

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

RESÍDUO DE BAUXITA: MAPEAMENTO DA PRODUÇÃO
CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DE SUA APLICAÇÃO EM
MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Mariana Kayoko Kanashiro

SÃO CARLOS

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**RESÍDUO DE BAUXITA: MAPEAMENTO DA PRODUÇÃO
CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DE SUA APLICAÇÃO EM
MATERIAIS CIMENTÍCIOS**

Mariana Kayoko Kanashiro

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Dr. José de Anchieta Rodrigues

Coorientador: Dr. Leandro Innocentini Lopes de Faria

Agência Financiadora: CNPq (Processo: 131356/2016-0)

SÃO CARLOS

2018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos que me ajudaram a alcançar meus objetivos até o momento, em especial aos meus pais Lauro e Geni, à minha irmã Juliana e meu noivo Felipe, que estão sempre disponíveis para comemorar, me consolar e aconselhar.

VITAE DA CANDIDATA

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2014)

FOLHA DE APROVAÇÃO



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Mariana Kayoko Kanashiro, realizada em 31/07/2018:



Prof. Dr. José de Anchieta Rodrigues
UFSCar



Prof. Dr. Douglas Henrique Milanez
UFSCar



Prof. Dr. Jorge Borges Gallo
Consultor Independente

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, aos meus pais Geni e Lauro, por me darem a chance de viver neste mundo, por me darem amor e segurança em cada passo e em cada escolha que fiz até hoje. Por me proporcionarem uma educação de qualidade, que me permitiu chegar até este ponto, e que com certeza irá abrir mais portas daqui para frente.

À minha irmã Juliana, por sempre estar ao meu lado e em meu pensamento, me fortalecendo mesmo nos dias mais difíceis.

Ao meu querido Felipe, que por anos tem sido meu porto-seguro, por sempre apoiar minhas decisões, pelo carinho e companheirismo de sempre.

Ao professor Anchieta, por ser um orientador excepcional, por todo o apoio, compreensão, ensinamentos e trocas de idéia ao longo, principalmente, desses dois últimos anos, que me ajudaram a conduzir este trabalho.

Aos colegas do Grupo de Engenharia e Microestrutura de Materiais (GEMM) pela companhia e trocas nesses 2 anos de convivência.

Ao professor Leandro, que sempre se mostrou disponível para compartilhar seu conhecimento na área de Informação Tecnológica, da qual ainda tenho muito o que aprender. e ao grupo NIT/Materiais, pelo suporte e trocas e principalmente pelo curso de Bibliometria e Indicadores Científicos.

Ao Dr. Douglas Henrique Milanez, que com muita atenção, me introduziu aos softwares utilizados neste trabalho. Também pela disposição, parceria, paciência e apoio na escrita de artigos, por tirar várias de minhas dúvidas e me ensinar muito sobre o vasto campo de Informação Tecnológica.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pelo suporte dado a todos os alunos para que nossa formação seja de excelência.

Ao CNPq pelo fomento desta pesquisa, processo número 131356/2016-0 e à Alcoa Alumínio S.A pela grande oportunidade a mim concedida de estudar um tema de tamanha relevância mundial, dando continuidade às pesquisas já realizadas em parceria com o GEMM.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A todos os amigos que de forma direta ou indireta participaram desses 2 anos de caminhada na pós-graduação, principalmente os amigos Paulo, Fernanda e Léo. Com certeza, nossos encontros diários tornaram essa caminhada muito mais alegre e leve.

À Cristina Romano, que sempre com um humor extraordinário, mesmo nos dias mais conturbados, me acolheu em sua sala e partilhou momentos agradáveis regados a muito café e risadas.

A todas as pessoas que fizeram parte da minha trajetória e que atuaram direta ou indiretamente na sua construção até este ponto.

RESUMO

O resíduo de bauxita (RB) é o rejeito em maior quantidade durante a extração de alumina da bauxita. Estima-se que a média mundial seja de 1 a 1,5 t de RB para cada tonelada de alumina produzida. O principal processo pelo qual esse resíduo é gerado é o processo Bayer, que envolve grandes quantidades de sódio, e portanto, torna esse resíduo potencialmente tóxico. Devido a isso, por muito tempo, o RB foi considerado inutilizável. Entretanto, o acúmulo desse material altamente alcalino, as dificuldades e os custos associados ao seu gerenciamento vem incentivando empresas e instituições de pesquisa a procurarem por aplicações que sejam capazes de absorver um volume considerável de RB. A indústria da construção civil, principalmente a de materiais cimentícios, mostra-se, portanto, como uma opção promissora, devido ao grande volume de matérias-primas consumidas e de produtos resultantes de suas atividades. Além disso, a ela está associado um alto impacto ambiental, que pode ser amenizado por meio do aproveitamento do RB em seus processos produtivos. Dessa maneira, este trabalho tem como objetivo gerar informações úteis para guiar decisões gerenciais e futuras pesquisas por meio da análise de trabalhos científicos e patentes indexados nas bases Web of Science e Derwent Innovations Index, respectivamente. Foi utilizado o *software* Vantage Point 5.0 para a realização de medidas bibliométricas, que juntamente com informações técnicas e de relatórios setoriais serviram como base para uma análise de vantagens e desvantagens associadas ao uso de RB em materiais cimentícios, assim como peculiaridades do tema em questão. Pretendeu-se, portanto, identificar questões estratégicas e possíveis oportunidades relativas à aplicação de RB na área de materiais cimentícios.

Palavras-chaves: resíduo de bauxita; lama vermelha; materiais cimentícios; cimento; indicadores bibliométricos

ABSTRACT

BAUXITE RESIDUE (BR): MAPPING SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL PRODUCTION ON ITS APPLICATION IN CEMENTITIOUS MATERIALS

Bauxite residue (BR) is the major waste generated during alumina extraction from bauxite. The global average for the production of BR is estimated between 1 and 1.5 ton per ton of alumina. The most important process worldwide by which BR is generated is the Bayer process, which involves large amounts of sodium, turning this residue potentially toxic. Due to this, during the past decades, BR was considered an unusable waste. However, the storage of this high alkaline material, the difficulties and costs related to BR management have been motivating companies and research institutions to look for applications able to consume large amounts of BR. With this in mind, the civil construction industry, particularly cementitious materials industry, offers a promising option for BR utilization, since it consumes and produces large quantities of raw materials and products, respectively. Besides that, the cementitious materials industry is associated with a high environmental impact that could be diminished through the use of BR. Thus, the aim of the work herein is to engender useful information to guide decision makers and future researches through the analysis of scientific papers and patents indexed in the Web of Science and Derwent Innovations Index databases respectively. The software Vantage Point 5.0 was used to make bibliometric measures. These, in addition to technical information and reports from the industries were used as the basis for an analysis of advantages and disadvantages associated with the application of BR in the production of cementitious materials. Therefore, strategic issues and possible opportunities related to the use of BR for cementitious materials were identified and a deeper analysis was presented in the work herein.

Keywords: bauxite residue; red mud; cementitious materials; cement; bibliometric indicators

PUBLICAÇÕES

EM ANAIS DE EVENTOS CIENTÍFICOS INTERNACIONAIS:

KANASHIRO, M. K., RODRIGUES, J. A., FARIA, L. I. L. “Bauxite Residue – Trends in Scientific Research and Opportunities for its Valorization in Cement Industry,” in: International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete, 6., Brno, 2017, p. 164-171. **Proceedings...** Brno, 2017.

KANASHIRO, M. K., MILANEZ, D. H., NOYONS, E., FARIA, L. I. L., RODRIGUES, J. A. “Bauxite Residue in Cementitious Materials – An Analysis Susing Citation and Co-Authorship Maps,” in: International Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference, 2., Athens, 2018. **Proceedings...** Athens, 2018.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 A INDÚSTRIA DO ALUMÍNIO	2
1.1.1 A Indústria do Alumínio No Mundo.....	2
1.1.2 A indústria do Alumínio No Brasil.....	5
1.2 A INDÚSTRIA DO CIMENTO	8
1.2.1 A Indústria do Cimento No Mundo	9
1.2.2 A Indústria do Cimento No Brasil	10
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	17
2.1 TIPOS DE BAUXITA.....	17
2.2 PROCESSOS DE REFINO DE BAUXITA	18
2.2.1 Processo Bayer.....	19
2.2.2 Processo de sinterização	21
2.2.3 Processo combinado Bayer-sinterização	23
2.3 O RESÍDUO DE BAUXITA	24
2.4 MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS PARA PRODUÇÃO DE CLÍNQUER DE CIMENTO PORTLAND	28
2.5 ADIÇÕES OU SUBSTITUTOS DE CLÍNQUER EM CIMENTO PORTLAND – MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES (MCS).....	30
2.6 GEOPOLÍMEROS E MATERIAIS ATIVADOS POR ÁLCALIS	33
2.7 UTILIZAÇÃO DE RB PARA APLICAÇÕES CIMENTÍCIAS	36
2.7.1 RB para a produção de clínqueres.....	37

2.7.2	RB para substituição de clínquer de cimento Portland	39
2.7.3	RB para síntese de cimentos geopoliméricos e materiais ativados por álcalis	43
2.8	BIBLIOMETRIA E INDICADORES BIBLIOMÉTRICOS	44
2.9	PATENTES	46
2.9.1	Procedimentos nacionais, regionais e internacional	50
2.9.2	Família de patentes triádicas	51
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1	ESCOLHA DAS BASES DE DADOS	53
3.2	PROCEDIMENTO DE ELABORAÇÃO DA EXPRESSÃO DE BUSCA – PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS.....	55
3.3	PROCEDIMENTO DE ELABORAÇÃO DA EXPRESSÃO DE BUSCA – REGISTROS DE PATENTES	59
3.4	CONTAGEM DE REGISTROS E TRATAMENTO DOS DADOS	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
4.1	ARTIGOS CIENTÍFICOS.....	67
4.2	PATENTES	79
4.3	DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS	89
5	CONCLUSÕES	97
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	101
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
	ANEXO A - INSTITUIÇÕES.....	119
	ANEXO B – PALAVRAS-CHAVES DE AUTOR.....	125
	ANEXO C – MATRIZ PAÍS DE ORIGEM VS. ANO DO PRIMEIRO DEPÓSITO	135
	ANEXO D – NÚMERO DE PATENTES DEPOSITADAS POR PAÍS DE ORIGEM	137
	ANEXO E – MATRIZ PATENTE VS. PAÍS DE DEPÓSITO.....	139
	ANEXO F – MATRIZ PAÍS DE ORIGEM VS. PAÍS DE DEPÓSITO	141
	ANEXO G – ARTIGO PUBLICADO NO BAUXITE RESIDUE VALORISATION AND BEST PRACTICES 2018	143

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Contribuição dos subsetores industriais para a emissão de CO ₂ equivalente [26].....	13
Tabela 2.1 - Propriedades dos minerais de alumínio da bauxita. Adaptado de Patterson, Kurtz e Olson [30].	18
Tabela 2.2 - Composição química típica de RB representada por óxidos [6]... 24	
Tabela 2.3 - Composição mineralógica típica de RB [6].	25
Tabela 2.4 - Médias de teores dos principais elementos químicos (em base de óxidos) que compõem o RB gerado pelo processo de sinterização e combinado na China. Adaptado de Jing (2001, apud LIU, YANG e XIAO [37]).....	26
Tabela 2.5 - Composição mineralógica típica de RB de processo de sinterização. Adaptado de Yang (2006, apud LIU, YANG e XIAO [37]).	26
Tabela 3.1 - Expressões utilizadas para a busca de trabalhos científicos sobre RB e a saturação no crescimento de informações.	56
Tabela 3.2 - Expressões utilizadas para a busca de trabalhos científicos relacionados a cimento e derivados e a saturação de informações.....	57
Tabela 3.3 - Códigos e respectivas descrições da CIP utilizadas na expressão de busca.	60
Tabela 3.4 - Termos utilizados na expressão de busca de documentos de patentes.	61
Tabela 3.5 - Expressões utilizadas para a busca de documentos de patentes.	62
Tabela A.1 - Lista de instituições do conjunto principal de dados (CPD) e os nomes padronizados obtidos por buscas na Internet, relacionando-as aos respectivos países de origem.....	119
Tabela A.2 - Lista de instituições padronizadas e o total de publicações de cada uma delas (contagem simples).....	121
Tabela B.1 - Lista de palavras-chaves originais de autor. Notou-se uma grande variedade de formas de escrita da mesma expressão e por isso, as palavras-chaves foram padronizadas. A lista de expressões padronizadas foi utilizada para elaborar posteriormente um Thesaurus a ser aplicado nas palavras-chaves originais. Algumas expressões não necessitaram ser padronizadas..	125

Tabela B.2 - Lista de palavras-chaves padronizadas após aplicação do Thesaurus anteriormente elaborado e número de registros que possuem essas expressões dentre as palavras-chaves.....	130
Tabela C.1 - matriz país de origem vs. ano do primeiro depósito, considerando o subconjunto das 426 patentes depositadas nos últimos 20 anos. Subconjunto de 426 patentes das 509 do conjunto inicialmente identificado.....	135
Tabela E.1 - matriz Patente vs. País de depósito. Nessa matriz, aparecem os depósitos realizados via PCT, com o código WO. Como abordado anteriormente, esse número não tem um significado para as análises feitas neste trabalho, já que este é um mecanismo para pedido de patentes em grande número de países de forma simultânea e apenas ganha um significado quando as patentes entram na fase nacional ou regional. As patentes (ou famílias de patentes) estão representadas pelo código GA, que cada uma recebe ao ser indexada na base DII. Nesta tabela, consta também a informação dos respectivos países de origem.....	139
Tabela F.1 - Matriz País de origem vs. país de depósito.....	141

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Produção mundial de alumínio primário [2].....	3
Figura 1.2 - Evolução da produção de alumina, segundo dados de [5].	5
Figura 1.3 - Localização da indústria de Alumínio, de acordo com o tipo de negócio [10].....	6
Figura 1.4 - Produção de alumínio primário pela indústria nacional [7], consumo doméstico [11][12][13] e importações totais de alumínio (inclui alumínio primário, ligas, sucata, semimanufaturados e manufaturados) [14]......	7
Figura 1.5 - Evolução do consumo aparente e per capita anuais de cimento no Brasil [23].	11
Figura 1.6 - Localização das fábricas de cimento no Brasil. Fonte: SNIC [25].	12
Figura 1.7 - Dados de emissão específica de CO ₂ em relação à produção de produtos cimentícios das principais regiões produtoras no mundo [29]......	14
Figura 3.1 - Fluxograma do processo iterativo entre leitura de artigos científicos e definição da expressão de busca.....	59
Figura 4.1 - Evolução do número de publicações sobre resíduo de bauxita como um todo (curva em vermelho) e do conjunto principal de publicações, ou CPD (em azul), que trata da aplicação específica investigada neste trabalho.	68
Figura 4.2 - Evolução do número de publicações chinesas no âmbito do CPD.	69
Figura 4.3 - Evolução da produção de alumina na China.	70
Figura 4.4 - ranking dos 10 países com maior número de publicações no âmbito do CPD, desde a primeira publicação identificada em 1978.....	71
Figura 4.5 - rede de colaboração entre os países de publicação. O tamanho dos nós da rede representa o número de publicação de cada país, assim como a espessura da linha que liga os países representa o número de trabalhos publicados em colaboração.	72
Figura 4.6 - Panorama geral da colaboração entre instituições no tema desta pesquisa. As cores representam o país de origem de cada instituição.....	75
Figura 4.7 - Imagem aumentada do cluster 1.....	77
Figura 4.8 - Imagem aumentada do cluster 2.....	77

Figura 4.9 - Imagem aumentada do cluster 3.....	78
Figura 4.10 - Evolução do número de documentos de patentes, até o ano de 2016. Esses documentos foram distribuídos em períodos de 5 em 5 anos.	80
Figura 4.11 - Número de patentes depositadas por país de origem. Devido à grande diferença entre China e outros países, foi utilizado um eixo secundário (lado direito) para representar outros países, de forma a não comprometer a visualização.....	81
Figura 4.12 – Número de patentes depositadas nos últimos 20 anos, distribuídas por país de origem. Somam-se nos últimos 20 anos, 426 patentes depositadas no total, sendo 350 chinesas.....	83
Figura D.1 - Número de pedidos de patentes por país de primeiro depósito. Foram apenas considerados os países identificados como país de origem de patentes do conjunto inicial de 509 patentes.....	137
Figura D.2 - Evolução do número de pedidos de patentes por país de primeiro depósito. Observa-se uma tendência clara de crescimento do número total de patentes depositadas pela China, enquanto outros países possuem números relativamente estáveis ao longo dos anos.....	137

SÍMBOLOS E ABREVIações

²⁹ Si MAS-NMR	²⁹ Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance
A&HCI	<i>Arts & Humanities Citation Index</i>
ABAL	Associação Brasileira do Alumínio
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
bi	<i>binder intensity</i>
C&T	Ciência e Tecnologia
CaO	óxido de cálcio
CASH	aluminossilicatos de cálcio hidratados
CCS	<i>Carbon Capture and Storage</i>
ci	<i>CO2 intensity</i>
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CNI	Confederação Nacional da Indústria
CPCI-S	<i>Conference Proceedings Citation Index - Science</i>
CPCI-SSH	<i>Conference Proceedings Citation Index - Social Science & Humanities</i>
CPD	conjunto principal de dados
CPI	Classificação Internacional de Patentes
CP-II-Z32	cimento Portland composto com pozolana
CP-V-ARI	cimento Portland de alta resistência inicial
CSH	silicato de cálcio hidratado
CSI	<i>Cement Sustainability Initiative</i>
CSIR	<i>Council of Scientific & Industrial Research</i>
CTD	conjunto total de dados
DII	<i>Derwent Innovations Index</i>

DSP	<i>desilication products</i>
EA	<i>European Aluminium</i>
EPO	<i>European Patent Office</i>
EPS	<i>Earliest Priority Selector</i>
ESCI	<i>Emerging Sources Citation Index</i>
EUA	Estados Unidos da América
GEE	gases de efeito estufa
HFC	hidrofluorcarboneto
IAI	<i>International Aluminium Institute</i>
IEA	<i>International Energy Agency</i>
IEC	Instituto Evandro Chagas
IPC	<i>International Patents Classification</i>
JPO	<i>Japan Patent Office</i>
MAA	materiais ativados por álcalis
MALCO	<i>Madras Aluminium Company</i>
MCS	materiais cimentícios suplementares
NALCO	<i>National Aluminium Company</i>
NORM	<i>naturally occurring radioactive material</i>
NSF	<i>National Science Foundation</i>
OECD	<i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i>
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
PCT	<i>Patent Co-operation Treaty</i>
PVC	policloreto de vinila
Q _n	grau de polimerização dos tetraedros de SiO ₄

RAA	reações álcali-agregado
RB	resíduo de bauxita
RGC	<i>red mud-coal gangue cementitious material</i>
SCI	<i>Science Citation Index</i>
SF ₆	hexafluoreto de enxofre
SNIC	Sindicato Nacional da Indústria do Cimento
SSCI	<i>Social Science Citation Index</i>
TENORM	<i>technologically enhanced naturally occurring radioactive material</i>
TS	tópico
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
USPTO	<i>United States Patent and Trademark Office</i>
WBCSD	<i>World Business Council for Sustainable Development</i>
WIPO	<i>World Intellectual Property Organization</i>
WoS	<i>Web of Science</i>

1 INTRODUÇÃO

O alumínio é um metal que vem ganhando aplicações tecnológicas, e que, portanto, apresenta uma tendência de aumento de demanda em todo o mundo. Ele está presente no dia-a-dia em meios de transportes, embalagens, construções, dentre outras aplicações. Entretanto, a sua extração da natureza gera um passivo ambiental, o resíduo de bauxita (RB) altamente alcalino e potencialmente tóxico.

Atualmente, existem poucas alternativas para o uso de RB que estão em prática na indústria, portanto, ele é uma grande preocupação para as empresas geradoras desse resíduo.

Uma potencial aplicação desse resíduo, rico em óxido de ferro e óxido de alumínio, é em materiais cimentícios. Esse setor, devido ao grande volume de produção, seria capaz de consumir quantidades expressivas de RB, ao mesmo tempo que reduz o impacto ambiental associado a si pela diminuição do consumo de matérias-primas naturais.

Nesse sentido, este trabalho explorou as possíveis formas de utilização do RB aplicado a materiais cimentícios, de forma a diferenciar a atuação do resíduo nas diferentes aplicações e a ganhar base conceitual para realizar a construção de indicadores de Ciência e Tecnologia. Esses indicadores foram elaborados com base em trabalhos científicos e patentes indexados em bases de dados *online*.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi gerar informações à partir da análise crítica de indicadores de Ciência e Tecnologia, de forma a auxiliar tomadores de decisões do setor do alumínio e do cimento, assim como auxiliar futuras pesquisas científicas neste tema. Para isso, foram elaboradas expressões de busca, que também foram consideradas resultados válidos deste trabalho, uma vez que podem ser utilizadas como pontos de partida para futuras pesquisas.

Destaca-se aqui entretanto, que este trabalho não visou a obtenção de um material à base de RB que apresentasse propriedades cimentícias. O foco

principal deste trabalho é em Informação Tecnológica, acessada por meio de conhecimentos da área de Engenharia de Materiais.

1.1 A INDÚSTRIA DO ALUMÍNIO

O alumínio, devido às suas propriedades mecânicas, químicas e físicas, é o segundo metal mais utilizado no mundo, sendo superado apenas pelo aço. Esse metal é largamente usado em diversas aplicações tecnológicas, como os meios de transporte: bicicletas, motocicletas, automóveis, caminhões, ônibus, aviões, trens e embarcações, pois devido à ótima relação densidade-resistência mecânica, proporciona economia de energia e combustíveis fósseis. Estima-se que cada quilograma de alumínio utilizado em substituição ao aço ou ferro fundido é capaz de evitar, em média global, a emissão de até 20 kg de CO₂ durante a vida útil de um automóvel, 28 kg de CO₂ em caminhões e de 40 a 45 kg de CO₂ em ônibus [1]. Além dos meios de transporte, o alumínio é muito utilizado na indústria farmacêutica e alimentícia na forma de embalagens, devido às suas propriedades de resistência química, de barreira e opacidade, o que permite a conservação de medicamentos e alimentos; na construção civil, por ser leve, reciclável e exigir pouca manutenção e proporcionar conforto térmico e acústico; na fabricação de fios e cabos elétricos, devido a sua alta condutividade térmica e elétrica e também em bens de consumo.

Devido à sua crescente importância tecnológica, a demanda por alumínio vem crescendo em todo o mundo, o que faz com que o entendimento de toda a sua cadeia produtiva seja essencial para a geração de novas alternativas para a sustentabilidade desse setor da indústria.

1.1.1 A INDÚSTRIA DO ALUMÍNIO NO MUNDO

A tendência atual de busca por processos e produtos ambientalmente mais amigáveis e eficientes tem alavancado a demanda e produção de

alumínio em todo o mundo, como pode ser observado na Figura 1.1, devido as suas propriedades de leveza, resistência mecânica, química e reciclabilidade.

Além do desenvolvimento de aplicações para o metal, outro fator que permitiu o aumento da produção é a constante pesquisa de otimização de processos e métodos utilizados na obtenção do alumínio, já que ela demanda altos níveis de consumo de energia e exploração mineral. Atualmente, altas taxas de consumo *per capita* de alumínio já são consideradas por economistas como sinais de economias robustas e desenvolvidas, com valores altos de produto interno bruto.

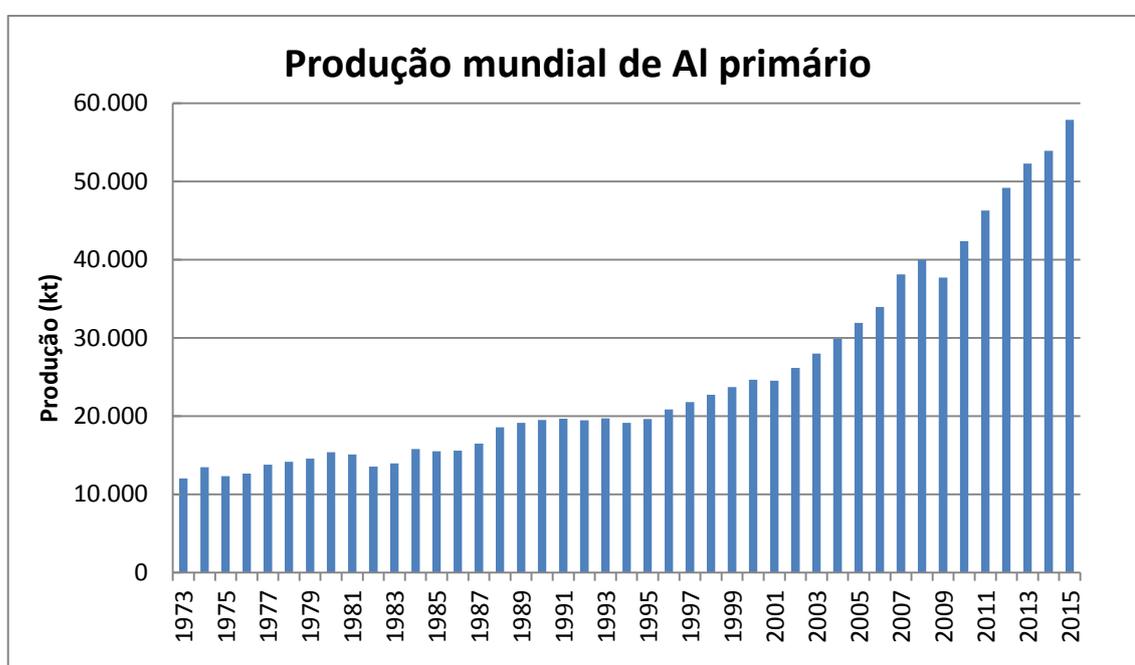


Figura 1.1 - Produção mundial de alumínio primário [2]

As maiores companhias produtoras de alumínio são, geralmente, integradas verticalmente, ou seja, realizam desde a mineração da bauxita até a redução da alumina. Dessa forma, são menos vulneráveis às flutuações de preços de fornecedores, combustíveis para o transporte e outros fatores externos. Em 2014, os maiores produtores de alumínio foram [3]: 1) UC Rusal (russa, 3.601kt); 2) Chalco (chinesa, 3.380kt); 3) Rio Tinto (australiano-britânica, que comprou em 2007 a canadense Alcan, 3.361kt); 4) Hongqiao Group (chinesa, 3.158kt); 5) Alcoa (norte-americana, 3.125kt); 6) China Power

Investment Corp. (chinesa, 2.669kt); 7) EGA Dubal and Emal (Emirados Árabes, 2.341kt); 8) Shandong Xinha Aluminium and Electricity Group Ltd. (chinesa, 2.306kt); 9) Norsk Hydro ASA (norueguesa, 1.958kt) e 10) East Hope Group (chinesa, 1.395kt), responsáveis por aproximadamente 50% da produção mundial nesse ano.

O alumínio primário é obtido pelo processo Hall-Héroult a partir do seu óxido, a alumina, que é proveniente do refino da bauxita. Em termos mundiais, aproximadamente 95% da produção de alumina é obtida via processo Bayer [4], que será discutido posteriormente. Esse processo gera um resíduo popularmente chamado de “lama vermelha” (“*red mud*”) ou resíduo de bauxita (RB). Esse resíduo pode ser gerado numa larga faixa de proporções: de 0,3 a 2,5 toneladas de RB por tonelada de alumina produzida [4], que depende basicamente da natureza mineralógica, predominantemente gibbsita, boehmita ou diáspora, da presença, tipo e quantidade de impurezas e do processo de extração empregado. Estima-se que desde o início da produção de alumina até o ano de 2010, mais de 3 bilhões de toneladas de RB foram geradas e estão acumuladas [4]. Em 2015, 115 milhões de toneladas de alumina foram produzidas em todo o mundo [5], e levando em consideração a média mundial de RB gerado por tonelada de alumina entre 1 e 1,5 tonelada [6], conclui-se que nesse ano 115 a 172 milhões de toneladas de resíduo foram geradas. O ritmo de acúmulo desse resíduo vem crescendo, dado o crescimento contínuo de produção de alumina (Figura 1.2).

Devido ao grande acúmulo de RB, sua alta alcalinidade e potencial poluidor de águas, ar e solos, além do alto custo associado a sua disposição segura, gerenciamento e monitoramento, torna-se importante entender a origem, composição e propriedades desse resíduo para que alternativas economicamente viáveis e atrativas sejam criadas para a sua valorização e reaproveitamento em produtos com valor agregado.

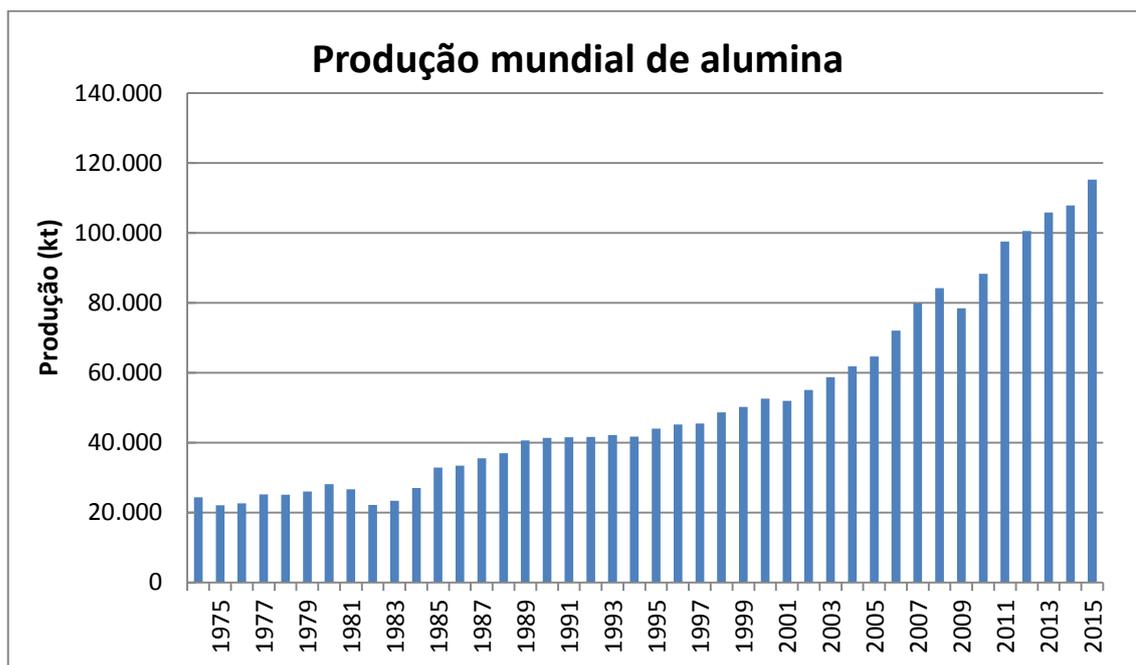


Figura 1.2 - Evolução da produção de alumina, segundo dados de [5].

1.1.2 A INDÚSTRIA DO ALUMÍNIO NO BRASIL

Segundo a Associação Brasileira do Alumínio (ABAL), que engloba 100% dos produtores de alumínio no Brasil além das empresas transformadoras, consumidoras, fornecedoras de insumos, prestadores de serviços e comerciantes, a indústria está distribuída pelo país como mostra a Figura 1.3. Destaca-se que as unidades de produção de alumina estão concentradas nos estados de São Paulo, Minas Gerais, Maranhão e Pará.

A indústria brasileira de alumínio é a nona maior do mundo, precedida pela China, Rússia, Canadá, Emirados Árabes, Austrália, Estados Unidos, Índia e Noruega, atingindo a marca de 962.000 toneladas de alumínio primário em 2014 [7]. Entretanto, em relação à matéria-prima bauxita, o Brasil está em quarto lugar, atrás apenas da Austrália, Indonésia e China, com produção superior a 35 milhões de toneladas em 2014 [8] e é o terceiro maior produtor de alumina, depois da China e da Austrália, com mais de 10 milhões de toneladas produzidas em 2014 [9].



Figura 1.3 - Localização da indústria de Alumínio, de acordo com o tipo de negócio [10].

Esse setor da indústria é responsável por uma fração significativa do PIB industrial do país, 4,9% em 2014 [11]. Entretanto, recentemente, ele tem perdido competitividade devido ao aumento dos custos de energia elétrica, que são bastante significativos na etapa de obtenção do alumínio primário, além de altas cargas tributárias e da importação de produtos acabados ou semiacabados que impacta diretamente a demanda de alumínio da indústria nacional (Figura 1.4).

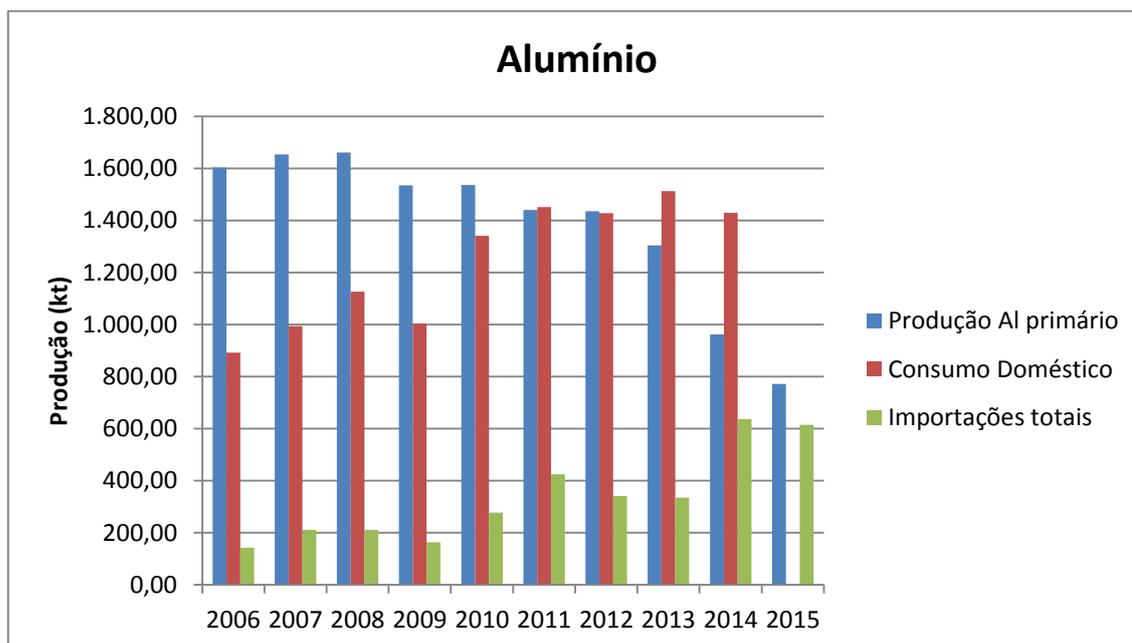


Figura 1.4 - Produção de alumínio primário pela indústria nacional [7], consumo doméstico [11][12][13] e importações totais de alumínio (inclui alumínio primário, ligas, sucata, semimanufaturados e manufaturados) [14].

Em relação ao RB no Brasil, é prática comum depositar esse resíduo em áreas previamente impermeabilizadas com camadas de argila e PVC e com sistemas de drenagem no fundo e na superfície, de forma a coletar a água altamente alcalina, que volta para o processo ou é neutralizada para devolução à natureza. Quando então uma área é totalmente preenchida com o RB, a vegetação nativa é restaurada no local e é feito o monitoramento subterrâneo e superficial para garantir que não há contaminação do solo ou águas por lixiviação. Como citado anteriormente, a geração de RB está diretamente ligada à produção de alumina e de acordo com os dados da ABAL, de 2012 a 2014, a média de produção de alumina foi de aproximadamente 10,2 milhões de toneladas por ano. Isso, levando em consideração a estimativa de 0,7 a 0,9 t de RB para cada tonelada de alumina no Brasil [15], resulta em 7,14 a 9,18 milhões de toneladas desse resíduo geradas por ano.

Devido ao risco de lixiviação e à ocupação de grandes extensões de terra, cientistas e profissionais do setor buscam alternativas para utilização desse material, o que é considerada uma tarefa árdua, já que a composição

química, mineralógica e outras características variam de acordo com a matéria-prima bauxita e o processo utilizado para seu refino.

Assim, para melhor compreensão das diferenças entre os processos e resíduos gerados, na Revisão Bibliográfica foram abordadas as rotas mais utilizadas para o refino de bauxita, características do RB resultante e suas composições químicas, as atuais formas de eliminação desse rejeito e as melhores práticas indicadas pelo *International Aluminium Institute* (IAI) e pelo *European Aluminium* (EA).

1.2 A INDÚSTRIA DO CIMENTO

Atualmente, o cimento Portland é insubstituível em obras civis, desde as mais simples até as grandes obras de infraestrutura, tanto devido ao seu baixo custo, quanto devido às propriedades de moldabilidade e trabalhabilidade no estado fresco e de durabilidade, resistência mecânica e ao fogo no estado endurecido. Além disso, pode ter suas propriedades modificadas de acordo com a necessidade de aplicação por meio de alteração de composição química e mineralógica. Dessa forma, o crescimento do setor está fortemente atrelado ao da construção civil e conseqüentemente às oscilações econômicas.

A produção de cimento Portland, entretanto, está associada à liberação de grandes quantidades de CO₂ na atmosfera, devido ao grande volume de material produzido em termos mundiais. Devido a isso, diversos estudos em materiais cimentícios alternativos ao cimento Portland têm sido desenvolvidos. Dessa forma, a indústria do cimento e construção civil é uma forte candidata a absorver grandes volumes de RB como matéria-prima alternativa para a obtenção de materiais de construção.

A seguir, foi feito um levantamento sobre a indústria do cimento em termos mundiais e no contexto brasileiro, de forma a obter-se um panorama geral desse setor e o contexto no qual ele se encontra.

1.2.1 A INDÚSTRIA DO CIMENTO NO MUNDO

A produção de cimento envolve emissões significativas de CO₂, sendo que esse setor da indústria é responsável por cerca de 5% a 8% das emissões antropogênicas [16] em nível global. A emissão de CO₂ está diretamente relacionada com o processo produtivo, que envolve calcinação de grandes quantidades de carbonato de cálcio, principal matéria-prima do cimento Portland, que se decompõe em CaO e CO₂. Essa etapa do processo é responsável por aproximadamente 50% das emissões relacionadas à cadeia produtiva do cimento, sendo outros 40% da queima de combustíveis, 5% provenientes do consumo de energia elétrica e 5% de transportes de matérias-primas. Adicionalmente, a indústria do cimento produz quantidades muito grandes de cimento, cerca de 4 bilhões de toneladas apenas em 2015 [17]. Esses fatores associados à importância tecnológica do cimento Portland têm levado a grandes preocupações quanto a emissões de gases de efeito estufa (GEE) provenientes desse setor industrial.

