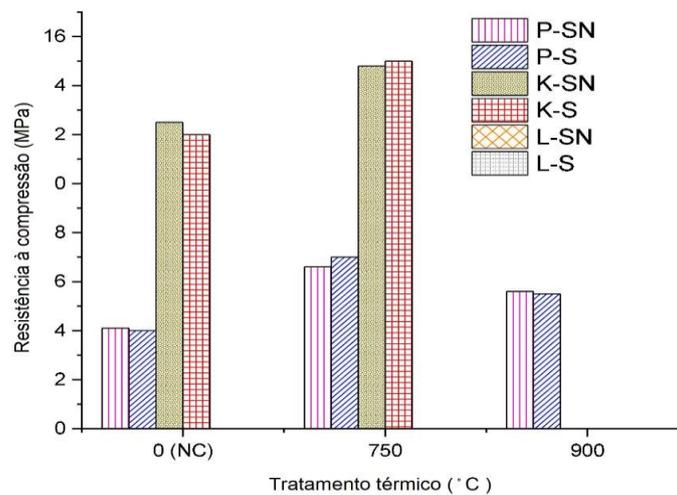


Figura 21- Resistência à compressão média das amostras de rejeitado mineiro ativadas alcalinamente após 7 dias de cura (adaptado de (Perumal et al., 2019))

Cristelo *et al.*, (2020) estudaram a estabilização de rejeitados de cobre da mina Neves Corvo, utilizando como precursor cinzas volantes, e um agregado arenoso de modo a formar um ligante com teor de resíduos de 50% (RM+CV). Como ativadores, os autores optaram pela utilização de hidróxido de sódio (HS) e silicato de sódio (SS), na qual a razão SS/HS variou entre 0,5 e 1,25. Os autores estudaram qual o impacto que as diferentes composições das amostras realizadas teriam na resistência à compressão. Como tal, testaram a influência da razão CV/RM tendo mantido a concentração de HS e SS/HS de 7.5 e 0.5 molal, respetivamente. Pela análise da Figura 22 os autores concluíram que o aumento da percentagem de CV contribuiu para o aumento da resistência à compressão das amostras.

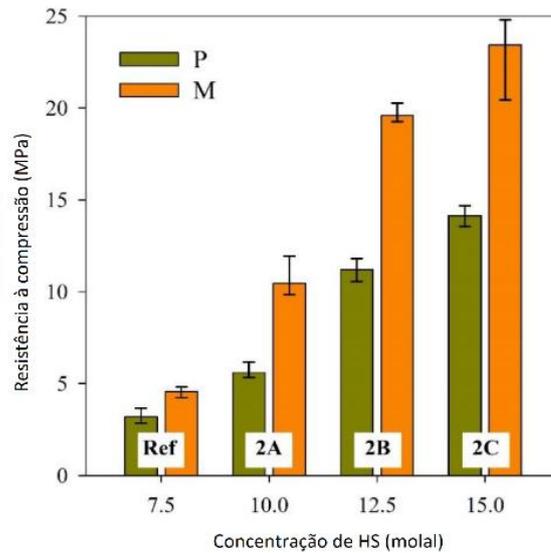


Figura 22-Influência da relação de HS na resistência à compressão (adaptado de (Cristelo *et al.*, 2020))

Pela Figura 23, os autores concluíram que a concentração de HS nas amostras teve um impacto significativo no que toca a ganho na resistência à compressão, uma vez que, quanto maior a concentração do ativador alcalino, mais fácil se torna para as partículas se dissolverem de forma a criar uma matriz estrutural final mais compacta. Em suma, com a realização deste estudo, os autores concluíram que a estabilização dos RM foi bem-sucedida em relação a comportamentos mecânicos, tendo sugerido a aplicação deste material como aterros ou bases rodoviárias. Contudo, os resultado dos testes realizados de avaliação do impacto ambiental ficaram aquém dos regulamentos impostos pela Comissão Europeia.

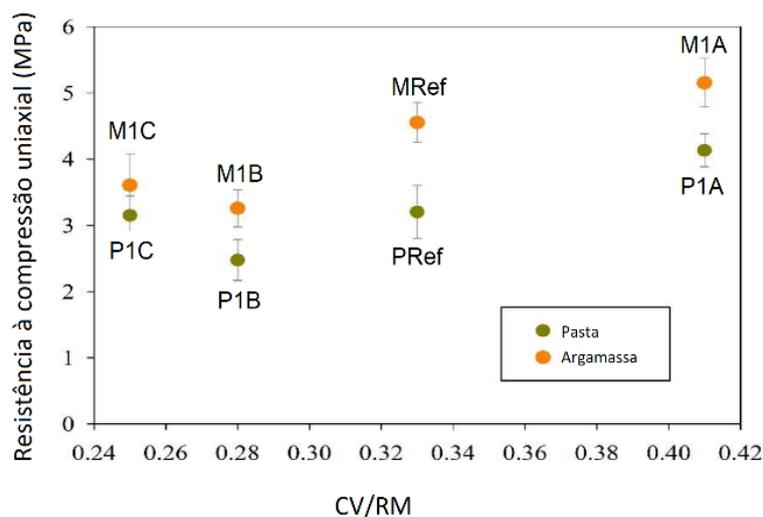


Figura 23-Influência da relação entre CV/RM na resistência à compressão (adaptado de Cristelo *et al.*, (2020))

3. Caraterização dos Materiais

3.1. Rejeitado Mineiro

3.1.1. Preparação do Rejeitado Mineiro

A dissertação está inserida no âmbito de um projeto de investigação internacional em curso designado MINECO (New Eco-innovative Materials for Mining Infra), que tem como objetivo desenvolver novas formas de inertizar e melhorar o rejeitado mineiro, utilizando a técnica de ativação alcalina, para que este tipo de material seja utilizado em aplicações geotécnicas.

Os resíduos estudados no âmbito desta dissertação são provenientes da mina de Neves Corvo, cedidos pela empresa Somincor. Na Figura 24a) é possível observar-se o rejeitado mineiro que se encontrava sob a forma de pó, contudo, por questões de segurança e de garantia que o rejeitado se encontrava seco, foi colocado na estufa a 110 °C durante um dia. Após este processo, o rejeitado foi destorroado manualmente, com recurso a um rolo de madeira para garantir a integridade de todas as partículas. A Figura 24b) retrata o aspeto final depois do destorroamento.



a)



b)

Figura 24-Rejeitado mineiro: a) conforme recebido em laboratório; b) após destorroamento

3.1.2. Densidade das Partículas Sólidas

A densidade das partículas de um solo (G) é o quociente entre a massa de um dado volume de partículas e a massa de igual volume de água destilada a 20 °C. Este parâmetro foi obtido com recurso à norma NP- 83 (1965) tendo sido utilizada uma amostra previamente seca. O primeiro passo passou por se registar o peso de cada um dos picnómetros, e seguidamente pesar o provete e transferi-lo, sem quaisquer perdas, para o picnómetro correspondente. De seguida, foi colocada 50 g de água destilada em cada um dos picnómetros e posteriormente, estes foram colocados em repouso cerca de 12 horas, de modo a embeber o provete, tal como ilustra a Figura 25. O ar restante foi extraído com recurso à ebulição e agitação, durante 10 minutos, e seguidamente os picnómetros foram novamente colocados em repouso até que atingissem a temperatura ambiente. Por fim, foi colocada água destilada até ao traço de referência, e foi registado o peso e temperatura final de todo o conteúdo. Todo este processo resultou num valor de 2.86 para a densidade das partículas sólidas, encontrando-se a ficha técnica do ensaio no anexo I.



Figura 25- Determinação da densidade das partículas: a)
Picnómetro com três quartos de capacidade de água
destilada

3.1.3. Limites de Consistência

Os limites de consistência foram determinados pela norma NP- 143 (1969), exceto o limite de retração. Para a determinação do limite de liquidez (ω_l) recorreu-se ao ensaio de concha de Casagrande, como é visível na Figura 26, sendo anotado o número de pancadas para o qual os bordos inferiores do sulco aberto no provete se unissem numa extensão de aproximadamente 1 cm. Este processo foi repetido 4 vezes com diferentes teores em água os resultados apresentados num diagrama semi-logarítmico (Figura 27). O valor do limite de liquidez foi obtido com recurso a uma interpolação, tendo sido determinado para um número de 25 pancadas, obtendo-se um resultado de 25% para este parâmetro.



a)



b)

Figura 26- Limite de liquidez: a) amostra colocada na concha de Casagrande e com a respetiva abertura do sulco; b) marcação do sulcom onde se deu a união

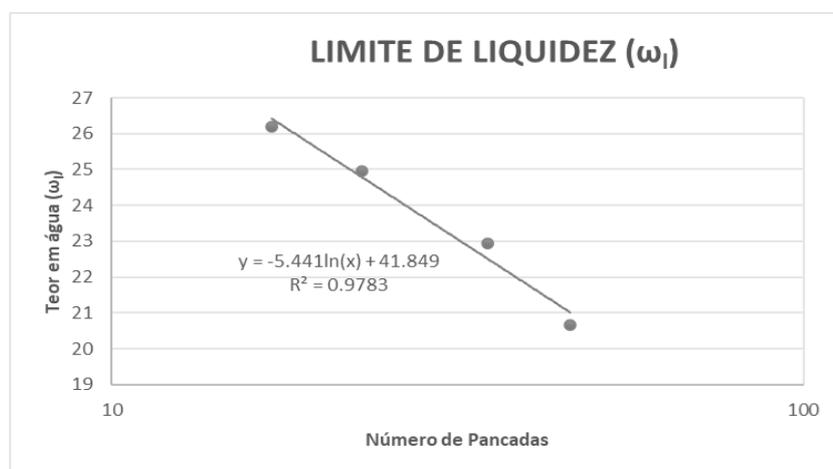


Figura 27- Diagrama para a determinação do limite de liquidez

Em relação ao limite de plasticidade (ω_p), este foi obtido através da média dos teores em água de 4 provetes, correspondendo ao maior teor em água com que rompe cada provete, ao se pretender obter um pequeno filamento cilíndrico com cerca de 3 mm de diâmetro, utilizando-se as palmas das mãos e uma placa de vidro para se proceder ao filamento (Figura 28). O valor encontrado corresponde a 18%. Por sua vez, o índice de plasticidade (IP) corresponde à diferença entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade, resultando assim num valor de 7%. A ficha técnica encontra-se em anexo.



a)



b)

Figura 28- Filamentos cilíndricos para a determinação do limite de plasticidade: a) filamento ainda intacto; b) filamento quebrado devido à redução do teor em água

3.1.4. Análise Granulométrica

A curva granulométrica do rejeitado em estudo foi determinada com base na especificação LNEC (1966a). Ao rejeitado original foi adicionado 100 cm³ de solução antifloculante de hexametáfostato de sódio. Esta mistura foi aquecida durante 10 minutos, e após este tempo, foi colocada num misturador elétrico onde permaneceu durante 15 min. Concluído este processo, separou-se a mistura recorrendo a um peneiro 0,075mm (#200) (Figura 29b), no qual foi colocado um provete que irá receber todo o material que passa neste peneiro, que será posteriormente utilizado para realizar a sedimentação do material (Figura 29c). O material retido neste peneiro foi colocado novamente na estufa durante um dia, e após este tempo, procedeu-se à peneiração. O processo de peneiração teve duas fases: a primeira onde de forma padronizada, utilizaram-se os peneiros com os diâmetros 19.1, 12.7, 9.52, 6.35, 4.76, 2 mm, para determinar a fração grossa, e a segunda, onde foi peneirada a

fração fina com os seguintes diâmetros 0.841, 0.420, 0.250, 0.180, 0.106, 0.075 mm. O resultado deste ensaio encontra-se na Figura 30, onde observamos a curva granulométrica da amostra. Em anexo I encontra-se a ficha técnica.

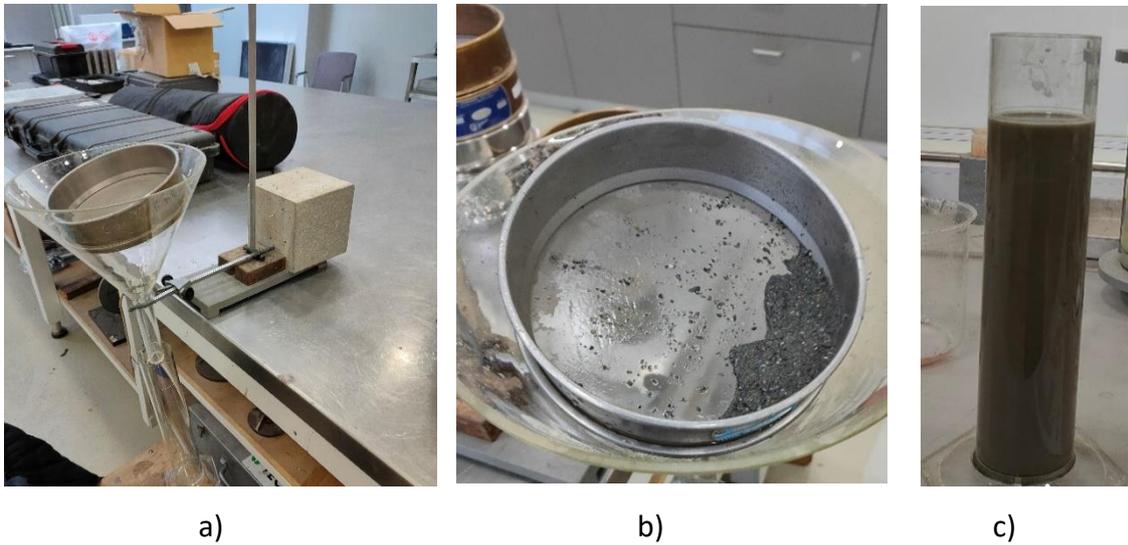


Figura 29- ensaio de sedimentação: a) preparação do ensaio; b) retidos no peneiro 0.075 mm; c) provete com os passados no peneiro 0.075 mm

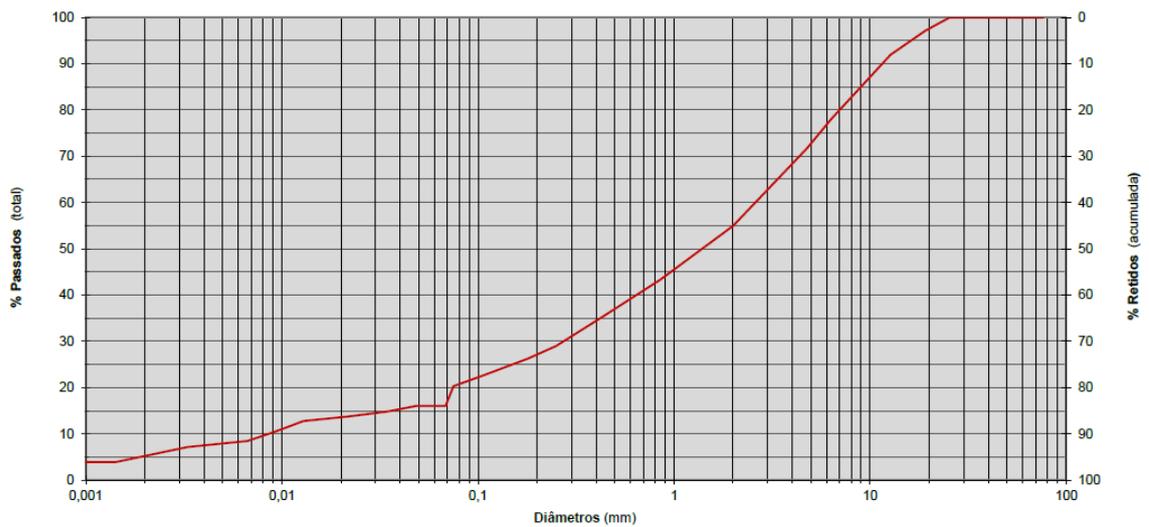


Figura 30- Curva granulométrica do rejeitado mineiro

3.1.5. Classificação do Rejeitado: Classificação Unificada Revista

O rejeitado foi classificado segundo a classificação unificada revista ASTM (2006). Através da análise da curva granulométrica do rejeitado são retiradas as seguintes ilações que irão justificar a classificação do rejeitado em estudo. A percentagem da fração fina é inferior a 50% ($P_{\#200}=20.3\%$), pelo que o rejeitado é considerado como um solo grosso, sendo por isso necessário descobrir se este é um seixo ou uma areia. Tendo em conta os critérios apresentados na norma ASTM o rejeitado é classificado como um seixo ($R_{c;\#200}-R_{c;\#4} < R_{c;\#4}$). Após esta conclusão é necessário classificar a contribuição das partículas finas, e assim sendo, pela curva granulométrica a percentagem de passados no peneiro #200 é superior a 12% ($P_{\#200}=20.3\%$), pelo que, é necessária a análise da carta de plasticidade. Na Figura 30 representa-se, a vermelho, a localização do rejeitado na carta de plasticidade, tendo sido considerado o limite de liquidez (ω_l) de 24% e o respetivo índice de plasticidade (I_p) de 6%. Deste modo, pela análise da carta de plasticidade (Figura 31) observa-se que o rejeitado mineiro se encontra acima da linha 'A', e considerando que o rejeitado é um material não orgânico, será designado como GM-GC– seixo siltoso com areia.

