



Universidade Federal
de São João del-Rei

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CAMPUS ALTO PARAÓPEBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

PAULA MARICELE DA SILVA

**SÍNTESE DE GEOPOLÍMEROS PRODUZIDOS A PARTIR DE
ALUMINOSSILICATO PROVENIENTE DE ANFIBOLITOS PARA
APLICAÇÃO NA CONSTRUÇÃO CIVIL**

**Ouro Branco
2022**

PAULA MARICELE DA SILVA

**SÍNTESE DE GEOPOLÍMEROS PRODUZIDOS A PARTIR DE
ALUMINOSSILICATO PROVENIENTE DE ANFIBOLITOS PARA
APLICAÇÃO NA CONSTRUÇÃO CIVIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del-Rei, como pré-requisito para a obtenção do grau de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano Luiz Naves
Coorientadora: Profa. Dra. Mariana Arruda Pereira

**Ouro Branco
2022**

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

d324s da Silva, Paula Maricele.
SÍNTESE DE GEOPOLÍMEROS PRODUZIDOS A PARTIR DE
ALUMINOSSILICATO PROVENIENTE DE ANFIBOLITOS PARA
APLICAÇÃO NA CONSTRUÇÃO CIVIL / Paula Maricele da
Silva ; orientador Fabiano Luiz Naves; coorientadora
Mariana Arruda Pereira. -- Ouro Branco, 2023.
78 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química) -- Universidade Federal de São
João del-Rei, 2023.

1. Geopolímero. 2. DOE. 3. Arranjo de Misturas. I.
Luiz Naves, Fabiano, orient. II. Arruda Pereira,
Mariana, co-orient. III. Título.



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA Nº 59 / 2022 - PPGEQ (13.13)

Nº do Protocolo: 23122.052164/2022-55

Ouro Branco-MG, 21 de dezembro de 2022.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **PAULA MARICELE DA SILVA**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 07 DE DEZEMBRO DE 2022.

BANCA EXAMINADORA:

(Assinado digitalmente em 23/01/2023 11:22)

FABIANO LUIZ NAVES
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQUI (12.29)
Matrícula: 1985765

(Assinado digitalmente em 21/12/2022 21:27)

MARIANA ARRUDA PEREIRA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DTECH (12.27)
Matrícula: 1870897

(Assinado digitalmente em 21/12/2022 20:57)

RENATA CAROLINA ZANETTI LOFRANO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQUI (12.29)
Matrícula: 1491686

(Assinado digitalmente em 22/12/2022 11:40)

MATEUS DE SOUZA AMARAL
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 344.258.948-71

(Assinado digitalmente em 22/12/2022 01:32)

GISELLA ROSSANA LAMAS SAMANAMUD
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 225.417.888-19

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: **59**, ano: **2022**, tipo: **NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA**, data de emissão: **21/12/2022** e o código de verificação: **33143a6518**

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente à Deus pelo dom da vida, por me garantir saúde, calma e esperança nessa trajetória.

Aos meus pais e família, por serem meus primeiros e eternos professores e referências de vida, pelo incentivo e compreensão nas minhas ausências.

Aos meus professores que, sempre muito atenciosos e prontificados, emprestaram perspectivas que edificaram novos conceitos, não apenas acadêmicos como também pessoais, valores e perspectivas eu levarei para sempre.

Agradeço especialmente também ao meu orientador Prof. Dr Fabiano Luiz Naves e à minha coorientadora Prof^a Dra Mariana Arruda Pereira por representarem duas referências de conhecimento, sabedoria, prontidão e paciência, apenas existentes de forma simbiótica e harmoniosa nos grandes mestres.

Obrigado a todos os alunos, professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, que com ensinamentos orientação e companheirismo, me ajudaram ativamente e passivamente neste projeto.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pelo apoio para o curso de pós-graduação.

À Universidade Federal de São João Del-Rei pela estrutura física, fornecimento de insumos e realização de análises.

Aos demais colegas e amigos que colaboraram de forma direta ou indireta para a realização e construção deste trabalho científico.

*“Aquilo que eu não sei, é a minha
melhor parte.”*

(Clarice Lispector)

RESUMO

Os geopolímeros são macromoléculas inorgânicas produzidas pela ativação alcalina de materiais de aluminossilicatos. Sua utilização na construção civil é uma alternativa promissora para a substituição do cimento Portland (CP), cuja fabricação é responsável por 7% das emissões de CO₂ no planeta. Além disso, a produção de geopolímeros é ambientalmente sustentável, pois tem como matéria-prima resíduos industriais que podem ser utilizados e valorizados. Este trabalho teve como objetivo analisar as propriedades mecânicas (ensaios de tração e resistência a compressão) de argamassas geopoliméricas produzidas a partir dos resíduos de mineração de nióbio, especialmente a rocha anfíbolito, usada como precursor. De acordo com a metodologia de arranjo experimental *Extreme Vertice* de mistura, foram preparados corpos de prova com diferentes razões molares de SiO₂/Al₂O₃, Na₂O/SiO₂ e H₂O/Na₂O, em condições de cura por 24 horas na temperatura ambiente de 24°C, em seguida transferidas para estufa a 60°C por 72 horas. As amostras foram submetidas a ensaios de resistência à compressão axial e de resistência de aderência à tração. Os resultados obtidos na região de contorno da superfície de resposta variaram de 0,04 a 0,26 MPa para resistência de aderência à tração e de 0,7 a 1,96 MPa para resistência à compressão. Por meio da análise estatística, foi possível verificar que, para um nível de significância de 5%, o silicato de sódio, hidróxido de sódio e água tiveram influência nas propriedades mecânicas, sendo o NaOH o fator que apresentou maior efeito significativo para a resistência a compressão e, a água para a resistência de aderência à tração. A interpretação do modelo de respostas geradas indicou valores ótimos de proporções de NaOH, SiO₂ e água para o experimento realizado. Os valores se aproximaram daqueles estabelecidos por normas técnicas para argamassas e cimentos (ABNT, 2005). Portanto, verifica-se a viabilidade do emprego do anfíbolito, estéril da mineração de nióbio e tântalo, na produção de argamassas geopoliméricas colantes do tipo AC-I e AC-II para aplicação na construção civil.

Palavras-chaves: Geopolímeros; Propriedades mecânicas; Resíduo de mineração; Planejamento experimental (DOE); Vértices Extremos.

ABSTRACT

Geopolymers are inorganic macromolecules produced by alkaline activation of aluminosilicate materials. Its use in civil construction is a promising alternative to replace Portland cement (PC), whose manufacture is responsible for 7% of CO₂ emissions on the planet. In addition, the production of geopolymers is environmentally sustainable, as its raw material is industrial waste that can be used and recovered. This work aimed to analyze the mechanical properties (tests of tensile and compressive strength) of geopolymer mortars produced from niobium mining residues, especially the amphibolite rock, used as a precursor. According to the Extreme Vertices mixture experimental design methodology, specimens were prepared with different molar ratios of SiO₂/Al₂O₃, Na₂O/SiO₂ and H₂O/Na₂O, under curing conditions for 24 hours at an ambient temperature of 24°C, then transferred to an oven at 60°C for 72 hours. The samples were submitted to axial compressive strength and tensile strength tests. The results obtained in the response surface contour region ranged from 0.04 to 0.26 MPa for tensile bond strength and from 0.7 to 1.96 MPa for compressive strength. Through statistical analysis, it was possible to verify that, for a significance level of 5%, sodium silicate, sodium hydroxide and water had an influence on the mechanical properties, with NaOH being the factor that had the greatest significant effect on resistance to compression and, water for tensile adhesion strength. The interpretation of the generated response model indicated optimal values of proportions of NaOH, SiO₂ and water for the experiment performed. The values were close to those established by technical standards for mortars and cements (ABNT, 2005). Therefore, the feasibility of using amphibolite, waste from niobium and tantalum mining, in the production of AC-I and AC-II type geopolymeric adhesive mortars for use in civil construction is verified.

Keywords: Geopolymers; Mechanical properties; Mining waste; Design of Experiments (DOE); Extreme Vertice.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formação de geopolímeros através da policondensação de aluminossilicatos sólidos	14
Figura 2 - Materiais (cor azul) e processos (cor amarela) envolvidos na produção de um concreto álcali ativado.	18
Figura 3 - Arranjo estrutural Poli(sialate) e Zeólita A.....	20
Figura 4 Aplicações dos materiais geopoliméricos	21
Figura 5 - Identificação de ligantes cimentícios em relação à composição de CaO, SiO ₂ e Al ₂ O ₃	23
Figura 6 - A) Diagrama ternário dos materiais cimentícios CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ e B) fases hidratadas do sistema CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	24
Figura 7 - Mecanismo de geopolimerização.....	25
Figura 8 - Representação esquemática da condensação de monômeros	26
Figura 9 - Mapa geológico da Província Pegmatítica de São João Del Rei	29
Figura 10 - Distribuição do tamanho dos poros de pastas geopoliméricas baseadas em cinzas volantes em diferentes dosagens ativadoras	34
Figura 11 - Espaço fatorial restrito para mistura com 2 componentes (lado esquerdo) e para mistura com 3 componentes (lado direito)	41
Figura 12 - Representação da variação de resposta em uma mistura de três componentes. A) Superfície de resposta e b) Curvas de nível.....	41
Figura 13 - Projeto experimental	45
Figura 14 - Preparação das pastas geopoliméricas	46
Figura 15 - Amostras das pastas geopoliméricas nos corpos de prova	47
Figura 16 – Prensa eletro-hidráulica para ensaios de resistência à compressão.....	48
Figura 17 - Argamassa espalhada e aplicação da placa cerâmica para ensaio de arrancamento	49
Figura 18 - Placa cerâmica em argamassa para ensaio de arrancamento	49
Figura 19 - Ensaios de resistência de aderência à tração (arrancamento) dos geopolímeros produzidos	50
Figura 20 - Gráfico de probabilidade normal de resíduos das variáveis resposta: resistência à compressão (a) e à tração (b).....	55