Em um contexto de mudanças climáticas e enrijecimento das normas ambientais, a indústria do cimento vem tomando iniciativas para a redução do seu impacto ambiental. Em termos mundiais, o *World Business Council for Sustainable Development* (WBCSD), juntamente com os 25 maiores produtores de cimento atuantes em mais de 100 países criaram a *Cement Sustainability Initiative* (CSI), com foco em entender, gerir e minimizar os impactos da produção e uso do cimento. Para isso, o WBCSD-CSI tem como propósito entender e explorar o que “desenvolvimento sustentável” significa para o setor cimenteiro; identificar quais passos as empresas podem dar individualmente ou coletivamente que possam acelerar o processo em direção à sustentabilidade; oferecer estrutura para que outros produtores de cimento se envolvam na iniciativa e criar conteúdos e contextos para que as partes interessadas também se engajem no processo.

As mudanças climáticas tem sido o tema principal da agenda ambiental desse setor para o entendimento da sua contribuição e identificação de formas de colaboração para um futuro mais sustentável. Essa é uma questão de muito

interesse da indústria cimenteira, que por ter a emissão de CO₂ intrínseca ao processo produtivo, necessita desenvolver soluções ambientalmente amigáveis para garantir a sua existência e evolução no futuro.

Nesse contexto, a WBCSD-CSI e a *International Energy Agency* (IEA) elaboraram o Mapeamento Tecnológico do Cimento (*Cement Technology Roadmap*) [18] em 2009, sendo até então o único mapeamento específico de um setor industrial. Esse trabalho foi realizado em conjunto com empresas integrantes da WBCSD-CSI, o que reforça a importância do trabalho colaborativo e a troca de informações e experiências para atingir a meta de redução de emissões, mesmo quando isso é feito entre grupos concorrentes. O mapeamento é uma análise de possíveis caminhos para a redução de emissões e impacto ambiental, que aborda os potenciais e desafios de cada opção de solução, e sugere que os resultados esperados podem ser atingidos por meio de combinações dessas opções, de acordo com as características e peculiaridades de cada sítio produtivo. Inclusive, o trabalho leva em consideração a necessidade de políticas incentivadoras, de recursos financeiros, de suporte à pesquisa e desenvolvimento e de mudanças do estado da técnica, como utilização de equipamentos e métodos de fabricação mais eficientes.

O documento do Mapeamento Tecnológico do Cimento destaca os pontos principais para alavancar a redução de emissão de CO₂ pela indústria do cimento: 1) Aumento da eficiência energética (térmica e elétrica); 2) Uso de combustíveis alternativos; 3) Substituição de clínquer (adições); 4) Captura e estocagem de carbono (tecnologia CCS) e 5) Novos cimentos. Além das análises realizadas nesse documento, a WBCSD-CSI e outros pesquisadores [19][20][21] têm se preocupado em analisar e entender também o desempenho e o ciclo de vida dos produtos produzidos com cimento e não apenas o processo de produção do ligante.

1.2.2 A INDÚSTRIA DO CIMENTO NO BRASIL

No Brasil, dados do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC) mostram a evolução do consumo de cimento, evidenciando a sua dependência com o momento econômico do país, como mostra a Figura 1.5.

Além de o cimento ser considerado uma *commodity* de baixa substitutibilidade, ele enfrenta alguns desafios de logística [22]. Devido ao seu caráter perecível e não-sazonal, o produto exige formas adequadas de estocagem e disponibilidade em todos os períodos do ano. Adicionalmente, a sua baixa relação preço-peso e as dimensões continentais do Brasil tornam esse setor da indústria altamente vulnerável às variações de custo de combustíveis e ao custo total de frete.

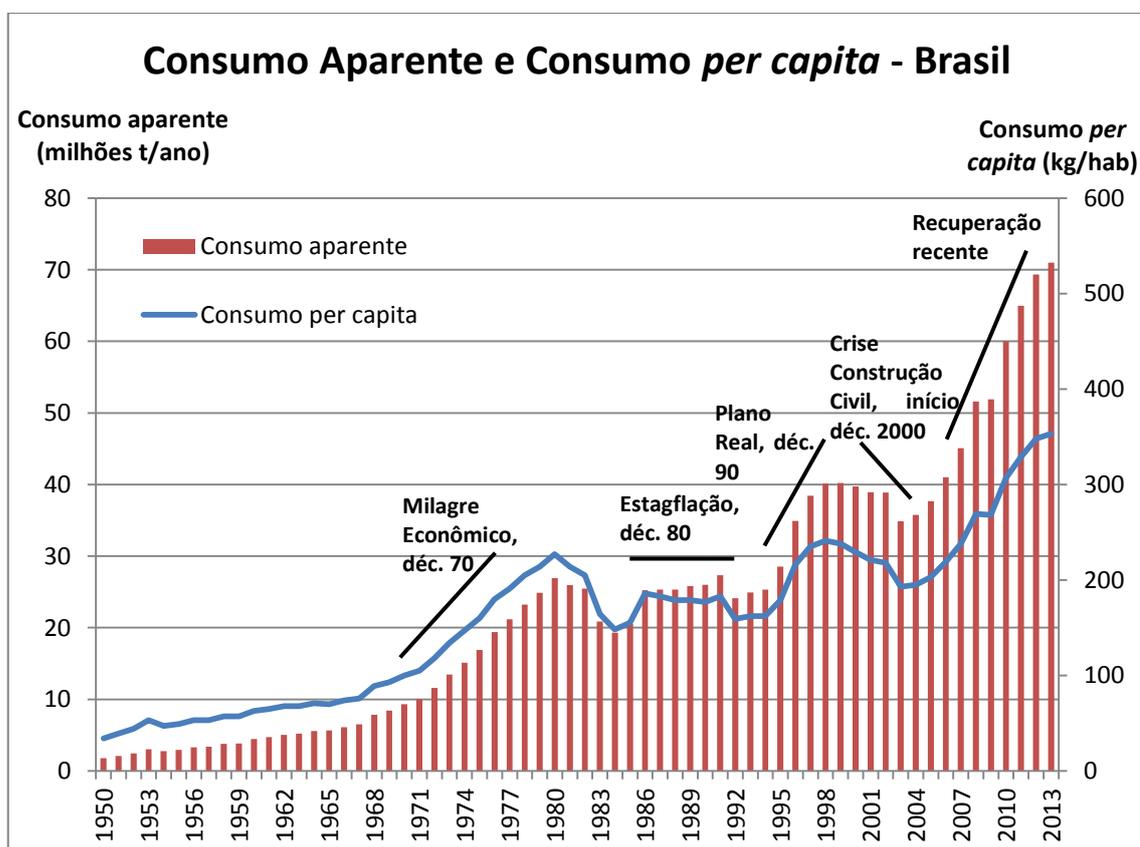


Figura 1.5 - Evolução do consumo aparente e per capita anuais de cimento no Brasil [23].

Desse modo, as fábricas geralmente se localizam perto dos maiores centros consumidores de cimento e/ou dos fornecedores de matérias-primas, com maior concentração nas regiões Sudeste e Nordeste, como observado na

Figura 1.6. Dados do SNIC mostram que na região Sudeste e Sul, o raio de distribuição do produto é em média de 300 a 500 quilômetros, basicamente via transporte rodoviário, podendo se estender até mais de 1000 quilômetros nas regiões Norte e Nordeste, onde o modal hidroviário pode ser necessário. Pode-se considerar, portanto, que esse setor da indústria é influenciado por um forte fator geográfico.

Segundo o SNIC, no Brasil, o setor é composto por 98 fábricas, sendo 61 integradas, 34 de moagem e 3 de mistura. As empresas que integram o SNIC são: Votorantim Cimentos, Nassau, Lafarge Holcim, Intercement, Secil, Cia. de Cimento Itambé, Brennand Cimentos, Ciplan, Cimento Apodi e Liz Cimentos, além de mais 13 empresas não-participantes [24].



Figura 1.6 - Localização das fábricas de cimento no Brasil. Fonte: SNIC [25].

No Brasil, a produção de cimento é responsável por 29,6% das emissões de CO₂ advindas de processos industriais [26]. A Tabela 1.1 ilustra o panorama de distribuição das emissões dos diversos setores da indústria.

Segundo um estudo feito pela IEA (2009, apud CARVALHO [24]), o Brasil é um dos países com o menor potencial de mitigação de emissões específicas de CO₂ (tonelada de CO₂ por tonelada de cimento produzido), principalmente devido à utilização de combustíveis alternativos e de adições no cimento.

Tabela 1.1 - Contribuição dos subsetores industriais para a emissão de CO₂ equivalente [26].

Processo industrial	Contribuição
Produção de ferro gusa e aço	42,9%
Produção de cimento	29,6%
Uso de HFCs	7,7%
Produção de cal	7,5%
Indústria Química	4,0%
Outros usos de calcário/ dolomita	3,9%
Produção alumínio	3,7%
Uso da barrilha	0,4%
Uso de SF₆	0,2%

Na Figura 1.7, pode-se observar que a emissão específica do Brasil em relação à produção de produtos cimentícios é abaixo da apresentada pelas maiores regiões produtoras do mundo. Isso torna a busca pela redução de emissões um objetivo ainda mais desafiador, mas que deve ser perseguido por meio de novas tecnologias e equipamentos para substituição dos obsoletos. Além disso, o monitoramento do conhecimento científico gerado nessa área tem um importante papel para futuros desenvolvimentos. Vale aqui uma comparação em relação à contribuição do setor siderúrgico, também de extrema importância para o país, para as emissões de CO₂ da indústria

brasileira, que emite de 1,7 a 1,8 toneladas de CO₂ por tonelada de aço bruto produzido [27], enquanto o setor cimenteiro emite menos que 0,6 toneladas de CO₂ por tonelada de material cimentício produzido.

Por meio desses dados, compreende-se que o impacto causado pela produção de cimento deve-se principalmente ao grande volume de produção desse produto. Atualmente, as estratégias já praticadas para reduzir emissões de CO₂ no Brasil são o aumento da eficiência de energia térmica, por meio de otimização da eficiência dos fornos e reaproveitamento do calor que os gases dos fornos carregam; o uso de combustíveis alternativos com alto poder calorífico e o uso de adições ao cimento, principalmente cinzas volantes e escória de alto forno, de acordo com a disponibilidade regional de cada tipo, reduzindo o consumo de clínquer Portland [28].

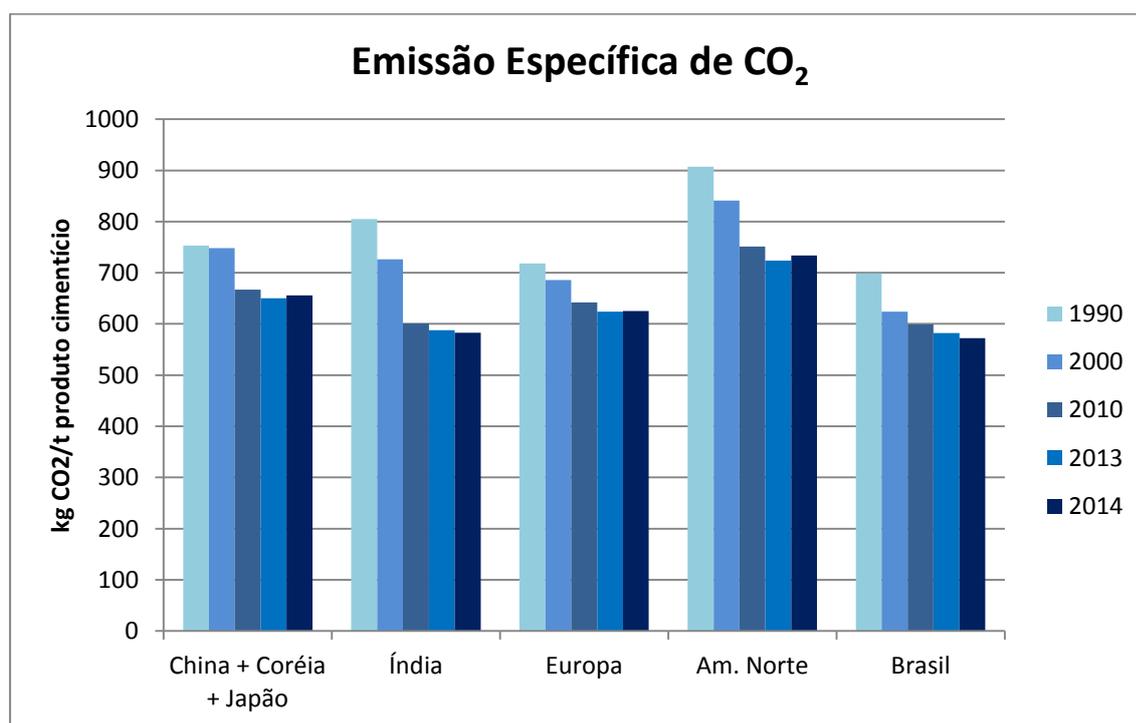


Figura 1.7 - Dados de emissão específica de CO₂ em relação à produção de produtos cimentícios das principais regiões produtoras no mundo [29].

A análise de indicadores usuais, como o citado acima, é importante para um panorama geral e comparação da indústria ao redor do mundo. Os

indicadores, entretanto, não levam em consideração as particularidades do mercado de cada região, como é o caso dos Estados Unidos da América, cuja emissão específica de CO₂ é alta em relação a outras importantes regiões produtoras (Figura 1.7). O que não é considerado é que a mistura de adições se dá no preparo do produto final (concreto ou argamassa), o que causa distorções das informações finais produzidas. Também não leva em consideração o desempenho do produto final, que depende não só da reatividade do ligante em si, mas também da composição e da granulometria dos agregados. Todos esses fatores são mais bem avaliados ao se analisar todo o ciclo de vida dos produtos derivados do cimento, gerando, portanto, informações mais valiosas para futuras pesquisas de sustentabilidade do setor.

Devido à tendência clara de busca por processos e produtos mais sustentáveis e também pelo volume de produção, a indústria do cimento é uma alternativa interessante de destinação de RB proveniente do setor do alumínio. Como já mencionado anteriormente, o RB é gerado em grandes quantidades, mas com apenas 3,75% desse resíduo no cimento produzido globalmente, a indústria do cimento seria capaz de absorver todo o RB gerado anualmente.

Portanto, neste sentido, o objetivo deste trabalho foi levantar informações a partir de indicadores de Ciência e Tecnologia, por meio de análises de artigos científicos e patentes indexadas nas bases de dados *Web of Science* e *Derwent Innovations Index*. Esses indicadores foram a base para uma análise sobre a possibilidade de utilização do RB em materiais cimentícios em termos não apenas técnicos, mas também levando em consideração aspectos ambientais e econômicos.

Dessa forma, não pretendeu-se desenvolver uma composição de um material propriamente dito, mas sim, como explicitado acima, uma análise dos panoramas dos cenários científico e tecnológico para a aplicação de RB em materiais cimentícios.

2 REVISÃO DA LITERATURA

A Revisão Bibliográfica foi dedicada às formas de uso de materiais alternativos para a produção de materiais cimentícios para construção civil. Dessa forma, visou-se a compreensão das características, terminologias e conceitos técnicos de Engenharia de Materiais de cada forma de aplicação. Também, foram abordados artigos científicos que tratam da aplicação de RB em cada uma dessas opções.

Adicionalmente aos conceitos técnicos da área de Engenharia de Materiais, também foram abordados os conceitos básicos relativos à área de bibliometria e indicadores bibliométricos. Esta foi a base da elaboração dos resultados deste trabalho, portanto julgou-se necessária uma seção que tratasse desses assuntos. Numa subseção, os conceitos absorvidos sobre patentes foram descritos, uma vez que foram necessários para a correta análise dos resultados obtidos a partir dos documentos de patentes.

2.1 TIPOS DE BAUXITA

A bauxita é a principal matéria-prima para obtenção de alumina, e conseqüentemente, de alumínio, que é extraído do seu óxido via processo eletrolítico Hall-Hérault. A bauxita é uma rocha formada majoritariamente por hidróxidos de alumínio – gibbsita, boehmita e diáspora – e pode conter quantidade variável de impurezas, como silicatos, óxidos de ferro e titânio, calcita, dolomita, dentre outros. A sua composição mineralógica é fator determinante para a adaptação do processo de refino, portanto, devido à larga faixa de variação composicional, cada planta ajusta seu processo de acordo com a matéria-prima à disposição.

Em relação aos minerais majoritários de alumínio presentes na bauxita, como pode ser observado na Tabela 2.1, a gibbsita é o óxido de alumínio tri-hidratado, com conteúdo de alumina em peso menor que a boehmita e que a diáspora, que são óxidos de alumínio mono-hidratados. A boehmita e a

diáspora têm a mesma composição química, entretanto, possuem estruturas cristalinas distintas, sendo a da diáspora mais empacotada, o que resulta em propriedades como densidade e dureza mais elevadas.

Tabela 2.1 - Propriedades dos minerais de alumínio da bauxita. Adaptado de Patterson, Kurtz e Olson [30].

Mineral	Fórmula química	Alumina (%p)	Água (%p)	Densidade (g/cm ³)	Dureza (escala Mohs)
Gibbsita	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	65,35	34,65	2,3 – 2,4	2,2 – 3,5
Boehmita	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	84,97	15,03	3,01 – 3,06	4 – 5
Diáspora	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	84,98	15,02	3,3 – 3,5	6,5 – 7

Devido às informações e propriedades exibidas na Tabela 2.1, compreende-se o fato de bauxitas majoritariamente gibbsíticas serem processadas em condições menos severas de temperatura, alcalinidade, pressão e tempo de digestão. Quando a bauxita tem maiores quantidades de boehmita, a temperatura, a pressão e o tempo de digestão aumentam, assim como a concentração de soda cáustica.

Assim como os minerais de alumínio, as impurezas também exercem influência no rendimento do processo, como os silicatos, cuja presença em grandes quantidades pode tornar o processo Bayer tradicional economicamente inviável. As consequências mais significativas da presença dessa impureza serão abordadas nas próximas seções, nas quais os processos de refino de bauxita serão detalhados.

2.2 PROCESSOS DE REFINO DE BAUXITA

O alumínio é o metal mais comumente encontrado na crosta terrestre, mas devido a sua alta reatividade, ocorre sempre combinado com outros elementos e não isoladamente. Neste trabalho, serão considerados apenas os processos de extração de alumina da matéria-prima bauxita e dentre eles, os

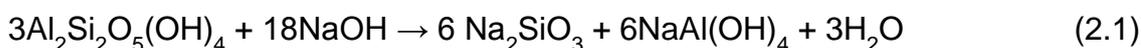
de maior relevância industrial: o processo Bayer, o processo de sinterização e o processo combinado Bayer-sinterização. Por meio desses processos é possível extrair alumina da bauxita com rendimento compatível com os custos de processamento.

A discussão dos processos mais utilizados tem por objetivo entender quais as principais diferenças entre as rotas e razão pela qual eles são utilizados em diferentes partes do mundo, de forma a dar embasamento para posterior análise dos resíduos provenientes de cada uma delas.

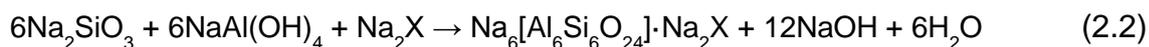
2.2.1 PROCESSO BAYER

Para obter-se o óxido de alumínio, o químico austríaco Karl Josef Bayer desenvolveu uma rota para o refino de bauxita, o chamado processo Bayer. Aproximadamente 70% da produção mundial de bauxita é refinada pelo processo Bayer, que permanece ainda como a principal via de obtenção de alumina, com exceção da Rússia, Irã e China [6], que utilizam outros processos de refino.

Inicialmente, a bauxita passa por moagem juntamente com solução de soda cáustica (NaOH) advindo de ciclos anteriores, a 60°C. Nessa fase, os silicatos mais reativos, geralmente presentes em materiais argilosos como a caulinita e a halloysita (sílica reativa) [30], começam a se dissolver, numa etapa chamada de “*pre-desilication*” e representada pela equação abaixo:



Nessa fase, formam-se silicato e aluminato de sódio, e quando essa mistura é mantida em temperaturas perto da temperatura de ebulição por longos períodos de tempo, a sílica precipita em forma de sodalita Bayer, comumente chamado de *desilication products* (DSP), retirando-a da solução, como descrito pela equação abaixo:



em que X representa íons inorgânicos, geralmente sulfato, carbonato, cloreto e hidróxido. Nessa etapa do processo, antes de iniciar a digestão propriamente dita, grande parte da sílica reativa, entre 80 e 90%, já precipitou na forma de DSP, o que diminui a chance de contaminação da alumina com sílica. Como pode-se observar, a presença de sílica reativa gera perdas de sódio e alumínio da solução. Estima-se que para cada tonelada de sílica reativa, 0,75 t de soda cáustica e 1 t de alumina são desperdiçadas no processo e descartadas junto com o resíduo de bauxita (RB) [30]. Isso resulta em aumento do custo devido à necessidade de reposição de sódio e devido à queda de rendimento. Dessa forma, bauxitas com teores acima de 5% de sílica reativa são consideradas inadequadas para o processo Bayer tradicional.

Após a fase de prévia separação de sílica, a mistura é encaminhada para a digestão, a qual é adaptada de acordo com as fases aluminosas predominantes na matéria-prima. As bauxitas predominantemente gibbsíticas são digeridas em temperaturas em torno de 135 a 155°C, enquanto as predominantemente boehmíticas, entre 205 a 245°C e as diaspóricas em temperaturas acima de 250°C. O tempo de residência nessa etapa do processo deve ser otimizado para que se possa alcançar a supersaturação de hidróxido de alumínio na solução e para que o restante da sílica dissolvida precipite na forma de DSP. No caso da digestão de boehmita e diáspora, é necessário cuidado para que não haja dissolução excessiva de quartzo, que apesar de apresentar baixa solubilidade até a faixa de temperaturas de digestão da gibbsita, pode fornecer sílica reativa para o sistema em temperaturas mais altas.

Dessa forma, obtém-se uma solução aluminosa misturada com a fase mineral que foi precipitada ou que não foi dissolvida. Essa mistura passa por filtragem, processo que separa a fração sólida, chamada comumente de “lama vermelha” ou “resíduo de bauxita” (RB). A parte do minério em solução passa inicialmente por um trocador de calor, que abaixa a temperatura da solução e posteriormente é direcionada para um tanque de precipitação. Nesse tanque a

solução recebe pequenas partículas de hidróxido de alumínio (sementes) para nuclear e crescer os cristais de hidróxido de alumínio para a produção de alumina. Devido a isso, essa etapa deve ser muito bem controlada, para que se obtenha boa eficiência e cristais de pureza e qualidade adequadas. Esse hidróxido de alumínio é decantado no fundo do tanque e é removido, passando por uma lavagem para retirar resíduos de NaOH e depois é calcinado para remover a água estrutural do hidróxido, obtendo-se Al_2O_3 .

2.2.2 PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO

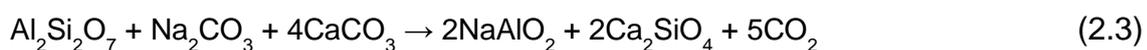
A extração de alumina a partir de bauxitas de alto teor de sílica, com concentrações entre 7% e 25% de SiO_2 [31], não é feita por meio do processo Bayer convencional, uma vez que a perda de alumina e soda para o resíduo torna-o economicamente inadequado, como mostrado pela equação 2.2 na seção anterior, com apenas 70% de rendimento, o que é baixo quando comparado ao rendimento do mesmo processo aplicado a bauxitas de melhor qualidade, que chega entre 80 e 85%.

As variantes de processos de sinterização são derivadas do processo Sainte-Claire Deville (1854) de sinterização com adição de carbonato de sódio, e todas seguem o mesmo princípio, que consiste em aquecer a bauxita de alto teor de sílica juntamente com outro composto, geralmente carbonatos de sódio e de cálcio, de forma a induzir uma reação de estado sólido. O intuito da etapa de sinterização é que sejam formados compostos aluminosos com alta solubilidade em soluções alcalinas, como aluminatos de sódio, e compostos silicosos, de preferência silicatos de cálcio, de baixa solubilidade. Então, o produto dessa reação passa por lixiviação que separa as fases aluminosas solúveis das fases insolúveis. Inevitavelmente, ocorre a formação de compostos que envolvem SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O e/ou CaO , geralmente de baixa solubilidade e que diminuem o rendimento do processo [32].

O processo de sinterização com cal (*lime sinter process*) consiste em misturar um sal de cálcio, geralmente a calcita CaCO_3 , com a bauxita. Então,

essa mistura é sinterizada em fornos rotativos e em temperaturas que variam de 1300 a 1400°C [31][33], para induzir reações de estado sólido entre o óxido de cálcio e as fases aluminosas gibbsita, boehmita e aluminossilicatos (fases argilosas), que resultam majoritariamente em silicato de cálcio $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ e compostos de aluminato de cálcio $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Na etapa seguinte, é feita lixiviação desses compostos aluminosos com solução de carbonato de sódio, que não dissolve a cal não reagida e o silicato de cálcio. A solução com o lixiviado aluminoso é tratada borbulhando-se CO_2 para a precipitação da gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$ e a regeneração do carbonato de sódio, que será novamente utilizado no processo. Então, a gibbsita é separada da fase aquosa e é calcinada para a remoção da água estrutural e formação de Al_2O_3 . Um exemplo é o processo Grzymek [34], o qual envolve o resfriamento do sinterizado de forma lenta, para que a transformação de fase de $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ para $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ocorra. A ela está associada uma expansão volumétrica de 10%, o que causa a desintegração da massa sinterizada e auxilia a etapa de lixiviação, cujo resíduo é formado de silicato dicálcico, uma fase importante que compõe o cimento Portland [31][33].

O processo de sinterização com cal e soda (*lime-soda sinter process*) é similar ao anterior, entretanto, na etapa de sinterização, é adicionado também o carbonato de sódio e a sinterização é realizada em temperaturas ligeiramente menores, em torno de 1100°C, para a formação de aluminatos de sódio solúveis em solução alcalina, o que pode ser descrito pela seguinte equação [32]:



Então a precipitação de gibbsita e a sua calcinação para a formação de Al_2O_3 são feitas de forma similar ao processo descrito anteriormente.

Poucas refinarias ainda utilizam os processos de sinterização e geralmente estão relacionados à limitação de disponibilidade de bauxita, geralmente diaspóricas e com alto teor de sílica, como na China (em

Zhongzhou, Nanting e Shandong), na Rússia (em Bogoslovsk, Tikhvin e Kammensk) e na Ucrânia (Dnjepr) [35], uma vez que eles estão associados a custos mais elevados de energia em relação ao processo Bayer.

2.2.3 PROCESSO COMBINADO BAYER-SINTERIZAÇÃO

O processo combinado Bayer-sinterização pode ser uma opção adequada para a extração de alumina a partir de bauxitas com alto teor de sílica, devido à recuperação de alumina e soda. Ele se diferencia dos processos de sinterização apresentados anteriormente por possuir uma etapa de digestão da bauxita, como num processo Bayer tradicional, seguido da sinterização do RB resultante misturado com carbonatos de sódio e cálcio. Na etapa de digestão, a bauxita com alto teor de sílica passa pelo processo Bayer convencional, após o qual são separados os compostos insolúveis (o RB) e a solução de aluminato de sódio. O RB dessa etapa passa por processo de sinterização em temperaturas de 980°C a 1090°C [36], seguido de moagem. O material formado na sinterização é lixiviado com água, de forma que os aluminatos solúveis sejam dissolvidos e a solução retorna ao digestor, no qual passará pelo processo Bayer juntamente com a bauxita. Combinando o rendimento de 70% de recuperação de alumina obtido pela etapa do processo Bayer e 80% de recuperação de alumina do seu resíduo sólido na etapa de sinterização, pode-se atingir rendimento total de até 94% de recuperação de alumina, além de reduzir as perdas de soda também, o que tornou a utilização desse minério economicamente viável. O resíduo sólido do processo combinado é basicamente silicatos de cálcio, que são as fases principais do cimento Portland.

A bauxita de alto teor de sílica poderia ser tratada diretamente por sinterização com cal e soda, entretanto, ao passar primeiramente pelo processo Bayer, a maior parte da alumina contida no minério é extraída, e menor quantidade de material necessita de tratamento térmico, o que torna

esse processo mais econômico em termos energéticos (combustíveis) e de matérias-primas (carbonatos de sódio e cálcio).

Existem outros processos para a extração de alumina a partir de outras matérias-primas que não a bauxita, como argilas, nefelina ((Na,K)AlSiO₄) e outros resíduos, entretanto, não são o foco desse trabalho.

2.3 O RESÍDUO DE BAUXITA

Como já citado em seções anteriores, o RB é constituído por fases que não reagiram ou que formaram compostos insolúveis no licor de digestão durante o processo de refino da bauxita. Dessa forma, observa-se que suas composições química e mineralógica estão intimamente relacionadas com a composição da bauxita de origem e com o processo de extração de alumina.

A Tabela 2.2 traz composições típicas de RB [6] e como esperado, nota-se que a variação de composição é consideravelmente larga, assim como ocorre com as fases mineralógicas [6], como mostrado na Tabela 2.3.

Tabela 2.2 - Composição química típica de RB representada por óxidos [6].

Componente	Intervalo típico (%)
Fe₂O₃	5 a 60
Al₂O₃	5 a 30
TiO₂	0,3 a 15
CaO	2 a 14
SiO₂	3 a 50
Na₂O	1 a 10

Tabela 2.3 - Composição mineralógica típica de RB [6].

Componente	Intervalo típico (%)
Sodalita ($3\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{NaX}$)	4 a 40
Al-goetita ($(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$)	1 a 55
Hematita (Fe_2O_3)	10 a 30
Magnetita (Fe_3O_4)	0 a 8
Sílica amorfa e cristalina (SiO_2)	3 a 20
Aluminato tricálcico hidratado ($3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	2 a 20
Boehmita (AlOOH)	0 a 20
Dióxido de titânio (TiO_2 anatásio e rutilo)	2 a 15
Muscovita ($\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0 a 15
Calcita (CaCO_3)	2 a 20
Caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0 a 5
Gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$)	0 a 5
Perovskita (CaTiO_3)	0 a 12
Cancrinita ($\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\cdot 2\text{CaCO}_3$)	0 a 50
Diáspora (AlOOH)	0 a 5

Além dos componentes principais listados, o RB contém também diversos compostos em menores quantidades, como os óxidos de As, Be, Cd, Cr, Cu, Ga, Pb, Mn, Hg, Ni, K, Th, U, V e Zn e também compostos de P, C e S [4][6].

Além das variações de composições química e mineralógica relacionadas às variações da matéria-prima, também o processo de extração de alumina influencia a composição do RB. Especificamente para os processos não tão comuns de sinterização e combinado Bayer-sinterização, pode-se observar nas Tabelas 2.4 e 2.5 as diferenças notáveis de composição em relação aos valores apresentados nas Tabelas 2.2 e 2.3.

Tabela 2.4 - Médias de teores dos principais elementos químicos (em base de óxidos) que compõem o RB gerado pelo processo de sinterização e combinado na China. Adaptado de Jing (2001, apud LIU, YANG e XIAO [37]).

Componente	Sinterização (%)	Combinado (%)
SiO₂	22,67	20,56
Fe₂O₃	7,68	8,1
Al₂O₃	7,97	8,1
CaO	40,78	44,86
Na₂O	2,93	2,77
TiO₂	3,29	5,09

Tabela 2.5 - Composição mineralógica típica de RB de processo de sinterização. Adaptado de Yang (2006, apud LIU, YANG e XIAO [37]).

Componente	Intervalo típico (%)
Belita (β-2CaO·SiO₂)	50 a 56
Limonita (Fe₂O₃·H₂O)	4 a 10
Calcita (CaCO₃)	2 a 12
Anortita hidratada (3CaO·Al₂O₃·0,6SiO₂·4,9H₂O)	5 a 9
Aluminossilicato de sódio hidratado (Na₂O·Al₂O₃·1,7SiO₂·2H₂O)	5 a 9
4CaO·Al₂O₃·Fe₂O	3 a 5
CaO·TiO₂	2 a 5

No RB também estão presentes alguns elementos radioativos, devido a sua ocorrência em pequenas quantidades na bauxita. Nela, esses elementos, geralmente ²³⁸U e ²³²Th, são comumente denominados “NORM”, sigla para *naturally occurring radioactive material*, e apresentam baixos níveis de concentração de atividade, cujos valores típicos estão entre 0,03 e 0,6 Bq/g para o ²³⁸U e 0,03 e 0,76 Bq/g para o ²³²Th [4]. Após a bauxita passar pelo refino, esses elementos são encontrados em maior concentração no RB e passam a ser chamados de “TENORM”, sigla de *technologically enhanced naturally occurring radioactive material* e, portanto, apresentam valores típicos de concentração de atividade mais elevados, 0,08 a 0,66 Bq/g e 0,07 a 1,8 Bq/g para ²³⁸U e ²³²Th respectivamente [4]. Para efeitos de referência, no

Brasil, a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) isenta uma prática (atividade humana que aumenta a probabilidade de exposição de pessoas à radiação ou o número de pessoas expostas) ou uma fonte (equipamento ou material que emite ou é capaz de emitir radiação ionizante ou de liberar substâncias ou materiais radioativos) associada a uma prática de posterior controle regulatório, do ponto de vista de proteção radiológica quando, dentre outros critérios, os níveis de concentração de atividade estejam abaixo de valores determinados para cada radionuclídeo. Esses valores são de 10 Bq/g e 1 Bq/g para ^{238}U e ^{232}Th , respectivamente [38].

O RB pode ainda conter compostos solúveis de Na, cuja quantidade depende do sistema de lavagem e filtração do resíduo, o que afeta diretamente seu pH, que geralmente varia entre 10 a 13 [39][40]. A norma brasileira de classificação de resíduos sólidos ABNT NBR 10004:2004 [41] determina que resíduos com pH maiores ou iguais a 12,5 apresentam corrosividade e são classificados como resíduos perigosos (classe I) e com alto potencial de contaminação de águas subterrâneas, solos e ar. Devido a isso e ao alto custo que a perda de sódio representa para o processo, normalmente eles são projetados para recuperar o máximo de solução alcalina, geralmente por lavagem e filtração, de forma que ela volte para o ciclo seguinte do processo.

A periculosidade e as variações composicionais às quais o RB está relacionado geram dificuldades para o desenvolvimento de aplicações capazes de absorver grandes quantidades desse resíduo. Estima-se que apenas 2 a 3% dos mais de 150 milhões de toneladas geradas anualmente são utilizadas em outros processos produtivos [6]. Além disso, Evans [6] estima que o custo para o armazenamento de RB é em torno de 1 a 3% do custo total de produção de alumina, ou seja, entre US\$4 a US\$12 por tonelada de resíduo. Dados da Comissão Europeia [42] indicam que o custo de armazenamento do RB é em torno de 2% do preço da alumina. Aparentemente, o custo de armazenamento do RB não é alto para a quantidade de alumina produzida, mas a partir de 2008, quando a indústria do alumínio passou por uma crise global que abalou a sua sustentabilidade financeira, surgiu a necessidade de mensurar o impacto desses depósitos de RB nos custos das empresas. Foi quando ficou mais

evidente a importância do desenvolvimento de alternativas para esse resíduo, não apenas pela motivação ambiental, mas também devido ao impacto financeiro de longo prazo que esse passivo ambiental representa. Além dos custos relacionados ao monitoramento ambiental dos depósitos, existe o custo de se adquirir novas áreas para a construção de novos depósitos, na medida em que os atuais tem sua capacidade esgotada. Houve também uma conscientização sobre a responsabilidade que é a manutenção desses depósitos de tal maneira que não ocorra vazamentos ou quaisquer danos à comunidade circunvizinha. Com o enrijecimento das leis ambientais, quaisquer problemas relacionados com os depósitos pode acarretar em multas e imagem negativa no mercado.

2.4 MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS PARA PRODUÇÃO DE CLÍNQUER DE CIMENTO PORTLAND

Como discutido anteriormente, a indústria de cimento está relacionada a grandes quantidades de emissão de CO_2 , dada a natureza de suas principais matérias-primas, seu processo de fabricação, o consumo de energia durante o processo e sua baixa substitutibilidade no mercado da construção civil.

Na tentativa de reduzir o impacto ambiental do seu processo, em termos mundiais a WBCSD-CSI e a IEA elaboraram o Mapeamento Tecnológico do Cimento [18], no qual destacam cinco pontos principais para alavancar a redução de emissão de CO_2 na atmosfera, dentre os quais não está explícita a substituição de matérias-primas tradicionais, geralmente o carbonato de cálcio, por outras fontes de Ca descarbonatadas. O processo de descarbonatação do carbonato de cálcio é responsável por aproximadamente 50% do total de emissões, contribuição maior que a da queima de combustíveis, 40%, e, portanto, também representa grande potencial de redução.

Nesse contexto, a substituição de recursos naturais não renováveis por resíduos que contém valor calorífico e/ou minerais de Ca, Si, Al ou Fe, principais constituintes das fases do clínquer, é uma solução que beneficia a

indústria, que pode reduzir seus custos, aumentar a competitividade e garantir a sustentabilidade de seus processos, e também beneficia a comunidade e o meio-ambiente, por ser uma alternativa eficiente de gestão de resíduos e diminuição da exploração de recursos naturais.

A prática de utilização de combustíveis alternativos já é bastante consolidada [43][44]. Esses combustíveis alternativos, principalmente os sólidos, geram cinzas após sua combustão, que são incorporadas à mistura para clínquerização. Por outro lado, a incorporação de resíduos sem valor calorífico como substitutos de matérias-primas tradicionais é menos comum [45]. Um exemplo disso é o panorama brasileiro, no qual foram utilizadas em 2014 1,12 milhão de toneladas de resíduos e apenas 20% desse total foi na forma de matérias-primas alternativas [43].

Alguns dos materiais que são utilizados nessa indústria como combustíveis e podem ter suas cinzas aproveitadas como matéria-prima de clínquer são lama de esgoto, biomassa, pneus usados, resíduos plásticos, serragem, papel, dentre outros [43][46]. Dentre os resíduos inorgânicos estão lamas com alumina, lamas siderúrgicas, areia de fundição, terras de filtragem, cinzas, escórias, dentre outros [43]; resíduo de construção, demolição e concreto reciclado [45][47][48][49]; cinzas de resíduos sólidos urbanos [50][51]; resíduos de materiais cerâmicos como azulejos [52] e outros resíduos inorgânicos.

Uma grande dificuldade encontrada para o aproveitamento desses resíduos como matérias-primas para clínquer é a variação de composição química, que pode gerar alguma perturbação nas características finais do produto ou na estabilidade do processo. Por isso, para garantir a qualidade do produto final e a segurança dos processos, da comunidade e do meio-ambiente circunvizinho, é necessário que o controle do resíduo seja rigoroso. Além das características químicas do material, também se deve levar em consideração a sua disponibilidade nos arredores da planta e a necessidade de tratamento prévio, que podem aumentar o custo e inviabilizar o seu aproveitamento.