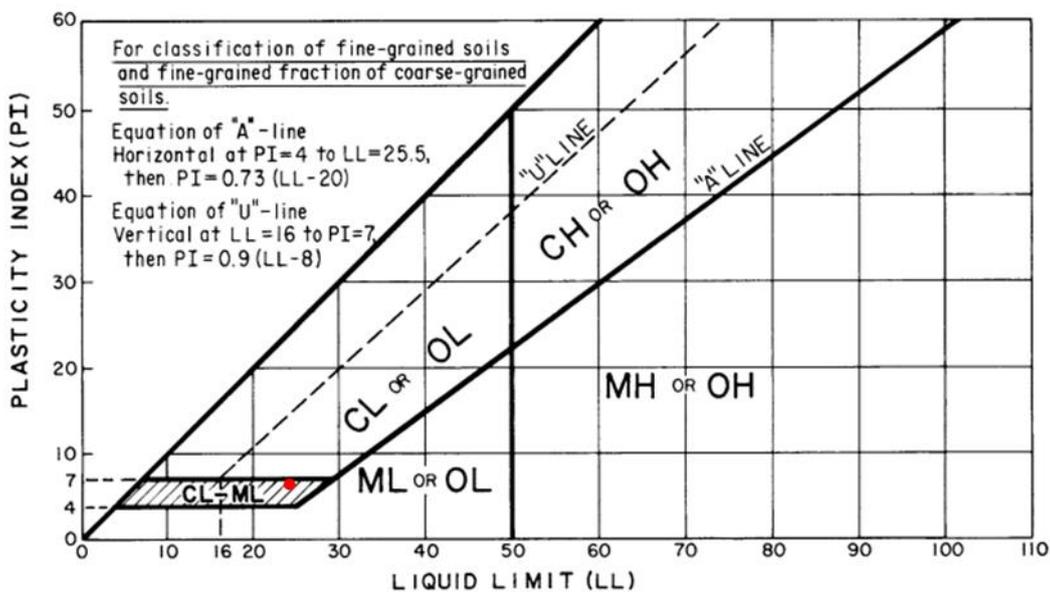


Figura 31- Localização do rejeitado na carta de plasticidade (Adaptado de ASTM, 2006)

3.1.6. Compactação Pesada e Compactação Leve

O ensaio de compactação foi realizado segundo a especificação do LNEC (1966b). O ensaio de compactação pesada, também denominado de Proctor modificado, foi realizado mecanicamente, tendo-se dividido o rejeitado em cinco partes idênticas. Por sua vez, a compactação do Proctor normal, foi realizada manualmente, tendo sido efetuada em três camadas. Os resultados obtidos por ambos os ensaios estão representados na Figura 32. O resultado do Proctor modificado é teor em água ótimo (ω_{opt}) sensivelmente igual a 11.0%, sendo que a este valor corresponde uma massa volúmica seca máxima ($\rho_{d,max}$) de 2.29 g/cm³. Quanto à curva de compactação leve, o ω_{opt} é de 14,9% e a $\rho_{d,max}$ é de 2.14 g/cm³.

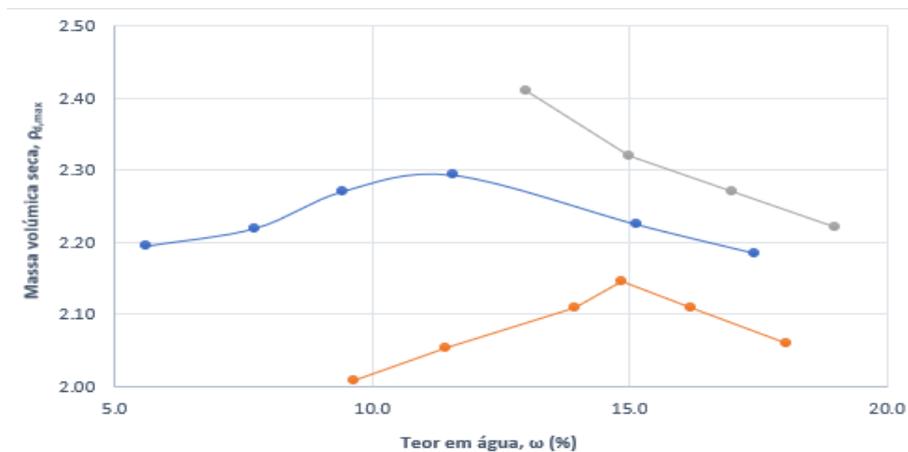


Figura 32- Curvas de compactação e hipérbole de saturação: Proctor Modificado (curva a azul), Proctor normal (Curva laranja), hipérbole de saturação (curva a cinzento)

3.1.7. Composição Química, Mineralógica e Microestrutural

Para a determinação da composição química, mineralógica e microestrutural do rejeitado mineiro foram realizados ensaios de difração Raio-X e espectrometria de fluorescência de Raio-X. O primeiro ensaio foi realizado na unidade de microscopia eletrónica da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, enquanto o ensaio de espectrometria de fluorescência de Raio-X se realizou na Instituto de Ciências de la Construcción Eduardo Torroja, em Madrid. Com suporte no espectro obtido pela difração por Raio-X (DRX)(Figura 33), observa-se os minerais característicos no rejeitado, nomeadamente pirite ($p = \text{FeS}_2$), quartzo ($q = \text{SiO}_2$), siderite ($s = \text{FeCO}_3$) e franklinite ($f = \text{ZnFe}^{3+}2\text{O}_4$). Salienta-se ainda a presença de outros dois elementos presentes no rejeitado, contudo considerou-se pouco relevante a sua determinação dada a percentagem em falta destes dois elementos ser baixa.

A composição química do resíduo foi determinada com recurso à espectrometria de Raio-X (FRX) (Tabela 3). Segundo esta análise os óxidos mais relevantes no rejeitado são o enxofre (23.52%), sílica (22.95%), ferro (21.62%), carbono (19.30%) e alumínio (7.76%). Evidencia-se a presença de metais pesados no rejeitado mineiro, tal como o arsénio (As), crómio (Cr), cobre (Cu), manganês (Mn), chumbo (Pb) e zinco (Zn). Confirma-se assim uma predisposição do rejeitado mineiro ser um material fortemente reativo aquando exposto a agentes oxidantes, e conseqüentemente a gerar DAM.

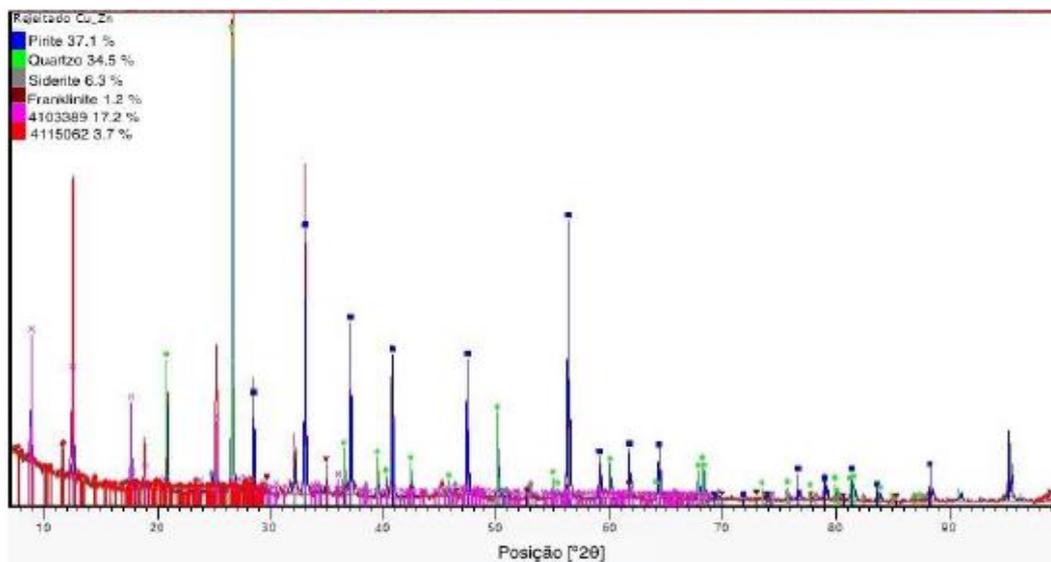


Figura 33- Composição mineralógica do rejeitado mineiro (espectro DRX) ((Abreu. 2021))

Tabela 3- Composição químico do rejeitado mineiro, obtida por FRX

Óxidos	Concentração (%)
Na ₂ O	0.42
MgO	1.47
Al ₂ O ₃	7.76
SiO ₂	22.95
P ₂ O ₅	0.05
Cl	0.02
K ₂ O	0.66
MnO	0.08
CuO	0.22
Cr ₂ O ₃	0.02
Fe ₂ O ₃	21.62
CO ₂	19.30
CaO	0.66
TiO ₂	0.16
ZnO	0.51
As ₂ O ₃	0.23
SO ₃	23.52
PbO	0.35

3.2. Precursor – Composição Química, Mineralógica e Microestrutura

Como material precursor para se realizar a ativação alcalina foram usadas cinzas volantes de classe F, sendo estas cinzas provenientes da central termoelétrica do Pego, que resultam da combustão de carvão mineral. Este tipo de cinzas volantes já foi utilizada em trabalhos de pesquisa anteriormente, pelo que de seguida será apresentada a composição mineralógica, química e microestrutural, com base nos trabalhos realizados por Coelho, (2017). A composição das cinzas volantes foi determinada através de testes de difração por Raio-X (DRX), espectrometria de fluorescência de Raio-X (FRX) e microscopia eletrónica de varrimento. Os resultados (DRX) (Figura 34), revelaram que as CV são compostas essencialmente por minerais de mulite ($\mu=3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$) e quartzo ($q=\text{SiO}_2$). O ensaio FRX (tabela 4) mostra uma predominância de sílica (51.5%), alumina (23.1%) e ferro (23%). Dada a quantidade elevada de sílica e alumina na constituição das CV comprova-se a sua propensão para a utilização das mesmas como precursor na ativação alcalina, devido a serem uma fonte de aluminossilicatos ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$).

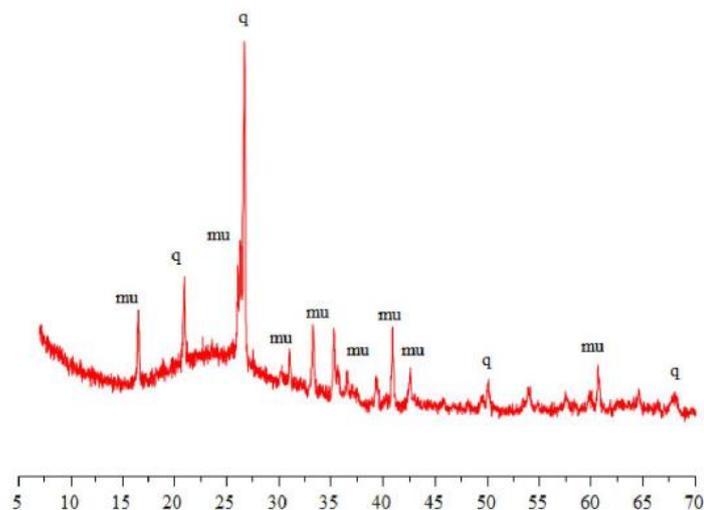


Figura 34- Composição mineralógica das cinzas volantes (espectro DRX)
(Coelho, 2017)

Tabela 4- Composição química das cinzas volantes, obtida por FRX (Coelho, 2017)

Óxidos	Concentrações (%)
Al ₂ O ₃	23,10
BaO	0,11
CaO	2,12
CuO	0,04
Fe ₂ O ₃	12,80
K ₂ O	3,05
MgO	2,19
MnO	0,11
Na ₂ O	1,81
NiO	0,03
P ₂ O ₅	0,28
PbO	0,03
Rb ₂ O	0,03
SO ₃	1,25
SiO ₂	51,50
SrO	0,08
TiO ₂	1,49
ZnO	0,05
ZrO ₂	0,05

3.3. Ativador Alcalino

O ativador alcalino selecionado foi o hidróxido de sódio (NaOH) (Figura 35), em estado sólido com um grau de pureza de 99%. Devido a ser considerado uma base forte, com propriedades altamente corrosivas, o seu manuseamento teve de ser cuidadoso, e desta forma utilizou-se luvas e óculos de proteção.



Figura 35- Hidróxido de sódio, sob a forma de granulado

4. Comportamento Mecânico do Rejeitado Mineiro

4.1. Rejeitado Mineiro Natural

4.1.1. Preparação do Material Rejeitado

Um dos objetivos da dissertação passava pela simulação da deposição do rejeitado mineiro, e para se conseguir executar esta simulação e determinar quais as características mecânicas do material, os provetes foram construídos por várias camadas. Como os provetes moldados eram bastante frágeis, definiu-se que a montagem dos mesmos realizar-se-ia diretamente no pedestal da máquina de ensaio. Assim, foi necessário o fabrico de um molde metálico bi-partido com dimensões internas padronizadas (140mm de altura e 70mm de diâmetro) (Figura 36) de modo a garantir a construção de um provete com as dimensões apropriadas para ser realizado um ensaio triaxial.