Figura 21 - Gráfico Traço de Resposta para resistência à compressão	57
Figura 22 - Gráfico Traço de Resposta para resistência à tração	58
Figura 23 - Região de Contorno de Mistura para resistência à compressão.....	59
Figura 24 - Região de Contorno de Mistura para resistência de aderência à tração.....	60
Figura 25 - Região de contorno das regiões ótimas das respostas (sobrepostas)	61
Figura 26 - Resposta ótima da proporção dos componentes.	62
Figura 27 - Resposta ótima do experimento	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nomenclaturas para geopolímeros de aluminossilicatos.....	19
Tabela 2 - Exigências mecânicas e reológicas para argamassas, revestimento de paredes e tetos.....	36
Tabela 3 - Classificação das argamassas por meio da resistência de aderência à tração.....	38
Tabela 4 – Limites inferiores e superiores dos componentes.....	44
Tabela 5 – Proporções dos componentes: água, silicato de sódio e hidróxido de sódio.....	45
Tabela 6 - Composição química da amostra anfíbolito <i>in natura</i> , anfíbolito calcinado a 1000 °C e anfíbolito calcinado a 1200 °C.....	51
Tabela 7 - Resultados do planejamento experimental.....	52
Tabela 8 - Coeficientes para o modelo relativo à variável resistência à compressão (componentes em proporção).....	53
Tabela 9 - Coeficientes para o modelo relativo à variável resistência de aderência à tração (componentes em proporção).....	53
Tabela 10 - ANOVA para resistência à compressão.....	54
Tabela 11 - ANOVA para resistência à tração.....	54

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	39
Equação 2 - Modelo quadrático para estimativa de superfície de resposta	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANOVA – Análise de Variância

ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland ABCP

CG – Cimento Geopolimérico

CP – Cimento Portland

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

DOE – Design of Experiments

FRX – Fluorescência de Raios X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NBR – Norma Brasileira

USGS – United States Geological Survey

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVO GERAL	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 GEOPOLÍMEROS	16
3.2 CLASSIFICAÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS.....	18
3.3 ATIVAÇÃO ALCALINA.....	21
3.4 MECANISMOS DE REAÇÃO DO CIMENTO GEOPOLIMÉRICO	24
3.5 PRECURSORES.....	26
3.5.1 <i>Caracterização do precursor anfíbolito</i>	28
3.6 ATIVADORES.....	30
3.7 EFEITO DOS CONSTITUINTES	32
3.8 ARGAMASSAS	34
3.8.1 <i>Adesão e Trabalhabilidade</i>	35
3.8.2 <i>Resistência à compressão</i>	36
3.8.3 <i>Resistência de aderência à tração</i>	37
4 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	38
4.1 PROJETO DE EXPERIMENTOS DE MISTURAS	39
4.1.1 <i>A Região Simplex</i>	39
5 MATERIAIS E MÉTODOS	43
5.1 MATERIAIS	43
5.1.1 – <i>Obtenção do Anfíbolito</i>	43
5.1.2 <i>Pré-tratamento do Anfíbolito</i>	43
5.1.3 <i>Caracterização do Anfíbolito</i>	43
5.1.4 – <i>Reagentes</i>	43
5.2 METODOLOGIA	44
5.2.1 <i>Síntese do geopolímero e planejamento de experimento</i>	44
5.2.2 <i>Ensaio de resistência à compressão</i>	47
5.2.3 <i>Ensaio de resistência de aderência à tração</i>	48
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
6.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	50

6.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL – ANÁLISE GLOBAL.....	52
6.3 ANÁLISE DAS VARIÁVEIS	55
6.3.1 Resistência à Compressão.....	56
6.3.2 Resistência de aderência à tração.....	57
6.4 SUPERFÍCIE DE CONTORNO E RESPOSTA	58
6.5 OTIMIZAÇÃO DE RESPOSTAS	61
7 CONCLUSÃO.....	64
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland (CP) é a matéria-prima mais consumida na produção de concreto, utilizado na construção civil em argamassas de assentamentos e revestimentos, pois apresenta alta resistência e durabilidade (HELENE e ANDRADE, 2010). Em 2020, de acordo com a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), 60,8 milhões de toneladas de cimento foram consumidas no Brasil.

A produção de cimento Portland é responsável por contribuir com cerca de 7 % da emissão global de dióxido de carbono (CO_2) (BORGES et al., 2014). As principais causas das emissões de dióxido de carbono são decorrentes do processo produtivo que passa pela calcinação do calcário, o que gera alto consumo de energia pelo aquecimento das matérias-primas em um forno rotativo superiores a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (GARTNER, 2004). Nesse processo, cerca 0,95 toneladas de CO_2 são emitidas para produção de uma tonelada de Cimento Portland (DAVIDOVITS, 2013). Na tentativa de minimizar o impacto ambiental associado ao cimento Portland, é vastamente debatida a necessidade do desenvolvimento de materiais ambientalmente viáveis e que possuam características análogas, uma opção em notável estudo e avanço é a utilização de geopolímeros (MCLELLAN et al., 2011).

Os geopolímeros são ligantes descritos como polímeros de aluminossilicato inorgânicos, produzidos pela reação de geopolimerização, cujo efeito de endurecimento é o resultado da formação de uma rede de aluminossilicato que varia de amorfa a cristalina parcial. Na síntese de geopolímeros podem ser utilizados resíduos industriais, como os resíduos de mineração, cinzas vulcânicas de forno de carvão e lama de papel, materiais alternativos em sua produção (PINTO, 2006).

O cimento geopolimérico, consiste na mistura de materiais constituídos por óxido de silício (SiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3) como cinzas, argilas ativas e escórias com uma solução alcalina aquosa ativadora, ou seja, formando aluminossilicatos álcalis-ativados (BUCHWALD; ZELLMANN; KAPS, 2011). O geopolímero é composto por duas partes essenciais: os precursores e os ativadores/endurecedores. A literatura indica o uso de rejeitos de mineração ou resíduos industriais como materiais ativadores (PAULA et al., 2009; RAMOS, 2017; BRUSCHI, 2020; FERREIRA et al. 2020; ROCHA et al., 2020), ao passo que as soluções alcalinas utilizadas são o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH).

O geopolímero é obtido por uma reação de polimerização, que ocorre com a formação de um precursor pela reação de uma fonte de alumínio e silício em meio alcalino

Nesse contexto, este trabalho se propôs produzir e avaliar síntese de geopolímeros com o uso de anfíbolito como precursor, em diferentes concentrações de silicato de sódio, hidróxido de sódio e água. Foi utilizado técnicas de planejamento experimental baseadas no arranjo de mistura do tipo Extreme Vértice e avaliados as respostas: ensaios de resistência à tração e compressão. Posteriormente, realizada a otimização do modelo proposto.

2 OBJETIVO GERAL

Utilizar mineral anfíbolito como matéria-prima para produção de argamassa geopolimérica passível de aplicação na construção civil.

Objetivos específicos

- ✓ Produzir amostras de geopolímeros a partir do anfíbolito (estéril da mineração de nióbio e tântalo);
- ✓ Investigar o efeito da adição de ativadores, como o hidróxido de sódio e o silicato de sódio nas propriedades mecânicas (resistência à compressão, resistência de aderência à tração);
- ✓ Modelar as respostas variáveis (propriedades mecânicas) em função das proporções de SiO₂, NaOH e água, utilizando a metodologia Projeto de Experimentos de Misturas;
- ✓ Otimização do modelo proposto.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Geopolímeros

Os geopolímeros são definidos como polímeros inorgânicos, obtidos através da polimerização da reação de aluminossilicatos (precursores) e materiais ligantes (solução ativadora) (DUXSON et al. 2007a; SEVERO et al. 2013; PROVIS, 2018). A matriz de formação dos geopolímeros é constituída por estruturas amorfas e cristalinas de aluminossilicatos alcalinos tetraédricos (DAVIDOVITS, 2002; DUXSON et al., 2007a). Essa estrutura permite que os cimentos geopoliméricos tenham algumas vantagens em comparação ao cimento Portland, como, por exemplo, resistência ao fogo e estabilidade térmica (PINTO, 2004).

Um dos primeiros estudos relacionados a utilizações de materiais cimentícios decorrentes da ativação alcalina de aluminossilicatos foi realizado por Kuhl, em 1908. Ele obteve uma patente para o uso de escória de alto forno em cimentos (BUCHWALD et al., 2015). No período compreendido entre 1930 e 1950, especialmente após a Segunda Guerra Mundial, Purdon destacou a utilização de escória como matéria-prima para produção de cimentos a partir da sua ativação com soluções de elevada alcalinidade (PROVIS e BERNAL, 2014). Em 1952, foi criada a empresa “Le Purdciment” com o objetivo de desenvolver e comercializar a tecnologia introduzida por Purdon. Esses materiais cimentícios foram aplicados totalmente ou parcialmente em algumas edificações (BUCHWALD et al., 2015).