2.5 ADIÇÕES OU SUBSTITUTOS DE CLÍNQUER EM CIMENTO PORTLAND – MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES (MCS)

Como discutido em seções anteriores, a produção de clínquer de cimento Portland está associada a grandes quantidades de emissão de CO₂ na atmosfera, dada a natureza da sua matéria-prima principal, o carbonato de cálcio, e a grande quantidade de energia demandada pelo processo de clínquerização. Dessa forma, a substituição parcial de clínquer por outros materiais que não necessitam passar pelo forno rotativo representa redução significativa das emissões [18].

Os materiais cimentícios suplementares (MCS) são aqueles que possuem propriedades hidráulicas, ou seja, que reagem diretamente com a água, ou que apresentam propriedades pozolânicas, quando reagem com hidróxido de cálcio na presença de água, formando fases hidratadas que resultam em boa resistência mecânica do corpo que as contém. Também são conhecidos por apresentarem fases ricas em sílica e alumina e menores teores de cálcio que o cimento Portland e, portanto, influenciam os produtos de hidratação e as propriedades finais do material. Esses materiais podem substituir parcialmente o clínquer no processo de produção do cimento Portland ou o próprio cimento Portland em misturas de concretos e argamassas, como ocorre frequentemente nos Estados Unidos [19].

Os MCS mais utilizados no mundo são resíduos de outros processos industriais: as cinzas volantes da queima de carvão e escórias de altos-fornos. Já existem normas para o uso desses resíduos, a exemplo das normas brasileiras ABNT NBR11578 – Cimento Portland Composto [53], ABNT NBR5736 – Cimento Portland Pozolânico [54] e ABNT NBR5735 – Cimento Portland de alto-forno [55], europeia EN 197-1:2011 – *Cement – Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements* [56] e americanas ASTM C595/C595M-16 – *Standard Specification for Blended Hydraulic Cement* [57] e ASTM C618-15 – *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete* [58]. Apesar dos cimentos com essas adições já serem comercialmente consolidados, ainda

não se sabe o suficiente sobre as relações fundamentais entre a composição dos MCS e o desempenho em longo prazo do concreto ou argamassa final. Grande parte dos estudos da influência do uso de MCS em cimentos e produtos derivados é focada geralmente em resíduos com composições química e mineralógica específicos. Alguns desses materiais são cinzas de casca de arroz [59], argilas [60], resíduo de revestimentos cerâmicos [61], escórias [62] e também resíduos de regiões particulares [63], sendo vasto o conjunto de possibilidades de materiais. Entretanto, são necessários mais estudos sistemáticos para avaliar as relações quantitativas entre características dos MCS e as condições de cura. A falta de informações sobre a relação entre a distribuição do tamanho de partículas e as composições química e mineralógica do resíduo e a temperatura e umidade de cura dificulta a previsão das propriedades do material final, principalmente aquelas relacionadas ao seu desempenho em longo prazo, como susceptibilidade ao ataque químico e seu impacto nas propriedades mecânicas. Isso, por sua vez, impede o amplo uso comercial de diversos possíveis materiais como substitutos do clínquer em cimento Portland.

Papadakis e Tsimas [64] apresentaram uma estratégia de projeto de misturas de concretos baseada em um fator de eficiência, k . Esse fator é calculado por meio de equações empíricas e modelamento matemático [64][65][66] para cada tipo e teor de substituição utilizado, assim como em relação a cada uma das propriedades de interesse, como resistência mecânica, resistência à carbonatação e resistência à penetração de cloretos. O fator de eficiência k é definido como a parte de MCS em um concreto pozolânico que pode ser considerada equivalente ao cimento Portland, apresentando as mesmas propriedades que um concreto sem adições [64][67]. Valores de k que se aproximam de 1 representam misturas em que o desempenho do MCS é similar ao do cimento Portland. Quando k é maior que 1, para determinado teor de substituição, o MCS tem melhor desempenho que o próprio cimento Portland.

Scrivener e Nonat [68] e Lothenbach et al. [69] apresentam estudos abrangentes em modelagem termodinâmica de hidratação de fases de cimento

Portland em conjunto com MCS como cinzas volantes, sílica ativa e escórias, levando em conta a importância da cinética dessas reações, mas que ainda carece de estudos mais detalhados. Scrivener e Nonat [68] destacam que existem dois principais obstáculos para a melhor compreensão da reatividade e atuação dos MCS, que são: 1) a caracterização completa dos materiais, incluindo a distribuição de tamanhos de partícula e a análise das superfícies reativas das partículas e 2) a indisponibilidade de técnicas para medição direta do grau de reação dos MCS de forma independente do grau de reação das fases do cimento, ou seja, que diferenciem os produtos de reação do MCS dos produtos de reação do clínquer.

Tendo em vista que os MCS atualmente utilizados e aqueles com grande potencial de utilização são provenientes de processos industriais, é interessante que a evolução da hidratação, da microestrutura e das propriedades finais do material possam ser relacionadas com as condições de cura e com as características dos MCS. Dessa forma, seria possível o uso de diversos outros resíduos como adições em cimento Portland, com boa precisão em prever seu comportamento no produto final.

Nas últimas décadas, a busca pela redução de emissões de CO_2 na atmosfera tornou-se o foco principal na agenda ambiental da indústria de cimento, concreto e argamassa. Assim, por meio de otimização dos processos produtivos, atualmente o processo de fabricação do cimento já está próximo do ponto ótimo, que pode ser determinado por meio de cálculos termodinâmicos [19]. Mais recentemente, um dos caminhos que apontam para reduções adicionais significativas é a redução do fator de clínquer dos cimentos, ou seja, a diminuição da quantidade de clínquer utilizada para a fabricação do cimento por meio da sua substituição por MCS [19]. Portanto, a viabilização do uso de resíduos como MCS está relacionada a um grande ganho ambiental, uma vez que não apenas diminui a necessidade de clínquer nos cimentos, como também reduz a necessidade de aterros para descarte daqueles resíduos.

Ainda sobre a importância dos MCS, outra estratégia que resultaria em potencial redução de emissões e está relacionada à diminuição do fator de clínquer é o aumento da eficiência do uso de cimento [70]. Isso abrange não

apenas o processo produtivo de cimento, como também de concretos e argamassas. Portanto, seriam consideradas variáveis do projeto de mistura, reatividade do clínquer e de suas adições, quantidade de água, empacotamento das partículas, qualidade das matérias primas, entre outras. Damireli et al. [20] desenvolveram dois indicadores baseados em resistência à compressão do produto final como unidade funcional de comparação, o *binder intensity (bi)*, que representa a quantidade de ligante (clínquer + gesso + MCS ou adições) por volume de concreto (kg/m^3) necessária para proporcionar uma unidade de resistência à compressão (MPa) ao produto; e o CO_2 *intensity (ci)*, que mede a quantidade de CO_2 emitida por volume de concreto (kg/m^3) para que ele proporcionasse uma unidade de resistência à compressão (MPa) ao produto. Apesar de ser necessário aprofundamento, esse estudo evidencia a tendência de aumento da preocupação com todo o ciclo de vida dos produtos à base de cimento. Portanto, reitera-se a importância do estudo e compreensão do comportamento dos MCS, que está diretamente relacionado à eficiência ambiental, de desempenho mecânico e de durabilidade desses materiais.

2.6 GEOPOLÍMEROS E MATERIAIS ATIVADOS POR ÁLCALIS

Os materiais ativados por álcalis (MAA) ou geopolímeros são tecnologias de crescente interesse, principalmente para a produção de ligantes e substituição de cimento Portland. Esses materiais são obtidos por meio de reações químicas entre aluminossilicatos dos materiais precursores, possivelmente resíduos industriais, e uma solução alcalina.

Glukhovsky (1959, apud PACHECO-TORGAL, CASTRO-GOMES e JALALI [71]) foi o primeiro pesquisador a investigar os ligantes usados em construções na antiga Roma e Egito. Ele verificou que esses ligantes eram compostos basicamente por aluminossilicatos de cálcio hidratados (CASH) e por meio dessa pesquisa, desenvolveu os “*soil cements*”. Esses materiais foram sintetizados a partir de aluminossilicatos misturados a álcalis provenientes de resíduos industriais.

Joseph Davidovits, em busca de materiais poliméricos não inflamáveis, sintetizou um material que nomeou de geopolímero a partir da ativação de metacaulim por solução alcalina. Davidovits (1976, apud DAVIDOVITS [72]) propôs a terminologia relativa aos geopolímeros baseados em aluminossilicatos. Foi então sugerido poli(sialato) para esses materiais com ligações (-Si-O-Al-O-), em que sialato é uma abreviação para *silicon-oxo-aluminate*. Esses poli(sialatos) são cadeias ou anéis poliméricos, cuja rede tridimensional é formada por tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e $(\text{AlO}_4)^{5-}$ ligados por seus oxigênios e que pode variar entre um arranjo amorfo ou semicristalino. Quando a proporção entre Si e Al no material varia, o polímero recebe outras denominações [72]: poli(sialato-siloxo) para (-Si-O-Al-O-Si-O-), poli(sialato-dissiloxo) para (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-) e poli(sialato-multissiloxo) para quando $\text{Si}/\text{Al} > 3$. Cátions como Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , NH_4^+ e H_3O^+ devem estar presentes na estrutura do polímero para neutralizar a carga negativa do íon alumínio em coordenação tetraédrica com oxigênio. A fórmula empírica dos poli(sialatos) é $\text{M}_n(-(\text{SiO}_2)_z-\text{AlO}_2)_n, w\text{H}_2\text{O}$, em que M representa um dos cátions supracitados, z é 1, 2 ou 3 e n é o grau de policondensação.

Davidovits ressalta que a estrutura formada por geopolimerização deve ser tridimensional. Por meio de análise de espectroscopia ^{29}Si MAS-NMR, o grau de polimerização dos tetraedros SiO_4 é representado por Q_n , para o qual n pode ser 0, 1, 2, 3 ou 4. Q_0 representa os monossilicatos, quando não estão ligados a outro tetraedro, Q_1 os dissilicatos; Q_2 as cadeias lineares de silicatos, Q_3 silicatos “enxertados” e Q_4 as redes tridimensionais. No caso dos geopolímeros, cada tetraedro SiO_4 está necessariamente ligado a outros 4 tetraedros (SiQ_4), podendo eles serem SiO_4 ou AlO_4 . Por meio dessa análise, Davidovits [72] aponta diferenças estruturais entre a rede de um geopolímero e do gel CSH que se forma pela hidratação das principais fases do cimento Portland ou pela ativação de escórias por álcalis, cujos Si são tipo Q_0 , Q_1 ou Q_2 . Além disso, nos geopolímeros, Davidovits afirma que os álcalis estão presos à rede tridimensional do geopolímero, ao contrário do que ocorre nos

produtos de ativação por álcalis [73]. Nesses produtos, não foi verificada quantidade detectável de cátions Na^+ incorporados à rede do gel CSH formado pela ativação alcalina de escórias, portanto, estão apenas fisicamente adsorvidos à superfície da estrutura.

Apesar da discussão levantada por J. Davidovits, existe alguma confusão em relação à nomenclatura dos materiais geopoliméricos e materiais ativados por álcalis e diversos autores utilizam termos como “geocimento”, “cerâmica ligada por álcalis”, “cimento ativado por álcalis” como sinônimos [74]. Alguns autores sugerem a utilização do termo “materiais ativados por álcalis” para casos em que não há certeza de que o produto das reações é verdadeiramente um geopolímero [71][75], devido à especificidade da definição criada por Davidovits. Segundo entrevista concedida em 19/01/2017 pelo professor J. Labrincha [76], da Universidade de Aveiro, os materiais ativados por álcalis e os geopolímeros podem ser considerados sinônimos.

Os mecanismos exatos de reação desses materiais ainda não são bem compreendidos, entretanto, grande parte dos pesquisadores concorda que as reações seguem um modelo de 3 passos: 1) dissolução dos materiais iniciais; 2) orientação das unidades de silicatos e aluminatos; e 3) endurecimento pela formação das cadeias [71][75]. Desse processo, pode-se obter produtos amorfos ou semicristalinos, que dependem da escolha das matérias primas e das condições de processamento, como temperatura e tipo de ativador alcalino (silicatos, hidróxidos) [74]. Do modelo de ativação de escórias, sistema Si+Ca, com alcalinidade média obtém-se como principal produto de reação géis CSH. Já a ativação de sistemas Si+Al exige alcalinidade média-alta, cujos produtos são poliméricos e amorfos e com alta resistência mecânica. Este último modelo se assemelha ao processo de obtenção de zeólitas [77].

Para Davidovits [78], a introdução de cimentos geopoliméricos para fins ambientais, como o aprisionamento de elementos tóxicos em sua estrutura, assim como para fins de construção civil poderia causar uma redução de 80% das emissões de CO_2 das indústrias de cimento e concreto. Essa afirmação é devido ao fato da síntese desses materiais não necessitar de altas temperaturas e grandes volumes de combustível. Entretanto, numa avaliação

do ciclo de vida comparativa feita por Habert, d'Espinose de Lacaillerie e Roussel [79], foi identificado que a produção de concretos geopoliméricos derivados de cinzas volantes, escórias e metacaulim causam impactos relativos ao aquecimento global inferiores ao do concreto de cimento Portland. Um concreto geopolimérico baseado em cinzas volantes tem a emissão de CO₂ reduzida de 45% em relação à emissão relacionada a um concreto de cimento Portland comum [79]. Entretanto, os autores argumentam que esse nível de redução de emissão já pode ser alcançado por meio de tecnologias já conhecidas pela indústria, como substituição de clínquer, substituição e matéria-prima e substituição de combustíveis tradicionais por materiais alternativos [80]. Essas técnicas mais tradicionais são geralmente preferidas pela indústria de construção civil quando comparadas à geopolimerização, por exemplo. Quando consideradas outras classes de impacto ambiental que não o aquecimento global, os materiais geopoliméricos apresentam maior impacto devido à contribuição da produção da solução de silicato de sódio. Portanto, os autores ressaltam algumas estratégias para novos estudos e futuro desenvolvimento da área, como o uso de resíduos não-recicláveis para a produção de materiais geopoliméricos, a otimização do projeto de mistura para esses concretos, de forma a minimizar a quantidade necessária de ligante, assim como o uso de matérias primas com razões Si/Al adequadas para a minimização da quantidade necessária de solução alcalina.

2.7 UTILIZAÇÃO DE RB PARA APLICAÇÕES CIMENTÍCIAS

Atualmente, é evidente a preocupação com o impacto ambiental dos processos produtivos de todos os segmentos industriais, uma vez que as normas ambientais têm se tornado mais rígidas ao longo dos anos.

Em seções anteriores, já foi discutida a necessidade tanto de se encontrar opções para utilização do RB quanto para diminuir as emissões de CO₂ relacionadas à produção de cimento Portland. Como a indústria de cimento consome grandes quantidades de matérias-primas e busca processos

e produtos mais sustentáveis, pesquisadores tem estudado a viabilidade técnica da incorporação do RB na produção de cimentos. Portanto essa seção é dedicada à revisão dos trabalhos mais relevantes dessa área e às tendências atuais de pesquisa científica. Os trabalhos relacionados ao tema em questão podem ser classificados em três grupos: 1) RB para a produção de clínquer; 2) RB para substituição de clínquer de cimento Portland e 3) RB para síntese de cimentos geopoliméricos e materiais ativados por álcalis, como será detalhado abaixo. Para essas seções da revisão bibliográfica, foram escolhidos os 20 trabalhos mais citados dentro do tema, assim como os 20 mais recentes.

2.7.1 RB PARA A PRODUÇÃO DE CLÍNQUERES

Esse tema envolve a utilização do RB como substituto de matérias-primas para a produção de clínquer de cimento Portland ou clínqueres alternativos.

Tsakiridis, Agatzini-Leonardou e Outadakis [81] investigaram a adição de 3,5% de RB na mistura de matérias-primas para produção de clínquer de cimento Portland comum. Os autores concluíram a partir do estudo que a adição de RB em 3,5% não afeta significativamente a composição do clínquer, assim como o cimento deste clínquer possui valores de tempo de cura, expansão, conteúdo de água para a consistência normal e resistência à compressão de argamassas similares aos valores de referência. Também Vangelatos, Angelopoulos e Boufounos [82] utilizaram o RB filtro-prensado como matéria-prima para a produção de clínquer de cimento Portland. Os autores chegaram à conclusão de que a adição de 3% e 5% em peso de RB filtro-prensado não afeta o processo de clinquerização e o cimento Portland fabricado com esse material se enquadra na classificação europeia CEM I 52.5N. Entretanto, os níveis de Cr na mistura aumentam com o aumento do teor de RB e os níveis de Cr solúvel em água também aumentam de forma proporcional. Portanto, pequenas proporções de RB podem ser utilizadas para obtenção de clínquer de cimento Portland comum sem prejudicar o

desempenho do material. Entretanto, destaca-se que é necessário que a composição química do resíduo seja conhecida e que sua dosagem seja feita de acordo com parâmetros de composição previamente estabelecidos, como os índices fator de saturação de cal, módulo de alumina e módulo de sílica.

Em um estudo realizado na Universidade Federal de São Carlos, Brasil, Lourenço [83] utilizou RB gerado no Brasil como fonte alternativa de Al_2O_3 e Fe_2O_3 para clínquer de cimento Portland. A autora obteve resultados satisfatórios de resistência mecânica de argamassas contendo clínqueres com até 13,8% em peso de RB na mistura crua, apesar de algum desvio na composição química do ligante.

Singh, Upadhayay e Prasad [84][85] estudaram a obtenção de clínqueres alternativos por meio da utilização de RB proveniente da Índia: 1) aluminoferrita-belita com a mistura crua de cal, RB e cinzas volantes; 2) aluminoferrita-ferrita-aluminatos de cálcio com a mistura crua de cal, RB e bauxita; 3) sulfoaluminato de cálcio-aluminoferrita-ferrita com a mistura crua de cal, RB, bauxita e gesso. As condições ótimas encontradas foram para os clínqueres 2 e 3, que, quando testados em relação à resistência à compressão, apresentaram valores superiores aos do cimento Portland em 28 dias de cura. Destaca-se que a composição da mistura crua tem influência direta na formação de fases que contribuem ou não para o desenvolvimento da resistência à compressão, como observado pelos autores. Adicionalmente, esses resultados de resistência à compressão foram atingidos para temperatura de clínquerização de 1300°C , abaixo da temperatura geralmente requerida para a produção de clínquer de cimento Portland. Ainda na linha de clínqueres alternativos, Fortes et al. [86] utilizaram RB para a síntese de clínquer sulfobelítico. As formulações da mistura de matérias-primas foram baseadas em diferentes módulos de alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$). Por meio de caracterização qualitativa e quantitativa de difração de raios-X, os autores mostram que é possível produzir clínqueres sulfobelíticos com uso de teores acima de 10,5% em peso de RB seco. Os clínqueres formulados com maiores módulos de alumina apresentaram maior resistência à compressão. Para a produção do cimento sulfobelítico, foi proposta uma equação para o cálculo da

quantidade necessária de gesso a ser misturada ao clínquer, baseada nas reações de hidratação para garantir a máxima formação de etringite e a mínima de portlandite. As formulações com módulo de alumina de 1,8 e 2,1 apresentaram resistências mecânicas e porosidades aparentes comparáveis aos cimentos Portland comerciais brasileiros CP-II-Z32 e CP-V-ARI, respectivamente.

A incorporação de RB implica considerar os efeitos radiológicos resultantes da presença de TENORM's. Devido a isso, Somlai et al. [87] verificaram esses efeitos para diversas composições de clínqueres com RB da Hungria para produção de cimentos especiais, baseados nos princípios determinados pela Comissão Europeia, entre 0,3 e 1 mSv/ano [88]. As amostras testadas variam entre 10 e 35% de RB na composição da mistura de matérias-primas. Os cimentos resultantes foram testados em relação às doses e todas as composições resultaram em valores dentro da faixa recomendada. Portanto, para cimentos, do ponto de vista radiológico, as composições que abrangem a faixa de 10 a 35% em peso do RB testado são viáveis. Esses resultados são importantes e esse tipo de teste deve ser levado em consideração quando do desenvolvimento de composições de cimento, pois a origem do resíduo afeta diretamente as suas propriedades radiológicas.

2.7.2 RB PARA SUBSTITUIÇÃO DE CLÍNQUER DE CIMENTO PORTLAND

Nessa área, utiliza-se o RB em conjunto ou não com outros resíduos para substituir o clínquer de cimento Portland total ou parcialmente. Para essa finalidade, o RB não passa pelo processo de clinquerização.

Em geral, para essa aplicação de RB, maiores proporções do mesmo puderam ser utilizadas, principalmente quando foram feitos pré-tratamentos no resíduo, de forma que ele se adequasse melhor às condições necessárias para substituir o clínquer. Pera, Boumaza e Ambroise [89] estudaram a calcinação de RB para utilizá-lo como pigmento pozolânico para concreto. Foram avaliados os efeitos da temperatura de calcinação na mineralogia e

propriedades físicas do resíduo. Os resíduos calcinados em 700 e 800°C apresentaram maior atividade pozolânica. Dessa forma, após avaliação das resistências à compressão das amostras e das fases hidratadas formadas, verificou-se que as formulações com até 20% de RB calcinados acima de 700°C são viáveis para produção de pigmento pozolânico. Liu, Yang e Xiao [90] estudaram a possibilidade de utilizar o resíduo de aluminossilicatos resultante da recuperação de ferro do RB. O RB estudado contém alto teor de Fe_2O_3 , aproximadamente 28% em peso da composição química. Dessa forma, os autores determinaram os parâmetros para maximizar a recuperação de ferro por meio de reações de redução e separação magnética. Restaram, portanto, os resíduos de aluminossilicatos, que foram misturados a diferentes proporções de cal hidratada: 9%, 13%, 17% e 21%. A maior resistência à compressão atingida foi de 24,10 MPa para o teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de 13%. Nessa linha de aproveitamento de óxidos do RB, Li et al. [91] estudaram o método de calcificação-carbonatação para a recuperação de Na_2O e Al_2O_3 do RB e aproveitamento do resíduo desse processo para a produção de cimento. Primeiramente, o RB passa por tratamento com cal, que tem a intenção de transformar os aluminossilicatos de sódio ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2\cdot(6-2x)\text{H}_2\text{O}$) em hidrogranada ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2\cdot(6-2x)\text{H}_2\text{O}$), quando o sódio é substituído pelo cálcio e então recupera-se Na_2O . Posteriormente, essa nova fase passa por decomposição por CO_2 para formar C_2S , CaCO_3 e $\text{Al}(\text{OH})_3$. O hidróxido de alumínio, portanto, é recuperado nessa etapa do processo, restando apenas um resíduo rico em C_2S e CaCO_3 e com baixos níveis de Na_2O , condições compatíveis com as da produção de cimento.

Também, destaca-se a oportunidade de aproveitamento de RB gerado pelo processo de sinterização, que possui como fase majoritária o $\beta\text{-C}_2\text{S}$, hidratável. Zhang et al. [92] e Zhang, Li e Liu [93][94] estudaram a utilização de RB do processo de sinterização em conjunto com ganga de carvão mineral para produção de um material cimentício chamado por eles de RGC. O RGC é composto por material calcinado de RB com ganga de carvão (50-40%), escória de alto-forno (24%), clínquer (20-30%) e gesso (6%). Os autores

observaram que os principais produtos de hidratação são géis tipo CSH e etringita, que são responsáveis pelo desenvolvimento de resistência no início do processo de hidratação. Foi observado também que o teor de cálcio no gel CSH diminui com o tempo de cura e que os teores de Si e Al aumentam, formando géis CASH, de matriz amorfa e regiões nanocristalinas da ordem de 5nm, distribuídas de forma irregular. A partir do monitoramento do calor de hidratação do RGC, foi proposto um modelo de hidratação que consiste em 4 etapas: 1) dissolução dos materiais; 2) formação da etringita e dos géis CASH; 3) ligação entre as partículas dos produtos de hidratação e 4) policondensação dos géis. Posteriormente, Zhang, Li e Liu [94] verificaram que a cinética de hidratação do RGC pode ser explicada em 3 processos básicos, segundo o modelo de Krstulović-Dabić: 1) nucleação e crescimento de cristais; 2) interação nos contornos de fase e 3) difusão. Para todos os tempos de cura testados, 3, 7, 28 e 90 dias, o RGC resultou em maiores resistências à compressão que o cimento Portland 32,5 (segundo norma chinesa GB175-1999). Dessa forma, os autores concluíram que é viável utilizar uma taxa de substituição de clínquer de 50% pelo composto de RB e ganga de carvão e os testes de lixiviação mostraram também que as composições de RGC testadas são ambientalmente aceitáveis. Também utilizando o RB do processo de sinterização, Yang e Xiao [95] estudaram a obtenção de tijolos curados em temperatura ambiente. Após os experimentos, os autores concluíram que a composição da mistura ótima para fabricação de tijolos está nos seguintes intervalos: 25 a 40% de RB, 18 a 28% de cinzas, 30 a 35% de areia, 8 a 10% de cal, 1 a 3% de gesso e aproximadamente 1% de cimento Portland. Os tijolos foram classificados com grande potencial de utilização, dado o baixo consumo de energia para sua produção.

Devido às suas partículas extremamente finas e porosas, a adição de RB como material cimentício suplementar pode causar alterações nas propriedades reológicas no estado fresco e, como consequência, nas propriedades físicas e mecânicas no estado endurecido de argamassas e concretos. Fujii et al. [96] utilizaram 10% de RB como material cimentício suplementar em cimento Portland de escória, com o intuito de aproveitar a

presença de sódio no resíduo para acelerar as reações da escória. Para minimizar os efeitos negativos nas propriedades reológicas da mistura, os autores estudaram a influência de aditivos superplastificantes nas formulações. Os autores concluíram que apesar desses aditivos auxiliarem na estabilização das partículas e na obtenção de concretos de alto desempenho, é preciso compreender os mecanismos envolvidos na estabilização e seus efeitos no processo de cura. Caso contrário, pode-se estender indesejavelmente o tempo para o ganho de resistência mecânica. Liu e Poon investigaram o efeito da substituição de cinzas volantes por RB de processo Bayer em argamassas [97] e concretos [98] autocompactantes. Os autores também verificaram grande influência da porosidade do RB nas massas no estado fresco, resultando em redução da exsudação e da fluidez. A substituição de até 50% de cinzas volantes por RB em argamassas não afeta a fluidez ao ponto de prejudicar a compactação e, portanto, a resistência mecânica da mistura. Já para as misturas de concretos, as taxas de substituição testadas apresentaram resultados de resistência à compressão similares aos resultados da amostra de controle, sem RB. Os autores concluíram, portanto, que é possível a substituição de cinzas por RB em até 50% em argamassas e de 10% a 40% em concretos.

Os dados de durabilidade de materiais com RB incorporados ainda necessitam ser mais explorados e detalhados de forma sistemática. Díaz et al. [99] analisaram o papel do RB em pastas de cimento submetidas a ambientes com cloretos e CO_2 . Os autores verificaram que quando o cimento Portland é substituído por 3% em massa de RB, o resíduo retarda a penetração dessas substâncias. A presença de quantidade significativa de alumínio no RB fixa íons Cl^- pela formação de sal de Friedel (cloroaluminatos). Simultaneamente, o aumento da formação de géis CSH pode estar relacionada à redução da camada carbonatada, mas os autores não descartam a possibilidade de eventual contribuição da alcalinidade do resíduo.

Destacam-se trabalhos realizados no âmbito do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSCar sobre substituição de clínquer por RB em conjunto com cinzas pesadas [100] e com

cinzas de bagaço de cana [101], assim como aspectos relacionados à durabilidade [102] e a influência do resíduo em parâmetros de corrosão de estruturas de concreto reforçado [103].

Observa-se que, de modo geral, a aplicação de RB como substituto de clínquer admite maiores teores do resíduo na formulação do que como matéria-prima para clinquerização.

2.7.3 RB PARA SÍNTESE DE CIMENTOS GEOPOLIMÉRICOS E MATERIAIS ATIVADOS POR ÁLCALIS

A síntese de geopolímeros ou materiais ativados por álcalis (MAA) envolve reações químicas dos aluminossilicatos dos materiais precursores com meio alcalino, como foi discutido anteriormente na seção 2.6. O desempenho mecânico e a durabilidade desses materiais são características importantes a serem avaliadas e dependem do grau de polimerização atingido na reação entre os materiais de partida. Os principais fatores que influenciam a reação de polimerização são a concentração da solução alcalina de ativação, a composição química, reatividade, fases cristalinas e impurezas dos materiais precursores e a duração da cura [104].

Ao estudarem a influência das composições em óxidos dos materiais de partida, Reddy, Dinakar e Rao [105] identificaram que em soluções alcalinas de baixas concentrações, o processo de dissolução dos precursores é dificultado, o que resulta em grandes proporções não reagidas do material inicial e conseqüente baixa resistência mecânica final. O mesmo resultado foi obtido para concentrações muito altas de álcalis na solução, entretanto, esse efeito é devido à cura extremamente rápida do material, não havendo tempo suficiente para a dissolução de aluminossilicatos.

Os altos teores de SiO_2 e Al_2O_3 são fatores essenciais para a formação da rede polimérica tridimensional desse tipo de material [105]. Adicionalmente, altas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ resultam em altas resistências mecânicas [104][106][107], pois facilitam a formação de ligações Si-O-Al e Si-O-Si. O RB

resultante do processo Bayer, apesar de conter esses óxidos em sua composição, geralmente não possui teores suficientes para formarem essa rede tridimensional, resultando em baixa resistência à compressão, em torno de 1,8 MPa [105]. Dessa forma, os estudos realizados para o aproveitamento de RB geralmente contemplam a combinação desse resíduo com outros materiais, como cinzas volantes [104][108][109][110][111], escórias [112][113][106], cinzas de casca de arroz [114][115], metacaulim [116][117][118] e sílica coloidal [119][107].

Uma das dificuldades encontradas para o aproveitamento de RB é a variabilidade composicional encontrada entre resíduos de diferentes refinarias de bauxita. Como discutido anteriormente, o RB sofre influência direta da composição da bauxita e do processo de extração de alumina e isso gera incertezas sobre o grau de polimerização do material final. Assim, para materiais sintetizados a partir de RB, foi verificado que a sua microestrutura não é formada apenas por geopolímero, mas sim por fases cristalinas e fases precursoras não reagidas dispersas numa matriz amorfa geopolimérica [104][114][110].

2.8 BIBLIOMETRIA E INDICADORES BIBLIOMÉTRICOS

Para fazer a análise da área do conhecimento pretendida, foram utilizados os conceitos de bibliometria e indicadores de ciência e tecnologia.

Alan Pritchard (1969, apud OKUBO [120]) definiu o novo termo “bibliometria” como a aplicação de métodos matemáticos e estatísticos a livros e outros meios de comunicação. Apesar disso, essa prática surgiu no início do século XX, quando cientistas e bibliotecários sentiram a necessidade de uma nova forma de acompanhar o rápido desenvolvimento e o crescente número de trabalhos e publicações em diversas áreas do conhecimento.

Atualmente, o conceito de bibliometria pode ser definido como o ramo da ciência que se dedica às medidas quantitativas da produção, disseminação e uso de informações registradas, por meio de métodos matemáticos e

estatísticos de elaboração de indicadores [121]. Para Okubo [120], a bibliometria é uma ferramenta cujo propósito é analisar os resultados de pesquisas científicas e tecnológicas utilizando-se de publicações de artigos e patentes. Por meio dessas análises, são geradas novas informações sobre a orientação e a dinâmica científica ou tecnológica de um determinado país, instituição ou área do conhecimento.

Os indicadores bibliométricos são formas indiretas de se medir ciência e tecnologia (C&T), isto é, eles quantificam aspectos relacionados como pesquisadores envolvidos, grupos de pesquisa, redes de colaborações entre pesquisadores, instituições ou países, assuntos de interesse emergente ou de conhecimento consolidado, dentre outros.

Segundo Narin, Olivastro e Stevens [122], os indicadores de C&T podem ser classificados em três tipos:

- 1) indicadores de atividade: consistem em contagens de artigos de uma determinada área, gerando informações sobre a atividade de pesquisa e desenvolvimento (P&D) das instituições de origem. Em relação a patentes, de forma global, essa contagem pode indicar o nível de atividade tecnológica da empresa. Quando essa contagem é feita por códigos de classificação de patentes, o resultado indica o perfil tecnológico da organização e se há a tendência de investir em determinado assunto. Pode-se também avaliar o número de patentes da organização depositadas por país, cujo resultado indicará se há níveis de atratividade de mercado ou algum interesse em proteger a tecnologia em determinadas regiões do mundo;
- 2) indicadores de impacto: consistem no número de vezes que um artigo é citado após a sua publicação, o que gera informação sobre sua importância para uma determinada área do conhecimento. Para patentes, as citações são feitas por examinadores de pedidos, e o alto número de citações recebido por patentes de uma determinada empresa indica a sua força tecnológica, ou seja, a sua capacidade de desenvolver tecnologias importantes para determinada área do conhecimento;
- 3) indicadores de ligação: consistem nas co-ocorrências de publicações, citações ou palavras, que geram informações sobre conexões entre

organizações, grupos de pesquisa ou áreas do conhecimento. Esses indicadores, em patentes, podem revelar as estratégias tecnológicas utilizadas pelas empresas de um determinado setor. Quando são feitas citações de patentes elaboradas pela mesma organização, infere-se que essas são empresas pioneiras, já que não há outros trabalhos a serem referenciados a não ser os seus próprios.

Devido ao contexto competitivo em que instituições de pesquisa e também empresas estão inseridas, é necessário que essas organizações mantenham um processo de atualização contínuo em relação aos novos desenvolvimentos e pesquisas. As informações relacionadas à produção científica e tecnológica, portanto, são ferramentas práticas que, quando usadas em conjunto com outros tipos de indicadores, como econômicos, de mercado, de sustentabilidade, tornam-se essenciais para que os tomadores de decisão sejam capazes de traçar novas estratégias para enfrentar desafios e para fazer progressos na fronteira do conhecimento, tanto em âmbito corporativo, quanto acadêmico. Portanto, no contexto apresentado até o momento, os conceitos de bibliometria e elaboração de indicadores de C&T vêm auxiliar a busca por trabalhos científicos e tecnológicos relacionados ao tema de interesse deste trabalho, assim como fazer análises e prospecções sobre a área pesquisada.

No âmbito das pesquisas já realizadas pelo grupo em que a autora está inserida [100][123][83][86][124], o principal objetivo deste trabalho não é a obtenção de um material físico à base de RB, mas sim que a partir dos dados organizados, sejam identificadas as formas em que o RB já é empregado no contexto da indústria do cimento e de materiais cimentícios. Dessa forma, pretende-se que a fronteira do conhecimento nesse campo de pesquisa avance e traga benefícios para a sociedade e para o meio ambiente.

2.9 PATENTES

Para fazer a análise dos dados de patentes pretendida neste trabalho, foi necessário compreender melhor o sistema de patentes e seu

funcionamento, de modo a não introduzir erros de interpretação das informações. Por isso, nessa seção, foram abordados alguns conceitos e características julgados importantes para o entendimento e análise dos dados de documentos de patentes.

Patente é um título de propriedade temporária sobre uma invenção ou modelo de utilidade, outorgado pelo Estado aos inventores, autores ou outras pessoas físicas ou jurídicas detentoras dos direitos da criação [125]. Com esse direito, o detentor da patente possui exclusividade de produção, uso, comercialização e importação de produto objeto de sua patente ou produzido diretamente por processo por ele patenteado. Dessa forma, terceiros são impedidos de fazer uso da invenção sem autorização concedida pelo detentor dos direitos (licenciamento). O detentor da patente deve, em contrapartida, descrever detalhadamente o conteúdo da invenção. Apenas após o período de validade, em caso de pagamento correto das anuidades para manutenção desta, as invenções caem em domínio público. Assim, a sociedade também se beneficia com o avanço tecnológico e com o conhecimento revelado na patente, que caso contrário, permaneceria como segredo industrial.

Uma invenção, para ser patenteável, deve apresentar três características: novidade, ou seja, não fazer parte do estado da técnica; atividade inventiva, não ser óbvio para um técnico no assunto; e aplicação industrial, ter a possibilidade de uso na indústria ou de o produto ou processo ser industrializado [126]. De maneira geral, quando os inventores acreditam que a invenção pode trazer benefícios econômicos, é depositada uma patente, usualmente primeiro em seu próprio país. A prioridade é então definida de acordo com o primeiro depósito realizado.

Quando os detentores dos direitos da invenção pretendem obter a proteção em outros países, é necessário que o pedido seja depositado individualmente em cada um dos países em que se deseja obter a proteção ou então, que o pedido seja depositado em um escritório internacional ou regional de patentes para posteriormente, dar entrada nas fases nacionais dos países selecionados. Então cada processo segue independentemente um do outro e de acordo com as leis de cada país [126].

Geralmente, os pedidos de patentes em outros países são mais custosos que os realizados no próprio país, já que é necessário traduzir a patente e contratar um representante legal especializado em cada país de depósito. Fora isso, existem as taxas de anuidade para a manutenção da validade da patente, o que torna todo o processo bastante caro. Portanto, a decisão de se patentear uma invenção em apenas um ou mais países depende diretamente da estratégia de mercado do detentor da tecnologia.

No caso de pedidos de patentes serem feitos em mais de um país para proteger a mesma invenção, são gerados números distintos de acordo com o sistema de patentes de cada país de depósito. Entretanto, como dizem respeito à mesma invenção, essas patentes podem ser agrupadas em uma única família de patente. Como comentado anteriormente, devido aos altos custos associados ao patenteamento fora do país de origem, as famílias tentem a representar invenções economicamente mais relevantes. Isso porque os custos adicionais associados a pedidos feitos em mais de um país são elevados e invenções que não tenham valor econômico considerável frente a esse investimento podem não trazer o retorno que compense esse gasto [127], [128].

Portanto, documentos de patentes possuem valiosas informações sobre as invenções. Essas informações são subsídio para a elaboração de indicadores de tecnologia, uma forma indireta de medir tecnologia que é algo intangível. Apesar disso, é necessário ter em mente que a informação contida nesse tipo de documento possui algumas características a serem levadas em conta para a interpretação dos dados [127]:

- Nem todas as invenções são patenteadas – a relação custo-benefício entre o custo do processo de patenteamento e manutenção desta e o risco de se perder o controle sobre a invenção é analisada. Como comentado anteriormente, geralmente são patenteadas aquelas invenções cujos potenciais econômicos julga-se serem suficientes para compensar os custos do processo e manutenção da patente;

- Nem todas as patentes são elaboradas com a intenção de fazer uso de um produto ou processo, mas apenas para impedir que os concorrentes o façam;
- A tendência de patentear pode variar de acordo com a área tecnológica, o setor industrial, o tempo – por exemplo, setores em que as mudanças são muito rápidas, o processo de patenteamento, que pode levar anos até a concessão da patente, pode não acompanhar essa velocidade;
- Há atrasos entre a data de prioridade e a disponibilização pública das informações – além do período de sigilo de 18 meses após o primeiro depósito, há o tempo de os escritórios de patentes passarem as informações para os gestores das bases de dados e também o tempo para que sejam indexadas;
- Há diferenças consideráveis entre processos de patenteamento entre países – isso pode gerar um viés na análise de patentes quando comparados países diferentes. Além disso, existe um viés de vantagem àqueles que depositam patentes apenas em seu próprio país, devido tanto aos custos de patenteamento fora do país, assim como ao processo e às políticas de patenteamento em cada país.
- A contagem simples de patentes não considera a diferença de importância entre as patentes e, portanto, pode levar a conclusões equivocadas.