Figura 36- Molde metálico

As amostras preparadas para os ensaios foram executadas com o rejeitado mineiro no seu estado original, sendo este colocado na estufa a 110 °C durante 24 horas de modo a estar completamente seco. Para realização da mistura foram utilizadas 1000 g de rejeitado mineiro seco e com 75g de água destilada, 7.5% de teor em água, e procedeu-se à homogeneização da mistura (Figura 37).



Figura 37- Mistura homogeneizada

Numa primeira instância era colocada a membrana de borracha no pedestal da base juntamente com os O-rings, de modo a garantir que não havia trocas de água entre membrana e o exterior. O passo seguinte consistia na colocação do molde metálico no pedestal e no envolvimento da membrana com o molde metálico. Para que a membrana ficasse esticada e justa às paredes do molde era necessário haver sucção, e desta forma, esta era aplicada através de uma bomba de vácuo, que sugava o ar existente entre a membrana e o molde através do orifício existente numa das partes do molde metálico (Figura 36). Antes de ser introduzida a mistura no molde era inserida uma pedra porosa juntamente com papel de filtro, sendo que estes eram a base que iria receber a mistura previamente preparada.

Cada provete foi moldado em 6 camadas (Figura 38) tendo sido introduzida uma quantidade de mistura pré-estabelecida, para cada uma delas (sendo que a primeira camada foi produzida com uma quantidade menor de mistura, que foi crescendo até à última camada). Seguiu-se a compactação da respetiva camada, e subsequente introdução do material para a camada seguinte, num processo cíclico. O processo de compactação foi bastante importante

nos provetes realizados, dado que cada uma das camadas era compactada com um grau de compactação diferente, isto é, à medida que se avançava nas camadas, maior era o grau de compactação aplicado. Assim, a primeira camada foi a menos compactada inicialmente, com um grau de compactação muito baixo. A segunda camada teve um grau de compactação ligeiramente superior, e de forma indireta a primeira camada acaba ela também por ser novamente compactada. Ao aplicar-se a terceira camada e esta ao ser compactada, indiretamente as duas primeiras camadas seriam novamente compactadas, assim sucessivamente. Porém, é relevante salientar que no final deste processo de montagem, em termos teóricos, todas as camadas terão a mesma densidade, devido aos ajustes que o material vai realizando com os diferentes graus de compactação aplicados a cada uma das camadas.

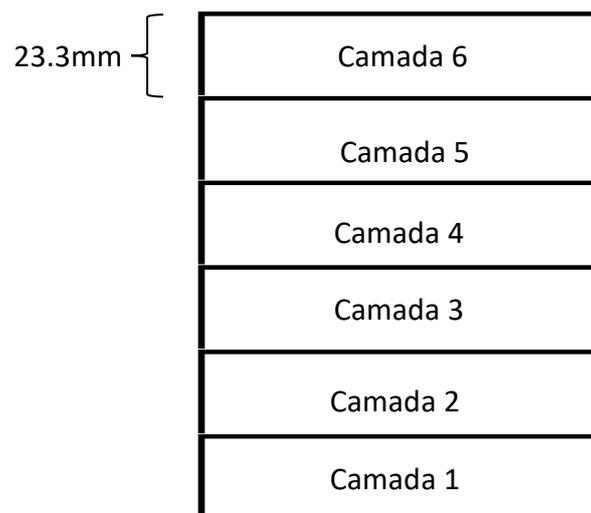


Figura 38- Definição das 6 camadas

Na tabela 5 estão descritas as quantidades de mistura usadas em cada uma das camadas, sendo que estes valores foram utilizados tem como base investigações já realizadas por outros investigadores de doutoramento que partilharam o seu conhecimento e experiência, ajudando desta forma a definir as melhores quantidades a serem utilizadas em cada uma das camadas.

Tabela 5- Quantidade em massa de mistura introduzida para a moldagem de cada camada

camadas	peso (g)
6 (superior)	153.74
5	165.84
4	164.52
3	163.21
2	161.89
1 (inferior)	161.64
total	970.84

Após a conclusão da última camada, era colocada sobre o topo do provete outro filtro de papel e uma pedra porosa, que estavam em contacto com a cabeça de carga que tem um orifício que permite a circulação da água, isto é, existe a drenagem de todo o provete. A membrana é fixa a esta cabeça de carga através de O-rings de modo a existir a correta vedação para que não haja água a circular de fora para dentro do provete e vice-versa. Por fim, o molde metálico é retirado ficando o provete com o aspeto que se observa na Figura 39.



Figura 39- Provete após ser moldado

4.1.2. Ensaio de Compressão Triaxial

Os ensaios foram realizados segundo a norma BS 1377-7 (1990) e seguiram três fases distintas: saturação, consolidação e corte.

Tal como foi explicado anteriormente, os provetes foram preparados diretamente no pedestal da base. Após a colocação do topo na face superior do provete, procede-se à colocação da campânula e à sua correta vedação, para posterior enchimento com água (Figura 40).



Figura 40- Câmara triaxial a ser preenchida com água

Para a realização do ensaio triaxial, primeiramente foi necessário saturar o provete, pelo que, numa primeira fase, é aplicada ao provete uma pressão relativamente baixa, cerca de 8 a 10 kN (diferencial entre a pressão exterior, na água da câmara, também conhecida por 'cell-pressure', e a pressão interior, ou 'back-pressure'), de forma que a água vá preenchendo os espaços vazios de todo o provete, de modo a saturá-lo. Este processo fica concluído quando o parâmetro B de Skempton atinge um valor considerado adequado, que, neste caso, foi sempre igual ou superior a 0,95. Este processo de saturação foi aplicado durante 24 a 48 horas, seguindo-se a fase da consolidação, onde era implementado um incremento de tensão de confinamento (σ_3) ao provete, de modo a aumentar o diferencial entre a 'cell-pressure' e a 'back-pressure' para o valor pretendido para a tensão de consolidação. Os primeiros quatro provetes ensaiados foram consolidados para tensões de confinamento de 50 kPa, 100 kPa,

200 kPa e 400 kPa. Os provetes foram posteriormente submetidos à fase de corte, sem drenagem, pelo que os ensaios foram denominados por ‘consolidados não drenados’. Na fase de corte foi registada a pressão intersticial (u), a tensão axial aplicada ao provete e, finalmente, a respetiva extensão axial (ϵ_a). Seguiu-se a realização de 4 ensaios não drenados sobreconsolidados, com graus de sobreconsolidação (OCR) de 2, 3, 4 e 6. De modo a obter esta sobreconsolidação, antes de se iniciar o corte a tensão de confinamento era diminuída.

Tabela 6- Tensão de confinamento aplicada aos provetes

Normalmente Consolidado	Sobreconsolidado (OCR)
50 kPa	200 kPa (2)
100 kPa	300 kPa (3)
200 kPa	400 kPa (4)
400 kPa	600 kPa (6)

4.2. Análise de Resultados

4.2.1. Provetes Normalmente Consolidados

Na Figura 41 a) está representado o gráfico referente à evolução da tensão de desvio (q) e extensão axial (ϵ_a) dos 4 provetes ensaiados. Pela análise dos dados retira-se que a tensão de confinamento teve influência para o respetivo aumento da tensão q . Excluindo o ensaio NC 100 kPa, todos os outros apresentam maior desenvolvimento de q entre $0 < \epsilon_a < 0.3\%$. Para NC 100 kPa, o valor da q teve maior desenvolvimento entre $0 < \epsilon_a < 2\%$, possivelmente devido aos poucos pontos retirados durante a realização do ensaio, o que dificultou um preciso desenho da curva tensão-deformação. Este problema foi imediatamente identificado, e os restantes ensaios já foram realizados com as devidas cautelas quanto ao número de dados a adquirir.

Os primeiros 4 ensaios produziram uma evolução típica de materiais normalmente consolidados, como é comprovado na relação da variação da pressão intersticial (Δu) e ϵ_a (Figura 41 b). Neste gráfico é visível o impacto que a tensão de confinamento teve para o pico inicial da Δu , havendo um claro aumento da pressão neutra máxima à medida que as tensões

de confinamento foram aumentadas. Este pico inicial situou-se entre $0 < \epsilon_a < 2\%$ para todos os provetes. Após o pico inicial de cada ensaio ocorreu um endurecimento do material, o que proporcionou um aumento da tensão de corte durante o restante tempo de ensaio. O gráfico de trajetória de tensões efetivas (Figura 41c) também traduz um comportamento normalmente consolidado, uma vez que todas as curvas têm uma trajetória para a esquerda, indicando dessa forma uma pressão neutra positiva.

Na Figura 41 d) é apresentada a normalização da σ'_1 / σ'_3 , o que ajuda a validar os ensaios realizados. Conclui-se que os resultados obtidos nos ensaios NC 50 kPa e NC 100 kPa não estão em conformidade com os demais, dado que os seus respectivos traçados estão demasiados afastados dos restantes, revelando, novamente, a existência de problemas durante a respectiva execução.

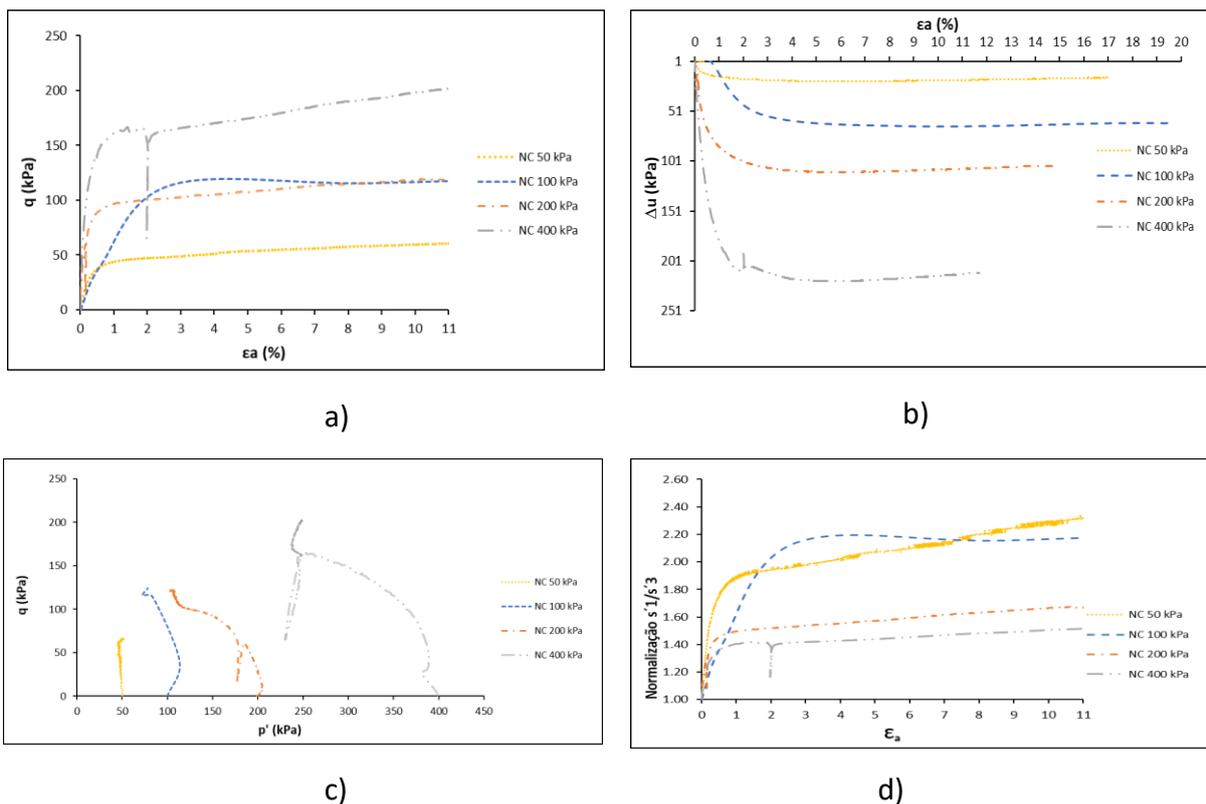


Figura 41-a) Tensão de desvio com extensão axial; b) Variação da tensão intersticial com extensão axial; c) trajetória de tensões; d) normalização σ'_1 / σ'_3

A Figura 42 ilustra a evolução do módulo de deformabilidade com a extensão axial, e a partir desta concluímos que a maior variação do módulo de deformabilidade se situa entre $0.005 < \epsilon_a < 0.5$. Daqui conclui-se que as maiores variações do módulo de deformabilidade

ocorrem para níveis de deformação mais baixos, como esperado. Para deformações $\epsilon_a > 0.5$ praticamente não existe variação do módulo de deformabilidade. Todavia, estas conclusões não são aplicáveis aos provetes NC 50 kPa e NC 100 kPa devido ao problema apresentado anteriormente. No provete NC 50 kPa justifica-se este traçado devido a uma anomalia que existiu na célula de carga, prejudicando desta forma a obtenção dos respectivos valores do módulo de deformabilidade do material.

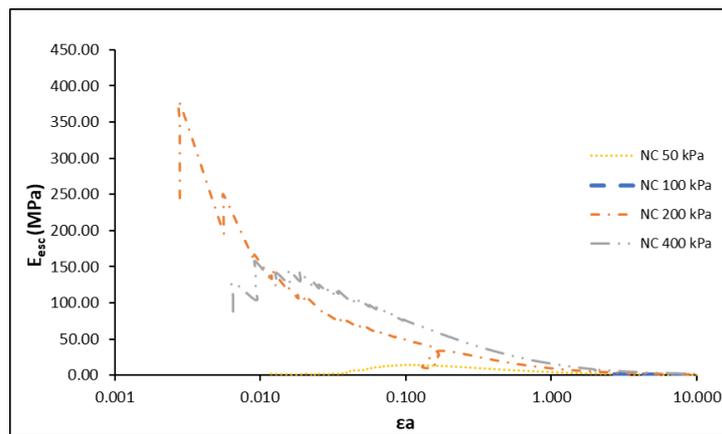


Figura 42- Evolução do módulo de deformabilidade em função da extensão axial

Na Figura 43 estão representadas as trajetórias em termos de tensões totais e efetivas. Para a determinação da trajetória tensões totais (t-s) e efetivas (s'-t) foi necessário determinar as tensões impostas durante a fase de corte, recorrendo-se às equações 5 e 6.