Posteriormente, em 1957, o pesquisador Viktor Glukosvsky, do Instituto de Engenharia Civil de Kiev, na Ucrânia, apresentou os estudos comparativos entre cimentos de base alcalina e o cimento Portland (PINTO, 2006). Ele verificou que materiais como rocha e minerais de argila reagem durante o tratamento alcalino obtendo ligantes especiais, denominando esses materiais de “concretos de silicato de sódio” ou “cimentos de solo”.

Na França, entre 1970 e 1973, pesquisas para produção de um material resistente ao fogo e não inflamáveis começaram a ter uma maior relevância após vários incêndios catastróficos em estruturas de concretos (DAVIDOVITS, 2002). O termo “geopolímero” surgiu do estudo de pesquisa realizada por Davidovits em 1978. O pesquisador comprovou, que um material sílico-aluminoso ativado alcalinamente pode apresentar resistência ao fogo, isolamento térmico e ser utilizado em substituição ao cimento Portland (DAVIDOVITS, 2011). Geopolímeros são polímeros inorgânicos ativados alcalinamente, que podem ser

obtidos a partir de quaisquer materiais constituídos de aluminossilicatos (TORGAL et al., 2015).

Os concretos geopoliméricos demonstram ser uma alternativa de menor emissão de dióxido de carbono em sua produção, quando comparados àqueles obtidos a partir do cimento Portland (DAVIDOVITS, 2005; BORGES et al., 2014). De acordo com Davidovits (2011), na produção de uma tonelada de cimento geopolímero, a partir da metacaulinita como precursor, é gerada 0,18 toneladas de emissão de CO₂ relativa à queima necessária para a calcinação do material, enquanto no processo de produção de cimento Portland essa relação é de aproximadamente 1:1. Essa redução significativa de emissão de CO₂ impulsiona o interesse no desenvolvimento de materiais geopoliméricos, incluindo a utilização de subprodutos industriais como precursores (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

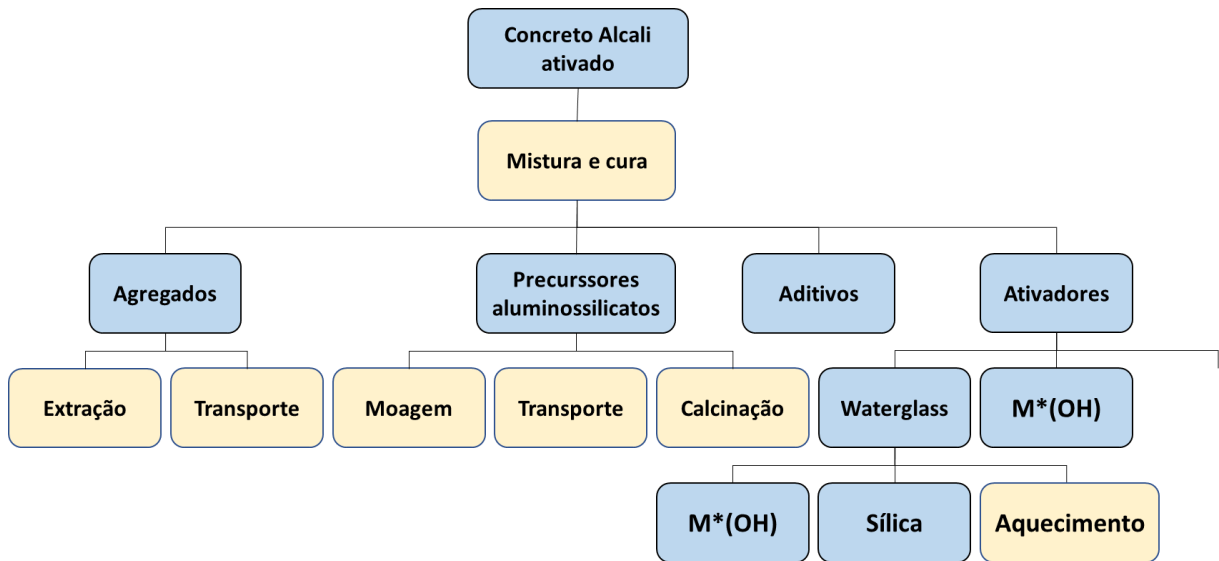
As aplicações dos geopolímeros na construção civil pode ser realizada em materiais refratários, telhas, pastas, argamassas, concretos, e materiais de alta tecnologia como interiores de aeronaves e automóveis (DAVIDOTS, 2015). O cimento geopolimérico (CG) comparado ao cimento Portland (CP) possui propriedade mecânica elevada, resistência em altas temperaturas e resistência ao ataque químico (DING; DAI; SHI, 2016; ZHANG et al., 2017; SHI; QU; PROVIS, 2019;). Essas características aliadas às menores emissões de CO₂, proporcionam boa viabilidade na utilização de geopolímeros, (ZHANG et al., 2017).

A tecnologia de utilização dos resíduos industriais como geopolímeros é uma fonte promissora para indústria de cimentos. Diferentes tipos de resíduos foram utilizados, comprovando a aplicação da tecnologia, como a escória primária de chumbo (ONISEI et al., 2012), escória Cu-Ni (KALINKIN et al., 2012), escória de ferro-níquel (MARAGKOS et al., 2009) e lama vermelha (YE et al., 2014). A característica comum desses resíduos industriais é que possuem altas concentrações de sílica, alumina, ferro, magnésio e/ou cálcio. Além disso, pesquisas recentes relacionam a adição de produtos, como a casca de arroz, resíduos de vidro, feldspatos alcalinos, cal e casca de ovo calcinada na matriz geopolimérica, resultando em soluções econômica e ecológica em substituição parcial aos materiais precursores tradicionais, tais como: metacaulim e cinzas volantes (NAZARI; BAGHERI; RIAHI, 2011; CYR; IDIR; POINOT, 2012; HAJJAJI et al., 2013; PROVIS e BERNAL, 2014; ROBAYO-SALAZAR; GUTIÉRREZ; PUERTAS, 2016; TORRES-CARRASCO; PUERTAS, 2015; ALVARENGA, 2018; NAJIMI; GHAFoori; SHARBAF, 2018; REN et al., 2020; CONG e CHENG, 2021).

A Figura 2 ilustra os processos e os materiais utilizados na produção de concretos álcali ativados. Diversos fatores são importantes para uma avaliação da viabilidade do

geopolímero a ser produzido, entre eles: concentração da solução ativadora, fonte do precursor, proporções da mistura, transporte e fontes de energia utilizadas (PROVIS, 2018; CONG e CHENG, 2021).

Figura 2 – Esquema dos materiais (cor azul) e processos (cor amarela) utilizados na produção de um concreto álcali ativado.



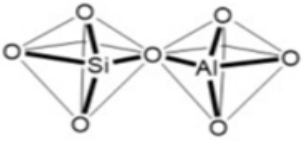
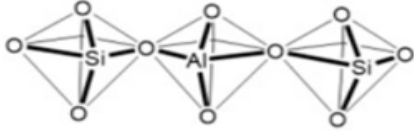

Fonte: Alvarenga (2018, adaptado).

3.2 Classificação dos geopolímeros

Em 1979, Davidovits propôs à comunidade científica que os geopolímeros à base de silício aluminato fossem designados quimicamente como “sialato”, em abreviação ao nome silício-oxo-aluminato. Dessa forma, a classificação dos geopolímeros seria de acordo com a razão atômica entre o silício (Si) e o alumínio (Al), Sendo divididos em polissialato (M-PS), polissialatossiloxo (M-PSS) e polissialatodissiloxo (M-PSDS) (DAVIDOVITS, 2002).

A estrutura dos polissialatos é tridimensional, composta por tetraedros de óxido de silício (SiO_4) e óxido de alumínio (AlO_4), a partir de ligações de hidrogênio alternadas pelo compartilhamento de átomos de oxigênio e íons positivos (íons de sódio – Na^+ , potássio – K^+ e cálcio – Ca^+), presentes para o balanceamento de cargas negativas liberadas pelo íon Al^{+3} na coordenação tetraédrica (DAVIDOVITS, 1994, 2002). As representações empíricas da unidade repetidora são ilustradas na Tabela 1 abaixo.

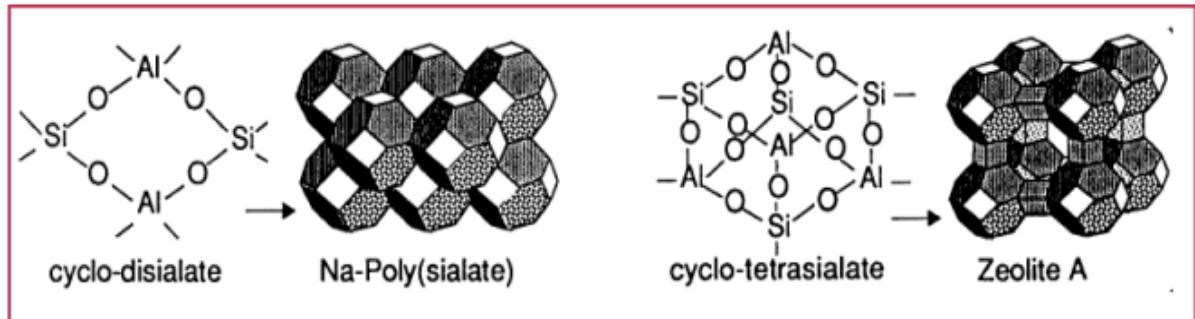
Tabela 1 – Relação das proporções, nomenclaturas, geometria molecular para geopolímeros de aluminossilicatos.