Mesmo assim, indicadores baseados em documentos de patentes são extremamente interessantes e largamente utilizados por organizações como a europeia *Organisation for Economic Co-operation and Development* (OECD) [126] e a americana *National Science Foundation* (NSF). Isso porque eles trazem à luz alguns aspectos aos quais os artigos científicos não estão diretamente relacionados, como questões de interesses comerciais. São, portanto, fontes complementares de informação que dão suporte à tomada de decisão. Algumas das vantagens do uso de patentes como indicadores de atividade inventiva são [126]:

- Cobrem um grande espectro de tecnologias, para as quais muitas vezes não existem outras fontes de informação.

- Possuem uma ligação probabilística com fatos e invenções.
- Cada documento de patente possui muitas informações disponíveis e de acesso aberto, como descrição da invenção, autores, titulares, campo tecnológico, citações a patentes e artigos científicos prévios aos quais a invenção está relacionada, etc.
- Os dados de patentes estão disponíveis nos escritórios regionais ou nacionais de patentes. Tratá-los estatisticamente, fazer a limpeza e formatação dos dados, apesar de ser trabalhoso, não coloca encargos adicionais ao analista, ao contrário de dados de pesquisas realizadas por instituições privadas voltadas à venda de informações.

2.9.1 PROCEDIMENTOS NACIONAIS, REGIONAIS E INTERNACIONAL

Apesar de existirem muitas diferenças nos processos de concessão de patentes entre países, o procedimento básico em todo mundo segue algumas etapas que são similares em todos os países [126].

Primeiramente, a organização que busca por proteção deve descrever de forma suficiente a invenção, de forma que uma pessoa da mesma área de atuação seja capaz de entender e fazer uso dela. Neste documento, as reivindicações constituem os tópicos sobre os quais a proteção está sendo pedida. Ao submeter o documento a um escritório de patentes, o requerente deve pagar algumas taxas administrativas.

Num segundo momento, o escritório de patentes indica examinadores, que devem ser experientes na área técnica da invenção, para fazer uma avaliação da literatura e estado da técnica e posteriormente decidir se a invenção envolve novidade e atividade inventiva. A concessão da patente significa que não foram encontrados motivos para recusa e que os critérios de patenteabilidade foram cumpridos. Caso não seja concedida, o requerente ainda pode recorrer à primeira decisão por meio de argumentação sobre a anterioridade encontrada ou por meio de alteração do escopo das reivindicações.

Após a concessão, os direitos exclusivos à invenção podem ser mantidos por no máximo 20 anos após a data do primeiro depósito, mediante o pagamento das taxas de renovação anuais. Caso contrário, a patente pode ser revogada.

As patentes depositadas em escritórios nacionais apenas proporcionam proteção em sua jurisdição. Isto significa que uma patente depositada e concedida apenas no Brasil dá direitos exclusivos sobre a invenção no Brasil e caso se queira proteção no Japão, por exemplo, é necessário que seja feito um pedido no escritório de patentes japonês (*Japanese Patent Office – JPO*). Para esses casos, pode-se optar por fazer o pedido diretamente ao escritório nacional do país em que se deseja proteção ou então via Tratado de Cooperação em matéria de Patentes (*Patent Cooperation Treaty – PCT*) [129].

O procedimento via PCT inicia com o depósito de um pedido internacional de patente em um escritório de patente nacional ou regional, no caso de designação imediata da prioridade, ou pela Organização Mundial de Propriedade Intelectual (*World Intellectual Property Organization – WIPO*). Este procedimento dá ao requerente a possibilidade de buscar proteção em um grande número de países com apenas o depósito de uma patente internacional em um único escritório. Nessa fase internacional, todos os Estados Contratantes do PCT são designados como possíveis países em que se deseja proteção, então o requerente tem até 30 meses para realmente escolher em quais países se deseja entrar na fase nacional/regional para a concessão da patente. Uma observação importante é que o PCT, ao contrário dos escritórios nacionais e regionais, não concede patentes, mas é um meio de facilitar a obtenção da proteção em um grande número de países ou até mesmo de postergar os custos das taxas dos processos nacionais [126].

2.9.2 FAMÍLIA DE PATENTES TRIÁDICAS

Os indicadores baseados em contagem simples de patentes, apesar de largamente reconhecidos, podem levar a conclusões distorcidas, como

comentado anteriormente. Devido a isso, a OECD desenvolveu o conceito de famílias de patentes triádicas [128], [130], de modo a reduzir os maiores problemas citados acima. As famílias de patentes triádicas são aquelas nas quais dentre os números de patentes, existem ao menos um número relativo ao *European Patent Office* (EPO), ao *Japan Patent Office* (JPO) e ao *U.S. Patent and Trademark Office* (USPTO) relativos à mesma invenção.

No documento da OECD – *Triadic Patent Families Methodology* [128], são descritos os métodos para a definição do conceito de famílias triádicas. Os escritórios de patentes EPO, JPO e USPTO foram escolhidos como “filtros geográficos” para a definição de famílias de patentes triádicas por atenderem a três requisitos: 1) representam uma proporção significativa do número total de depósitos de patentes no mundo; 2) são tecnologicamente avançados e 3) representam uma porção significativa dos esforços de P&D no mundo. Segundo a OECD, essa definição reduz ou elimina os vieses trazidos pela análise de patentes depositadas em apenas um escritório de patentes. Também reduzem vieses trazidos de famílias de patentes depositadas em apenas 2 países quaisquer, devido a interações comerciais, tamanho de mercado potencial, localização geográfica, etc [128], [130].

Dessa forma, a análise dessas famílias triádicas melhora a comparabilidade de indicadores, já que essas famílias determinam patentes que foram depositadas ao menos nos mesmos três escritórios (Europa, Japão e Estados Unidos).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As bases de dados utilizadas foram originalmente concebidas para o armazenamento e recuperação de informações e conteúdos das publicações, portanto, seu uso para a elaboração de indicadores exige esforços de organização, análise e seleção de trabalhos por parte do pesquisador [131]. Destaca-se que a coleta dos dados para posterior análise será feita pela autora, portanto, houve a necessidade de familiarização com o tema e com o vocabulário utilizado nesses trabalhos. Para tanto, foi necessária a leitura de diversos trabalhos técnicos dedicados às áreas de cimento e aproveitamento de RB disponíveis em periódicos como *Cement and Concrete Research*, *Journal of Hazardous Materials*, *Cement & Concrete Composites*, *Waste Management & Research*, dentre outros. Somente com a compreensão dos potenciais papéis que o RB e que a indústria do cimento representam para a proposta de aproveitamento desse resíduo, foi possível gerar os dados de forma mais precisa, como será comentado nas seções a seguir.

Destaca-se novamente que dentre os objetivos deste trabalho não está o desenvolvimento de um material físico com RB incorporado. O procedimento empregado visa reunir dados sobre a produção científica e tecnológica sobre essa possível alternativa de aplicação do resíduo. Esses dados foram devidamente tratados e com eles, foram elaborados indicadores, como será relatado nas próximas seções. Quando analisados em conjunto com outras fontes de informação, como relatórios de órgãos governamentais e associações ligadas ao setor industrial, os indicadores permitem identificar tendências no desenvolvimento científico e tecnológico da área de interesse, dando, portanto, suporte à tomada de decisão e a futuras pesquisas.

Foram, portanto, abordados nessa seção os métodos utilizados para a realização da busca, tratamento, análise, coleta e processamento dos dados.

3.1 ESCOLHA DAS BASES DE DADOS

Para o levantamento de dados provenientes de artigos científicos, foi escolhida a base de dados bibliográfica *Web of Science* (WoS) da Clarivate Analytics, que engloba a *Science Citation Index Expanded* (SCI-EXPANDED), a *Social Sciences Citation Index* (SSCI), a *Arts & Humanities Citation Index* (A&HCI), a *Conference Proceedings Citation Index - Science* (CPCI-S), a *Conference Proceedings Citation Index – Social Science & Humanities* (CPCI-SSH) e a *Emerging Sources Citation Index* (ESCI). As bases SCI-EXPANDED, SSCI e A&HCI possuem as referências citadas pelos autores de artigos indexados, então também é possível encontrar os artigos que citam um trabalho publicado. Já as bases CPCI-S e CPC-SSH permitem buscar trabalhos publicados em simpósios, congressos, convenções, conferências de maior relevância em diversas áreas do conhecimento. A grande abrangência, mais de 20.000 periódicos de alta qualidade, 69 milhões de registros de artigos publicados desde o ano de 1900, a cobertura de temas inter e multidisciplinares e, principalmente, a possibilidade de buscas elaboradas são os motivos pelos quais a WoS foi escolhida como fonte de dados para essa pesquisa. Portanto, todas as buscas foram feitas considerando-se trabalhos da Principal Coleção da Web of Science contidos na base SCI-EXPANDED, CPCI-S e ESCI, desde 1945 até 2016.

Para o levantamento de registros de patentes, a base *Derwent Innovations Index* (DII) também da Clarivate Analytics foi escolhida. Essa base combina registros de patentes da *Derwent World Patents Index* e informações de citação da *Derwent Patents Citation Index*. Também é possível obter informações da *Derwent Chemistry Resources*, entretanto, ela exige uma assinatura à parte para pesquisas de estruturas químicas. Dessa forma, a DII fornece acesso a mais de 21 milhões de patentes, com registros a partir de 1963, com *links* para patentes citadas ou que fizeram citação, além de artigos citados e fontes de patentes com texto integral. Esses registros são atualizados semanalmente [132]. A DII fornece acesso a informações como título, nome do inventor, titular, resumo, número da patente, informações de famílias de patente, países onde foi feito o depósito do pedido de patente, classificação internacional de patente, dentre outras informações [133].

3.2 PROCEDIMENTO DE ELABORAÇÃO DA EXPRESSÃO DE BUSCA – PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS

A busca na base de dados WoS pode ser feita utilizando diversos rótulos para os campos de busca: tópico, título, autor, ano de publicação, país, organização, dentre outros, assim como na base DII. Portanto, a busca retorna resultados de acordo com o rótulo selecionado e os termos preenchidos nos campos de busca. Sempre que necessário, é possível combinar os campos de busca para determinar a relação entre os termos utilizados e então aumentar ou diminuir a revocação (recuperação de resultados) e/ou a precisão dos resultados, conforme a intenção do pesquisador. Essa combinação de campos de busca é feita por meio de operadores de pesquisa booleanos OR, AND e NOT ou de operadores de proximidade NEAR/x e SAME [134].

Neste trabalho, foi utilizada a função de busca avançada [135], tanto na base WoS como na DII, que permite maior flexibilidade de combinação de termos e resultados de pesquisas anteriores. Nessa função, os rótulos devem ser escritos por siglas e os termos combinados através do uso dos operadores de pesquisa.

Para a busca de artigos científicos, foi escolhido o rótulo “Tópico” (TS) e então os campos de busca foram preenchidos com expressões comumente utilizadas em trabalhos relacionados ao RB, utilizando o operador “OR” entre elas para definição da expressão. Para artigos científicos, a busca por tópico retorna resultados com correspondência de palavras e expressões, além das presentes no título e nas palavras-chaves do autor, também presentes no resumo do trabalho e palavras que são automaticamente extraídas dos títulos das referências citadas (*keywords plus*). Dessa forma, num primeiro momento, foi priorizada a recuperação de resultados, ou seja, que a expressão retornasse o maior número possível de publicações.

Os termos relacionados ao resíduo de bauxita foram combinados por meio do operador “OR” para encontrar o maior número de artigos possível, como mostra a Tabela 3.1. As buscas foram feitas no dia 23/10/2017.

Tabela 3.1 - Expressões utilizadas para a busca de trabalhos científicos sobre RB e a saturação no crescimento de informações.

Busca			# Registros		Incremento	
Número	Termo	Expressão	Termo	Expressão	Absoluto	Relativo
#1	"red mud**"	-	1.895	1.895	1.895	-
#2	"bauxite residue**"	#1 OR "bauxite residue**"	299	1.978	83	4,38%
#3	"bauxite waste**"	#2 OR "bauxite waste**"	50	1.995	17	0,86%
#4	"bauxite tail**"	#3 OR "bauxite tail**"	48	2.035	40	2,01%
#5	"bayer process residue**"	#4 OR "bayer process residue**"	8	2.035	0	0,00%
#6	"bayer process solid**"	#5 OR "bayer process solid**"	5	2.038	3	0,15%
#7	"bayer process waste**"	#6 OR "bayer process waste**"	3	2.039	1	0,05%
#8	"alumina refinery residue**"	#7 OR "alumina refinery residue**"	3	2.039	0	0,00%
#9	"bayer process mud**"	#8 OR "bayer process mud**"	1	2.039	0	0,00%
#10	"bauxite by-product**"	#9 OR "bauxite by-product**"	0	2.039	0	0,00%
#11	"bayer process tail**"	#10 OR "bayer process tail**"	0	2.039	0	0,00%
#12	"bayer process by-product**"	#11 OR "bayer process by-product**"	0	2.039	0	0,00%

O mesmo procedimento foi adotado para o cimento e produtos derivados dele. Ao explorar os registros encontrados para os principais termos “cement**”, “concrete**” e “mortar**” foram encontrados outros termos que poderiam ser utilizados para aumentar a revocação de resultados. Alguns exemplos são “strength develop**”, “geopolymer**”, “pozzolan**” dentre outros. Pode-se observar na Tabela 3.2 que os incrementos no número de registros obtidos diminuem com a adição de termos nas expressões. Então, pode-se inferir que a expressão de busca formada para cada uma das áreas de pesquisa recupera uma fração representativa dos artigos científicos de cada área.

Tabela 3.2 - Expressões utilizadas para a busca de trabalhos científicos relacionados a cimento e derivados e a saturação de informações.

Busca			# Registros		Incremento	
Número	Termo	Expressão	Termo	Expressão	Absoluto	Relativo
#1	cement*	"cement**"	101.111	101.111	101.111	-
#2	concrete*	#1 OR "concrete**"	105.664	187.110	85.999	85,05%
#3	mortar*	#2 OR "mortar**"	14.294	191.178	4.068	2,17%
#4	"building material**"	#3 OR "building material**"	7.397	196.489	5.311	2,78%
#5	"construction material**"	#4 OR "construction material**"	4.374	199.247	2.758	1,40%
#6	pozzolan*	#5 OR "pozzolan**"	3.308	199.599	352	0,18%
#7	clinker*	#6 OR "clinker**"	3.103	200.172	573	0,29%
#8	"supplementary material**"	#7 OR "supplementary material**"	2.660	202.795	2.623	1,31%
#9	geopolymer*	#8 OR "geopolymer**"	2.090	203.493	698	0,34%
#10	"strength develop**"	#9 OR "strength develop**"	2.032	204.147	654	0,32%
#11	"inorganic polymer**"	#10 OR "inorganic polymer**"	1.669	205.525	1.378	0,68%
#12	"alkali-activat**"	#11 OR "alkali-activat**"	1.323	205.634	109	0,05%
#13	"binding material**"	#12 OR "binding material**"	520	206.004	370	0,18%
#14	"inorganic binder**"	#13 OR "inorganic binder**"	245	206.199	195	0,09%
#15	"mineral binder**"	#14 OR "mineral binder**"	81	206.238	39	0,02%

Assim, foi feita a combinação dos dois assuntos por meio do operador "AND" com a função de busca avançada da base. Foram excluídos os trabalhos com a expressão "red mudstone*", pois todos estavam relacionados a estudos de geologia que não pertencem à área de interesse deste trabalho. A expressão TS=("red mud*" or "bauxite residue*" or "bauxite tail*" or "bauxite waste*" or "bayer process residue*" or "bayer process solid*" or "bayer process waste*" or "alumina refinery residue*" or "bayer process mud*" or "bauxite by-product*" or "bayer process tail*" or "bayer process by-product*") AND TS=(cement* or concrete* or mortar* or "building material*" or "construction material*" or pozzolan* or clinker* or "supplementary material*" or geopolymer*

or "inorganic polymer*" or "strength develop*" or "alkali-activat*" or "binding material*" or "inorganic binder*" or "mineral binder*") NOT TS=("red mudstone*") foi então definida para a busca de artigos científicos.

Destaca-se novamente a importância da revisão bibliográfica para a compreensão do assunto estudado e para a escolha dos termos para a expressão de busca. O fluxograma apresentado na Figura 3.1 resume esquematicamente o processo iterativo de escolha dos termos e expressões de busca a partir da leitura de artigos científicos. A compreensão de terminologias e conceitos envolvidos em possíveis aplicações relacionadas ao cimento para o resíduo foi fundamental para, num primeiro momento, aumentar a recuperação de resultados (revocação). A expressão definida recuperou 333 registros, dentre os quais 179 não correspondem ao tema de interesse. Ao investigar as possíveis causas desse ruído nos resultados, compreendeu-se que a presença das *keywords plus* acabou por recuperar registros que não são de interesse. Devido a isso, e também para acumular algum conhecimento na área de estudo, optou-se pela análise um a um dos registros recuperados da base de dados WoS. Nessa fase, então, a precisão foi priorizada. Assim, 154 publicações, entre artigos científicos, artigos de conferências, *reviews* e *meeting abstracts*, compõem o conjunto principal de dados (CPD) a ser analisado.

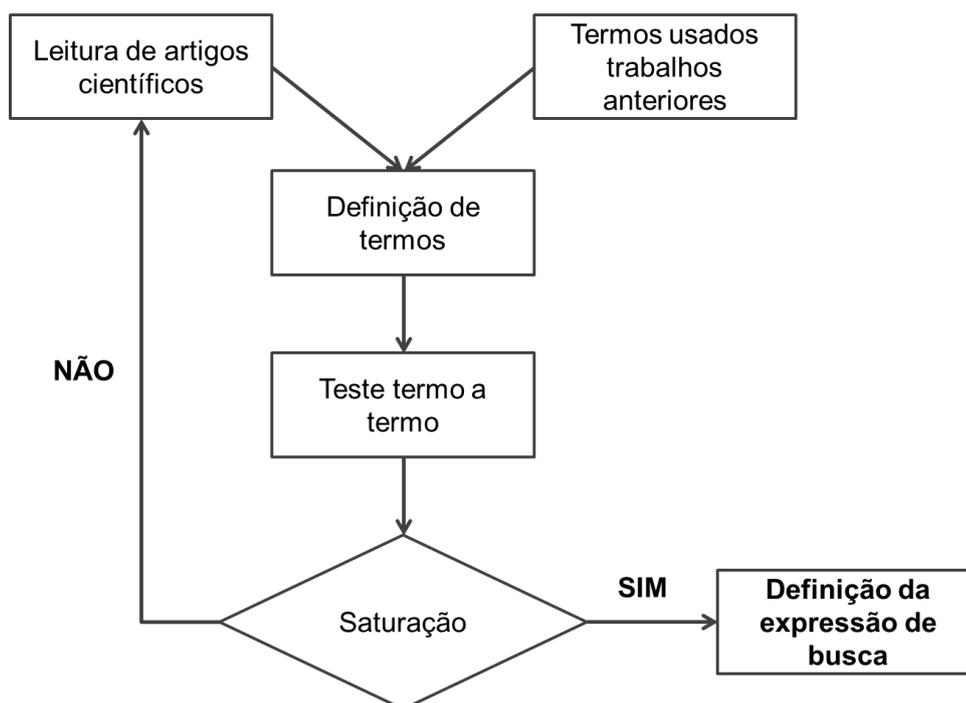


Figura 3.1 - Fluxograma do processo iterativo entre leitura de artigos científicos e definição da expressão de busca.

3.3 PROCEDIMENTO DE ELABORAÇÃO DA EXPRESSÃO DE BUSCA – REGISTROS DE PATENTES

Como mencionado anteriormente, a função de busca avançada da base de dados *Derwent Innovations Index* (DII) foi utilizada. Foram identificadas algumas diferenças entre o sistema de busca de artigos e o de patentes. Para a busca de patentes na DII, o campo “Tópico” retorna resultados com correspondência de palavras e expressões contidas apenas no título ou no corpo do texto que descreve a invenção. Não estão inclusas palavras automaticamente extraídas nas referências ou trabalhos citados. Adicionalmente, a busca de patentes conta com mais uma ferramenta que é a Classificação Internacional de Patentes (CIP, ou IPC em inglês). A CIP foi criada a partir do Acordo de Estrasburgo (1971), de forma a classificar as patentes em áreas tecnológicas em classes de A a H.

No caso deste trabalho, optou-se por utilizar a CIP como forma de melhorar a recuperação de informação. O RB não possui uma classificação específica dentro das classes A-H. Já o cimento está dentro da subclasse C04B – Cal; magnésia; escória; cimentos; suas composições, p. ex. argamassa, concreto ou materiais de construção similares; pedra artificial; cerâmicas; refratários; tratamento de pedra natural.

Essa classificação abrange também assuntos que não são de interesse para esse trabalho. Portanto, para obter uma maior precisão, foram selecionados os grupos que mais se aproximam das aplicações pesquisadas para o RB, como mostrado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Códigos e respectivas descrições da CIP utilizadas na expressão de busca.

Código	Descrição
C04B-007*	Cimentos hidráulicos
C04B-009*	Cimentos de magnésio ou cimentos de pega similar
C04B-011*	Cimentos de sulfato de cálcio
C04B-012*	Cimentos não abrangidos pelos grupos C04B 7/00 - C04B 11/00
C04B-022*	Uso de materiais inorgânicos como ingredientes ativos para argamassas, concreto, pedra artificial ou similar p- ex. aceleradores
C04B-028*	Composições de argamassas, concreto ou pedra artificial, contendo ligantes inorgânicos ou o produto da reação de um ligante inorgânico e um orgânico, p. ex. cimento policarboxilato
C04B-030*	Composições de pedra artificial, não contendo ligantes
C04B-032*	Pedra artificial não provida em outros grupos desta subclasse
C04B-040*	Processos, em geral, para influenciar ou modificar as propriedades de composições de argamassas, concreto ou pedra artificial, p. ex. a sua capacidade de cura ou endurecimento
C04B-103*	Função ou propriedade do ingrediente ativo
C04B-111*	Função, propriedade ou uso das argamassas, concreto ou pedra artificial

C04B-013*	Argamassas baseadas em cimentos hidráulicos
C04B-015*	Pedra artificial, p. ex. concreto, baseada em cimentos hidráulicos
C04B-017*	Argamassas baseadas em cimentos de magnésio ou de pega similar; produtos a partir deles
C04B-019*	Argamassas baseadas em outros cimentos; produtos a partir delas, p. ex. ardósia artificial
C04B-023*	Pedra artificial feita de escória
C04B-029*	Outros tipos de pedra artificial

Observa-se na Tabela 3.3 que foram adicionadas algumas classificações que não fazem parte da listagem atual da CIP. Devido ao fato de as buscas serem feitas considerando-se todos os anos disponíveis na base de dados, essas classificações foram identificadas em patentes mais antigas, e, portanto, adicionadas à expressão [136]. Não foi encontrado um código CIP específico para geopolímeros, o que pode influenciar no resultado final da busca. Existe um código da Classificação Cooperativa de Patentes, que foi criado pelo EPO e pelo USPTO, que é o Y02P40/165.

Os termos selecionados para compor a expressão de busca estão listados na Tabela 3.4:

Tabela 3.4 - Termos utilizados na expressão de busca de documentos de patentes.

Assunto	Termos
RB	“red mud*” or “bauxite residue*” or “bauxite waste*” or “bauxite tail*” or “bauxite by-product*” or “bayer process residue*” or “bayer process waste*” or “bayer process tail*” or “bayer process by-product*” or “bayer process solid*” or “bayer process mud*”
Cimentos e produtos derivados	concrete* or cement* or mortar* or clinker* or “binding material*” or “inorganic binder*” or pozzolan* or “supplementary material*” or “mineral binder*” or “alkali-activat*” or “strength develop*” or geopolymers* or “construction material*” or “building material*” or “inorganic polymer*” or “non fired” or unsintered

C04B-007* or C04B-009* or C04B-011* or C04B-012* or C04B-022* or C04B-028* or C04B-030* or C04B-032* or C04B-040* or C04B-103* or C04B-111* or C04B-013* or C04B-015* or C04B-017* or C04B-019* or C04B-023* or C04B-029*

As expressões testadas foram então:

Tabela 3.5 - Expressões utilizadas para a busca de documentos de patentes.

Expressão	Detalhamento	Número de patentes	Data da última coleta
E1	TS=("red mud*" or "bauxite residue*" or "bauxite waste*" or "bauxite tail*" or "bauxite by-product*" or "bayer process residue*" or "bayer process waste*" or "bayer process tail*" or "bayer process by-product*" or "bayer process solid*" or "bayer process mud*") AND (TS=(concrete* or cement* or mortar* or clinker* or "binding material*" or "inorganic binder*" or pozzolan* or "supplementary material*" or "mineral binder*" or "alkali-activat*" or "strength develop*" or geopolymer* or "construction material*" or "building material*" or "inorganic polymer*" or "non fired" or unsintered) OR IP=(C04B-007* or C04B-009* or C04B-011* or C04B-012* or C04B-022* or C04B-028* or C04B-030* or C04B-032* or C04B-040* or C04B-103* or C04B-111* or C04B-013* or C04B-015* or C04B-017* or C04B-019* or C04B-023* or C04B-029*))	891	13/10/17
E2	TS=("red mud*" or "bauxite residue*" or "bauxite waste*" or "bauxite tail*" or "bauxite by-product*" or "bayer process residue*" or "bayer process waste*" or "bayer process tail*" or "bayer process by-product*" or "bayer process solid*" or "bayer process mud*") AND TS=(concrete* or cement* or mortar* or clinker* or "binding material*" or "inorganic binder*" or pozzolan* or "supplementary material*" or "mineral binder*" or "alkali-activat*" or "strength develop*" or geopolymer* or "construction material*" or "building material*" or "inorganic polymer*" or "non fired" or unsintered) AND IP=(C04B-007* or C04B-009* or C04B-011* or C04B-012* or C04B-022* or C04B-028* or C04B-030* or C04B-032* or C04B-040* or C04B-103* or C04B-111* or C04B-013* or C04B-015* or C04B-017* or C04B-019* or C04B-023* or C04B-029*)	383	28/08/17
E3	TS=("red mud*" or "bauxite residue*" or "bauxite waste*" or "bauxite tail*" or "bauxite by-product*" or "bayer process residue*" or "bayer process waste*" or "bayer process tail*" or "bayer process by-product*" or "bayer process solid*" or "bayer process mud*") AND IP=(C04B-007* or C04B-009* or C04B-011* or C04B-012* or C04B-022* or C04B-028* or C04B-030* or C04B-032* or C04B-040* or C04B-103* or	509	12/09/17

C04B-111* or C04B-013* or C04B-015* or C04B-017* or
C04B-019* or C04B-023* or C04B-029*)

A expressão E_1 foi a que recuperou maior número de registros. Entretanto, observou-se durante a análise que quando a CIP não é uma daquelas pré-selecionadas, apesar de a patente conter os termos selecionados, há um alto índice de não correspondência com o tema em foco. Por outro lado, quando se restringe à presença concomitante dos termos selecionados de cimento e dos grupos da CIP, como na E_2 , o número de registros recuperados é reduzido em demasia. Dessa forma, na busca de aumento de precisão em relação a E_1 e aumento de revocação em relação a E_2 , a expressão E_3 , foi elaborada. Ela combina os termos selecionados de RB com os grupos da CIP selecionados. Assim, a intenção foi que a busca fosse direcionada às patentes que abordam o resíduo de bauxita na composição de cimentos, concretos, argamassas, dentre outros. Notou-se, entretanto, que para a busca de patentes, não foi encontrado um código CIP específico para geopolímeros. Isso pode ter um impacto nos resultados da busca por registros de patentes, devido à estrutura escolhida para a expressão de busca.

Então, foram analisados 20% dos registros que a base retorna por meio da expressão de busca E_3 . Essa amostra de registros foi selecionada de forma a abranger todo o período de tempo considerado na busca, de 1963 a 2016. Para isso, foram aleatoriamente selecionados 2 dos 10 registros por página de resultados da busca na base DII. Foram então analisados título e resumo para decidir se a patente pertencia ou não ao escopo deste trabalho. A expressão de busca seria considerada adequada para a elaboração dos indicadores caso 50% ou mais da amostra analisada pertencesse ao tema em foco deste trabalho. A expressão E_3 foi considerada adequada e, portanto, foi utilizada para a elaboração dos indicadores de patentes.

3.4 CONTAGEM DE REGISTROS E TRATAMENTO DOS DADOS

Para realizar a contagem e tratamento dos dados obtidos das bases, foi escolhido o software Vantage Point 5.0, que foi originalmente desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Technology Policy and Assessment Center do Georgia Institute of Technology, nos Estados Unidos. Esse software possui interface amigável e simples para o entendimento do usuário. Ele é capaz de tratar grandes volumes de dados, resultando em tabelas de frequência e matrizes de co-ocorrência úteis para a confecção de gráficos e elaboração de indicadores de ciência e tecnologia.

A expressão de busca para artigos científicos resultou em 333 registros. Eles foram baixados da base WoS e importados para o software Vantage Point 5.0, por meio do qual os registros não relacionados ao tema foram separados manualmente, agrupados e excluídos do conjunto principal de artigos a ser tratado.

A análise um a um se deu pela leitura dos títulos, resumos e palavras-chaves do trabalho. Em alguns casos, principalmente em *reviews*, o corpo do texto também foi analisado, quando disponível. Após esses passos, se a relação da publicação com a aplicação de RB não foi revelada, esta foi excluída do conjunto principal de artigos.

Após essa análise prévia, os artigos desse conjunto foram contados por ano, país e instituição de publicação, gerando listas de ocorrência. O objetivo dessas medidas é analisar os produtos e a dinâmica da pesquisa nesse campo do conhecimento. As listas então foram copiadas para o programa Excel, no qual foram feitos os gráficos.

Foram também analisadas matrizes de co-ocorrência de palavras-chaves vs. ano de publicação, para verificar fatos interessantes de influência do tempo em relação a palavras-chaves utilizadas, assim como para identificar potenciais novos assuntos dentre os trabalhos publicados recentemente. Matrizes de co-ocorrência do tipo palavras-chaves e país de publicação podem mostrar como essas pesquisas estão distribuídas no mundo, assim como matrizes de co-autoria em níveis institucionais podem gerar informações em relação à dinâmica da comunidade científica em relação à utilização de RB em cimentos, se há algum grau de colaboração ou se a questão é tratada como um

problema local. A análise de redes de colaboração foi realizada com o auxílio dos softwares UCINET e NETDRAW.

Já para o caso das patentes, a expressão de busca resultou em 509 registros. Esses registros também foram baixados da base de dados DII, mas antes da importação para o *software* Vantage Point 5.0, passaram por um tratamento por meio do aplicativo desenvolvido por Milanez [137], o Earliest Priority Selector (EPS). Nos documentos de patente, existem diversas datas de pedidos, cada uma correspondente a um país em que ela foi depositada. Esse aplicativo identifica a primeira data de depósito, ou seja, a data de prioridade, e dessa forma, os dados puderam ser lidos corretamente pelo Vantage Point, evitando erros de interpretação.

Assim, esses dados tratados foram importados para o *software* Vantage Point 5.0 e foram criadas listas de frequência de ano do primeiro depósito, país de primeiro depósito e titulares. Assim como para o caso dos artigos científicos, as listas foram copiadas para o Excel para a elaboração dos gráficos. Além dessas informações, algumas matrizes como país de primeiro depósito *versus* ano de primeiro depósito, países de depósito *versus* país de primeiro depósito, dentre outras foram também utilizadas para auxiliar a análise.

Para essas análises, inicialmente foi utilizado o método da contagem simples, de forma a dar o mesmo peso para todas as patentes. Entretanto, como constatado anteriormente, a contagem simples não considera a diferença de importância entre as patentes e também a cultura de patenteamento, que varia entre países [127], [128]. Devido a isso, considerou-se utilizar o conceito de família de patentes triádicas [128]. Apesar de ser um conceito consolidado e validado estatisticamente pela OECD, no caso deste trabalho, o filtro geográfico definido para as famílias de patentes triádicas é muito rigoroso para obter informações relevantes, até mesmo devido ao pequeno número de famílias de patentes que foram consideradas neste estudo. Além disso, como geralmente o primeiro depósito é feito no país de origem da patente, os países não contemplados nesse filtro geográfico ficam em desvantagem na contabilização das patentes triádicas. Para atender a esse requisito, é necessário que além do depósito no escritório nacional de patentes, façam-se

três depósitos adicionais. Já para EUA, Japão e países europeus, além do depósito nacional (ou regional), apenas mais dois depósitos são necessários para atender aos requisitos das patentes triádicas. Isso também pode representar um viés, que é reforçado ainda pela condição econômica desses países.

Considerando o tema deste trabalho, que possui um forte caráter regional (características do RB e produção de cimento), outro critério para avaliação das patentes foi adotado, sem desconsiderar os vieses que a informação pode trazer nessa análise. As famílias compostas por patentes depositadas em ao menos dois países foram consideradas com um valor econômico potencialmente maior. Entretanto, dentre esses países, ao menos um deve ser EUA, Japão ou países europeus (número de patente do EPO ou de escritórios nacionais de países do *European Patent Organisation*), já que a importância tecnológica desses países não pode ser ignorada. Também foram desconsiderados os documentos que possuíam apenas o número do pedido PCT (WO) e do país de prioridade, pois o pedido pode incluir diversos estados designados (países em que se pretende pedir proteção), mas ser efetivamente depositado em um conjunto menor de países. Portanto, foram considerados apenas aquelas patentes as quais já possuem números de patentes de escritórios de mais de um país, incluindo ao menos dos Estados Unidos, da Europa ou do Japão na data de coleta dos dados.

Primeiramente, foram analisados e discutidos alguns aspectos relativos ao período de 1963 a 2016, de forma a verificar o panorama geral do patenteamento no tema de interesse. Posteriormente, a discussão foi aprofundada para os dados dos últimos 20 anos, 1997 a 2016. Foram identificadas as patentes depositadas em mais de um país, formando famílias de patentes. Para o recolhimento de informações dessas patentes, os títulos e descrições detalhadas foram lidos individualmente e resumidos em uma tabela para facilitar a posterior utilização dessa informação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ARTIGOS CIENTÍFICOS

Para verificar quais as oportunidades de uso do RB, foram elaborados diversos indicadores de ciência e tecnologia, utilizando a bibliometria como a principal técnica.

O primeiro indicador elaborado foi o de evolução do número de publicações no período de 1945 a 2016. Observou-se que a primeira publicação data de 1978. Após isso, por aproximadamente 10 anos, a atividade científica manteve-se irrisória, como mostra a Figura 4.1. A partir do período de 1987-1991, houve um aumento tímido do interesse no campo de pesquisa até o período de 2002-2006. Nos períodos subsequentes, o aumento no número de publicações passa a ser mais expressivo, o que reflete a preocupação crescente com ambos os setores da indústria envolvidos pelo tema desta pesquisa.

Para efeitos de comparação, foi feita uma busca na WoS utilizando-se as mesmas bases (SCI-EXPANDED, CPCI-S e ESCI), e o mesmo período (1945 a 2016) considerado para a determinação do conjunto principal de dados, mas com a expressão: TS=("red mud*" or "bauxite residue*" or "bauxite tail*" or "bauxite waste*" or "bayer process residue*" or "bayer process solid*" or "bayer process waste*" or "alumina refinery residue*" or "bayer process mud*" or "bauxite by-product*" or "bayer process tail*" or "bayer process by-product*") NOT TS=("red mudstone*"), ou seja, apenas as expressões relacionadas a RB. Essa busca resultou em 2334 publicações, que foram chamadas de conjunto total de dados (CTD) e também foram organizadas em períodos de 5 anos. Ver Figura 4.1.

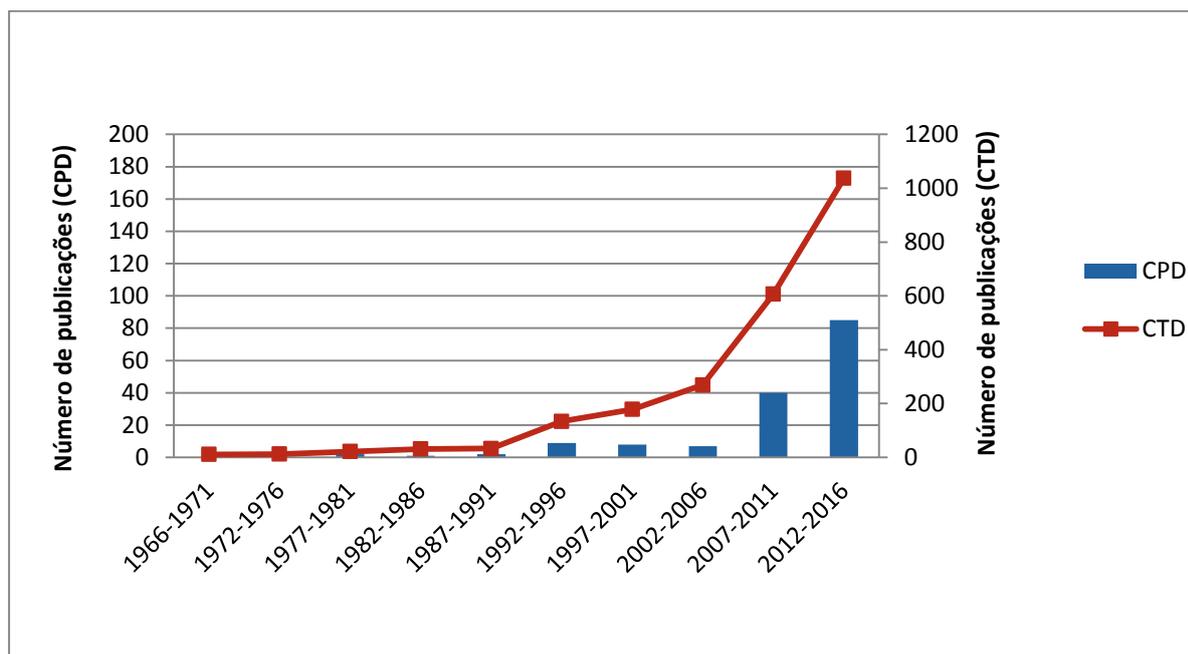


Figura 4.1 - Evolução do número de publicações sobre resíduo de bauxita como um todo (curva em vermelho) e do conjunto principal de publicações, ou CPD (em azul), que trata da aplicação específica investigada neste trabalho.