Os parâmetros de resistência ao corte foram determinados tendo como base as tensões efetiva obtidas. Os valores da coesão efetiva (c') e do ângulo de atrito efetivo (ϕ') foram determinados através das equações 7 e 8, que permitiram assim traçar a envolvente de rotura, forçando a que as linhas de tendência traçadas fossem obrigatoriamente à origem do gráfico. (Figura 44).

$$s = \frac{\sigma_1 + \sigma_3}{2} \quad 5)$$

$$t = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} \quad 6)$$

$$\tan \alpha = \sin \phi' \quad 7)$$

$$c' = \frac{a}{\cos \phi'} \quad 8)$$

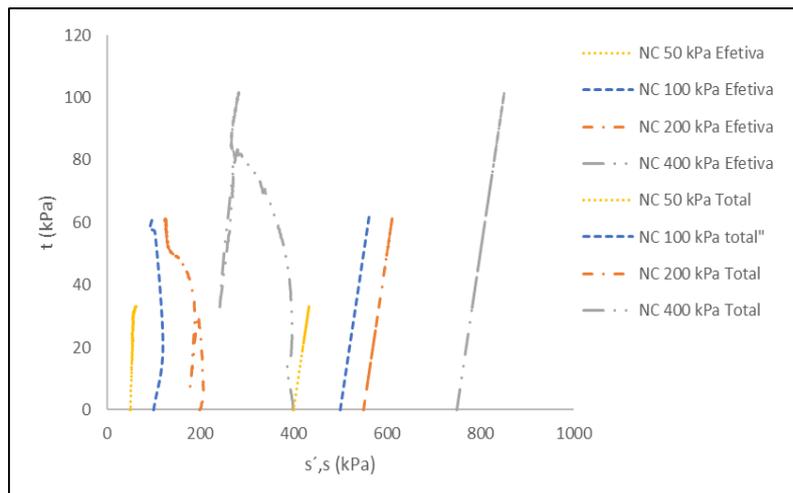


Figura 43- Trajetória das tensões totais e efetivas

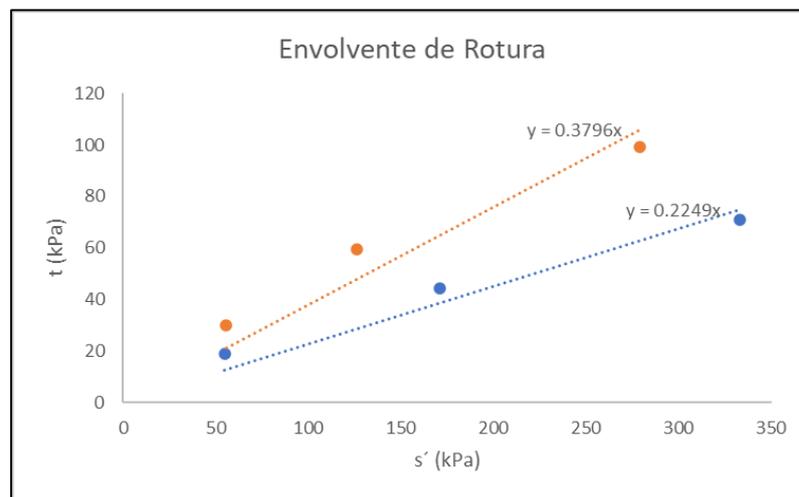


Figura 44-Envolvente de rotura para extensão: a) 0.5% e b) 10.0%

Na tabela 7 apresenta-se os respetivos valores determinados para extensões axiais 0.5% e 10.0%, na qual se observa que os valores de resistência ao corte são relativamente baixos dado que estamos a tratar de provetes reconstruídos em que o seu grau de compactação é praticamente nulo e desta forma a coesão é nula, assim como o ângulo de atrito para as primeiras extensões axiais ser baixo e só para extensões mais elevadas o ângulo de atrito é superior.

Tabela 7-Parâmetros de resistência ao corte do rejeitado mineiro

Extensão axial	c' (kPa)	Φ' (°)
0.5%	0	12.90
10.0%	0	21.99

4.2.2. Provetes Sobreconsolidados

Na Figura 45a) estão representadas as curvas tensão-deformação obtidas nos ensaios sobreconsolidados, que permitem perceber que a tensão de confinamento teve uma significativa influência nos valores da q . Os ensaios SC OCR 2 e SC OCR 3 não revelaram um aumento na tensão de desvio muito evidente, ao contrário dos demais, com valores bastante superiores. A tensão de desvio tem o seu desenvolvimento máximo entre $0 < \epsilon_a < 1\%$, havendo depois um patamar de estabilização com ligeiro aumento deste valor ao longo dos ensaios dos diferentes provetes testados. Este comportamento é comum em materiais sobreconsolidados, normalmente mais frágeis.

Na Figura 45 b) está representada a variação intersticial e extensão axial ($\epsilon_a \times \Delta u$), concluindo-se que os três primeiros ensaios têm comportamento de ensaios normalmente consolidados, dado que apresentam um ligeiro aumento da pressão intersticial de depois estabilizam, ao contrário do ensaio SC OCR 6, que tem um ligeiro aumento de pressão intersticial e de seguida esta pressão toma valores negativos, indicando desta forma que o provete teve comportamento de um solo sobreconsolidado (Gu et al., 2016). Também o gráfico da trajetória de tensões efetivas (Figura 45 c) demonstra que apenas o provete SC OCR 6 se comportou como um solo sobreconsolidado, dado que o movimento da trajetória é para a direita, indicando desta forma uma pressão neutra negativa. A trajetória deste último ensaio também difere das restantes, pois devido ao elevado grau de confinamento o material ao ser ensaiado se comportou como um cimento fraco, apresentando um comportamento elástico na fase inicial.

Relativamente à normalização dos ensaios (Figura 45) esta revela que o provete SC OCR 3 não está em conformidade com os restantes, dado que todos os outros provetes apresentam os traçados semelhantes uns aos outros e um comportamento semelhante, ao contrário do SC OCR 3 que não sofre uma estabilização dos seus valores, havendo um aumento progressivo.

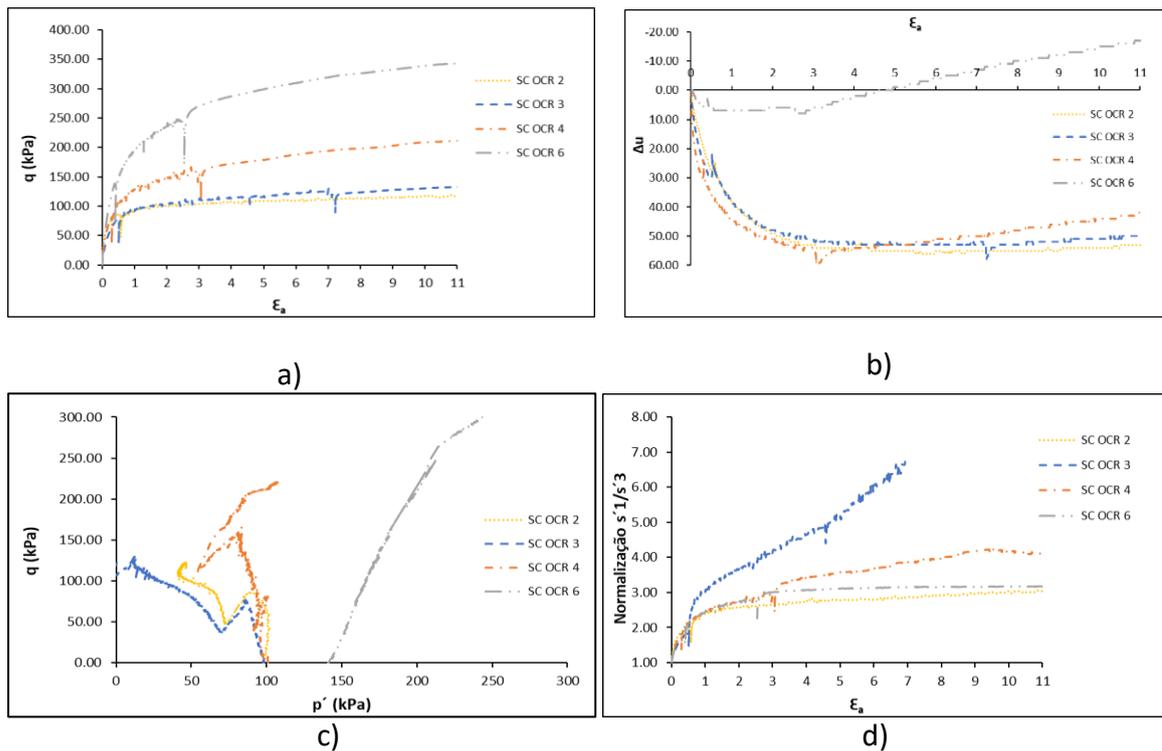


Figura 45- a) tensão de desvio e extensão axial; b) Variação da pressão intersticial e extensão axial; c) trajetória de tensões efetivas; d) normalização σ'_1/σ'_3

A evolução do módulo de elasticidade está demonstrado na Figura 46 na qual se observa que o ensaio SC OCR 2 e SC OCR 4 tiveram uma variação mais acentuada do módulo elástico para $0.01 < \epsilon_a < 1$, e depois estabilizando. Os restantes ensaios tem variações mais relevantes para $0.05 < \epsilon_a < 1$, ocorrendo posteriormente a estabilização do seu valor.

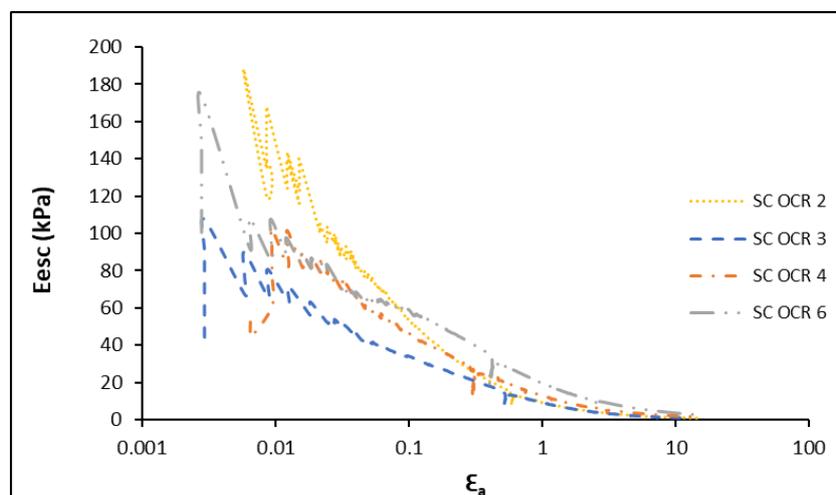


Figura 46-Evolução do módulo de deformabilidade em função da extensão

As trajetórias das tensões totais e efetivas, em coordenadas s , s' , t , estão ilustradas na Figura 47. A envolvente de rotura para os ensaios sobreconsolidados está representada na Figura 48, na qual se pode observar a realização de envolvente de rotura para níveis de deformação igual a 0.5% e 10 %.

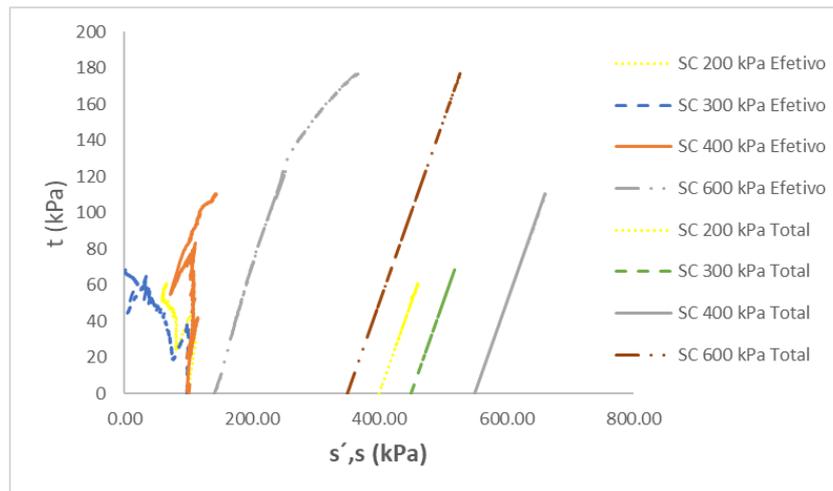


Figura 47-Trajétória de tensões totais e efetivas

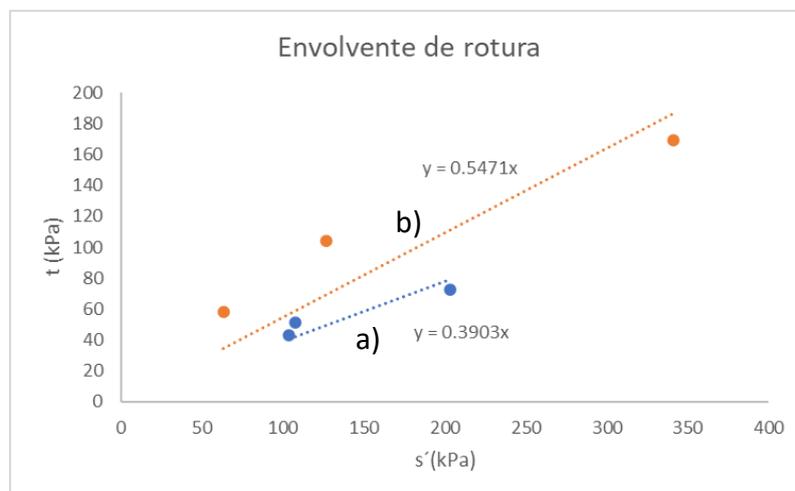


Figura 48- Envolvente de rotura para extensão: a) 0.5% e b) 10.0%

Desta forma a tabela 8 contém os respetivos valores da coesão efetiva e ângulo de atrito efetivo determinados para os respetivos valores de deformação. Devido ao elevado confinamento imposto aos provetes, o material perdeu a respetiva coesão natural existente, justificando desta forma o porquê de ser apresentado uma coesão com valor 0 kPa para ambas as deformações.

Tabela 8- Parâmetros de resistência ao corte do rejeitado mineiro

Extensão axial	c' (kPa)	Φ' (°)
0.5%	0	23.00
10.0%	0	33.20

5. Comportamento Mecânico do Rejeitado Mineiro Estabilizado

5.1. Caracterização e Composição das Misturas

Neste capítulo será apresentada a caracterização e composição das misturas realizadas, sendo que foram utilizadas sempre as mesmas quantidades para a reprodução dos três provetes realizados. Desta forma, irá ser avaliado a influência da ativação alcalina como também o contributo que a tensão de confinamento tem para o melhoramento das características mecânicas do rejeitado mineiro. As características mecânicas destes provetes foram determinadas com recurso a ensaios triaxiais não consolidados e não drenados (UU). Estes ensaios realizam-se aplicando uma tensão de confinamento na câmara triaxial (Figura 49). Esta tensão de confinamento é elevada até se atingir o valor pretendido e de seguida é aplicada uma força vertical, ao provete, com aumento gradual de forma a levar o provete à rotura (Figura 50). Devido a este ensaio não ter saturação e consolidação, todos os resultados obtidos são interpretados em termos de tensões totais.

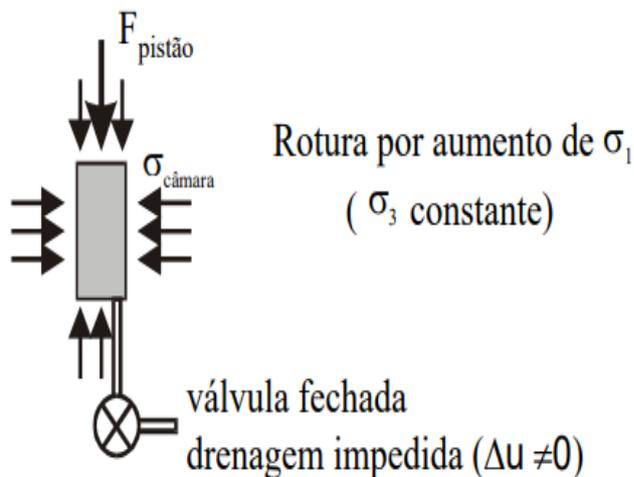


Figura 49- Esquema de Tensões num ensaio UU (Adaptado de Santos, 2003)



Figura 50- Câmara Triaxial onde foram executados os ensaios UU

Para a obtenção das características mecânicas do cimento alcalino foi adotada uma composição já estudada por Coelho (2017) e Cristelo et al., (2020) para os três provetes produzidos. Foram utilizadas as mesmas composições já estudados dado que pretendia-se estudar a influencia da ativação alcalina no rejeitado mineiro. Como tal, a tabela 9 indica a composição dos provetes realizados. Devido a questões relacionados com o tempo, não foi possível a construção dos provetes utilizando-se a técnica descrita anteriormente, pelo que se procedeu à construção genérica de um provete a ser ensaiado através de testes triaxiais, em que se utilizou a compactação estática com um macaco hidráulico para a elaboração dos provetes, sendo estes posteriormente colocados numa estufa na qual foram curados a uma temperatura de 21.5 °C durante 7 dias, e após este processo apresentam o aspeto final ilustrado pela Figura 49.