Razão Si/Al	Monômero	GEOMETRIA MOLECULAR
1:1	<u>Poli-sialato</u> <u>-Si-O-Al-O-</u>	
2:1	<u>Poli-sialato-siloxo</u> <u>-Si-O-Al-O-Si-O-</u>	
3:1	<u>Poli-sialato-dissiloxo</u> <u>-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-</u>	

Fonte: Davidovits (2002, 2008, adaptado).

Provis et al. (2005) indica que a estrutura dos geopolímeros são semelhantes a um aglomerado de zeólitas nanocristalinas interligadas entre si por uma fase amorfa. Pinto (2006) compara a estrutura do geopolímero como uma rocha. Dessa maneira, a identificação dos geopolímeros é caracterizada por uma estrutura de cadeia polimérica tridimensional, desenvolvida a partir de uma solução de aluminossilicato alcalino no qual os silícios e alumínio são interligados em estrutura tetraédrica (BARBOSA; MACKENZIE; THAUMATURGO, 2000; ALVARENGA, 2018; PROVIS, 2018). A Figura 3 representa a estrutura semicristalina do arranjo poli(sialatos) e Zeólita A. Segundo Provis (2005), apesar da similaridade da constituição química, as zeólitas são de estrutura cristalina e os geopolímeros possuem estrutura amorfa.

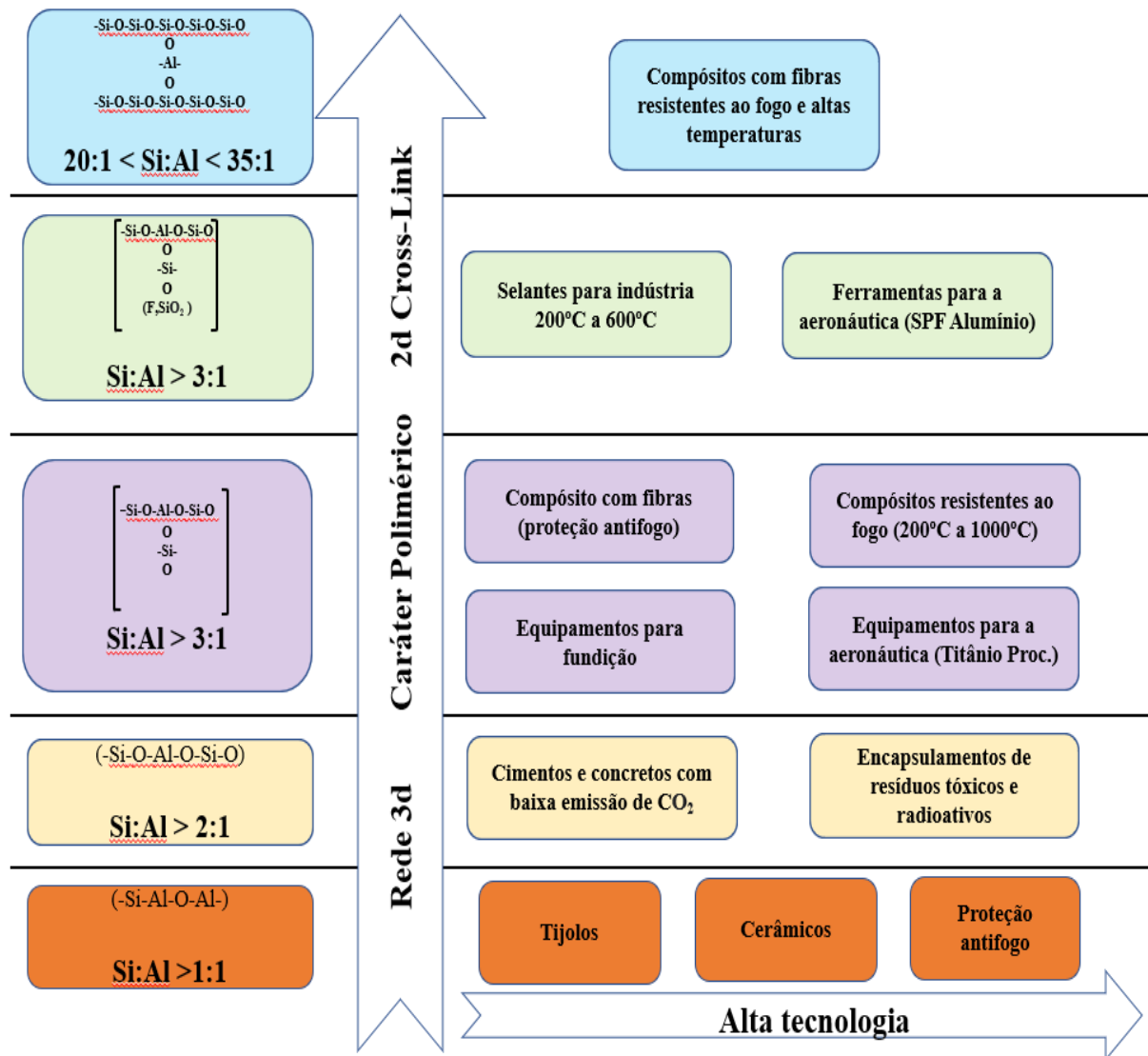
Figura 3 – GEOMETRIA MOLECULAR Poli(sialate) e Zeólita A.



Fonte: Provis (2005).

A proporção Si/Al determina o número de unidades monoméricas -Si-O-Al-O- nas estruturas tetraédricas amorfas. Em geral, o aumento dessa relação tende a provocar efeitos como aumento da resistência mecânica nos geopolímeros, resultando em suas diferentes propriedades e possibilidades de aplicações (PINTO, 2004; SEVERO et al., 2013; OZER; SOYER-UZUN, 2015; ALVARENGA, 2018). A Figura 4 demonstra as principais proporções e aplicações dos materiais geopoliméricos.

Figura 4 – Relação das diferentes aplicações de materiais geopoliméricos.



Fonte: Pinto (2006, adaptado).

3.3 Ativação Alcalina

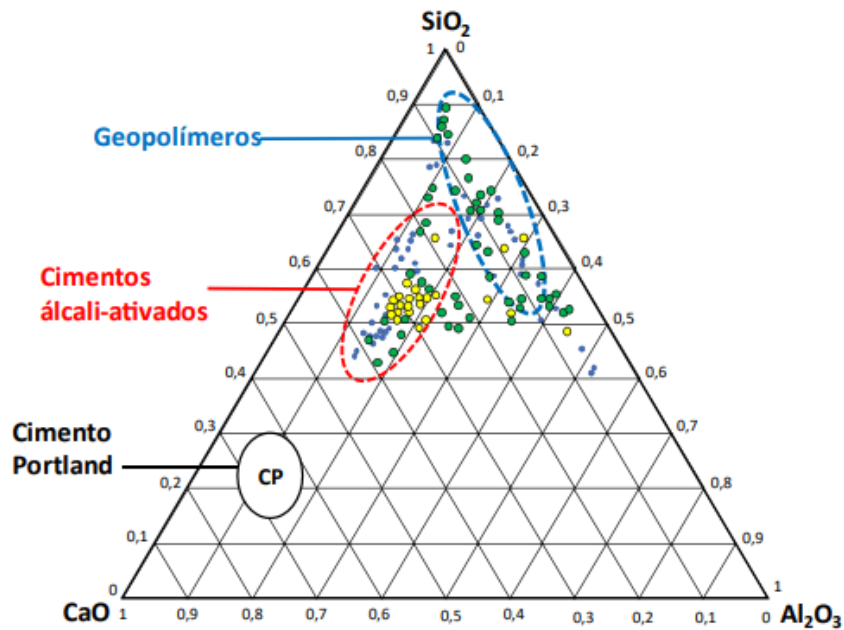
O principal método síntese de geopolímeros se dá por meio da ativação alcalina. A ativação alcalina é o termo genérico utilizado para a reação de um aluminossilicato (precursor) em soluções alcalinas (ativador), a fim de produzir um aglutinante endurecido pela combinação dessas duas fases (PROVIS, 2014).

Agglutinantes ativados alcalinamente podem ser produzidos por duas vias principais. A primeira delas consiste em uma mistura de duas partes (*two-parts mix*), ENVOLVENDO a preparação de um ativador alcalino líquido para, então, ser misturado com um precursor sólido.

A segunda via, corresponde a uma mistura de apenas uma parte (*one-part mix*), na qual ao pó seco é adicionada água. As principais vantagens neste tipo de produção se referem à redução do manuseio da solução alcalina (corrosiva), mitigando as limitações relacionadas ao seu transporte e armazenamento (KOLOUSEK et al., 2007; KE et al., 2015; YE et al. 2016; YUN-MING et al., 2017; PROVIS, 2018). De acordo com Provis (2018), apesar da via tipo *two-parts mix* ser a mais utilizada, espera-se que o método *one-part mix* seja uma tecnologia mais escalável, devido à produção e à distribuição de fábrica como material ensacado. Segundo o autor, a mistura de duas partes deverá ser amplamente utilizada na produção de pré-moldado, cujo ambiente é mais regulado em relação à adição de controles químicos e ao regime de cura.