Foram calculadas as taxas de crescimento do número de publicações (T_i) entre os períodos (i) definidos tanto para o CTD quanto para o CPD por meio da expressão:

$$T_i = \frac{(N_i - N_{i-1})}{N_{i-1}} \times 100 \quad \text{Equação 4.1}$$

na qual N_i é o número de publicações do período i e N_{i-1} é o número de publicações do período anterior, $i-1$. Dessa forma, a taxa média de crescimento foi calculada para os dois conjuntos de dados fazendo-se a média aritmética simples entre as respectivas taxas de crescimento. Observou-se que para o CPD, a taxa média de crescimento foi de 137%, enquanto para o CTD foi de 81%. Isso pode ser um indicativo de que o tema específico deste trabalho (CPD), que está contido no universo do RB, vem ganhando a atenção da comunidade científica, devido ao grande potencial de absorção de RB pela indústria do cimento.

Ao analisar o número de publicações ano a ano, observou-se que em 2009, houve pela primeira vez, desde a primeira publicação em 1978, uma contagem acima de 10 publicações. Ao analisar a distribuição geográfica desses trabalhos, notou-se que a China está envolvida em 9 das 13 publicações identificadas nesse ano. Antes disso, a China havia publicado poucos trabalhos na área, apenas a partir dos anos 2000. A contribuição deste país para a área de pesquisa iniciou-se de forma mais regular a partir de 2007, como mostra a Figura 4.2. Isso pode estar relacionado com o aumento da capacidade produtiva de alumina do país. Em 2006, foi identificado o maior aumento percentual da produção na China, quando ultrapassou a marca das 10 milhões de toneladas/ano, atingindo aproximadamente 21 milhões de toneladas em 2007 (Figura 4.3) [5]. O aumento do número de publicações pode ser reflexo da preocupação com a grande quantidade de RB que o país passou a gerar como consequência desse aumento de capacidade de produção. Atualmente, a China é responsável por mais da metade da produção mundial de alumina.

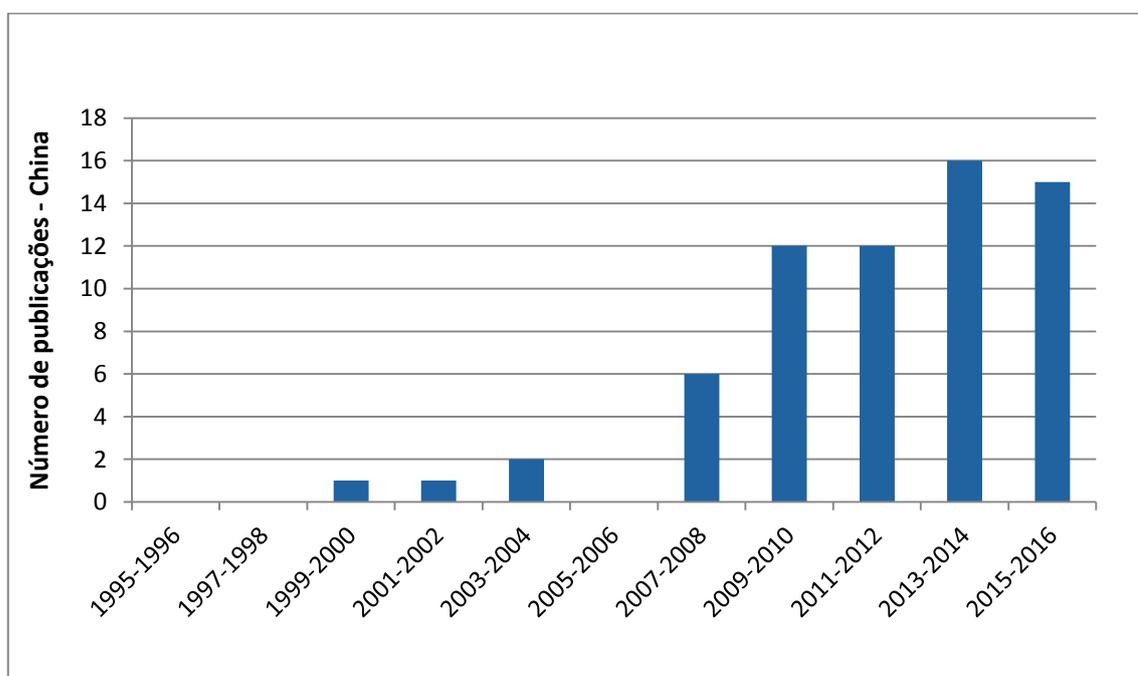


Figura 4.2 - Evolução do número de publicações chinesas no âmbito do CPD.

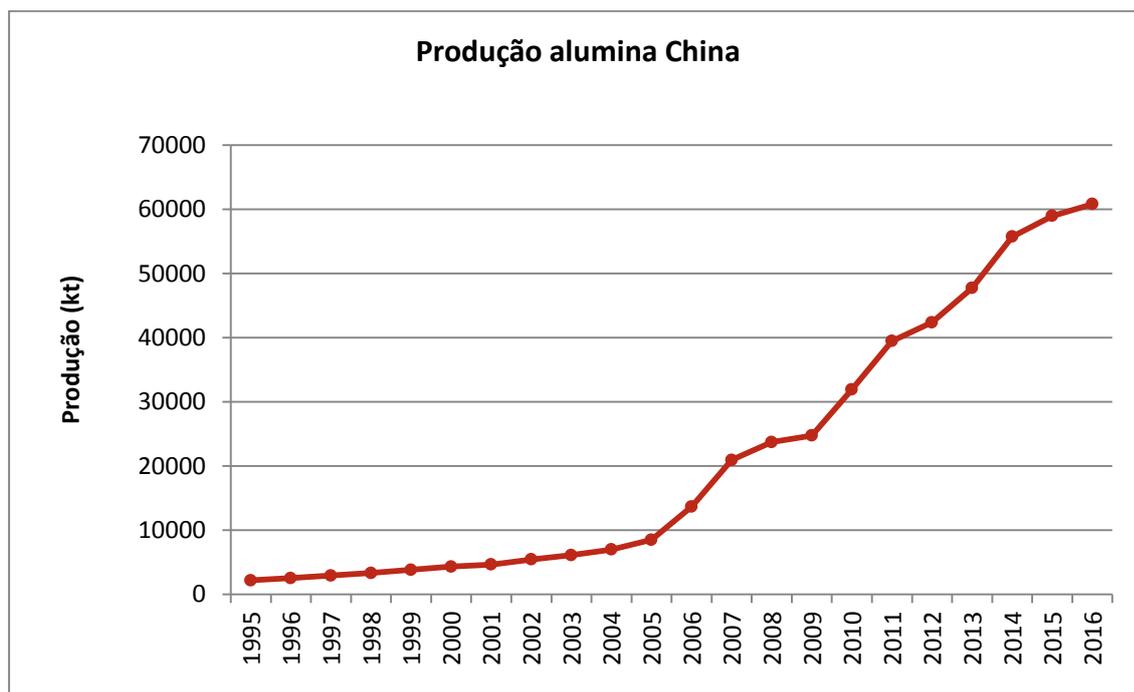


Figura 4.3 - Evolução da produção de alumina na China.

A Figura 4.4 mostra claramente a liderança da China na produção mundial de artigos científicos na área de interesse.

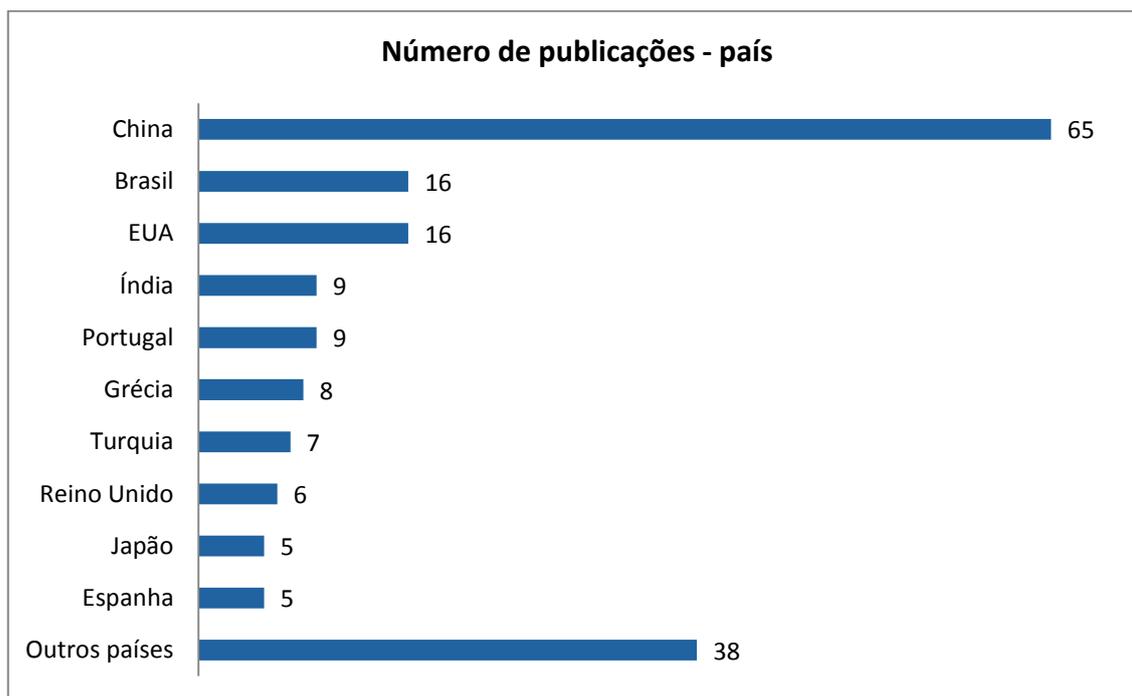


Figura 4.4 - ranking dos 10 países com maior número de publicações no âmbito do CPD, desde a primeira publicação identificada em 1978.

Além de ser o maior produtor mundial de alumina, mais dois fatores podem influenciar a discrepância observada em relação aos demais países: 1) o Ministério Chinês da Indústria e Informação publicou um plano de uso de resíduos industriais em janeiro de 2012, no qual o RB faz parte dos resíduos contemplados [6]. O objetivo é que uma taxa de reaproveitamento de 20% da geração anual de RB seja alcançada até 2020. Em 2012, essa taxa foi estimada em 4% dos 40 milhões de toneladas geradas no país. Um fato favorável ao país para atingir essa meta é que o governo chinês é o intermediador dessa interação entre indústria do alumínio e outras potenciais indústrias consumidoras do RB, que é uma grande dificuldade encontrada no caso de países em que o governo não possui essa influência; 2) A China refina bauxita rica em sílica via processo de sinterização ou Bayer-sinterização, gerando um resíduo rico em belita ($\beta\text{-C}_2\text{S}$), que é compatível com a composição do cimento Portland.

O Brasil e os EUA estão empatados em segundo lugar no *ranking* de publicações. Os dois países concentram suas publicações de 2009 em diante,

denotando um recente interesse pelo tema. No caso dos EUA, por meio da análise de rede de colaboração entre países (Figura 4.5), observou-se que grande parte dos trabalhos em que os EUA estão envolvidos deve-se à grande mobilidade de autores chineses para esse país, além do estabelecimento de relações institucionais devido a essa interação. Já o Brasil, sendo o terceiro maior produtor de alumina [138] possui uma forte relação com Portugal. Notou-se que em todos os trabalhos em colaboração com o país, o pesquisador J. A. Labrincha participa como co-autor, o que sugere um senso de colaboração grande por parte do autor e da instituição à qual é ligado, a Universidade de Aveiro. Esse autor está fortemente associado à pesquisa em cimentos e concretos, que sugere que sua colaboração agregue conhecimento sobre a aplicação pretendida. Outro fato interessante observado na Figura 4.5 é que a China e o Brasil são os países com o maior número de países em colaboração, mas não possuem publicações em colaboração direta entre si. Na Figura 4.5, apenas os 10 primeiros colocados no *ranking* de publicações estão destacados em diferentes cores.

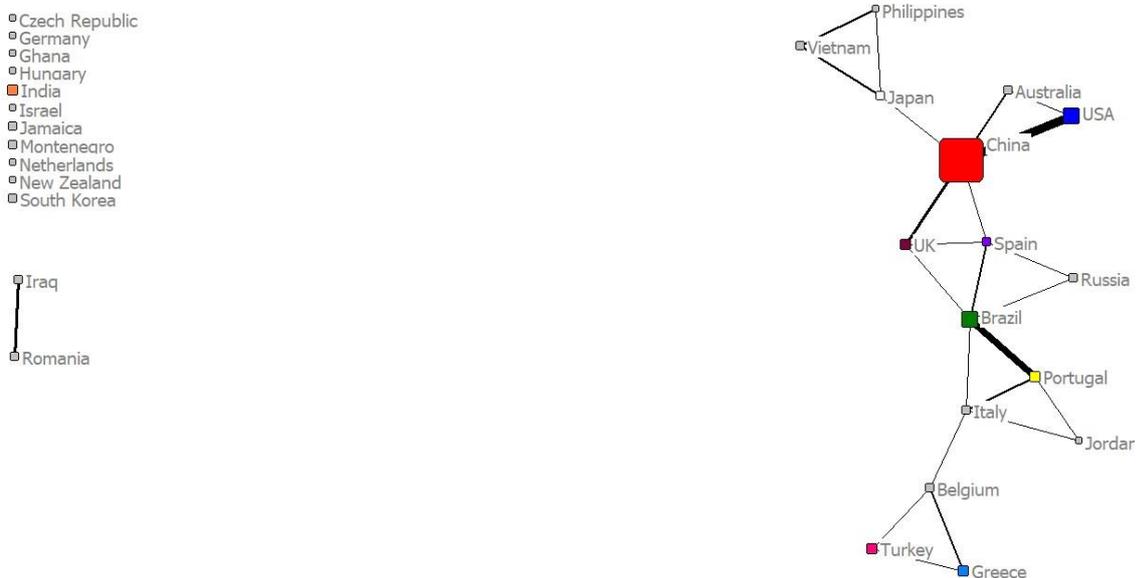


Figura 4.5 - rede de colaboração entre os países de publicação. O tamanho dos nós da rede representa o número de publicação de cada país, assim como a espessura da linha que liga os países representa o número de trabalhos publicados em colaboração.

Legenda de cores: vermelho – China; verde claro – Brasil; azul escuro – EUA; laranja – Índia; amarelo: Portugal; azul turquesa: Grécia; vinho: Reino Unido; roxo: Espanha; rosa – Turquia; branco – Japão; cinza – demais países. Os países indicados no canto esquerdo da figura são os países que não tem publicações em colaboração com outros países.

Nas Figuras 4.4 e Figura 4.5, observa-se que a Índia, apesar de ser o terceiro país no *ranking* de publicações, até o ano de 2016, não desenvolveu colaborações internacionais. Isso pode ser um indicativo de que o país trata seu RB como uma questão local. Por um lado, de fato existem especificidades do RB gerado em cada planta de refino de bauxita, assim como uma grande necessidade da indústria do cimento de estar geograficamente próxima de suas fontes de matéria-prima, que atribuem à questão um forte caráter regional. Por outro lado, com a globalização e o aumento da complexidade dos problemas, é natural que se busquem parcerias para troca de conhecimentos e também para o uso colaborativo de infraestrutura e equipamentos no desenvolvimento de pesquisas, principalmente no âmbito acadêmico. Entretanto, não coincidentemente, a Índia é o segundo maior produtor de cimento do mundo [17], [139], [140]. Portanto, a disponibilidade do resíduo no país aliado a uma indústria com grande capacidade de produção de cimento representa uma boa oportunidade de desenvolvimento.

Outro fato interessante observado sobre a Índia é que, ao contrário da China, Brasil e EUA, que concentram suas publicações nos anos mais recentes, o país possui trabalhos distribuídos esparsamente pelo período analisado. Suas publicações mais antigas identificadas exploram o resíduo de bauxita como matéria-prima para a produção de clínqueres de cimentos não-Portland (1996, 1997) [84], [85], e mais recentemente, para produção de cimento Portland (2008, 2011) [141], [142] e para geopolimerização (2013, 2016) [108] [105][143][144].

Ao analisar os principais países de publicação (Figura 4.4) e as instituições envolvidas no tema de pesquisa, observou-se que a Índia é o país que possui o maior número de empresas participando ou liderando essas

pesquisas. São elas: Tata Research Development & Design Centre, National Aluminium Company (NALCO) e Madras Aluminium Company (MALCO). Dentre as publicações da China, apenas 2 empresas foram identificadas: Shougang Corporation e Griem Advanced Materials Co. Ltd.; no Brasil, apenas a Alcoa Alumínio S.A.; na Grécia a Aluminium of Greece e no Japão, a Kyushu Mitsui Aluminium Co. Ltd.

A tabela completa das instituições identificadas no conjunto principal de dados encontra-se no Anexo A (Tabela A.1), assim como a lista do Thesaurus elaborado por meio de buscas na Internet, relacionando o nome da instituição com seu país de origem. Dentre as 47 instituições que possuem ao menos 2 publicações, apenas 2 são empresas: Alcoa Alumínio S.A. (Brasil) e Tata Research Development & Design Centre (Índia). As demais instituições envolvidas são universidades, centros e institutos de pesquisa e órgãos públicos. Essa análise sugere que as empresas ainda estão pouco envolvidas em publicações científicas formais em relação ao tema deste trabalho, fato que pode estar ligado a estratégias de proteção de informação, que o assunto ainda é considerado de grande risco para investir recursos e esforços de P&D ou ainda para minimizar os gastos nessa etapa utilizando recursos públicos. As duas empresas apontadas acima interagem com universidades em seus respectivos países, mas ainda há muito espaço para que tanto as geradoras do resíduo como produtoras de cimento interajam de forma sinérgica no campo científico.

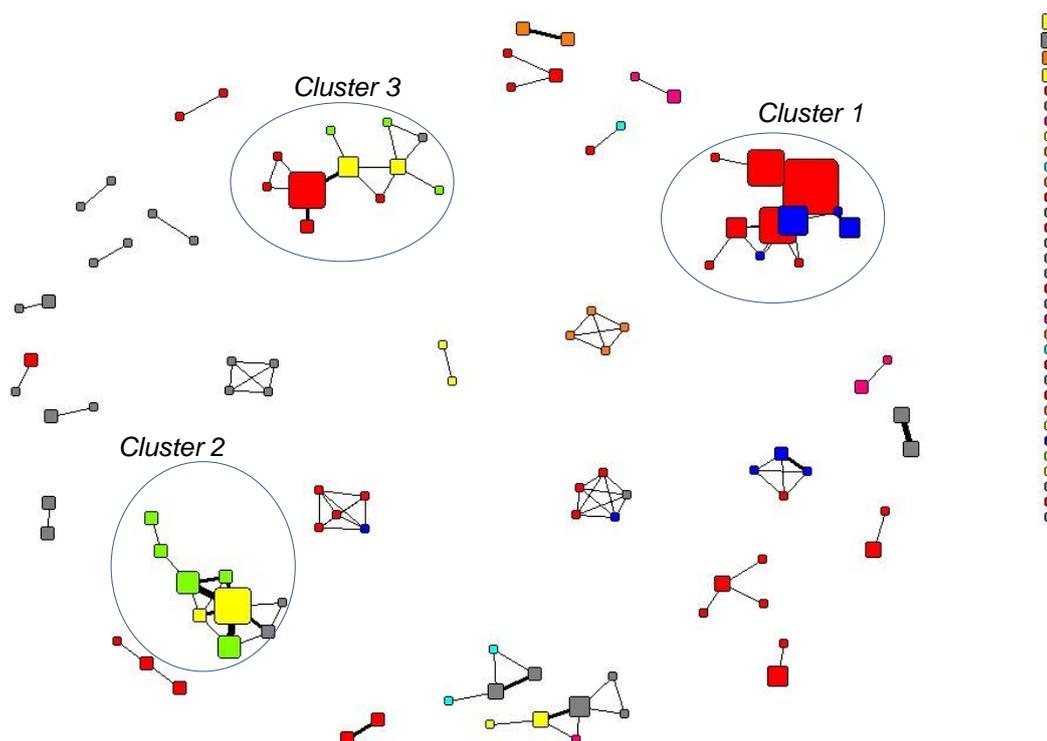


Figura 4.6 - Panorama geral da colaboração entre instituições no tema desta pesquisa. As cores representam o país de origem de cada instituição.

A rede de colaboração entre instituições é apresentada pela Figura 4.6, na qual cada nó representa uma instituição. A rede mostra como as instituições interagem entre si, por meio das linhas que representam os trabalhos publicados em conjunto. Quanto mais espessa a linha, maior o número de publicações em colaboração. O tamanho de cada nó está associado ao número de publicações que a instituição possui e a cor está associada ao seu país de origem: vermelho – China; verde claro – Brasil; azul escuro – EUA; laranja – Índia; amarelo – Europa (Portugal, Grécia, Reino Unido e Espanha); rosa – Turquia; azul claro – Japão; cinza – demais países.

Na rede, observa-se a presença de diversas instituições isoladas e também de *clusters* de colaboração não interligados entre si, ou seja, uma rede com baixa densidade, pouco coesa. Além disso, nota-se que grande parte das colaborações ocorreu pontualmente, ou seja, apenas uma publicação em colaboração (linhas finas).

Dentre os *clusters*, três deles chamam atenção tanto pelo número de publicações (tamanho dos nós), como pelo número de nós e pelo número de trabalhos em colaboração (espessura das linhas).

O *cluster* 1 indicado na Figura 4.6 é formado apenas por instituições chinesas e norte-americanas. Ele mostra a intensa interação entre as instituições Tsinghua University, China University of Mining and Technology, University of the Pacific e University of Science and Technology Beijing (Figura 4.7). Essas instituições, além da forte colaboração entre si, estão entre as que mais publicaram no assunto de interesse dessa pesquisa (Anexo A, Tabela A.2). Apesar de nos *clusters* 2 (Figura 4.8) e 3 (Figura 4.9) a colaboração entre instituições não ser tão intensa como no *cluster* 1, percebe-se a interação de instituições de maior número de países: Brasil, Portugal, Jordânia e Itália no *cluster* 2 e China, Brasil, Reino Unido, Espanha e Rússia no *cluster* 3. Observa-se que a Universidade de Aveiro é a instituição que mais se destaca no *cluster* 2, tanto pelo número de publicações, como também pelo número de instituições com as quais colabora. Outro fato interessante é que a Alcoa, uma importante empresa do ramo de alumínio participa dessa rede. Já no *cluster* 3, existe interações mais fracas entre seus componentes, sendo que apenas as linhas que ligam a *Huazhong University of Science & Technology* com a *Chinese Research Institute of Environmental Sciences* e com a *University of Sheffield* representam mais de 1 trabalho em colaboração. As outras linhas que ligam os componentes deste *cluster* representam apenas 1 trabalho em colaboração.

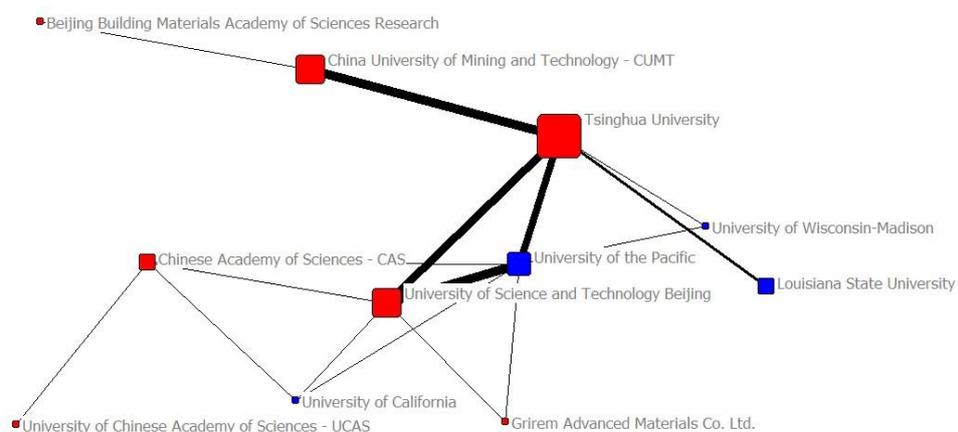


Figura 4.7 - Imagem aumentada do cluster 1.

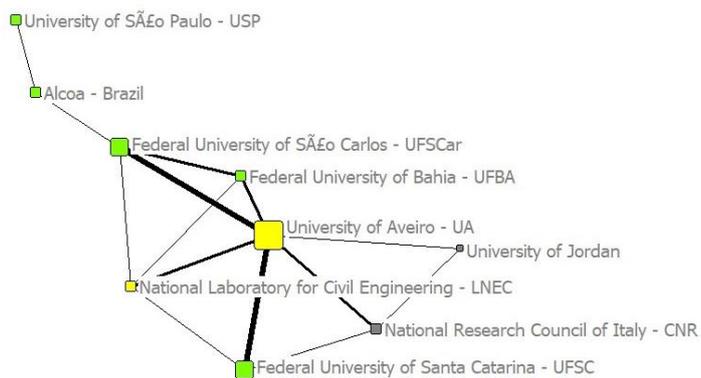


Figura 4.8 - Imagem aumentada do cluster 2.

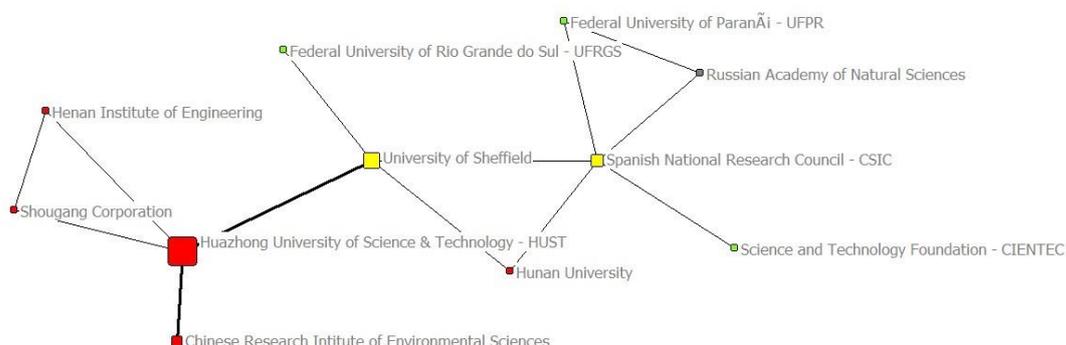


Figura 4.9 - Imagem aumentada do cluster 3.

Foi feita também a análise de palavras-chaves de autor do CPD. Notou-se que de forma geral, além da expressão “*bauxite residue*”, a expressão com maior recorrência foi “*geopolymer and alkali-activated material*”, que é uma forma de aplicação do resíduo identificada durante a elaboração da revisão bibliográfica (Anexo B, Tabela B.2). Observa-se, no entanto, que essas publicações se concentram nos anos mais recentes, sendo que a primeira publicação foi identificada em 2002.

Analisando as palavras-chaves utilizadas nos *clusters* de instituições 1, 2 e 3 identificados anteriormente, observou-se que para o *cluster* 1, a expressão “*cementitious materials/properties*” foi a mais recorrente, dentre aquelas que poderiam indicar estratégias de utilização do resíduo. Logo em seguida, a expressão “*coal gangue*” foi identificada. Possivelmente, isso está relacionado ao fato de a China ser a líder mundial de produção de carvão mineral, desde 1985 [145]. Além disso, dentre os 9 trabalhos relacionados a “*cementitious materials/properties*” desse *cluster*, 4 são referentes ao uso do RB em combinação com “*coal gangue*” para a obtenção de material cimentício e sua caracterização.

Já para o *cluster* 2, “*mortar*” foi a expressão com maior recorrência. Das 6 publicações identificadas com “*mortar*”, observou-se que 5 utilizam o RB como material substituto de cimento Portland em argamassas e pastas de cimento, isto é, como material cimentício suplementar. Esses trabalhos avaliam

os efeitos reológicos da adição, bem como o seu efeito nas fases desenvolvidas, na microestrutura e nas propriedades mecânicas do produto final. A expressão “rheology” também aparece em 3 desses mesmos 6 trabalhos, indicando a preocupação da influência dessa adição na preparação (mistura) ou na aplicação (despejamento e nivelamento, bombeamento ou projeção) do material.

Para o cluster 3, não existe uma clara diferença de números de publicações para as estratégias “*geopolymer and alkali-activated material*” (4 publicações) e “*construction materials*” (3 publicações). Em geopolímeros e MAA nesse cluster, foi identificado que a técnica de ativação térmica e alcalina de RB é utilizada em 3 dos 4 artigos identificados. Isso está relacionado ao fato de os materiais desenvolvidos serem do tipo “*one-part-geopolymer*”, ou seja, que basta misturar água, e não uma solução altamente alcalina, para que ocorram as reações de polimerização. E para “*construction materials*”, os trabalhos relacionados basicamente tratam do desenvolvimento de tijolos não sinterizados, tendo o RB como uma das matérias-primas.

Essas informações foram retiradas e analisadas para os três *clusters* principais, de modo que estes são os que apresentaram recorrência de publicações em conjunto, parcerias e maior número total de publicações em relação aos outros *clusters* identificados na Figura 4.6.

Destaca-se a presença de diferentes instituições brasileiras em 2 dos 3 principais *clusters* de colaboração científica identificados neste estudo. Isso demonstra que há no país uma preocupação com a questão do RB e que os pesquisadores brasileiros buscam parcerias internacionais no sentido de complementarem seus conhecimentos para continuar o desenvolvimento de alternativas efetivas de uso do RB.

4.2 PATENTES

Na seção anterior, pôde-se notar que não existem muitas empresas envolvidas nas pesquisas científicas sobre RB aplicado a materiais cimentícios.

Adicionalmente, a rede de colaboração entre instituições não é coesa, ou seja, existem diversos pequenos grupos formados por instituições que colaboram entre si, mas esses grupos não interagem uns com os outros.

Nesta seção, são abordados os indicadores de patentes, devido às valiosas informações que podem ser obtidas, no sentido do desenvolvimento tecnológico nesse assunto ou o interesse em se buscar efetivos produtos tecnológicos de cimentos a partir do RB, como discutido anteriormente.

O primeiro indicador elaborado foi o de evolução do número de documentos de patentes no tema de interesse. Portanto, o conjunto de 509 pedidos de patentes foi distribuído ao longo do tempo em períodos de 5 em 5 anos, de acordo com a data de prioridade (Figura 4.10).

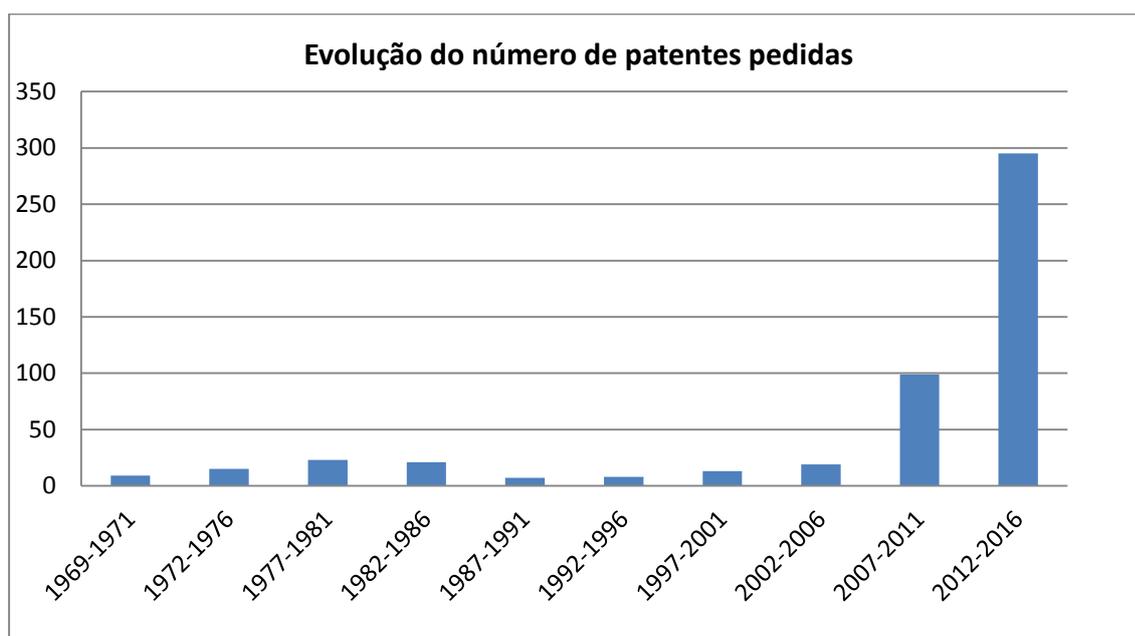


Figura 4.10 - Evolução do número de documentos de patentes, até o ano de 2016. Esses documentos foram distribuídos em períodos de 5 em 5 anos.

Observou-se que nos últimos 10 anos, o número de depósitos aumentou consideravelmente em relação aos períodos anteriores. Entre os períodos de 2002-2006 e 2007-2011, houve um aumento de 421%, maior taxa de crescimento detectada em todo o período analisado. Entre o penúltimo e o último quinquênio analisados, a taxa de crescimento foi de 198%. Quando os

dados foram analisados ano a ano, notou-se uma pequena queda em 2015 e 2016, que pode ser devido aos atrasos citados anteriormente (18 meses de sigilo, tempo de processamento dos dados pelo escritório de patente e o tempo de indexação em bases de dados).

Assim como a evolução no número de artigos científicos publicados, o gráfico de evolução do número de patentes mostra uma tendência clara de intensificação dos pedidos de patentes sobre RB aplicado a materiais cimentícios. Para aprofundar mais a análise, foi analisada também a distribuição dessas patentes de acordo com o país de prioridade, isto significa, o país de primeiro depósito. De forma geral, o país de primeiro depósito é o local onde a tecnologia foi desenvolvida, salvo raras exceções, portanto, neste trabalho, o país de prioridade será considerado o país de origem da patente. A Figura 4.11 mostra que a China é o país que mais se destaca dentre todos os países identificados nesta análise.

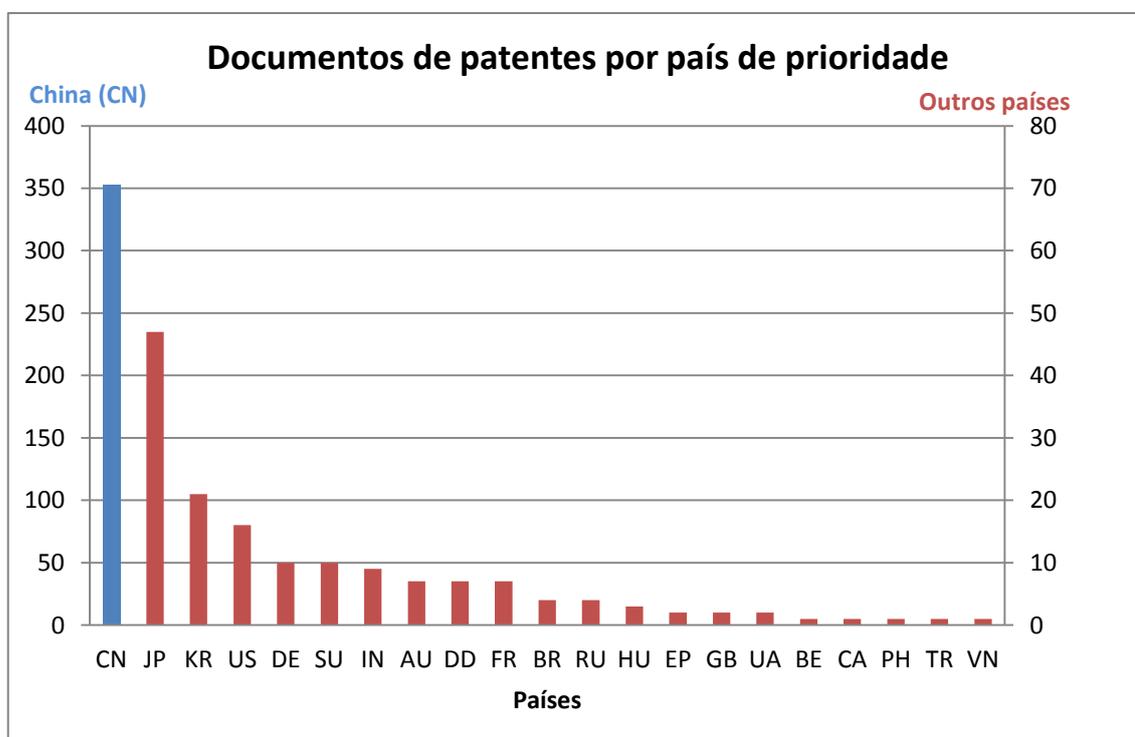


Figura 4.11 - Número de patentes depositadas por país de origem. Devido à grande diferença entre China e outros países, foi utilizado um eixo secundário (lado direito) para representar outros países, de forma a não comprometer a visualização.

Na figura acima, as abreviações usadas para os países são as seguintes: CN: China; JP: Japão; KR: Coreia do Sul; US: Estados Unidos; DE: Alemanha; SU: União Soviética; IN: Índia; AU: Austrália; DD: República Democrática Alemã; FR: França; BR: Brasil; RU: Rússia; HU: Hungria, EP: Escritório Europeu de Patentes, GB: Reino Unido; UA: Ucrânia; BE: Bélgica; CA: Canadá; PH: Filipinas; TR: Turquia; VN: Vietnã.

Nos últimos 20 anos, a China foi responsável por 350 das 426 patentes depositadas em todo o mundo sobre o assunto deste trabalho, sendo seguida pela Coreia do Sul (21), EUA (15), Índia (7), Japão (5), Austrália (5), França (5), Brasil (4) e Rússia (4), dentre outros com menores quantidades (Figura 4.12). Essa grande diferença entre os números da China e de outros países saltou aos olhos, pois essa discrepância também foi observada no caso de artigos científicos, porém, em menor proporção. Para entender a trajetória do país até essa posição de destaque, a evolução do patenteamento por país de origem do depósito (Tabela C.1, Anexo C) foi analisada. Ela mostra que anteriormente ao ano de 2007, a China não possuía números expressivos de documentos de patentes depositados. Portanto, foram levantados dados da *World Intellectual Property Organization* (WIPO) para verificar se a posição da China em relação aos outros países citados acima também é dominante. Em caso positivo, isso explicaria a grande diferença entre os números de patentes chinesas em relação ao de outros países. Caso contrário, poderia-se afirmar que essa discrepância acontece de modo mais específico no assunto de aplicações de RB para materiais cimentícios. As estatísticas [146] indicam que no período total de 2007 a 2015 (dados de 2016 ainda não estavam disponíveis no dia da consulta), a China se posicionou como o país com o maior número de patentes depositadas do mundo, apesar de Japão e EUA terem níveis de patenteamento igualmente elevados. Entretanto, a China apresenta a tendência mais evidente de crescimento desse número, tendo Japão e EUA níveis mais estáveis ao longo dos anos (Anexo D). O país passou a ter uma atividade de patenteamento muito intensa principalmente após a sua inserção na Organização Mundial do Comércio (OMC) em 2001, quando aumentou

expressivamente os investimentos em pesquisa e desenvolvimento. Além disso, possui programas de subsídios de taxas de diversas fases do processo de patenteamento [147], [148] que não podem ser negligenciados quanto à sua influência na quantidade e qualidade das patentes. Dang e Motohashi [147] reportaram um aumento de 30% no número de patentes devido aos programas de subsídios, enquanto a qualidade das patentes não acompanhou o rápido crescimento dos dados quantitativos [147], [148].