Tabela 9- Composição dos provetes

	RM	CV	NaOH
Provete	90%	10%	12 M



Figura 51- Provete melhorado através da ativação alcalina

5.2. Análise de Resultados

Tal como descrito no ponto anterior, as características mecânicas foram determinadas recorrendo a ensaios UU seguindo as normas ISO/FDIS 17892-9:2017. Uma célula de carga de capacidade 5 kN foi utilizada, assim como um LVDT de modo a registar o deslocamento ao longo do ensaio. Todos os provetes foram ensaiados no mesmo dia, tendo como objetivo que o tempo de cura para estes três provetes fosse o mesmo.

As curvas tensão de desvio-extensão dos três provetes ensaiados estão representadas na Figura 52 a), onde é visível os respetivos valores da tensão de pico. A análise desta figura permite constatar que a tensão de confinamento tem influência na resistência ao corte do material, dado que quanto mais alta foi a tensão de confinamento a que o provete esteve sujeito mais capacidade resistente o material apresentou à força de corte. Salienta-se que os picos máximos registados para estes três provetes encontram-se entre $2\% < \epsilon_a < 4\%$.

Na Figura 52 b) está representado o gráfico referente ao módulo de deformabilidade dos três provetes ensaiados, realçando-se o facto da tensão de confinamento contribuir para uma maior rigidez do material, sendo que se verifica uma variação do módulo de deformabilidade para $0.1 < \epsilon_a < 10$.

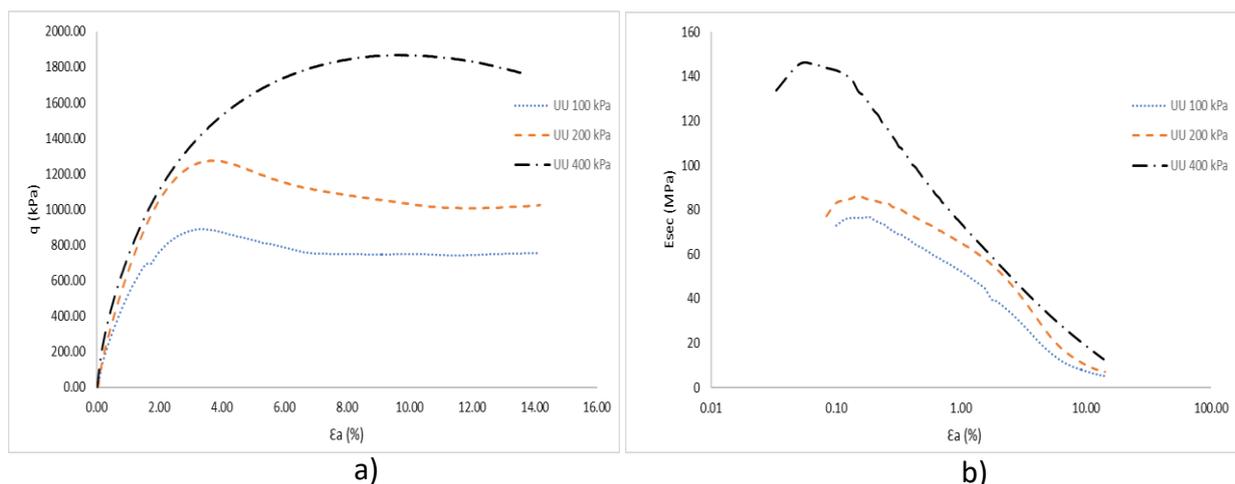


Figura 52- a) Tensão de desvio-extensão axial dos provetes melhorados; b) módulo de deformabilidade

A Figura 53) ilustra a trajetória de tensões obtidas neste ensaio, onde foi representada uma envolvente de rotura para uma deformação/extensão de 2%. A distância entre a envolvente e os pontos máximos das trajetórias está de acordo com as distâncias entre as tensões obtidas entre os 2% de deformação e os pontos máximos de cada uma das curvas de tensão deformação.

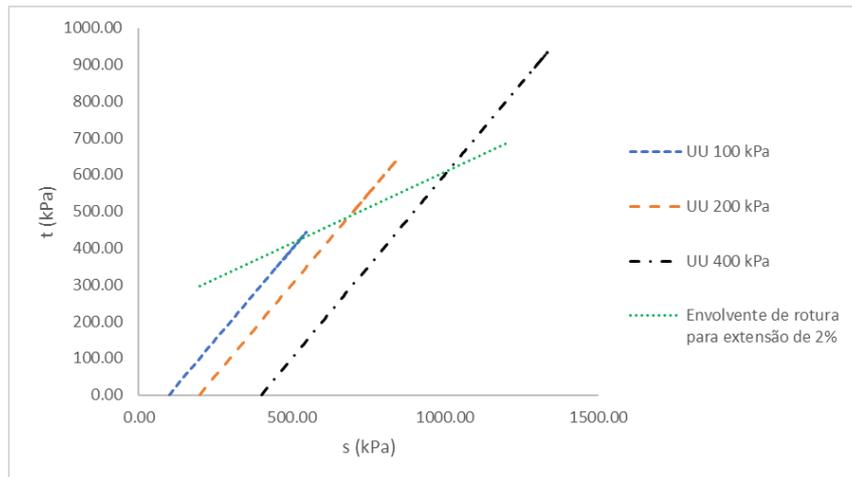


Figura 53- Trajetória de tensões

As características mecânicas dos provetes melhorados foram determinadas pelas envolventes de rotura (Figura 54) para deformações iguais a 2% e 10%. Desta forma, na tabela 10 é possível verificar o melhoramento das propriedades mecânicas da mistura em relação ao material natural. Apesar do processo de compactação dos provetes não ter sido semelhante, a melhoria mecânica do rejeitado derivado do processo de ativação alcalina é muito claro no que diz respeito ao aumento do valor da coesão.

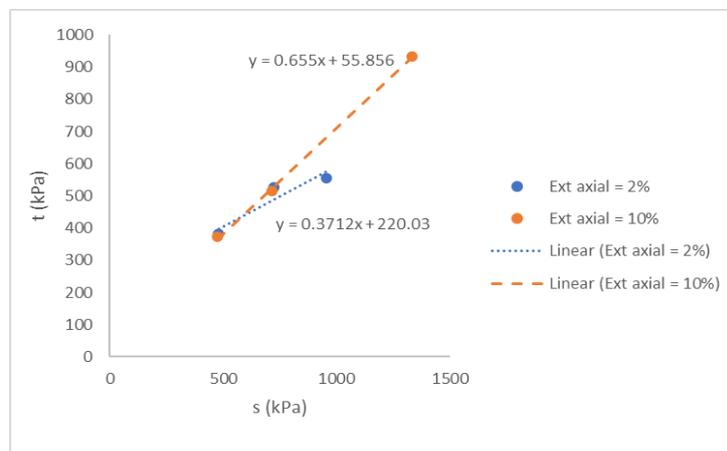


Figura 54- Envolvente de rotura

Tabela 10- Parâmetros de resistência ao corte do rejeitado mineiro melhorado

Extensão	c (kPa)	ϕ °
2%	234.70	21.8
10.0%	66.77	40.9

6. Compilação de Resultados

O presente capítulo fará uma comparação dos resultados apresentados nos capítulos anteriores por forma a comparar a influência que a ativação alcalina teve para o melhoramento do rejeitado mineiro em termos de comportamento mecânico. Dessa forma, serão tópicos de análise a tensão de desvio e o módulo de deformabilidade de todos os provetes ensaiados assim como os respetivos parâmetros de resistência mecânica determinados para cada um dos tipos de ensaios concretizados (NC, SC e UU).

Na Figura 55 encontra-se os respetivos gráficos dos ensaios normalmente consolidados (NC) e sobreconsolidados (SC), no qual é visível que as tensões de confinamento mais elevadas são as que apresentam os valores da tensão de desvio máxima mais elevados. Existe uma variação da tensão de desvio mais acentuada para deformações entre $0\% < \epsilon_a < 0.5/1\%$ ocorrendo depois uma estabilização dos respetivos gráficos. Perante a análise dos resultados conclui-se que a tensão de confinamento teve impacto para a capacidade resistente do material ao corte, uma vez que as maiores tensões de desvio registadas são para os ensaios NC 400 kPa e SC OCR 6.

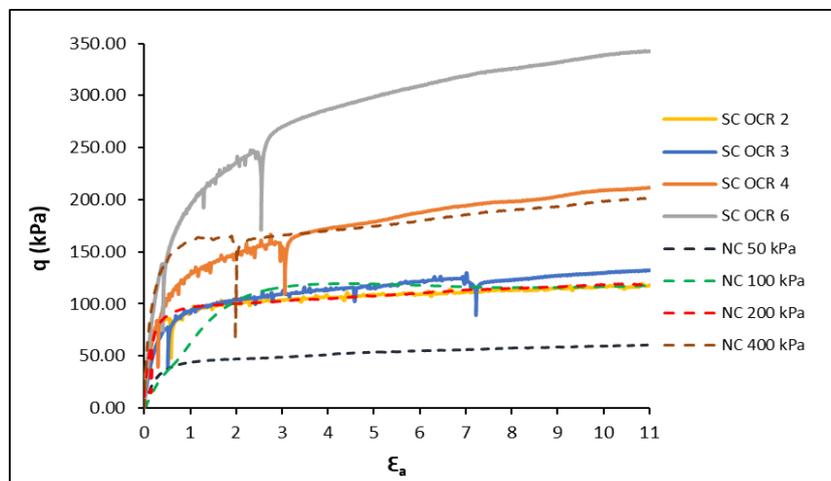


Figura 55- Tensões de desvio dos ensaios NC e SC

Na Figura 56 exibe-se o impacto que a ativação alcalina teve no melhoramento da capacidade resistente do RM. Fazendo uma pequena análise dos dados obtidos, para extensões axiais iguais a 10% e tensões de confinamento de 400 kPa, os provetes melhorados de forma alcalina obtiveram um valor da tensão de desvio 9 vezes superior aos provetes NC e em relação aos provetes SC este valor foi 8 vezes superior. Assim, salienta-se o impacto que a ativação alcalina teve para o melhoramento do RM ao corte ainda que considerando que o modo de construção dos provetes não foi semelhante. Refere-se ainda que a maior variação da tensão de desvio para os ensaios UU se situa entre $0\% < \epsilon_a < 3\%$, sendo que para os restantes ensaios a maior variação da tensão de desvio se situou entre $0\% < \epsilon_a < 0.5\%$. Um factor adicional pode ser tido em conta, dado que os provetes ativados alcalinamente apenas tiveram 7 dias de tempo de cura, e segundo o estudo realizado por Cristelo et al. (2011), o material ativado alcalinamente ao final de 3 meses terá só atingido 45% a 60% da sua capacidade resistente final, e deste modo, é espectável esperar melhores comportamentos mecânicos desta mistura para maiores tempos de cura.

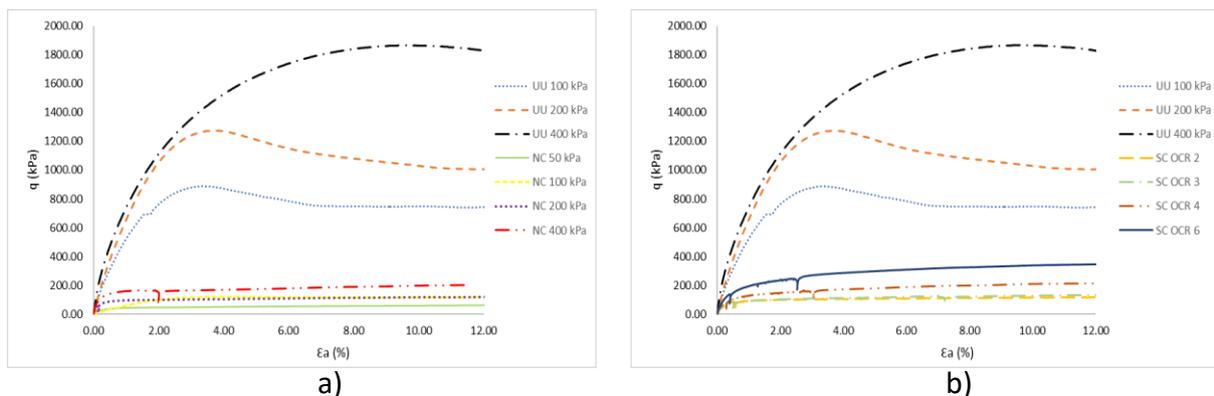


Figura 56- $q \times \epsilon_a$: a) UU vs NC; b) UU vs SC

Na Figura 57 está representada a comparação entre o módulo de deformabilidade do solo no estado natural e ativado alcalinamente. Através das duas figuras observa-se que para o rejeitado mineiro natural a variação do módulo de deformabilidade situa-se entre $0.05 < \epsilon_a < 1$, e para o material ativado alcalinamente encontra-se $0.05 < \epsilon_a < 10$. É evidente que os provetes ativados alcalinamente apresentam módulos de deformabilidade ainda abaixo dos determinados nos provetes com rejeitado mineiro natural, mas este fator poderá estar relacionado com o tempo de cura, pois poderá não ter decorrido tempo de cura necessário

para que as ligações químicas se tornassem mais estáveis de modo que a rigidez tivesse apresentado melhorias.

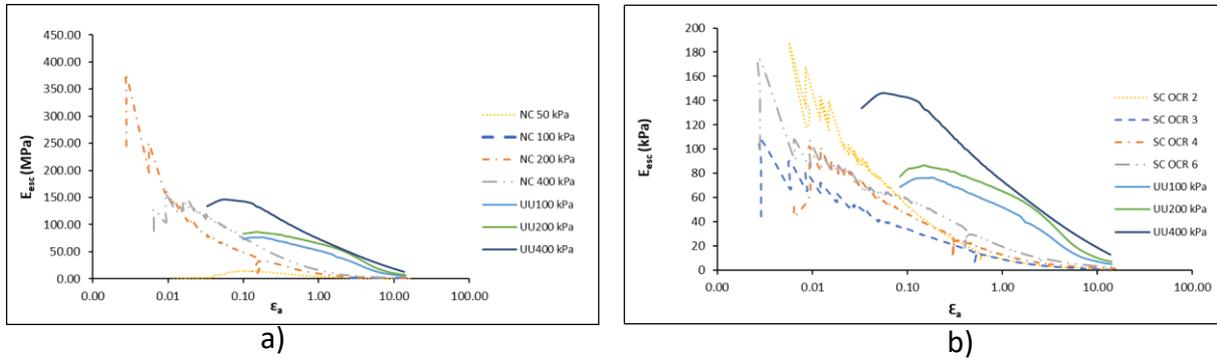


Figura 57- Módulo de deformabilidade: a) NC vs UU; b) SC vs UU

Relativamente aos parâmetros de resistência determinados para os diferentes ensaios realizados, estes encontram-se nas tabelas 11 e 12. Como já referido, é notória a melhoria dos parâmetros quando o material foi ativado alcalinamente, havendo uma melhoria significativa no valor da coesão (tabela 11 e 12). Relativamente ao ângulo de atrito este também teve uma melhoria, sobretudo em relação aos ângulo de atrito referente aos provetes NC.