De acordo com Palomo, Grutzeck e Blanco (1999) e Palomo et al. (2014), os ligantes alcali-ativados podem ser divididos em dois tipos: as pastas com alta concentração de cálcio e as pastas com baixa concentração de cálcio. O primeiro refere-se aos materiais cimentantes compostos, predominantemente, por silício (Si) e cálcio (Ca), com processo de ativação realizado, sob concentrações baixas do ativador alcalino. O segundo tipo de ativação alcalina, ou seja, as pastas com baixa concentração de cálcio ativadas alcalinamente, refere-se aos materiais pozolânicos compostos, essencialmente, por Si e Al, os quais reagem na presença de umidade e alta concentração do ativador alcalino, formando composto aglomerantes denominados cimentos pozolânicos. A Figura 5 apresenta uma classificação dos ligantes em função dos teores de CaO, SiO₂ e Al₂O₃.

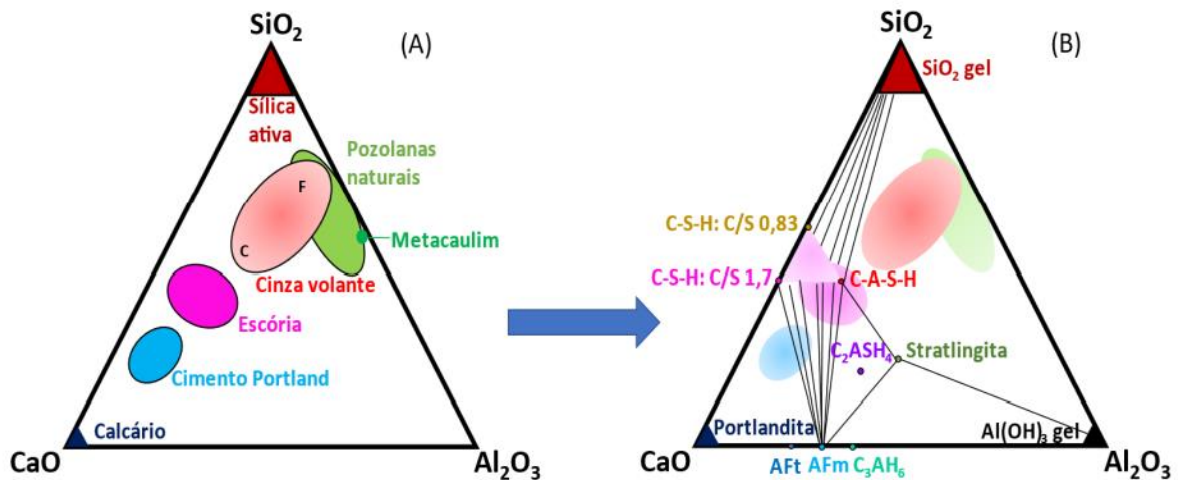
Figura 5 – Diagrama ternário de identificação de ligantes cimentícios em relação à composição de CaO, SiO₂ e Al₂O₃



Fonte: Provis e Bernal (2014, adaptado).

Scrivener e Nonat (2011) descrevem o diagrama ternário da Figura 6, em que se situam os materiais precursores e alguns produtos formados durante sua hidratação na ativação alcalina. Nesta circunstância, o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) é a principal fase formada na reação de hidratação do cimento Portland. Por outro lado, a escória, que apresenta um alto teor de alumina, quando entra em contato com a portlandita (Ca(OH)_2) gerada na hidratação do cimento Portland forma o alumino silicato de cálcio hidratado (C-A-S-H). Os autores também constataram que no uso de materiais com teores de alumina superiores ao óxido de cálcio (CaO), como metacaulim e cinzas volantes, a quantidade de produtos hidratados com cal (CaO) é reduzida à medida que ocorre um aumento na formação de produtos com sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃).

Figura 6 - A) Diagrama ternário dos materiais cimentícios CaO-Al₂O₃-SiO₂ e B) fases hidratadas do sistema CaO-Al₂O₃-SiO



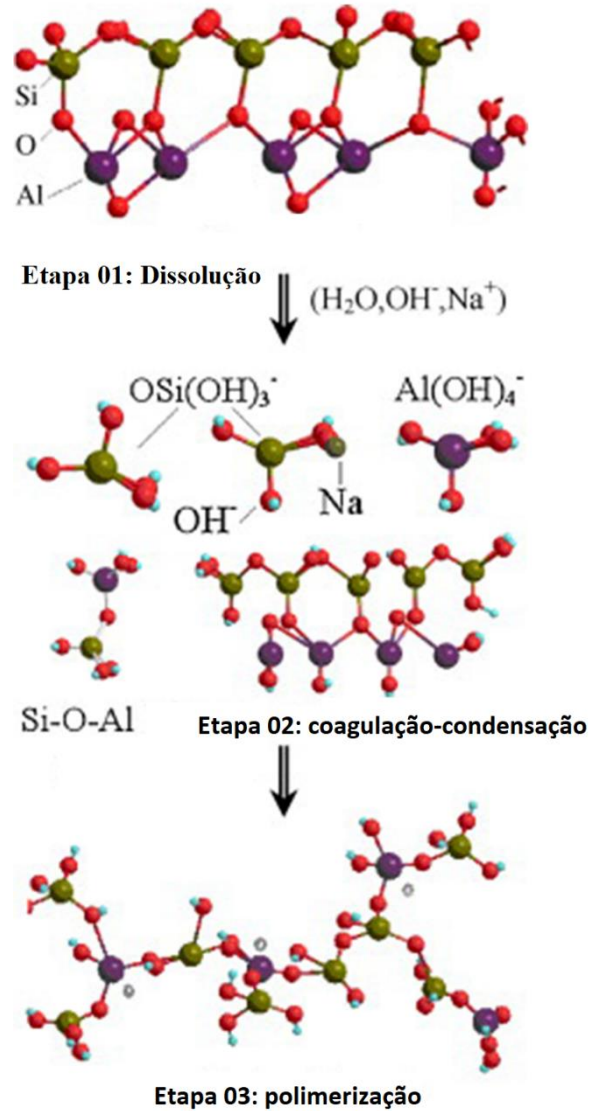
Fonte: Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011).

Juenger et al. (2011) evidencia que materiais com menores teor de cálcio apresentam um gel polimérico (N-A-S-H), sendo N o cátion do metal alcalino da solução ativadora. Segundo Provis (2014), o precursor rico em cálcio em elevado pH forma um gel polimérico (N-C-A-S-H), com ligações curtas. Nos geopolímeros, o produto formado será o N-A-S-H que, para Singh et al. (2015), é formado por redes tridimensionais. Ademais, o autor descreveu que os princípios básicos para o desenvolvimento de geopolímeros estáveis são que os precursores sejam amorfos e possuam quantidade suficiente de sílica reativa, fácil poder de liberação do alumínio e baixa demanda de água.

3.4 Mecanismos de reação do cimento geopolimérico

A reação de geopolymerização é formada em duas fases: lixiviação da matéria-prima de aluminossilicato em solução alcalina, gerando uma superfície sólida numa fase gel e, posteriormente, nucleação e condensação da fase gel para formação de um sólido aglutinante. De acordo com a literatura especializada, em 1994, Glukhovsky definiu o mecanismo de geopolymerização para os materiais ricos em sílica e alumina reativa, dividido em três etapas: dissolução-coagulação, coagulação-condensação e condensação-cristalização (DUXSON et al., 2007; SHI; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2011; PALOMO et al., 2014). A Figura 7 ilustra esse mecanismo até a etapa de condensação.

Figura 7 – Descrição do mecanismo de geopolimerização



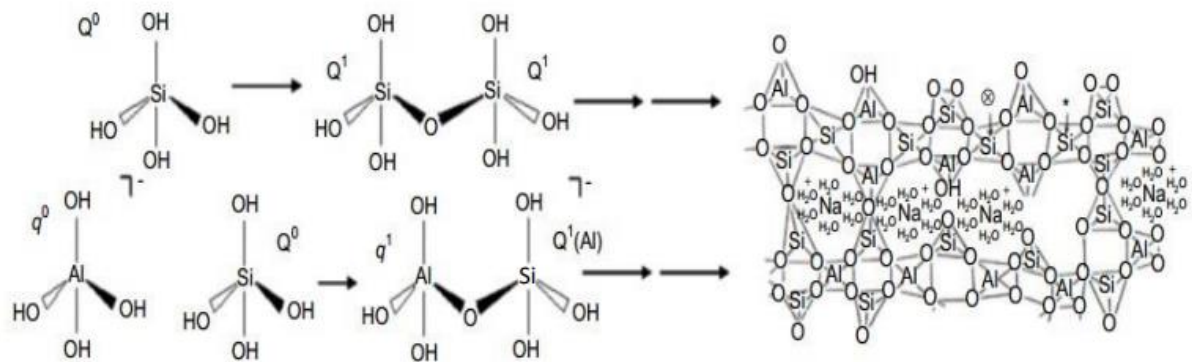
Fonte: Yao et al. (2009, adaptado).

O processo de geopolimerização inicia-se na fase destruição-coagulação, com o rompimento das ligações Si-O-Si e Al-O-Si, que ocorre quando os compostos entram em contato com uma solução com pH altamente alcalino. Os monômeros formados estão sob a forma de silicatos e aluminatos, os quais são dissolvidos e transformados em uma fase coloidal (gel 1) para o posterior processo de policondensação (DUXSON, 2007). Nesta etapa, ocorre uma reação de substituição nucleofílica, em que as espécies $[\text{Al(OH)}_4]^-$ e $[\text{SiO(OH)}_3]^-$ são ligadas umas às outras pela atração entre um dos grupos OH^- , a partir de $[\text{SiO(OH)}_3]^-$ e de íons de Al do $[\text{Al(OH)}_4]^-$, resultando em um complexo intermediário. Na reação intermediária, a razão Si/Al é aproximadamente 1, indicando a alta concentração de íons Al^{3+} nas primeiras

horas da reação, devido às ligações de Al-O serem mais fracas se comparadas às de Si-O (PALOMO et al., 2004; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2005; PROVIS et al., 2005;).