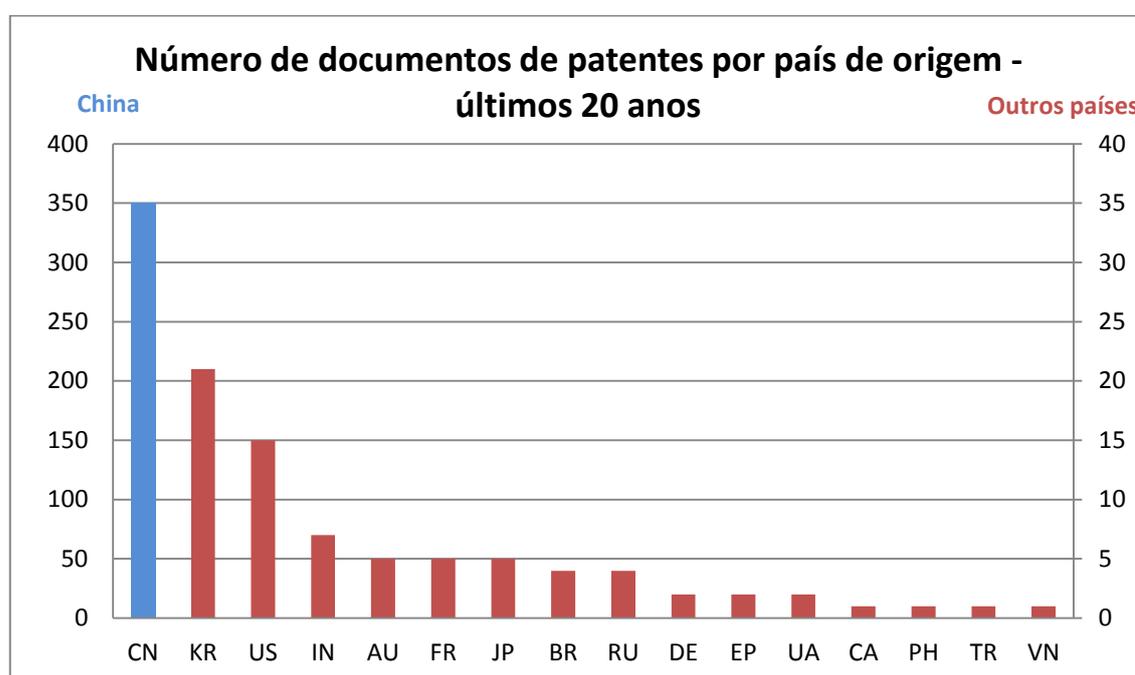


Figura 4.12 – Número de patentes depositadas nos últimos 20 anos, distribuídas por país de origem. Somam-se nos últimos 20 anos, 426 patentes depositadas no total, sendo 350 chinesas.

Essa tendência nacional pode ser um dos fatores do recente crescimento do número de patentes depositadas no assunto de interesse. Adicionalmente, retomando a Figura 4.3, o período de aumento do número de patentes chinesas coincide com o aumento da capacidade produtiva de alumina do país, assim como com o aumento de publicações científicas.

Vale destacar um fato interessante que é o Japão, com o segundo maior número de documentos de patentes recuperadas, entretanto, com apenas 5 pedidos de patentes nos últimos 20 anos e sem pedidos desde 2004. Além do

fato de o país depositar seu RB no oceano após tratamento de neutralização, Hyun et al. (2005, apud SAMAL et al. [149]) reportou que companhias produtoras de alumínio no Japão desenvolveram um tratamento para a bauxita, antes de passar pelo processo Bayer, que reduz a quantidade de resíduo gerado. Soma-se a isso a pequena área superficial terrestre do país, o que impossibilita a manutenção de grandes áreas para depósito de RB, seja em lagos, barragens ou até mesmo empilhado. Possivelmente, esses fatores influenciaram a aparente diminuição da necessidade de soluções alternativas para o RB, o que reflete na diminuição de investimentos em desenvolvimentos de tecnologias. Essa é uma tendência totalmente oposta à da China, o que evidencia ainda mais as questões de especificidades regionais para o uso desse resíduo.

A contagem simples aplicada até o momento, assim como destacado na seção de Metodologia, dá a todas as patentes o mesmo peso, independentemente da sua qualidade, potencial econômico ou interesses dos depositantes. Devido a isso, de acordo com a Metodologia delineada, apenas as patentes depositadas em mais de um país, sendo ao menos um deles EUA, Japão ou países da Europa foram consideradas. Foi observado que ao aplicar esse filtro, todas as patentes chinesas deixaram de aparecer nos resultados.

Aprofundando a análise dessas patentes excluídas, foi observado que os cinco titulares chineses com mais patentes sobre o tema são universidades: *University of Kunming of Science and Technology* (15 patentes), *University of Henan Polytechnic* (11 patentes), *University of China of Mining & Technology* (8), *University of Guilin of Technology* (7) e *University of Shandong* (7). Essas 5 universidades tem grande representatividade no período delineado (últimos 20 anos), pois somam 13,7% das patentes chinesas dentre os 250 titulares identificados, dentre eles, instituições públicas, privadas e pessoas físicas. Quando consideradas as patentes de universidades e instituições de pesquisa, elas representam 41,7% das 350 patentes chinesas identificadas sobre o tema.

Este é um movimento identificado para o país, que tem investido em P&D no sentido de passar de um país de imitações para um criador de novas tecnologias. Entretanto, o crescimento anormal dos números de patentes

relacionados a universidades e instituições de pesquisa juntamente ao fato do patenteamento unicamente nacional corrobora a influência dos programas de subsídio comentada anteriormente. Shapira e Wang (2009, apud FISCH et al. [148]) mencionam o incentivo para que pesquisadores em universidades obtenham uma patente, pois ela poderia ser importante para a ascensão na carreira acadêmica, e devido a isso, muitas vezes a qualidade da patente não é priorizada frente à quantidade.

Isso fica mais claro quando as famílias de patentes selecionadas de acordo com a Metodologia são analisadas. De forma geral, essas famílias de patentes possuem os campos resumo e foco tecnológico bem descritos e com detalhes importantes para a plena compreensão do escopo da invenção. Enquanto isso, as patentes chinesas, de forma geral, possuem descrições desses campos bastante breves. Segundo Dang e Motohashi [147], muitos depositantes chineses se utilizam de escopos mais limitados de reivindicações, de forma a obter a aprovação da patente mais facilmente após o exame. Com base nesses fatores, pode-se inferir que o valor econômico relacionado a essas patentes chinesas é baixo e que os investimentos necessários para proteger as invenções fora do país não são compensados pelo potencial retorno econômico. Ainda, soma-se a isso o fato de parte do resíduo de bauxita gerado na China ter características muito díspares de outros RBs, devido às características da matéria-prima, assim como dos processos de refino da bauxita. Dessa forma, possivelmente os interesses dos detentores das tecnologias estariam, de fato, voltados para o mercado interno e, portanto, o patenteamento em outros escritórios passaria a não ser uma estratégia interessante.

Já as patentes depositadas em mais de um país, sendo ao menos um deles EUA (USPTO), Japão (JPO) ou países europeus pertencentes ao *European Patent Organisation* em nível nacional (escritórios nacionais) ou regional (EPO), somam apenas 23 do total de 426 identificadas nos últimos 20 anos, pouco mais de 5%. Dentre os países com maior número de patentes nessa condição, os EUA se destacaram com 8 das 23 patentes, sendo seguido pela Austrália e França, cada uma com 4 patentes.

Das patentes originadas nos EUA, observou-se que 2 não fizeram menção ao RB como material alternativo para a aplicação em materiais cimentícios, provavelmente devido a ruído de busca. Os outros 6 trabalhos mencionam o RB sendo utilizado em conjunto com outros resíduos, como por exemplo com cinzas volantes para substituição de cimento [150], [151], como adição em cimento convencional [152] [153] ou com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas do produto após a cura [154] [155]. Não foram mencionados o uso do RB como matéria prima para a produção de clínquer e nem o uso do resíduo para a fabricação de geopolímeros.

Os assuntos das patentes de origem australiana apresentam a mesma linha, sendo 2 relacionadas ao uso de RB para materiais cimentícios suplementares [156] [157] e 1 sobre geopolimerização [158]. A quarta patente não foi considerada, pois fala sobre o uso do resíduo para o tratamento de águas ácidas com substâncias inorgânicas dissolvidas. A patente sobre geopolimerização tem como titular a empresa Zeobond, fundada pelo professor Jannie S.J. van Deventer, que é um dos autores da patente.

Já na França, observou-se que com os parâmetros usados na busca e as restrições feitas de acordo com a Metodologia, apenas apareceram patentes relacionadas a produção de clínqueres, 3 sobre clínqueres sulfoaluminosos, sendo 2 com titularidades da Vicat S.A [159] [160] e 1 da Lafarge [161], assim como 1 sobre clínquer sulfobelítico, também da Vicat S.A. [162]. Não foram identificadas patentes relacionadas a materiais cimentícios suplementares nem a geopolímeros.

Dentre os países que se destacam na produção de alumina, segundo a *U.S. Geological Survey* [138], o Brasil e a Índia são os que possuem menor quantidade de patentes. A Índia é o país de origem de 2 patentes, sendo uma sobre material de construção com cura em temperatura ambiente, baseado em cinzas e com RB como um possível aditivo [163] e outra sobre clínquer de cimento hidráulico com alto teor de ferro, sendo o RB uma das possíveis matérias-primas devido à sua composição [164], ambas com titularidade do *Council of Scientific & Industrial Research* (CSIR). Essa instituição possui uma vasta estrutura de P&D em toda Índia e cobre diversos temas de interesse não

apenas da Ciência e Tecnologia, mas também social. O CSIR é a instituição pioneira no movimento de propriedade intelectual no país, e tem atuado fortemente para o fortalecimento do portfólio de patentes internacionais em áreas consideradas estratégicas para o país.

O Brasil é o país de origem de apenas uma patente sobre produção de clínquer com RB e outros materiais, como argila, caulim, cinzas ou escória de alto forno [165], cujo depósito foi realizado pela Fundação Educacional Criciúma, mantenedora da Universidade do Extremo Sul Catarinense, Santa Catarina. A descrição dessa patente, entretanto, é bastante resumida, com o uso de termos bastante incomuns para a aplicação desejada e não há detalhes.

De forma geral, observou-se que as patentes selecionadas tratam de técnicas bem estabelecidas, sendo elas a clínquerização ou o uso do resíduo como adição ou substituto de cimento (material cimentício suplementar). A técnica da geopolimerização não foi amplamente abordada nesse conjunto de documentos de patentes, no qual apenas a empresa Zeobond detém uma patente sobre o assunto [158].

Quando comparamos os resultados obtidos para patentes com os obtidos para artigos científicos, fica clara a diferença entre as principais formas de utilização de RB abordadas por esses documentos. Enquanto em artigos científicos a geopolimerização foi uma das formas de aplicação mais abordadas, como mostra a Tabela B.2 (Anexo B), em documentos de patentes as principais técnicas utilizadas nas invenções foram o uso do RB como material cimentício suplementar ou como matéria-prima de clínqueres. Esse comportamento pode ser devido às dúvidas que ainda permanecem sobre a durabilidade e resistência química dos geopolímeros e sobre a presença de álcalis em materiais de construção. Já que em se tratando de patentes há um fator econômico bastante relevante sobre o processo de patenteamento, pode-se compreender a razão pela qual as tecnologias mais conhecidas tenham servido de base para o desenvolvimento dos produtos patenteados. Por outro lado, no campo científico, apesar de também haver dependência de investimentos para a realização das pesquisas, existe mais espaço para o

estudo e exploração de novas técnicas, formulações e as respectivas implicações nas características finais dos materiais. Além disso, o desenvolvimento da Ciência é um fator que impulsiona o desenvolvimento de novas tecnologias, portanto, é esperado que em artigos científicos sejam encontrados temas que ainda estão em desenvolvimento e não foram amplamente explorados pelo meio industrial.

Ao analisar os países que receberam depósitos dessas patentes, pode-se inferir sobre a atratividade do mercado em que se deseja vender a tecnologia desenvolvida, ou até mesmo da potencial concorrência que se deseja bloquear com o direito exclusivo à invenção. A Tabela E.1 (Anexo E) mostra a matriz Patente vs. País em que a patente foi depositada. Nela, pode-se observar a importância nítida dos escritórios europeu (EPO) e americano (USPTO), que receberam grandes quantidades de depósitos de patentes de outros países. Já o escritório japonês (JPO), nesse sentido, não apresenta tamanha relevância. Isso corrobora a metodologia e a escolha em não se utilizar de patentes triádicas para a análise desse conjunto de dados.

Observou-se que o *European Patent Office* foi o escritório que mais recebeu depósitos, apesar de ser a origem de apenas 2 patentes. Em seguida no *ranking*, aparecem EUA, Índia, Austrália, Canadá, China, Japão, Brasil e Coreia do Sul. Segundo o *U.S. Geological Survey* [138], dentre os principais produtores de alumina e cimento do mundo, não há uma grande representatividade de países europeus. Entretanto, entende-se que a Europa é um mercado importante e interessante de se dominar, já que, devido ao nível de desenvolvimento sócio-econômico, à concentração de centros de pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias e às iniciativas de conscientização ambiental, é uma região que possui alto potencial de criação de novas alternativas mais sustentáveis para o uso do RB em grandes quantidades. Um exemplo disso é a presença de dois fortes centros de pesquisa e desenvolvimento na área de cimentos: um pertencente à empresa Lafarge-Holcim, na França e o outro, na Suíça, a *École Polytechnique Fédérale de Lausanne*.

Dos países e regiões citados acima, EUA, Índia, China e Brasil são os países destacados pelo U.S. Geological Survey tanto em relação à produção de cimento, quanto de alumina, portanto, países com alta atratividade para o domínio de técnicas para o consumo do RB acumulado, devido à oportunidade de mercado. Austrália é destaque apenas em produção de alumina e Coréia do Sul, apenas em cimento, mas são sinais de oportunidades de mercado.

Dentre os países destacados acima, considerando o conjunto de patentes depositadas ao menos em 2 países, todos receberam maior número de pedidos estrangeiros em relação aos nacionais (Anexo F), o que indica a exposição dos mercados à competição internacional. E apesar de o RB possuir características muito peculiares em cada local de produção, devido às características da matéria-prima, assim como do processo utilizado para o seu refino, esses números indicam que existe o interesse em se proteger as tecnologias desenvolvidas com o resíduo principalmente em países em que há oportunidades de desenvolvimento de mercado e de outras alternativas de uso do RB. Como a indústria de cimento se baseia fortemente em matérias-primas disponíveis localmente, os países que se destacam em ambos os setores de produção possuem alta atratividade, como constatado por meio dos indicadores apresentados acima.

4.3 DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS

Ao longo do trabalho desenvolvido durante o projeto, pôde-se compreender de forma mais abrangente os impactos da produção de alumina e alumínio no mundo. Coincidentemente, no início do ano de 2018, moradores da região de Barcarena, no Pará, denunciaram uma suspeita de vazamento de resíduo de bauxita. Segundo notícia publicada pelo *website* G1 [166], pesquisadores do Instituto Evandro Chagas (IEC) identificaram evidências do vazamento desse resíduo, como aumento do pH da água e das concentrações de alumínio, nitrato e chumbo. As áreas das comunidades de Bom Futuro, Vila Nova e Burajuba foram afetadas socioeconomicamente, já que as

comunidades utilizam os rios e igarapés para a busca de alimento, pesca e também para o lazer. Fatos como este e também como o acidente ocorrido em Ajka, na Hungria, evidenciam a importância de estudos para o desenvolvimento de novas alternativas para o uso do RB.

Por meio de estudos sobre as formas de utilização do RB como recurso para a produção de materiais cimentícios, foi possível realizar de forma mais precisa a seleção dos conjuntos de artigos científicos e patentes utilizados neste projeto. As expressões de busca e os métodos utilizados para a recuperação de artigos científicos e documentos de patentes foram selecionados de forma a obter o máximo número de documentos com a maior precisão possível, com atenção especial às diferenças entre esses tipos de documentos. Entretanto, foram encontradas algumas dificuldades em termos de precisão, que foram atribuídas principalmente à multidisciplinaridade e às múltiplas alternativas que tem sido desenvolvidas ao longo dos anos em diversas áreas do conhecimento, não somente no campo da Engenharia de Materiais. Além disso, o sistema de busca de artigos científicos na base de dados Web of Science contempla um campo de busca chamado *keywords plus*, um conjunto de palavras retirado automaticamente dos títulos de referências citadas em artigos, que no caso desta pesquisa, trouxe muito ruído aos resultados.

Adicionalmente, é reconhecido que sempre há espaço para melhoria, tanto em relação aos termos que compõem a expressão de busca, como também aos métodos utilizados. Uma das intenções deste trabalho, portanto, foi iniciar os estudos bibliométricos sobre a utilização de RB em materiais cimentícios, de forma que futuros estudos ou monitoramentos tenham um ponto de partida para então serem complementados ou redirecionados de acordo com os próprios objetivos.

A partir dos indicadores de ciência baseados em artigos científicos, observou-se que o tema RB aplicado a materiais cimentícios apresentou uma taxa média de crescimento maior que a taxa média de crescimento do tema RB como um todo. Isso pode indicar um maior interesse da comunidade científica

para a aplicação do RB em materiais cimentícios, principalmente devido ao potencial de consumo que essa alternativa representa.

Notou-se um aumento do número de publicações no período de 2007 – 2011, quando a taxa de crescimento do número de artigos científicos atingiu 471% em relação ao período anterior. O mesmo ocorreu com documentos de patentes, os quais apresentaram uma taxa de crescimento de 421% entre os períodos de 2002-2006 e 2007-2011.

Observou-se que neste período, a contribuição da China também aumentou expressivamente e passou a ser mais regular a partir de então. Além do aumento dos investimentos em pesquisa e desenvolvimento e na formação de recursos humanos feitos na China entre os anos de 2000 e 2009, notoriamente em áreas de Engenharia e outros campos ligados a tecnologia, houve também um aumento da produção de alumina no país em 2006, e conseqüentemente da geração de RB, o que pode ter gerado preocupações sobre o armazenamento deste resíduo. Sobre o cenário tecnológico, pode-se dizer que o país vem crescendo num ritmo muito acelerado nesse assunto, comparado a outros países. Entretanto, deve-se considerar que os programas de subsídios para o patenteamento no país fizeram com que os números de patentes chinesas disparassem, principalmente aquelas oriundas de universidades. Portanto, é preciso cuidado ao analisar apenas os números. Há de se considerar outros fatores para analisar questões relacionadas à qualidade e à relevância dessas patentes.

Com essas questões em mente, foram consideradas para uma análise mais profunda as patentes que foram depositadas em mais de um país. Observou-se então uma grande atratividade da região da Europa, que foi o escritório de patentes que mais recebeu depósitos. Dentre os países subsequentes neste *ranking*, EUA, Índia, China e Brasil são os países destacados pelo *U.S. Geological Survey* tanto em relação à produção de cimento, quanto de alumina, portanto, locais com alta atratividade para o domínio de técnicas para o consumo do RB acumulado, devido à oportunidade de mercado. Austrália é destaque apenas em produção de alumina e Coréia do Sul, apenas em cimento, o que também pode representar sinais de

oportunidades de mercado. Lembrando que o detentor da tecnologia pode utilizar-se de seus direitos para bloquear concorrentes, já que ele detém os direitos de produção, uso, comercialização e importação do objeto de sua patente ou então para licenciá-la para terceiros, processo no qual o titular obtém rendimentos sobre o lucro resultante da invenção.

Nesse sentido, apesar de o RB possuir características muito peculiares em cada local de produção, os indicadores de tecnologia desenvolvidos apontam que existe o interesse em se proteger as tecnologias desenvolvidas com o resíduo principalmente em países em que há oportunidades de mercado para o uso do RB em larga escala. Como a indústria de cimento se baseia fortemente em matérias-primas disponíveis localmente, os países que se destacam em ambos os setores de produção, EUA, Índia, China e Brasil, possuem maior atratividade, como constatado por meio dos indicadores tecnológicos apresentados neste trabalho.

Assim, observou-se que, questões como o RB e materiais cimentícios, que possuem um grande impacto direto nas comunidades locais e no meio ambiente que os cercam, estão relacionados a uma certa urgência em relação ao desenvolvimento de alternativas para a minimização desses impactos. Por meio dos indicadores de artigos científicos, também pôde-se observar que os países com grandes quantidades de geração do resíduo estão envolvidos em maior número de pesquisas sobre o tema, como é o caso da China, Brasil, EUA e Índia. Além disso, acontecimentos como o acidente ocorrido em Ajka, Hungria, em 2010, aumentam as preocupações em relação ao RB. O período em que ocorreu esse grave acidente coincide com o período de aumento do número de artigos científicos e patentes sobre o uso de RB em materiais cimentícios. Nessa ocasião, os produtores de alumina, por meio de organizações como o IAI e o *European Aluminium Association*, trabalharam de forma colaborativa para criar um guia de melhores práticas para a gestão do resíduo, propondo a redução do teor de soda cáustica e o aumento da concentração de sólidos no RB antes do seu descarte, o que atualmente é a tendência mundial em termos de armazenamento de RB [6]. Ações como essas

incentivam a busca por alternativas de utilização do RB, uma vez que ele passa a ser disponível em uma forma mais aceitável para o transporte e manuseio.

Durante a realização desta pesquisa, foram observados alguns pontos de dificuldade para a implementação do RB para a produção de materiais cimentícios. O primeiro ponto observado foi a grande faixa de variação de composição química e mineralógica dos resíduos gerados em diferentes plantas de produção. Isso se deve às variações de composição da matéria-prima bauxita e também aos diferentes processos utilizados para a extração do hidróxido de alumínio. Portanto, notou-se que quaisquer soluções a serem desenvolvidas para o aproveitamento desse resíduo devem considerar as características específicas do RB a ser utilizado. Esse fato vai ao encontro dos indicadores apresentados neste trabalho, que mostram pequenos grupos de colaboração em publicações de artigos e diversos trabalhos publicados por apenas uma instituição, como ocorre com a Índia. Em termos de indicadores de patentes, também foi observado que um pequeno número de patentes foi depositado em mais de um país. Isso pode também estar relacionado a esse caráter local que o RB possui. Dessa forma, os indicadores de artigos científicos e patentes auxiliaram a localizar geograficamente quais os maiores pólos de geração de conhecimento no assunto de interesse.

Notou-se também que, devido ao custo de manutenção dos reservatórios de RB variarem entre 1 a 3% do custo total de produção de alumina, as alternativas de utilização do RB devem trazer retornos econômicos que compensem a facilidade de apenas descartar e gerir o resíduo acumulado, além de serem viáveis tecnicamente. Além disso, a indústria de materiais cimentícios já se utiliza de matérias-primas abundantes, baratas e, geralmente, disponíveis muito próximas das fábricas para a produção do seu principal produto, o clínquer de cimento Portland. Isso significa que mesmo que a utilização do RB traga um ganho em propriedades, é preciso que o mercado esteja disposto a arcar com eventuais custos adicionais, seja por investimentos em novos processos, novos equipamentos, logística de transporte, dificuldades de manuseio e tratamento do resíduo, dentre outros fatores. Uma evidência disso é o pequeno número de iniciativas em escala industrial para o uso de RB

em materiais cimentícios. A estimativa global para o uso em cimentos e clínqueres é de apenas 0,5 a 1,5 milhões de toneladas dos mais de 150 milhões de toneladas geradas por ano [6].

Apesar dos fatores econômicos citados acima, este trabalho mostrou que nos últimos anos, principalmente à partir do período de 2007-2011, houve um aumento do interesse em se patentear alternativas de uso do RB em materiais cimentícios. Quando a análise econômica passa a levar em consideração que, após esgotada a capacidade de um depósito, outros terão que ser construídos e os anteriores continuarão a consumir investimentos para o seu monitoramento, pode-se compreender claramente o interesse no desenvolvimento de novas tecnologias para o consumo de RB. Além disso, há uma crescente preocupação com as regulamentações ambientais em relação aos depósitos de RB, ainda mais quando se tem em mente que o aumento da quantidade acumulada desse passivo ambiental ao longo do tempo passa a representar um risco maior de vazamentos. Quando leva-se em conta o risco de um desastre ambiental, a pesquisa e o desenvolvimento de alternativas de consumo de RB passam a ter também um valor subjetivo, não mensurável economicamente.

Em termos técnicos, sabe-se que grande parte do RB gerado mundialmente é decorrente do processo Bayer, e contém grandes quantidades de sódio. Este pode representar um grande risco real para a produção de cimento Portland convencional, assim como o seu desempenho em uso devido às reações álcali-agregado (RAA), que prejudicam estruturalmente o concreto que o contém. Para o cimento Portland comum, esse é um fator que dificulta a viabilização do uso do resíduo. Apesar de outras alternativas considerarem o sódio uma vantagem no processo de obtenção do produto cimentício final, como em cimentos geopoliméricos, ainda há dúvidas sobre o desempenho desses materiais em longo prazo, que carrega consigo uma sensação de risco e conseqüentemente, impacta o potencial mercado para esse material. Devido a isso, os estudos sobre durabilidade de materiais contendo RB tornam-se especialmente importantes para a real implementação desse resíduo na produção de materiais cimentícios. Outros pontos que dificultam o uso de RB

que estão relacionados à sua viabilidade técnica são: o potencial de lixiviação de metais pesados do material final, a potencial radioatividade devido aos elementos TENORM e a alta concentração de sódio no resíduo. Alguns pontos relacionados aos custos, quando a aplicação é tecnicamente viável, a periculosidade e a corrosividade do resíduo, devido ao seu altíssimo pH e o teor de umidade, influenciam diretamente nos custos de transporte.

Como foi mostrado na seção de revisão bibliográfica, existem diversas iniciativas de utilização do RB aplicado a materiais cimentícios, inclusive na área de cimentos geopoliméricos ou ativados por álcalis. Apesar de nesta pesquisa não ter sido encontrado um grande número de documentos de patentes sobre a utilização do resíduo em geopolímeros, foi identificada uma empresa australiana, a Zeobond Pty Ltd, fundada pelo professor Jannie S. J. van Deventer, um especialista em tecnologia de geopolímeros, que depositou uma patente de cimento geopolimérico. Isso é um sinal de que apesar de ainda incipiente, há iniciativas industriais no campo dos geopolímeros. Uma das possíveis causas pode ser o fato de essa classe de material não possuir um código CIP específico, como comentado anteriormente. Além disso, o RB possui faixas de composição que também permitem usá-lo tanto como matéria-prima para clínquer de cimento Portland, clínqueres especiais ou também como material cimentício suplementar. Estima-se que aproximadamente 260.000 t por ano de RB, excluindo a China, sejam utilizadas para a produção de clínqueres na Ucrânia, Rússia, Geórgia, Moldávia e Bielorrússia, fornecido principalmente por uma planta de alumina em Nikolayev, na Ucrânia [167]. Na Grécia, também foram registrados volumes de RB consumidos em plantas de cimento em Patras e Milaki [167]. Na China, ainda, devido às características da matéria-prima e dos processos de refino, o RB resultante possui uma grande quantidade de belita, uma fase presente no cimento, o que aumenta ainda mais a possibilidade de utilização do resíduo diretamente em produtos cimentícios.

Tendo em vista os pontos acima destacados, fica evidente a importância do monitoramento de publicações científicas, uma vez que as pesquisas no campo acadêmico podem trazer informações estratégicas sobre os *hot topics* em RB, quais as instituições mais avançadas nos estudos sobre RB, quais as

que estão mais abertas a colaborações, etc., de forma que as partes interessadas possam direcionar da melhor forma os seus recursos para o desenvolvimento de uma alternativa para o uso do resíduo.

Isso foi evidenciado pelo estudo realizado por Kanashiro et al. [168] (Anexo G), em que os autores utilizaram mapas de citação e co-autoria em nível institucional para identificar os fluxos de conhecimento entre áreas e instituições de pesquisa. A base para esse estudo foi o *Publication-level Classification System* desenvolvido pelo *Centre for Science and Technology Studies* (CWTS) da *Leiden University*. Nesse estudo, os autores identificaram as 10 áreas de pesquisa que estão mais fortemente relacionadas ao tema “resíduo de bauxita”. Dentre essas 10 áreas, uma foi identificada com a maior concentração de publicações sobre RB, o que levou à conclusão que o resíduo de bauxita não é mais apenas um tópico de pesquisa, mas já é considerado uma área de pesquisa emergente, segundo a metodologia utilizada. Além disso, verificou-se essa área de pesquisa possui fluxo de citações com uma grande área relacionada a cimentos, concretos e geopolímeros, e que esse fluxo é ligeiramente mais intenso partindo da grande área de cimentos em busca de conhecimento na área de RB.

Nesse cenário, também se faz importante o monitoramento de patentes. Dessa forma, pode-se identificar quais as principais aplicações de RB no campo dos materiais cimentícios que atraem a atenção dos detentores das tecnologias em termos de retorno econômico, quais os países com maiores potenciais de mercado, em que países determinada tecnologia já está dominada e quais as outras oportunidades de desenvolvimento que ainda não estão dominadas por concorrentes.

5 CONCLUSÕES

Durante o trabalho desenvolvido, notou-se que um grande desafio para o desenvolvimento e evolução das possíveis aplicações de RB é a comunicação entre indústria do cimento, indústria do alumínio e o setor acadêmico. Portanto, recomenda-se que as empresas e grupos de pesquisa adotem a filosofia de “pesquisa aberta” (open research), de forma que mais empresas e pesquisadores possam ter acesso ao conhecimento gerado sobre o RB e as possíveis aplicações. Assim, a geração de novas alternativas é potencializada, assim como os ganhos a longo prazo.

A busca por soluções tecnológicas que utilizem o RB em grandes quantidades ainda é uma questão aberta, embora haja indícios que composições cimentícias sejam os principais alvos das aplicações, devido ao grande consumo desse tipo de produto.

A elaboração de indicadores de Ciência e Tecnologia a partir de artigos científicos e patentes, respectivamente, permitiram identificar os avanços nos estudos e desenvolvimento de tecnologias para a utilização de RB em materiais cimentícios, e um rápido crescimento principalmente a partir do período de 2007 – 2011.

A partir dos indicadores de Ciência, constatou-se que as pesquisas envolvendo a aplicação do RB em materiais cimentícios tem ganhado maior atenção dentre o conjunto de estudos sobre o resíduo. Esse dado considera as três aplicações identificadas neste trabalho: clínqueres, MCS e geopolímeros ou MAA. Isso confirma o grande potencial do setor de materiais cimentícios de absorção de grandes volumes do resíduo, assim como o grande potencial do RB de atuar como uma importante fonte de matéria-prima.

O Brasil ocupa uma posição de destaque nos indicadores de Ciência, em comparação com outros importantes países, como China e EUA e o fato de o Brasil ser um grande produtor de cimento e de alumina deve ser aproveitado como vantagem competitiva para desenvolvimento desse nicho de mercado, que deve ser fortemente embasado em pesquisas acadêmicas, mas com um grande foco tecnológico.

Os países de destaque nesse indicador poderiam ser considerados como bons candidatos para a realização de colaborações internacionais, entretanto, tendo em mente as especificidades regionais do RB, as redes de colaboração internacional apresentaram-se pequenas, constituídas por poucas instituições. Ainda assim, importantes instituições brasileiras apareceram nas principais redes de colaboração internacional, o que denota o interesse do país em buscar soluções diversas e efetivas para o consumo do RB gerado localmente.

Foi detectada uma tendência recente de aumento das pesquisas na área de geopolímeros e MAA, mas, como mencionado anteriormente, existem muitas dificuldades envolvidas na síntese desse tipo de material, tanto pelas composições química e mineralógica do RB, como pela necessidade de um meio de alta alcalinidade para que as reações de polimerização ocorram. Adicionalmente, os indicadores elaborados a partir de patentes não apresentaram a mesma tendência, estando mais voltadas para a aplicação em clíques e MCS. Devido a isso, recomenda-se focar esforços de curto e médio prazo nos estudos de RB aplicados como MCS. Apesar de o RB necessitar de tratamentos térmicos para se adequar a esta aplicação, pela literatura consultada para este trabalho, há a possibilidade de utilizar maiores teores do resíduo, quando comparados aos valores médios reportados para clíques.

Isso não significa que os esforços em geopolímeros e MAA devam cessar. Pelo contrário, como o investimento em estudos para estas aplicações tem aumentado no meio acadêmico, possivelmente no médio e longo prazo, esse campo da Ciência se consolida e o mercado passe a demandar essa nova tecnologia. Por isso, o monitoramento de artigos científicos e de patentes é muito importante. A partir dos indicadores corretos e da correta interpretação deles, é possível identificar importantes temas e instituições ou empresas interessadas. Inclusive, foi identificada a empresa Zeobond, criada pelo professor Van Deventer, que já está investindo em cimentos geopoliméricos.

Apesar de todas as dificuldades apresentadas para o escalonamento da produção de materiais cimentícios com RB, é preciso ter em mente que o risco iminente de um desastre ambiental traz não apenas prejuízos financeiros à

empresa, mas também ambientais e sociais, sem contar a imagem da companhia que passa a ser associada a uma catástrofe. Atualmente a tendência mundial de estocagem do resíduo reduz os riscos, por meio de redução do teor de umidade e de sódio do RB. Dessa forma, é necessário se valer dessa tendência e aproveitá-la como uma oportunidade de desenvolver novas alternativas, partindo de um resíduo mais adequado e menos agressivo para as aplicações pretendidas.

Para futuros estudos na área de aplicação de RB em materiais cimentícios, recomenda-se portanto, a leitura dos seguintes artigos, a fim de entender o panorama da pesquisa nesse tema:

- Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices [169]
- Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization [170]
- Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry [171]
- Directions for large scale utilization of bauxite residue [172]
- Effectiveness of novel and traditional methods to incorporate industrial wastes in cementitious materials – An overview [173]
- Utilization of red mud in cement production: a review [174]
- Bauxite residue in cement and cementitious applications: current status and a possible way forward [175]
- Durability of red mud-fly ash based geopolymer and leaching behavior of heavy metals in sulfuric acid solutions and deionized water [111].

Destaca-se, portanto, a importância do monitoramento dos indicadores de artigos científicos e patentes já apresentados neste projeto como uma ferramenta para direcionar futuras pesquisas e orientar empresas interessadas em aplicar o seu resíduo na produção de materiais cimentícios.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para próximos trabalhos, pode ser explorada a relação entre artigos científicos e patentes, por meio das citações feitas entre eles. Esse resultado complementaria os resultados deste projeto de forma a compreender melhor os esforços empenhados pela indústria e por cientistas e o fluxo de informação entre essas duas esferas. No âmbito de Engenharia de Materiais, seria uma oportunidade de compreender quais os assuntos a serem aprofundados em pesquisas científicas que embasem a viabilização do uso do RB para produção de materiais cimentícios. Recomenda-se que cada tipo de aplicação mencionado neste trabalho, clínquer, MCS e geopolímeros e MAA, seja estudada separadamente, já que envolvem processos de produção muito diferentes entre si.

Além disso, algum aprofundamento na questão de durabilidade poderia ser interessante, já que foi identificado neste trabalho a necessidade de se entender o real impacto da presença de álcalis no material cimentício, principalmente quando o RB é usado como material cimentício suplementar ou em cimentos geopoliméricos e materiais ativados por álcalis. Estudos dessa natureza dão embasamento teórico e mais segurança para que investimentos sejam feitos nesse campo de pesquisa.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Confederação Nacional da Indústria (CNI), “A sustentabilidade da indústria brasileira de alumínio,” 2012.
- [2] World Aluminium, “Dados da Produção Mundial de Alumínio.” [Online]. Available: <http://www.world-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-production/#data>. [Accessed: 28-Jul-2016].
- [3] T. Bell, “Top 10 producers Al.” [Online]. Available: <http://metals.about.com/od/Top-10-Producers/tp/The-10-Biggest-Aluminum-Producers-2014.htm>. [Accessed: 29-Jul-2016].
- [4] International Aluminium Institute (IAI), “Bauxite Residue Management: Best Practice,” no. April, p. 32, 2013.
- [5] World Aluminium, “Dados da Produção Mundial de Alumina.” [Online]. Available: <http://www.world-aluminium.org/statistics/alumina-production/>. [Accessed: 19-May-2016].
- [6] K. Evans, “Historic Developments and Trends in the Management and Use of Bauxite Residue,” *ICSOBA News/.*, vol. 14, no. December, 2015.
- [7] Associação Brasileira do Alumínio (ABAL), “Dados da Produção de Alumínio no Brasil.” [Online]. Available: <http://www.abal.org.br/estatisticas/nacionais/aluminio-primario/producao-mensal/>. [Accessed: 26-Jul-2016].
- [8] Associação Brasileira do Alumínio (ABAL), “Dados da Produção de Bauxita no Brasil.” [Online]. Available: <http://www.abal.org.br/estatisticas/nacionais/bauxita/>. [Accessed: 26-Jul-2016].
- [9] Associação Brasileira do Alumínio (ABAL), “Dados da Produção de Alumina no Brasil.” [Online]. Available: <http://www.abal.org.br/estatisticas/nacionais/alumina/>. [Accessed: 26-Jul-2016].
- [10] Associação Brasileira do Alumínio (ABAL), “Mapa da Indústria de Alumínio no Brasil.” [Online]. Available: <http://www.abal.org.br/aluminio/localizacao-da-industria/>. [Accessed: 25-

- Jul-2016].
- [11] Associação Brasileira do Alumínio (ABAL), “Perfil da Indústria de Alumínio no Brasil.” [Online]. Available: <http://www.abal.org.br/estatisticas/nacionais/perfil-da-industria/>. [Accessed: 26-Jul-2016].
- [12] Companhia Brasileira de Alumínio, “O Mercado Mundial de Alumínio e os Entraves à Produção Nacional.” [Online]. Available: [http://www.adimb.com.br/simexmin2012/wp-content/themes/simexmin/palestras/05 - Mercado Commodities/V_6_Breguncci.pdf](http://www.adimb.com.br/simexmin2012/wp-content/themes/simexmin/palestras/05_Mercado-Commodities/V_6_Breguncci.pdf). [Accessed: 27-Jul-2016].
- [13] Ministério da Indústria Comércio Exterior e Serviços, “No Title.” [Online]. Available: <http://www.desenvolvimento.gov.br/sitio/interna/interna.php?area=2&menu=4187>. [Accessed: 27-Jul-2016].
- [14] Associação Brasileira do Alumínio (ABAL), “Dados de Importações de Alumínio.” [Online]. Available: <http://www.abal.org.br/estatisticas/comercio-exterior/importacoes/>. [Accessed: 27-Jul-2016].
- [15] Associação Brasileira do Alumínio (ABAL), “Gestão Resíduos da Indústria do Alumínio.” [Online]. Available: <http://www.abal.org.br/sustentabilidade/desempenho-socioambiental/gestao-de-residuos/>. [Accessed: 27-Jul-2016].
- [16] J. G. J. Olivier, M. Muntean, J. A. H. W. Peters, and G. Janssens-Maenhout, “Trends in global CO₂ emissions: 2015 report,” 2015.
- [17] H. van Oss, “Cement,” in *Mineral Commodity Summaries*, 2016, pp. 44–45.
- [18] World Business Council for Sustainable Development (WBCSD) and International Energy Agency (IEA), “Cement Technology Roadmap 2009: Carbon emissions reductions up to 2050,” 2009.
- [19] P. Wray, “Straight talk with Karen Scrivener on cements, CO₂ and sustainable development,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 91, no. 5, pp. 47–50, 2012.