Tabela 11- Extensão axial de 0.5% (NC e SC) e 2% (UU)

Cálculo de parâmetros c e ϕ		
	c (kPa)	ϕ ($^\circ$)
NC	0	12.9
SC	0	23
UU	234.7	21.8

Tabela 12- Extensão axial 10%

Cálculo de parâmetros c e ϕ		
	c (kPa)	ϕ ($^\circ$)
NC	0	21.99
SC	0	33.2
UU	66.8	40.9

7. Conclusões

7.1. Conclusões Gerais

A presente dissertação teve como objetivo dar um contributo para a clarificação do comportamento mecânico dos depósitos de rejeitado mineiro, tendo em consideração sobretudo qual a influência da compactação por sobreposição das várias camadas de rejeitado mineiro que é introduzido nos depósitos deste tipo de material. Deste modo, foi avaliada a introdução de ligantes sustentáveis para o melhoramento do rejeitado mineiro, sendo que foram utilizadas cinzas volantes para o processo de ativação alcalina.

Numa primeira fase foram realizados ensaios de caracterização do rejeitado mineiro em análise, proveniente da mina de Neves Corvo. A curva granulométrica foi obtida recorrendo-se à peneiração e sedimentação do material, em que se concluiu que o material tinha partículas com dimensão de seixo e areia, sendo que tinham aproximadamente as mesmas quantidades destas dimensões de partículas. Após a determinação dos limites de consistência e conjugando com a curva granulométrica, e recorrendo-se à classificação unificada revista (norma ASTM (2006)), o rejeitado mineiro foi considerado um seixo siltoso com areia (GM-GC). Foram ainda realizados ensaios de compactação leve e pesada, onde se concluiu que o rejeitado mineiro responde de forma positiva à presença de água. Destaca-se a forte reatividade do rejeitado mineiro à presença de agentes oxidantes, através da análise da composição química, mineralógica e microestrutural, onde foram reveladas as presenças de metais pesados (elementos perigos) tais como o arsénio, crómio, cobre, manganês, chumbo e zinco, propícios à geração de drenagem de águas ácidas.

Relativamente aos ensaios triaxiais realizados, os seus resultados foram de forma geral satisfatórios. Para os ensaios normalmente consolidados (NC) as tensões instaladas, 200 kPa e 400 kPa, resultaram num comportamento típico de material NC, tal como foi demonstrado na análise das trajetórias em que as tensões efetivas no qual revelam um movimento para a esquerda, e também tendo uma variação da pressão neutra positiva, típica de um solo normalmente consolidado. Por outro lado, nos ensaios sobreconsolidados apenas um dos provetes teve um comportamento típico de uma material sobreconsolidado (SC OCR 6), em que o provete demonstrou um movimento de trajetória para a direita (comportamento

dilatante). Através da trajetória de tensões, totais e efetivas, determinou-se o modelo constitutivo do rejeitado, e tal como esperado, este apresenta valores de coesão são baixos.

O processo de melhoramento do rejeitado mineiro com recurso à ativação alcalina já estava definido em estudos realizados por doutorados que tinham realizados trabalhos neste material, e dessa forma foi utilizada a composição (90% rejeitado + 10% cinzas volantes). Os ensaios triaxiais não consolidados e não drenados (UU) demonstrando uma clara melhoria das características mecânicas do rejeitado mineiro ativado alcalinamente, aumentando o ângulo de atrito, mas especialmente melhorando os valores da coesão.

Em síntese, a dissertação caracterizou o possível comportamento mecânico dos depósitos de rejeitado mineiro, antes e após este ser melhorado com recurso à ativação alcalina de cinzas volantes. Os resultados obtidos revelaram-se promissores e um ponto de partida para o desenvolvimento de trabalhos futuros tendo como base o modo de compactação aplicado aos provetes ensaiados com rejeitado mineiro natural.

7.2. Trabalhos Futuros

A dissertação focou-se essencialmente na construção de provetes tendo em consideração o comportamento que o rejeitado mineiro terá em depósitos de rejeitado, e o melhoramento deste material utilizando-se a técnica da ativação alcalina, de modo a haver um reaproveitamento deste material e desta forma reduzir-se a quantidade colocada em depósitos. Desta forma, propõe-se alguns trabalhos futuros ao plano de trabalhos já realizado:

- Substituição do material precursor (cinzas volantes) por um novo material (ex., escórias de alto forno ou cinzas de biomassa);
- Melhoramento da compactação exercida durante a construção dos provetes;
- Realização de mais ensaios triaxiais;
- Utilização de ativadores sólidos ou provenientes de outros resíduos;

Referências Bibliográfica

- Abreu, C. (2021). *Melhoramento de rejeitado mineiro através de ligantes sustentáveis*.
- Almeida, J., Craveiro, R., Faria, P., Silva, A. S., Mateus, E. P., Barreiros, S., Paiva, A., & Ribeiro, A. B. (2020). Electrodialytic removal of tungsten and arsenic from secondary mine resources — Deep eutectic solvents enhancement. *Science of The Total Environment*, 710, 136364. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.136364>
- Almeida, J., Faria, P., Ribeiro, A. B., & Santos Silva, A. (2020). Effect of mining residues treated with an electrodialytic technology on cement-based mortars. *Cleaner Engineering and Technology*, 1, 100001. <https://doi.org/10.1016/J.CLET.2020.100001>
- Araújo, N., Corrêa-Silva, M., Miranda, T., Gomes, A. T., Castro, F., Teixeira, T., & Cristelo, N. (2020). Unsaturated Response of Clayey Soils Stabilised with Alkaline Cements. *Molecules* 2020, Vol. 25, Page 2533, 25(11), 2533. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES25112533>
- Araya, N., Ramírez, Y., Cisternas, L. A., & Kraslawski, A. (2021). Use of real options to enhance water-energy nexus in mine tailings management. *Applied Energy*, 303, 117626. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2021.117626>
- Bakharev, T. (2005). Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research*, 35(6), 1224–1232. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2004.06.031>
- Banerjee, D. (2014). Acid drainage potential from coal mine wastes: Environmental assessment through static and kinetic tests. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11(5), 1365–1378. <https://doi.org/10.1007/S13762-013-0292-2/FIGURES/7>
- Bell, J., Gordon, M., & Kriven, W. (2008). *Use of Geopolymeric Cements as a Refractory Adhesive for Metal and Ceramic Joins*. 407–413. <https://doi.org/10.1002/9780470291238.CH46>

- Benvindo da Luz, A., & Fernando A. Freitas, L. (2010). Introdução ao Tratamento de Minérios. In A. Benvindo da Luz, J. Alves Sampaio, & S. C. A. França (Eds.), *Livro Tratamento de Minérios* (5 edição, pp. 3–20).
- Bernal, S. A., Provis, J. L., Myers, R. J., San Nicolas, R., & van Deventer, J. S. J. (2014). Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate-activated slag binders. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 48(3), 517–529. <https://doi.org/10.1617/S11527-014-0412-6/FIGURES/8>
- Bignozzi, M. C., Manzi, S., Natali, M. E., Rickard, W. D. A., & van Riessen, A. (2014). Room temperature alkali activation of fly ash: The effect of Na₂O/SiO₂ ratio. *Construction and Building Materials*, 69, 262–270. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2014.07.062>
- Bílek, V., Hrubý, P., Iliushchenko, V., Koplík, J., Kříkala, J., Marko, M., Hajzler, J., & Kalina, L. (2021). Experimental Study of Slag Changes during the Very Early Stages of Its Alkaline Activation. *Materials* 2022, Vol. 15, Page 231, 15(1), 231. <https://doi.org/10.3390/MA15010231>
- Botelho Esteves, T. do C. (2010). *Uso de cinzas volantes da queima de biomassa na mitigação da RAS*.
- Brehm, F. A., Kulakowski, M. P., Evaldt, D. C., Moraes, C. A. M., & Pampanelli, A. B. (2013). Análise da estabilização por solidificação de lodo de fosfatização em matrizes de cimento Portland e de cerâmica vermelha para a utilização na construção civil. *Ambiente Construído*, 13(2), 15–27. <https://seer.ufrgs.br/index.php/ambienteconstruido/article/view/28419>
- Brito, V. B. W. de. (2021). *Incorporação do resíduo resultante da produção de aguardentes vnicas em elementos de construção* [UTAD]. <http://hdl.handle.net/10348/10398>
- Brough, A. R., & Atkinson, A. (2002). Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration and microstructure. *Cement and Concrete Research*, 32(6), 865–879. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00717-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00717-2)
- Camões, A. (2011). *Betão eco-eficiente com reduzido teor de cimento*.

- Chen, Q. Y., Tyrer, M., Hills, C. D., Yang, X. M., & Carey, P. (2009). Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management*, 29(1), 390–403. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2008.01.019>
- Chi, Y., Lin, Q., Zhuang, R., Xiong, M., & Ye, Z. (2022). Evaluation of acid mine drainage sludge as soil substitute for the reclamation of mine solid wastes. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(14), 21184–21197. <https://doi.org/10.1007/S11356-021-17290-Z/FIGURES/6>
- Coelho, J. D. (2017). *Utilização de rejeitado da Mina de Neves Corvo no fabrico de misturas geopoliméricas para aplicações geotécnicas*. UTAD.
- Corrêa-Silva, M., Miranda, T., Rouainia, M., Araújo, N., Glendinning, S., & Cristelo, N. (2020). Geomechanical behaviour of a soft soil stabilised with alkali-activated blast-furnace slags. *Journal of Cleaner Production*, 267, 122017. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.122017>
- Criado, M., Fernández-Jiménez, A., & Palomo, A. (2007). Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio: Part I: FTIR study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 106(1–3), 180–191. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2007.02.055>
- Cristelo, N., Coelho, J., Oliveira, M., Consoli, N. C., Palomo, Á., & Fernández-Jiménez, A. (2020). Recycling and Application of Mine Tailings in Alkali-Activated Cements and Mortars—Strength Development and Environmental Assessment. *Applied Sciences* 2020, Vol. 10, Page 2084, 10(6), 2084. <https://doi.org/10.3390/APP10062084>
- Cristelo, N., Glendinning, S., Fernandes, L., & Pinto, A. T. (2012). Effect of calcium content on soil stabilisation with alkaline activation. *Construction and Building Materials*, 29, 167–174. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2011.10.049>
- Cristelo, N., Glendinning, S., Fernandes, L., & Pinto, A. T. (2013). Effects of alkaline-activated fly ash and Portland cement on soft soil stabilisation. *Acta Geotechnica*, 8(4), 395–405. <https://doi.org/10.1007/S11440-012-0200-9/TABLES/7>

- Cristelo, N., Glendinning, S., Miranda, T., Oliveira, D., & Silva, R. (2012). Soil stabilisation using alkaline activation of fly ash for self compacting rammed earth construction. *Construction and Building Materials*, 36, 727–735. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2012.06.037>
- Cristelo, N., Glendinning, S., & Pinto, A. T. (2011). Deep soft soil improvement by alkaline activation. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers: Ground Improvement*, 164(2), 73–82. <https://doi.org/10.1680/GRIM.900032/ASSET/IMAGES/SMALL/GRIM164-073-F11.GIF>
- Cristelo, N., Miranda, T., Oliveira, D. v., Rosa, I., Soares, E., Coelho, P., & Fernandes, L. (2015). Assessing the production of jet mix columns using alkali activated waste based on mechanical and financial performance and CO₂ (eq) emissions. *Journal of Cleaner Production*, 102, 447–460. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2015.04.102>
- Cristelo, N., Rivera, J., Miranda, T., & Fernández-Jiménez, A. (2021). Stabilisation of a plastic soil with alkali activated cements developed from industrial wastes. *Sustainability (Switzerland)*, 13(8). <https://doi.org/10.3390/SU13084501>
- Cromo, D. E., Sintético, E. E., de Biorreator, A., Lamanes, C. S., & Santos, D. (2016). *APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ELETRODIÁLISE NA REMOÇÃO*.
- Davidovit, J. (1980). *Mineral polymers and methods of making them*.
- Davidovits, J. (1991). Geopolymers. *Journal of Thermal Analysis* 1991 37:8, 37(8), 1633–1656. <https://doi.org/10.1007/BF01912193>
- Decreto-Lei n.º 10/2010, de 4 de fevereiro | DRE.* (n.d.). Retrieved February 17, 2023, from <https://dre.pt/dre/detalhe/decreto-lei/10-2010-617112>
- Decreto-Lei n.º 178/2006 | DRE.* (n.d.). Retrieved May 9, 2022, from <https://dre.pt/dre/detalhe/decreto-lei/178-2006-540016>
- Desogus, P., Manca, P. P., Orrù, G., & Zucca, A. (2013). Stabilization–solidification treatment of mine tailings using Portland cement, potassium dihydrogen phosphate and ferric

- chloride hexahydrate. *Minerals Engineering*, 45, 47–54.
<https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2013.01.003>
- Diaz-Loya, I., Juenger, M., Seraj, S., & Minkara, R. (2019). Extending supplementary cementitious material resources: Reclaimed and remediated fly ash and natural pozzolans. *Cement and Concrete Composites*, 101, 44–51.
<https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2017.06.011>
- Duxson, P., Lukey, G. C., & van Deventer, J. S. J. (2006). Thermal conductivity of metakaolin geopolymers used as a first approximation for determining gel interconnectivity. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(23), 7781–7788.
<https://doi.org/10.1021/IE060187O/ASSET/IMAGES/LARGE/IE060187OF00009.JPEG>
- Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., Mallicoat, S. W., Kriven, W. M., & van Deventer, J. S. J. (2005). Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 269(1–3), 47–58.
<https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2005.06.060>
- Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., Separovic, F., & van Deventer, J. S. J. (2005). ²⁹Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels. *Langmuir*, 21(7), 3028–3036. <https://doi.org/10.1021/LA047336X>
- Fernández-Jiménez, A., & Palomo, A. (2005). Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cement and Concrete Research*, 35(10), 1984–1992. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2005.03.003>
- Festin, E. S., Tigabu, M., Chileshe, M. N., Syampungani, S., & Odén, P. C. (2018). Progresses in restoration of post-mining landscape in Africa. *Journal of Forestry Research 2018* 30:2, 30(2), 381–396. <https://doi.org/10.1007/S11676-018-0621-X>
- Fonseca, M. V. A., Motta, C. F. C., Rodrigues, L. M., Siqueira, M. F., & Gomes, R. A. M. (2019). *USO DE REJEITOS DE MINERAÇÃO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA PRODUÇÃO DE MATERIAIS VITROCERÂMICOS.*