Com o avanço da reação, novas ligações Si-O do precursor dissolvem-se e um novo gel é formado e precipitado. Os autores Sharp et al. (2010) identificaram que nesta fase tem-se novas formações de estruturas bi e tridimensionais, via ligações de hidrogênio com liberação de água, representadas na Figura 8. O aumento da relação Si/Al promove a melhoria significativa das propriedades mecânicas dos géis de aluminossilicato formados (SHI, PALOMO, FERNANDEZ, 2011).

Figura 8 - Representação esquemática da policondensação de monômeros do geopolímero.



Fonte: Sharp, Macphee e Gartner (2010).

Na etapa de policondensação (Figura 8), as moléculas maiores se aglutinam formando a polimerização e uma estrutura condensada. Shi, Fernández-Jiménez e Palomo (2011) citam que o principal produto dessa reação é um gel aluminossilicato alcalino amorfo (N–A–S–H), cuja composição varia de acordo com o tipo de ativador alcalino usado, as condições de síntese e o material de partida.

3.5 Precursores

Conforme apontado anteriormente, os precursores são materiais constituídos de silício e alumínio, que possuam estrutura amorfa ou semicristalina. Segundo Khale e Chaudhary (2007), qualquer fonte de alumínio e sílica que sejam facilmente dissolvidos em uma solução alcalina pode ser utilizada como um precursor geopolimérico.

As características macroscópicas dos geopolímeros produzidos a partir de diferentes fontes são similares, porém variam em função da microestrutura, propriedades físicas, químicas e mecânicas dos precursores (DUXSON, 2006; ALVARENGA, 2018). Desse modo, geopolímeros que são produzidos a partir de matérias-primas tratadas termicamente, tais como cinzas volantes, metacaulim ou escória de alto forno, podem apresentar propriedades mecânicas semelhantes. Porém, as relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ são diferentes para atingir as resistências mecânicas. Entende-se, portanto, que os resíduos industriais podem ser utilizados como precursores, por exemplo, como os resíduos de mineração. As caracterizações físico-químicas, morfológicas e mineralógicas dos resíduos de mineração vêm sendo estudadas como alternativas na produção de geopolímeros (LOTTERMORSER, 2010).

Segundo Komnitsas e Zaharaki (2007), o metacaulim foi o primeiro material utilizado para produção de geopolímeros. O caulim consiste em um minério a base de aluminossilicato hidratado, que se encontra muito próximo à superfície terrestre e tem elevada pureza. Os principais consumidores desse mineral são as indústrias papeleiras e de cerâmicas. O Brasil representa 6,4 % da produção mundial de caulim (DNPM, 2013a). O material deve apresentar pureza superior a 90 % para permitir o uso do caulim no setor industrial. O processamento térmico da caulinita resulta na transformação do alumínio, com coordenação octaédrica do caulim, em pentaédrico e tetraédrico, obtendo, assim, um material amorfo e altamente reativo (HELLER-KALLAI, 2006). Esse processo ocorre com a perda de água em 100 °C, a desidroxilação entre 450 °C a 700 °C e a obtenção da caulinita entre 700 °C a 900 °C (YUN-MING et al., 2016).

As cinzas volantes são resíduos do processo de queima do carvão mineral, sob a forma de pó fino transportado pelos gases da combustão. Os principais constituintes são óxidos de silício (SiO_2) e de alumínio (Al_2O_3), podendo conter óxidos de ferro (Fe_2O_3) e cálcio (CaO) (PROVIS e BERNAL, 2014). Estima-se que a geração anual de cinzas volantes seja de 750 milhões de toneladas (ZHOU et al., 2016; YANG et al., 2018a). As cinzas volantes possuem a presença de aluminossilicatos, em fase amorfa e cristalina, e o formato das partículas em formas esféricas, fatores que atribuem melhor trabalhabilidade às pastas de geopolímero (YANG et al., 2018b; KOSHY et al., 2019; ZHU et al., 2019).

Segundo Gomez-Zamorano et al. (2017), as resistências apresentadas pelos geopolímeros que utilizam cinzas volantes como material precursor são semelhantes às do metacaulim, 45 MPa e 85 MPa. Os geopolímeros sintetizados por Chindaprasirt et al. (2009) apresentaram uma resistência de 35 MPa, usando cinzas volantes e uma mistura de silicato de

sódio e NaOH 10 M como ativador alcalino, com cura de 65 °C por 48 horas. Nos estudos de Palomo et al. (2008) a resistência obtida foi de 80 MPa, utilizando a cinza volante com uma solução alcalina de 8 M (NaOH) e cura de 85 °C por 14 dias.

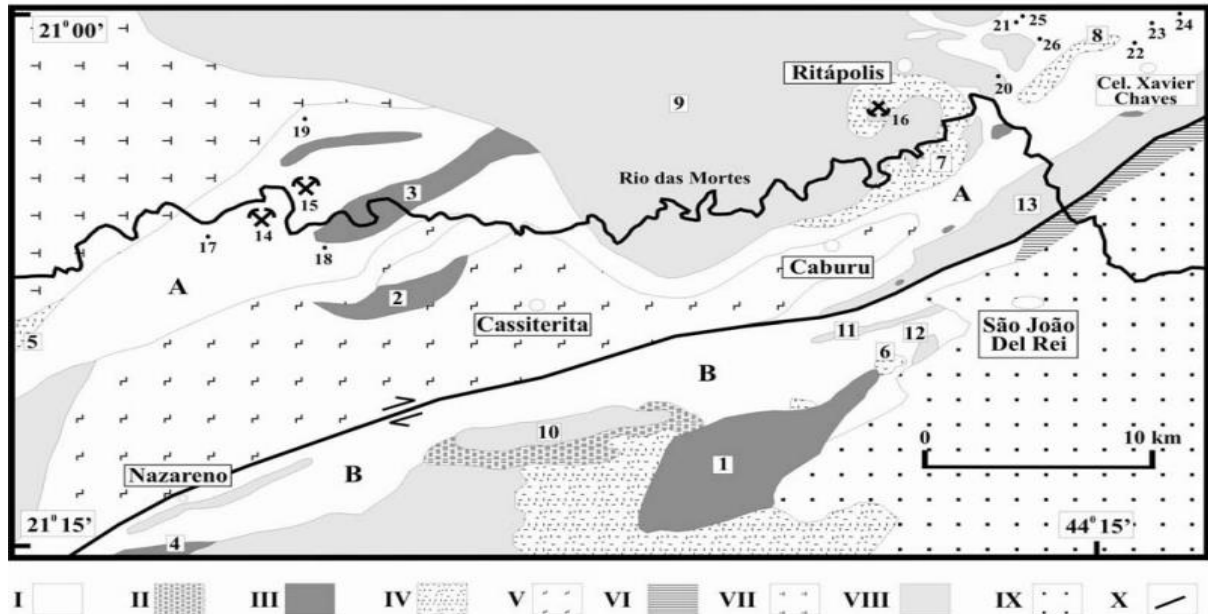
Essas diferenças das resistências podem estar relacionadas a fatores como: o tempo de cura, uma vez que a resistência dos geopolímeros tende a aumentar em tempos mais longos; e a concentração do ativador alcalino, pois uma elevada concentração torna o ativador mais viscoso, resultando em um processo de lixiviação mais difícil do aluminossilicato, levando a um menor grau de geopolimerização (TORRALBA; GOMES; JALALI, 2008; CHINDAPRASIRT et al., 2009).

3.5.1 Caracterização do precursor anfíbrito

Os resíduos de mineração podem ser definidos como resíduos, rejeitos ou outros materiais que não possuem valor agregado produzidos após a extração e processamento do material (HARRISON et al., 2002). A maioria de rejeitos de mineração são materiais aluminossilicatos, proporcionando fontes de ativação alcalina (TORRALBA; GOMES; JALALI, 2008).

Pires, Ribeiro e Barbosa (1990) designaram de “*greenstone belt* Barbacena” a sucessão de rochas meta-vulcano sedimentares que ocorrem na região entre Lavras e Conselheiro Lafaiete. Posteriormente, Ávila, Teixeira e Pereira (2004) propuseram a subdivisão deste *greenstone* em três grandes faixas: Dores de Campos, Nazareno e Rio das Mortes (Figura 9). Os litotipos presentes no Greenstone Belt consistem principalmente de Anfibólitos (metabasaltos), Xisto Anfibólico, Xisto Talco Clorita e Serpentinóides. Os minerais de interesse econômico, por exemplo tantalita, microlita e cassiterita, encontram-se em corpos pegmatíticos, que ocorrem encaixados discordantemente em rochas anfibolíticas do *greenstone belt* (PEREIRA; ÁVILA; NEUMANN, 2004).