- [20] B. L. Damineli, F. M. Kemeid, P. S. Aguiar, and V. M. John, "Measuring the eco-efficiency of cement use," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 32, no. 8, pp. 555–562, 2010.
- [21] Massachusetts Institute of Technology (MIT), "MIT Concrete Sustainability Hub (CSHub)." [Online]. Available: <https://cshub.mit.edu/>. [Accessed: 01-Aug-2016].
- [22] Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC), "Press Kit 2013," 2013.
- [23] Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC), "Produção de Cimento no Brasil." [Online]. Available: http://www.snic.org.br/numeros_dinamico.asp. [Accessed: 07-Mar-2016].
- [24] J. O. de Carvalho, "Uma visão Geral da Indústria de Cimento Brasileira em um Cenário de Mudanças Climáticas," in *7º Congresso Brasileiro do Cimento*, 2016.
- [25] Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC), "Localização das Fábricas de Cimento no Brasil." [Online]. Available: <http://www.snic.org.br/fabricas.asp>. [Accessed: 20-Jul-2016].
- [26] Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação, "Estimativas Anuais de Emissões de Gases de Efeito Estufa no Brasil," 2014.
- [27] Instituto Aço Brasil (IABr), "Relatório de sustentabilidade 2014," 2014.
- [28] Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior, "Nota Técnica Plano Indústria Subsetor Cimento," 2012.
- [29] World Business Council for Sustainable Development (WBCSD), "Getting the Numbers Right." [Online]. Available: http://www.wbcscement.org/GNR-2014/geo/GNR-Indicator_59cAGWct-geo.html. [Accessed: 21-Jul-2016].
- [30] S. H. Patterson, H. F. Kurtz, J. C. Olson, and C. L. Neeley, *World Bauxite Resources - Geology and resources of aluminum*. 1986.
- [31] G. Baudet, "A Documentary Study on Alumina Extraction Processes," 1977.
- [32] R. Padilla and H. Y. Sohn, "Sintering Kinetics and Alumina Yield in Lime-Soda Sinter Process for Alumina from Coal Wastes," *Metall. Trans. B*, vol.

- 16, no. June, pp. 385–395, 1985.
- [33] A. W. A. Al-ajeel, S. Z. Abdullah, and W. A. Muslim, “EXTRACTION OF ALUMINA FROM IRAQI COLORED KAOLIN BY LIME-SINTER PROCESS,” *Iraqi Bull. Geol. Min.*, vol. 10, no. 3, pp. 109–117, 2014.
- [34] L. Kapolyi *et al.*, “Process for producing high-purity alumina and hydraulic cement,” 1980.
- [35] P. Smith, “The processing of high silica bauxites — Review of existing and potential processes,” *Hydrometallurgy*, vol. 98, no. 1–2, pp. 162–176, 2009.
- [36] H. L. Conklin, “Water Requirements of the Aluminum Industry,” 1956.
- [37] W. Liu, J. Yang, and B. Xiao, “Review on treatment and utilization of bauxite residues in China,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 93, no. 3–4, pp. 220–231, 2009.
- [38] Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), *CNEN-NN-3.01-PR001(2011): Critérios de exclusão, isenção e dispensa de requisitos de proteção radiológica*. 2011, pp. 1–11.
- [39] N. Menzies, “Seawater Neutralization of Alkaline Bauxite Residue and Implications for Revegetation,” *J. Environ. Qual.*, no. September 2004, 2004.
- [40] S. Xue *et al.*, “A review of the characterization and revegetation of bauxite residues (Red mud),” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, pp. 1120–1132, 2016.
- [41] Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), *NBR 10004: Resíduos sólidos - Classificação*. 2004, pp. 1–71.
- [42] European Commission, “BRAVO - Bauxite Residue and Aluminium Valorisation Operations.” [Online]. Available: <https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/eip-raw-materials/en/content/bravo-bauxite-residue-and-aluminium-valorisation-operations>. [Accessed: 20-Feb-2017].
- [43] Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), “Panorama do Coprocessamento no Brasil 2015,” 2015.
- [44] The European Cement Association (CEMBUREAU), “Sustainable cement production,” 2009.

- [45] J. Schoon *et al.*, “Waste fibrecement: An interesting alternative raw material for a sustainable Portland clinker production,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 36, pp. 391–403, 2012.
- [46] A. M. Lo, E. L. Sastresa, and A. A. Uso, “Uses of alternative fuels and raw materials in the cement industry as sustainable waste management options,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 23, pp. 242–260, 2013.
- [47] J. Schoon, K. De Buysser, I. Van Driessche, and N. De Belie, “Feasibility study on the use of cellular concrete as alternative raw material for Portland clinker production,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 48, pp. 725–733, 2013.
- [48] M. De Schepper, R. Snellings, K. De Buysser, I. Van Driessche, and N. De Belie, “The hydration of cement regenerated from Completely Recyclable Concrete q,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 60, pp. 33–41, 2014.
- [49] J. Schoon, K. De Buysser, I. Van Driessche, and N. De Belie, “Cement & Concrete Composites Fines extracted from recycled concrete as alternative raw material for Portland cement clinker production,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 58, pp. 70–80, 2015.
- [50] N. Saikia, S. Kato, and T. Kojima, “Production of cement clinkers from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash,” vol. 27, pp. 1178–1189, 2007.
- [51] J. R. Pan, C. Huang, J. Kuo, and S. Lin, “Recycling MSWI bottom and fly ash as raw materials for Portland cement,” *Waste Manag.*, vol. 28, pp. 1113–1118, 2008.
- [52] F. Puertas *et al.*, “Cement & Concrete Composites Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 30, pp. 798–805, 2008.
- [53] Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), *NBR 11578 - Cimento Portland composto*. 1991, pp. 1–5.
- [54] Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), *NBR 5736 - Cimento Portland pozolânico*. 1991, pp. 1–5.
- [55] Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), *NBR 5735 - Cimento Portland de alto-forno*. 1991, pp. 1–6.

- [56] European Committee for Standardization, *EN 197-1:2011 - Cement - Part I: Composition, specifications and conformity criteria for common cements*. 2011.
- [57] American Society for Testing Materials (ASTM), *ASTM C595/C595M-16 - Standard Specification for Blended Hydraulic Cements*. 2016, pp. 1–8.
- [58] American Society for Testing Materials (ASTM), *ASTM C618-15 - Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*. 2015, pp. 1–5.
- [59] M. N. Ai-khalaf and H. A. Yousift, “Use of rice husk ash in concrete,” *Int. J. Cem. Compos. Light. Concr.*, vol. 6, no. 4, pp. 241–248, 1984.
- [60] C. He, B. Osbaek, and E. Makovicky, “Pozzolanic Reactions of Six Principal Clay Minerals,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, no. 8, pp. 1691–1702, 1995.
- [61] N. Ay and M. Ünal, “The use of waste ceramic tile in cement production,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, pp. 497–499, 2000.
- [62] C. Shi and S. Hu, “Cementitious properties of ladle slag fines under autoclave curing conditions,” *Cem. Concr. Research*, vol. 33, pp. 1851–1856, 2003.
- [63] V. G. Papadakis and S. Tsimas, “Greek supplementary cementing materials and their incorporation in concrete,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 27, pp. 223–230, 2005.
- [64] V. G. Papadakis and S. Tsimas, “Supplementary cementing materials in concrete Part I: efficiency and design,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, pp. 1525–1532, 2002.
- [65] V. G. Papadakis, “Physicochemical Processes and Mathematical Modeling of Concrete Chlorination,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 51, no. 95, 1996.
- [66] V. G. Papadakis, “Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, pp. 291–299, 2000.
- [67] V. G. Papadakis, S. Antiohos, and S. Tsimas, “Supplementary cementing materials in concrete Part II: A fundamental estimation of the efficiency

- factor,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, pp. 1533–1538, 2002.
- [68] K. L. Scrivener and A. Nonat, “Cement and Concrete Research Hydration of cementitious materials , present and future,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, pp. 651–665, 2011.
- [69] B. Lothenbach, K. Scrivener, and R. D. Hooton, “Cement and Concrete Research Supplementary cementitious materials,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1244–1256, 2011.
- [70] World Wildlife Fund - WWF International, “A blueprint for a climate friendly cement industry,” 2008.
- [71] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, and S. Jalali, “Alkali-activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 22, no. 7, pp. 1305–1314, 2008.
- [72] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications*, 3rd ed. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2008.
- [73] S.-D. Wang, “The role of sodium during the hydration of alkali-activated slag,” *Adv. Cem. Res.*, vol. 12, no. 2, pp. 65–69, 2000.
- [74] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. Van Deventer, “Geopolymer technology: The current state of the art,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, 2007.
- [75] F. Škvára, “Alkali Activated Materials or Geopolymers?,” *Ceram. – Silikáty*, vol. 51, no. 3, pp. 173–177, 2007.
- [76] “Entrevista com o Professor João Labrincha da Universidade de Aveiro - Geopolímeros e Materiais Ativados por Álcalis,” 2017.
- [77] A. Palomo, M. T. Blanco-Varela, and M. Grutzeck, “Alkali-activated fly ashes - A cement for the future,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, pp. 1323–1329, 1999.
- [78] J. Davidovits, “Properties of Geopolymer Cements,” in *First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, 1994, pp. 131–149.
- [79] G. Habert, J. B. D’Espinoze De Lacaille, and N. Roussel, “An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: Reviewing current research trends,” *J. Clean. Prod.*, vol. 19, no. 11, pp.

- 1229–1238, 2011.
- [80] G. Habert, C. Billard, P. Rossi, C. Chen, and N. Roussel, “Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 5, pp. 820–826, 2010.
- [81] P. E. Tsakiridis, S. Agatzini-Leonardou, and P. Oustadakis, “Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 116, no. 1–2, pp. 103–110, 2004.
- [82] I. Vangelatos, G. N. Angelopoulos, and D. Boufounos, “Utilization of ferroalumina as raw material in the production of Ordinary Portland Cement,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 1, pp. 473–478, 2009.
- [83] R. R. Lourenço, “Aplicação do resíduo de bauxita como fonte de Al_2O_3 e Fe_2O_3 na preparação de clínqueres de cimentos Portland,” 2013.
- [84] M. Singh, S. N. Upadhyay, and P. M. Prasad, “Preparation of Special Cements From Red,” *Waste Manag.*, vol. 16, no. 8, pp. 665–670, 1996.
- [85] M. Singhl, S. N. Upadhyay, and P. M. Prasad, “Preparation of Iron Rich Cements Using Red Mud,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 27, no. 7, pp. 1037–1046, 1997.
- [86] G. M. Fortes, R. R. Lourenço, M. Montini, J. B. Gallo, and J. de A. Rodrigues, “Synthesis and Mechanical Characterization of Iron Oxide Rich Sulfobelite Cements Prepared Using Bauxite Residue,” *Mater. Res.*, vol. 19, no. 2, pp. 276–284, 2016.
- [87] J. Somlai, V. Jobbágy, J. Kovács, S. Tarján, and T. Kovács, “Radiological aspects of the usability of red mud as building material additive,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 150, no. 3, pp. 541–545, 2008.
- [88] European Comission, *Radiological protection principles concerning the natural radioactivity of building materials - Radiation Protection 112*. 1999, pp. 1–16.
- [89] J. Pera, R. Boumaza, and J. Ambroise, “Development of a Pozzolanic Pigment from Red Mud,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 27, no. 10, pp. 1513–1522, 1997.
- [90] W. Liu, J. Yang, and B. Xiao, “Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from alumosilicate residues,” *J.*

- Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 1, pp. 474–478, 2009.
- [91] R. Li, T. Zhang, Y. Liu, G. Lv, and L. Xie, “Calcification-carbonation method for red mud processing,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 316, pp. 94–101, 2016.
- [92] N. Zhang, H. Sun, X. Liu, and J. Zhang, “Early-age characteristics of red mud-coal gangue cementitious material,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 167, no. 1–3, pp. 927–932, 2009.
- [93] N. Zhang, H. Li, and X. Liu, “Hydration mechanism and leaching behavior of bauxite-calcination-method red mud-coal gangue based cementitious materials,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 314, pp. 172–180, 2016.
- [94] N. Zhang, H. xu Li, and X. ming Liu, “Hydration kinetics of cementitious materials composed of red mud and coal gangue,” *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 23, no. 10, pp. 1215–1224, 2016.
- [95] J. Yang and B. Xiao, “Development of unsintered construction materials from red mud wastes produced in the sintering alumina process,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 22, no. 12, pp. 2299–2307, 2008.
- [96] A. L. Fujii, D. Dos Reis Torres, R. C. De Oliveira Romano, M. A. Cincotto, and R. G. Pileggi, “Impact of superplasticizer on the hardening of slag Portland cement blended with red mud,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 101, pp. 432–439, 2015.
- [97] R. xin Liu and C. sun Poon, “Effects of red mud on properties of self-compacting mortar,” *J. Clean. Prod.*, vol. 135, pp. 1170–1178, 2016.
- [98] R. X. Liu and C. S. Poon, “Utilization of red mud derived from bauxite in self-compacting concrete,” *J. Clean. Prod.*, vol. 112, pp. 384–391, 2016.
- [99] B. Díaz, L. Freire, X. R. Nóvoa, and M. C. Pérez, “Chloride and CO₂ transport in cement paste containing red mud,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 62, pp. 178–186, 2015.
- [100] M. Montini, “Aplicações de resíduo de bauxita e cinza pesada da indústria do alumínio na fabricação de cimento Portland,” 2009.
- [101] D. V. Ribeiro and M. R. Morelli, “Effect of Calcination Temperature on the Pozzolanic Activity of Brazilian Sugar Cane Bagasse Ash (SCBA),” *Mater. Res.*, vol. 17, no. 4, pp. 974–981, 2014.

- [102] D. V. Ribeiro, J. A. Labrincha, and M. R. Morelli, "Chloride diffusivity in red mud-ordinary portland cement concrete determined by migration tests," *Mater. Res.*, vol. 14, no. 2, pp. 227–234, 2011.
- [103] D. V. Ribeiro, J. A. Labrincha, and M. R. Morelli, "Effect of the addition of red mud on the corrosion parameters of reinforced concrete," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 1, pp. 124–133, 2012.
- [104] J. He, J. Zhang, Y. Yu, and G. Zhang, "The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: A comparative study," *Constr. Build. Mater.*, vol. 30, pp. 80–91, 2012.
- [105] M. S. Reddy, P. Dinakar, and B. H. Rao, "A review of the influence of source material's oxide composition on the compressive strength of geopolymer concrete," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 234, pp. 12–23, 2016.
- [106] D. Zaharaki, M. Galetakis, and K. Komnitsas, "Valorization of construction and demolition (C&D) and industrial wastes through alkali activation," *Constr. Build. Mater.*, vol. 121, pp. 686–693, 2016.
- [107] N. Ye *et al.*, "Synthesis and strength optimization of one-part geopolymer based on red mud," *Constr. Build. Mater.*, vol. 111, pp. 317–325, 2016.
- [108] A. Kumar and S. Kumar, "Development of paving blocks from synergistic use of red mud and fly ash using geopolymerization," *Constr. Build. Mater.*, vol. 38, pp. 865–871, 2013.
- [109] H. Choo, S. Lim, W. Lee, and C. Lee, "Compressive strength of one-part alkali activated fly ash using red mud as alkali supplier," *Constr. Build. Mater.*, vol. 125, pp. 21–28, 2016.
- [110] Q. Nie, W. Hu, T. Ai, B. Huang, X. Shu, and Q. He, "Strength properties of geopolymers derived from original and desulfurized red mud cured at ambient temperature," *Constr. Build. Mater.*, vol. 125, pp. 905–911, 2016.
- [111] M. Zhang, M. Zhao, G. Zhang, D. Mann, K. Lumsden, and M. Tao, "Durability of red mud-fly ash based geopolymer and leaching behavior of heavy metals in sulfuric acid solutions and deionized water," *Constr. Build. Mater.*, vol. 124, pp. 373–382, 2016.
- [112] Z. Pan, L. Cheng, Y. Lu, and N. Yang, "Hydration products of alkali-

- activated slag red mud cementitious material,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, pp. 357–362, 2002.
- [113] Z. Pan, D. Li, J. Yu, and N. Yang, “Properties and microstructure of the hardened alkali-activated red mud-slag cementitious material,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 9, pp. 1437–1441, 2003.
- [114] J. He, Y. Jie, J. Zhang, Y. Yu, and G. Zhang, “Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 37, no. 1, pp. 108–118, 2013.
- [115] M. A. B. Promentilla, N. H. Thang, P. T. Kien, H. Hinode, F. T. Bacani, and S. M. Gallardo, “Optimizing Ternary-blended Geopolymers with Multi-response Surface Analysis,” *Waste and Biomass Valorization*, vol. 7, no. 4, pp. 929–939, 2016.
- [116] D. D. Dimas, I. P. Giannopoulou, and D. Papias, “Utilization of Alumina Red Mud for Synthesis of Inorganic Polymeric Materials,” *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, vol. 30, no. 3, pp. 211–239, 2009.
- [117] W. Hajjaji *et al.*, “Composition and technological properties of geopolymers based on metakaolin and red mud,” *Mater. Des.*, vol. 52, pp. 648–654, 2013.
- [118] K. Kaya and S. Soyer-Uzun, “Evolution of structural characteristics and compressive strength in red mud-metakaolin based geopolymer systems,” *Ceram. Int.*, vol. 42, pp. 7406–7413, 2015.
- [119] S. N. M. Hairi, G. N. L. Jameson, J. J. Rogers, and K. J. D. MacKenzie, “Synthesis and properties of inorganic polymers (geopolymers) derived from Bayer process residue (red mud) and bauxite,” *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 23, pp. 7713–7724, 2015.
- [120] Y. Okubo, “Bibliometric Indicators and Analysis of Research Systems: Methods and Examples,” 1997.
- [121] E. Spinak, “Indicadores Cienciometricos,” *Ciência da Informação*, vol. 27, no. 2, pp. 141–148, 1998.
- [122] F. Narin, D. Olivastro, and K. Stevens, “Bibliometrics/theory, practice and problems,” *Eval. Rev.*, vol. 18, no. 1, pp. 65–76, 1994.
- [123] G. M. Fortes, “Obtenção e caracterização de cimentos sulfobelíticos

- sintetizados a partir do resíduo de bauxita,” 2013.
- [124] R. R. Lourenço, J. de A. Rodrigues, G. M. Fortes, and M. Montini, “Use of bauxite residue as a source of Al₂O₃ and Fe₂O₃ in the preparation of Portland cement clinker,” in *XIII ICCC - International Congress on the Chemistry of Cement*, 2011, p. 7.
- [125] Instituto Nacional da Propriedade Industrial, “Patentes.” [Online]. Available: <http://www.inpi.gov.br/servicos/perguntas-frequentes-paginas-internas/perguntas-frequentes-patente>. [Accessed: 06-May-2018].
- [126] Organization for Economic Co-operation and Development, *OECD Patent Statistics Manual*. 2009.
- [127] M. E. Moguee, “Patents and Technology Intelligence,” in *Keeping Abreast of Science and Technology - Technical Intelligence for Business*, W. B. Ashton and R. A. Klavans, Eds. 1997, pp. 295–335.
- [128] H. Dernis and M. Khan, “Triadic Patent Families Methodology,” OECD Publishing, Paris, 2004.
- [129] World Intellectual Property Organization, “Tratado de Cooperação em matéria de Patentes (PCT),” pp. 1–53, 2001.
- [130] Organization for Economic Co-operation and Development, “Triadic Patents Families,” in *Measuring Globalisation: OECD Economic Globalisation Indicators 2010*, Paris: OEDC Publishing, 2010, pp. 122–124.
- [131] Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), “Análise da produção científica a partir de indicadores bibliométricos,” 2005.
- [132] Thomson Reuters, “Derwent Innovations Index Ajuda.” [Online]. Available: http://images.webofknowledge.com/WOKRS512B4.1/help/pt_BR/DII/hs_about_dii.html. [Accessed: 15-Feb-2017].
- [133] Thomson Reuters, “Derwent Innovations Index,” 2004.
- [134] Thomson Reuters, “Operadores de pesquisa,” 2016. [Online]. Available: http://images-webofknowledge.ez31.periodicos.capes.gov.br/WOKRS523_2R2/help/pt_BR/WOS/hs_search_operators.html#dsy861-TRS_booleans. [Accessed:

- 08-Mar-2017].
- [135] Thomson Reuters, “Pesquisa avançada.” [Online]. Available: http://images-webofknowledge.ez31.periodicos.capes.gov.br/WOKRS523_2R2/help/pt_BR/WOS/hp_advanced_search.html. [Accessed: 08-Mar-2017].
- [136] World Intellectual Property Organization, “International Patent Classification.” [Online]. Available: http://www.wipo.int/ipc/itos4ipc/ITSupport_and_download_area/IPC3/subclass/core/en/html/C04B.htm. [Accessed: 22-Nov-2017].
- [137] D. H. Milanez, “Nanotecnologia: Indicadores Tecnológicos sobre os Avanços em Materiais a partir da Análise de Documentos de Patentes,” Universidade Federal de São Carlos, 2011.
- [138] E. L. Bray, “Bauxite and alumina,” 2016.
- [139] H. van Oss, “Cement,” in *Mineral Commodity Summaries 2015*, 2015, pp. 38–39.
- [140] H. van Oss, “Cement,” in *Mineral Commodity Summaries 2014*, 2014, pp. 38–39.
- [141] S. Balasubramanian and R. V. Kumar, “Waste into Wealth,” in *Light Metals 2008*, 2008.
- [142] R. C. Mishra, D. Yadav, P. S. Sharma, and M. M. Alli, “Production of Ordinary Portland Cement (OPC) from NALCO Red Mud,” in *Light Metals 2011*, 2011.
- [143] A. Mehta and R. Siddique, “An overview of geopolymers derived from industrial by-products,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 127, pp. 183–198, 2016.
- [144] S. Singh, S. N. Basavanagowda, M. U. Aswath, and R. V. Ranganath, “Durability of Bricks Coated with Red mud Based Geopolymer Paste,” in *International Conference on Advances in Materials and Manufacturing Applications (IConAMMA)*, 2016.
- [145] International Energy Agency (IEA), “Coal information: Overview,” 2017.
- [146] World Intellectual Property Organization, “WIPO IP Statistics Data Center,” 2017. [Online]. Available:

<https://www3.wipo.int/ipstats/index.htm?tab=patent>. [Accessed: 04-Oct-2017].

- [147] J. Dang and K. Motohashi, "Patent statistics: A good indicator for innovation in China? Patent subsidy program impacts on patent quality," *China Econ. Rev.*, vol. 35, pp. 137–155, 2015.
- [148] C. O. Fisch, J. H. Block, and P. G. Sandner, "Chinese university patents: quantity, quality, and the role of subsidy programs," *J. Technol. Transfer*, pp. 60–84, 2016.
- [149] S. Samal, A. K. Ray, and A. Bandopadhyay, "Proposal for Resources, Utilization and Processes of Red Mud in India — A Review," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 118, no. January, pp. 43–55, 2013.
- [150] R. E. Riman, T. E. Nye, V. Atakan, C. Vakifahmetoglu, Q. Li, and L. Tang, "Synthetic formulations and methods of manufacturing and using thereof," 2011.
- [151] C. Skoda and S. Birdwell, "Stabilized red mud and methods of making the same," 2012.
- [152] T. J. Pisklak, K. Agapiou, and J. H. Martinez, "Extended-life cement compositions comprising red mud solids," 2014.
- [153] W. Fried, "Production of coal combustion products for use in cementitious materials," 2010.
- [154] W. Fried, "Production of cement additives from combustion products of hydrocarbon fuels and strength enhancing metal oxides," 2009.
- [155] C. D. Jaquays, "Building and other materials containing treated bauxite tailings and process for making same," 2001.
- [156] M. W. Clark, F. G. Davies-McConchie, D. McConchie, L. Munro, and D. Faux, "Porous particulate material for fluid treatment, cementitious composition and method of manufacture thereof," 2003.
- [157] M. Dawson, "Lime independent cementitious mixtures," 2005.
- [158] D. Zeng, J. S. J. Van Deventer, P. Duxson, and D. Feng, "Dry mix cement composition, methods and systems involving same," 2006.
- [159] M. Pasquier, L. Barnes-Davin, P. Meric, and G. Beauvent, "New sulfoaluminate clinker low belite," 2013.

- [160] M. Pasquier, L. Barnes-Davin, P. Meric, and G. Beauvent, "New sulfo-belite clinker dope phosphorus," 2013.
- [161] E. Gartner and L. Guanshu, "Shulphoaluminate clinker has high belite content, method for making such a clinker and its use for the preparation of hydraulic binders," 2004.
- [162] L. Barnes-Davin, P. Meric, M. Pasquier, and G. Beauvent, "New sulfo-belite clinker dope iron," 2010.
- [163] S. Behera, V. Kumar, B. K. Mishra, B. Nayak, and Rajeev, "A composition for building material and a process for the preparation thereof," 2008.
- [164] B. Nayak and V. N. Misra, "Process for manufacture of high iron hydraulic cement clinker," 2002.
- [165] A. Noni, F. Pelisser, M. Peterson, O. R. K. Montedo, and F. D. Minatto, "Process for producing a fine cement aggregate from red mud produced during the process of bauxite refining (the bayer process)," 2013.
- [166] G1, "Laudo confirma vazamento de rejeitos de mineradora em Barcarena, no PA," 2018. [Online]. Available: <https://g1.globo.com/pa/para/noticia/laudo-confirma-vazamento-de-rejeitos-de-mineradora-em-barcarena-no-pa.ghtml>. [Accessed: 29-Apr-2018].
- [167] K. Evans, "The History, Challenges and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue," *J. Sustain. Metall.*, vol. 2, pp. 316–331, 2016.
- [168] M. Kanashiro, D. H. Milanez, E. C. M. . Noyons, L. I. L. . Faria, and J. de A. Rodrigues, "Bauxite residue in cementitious materials - an analysis using citation and co-authorship maps," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices, 2018*, 2018, pp. 331–337.
- [169] G. Power, M. Gräfe, and C. Klauber, "Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices," *Hydrometallurgy*, vol. 108, no. 1–2, pp. 33–45, 2011.
- [170] C. Klauber, M. Gräfe, and G. Power, "Bauxite residue issues: II. options for residue utilization," *Hydrometallurgy*, vol. 108, no. 1–2, pp. 11–32, 2011.

- [171] M. Gräfe, G. Power, and C. Klauber, "Bauxite residue issues: III . Alkalinity and associated chemistry," *Hydrometallurgy*, vol. 108, no. 1–2, pp. 60–79, 2011.
- [172] A. Panov, G. Klimentenok, G. Podgorodetskiy, and V. Gorbunov, "Directions for large scale utilization of bauxite residue," in *Light Metals 2012*, 2012.
- [173] T. Zhang, P. Gao, P. Gao, J. Wei, and Q. Yu, "Effectiveness of novel and traditional methods to incorporate industrial wastes in cementitious materials — An overview," *Resources, Conserv. Recycl.*, vol. 74, pp. 134–143, 2013.
- [174] X. Liu and N. Zhang, "Utilization of red mud in cement production: a review," *Waste Manag. Res.*, vol. 29, no. 10, pp. 1053–1063, 2011.
- [175] Y. Pontikes and G. N. Angelopoulos, "Bauxite Residue in Cement and Cementitious Applications - Current Status and a Possible Way Forward," *Resour. Conserv. Recycl.*, pp. 53–63, 2013.

ANEXO A - INSTITUIÇÕES

Tabela A.1 – Lista de instituições do conjunto principal de dados (CPD) e os nomes padronizados obtidos por buscas na Internet, relacionando-as aos respectivos países de origem.

Instituição (original)	Padronização de nome - Instituição	País
abant izzet baysal univ	Abant Izzet Baysal University	Turquia
adv mfg technol ctr	Advanced Manufacturing Technologies Centre	Austrália
afyon kocatepe univ	Afyon Kocatepe University	Turquia
alcoa aluminio s a	Alcoa - Brazil	Brasil
alcoa latin amer	Alcoa - Brazil	Brasil
all russian chem technol res inst	All-Russian Research Institute of Chemical Technology	Rússia
st nicolas plant	Aluminium of Greece	Grécia
amrita univ	Amrita University	Índia
assumpt coll	Assumption College	EUA
australian nucl sci & technol org	Australian Nuclear Science and Technology Organisation - ANSTO	Austrália
bmsce	B.M.S. College of Engineering	Índia
babes bolyai univ	Babes Bolyai University	Romênia
banaras hindu univ	Banaras Hindu University	Índia
bangalore inst technol	Bangalore Institute of Technology	Índia
beijing bldg mat acad sci res	Beijing Building Materials Academy of Sciences Research	China
bogazici univ	Bogaziçi University	Turquia
bldg & rd res inst	Building and Road Research Intitute	Gana
central s univ	Central South University	China
changan univ	Chang'an University	China
chang zhou inst engn technol	Changzhou Vocational Institute of Engineering - CZIE	China
chang zhou vocat inst engn	Changzhou Vocational Institute of Engineering - CZIE	China
china natl bamboo res ctr	China National Bamboo Research Center - CBRC	China
china univ geosci	China University of Geosciences	China
china univ min & technol	China University of Mining and Technology - CUMT	China
china univ mining & technol	China University of Mining and Technology - CUMT	China
cags	Chinese Academy of Geological Sciences - CAGS	China
chinese acad sci	Chinese Academy of Sciences - CAS	China
chinese res inst environm sci	Chinese Research Intitute of Environmental Sciences	China
chongqing jiaotong univ	Chongqing Jiaotong University	China
chongqing univ	Chongqing University	China
chonnam natl univ	Chonnam National University	Coréia do Sul
csiro proc sci & engn parker crc	Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation - CSIRO	Austrália
csir	Council of Scientific and Industrial Research - CSIR	Índia
curtin univ technol	Curtin University	Austrália
acad sci czech republic	Czech Academy of Sciences	República Tcheca
dalian jiaotong univ	Dalian Jiaotong University	China
de la salle univ	De La Salle University	Filipinas
delft univ technol	Delft University of Techology	Holanda
etcl	ETCL	Inglaterra
univ fed bahia	Federal University of Bahia - UFBA	Brasil
univ fed campina grande	Federal University of Campina Grande	Brasil
univ fed parana	Federal University of Paraná - UFPR	Brasil
univ fed rio grande do sul	Federal University of Rio Grande do Sul - UFRGS	Brasil
fed univ santa catarina ufsc	Federal University of Santa Catarina - UFSC	Brasil
univ fed santa catarina	Federal University of Santa Catarina - UFSC	Brasil
univ fed sao carlos	Federal University of São Carlos - UFSCar	Brasil
univ fed sao carlos ufscar	Federal University of São Carlos - UFSCar	Brasil
fdn tech educ	Foundation of Technical Education	Iraque
tech coll	Foundation of Technical Education	Iraque
grirem adv mat co ltd	Grirem Advanced Materials Co. Ltd.	China
minist prov jointly constructed cultivat base sta	Guangxi Ministry-Province Jointly-Constructed Cultivation Base for State Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metal and Featured Materials	China
guangxi univ	Guangxi University	China
guilin univ elect technol	Guilin University of Electronic Technology	China
guangxi key lab electrochem & magnetochem funct m	Guilin University of Technology	China
guilin univ technol	Guilin University of Technology	China

hanbat natl univ	Hanbat National University	Coréia do Sul
hebei res inst construct & geotech invest co ltd	Hebei Research Institute of Construction & Geotechnical Investigation Co. Ltd.	China
henan inst engn	Henan Institute of Engineering	China
henan polytech univ	Henan Polytechnic University - HPU	China
ho chi minh city univ technol univ technol	Ho Chi Minh City University of Technology - HCMUT	Vietnã
hong kong polytech univ	Hong Kong Polytechnic University	Hong Kong
huazhong univ sci & technol	Huazhong University of Science & Technology - HUST	China
huazhong univ sci & technol hust	Huazhong University of Science & Technology - HUST	China
hunan univ	Hunan University	China
ibaraki univ	Ibaraki University	Japao
iiit bhubaneswar	Indian Institute of Technology Bhubaneswar	Índia
technion israel inst technol	Israel Institute of Technology - Technion	Israel
istanbul univ	Istanbul University	Turquia
univ istanbul	Istanbul University	Turquia
italian natl workers compensat author inail	Italian Workers Compensation Authority - INAIL	Itália
bldg res inst	Jamaica Building Research Intitute	Jamaica
jiujiang univ	Jiujiang University	China
korea univ	Korea University	Coréia do Sul
katholieke univ leuven	KU Leuven	Bélgica
univ leuven	KU Leuven	Bélgica
kumamoto univ	Kumamoto University	Japão
mutsui alumina co ltd	Kyushu Mitsui Aluminium Co. Ltd.	Japão
liaoning univ petr & chem technol	Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology	China
logist engn univ pla	Logistical Engineering University of PLA	China
louisiana state univ	Louisiana State University	EUA
madras aluminium co ltd	Madras Aluminium Co. Ltd.	Índia
minist land & resources peoples republ china	Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China	China
minist met ind	Ministry of Metallurgical Industry	China
mokwon univ	Mokwon University	Coréia do Sul
monash univ	Monash University	Austrália
namik kemal univ	Namik Kemal University	Turquia
nanchang univ	Nanchang University	China
nanjing technol univ	Nanjing Tech University - NJTech	China
nanjing univ chem technol	Nanjing Tech University - NJTech	China
nanjing univ technol	Nanjing Tech University - NJTech	China
natl aluminium co ltd nalco	National Aluminium Company Ltd. - NALCO	Índia
natl food invest inst	National Food Investigation Institute - NFII	Hungria
natl inst hlth	National Institute of Health - ISS	Itália
natl inst technol	National Institute of Technology Karnataka	Índia
lnec natl lab civil engn	National Laboratory for Civil Engineering - LNEC	Portugal
natl lab civil engn	National Laboratory for Civil Engineering - LNEC	Portugal
cnr	National Research Council of Italy - CNR	Itália
cnr istec	National Research Council of Italy - CNR	Itália
natl tech univ athens	National Technical University of Athens	Grécia
northeastern univ	Northeastern University	China
ondokuz mayis univ	Ondokuz Mayıs University	Turquia
penn state univ	Pennsylvania State University	EUA
technol ctr geotech engn hebei prov	Res Ctr for Geotechnical Engineering Technology of Hebei Province	China
consultant rocla technol	Rocla	Austrália
russian acad nat sci	Russian Academy of Natural Sciences	Rússia
russian acad sci	Russian Academy of Sciences	Rússia
sc valdek impex srl	S.C. Valdek Impex SRL	Romênia
cientec	Science and Technology Foundation - CIENTEC	Brasil
shandong univ	Shandong University	China
shougang co	Shougang Corporation	China
s china univ technol	South China University of Technology	China
southeast univ	Southeast University - SEU	China
csic	Spanish National Research Council - CSIC	Espanha
inst ciencias construcc eduardo torroja ietcc csi	Spanish National Research Council - CSIC	Espanha
tata res dev & design ctr	Tata Research Development and Design Centre	Índia
tech univ crete	Technical University of Crete	Grécia
thapar univ	Thapar University	Índia
tianjin chengjian univ	Tianjin Chengjian University	China
univ tokushima	Tokushima University	Japão
tokyo inst technol	Tokyo Institute of Technology	Japão
tsing hua univ	Tsinghua University	China
tsinghua univ	Tsinghua University	China
tsinghua univ co ltd	Tsinghua University	China

univ arizona	University of Arizona	EUA
ciceco	University of Aveiro - UA	Portugal
univ aveiro	University of Aveiro - UA	Portugal
univ aveiro ua	University of Aveiro - UA	Portugal
univ calif riverside	University of California	EUA
univ chinese acad sci	University of Chinese Academy of Sciences - UCAS	China
univ erlangen numberg	University of Erlanger-Nuremberg	Alemanha
univ hull	University of Hull	Inglaterra
univ jinan	University of Jinan	China
univ jordan	University of Jordan	Jordânia
univ leeds	University of Leeds	Inglaterra
univ massachusetts	University of Massachusetts	EUA
univ miskolc	University of Miskolc	Hungria
univ montenegro	University of Montenegro	Montenegro
univ otago	University of Otago	Nova Zelândia
univ oviedo	University of Oviedo	Espanha
univ pannonia	University of Pannonia	Hungria
univ patras	University of Patras	Grécia
univ sao paulo	University of São Paulo - USP	Brasil
univ sci & technol beijing	University of Science and Technology Beijing	China
univ sheffield	University of Sheffield	Inglaterra
univ so queensland	University of Southern Queensland	Austrália
univ tennessee	University of Tennessee	EUA
univ pacific	University of the Pacific	EUA
univ w indies	University of the West Indies	Jamaica
univ vigo	University of Vigo	Espanha
univ wisconsin	University of Wisconsin-Madison	EUA
univ politehn bucuresti	University Politehnica Bucharest	Romênia
victoria univ wellington	Victoria University of Wellington	Nova Zelândia
worcester polytech inst	Worcester Polytechnic Institute - WPI	EUA
wuhan univ	Wuhan University - WHU	China
wuhan univ sci & technol	Wuhan University of Science and Technology - WUST	China
xian univ architecture & technol	Xi'an University of Architecture and Technology	China
yalova univ	Yalova University	Turquia
zhejiang univ technol	Zhejiang University of Technology - ZJUT	China
zhengzhou univ	Zhengzhou University	China

Tabela A.2 – Lista de instituições padronizadas e o total de publicações de cada uma delas (contagem simples).