- Garcia-Lodeiro, I., Donatello, S., Fernández-Jiménez, A., & Palomo, Á. (2016). Hydration of Hybrid Alkaline Cement Containing a Very Large Proportion of Fly Ash: A Descriptive Model. *Materials* 2016, Vol. 9, Page 605, 9(7), 605. <https://doi.org/10.3390/MA9070605>
- Gavali, H. R., Bras, A., Faria, P., & Ralegaonkar, R. v. (2019). Development of sustainable alkali-activated bricks using industrial wastes. *Construction and Building Materials*, 215, 180–191. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.04.152>
- Gomes, P., Valente, T., Braga, M. A. S., Pamplona, J., Gil, J. A. G., & Autor Correspondente /, *. (2014). Indicadores de drenagem ácida num sistema afetado por contaminação mineira: o caso da escombreira de Santo António de Penedono Indicators of Acid Mine Drainage in an affected system: the case of the mine Santo António de Penedono. *Especial*, 101, 1005–1009. <http://www.lneg.pt/iedt/unidades/16/paginas/26/30/185>
- Gomes, T. N. S. (2018). *Co-deposição de rejeitados e escombros na instalação de resíduos do Cerro do Lobo, na mina de Neves Corvo: o comportamento geoquímico destes materiais e a sua influência na definição da cobertura final da instalação de resíduos*. <https://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/65180>
- Gong, Y., Zhao, D., & Wang, Q. (2018). An overview of field-scale studies on remediation of soil contaminated with heavy metals and metalloids: Technical progress over the last decade. *Water Research*, 147, 440–460. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.10.024>
- Gu, C., Wang, J., Cai, Y., Sun, L., Wang, P., & Dong, Q. Y. (2016). Deformation characteristics of overconsolidated clay sheared under constant and variable confining pressure. *Soils and Foundations*, 56(3), 427–439. <https://doi.org/10.1016/J.SANDF.2016.04.009>
- Guo, B., Liu, B., Yang, J., & Zhang, S. (2017). The mechanisms of heavy metal immobilization by cementitious material treatments and thermal treatments: A review. *Journal of Environmental Management*, 193, 410–422. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2017.02.026>
- Hos, J. P., McCormick, P. G., & Byrne, L. T. (2002). Investigation of a synthetic aluminosilicate inorganic polymer. *Journal of Materials Science*, 37(11), 2311–2316. <https://doi.org/10.1023/A:1015329619089>

- Hu, M., Zhu, X., & Long, F. (2009). Alkali-activated fly ash-based geopolymers with zeolite or bentonite as additives. *Cement and Concrete Composites*, 31(10), 762–768. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2009.07.006>
- Ighalo, J. O., Kurniawan, S. B., Iwuozor, K. O., Aniagor, C. O., Ajala, O. J., Oba, S. N., Iwuchukwu, F. U., Ahmadi, S., & Igwegbe, C. A. (2022). A review of treatment technologies for the mitigation of the toxic environmental effects of acid mine drainage (AMD). *Process Safety and Environmental Protection*, 157, 37–58. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2021.11.008>
- Jiménez Rojas, J. W., Consoli, N. C., & Heineck, K. S. (2009). Tratamento de solo contaminado : análise do encapsulamento de metais pesados metals. *Estudos Tecnológicos*, 5, 79–88. <https://doi.org/10.4013/ete.2009.51.06>
- Jorge, A. (2020). *Determinação laboratorial de propriedades geotécnicas de rejeitados mineiros*.
- Kantarci, F., Türkmen, İ., & Ekinci, E. (2019). Optimization of production parameters of geopolymer mortar and concrete: A comprehensive experimental study. *Construction and Building Materials*, 228, 116770. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.116770>
- Khalifa, A. Z., Pontikes, Y., Elsen, J., & Cizer, Ö. (2019). Comparing the reactivity of different natural clays under thermal and alkali activation. *RILEM Technical Letters*, 4, 74–80. <https://doi.org/10.21809/RILEMTECHLETT.2019.85>
- Kinnunen, P., Ismailov, A., Solismaa, S., Sreenivasan, H., Räisänen, M. L., Levänen, E., & Illikainen, M. (2018). Recycling mine tailings in chemically bonded ceramics – A review. *Journal of Cleaner Production*, 174, 634–649. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.10.280>
- Krivenko, P. (2017). Why alkaline activation - 60 years of the theory and practice of alkali-activated materials. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 8(3), 323–333. <https://doi.org/10.4416/JCST2017-00042>

- Landim de Carvalho, P. S., Dias Mesquita, P. P., David Regis, R. D., & Thamyris, de L. M. (2018). SUSTENTABILIDADE SOCIOAMBIENTAL DA MINERAÇÃO. In *Setorial* (Vol. 47).
- Lee, W. K. W., & van Deventer, J. S. J. (2002). The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements. *Cement and Concrete Research*, 32(4), 577–584. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00724-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00724-4)
- Lemos, M., Valente, T., Marinho Reis, P., Fonseca, R., Delbem, I., Ventura, J., & Magalhães, M. (2020). Mineralogical and Geochemical Characterization of Gold Mining Tailings and Their Potential to Generate Acid Mine Drainage (Minas Gerais, Brazil). *Minerals 2021*, Vol. 11, Page 39, 11(1), 39. <https://doi.org/10.3390/MIN11010039>
- Lemos, M., Valente, T., Marinho Reis, P., Fonseca, R., Delbem, I., Ventura, J., & Magalhães, M. (2021). Mineralogical and geochemical characterization of gold mining tailings and their potential to generate acid mine drainage (Minas gerais, brazil). *Minerals*, 11(1), 1–16. <https://doi.org/10.3390/MIN11010039>
- Li, N., Shi, C., Wang, Q., Zhang, Z., & Ou, Z. (2017). Composition design and performance of alkali-activated cements. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 50(3), 1–11. <https://doi.org/10.1617/S11527-017-1048-0/FIGURES/11>
- Lottermoser, B. G. (2010). Mine Wastes (third edition): Characterization, treatment and environmental impacts. *Mine Wastes (Third Edition): Characterization, Treatment and Environmental Impacts*, 1–400. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-12419-8/COVER>
- Lövgren L, Öhlander B, Neretnieks I, Moreno L, Malmström M, Elander P, Lindvall M, & Lindström B. (2004). *MiMi-Performance Assessment Main Report*. www.mimi.kiruna.se
- Luukkonen, T., Abdollahnejad, Z., Yliniemi, J., Kinnunen, P., & Illikainen, M. (2018). One-part alkali-activated materials: A review. *Cement and Concrete Research*, 103, 21–34. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2017.10.001>
- Lyon, R. E., Balaguru, P. N., Foden, A., Davidovits, J., & Davidovics, M. (1997). Fire Resistant Aluminosilicate Composites Published in the journal FIRE RESISTANT ALUMINOSILICATE COMPOSITES. *Fire and Materials*, 21, 67–73.

- Manuel, E., & Soares, M. (2013). *Melhoria do solo residual granítico com recurso à activação alcalina de cinzas volantes*. <http://repositorio.utad.pt/handle/10348/4619>
- Marín, O. A., Kraslawski, A., & Cisternas, L. A. (2022). Estimating processing cost for the recovery of valuable elements from mine tailings using dimensional analysis. *Minerals Engineering*, *184*, 107629. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2022.107629>
- Martins, P. C., Florbela Maria Henriques Gaspar, D., Co-orientador, L., Joanaz de Melo, J., Auxiliar, P., Tomás Augusto Barros Ramos Arguente, D., & Maria da Graça Brito, D. (2013). *Potencial de valorização de resíduos da concentração de minérios*.
- Masindi, V., Foteinis, S., Renforth, P., Ndiritu, J., Maree, J. P., Tekere, M., & Chatzisyneon, E. (2022). Challenges and avenues for acid mine drainage treatment, beneficiation, and valorisation in circular economy: A review. *Ecological Engineering*, *183*, 106740. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2022.106740>
- Miranda, J. M., Fernández-Jiménez, A., González, J. A., & Palomo, A. (2005). Corrosion resistance in activated fly ash mortars. *Cement and Concrete Research*, *35*(6), 1210–1217. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2004.07.030>
- Miranda, T., Leitão, D., Oliveira, J., Corrêa-Silva, M., Araújo, N., Coelho, J., Fernández-Jiménez, A., & Cristelo, N. (2020a). Application of alkali-activated industrial wastes for the stabilisation of a full-scale (sub)base layer. *Journal of Cleaner Production*, *242*, 118427. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.118427>
- Miranda, T., Leitão, D., Oliveira, J., Corrêa-Silva, M., Araújo, N., Coelho, J., Fernández-Jiménez, A., & Cristelo, N. (2020b). Application of alkali-activated industrial wastes for the stabilisation of a full-scale (sub)base layer. *Journal of Cleaner Production*, *242*, 118427. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.118427>
- Montinaro, S., Concas, A., Pisu, M., & Cao, G. (2007). Remediation of heavy metals contaminated soils by ball milling. *Chemosphere*, *67*(4), 631–639. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2006.11.009>

- Murmu, A. L., Dhole, N., & Patel, A. (2018). Stabilisation of black cotton soil for subgrade application using fly ash geopolymer. *https://doi.org/10.1080/14680629.2018.1530131*, 21(3), 867–885. <https://doi.org/10.1080/14680629.2018.1530131>
- Nawaz, M., Heitor, A., & Sivakumar, M. (2020). Geopolymers in construction - recent developments. *Construction and Building Materials*, 260, 120472. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2020.120472>
- Noé Soares, T. (2018). *Co-Deposição de Rejeitados e Escombro na Instalação de Resíduos do Cerro do Lobo, na mina de Neves Corvo. O comportamento geoquímico destes materiais e a sua influência na definição da cobertura final da Instalação de Resíduos.*
- NP- 83. (1965). *Solos- Determinação da densidade das partículas. Norma Portuguesa Definitiva. Lisboa, Portugal: IGPAI- Repartição de Normalização.*
- NP- 143. (1969). *Solos- Determinação dos limites de consistência. Norma Portuguesa Definitiva. Lisboa, Portugal: IGPAI - Repartição de Normalização.*
- Nunes, C. (2015). *Co-deposição em pasta de resíduos de tratamento de minérios de ouro com incorporação de cinzas de carvão.* <https://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/81633>
- Oliveira, J., Rodrigues, V., Oliveira, C., Doutora, P., Valente, T. M., Carlos, D., & Gomes, L. (2011). *Universidade do Minho Escola de Ciências Fenómenos de contaminação metálica associados à evolução supergénica de paragénese sulfuretadas em formações do Silúrico (Caminha, N Portugal).*
- Olonade, K. A., & Mohammed, H. (2019). Review of Selected Bio-Wastes as Potential Materials for Alkali-Activation for Cement-Based Products. *Nigerian Journal of Technological Development*, 16(3), 120–126. <https://doi.org/10.4314/NJTD.V16I3.5>
- Pacheco Torgal, F., De, J. P., Gomes, C., & Jalali, S. (2007). *Estudos sobre a composição de argamassas obtidas através da activação alcalina de lamas residuais de minas.* <https://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/7571>

- Pacheco Torgal, F., & Jalali, S. (2010). Cimento Portland normal versus ligantes geopoliméricos: durabilidade e desempenho ambiental. *Abril*, 15, 1–9. <https://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/10733>
- Pacheco-Torgal, F., Abdollahnejad, Z., Camões, A. F., Jamshidi, M., & Ding, Y. (2012). Durability of alkali-activated binders: A clear advantage over Portland cement or an unproven issue? *Construction and Building Materials*, 30, 400–405. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2011.12.017>
- Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., & Jalali, S. (2008a). Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Construction and Building Materials*, 22(7), 1305–1314. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2007.10.015>
- Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., & Jalali, S. (2009). Tungsten mine waste geopolymeric binder: Preliminary hydration products investigations. *Construction and Building Materials*, 23(1), 200–209. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2008.01.003>
- Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J. P., & Jalali, S. (2008b). Investigations of tungsten mine waste geopolymeric binder: Strength and microstructure. *Construction and Building Materials*, 22(11), 2212–2219. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2007.08.003>
- Pacheco-Torgal, & F. Jalali, S. (2010). *A sustentabilidade dos materiais de construção* (Universidade do Minho. TecMinho, Ed.). <http://hdl.handle.net/1822/28852>
- Paiva, H., Simões, F., Maljaee, H., Yliniemi, J., Illikainen, M., & Ferreira, V. M. (2021). Production of ceramic construction materials as an environmental management solution for sulfidic mine tailings. *SN Applied Sciences*, 3(8). <https://doi.org/10.1007/S42452-021-04735-W>
- Palomo, A., Grutzeck, M. W., & Blanco, M. T. (1999). Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. *Cement and Concrete Research*, 29(8), 1323–1329. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00243-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00243-9)

- Park, C. M., Katz, L. E., & Liljestrand, H. M. (2015). Mercury speciation during in situ thermal desorption in soil. *Journal of Hazardous Materials*, 300, 624–632. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2015.07.076>
- Park, I., Tabelin, C. B., Jeon, S., Li, X., Seno, K., Ito, M., & Hiroyoshi, N. (2019). A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling. *Chemosphere*, 219, 588–606. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.11.053>
- Patrícia, C., & de Freitas, A. (2017). *RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS GEOPOLÍMEROS: INFLUÊNCIA DO LIGANTE, DO ATIVADOR E DOS AGREGADOS MECHANICAL*.
- Perumal, P., Niu, H., Kiventerä, J., Kinnunen, P., & Illikainen, M. (2020). Upcycling of mechanically treated silicate mine tailings as alkali activated binders. *Minerals Engineering*, 158, 106587. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2020.106587>
- Perumal, P., Piekkari, K., Sreenivasan, H., Kinnunen, P., & Illikainen, M. (2019). One-part geopolymers from mining residues – Effect of thermal treatment on three different tailings. *Minerals Engineering*, 144, 106026. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2019.106026>
- Peys, A., Snellings, R., Peeraer, B., Vayghan, A. G., Sand, A., Horckmans, L., & Quaghebeur, M. (2022). Transformation of mine tailings into cement-bound aggregates for use in concrete by granulation in a high intensity mixer. *Journal of Cleaner Production*, 366, 132989. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.132989>
- Pinto, A., Varela, B., Shrotri, K., Panandiker, R. S. P., & Lawson, J. (2009). Geopolymer-Jute Composite: A Novel Environmentally Friendly Composite with Fire Resistant Properties. *Developments in Porous, Biological and Geopolymer Ceramics*, 337–346. <https://doi.org/10.1002/9780470339749.ch30>
- Provis, J. L. (2014). Geopolymers and other alkali activated materials: Why, how, and what? *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 47(1–2), 11–25. <https://doi.org/10.1617/S11527-013-0211-5/FIGURES/6>