Figura 9 - Mapa geológico da Província Pegmatítica de São João Del Rei



Fonte: Pereira, Ávila e Neumann (2004). Legenda: (I) gnaisses e rochas do Greenstone Belt Barbacena: (A) Faixa Rio das Mortes - predominância de anfibolitos, pelitos e gonditos, (B) Faixa Nazareno - predominância de rochas metaultramáficas komatiíticas, pelitos e quartzitos, (II) Peridotito-Piroxenito Forro, (III) piroxenitos/gabros, (IV) dioritos/quartzo dioritos, (V) Tonalito-Trondhjemito Cassiterita, (VI) gnaiss granítico milonitizado, (VII) Trondhjemito Tabuões, (VIII) granitoides paleoproterozóicos, (IX) rochas metassedimentares proterozóicas: megassequências São João del Rei (Paleoproterozóico - Estateriano), Carandaí (Mesoproterozóico) e Andrelândia (Neoproterozóico), (X) falha transcorrente. (1) Gabro São Sebastião da Vitória, (2) Piroxenito-Gabro Manuel Inácio, (3) Gabro Rio dos Peixes, (4) Gabro Rio Grande, (5) Diorito Rio Grande, (6) Quartzo Diorito do Brito, (7) Diorito Brumado, (8) Quartzo Monzodiorito Glória, (9) Granitóide Ritápolis, (10) Granitóide do Lajedo, (11) Granodiorito Brumado de Baixo, (12) Suíte Serinha (Granodiorito Brumado de Cima e corpos granofíricos), (13) Gnaiss Granítico Fé, (14) Mina do Volta Grande, (15) Mina Minas Brasil, (16) Mina do Paiol, (17) Pegmatito do Fundão, (18) Pegmatito Serra, (19) Pegmatito do Fumal, (20) Pegmatito Olaria, (21) Pegmatito Penedo, (22) Pegmatito Mato Virgem, (23) Pegmatito Socêgo, (24) Pegmatito Cascalho Preto, (25) Pegmatito Cavalo do Buraco, (26) Pegmatito Prainha.

Os pegmatitos são tipicamente corpos lenticulares, sub-horizontais e tabulares, compostos basicamente por albita, microclina, quartzo, moscovita, lepdolita e espodumênio, nos quais cassiterita, microlita, tantalita, fluorita, apatita e berilo aparecem como minerais secundários. Sua ocorrência aparece ora concordante, ora discordante da xistosidade da rocha encaixante, o anfibolito (DINIZ-PINTO; HOFMEISTER, 2004).

Os anfibolitos são compostos principalmente por Ca-anfíbólio e feldspato plagioclásio, podendo conter, em menor quantidade, os minerais epidoto, clorita, minerais opacos, quartzo, carbonatos, titanita e zircão. O Ca-anfíbólio varia a coloração de verde azulado (Mg-hornblenda) a verde oliva (Fe-hornblenda), nos anfibolitos mais ricos em ferro. O plagioclásio tem como característica fenocristais contornados pela foliação dobrada e transposta Sn) (DINIZ-PINTO; HOFMEISTER, 2004).

Segundo os levantamentos de pesquisa de campo na região realizados por Toledo (2002, p. 99), a maior quantidade de anfíbolito presente é em rocha máfica, caracterizada como “encaixante de veios pegmatíticos mineralizados em Sn-Ta-Nb-Be-Li”. Ela descreve, ainda, que a granulação da rocha é muito fina, inferior a 1 mm, com coloração verde clara (devido a componentes mais xistosos) a verde acinzentada (devido aos metabasaltos, anfíbolitos) (TOLEDO, 2002, p. 99).

A lavra dos pegmatitos em rocha anfíbolito como encaixante é uma importante fonte de tântalo e nióbio. O Brasil é o maior produtor de nióbio, responsável por aproximadamente 98 % do total mundial, seguido pelo Canadá e pela Austrália, que correspondem ao percentual restante (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY – USGS, 2020). Esse metal é utilizado na infraestrutura industrial, na fabricação de automóveis, em estruturas para a construção civil, na produção e no desenvolvimento de tecnologia de ponta em centro de pesquisas (LEMOS JÚNIOR, 2012, p. 24).

Nessas jazidas, a lavra é realizada a céu aberto através da utilização de explosivos (detonação) e desmonte, para a retirada da extensa camada de anfíbolito até a obtenção do veio pegmatítico. Após lavrado, o anfíbolito é classificado como estéril e armazenado em pilhas de estéril, constituindo grande volume em uma alta relação estéril/minério – REM.

Diante desse cenário, este estudo tem como objetivo a utilização/reaproveitamento do anfíbolito, rejeito (estéril) da mineração de nióbio e tântalo.

3.6 Ativadores

Segundo Duxson et al. (2007), a partir da elevação da alcalinidade do meio, é possível dissolver a sílica e os hidróxidos de alumínio contidos nos materiais precursores. A solução ativadora tem um importante papel no processo de geopolimerização, pois ela é responsável por controlar os mecanismos iniciais da reação, dissolver a alumina e a sílica presentes no precursor e promover as demais etapas da reação (EDUOK, 2016).

O ativador alcalino é constituído de metal alcalino MOH ou metal alcalino terroso, no qual M é o metal alcalino (KHALE e CHAUDHARY, 2007; SEVERO et al., 2013). Segundo Pettermann et al. (2021), as soluções ativadoras podem ser classificadas quanto à sua natureza, a partir de sua composição química, nos seguintes termos:

- Hidróxidos de metais, MOH

- Sais de ácidos fracos, M_2CO_3 , M_2SO_3
- Silicatos, $M_2O.nSiO_3$
- Aluminatos, $M_2O.nAlO_3$
- Aluminossilicatos, $M_2O.nAl_2SO_3-(2-6) SiO_2$
- Sais de ácidos fortes, M_2SO_4

As escolhas de natureza e de concentração dos ativadores estão relacionadas ao tipo de estrutura e às propriedades mecânicas dos produtos que se deseja obter, além da disponibilidade e do custo dos materiais (ALVARENGA, 2018). Usualmente, utiliza-se a mescla dos ativadores entre hidróxidos de metais (sólidos com dissolução em água) e silicatos (líquidos ou sólidos dissolvidos em água) (CRIADO; PALOMO; FERNANDEZ-JIMENEZ, 2005).

O NaOH é a base de hidróxido mais utilizada devido à sua maior disponibilidade e ao seu custo, entretanto sua natureza extremamente corrosiva requer equipamentos apropriados para a mistura (PROVIS, 2009). A resistência à compressão dos geopolímeros está associada ao desenvolvimento microestrutural no mecanismo de geopolimerização. Os aluminossilicatos são dissolvidos mais facilmente em hidróxido de sódio do que em hidróxido de potássio. Contudo, os geopolímeros produzidos com potássio apresentam uma resistência à compressão 42% maior que aqueles produzidos com sódio (YUN-MING et al., 2016).

No processo de ativação, a hidroxila (OH) age como catalisador da reação e o cátion de metal age como elemento formador da estrutura, balanceando, dessa forma, a carga negativa da estrutura transportada pelo tetraedro de alumínio (DUXSON et al., 2007). A concentração do álcali é um dos fatores mais importantes da geopolimerização, em que a maior concentração do ativador aumenta a velocidade de reação, gerando um material menos poroso e mais resistente. Porém, o excesso de hidroxilas pode antecipar a precipitação do gel e, conseqüentemente, diminuir a resistência (EDUOK, 2016). Alguns estudos, como os de Khale e Chaudhary (2007) e de Hounsi et al. (2014), mostram que, para a ativação alcalina com KOH, a resistência mecânica do geopolímero cresce até a concentração 10 M e decresce em concentrações entre 10 M e 15 M, devido ao excesso de íons K^+ na estrutura.

O segundo ativador mais utilizado é o silicato de sódio, produzido a partir da calcinação de um carbonato com uma fonte de sílica em temperaturas de aproximadamente 1500 °C, cuja necessidade energética reduz sua sustentabilidade (FOLETTTO et al., 2006). De acordo com Tchakouté et al. (2016), a produção do silicato de sódio durante a queima do

carbonato de sódio (Na_2CO_3) e quartzo (SiO_2) emite, aproximadamente, 1,5 kg de dióxido de carbono para cada kg de solução produzida.

A incorporação de silicatos pode contribuir com a cinética das reações durante a ativação, promovendo melhora na resistência mecânica nas primeiras idades e melhorias estruturais (KOMNITSAS e ZAHARAKI, 2007). Os baixos teores de sílica dissolvidos no silicato favorecem a formação de uma estrutura com maior grau de ordenação em um menor intervalo de tempo, ao passo que a relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ modifica o grau de polimerização dos materiais dissolvidos em solução de silicato (DUXSON, 2006). No entanto, o excesso de silicato no sistema pode reduzir a resistência mecânica, uma vez que diminui a evaporação da água e dificulta a formação da estrutura geopolimérica (EDUOK, 2016).

Provis et al. (2014) constataram que misturas ativadas por hidróxido podem apresentar uma melhor trabalhabilidade em comparação aos ativados por silicato. A viscosidade é o fator responsável por esse parâmetro, no qual as viscosidades das soluções concentradas de hidróxido são maiores se comparadas às de soluções de silicato alcalino (PROVIS e BERNAL, 2014).

3.7 Efeito dos constituintes

A química dos geopolímeros é afetada pela composição química e reatividade dos materiais de aluminossilicatos com as soluções alcalinas. De acordo com Juengsuwattananon et al. (2019), as propriedades das pastas geopoliméricas são diretamente afetadas pelas: razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, razão $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, razão $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Na}^+$ ou K^+) e pela razão de líquido-proporção sólido.