Instituições	Total de publicações
Tsinghua University	14
China University of Mining and Technology - CUMT	9
Huazhong University of Science & Technology - HUST	9
University of Aveiro - UA	9
University of Science and Technology Beijing	9
University of the Pacific	7
Federal University of Santa Catarina - UFSC	5
Federal University of São Carlos - UFSCar	5
Chinese Academy of Sciences - CAS	4
KU Leuven	4
Louisiana State University	4
Nanjing Tech University - NJTech	4
University of Sheffield	4
Chongqing University	3
Foundation of Technical Education	3
Guilin University of Technology	3
Ho Chi Minh City University of Technology - HCMUT	3
National Technical University of Athens	3
Spanish National Research Council - CSIC	3
University of Montenegro	3
University of Patras	3
University Politehnica Bucharest	3
Alcoa - Brazil	2
Banaras Hindu University	2

Changzhou Vocational Institute of Engineering - CZIE	2
Chinese Research Institute of Environmental Sciences	2
Chonnam National University	2
Council of Scientific and Industrial Research - CSIR	2
De La Salle University	2
Federal University of Bahia - UFBA	2
Hanbat National University	2
Henan Polytechnic University - HPU	2
Hong Kong Polytechnic University	2
Istanbul University	2
Jamaica Building Research Institute	2
Namik Kemal University	2
Nanchang University	2
National Laboratory for Civil Engineering - LNEC	2
National Research Council of Italy - CNR	2
Northeastern University	2
Shandong University	2
Tata Research Development and Design Centre	2
Technical University of Crete	2
University of Massachusetts	2
University of São Paulo - USP	2
University of the West Indies	2
Worcester Polytechnic Institute - WPI	1
Abant İzzet Baysal University	1
Advanced Manufacturing Technologies Centre	1
Afyon Kocatepe University	1
All-Russian Research Institute of Chemical Technology	1
Aluminium of Greece	1
Amrita University	1
Assumption College	1
Australian Nuclear Science and Technology Organisation - ANSTO	1
B.M.S. College of Engineering	1
Babes Bolyai University	1
Bangalore Institute of Technology	1
Beijing Building Materials Academy of Sciences Research	1
Bogaziçi University	1
Building and Road Research Institute	1
Central South University	1
Chang'an University	1
China National Bamboo Research Center - CBRC	1
China University of Geosciences	1
Chinese Academy of Geological Sciences - CAGS	1
Chongqing Jiaotong University	1
Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation - CSIRO	1
Curtin University	1
Czech Academy of Sciences	1
Dalian Jiaotong University	1
Delft University of Technology	1
ETCL	1
Federal University of Campina Grande	1
Federal University of Paraná - UFPR	1
Federal University of Rio Grande do Sul - UFRGS	1
Grirem Advanced Key Materials Co. Ltd.	1
Guangxi Ministry-Province Jointly-Constructed Cultivation Base for State Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metal and Featured Materials	1
Guangxi University	1
Guilin University of Electronic Technology	1
Hebei Research Institute of Construction & Geotechnical Investigation Co. Ltd.	1
Henan Institute of Engineering	1
Hunan University	1
Ibaraki University	1
Indian Institute of Technology Bhubaneswar	1
Israel Institute of Technology - Technion	1
Italian Workers Compensation Authority - INAIL	1
Jiujiang University	1
Korea University	1
Kumamoto University	1
Kyushu Mitsui Aluminium Co. Ltd.	1
Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology	1
Logistical Engineering University of PLA	1
Madras Aluminium Co. Ltd.	1
Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China	1
Ministry of Metallurgical Industry	1
Mokwon University	1

Monash University	1
National Aluminium Company Ltd. - NALCO	1
National Food Investigation Institute - NFII	1
National Institute of Health - ISS	1
National Institute of Technology Karnataka	1
Ondokuz Mayıs University	1
Pennsylvania State University	1
Res Ctr for Geotechnical Engineering Technology of Hebei Province	1
Rocla	1
Russian Academy of Natural Sciences	1
Russian Academy of Sciences	1
S.C. Valdek Impex SRL	1
Science and Technology Foundation - CIENTEC	1
Shougang Corporation	1
South China University of Technology	1
Southeast University - SEU	1
Thapar University	1
Tianjin Chengjian University	1
Tokushima University	1
Tokyo Institute of Technology	1
University of Arizona	1
University of California	1
University of Chinese Academy of Sciences - UCAS	1
University of Erlanger-Nuremberg	1
University of Hull	1
University of Jinan	1
University of Jordan	1
University of Leeds	1
University of Miskolc	1
University of Otago	1
University of Oviedo	1
University of Pannonia	1
University of Southern Queensland	1
University of Tennessee	1
University of Vigo	1
University of Wisconsin-Madison	1
Victoria University of Wellington	1
Wuhan University - WHU	1
Wuhan University of Science and Technology - WUST	1
Xi'an University of Architecture and Technology	1
Yalova University	1
Zhejiang University of Technology - ZJUT	1
Zhengzhou University	1

ANEXO B – PALAVRAS-CHAVES DE AUTOR

Tabela B.1 – Lista de palavras-chaves originais de autor. Notou-se uma grande variedade de formas de escrita da mesma expressão e por isso, as palavras-chaves foram padronizadas. A lista de expressões padronizadas foi utilizada para elaborar posteriormente um Thesaurus a ser aplicado nas palavras-chaves originais. Algumas expressões não necessitaram ser padronizadas.

Palavras-chaves originais	Palavras-chaves padronizadas
alkali-thermal activation	alkali-thermal activation
thermal-alkali activation	alkali-thermal activation
bauxite calcination method	bauxite calcination method
bauxite-calcination-method	bauxite calcination method
bauxite residue	bauxite residue
alumina red mud	bauxite residue
bauxite residues	bauxite residue
bayer red mud	bauxite residue
ferroalumina	bauxite residue
mix red mud	bauxite residue
red residue	bauxite residue
red sand	bauxite residue
red-mud	bauxite residue
red mud	bauxite residue
redmud	bauxite residue
slag "bauxite residue" "red mud"	bauxite residue
blast furnace slag	blast furnace slag
granulated blast-furnace slag	blast furnace slag
calorimetry	calorimetry
calorimetry and hardening	calorimetry
isothermal calorimetry	calorimetry
cementitious material	cementitious material/property
cementitious activity	cementitious material/property
cementitious materials	cementitious material/property
cementitious property	cementitious material/property
cementitious materials	cementitious material/property
loess -containing aluminosilicate based cementitious material	cementitious material/property
chloride diffusion	chloride
chloride ions	chloride
chromite industry waste	chromite ore processing residue
chromite ore processing residue	chromite ore processing residue
compressive strength	compressive strength
strength	compressive strength
unconfined compressive strength	compressive strength
concrete	concrete
concrete mix	concrete
concretes	concrete
foam concrete	concrete
reinforced concrete	concrete
self-compacting concrete	concrete
building material	construction materials
construction materials	construction materials
dehydrate	dehydration
dehydration	dehydration
ca(2)sio(4	dicalcium silicate
dicalcium silicate	dicalcium silicate
engineering	engineering
engineering properties	engineering
environment	environment
environmental	environment
environmental benefit	environment
fly ash	fly ash
class c fly ash	fly ash

fly ashes	fly ash
fly-ash	fly ash
mswi fly ash	fly ash
geopolymer	geopolymer and alkali-activated material
geopolymers	geopolymer and alkali-activated material
geopolymerization	geopolymer and alkali-activated material
alkali activation	geopolymer and alkali-activated material
inorganic polymer	geopolymer and alkali-activated material
alkali-activated cement	geopolymer and alkali-activated material
one-part geopolymer	geopolymer and alkali-activated material
alkali activated cements	geopolymer and alkali-activated material
alkali-activated material	geopolymer and alkali-activated material
alkali-activated red mud cement material	geopolymer and alkali-activated material
foamed geopolymers	geopolymer and alkali-activated material
geopolymer paste	geopolymer and alkali-activated material
geopolymerisation	geopolymer and alkali-activated material
inorganic polymers	geopolymer and alkali-activated material
one-part alkali activated material	geopolymer and alkali-activated material
red mud e alkaline activation	geopolymer and alkali-activated material
cullet glass	glass
glass	glass
glass cullet	glass
hydration	hydration
hydration mechanism	hydration
hydration characteristics	hydration
inorganic composite	inorganic composite
inorganic composite materials	inorganic composite
leaching behavior	leaching
leachability	leaching
leaching	leaching
tclp leaching test	leaching
mechanical properties	mechanical properties
mechanic property	mechanical properties
metakaolin	metakaolin
metakaoline	metakaolin
microstructure	microstructure
micro-structural characterization	microstructure
mortars	mortar
mortar	mortar
mortars (material)	mortar
cement mortars	mortar
self-compacting mortar	mortar
norm residues	NORM
radioactive elements	NORM
cement paste	paste
pastes	paste
fixation pb2	Pb(II)
lead(ii)	Pb(II)
phospho-gypsum	phosphogypsum
phosphogypsum	phosphogypsum
portland cement	portland cement
opc	portland cement
potland cement	portland cement
pozzolanic activity	pozzolanic activity/material
pozzolanic material	pozzolanic activity/material
pozzolanic reaction	pozzolanic activity/material
pozzolonic reactions	pozzolanic activity/material
radioactivity	radioactivity
natural radioactivity	radioactivity
rheology	rheology
rheological properties	rheology
sem	SEM
sem photograph	SEM
sem-eds	SEM
sintering alumina process	sintering process
sintering process	sintering process
slag	slag
granulated slag	slag
solidification	stabilization/solidification
solidification/stabilization	stabilization/solidification
stabilisation	stabilization/solidification
stabilization/solidification	stabilization/solidification
structural characterisation	structural characterization
structural characterization	structural characterization

sustainability	sustainability
sustainable development	sustainability
multiplex thermal activation	thermal activation
thermal activation	thermal activation
thermal activation technics	thermal activation
calcination	thermal treatment
thermal treatment	thermal treatment
recycling	waste management
comprehensive utilization	waste management
reuse	waste management
waste utilization	waste management
hazardous waste management	waste management
reuse of waste materials	waste management
reutilization	waste management
safe stockpiling	waste management
use	waste management
utilization of resources	waste management
valorization	waste management
waste management and disposal	waste management
waste recycling	waste management
waste reduction	waste management
waste treatment and waste minimisation	waste management
wastes reuse	waste management
zero-waste	waste management
waste	waste material
waste materials	waste material
industrial waste	waste material
inorganic wastes	waste material
solid industrial wastes	waste material
solid waste	waste material
x-ray diffraction	XRD
xrd	XRD
cement	-
coal gangue	-
durability	-
hydration products	-
lime	-
properties	-
setting time	-
sintering	-
activator	-
alkali accelerator	-
carbonation	-
chamosite	-
clinker	-
composition	-
energy conservation	-
ettringite	-
heavy metals	-
high silica bauxite	-
hydrolytic stability	-
industrial by-products	-
oscillatory rheometry	-
performance	-
preparation	-
rice husk ash	-
settling characteristic	-
sialite technology	-
silica fume	-
soda-lime sintering process	-
thermal analysis	-
utilization	-
aars	-
acid resistance	-
activation	-
adsorption	-
aggregate	-
air entrainment	-
air pollution control residues	-
alkaline liquids	-
alumina	-
alumina production	-
aluminum dross	-
aluminum waste	-

amorphous phase	-
application	-
basic characteristics	-
bauxite	-
bayer process	-
binder precursor	-
bioleaching	-
blended cement	-
bricks	-
building materials	-
cadmium(ii)	-
calcification	-
calcium aluminate	-
calcium sulfoaluminate cement	-
cement stabilized macadam base	-
cementation feature	-
cementing	-
characterization	-
chemical bonds	-
chemical composition	-
clean processes	-
clsm	-
co-calcination	-
coal ash	-
coal waste	-
composite	-
constant temperature time	-
construction and demolition wastes	-
cooling technics	-
copper(ii) sorption	-
corrosion	-
cr(vi) removal	-
curing	-
cycle economy	-
design of experiments	-
desirability function	-
development	-
diatomaceous earth	-
dose exposure	-
drying shrinkage	-
dump ferrous slag	-
economic	-
effectiveness	-
effluent treatment	-
eis	-
etp sludge	-
experimental cement	-
fe-si alloys	-
ferronickel slag	-
field road cement	-
filter press	-
fineness	-
firing	-
flow table test	-
flowability	-
flue gas desulfurization	-
fly ash red mud	-
forming mechanism	-
ftir	-
gamma radiation	-
gypsum	-
hardening processes	-
hoarfrost	-
hydraulic conductivity	-
hydrogarnet	-
immobilisation	-
internal curing	-
iron filings	-
iron recovery	-
kinetics	-
life cycle assessment	-
lightweight baking-free brick	-
lime sludges	-
limestone	-

lime cream to remove sodium	-
loess	-
low-co2 emitting cement	-
management	-
materials technology	-
mechanical activation	-
mechanochemistry	-
metal recovery	-
migration	-
mineral transformation	-
mineralogy	-
multiple response surface method	-
new sodium removal process	-
non-cement	-
non-fired and non-steamed bricks	-
nondestructive testing	-
oorthogonal design	-
oxide composition	-
paving blocks	-
penicillium tricolor	-
phosphate	-
pigment	-
porosimetry	-
racosul de sus volcanic tuff	-
rare earth elements	-
raw material	-
reaction kinetics	-
reclamation	-
remediation	-
retardation	-
road construction	-
shale	-
shrinkage	-
silica	-
sludge	-
slump flow	-
sodium aluminosilicate	-
soil amendment	-
solidification for na	-
spectroscopy	-
steam curing	-
steel slag	-
storage	-
structural property	-
structure speciality	-
sulfate resistance	-
sulfobelite cement	-
sulfobelite clinkers	-
sulfuric acid resistance	-
synthesis factor	-
temperature	-
tionite	-
traditional ceramics	-
varghis limestone	-
waste heat	-
wastewater management	-
water solids ratio	-
water-soluble chromium	-
xrd and ftir spectroscopy	-

Tabela B.2 – Lista de palavras-chaves padronizadas após aplicação do Thesaurus anteriormente elaborado e número de registros que possuem essas expressões dentre as palavras-chaves.

Palavras-chaves padronizadas	# registros
bauxite residue	103
geopolymer and alkali-activated material	42
compressive strength	21
waste management	21
fly ash	15
cement	12
concrete	11
hydration	11
cementitious material/property	10
microstructure	10
mortar	10
metakaolin	8
waste material	8
coal gangue	7
portland cement	6
stabilization/solidification	6
thermal treatment	6
blast furnace slag	5
leaching	5
pozzolanic activity/material	5
radioactivity	5
construction materials	4
slag	4
sustainability	4
thermal activation	4
durability	3
environment	3
glass	3
hydration products	3
lime	3
mechanical properties	3
properties	3
rheology	3
SEM	3
setting time	3
sintering	3
activator	2
alkali accelerator	2
alkali-thermal activation	2
bauxite calcination method	2
calorimetry	2
carbonation	2
chamosite	2
chloride	2
chromite ore processing residue	2
clinker	2
composition	2
dehydration	2
dicalcium silicate	2
energy conservation	2
engineering	2
ettringite	2
heavy metals	2
high silica bauxite	2
hydrolytic stability	2
industrial by-products	2
inorganic composite	2
NORM	2
oscillatory rheometry	2
paste	2
Pb(II)	2
performance	2

phosphogypsum	2
preparation	2
rice husk ash	2
settling characteristic	2
sialite technology	2
silica fume	2
sintering process	2
soda-lime sintering process	2
structural characterization	2
thermal analysis	2
utilization	2
XRD	2
aars	1
acid resistance	1
activation	1
adsorption	1
aggregate	1
air entrainment	1
air pollution control residues	1
alkaline liquids	1
alumina	1
alumina production	1
aluminum dross	1
aluminum waste	1
amorphous phase	1
application	1
basic characteristics	1
bauxite	1
bayer process	1
binder precursor	1
bioleaching	1
blended cement	1
bricks	1
building materials	1
cadmium(ii)	1
calcification	1
calcium aluminat	1
calcium sulfoaluminat cement	1
cement stabilized macadam base	1
cementation feature	1
cementing	1
characterization	1
chemical bonds	1
chemical composition	1
clean processes	1
clsm	1
co-calcination	1
coal ash	1
coal waste	1
composite	1
constant temperature time	1
construction and demolition wastes	1
cooling technics	1
copper(ii) sorption	1
corrosion	1
cr(vi) removal	1
curing	1
cycle economy	1
design of experiments	1
desirability function	1
development	1
diatomaceous earth	1
dose exposure	1
drying shrinkage	1
dump ferrous slag	1
economic	1
effectiveness	1
effluent treatment	1
eis	1
etp sludge	1
experimental cement	1
fe-si alloys	1
ferronickel slag	1
field road cement	1

filter press	1
fineness	1
firing	1
flow table test	1
flowability	1
flue gas desulfurization	1
fly ash red mud	1
forming mechanism	1
ftir	1
gamma radiation	1
gypsum	1
hardening processes	1
hoarfrost	1
hydraulic conductivity	1
hydrogarnet	1
immobilisation	1
internal curing	1
iron filings	1
iron recovery	1
isothermal calorimetry	1
kinetics	1
life cycle assessment	1
lightweight baking-free brick	1
lime sludges	1
limestone	1
llime cream to remove sodium	1
loess	1
low-co2 emitting cement	1
management	1
materials technology	1
mechanical activation	1
mechanochemistry	1
metal recovery	1
migration	1
mineral transformation	1
mineralogy	1
multiple response surface method	1
new sodium removal process	1
non-cement	1
non-fired and non-steamed bricks	1
nondestructive testing	1
oorthogonal design	1
oxide composition	1
paving blocks	1
penicillium tricolor	1
phosphate	1
pigment	1
porosimetry	1
racosul de sus volcanic tuff	1
rare earth elements	1
raw material	1
reaction kinetics	1
reclamation	1
remediation	1
retardation	1
road construction	1
shale	1
shrinkage	1
silica	1
sludge	1
slump flow	1
sodium aluminosilicate	1
soil amendment	1
solidification for na	1
spectroscopy	1
steam curing	1
steel slag	1
storage	1
structural property	1
structure speciality	1
sulfate resistance	1
sulfobelite cement	1
sulfobelite clinkers	1
sulfuric acid resistance	1

synthesis factor	1
temperature	1
tionite	1
traditional ceramics	1
varghis limestone	1
waste heat	1
wastewater management	1
water solids ratio	1
water-soluble chromium	1
xrd and ftir spectroscopy	1

ANEXO D – NÚMERO DE PATENTES DEPOSITADAS POR PAÍS DE ORIGEM

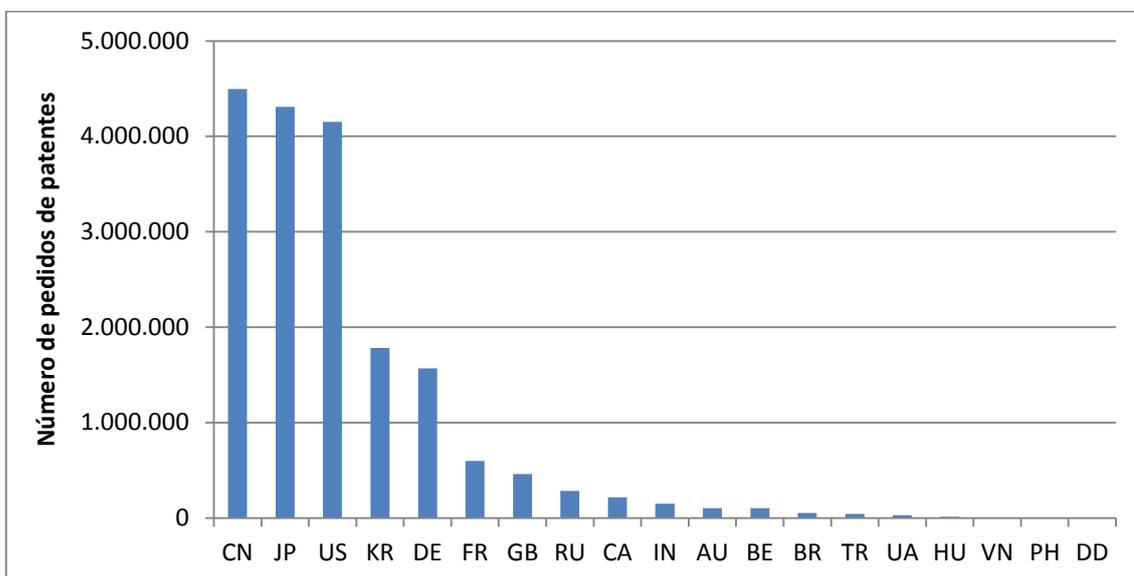


Figura D.1 – Número de pedidos de patentes por país de primeiro depósito. Foram apenas considerados os países identificados como país de origem de patentes do conjunto inicial de 509 patentes.

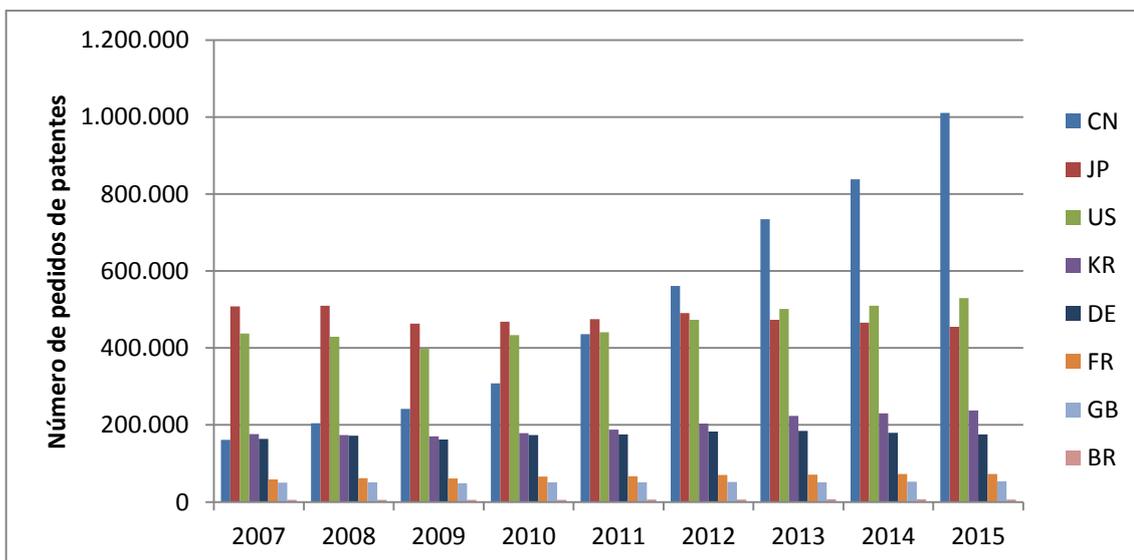


Figura D.2 – Evolução do número de pedidos de patentes por país de primeiro depósito. Observa-se uma tendência clara de crescimento do número total de patentes depositadas pela China, enquanto outros países possuem números relativamente estáveis ao longo dos anos.

ANEXO G – ARTIGO PUBLICADO NO BAUXITE RESIDUE VALORISATION AND BEST PRACTICES 2018

BAUXITE RESIDUE IN CEMENTITIOUS MATERIALS – AN ANALYSIS USING CITATION AND CO–AUTHORSHIP MAPS

Mariana K. KANASHIRO¹, Douglas H. MILANEZ¹, Everard C. M. NOYONS²,
Leandro I.L. de FARIA³, José de Anchieta RODRIGUES¹

¹Department of Materials Engineering, Federal University of São Carlos, Brazil

²Centre for Science and Technology Studies, Leiden University, The Netherlands

³Department of Information Science, Federal University of São Carlos, Brazil

mari.kayoko@gmail.com, douglasmilanez@yahoo.com.br, noyons@cwts.leidenuniv.nl,
leandro@ufscar.br, josear@ufscar.br

Abstract

Bauxite residue (BR) remains a worldwide environmental issue mainly because of its high volumes of generation. This work aims at identifying and gaining insights from the scientific efforts on BR especially when applied to cementitious materials, using bibliometric indicators and science mapping. We assessed the knowledge flow and the relationship of research institutions, respectively, using citation and co–authorship maps. We found that there is an emerging research area about BR as well as other areas that comprise BR publications, including a cementitious-related one. Furthermore, specific research institutions play an important role on developing cementitious materials using BR.

Introduction

Bauxite residue (BR) has been generated and stored since the inception of the alumina industry. It is estimated that the global inventory surpasses 3 billion tonnes and that the rate of generation is greater than 150 million tonnes per year.^{1,2} Over the years, extensive scientific efforts have been done in order to develop applications for BR and several alternatives are summarized in reviews^{1,3}. One reported promising application of this residue is in the production of cementitious materials and related products,⁴⁻⁷ due to huge quantities of raw materials consumption. Only in 2015, it was estimated that more than 4 billion tonnes of cement were produced worldwide.⁸

At the same time, despite 50 years of research, there is still little evidence of significant amount of BR being used in industrial applications. It is estimated that only

2 to 3% of the annually generated volume is valued in other productive chains.¹ In this sense, both aluminium and cement industries could benefit from this symbiotic relationship, since the correct storage of BR costs around 1-2% of the produced alumina price.⁹

Considering the present scenario, monitoring scientific advances in using BR for cementitious materials production may provide interesting insights on scientific alternatives. This monitoring activities relies on a statistical technique called Bibliometrics, which counts information present in scientific publications, such as number of papers, citations, etc.¹⁰⁻¹² The advantage of bibliometric indicators is the fact that it deals with the current huge volume of information found in scientific databases, allowing mapping the scientific knowledge and gain insights.^{13,14} Thus, the aim of this work is to identify those scientific efforts around BR topic using bibliometric indicators and science mapping. The idea is to highlight which research areas the BR-related publications are associated with in order to identify the knowledge flow among them using citation mapping. We focused on the relationship between BR and cementitious materials research area. In addition, the relationship between the research institutions and companies involved with BR topic was assessed through co-authorship maps in order to highlight key institutions.

Methodology

There are several interesting publications concerning BR and in the work herein, we intend to identify in which research areas they belong to. Although classifying scientific publications into research areas is still an open issue, in this study, we used the Publication-level Classification System¹⁵ developed by the Centre for Science and Technology Studies (CWTS), from Leiden University, The Netherlands. In this system, articles and reviews published after 2000 and indexed in the Science Citation Index and in the Social Science Citation Index (both from the Web of Science) are clustered into research areas. The main criterion of the clustering algorithm is direct citations. The current updated version accounts with more than 18 million publications and four levels of classification, from which we used the most detailing one. Previous research has shown the effectiveness of the classification system, once they enhance the precision of the search and indicators.^{16,17}

The process to retrieve relevant research areas on BR begins by determining an initial set of BR-related publications using the Boolean query shown in Table 1. This query was applied to the title, abstract and keywords of indexed records in the Web of Science database. The search was last conducted on December 5th, 2017 and a total of 1,197 publications were retrieved.

The second step aims at identifying which research areas from the classification system¹⁵ contain at least one of the publications from the defined initial set. A total of 172 clusters were found. One cluster concentrated 35% of the publications, and a quick check of its content revealed that this research area is totally related to BR. We named it as “red mud – bauxite residue” research area and checked the evolution of publications between 2000 and 2016.

Table 1: Boolean query used to find BR–related publications, which composed the initial set of publications.

“red mud*” OR “bauxite residue*” OR “bauxite tail*” OR “bauxite waste*” OR “bayer process residue*” OR “bayer process solid*” OR “bayer process waste*” OR “bayer process mud*” OR “bauxite by-product*” OR “bayer process tail*” OR “bayer process by-product*”

A total of 155 research areas contained less than 10 publications about BR, which suggests that they might not be interesting to this study, once they represent less than 1% of that respective research area. Thus, the third step consisted in restricting the assessment to research areas cited at least 100 times by red mud – bauxite residue cluster. This final set of research areas defined the citation map. All nodes represent research areas and the edges are proportional to the number of citations among them. They were labelled according to the content of their publications characterised by noun phrases extracted automatically from titles and abstracts. The total of citations performed by publications from the red mud – bauxite residue to other research areas was used as a colouring criterion of the nodes, thus we could identify the most influencing research areas on BR researches.

In order to identify key organisations on BR research activity, a network based on the co-authorship on the publications from the red mud – bauxite residue research area was developed. After standardising their names, a map containing organisations with at least two publications was created. The nodes represent organisations and the edges are proportional to the number of publications they co-authored. The criterion to colour the nodes of the map involves checking the number of publications from each organisation that cited or have been cited by publications from the concrete – cement – portland – geopolymers research area. The idea is to verify which organisations are interested in this application for BR. Finally, all maps were created with the support of VOSviewer software.¹⁸

Results and discussion

The number of publications on red mud – bauxite residue research area has grown consistently over the years, as shown in Figure 1. Since 2000, the number of published papers per year from this research area increased 380% considering the latest

registered year, 2016. This trend suggests that this research area is emergent and more scientific publications might be clustered into it in further updates of the classification systems.

The citation map presented in Figure 2 is composed by the 10 research areas that were cited by red mud – bauxite residue research area (at least 100 times). The topics of each peripheral research areas regard many aspects of BR research, such as removal of toxic component from aqueous systems, solid wastes, erosion, landscape evolution, adsorption and some possible applications, as cement and concrete. Interestingly, the red mud – bauxite residue research area is the smallest one, which corroborates the emerging state of development previously mentioned.

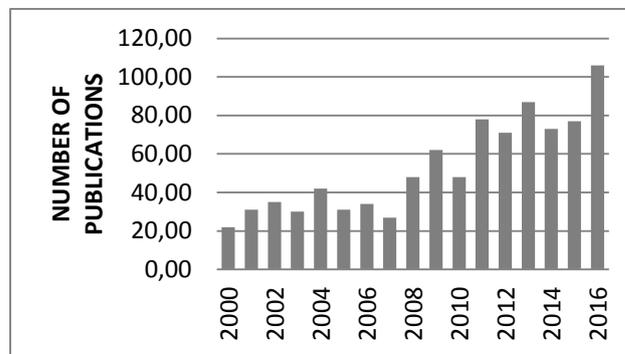


Figure 1: Number of publications per year from red mud – bauxite residue research area.

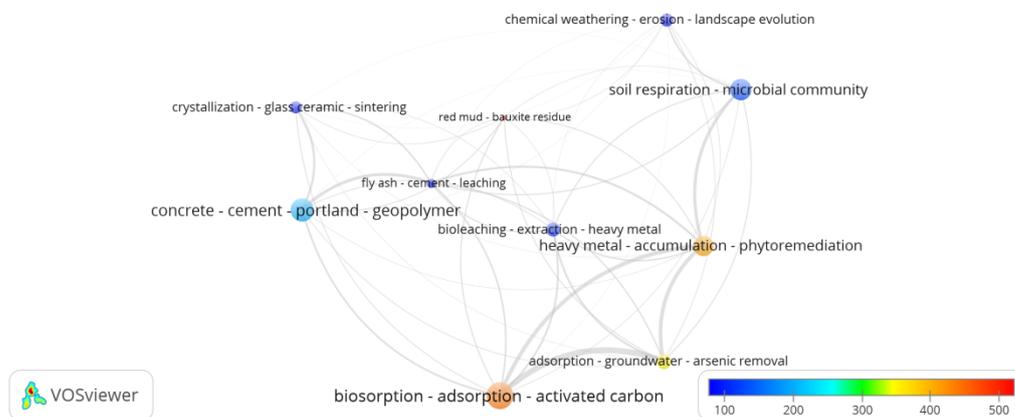


Figure 2: Citation map of selected research areas. The node colour represent the number of citations from red mud – bauxite residue research area to the other mapped research areas.

The largest cluster represented in the map from Figure 2 is composed by 27,775 scientific publications and assigns biosorption, adsorption and activated carbon. It is also the research area that was most cited by publications from cluster red mud – bauxite residue. The cluster referring to cementitious materials (concrete – cement – portland – geopolymers), despite being the second largest with 20,903 publications, is

the fourth in the scale of flow of knowledge in respect to red mud – bauxite residue research area, while other two smaller clusters (heavy metal – accumulation – phytoremediation and adsorption – groundwater – arsenic removal) are in the second and third places, respectively. This might indicate that there is a straight relationship between research areas about BR and cementitious materials, however, it is still weak. The number of organisations that published at least two publications clustered into red mud – bauxite residue research area totalled 105. In order to better visualize the map, only institutions that published in co-authorship with at least one other institution are shown in the map from Figure 3.

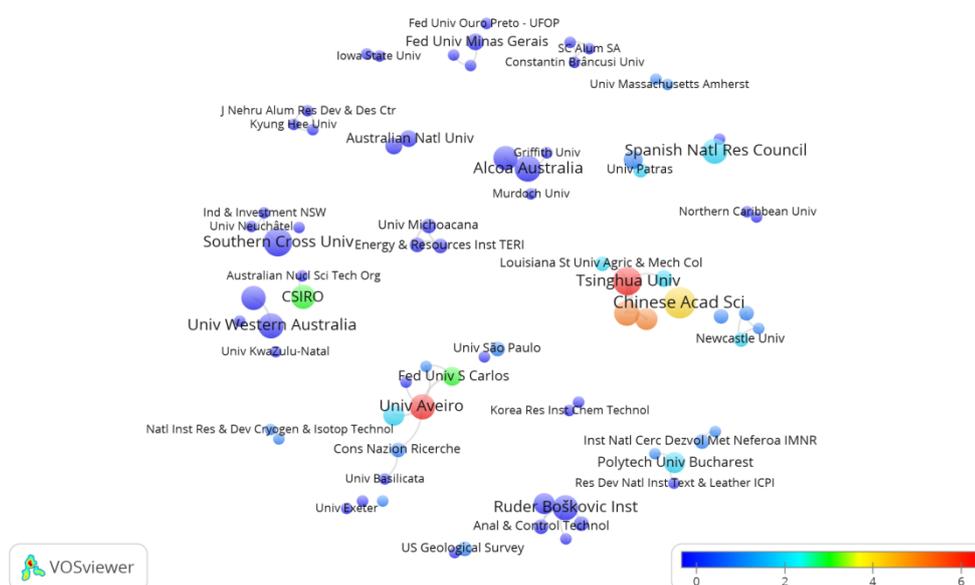


Figure 3: Collaboration map on organisations from red mud – bauxite residue research area. The colour is related to the number of publications from that organisation that involves cementitious-related research.

Some groups of institutions were formed according to co-authorship publications. The most prominent groups are related to Tsinghua University (China) and University of Aveiro (Portugal). Important universities and research organisation besides Tsinghua University are involved in the first cited group, as University of Science and Technology Beijing, University of the Pacific, Chinese Academy of Sciences, University of Leeds, amongst others. In the second one, important Brazilian universities were found, as Federal University of São Carlos, Federal University of Santa Catarina, Federal University of Bahia and University of São Paulo. An interesting feature in this group is that it also comprises an important company, Alcoa Alumínio S.A., that despite not highlighted in the map, its presence might indicate the interest for applied research. The Tsinghua University and the University of Aveiro are the most active research institutions on the scientific aspect of BR in cementitious-related applications, even though a small number of publications characterised the map.

Conclusions

In this paper, the scientific research on BR was assessed. The analysis relied mainly on citations and collaboration mapping. The results suggest that BR might be considered not only a research topic, but already an emerging research area. However, it is still small when compared to the other research areas that support the knowledge involved in the process of scientific research on BR. This map also reveals that there is no unique path to find a solution for BR issue, at least in the scientific context. Cementitious materials cluster appears among the most cited ones by BR publications, however, these two research areas are not strongly connected yet, as observed for other research areas. The collaboration of institutions involved in BR research are organised in small groups. The most prominent groups are related to the institutions that lead the advances in research on both BR and cementitious materials, the Tsinghua University (China) and the University of Aveiro (Portugal). Monitoring the scientific activities on BR-related research is recommended since further advances are expected in coming years.

References

1. K. Evans, "The History, Challenges and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue", *Journal of Sustainable Metallurgy*, **2** (4) 316–331 (2016).
2. World Aluminium, "Alumina Production". Available at <http://www.world-aluminium.org>. Accessed: May 19, 2016.
3. Klauber, C., Gräfe, M. & Power, G., "Bauxite residue issues: II. options for residue utilization", *Hydrometallurgy*, **108**(1-2) 11–32 (2011).
4. Y. Pontikes, G.N. Angelopoulos, "Bauxite residue in cement and cementitious applications: Current status and a possible way forward", *Resources, Conservations and Recycling*, **73** 53-63 (2013).
5. P.E. Tsakiridis, S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis, "Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker", *Journal of Hazardous Materials*, **116**(1-2) 103-110 (2004).
6. N. Zhang, H. Sun, X. Liu, J. Zhang, "Early-age characteristics of red mud-coal gangue cementitious material", *Journal of Hazardous Materials*, **167**(1-3) 927-932 (2009).
7. Z. Pan, L. Cheng, Y. Lu, N. Yang, "Hydration products of alkali-activated slag-red mud cementitious material", *Cement and Concrete Research*, **32** 357-362 (2002).
8. U.S. Geological Survey, "Mineral Commodities Summaries" (2016).
9. European Commission, "BRAVO - Bauxite Residue and Aluminium Valorisation Operations." Available at <https://ec.europa.eu/>. Accessed: 20-Feb-2017.
10. Y. Okubo, "Bibliometric indicators and analysis of research systems: methods and examples", OECD Science, Technology and Industry Working Papers, No 1997/01, Paris OECD Publishing (1997).
11. F. Narin, D. Olivastro, K.A. Stevens, "Bibliometrics/Theory, practice and problems", *Evaluation Review*, **18**(1) 65-76 (1994).
12. K. Börner, T.N. Theriault, K.W. Boyack, "Mapping science introduction: past, present and future", *Bulletin of the Association for Information Science and Technology*, **41**(2) 12-16 (2015).
13. E.C.M. Noyons, H.F. Moed, M. Luwel, "Combining mapping and citation analysis for evaluative bibliometrics purposes: a bibliometrics study", *Journal of the American Society for Information Science*, **50**(2) 115-131 (1999).
14. L. Waltman, N.J. van Eck, E.C.M. Noyons, "A unified approach to mapping and clustering of bibliometric networks", CWTS Working Papers, No CWTS-WP-2010-008 (2010).

15. L. Waltman, N.J. van Eck, "A new methodology for constructing a publication-level classification system of science", *Journal of the American Society for Information Science and Technology*, **63**(12) 2378-2392 (2012).
16. D.H. Milanez, E. Noyons, L.I.L. de Faria, "A delineating procedure to retrieve relevant publication data in research areas: the case of nanocellulose", *Scientometrics*, **107** 627-643 (2016).
17. D.H. Milanez, B.S. de Oliveira, E.C.M. Noyons, L.I.L. de Faria, W.J. Botta, "Assessing collaboration and knowledge flow on coatings of metallic glasses obtained from thermal spraying process using bibliometrics and science mapping", *Materials Research*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0297>.
18. L. Waltman, N.J. van Eck, "VOSviewer" (2017). Available at <http://www.vosviewer.com/> . Accessed: 29-Aug-2017.