- Provis, J. L., & Bernal, S. A. (2014). Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. *Http://Dx.Doi.Org/10.1146/Annurev-Matsci-070813-113515*, 44, 299–327. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV-MATSCI-070813-113515>
- Provis, J. L., Palomo, A., & Shi, C. (2015). Advances in understanding alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*, 78, 110–125. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2015.04.013>
- Puertas, F., Martínez-Ramírez, S., Alonso, S., & Vázquez, T. (2000). Alkali-activated fly ash/slag cements: Strength behaviour and hydration products. *Cement and Concrete Research*, 30(10), 1625–1632. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00298-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00298-2)
- Puertas, F., & Torres-Carrasco, M. (2014). Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation. *Cement and Concrete Research*, 57, 95–104. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2013.12.005>
- Qaidi, S. M. A., Tayeh, B. A., Zeyad, A. M., de Azevedo, A. R. G., Ahmed, H. U., & Emad, W. (2022). Recycling of mine tailings for the geopolymers production: A systematic review. *Case Studies in Construction Materials*, 16, e00933. <https://doi.org/10.1016/J.CSCM.2022.E00933>
- Rahier, H., van Mele, B., Biesemans, M., Wastiels, J., & Wu, X. (1996). Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses: Part I. Low-temperature reaction stoichiometry and structure of a model compound. *Journal of Materials Science*, 31(1), 71–79. <https://doi.org/10.1007/BF00355128>
- Rao, F., & Liu, Q. (2015). Geopolymerization and Its Potential Application in Mine Tailings Consolidation: A Review. *Http://Dx.Doi.Org/10.1080/08827508.2015.1055625*, 36(6), 399–409. <https://doi.org/10.1080/08827508.2015.1055625>
- Raposo, N. (2016). *DEPOSIÇÃO DE REJEITADOS ESPESSADOS. CARATERIZAÇÃO EXPERIMENTAL E MODELAÇÃO NUMÉRICA.*

- Ríos, C. A., Williams, C. D., & Roberts, C. L. (2008). Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1–3), 23–35. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.11.123>
- Rios, S., Cristelo, C., Viana Da Fonseca, A., & Ferreira, C. (2016). Structural Performance of Alkali Activated Soil-Ash versus Soil-Cement. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 28(2). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001398](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001398)
- Rios, S., Cristelo, N., Miranda, T., Araújo, N., Oliveira, J., & Lucas, E. (2018). Increasing the reaction kinetics of alkali-activated fly ash binders for stabilisation of a silty sand pavement sub-base. *Road Materials and Pavement Design*, 19(1), 201–222. <https://doi.org/10.1080/14680629.2016.1251959>
- Robayo-Salazar, R. A., Valencia-Saavedra, W., Ramírez-Benavides, S., Gutiérrez, R. M. de, & Orobio, A. (2021). Eco-House Prototype Constructed with Alkali-Activated Blocks: Material Production, Characterization, Design, Construction, and Environmental Impact. *Materials 2021*, Vol. 14, Page 1275, 14(5), 1275. <https://doi.org/10.3390/MA14051275>
- Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P. G., & Schippers, A. (2001). (Bio)chemistry of bacterial leaching—direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, 59(2–3), 159–175. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00180-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00180-8)
- Santos, J. (2003). *Ensaios laboratoriais correntes Mestrado em Engenharia de Estruturas Fundações de Estruturas*.
- Silva, M. C. A. da. (2016). *Melhoramento de um solo argiloso com recurso à ativação alcalina de resíduos para aplicação em infraestruturas de transporte*. <https://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/48362>
- Song, X., Pettersen, J. B., Pedersen, K. B., & Røberg, S. (2017). Comparative life cycle assessment of tailings management and energy scenarios for a copper ore mine: A case study in Northern Norway. *Journal of Cleaner Production*, 164, 892–904. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.07.021>

- Spooren, J., Binnemans, K., Björkmalm, J., Breemersch, K., Dams, Y., Folens, K., González-Moya, M., Horckmans, L., Komnitsas, K., Kurylak, W., Lopez, M., Mäkinen, J., Onisei, S., Oorts, K., Peys, A., Pietek, G., Pontikes, Y., Snellings, R., Tripiana, M., ... Kinnunen, P. (2020). Near-zero-waste processing of low-grade, complex primary ores and secondary raw materials in Europe: technology development trends. *Resources, Conservation and Recycling*, 160, 104919. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2020.104919>
- Tang, X., & Ni, Y. (2021). *Review of Remediation Technologies for Cadmium in soil*. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202123301037>
- Terrones-Saeta, J. M., Suárez-Macías, J., Castañón, A. M., Gómez-Fernández, F., & Corpas-Iglesias, F. A. (2021). Retention of Pollutants Elements from Mine Tailings of Lead in Geopolymers for Construction. *Materials 2021, Vol. 14, Page 6184, 14(20)*, 6184. <https://doi.org/10.3390/MA14206184>
- Toniolo, N., & Boccaccini, A. R. (2017). Fly ash-based geopolymers containing added silicate waste. A review. *Ceramics International*, 43(17), 14545–14551. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2017.07.221>
- Villa, C., Pecina, E. T., Torres, R., & Gómez, L. (2010). Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite. *Construction and Building Materials*, 24(11), 2084–2090. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2010.04.052>
- Vitale, E., Russo, G., Dell'agli, G., Ferone, C., & Bartolomeo, C. (2017). Mechanical Behaviour of Soil Improved by Alkali Activated Binders. *Environments 2017, Vol. 4, Page 80, 4(4)*, 80. <https://doi.org/10.3390/ENVIRONMENTS4040080>
- Wang, H., Li, H., & Yan, F. (2005). Reduction in wear of metakaolinite-based geopolymer composite through filling of PTFE. *Wear*, 258(10), 1562–1566. <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2004.11.001>
- Wang, J., Wu, X. L., Wang, J. X., Liu, C. Z., Lai, Y. M., Hong, Z. K., & Zheng, J. P. (2012). Hydrothermal synthesis and characterization of alkali-activated slag–fly ash–metakaolin cementitious materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 155, 186–191. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2012.01.016>

- Xiaolong, Z., Shiyu, Z., Hui, L., & Yingliang, Z. (2021). Disposal of mine tailings via geopolymerization. *Journal of Cleaner Production*, 284, 124756. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.124756>
- Xu, H., & van Deventer, J. S. J. (2000). The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 59(3), 247–266. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5)
- Ye, C., He, F., Shu, H., Qi, H., Zhang, Q., Song, P., & Xie, J. (2015). Preparation and properties of sintered glass–ceramics containing Au–Cu tailing waste. *Materials & Design*, 86, 782–787. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2015.07.173>
- Yolandi Muntingh, by, Lorenzen, L., & van Deventer, J. (2006). *DURABILITY AND DIFFUSIVE BEHAVIOUR EVALUATION OF GEOPOLYMERIC MATERIAL DECLARATION*.
- Yuan, W., Xu, W., Zhang, Z., Wang, X., Zhang, Q., Bai, J., & Wang, J. (2019). Rapid Cr(VI) reduction and immobilization in contaminated soil by mechanochemical treatment with calcium polysulfide. *Chemosphere*, 227, 657–661. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.04.108>
- Zacco, A., Borgese, L., Gianoncelli, A., Struis, R. P. W. J., Depero, L. E., & Bontempi, E. (2014). Review of fly ash inertisation treatments and recycling. *Environmental Chemistry Letters*, 12(1), 153–175. <https://doi.org/10.1007/S10311-014-0454-6>
- Zhang, P., Wang, K., Li, Q., Wang, J., & Ling, Y. (2020). Fabrication and engineering properties of concretes based on geopolymers/alkali-activated binders - A review. *Journal of Cleaner Production*, 258, 120896. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.120896>
- Zhao, Y., Soltani, A., Taheri, A., Karakus, M., & Deng, A. (2018). Application of Slag–Cement and Fly Ash for Strength Development in Cemented Paste Backfills. *Minerals 2019, Vol. 9, Page 22*, 9(1), 22. <https://doi.org/10.3390/MIN9010022>

Anexo

Anexo I – Fichas técnicas dos ensaios de caracterização geotécnica do rejeitado mineiro

Limites de Consistência

Tabela 13- Anexo I: Determinação dos limites de consistência do rejeitado mineiro (limite de liquidez)

Número da cápsula	Limite de Liquidez (ω_l)			
	1	2	3	4
Peso cápsula + toma húmida (g)	18.62	16.50	19.50	14.54
Peso cápsula + toma seca (g)	17.10	15.40	18.31	13.35
Água na toma (g)	1.52	1.10	1.19	1.19
Peso da cápsula (g)	11.30	10.99	13.12	7.59
Toma seca (g)	5.80	4.41	5.19	5.76
Teor em água ω (%)	26.21	24.94	22.93	20.66
Número de golpes	17	23	35	46

Tabela 14- Anexo I: Determinação dos limites de consistência do rejeitado mineiro (limite de plasticidade)

Limite de Plasticidade (ω_p)				
Número da cápsula	1	2	3	4
Peso cápsula + toma húmida (g)	9.14	10.24	14.39	19.29
Peso cápsula + toma seca (g)	8.91	10.01	13.32	18.30
Água na toma (g)	0.23	0.23	1.07	0.99
Peso da cápsula (g)	7.58	8.76	7.59	13.14
Toma seca (g)	1.33	1.25	5.73	5.16
Teor em água ω (%)	17.29	18.40	18.67	19.19
Teor em água – Valor médio ω (%)				18

Tabela 15- Anexo I: Limite de liquidez, limite de plasticidade e índice de plasticidade do rejeitado mineiro

LIMITE DE LIQUIDEZ (ω_l) (%)	25
LIMITE DE PLASTICIDADE (ω_p) (%)	18
ÍNDICE DE PLASTICIDADE (I_p) (%)	7

Densidade das partículas

Tabela 16- Anexo I: Determinação da densidade de partículas sólidas do rejeitado mineiro

Provete	Amostra 1	Amostra 2
Massa picnómetro m_1 (g)	63.10	53.30
Massa picnómetro + água destilada á temp. ensaio m_2 (g)	163.24	153.37
Massa picnómetro + amostra seca m_4 (g)	91.10	82.10
Massa picnómetro + amostra + água destilada m_5 (g)	181.48	172.06
Temperatura da água (°C)	19.00	19.00
Fator K	1	
Massa da amostra seca m_4 (g)	28.00	28.80
Densidade das partículas ρ (g/cm ³)	2.87	2.85
Densidade das partículas - valor médio ρ (g/cm ³)	2.86	

Análise granulométrica

Tabela 17- Anexo I: Análise granulométrica do rejeitado mineiro (Peneiração)

Peneiros		Peso retido	% retida	% Total que passa
Nº	mm			
3"	76,1			100.00
2"	50,8			100.00
11/2"	38,1			100.00
1"	25,4			100.00
3/4"	19,1	32.60	2.90	97.10
1/2"	12,7	59.30	5.20	92.20
3/8"	9,52	65.80	5.80	86.20
1/4"	6,35	91.80	8.00	78.20
4	4,76	73.90	6.50	71.70
10	2	191.10	16.70	54.90
20	0,841	18.60	11.60	43.30
40	0,420	13.10	8.20	35.10
60	0,250	9.80	6.10	29.00
80	0,180	4.30	2.70	26.30
140	0,106	6.00	3.80	22.50
200	0,075	3.60	2.30	20.30
<0,075		31.00	19.40	
Total		86.40	99.10	

Tabela 18- Anexo I: Análise granulométrico do rejeitado mineiro (Sedimentação)

T (min)	T (°C)	L	Z (cm)	D (mm)	% Total que passa
0.5	22.0	1.0180	12.68	0.06839	16.04
1	22.0	1.0180	12.68	0.04836	16.04
2	21.9	1.0170	12.95	0.03455	14.81
5	21.7	1.0160	13.21	0.02207	13.79
15	21.7	1.0150	13.47	0.01287	12.77
30	20.9	1.0130	14.00	0.00928	10.52
60	20.3	1.0110	14.53	0.00688	8.48
250	18.8	1.0100	14.80	0.00330	7.15
1440	17,9	1.0070	15.59	0.00141	3.88
2880	17.0	1.0070	15.59	0.00100	3.88

Tabela 19- Anexo I: Determinação do ω_{opt} e $\rho_{d, maxdo}$ rejeitado mineiro (Proctor Modificado)

COMPACTAÇÃO PESADA (PROCTOR MODIFICADO)												
Volume do molde (cm ³)	940		940		940		940		940		940	
Água adicionada (%)	6.00		8.00		10.00		12.00		14.00		16.00	
Peso do provete húmido + molde (g)	4120		4188.7		4278.1		4347.1		4349.1		4352.3	
Peso do molde (g)	1941.7		1941.7		1941.7		1941.7		1941.7		1941.7	
Peso do provete húmido (g)	2178.3		2247		2336.4		2405.4		2407.4		2410.6	
Massa volúmica (g/cm ³)	2.32		2.39		2.49		2.56		2.56		2.56	
Massa volúmica seca (g/cm ³)	2.19		2.22		2.27		2.29		2.22		2.18	
Número da Cápsula	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Peso cápsula + toma húmida (g)	46.64	46.69	52.26	43.14	64.14	75.01	60.37	47.56	62.27	53.17	69.31	52.01
Peso cápsula + toma seca (g)	44.80	44.84	49.33	40.74	59.58	69.34	55.19	43.66	55.45	47.65	60.73	45.85
Peso cápsula (g)	11.98	11.80	10.87	10.02	9.72	11.02	10.69	9.70	10.67	10.94	11.30	10.57
Água da toma (g)	1.84	1.85	2.93	2.40	4.56	5.67	5.18	3.90	6.82	5.52	8.58	6.16
Toma seca (g)	32.82	33.04	38.46	30.72	49.86	58.32	44.50	33.96	44.78	36.71	49.43	35.28
Teor em água (%)	5.61	5.60	7.62	7.81	9.15	9.72	11.64	11.48	15.23	15.04	17.36	17.46
Teor em água médio (%)	5.60		7.72		9.43		11.56		15.13		17.41	

Tabela 20- Anexo I: Determinação do ω_{opt} e $\rho_{d, maxdo}$ rejeitado mineiro (Proctor Normal)

COMPACTAÇÃO LEVE (PROCTOR NORMAL)												
Volume do molde (cm³)	940		940		940		940		940		940	
Água adicionada (%)	10,00		12,00		14,00		16,00		18,00		20,00	
Peso do provete húmido + molde (g)	4012		4092		4200		4257		4245		4227	
Peso do molde (g)	1941.7		1941.7		1941.7		1941.7		1941.7		1941.7	
Peso do provete húmido (g)	2070.3		2150.3		2258.3		2315.3		2303.3		2285.3	
Massa volúmica (g/cm³)	2.20		2.29		2.40		2.46		2.45		2.43	
Massa volúmica seca (g/cm³)	2.01		2.05		2.11		2.14		2.11		2.06	
Número da Cápsula	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Peso cápsula + toma húmida (g)	34.03	44.81	56.39	43.66	56.59	60.57	29.40	26.10	81.92	67.55	63.43	54.12
Peso cápsula + toma seca (g)	31.72	41.93	51.6	40.09	50.87	54.54	26.53	23.74	71.85	59.55	55.40	47.50
Peso cápsula (g)	7.82	11.98	9.7	8.82	10.02	11.12	7.54	7.54	9.70	10.02	10.67	10.94
Água da toma (g)	2.31	2.88	4.79	3.57	5.72	6.03	2.87	2.36	10.07	8.00	8.03	6.62
Toma seca (g)	23.90	29.95	41.90	31.27	40.85	43.42	18.99	16.20	62.15	49.53	44.73	36.56
Teor em água (%)	9.67	9.62	11.43	11.42	14.00	13.89	15.13	14.57	16.20	16.15	17.95	18.11
Teor em água médio (%)	9.64		11.42		13.95		14.85		16.18		18.03	