Duxson (2006) verificou, por meio de análises microestruturais - MEV, que a relação Si/Al é determinante para a porosidade da matriz ligante. Essa, por sua vez, é uma das características responsáveis por fatores que melhoram a durabilidade do geopolímero (DUXSON et al., 2007). A pesquisa de Silva et al. (2007) com metacaulim sugeriu que o componente Al pode dissolver-se mais facilmente do que o silicato, produzindo a estrutura poli (sialate). Quando se aumentam os teores de Si/Al , a hidrólise de SiO_2 resulta na formação de silicatos oligoméricos, compondo uma rede tridimensional poli(sialate-siloxo) e poli (sialate-disiloxo) com os $\text{Al}(\text{OH})^{-4}$. Esses aumentos de ligações Si-O-Si e da sílica residual como reforço são diretamente proporcionais à resistência mecânica (SILVA; CRENSTIL; SIRIVIVATNANON, 2007).

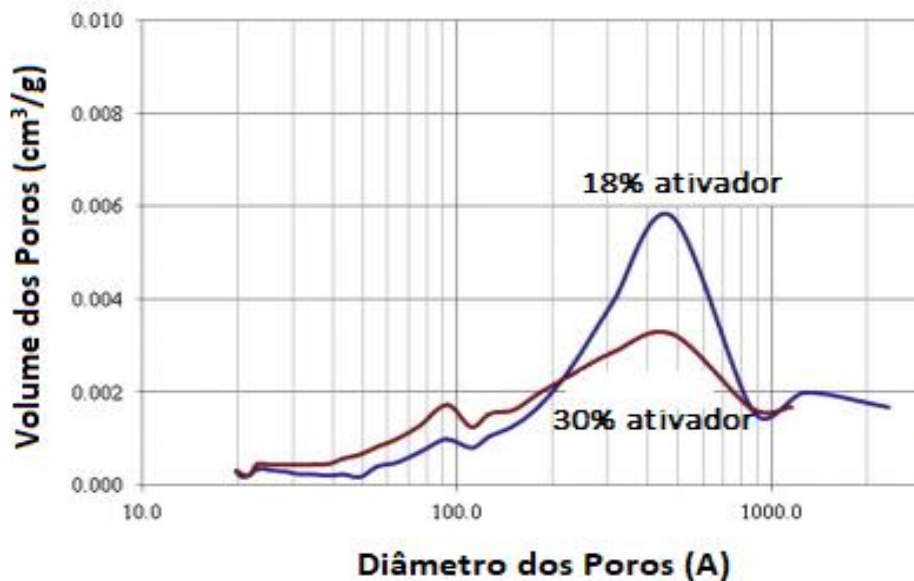
Conforme estudo De Silva et al. (2007), verificaram através de ensaios de compressão e análises de microestrutura que os geopolímeros a base de metacaulim, com uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 3,81 – 5,01 MPa tiveram ótimos valores de resistência à compressão com valores acima de 15 MPa. Observaram ainda que em baixo teor de SiO_2 e alto valor de Al_2O_3 , obteve-se menores tempo de cura, porém com menores valores de resistência a compressão. Assim, confirma-se o acréscimo de resistência à compressão com a maior relação dos óxidos.

Segundo Dehghani et al. (2021), a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tem um efeito fundamental nas resistências mecânica e ao fogo das pastas geopoliméricas. De acordo com os autores, a ativação do metacaulim com silicato de sódio em relações Si/Al inferiores a 1,4 obtiveram pastas com elevados poros interconectados, ao passo que as relações acima de 1,65 resultaram em uma pasta com pequenos poros distribuídos.

Outra relação importante é a $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, na qual o ativador está relacionado com o grau de polimerização. Um aumento no teor de álcali ou uma diminuição no teor de silicato aumenta a resistência à compressão dos geopolímeros, atribuída à formação de estruturas de rede de aluminossilicato (JAARSVELD, 1999). Estudos elaborados por Criado, Palomo e Fernández-Jiménez (2005), para a ativação alcalina de cinzas volantes com adição de sílica solúvel, avaliaram que as melhores relações de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ foram entre 0,19– 1,17. A pesquisa de Vargas et al. (2011) obteve, no que concerne a ativação de cinza volante com NaOH, relações de $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ com uma maior resistência à compressão, em valores de 0,4 comparados com a razão de 0,2.

Singh et al. (2005) realizaram estudo sobre a porosidade de cinzas volantes ativadas com diferentes quantidades silicato de sódio e hidróxido de sódio, 18% e 30%. Para a menor concentração do ativador (18%), os poros das pastas geopoliméricas desenvolvidos apresentaram um volume de $0,006 \text{ cm}^3/\text{g}$, correspondendo ao dobro de volume comparando à dosagem mais alta de ativador (30 %), aproximadamente $0,003 \text{ cm}^3/\text{g}$. Indicando que quando os poros são menores e estreitos devido à maior concentração de ativador, proporcionando maior dissolução de partículas e formação de produtos da reação. Essa porosidade reduzida proporciona aumento de forças e de resistência na pasta. A Figura 10 ilustra os resultados.

Figura 10 - Distribuição do tamanho dos poros de pastas geopoliméricas baseadas em cinzas volantes em diferentes dosagens ativadoras



Fonte: Singh et al. (2015, adaptado).

3.8 Argamassas

Segundo Fiorito et al. (2009), as argamassas são definidas como uma mistura de aglomerantes hidráulicos, agregados minerais e aditivos que, preparada em obra com adição de água, possibilita a formação de uma massa viscosa, plástica e aderente.

De acordo com Carasek (2010), a classificação das argamassas industrializadas relaciona as funções que desempenham associadas as suas finalidades. De uma maneira geral, são classificadas em três grupos: argamassas básicas, que são utilizadas para assentamento de blocos, revestimento de paredes e contrapiso; argamassas colantes, que são utilizadas para assentamento de revestimentos cerâmicos em pisos ou paredes; argamassas de rejuntamento.

Em 1994, o Comitê Brasileiro de Cimento, Concretos e Agregados, CB-18 da ABNT, iniciou os estudos para a normalização das argamassas colantes. Em 1998, foram aprovadas e publicadas as primeiras normas, dando origem às Normas Brasileiras - NBRs 14081-1 a 14081-5/2012 (COSTA; CINCOTTO; PELIGGI, 2007).

Segundo a NBR 14081 (ANBT, 2004) as argamassas colantes (AC) são classificadas em três grupos: argamassa colante industrializada do tipo I (AC I), com características de resistência às solicitações mecânicas e termo-higrométricas indicadas para revestimentos internos, que possuem menor teor de aditivos químicos; argamassa colante industrializada do tipo II (AC II), com características de adesividade permitindo absorver os esforços existentes

em revestimentos de pisos e paredes internos e externos sujeitos a ciclos de variação termo-higrométrica e à ação do vento; argamassa colante industrializada do tipo III (AC III), que apresenta resistência de aderência superior às anteriores.

3.8.1 Adesão e Trabalhabilidade

Adesão das argamassas colantes é a capacidade que o material apresenta para ancorar na superfície da base através da penetração da pasta nos poros, reentrâncias e saliências, e posteriormente um endurecimento gradativo da pasta. É a soma das interações intermoleculares (Van der Waals e eletrostática) que ocorrem na interface entre superfícies de contato, cujo somatório é uma força de atração entre moléculas distintas CARASEK, 1996; PÓVOAS, 2005).

Segundo Recena (2008), a adesão depende da coesão e da plasticidade da argamassa, decorrente do vácuo gerado no processo de deformação da argamassa quando aplicada sobre a superfície do substrato. As argamassas geralmente possuem uma coesão elevada, porém alguns equipamentos utilizados, como a desempenadeira, tendem a melhorar a superfície de contato com o substrato.

A definição de trabalhabilidade atribuída por Carasek (2007, p. 875) é a seguinte: “propriedade das argamassas no estado fresco que determina a facilidade com que elas podem ser misturadas, transportadas, aplicadas, consolidadas e acabadas, em uma condição homogênea”.

A trabalhabilidade está diretamente relacionada às propriedades de consistência e plasticidade. A consistência é definida como a facilidade da argamassa em se deformar sob ação de cargas, já a plasticidade é a propriedade pela qual a argamassa tende a conservar-se deformada, após a retirada das tensões de deformação (CARASEK, 2007).

Os fatores que influenciam a trabalhabilidade são: teor de água, proporção entre aglomerantes e agregados, a distribuição granulométrica, o tipo de mistura e transporte, a forma de aplicação e as características do substrato (BAUER, 2005). Em argamassas geopoliméricas, o tipo de ativador alcalino é outro fator de influência no desenvolvimento da trabalhabilidade (ZHANG et al., 2018). Na geopolimerização a água não exerce influência direta na reação, entretanto seu teor pode afetar as propriedades da mistura tanto no estado fresco, melhorando a trabalhabilidade, quanto endurecido, em que a resistência à compressão é prejudicada (HARDJITO e RANGAN, 2005).

Jumrat et al. (2011) mostraram que a fluidez diminui com o aumento da razão de cinza volante/solução alcalina (solução de silicato de sódio – Na_2SiO_3 e hidróxido de sódio – NaOH), devido à alta viscosidade do silicato de sódio. Huseien et al. (2016) também confirmaram que o uso de silicato de sódio como ativador alcalino reduz a fluidez, além de que misturas usando apenas o NaOH como ativador possuem melhor trabalhabilidade do que as misturas de NaOH e Na_2SiO_3 .

De acordo com Almeida e Sichieri (2006), as argamassas colantes devem apresentar trabalhabilidade e plasticidade de forma que o espalhamento na superfície tenha um ângulo de contato próximo de zero e cobertura eficiente na interface entre os constituintes da argamassa colante e a placa.

3.8.2 Resistência à compressão

Segundo Tristão (1995), as argamassas devem possuir resistência para suportar a movimentação da base devido a recalques, variação dimensional (umedecimento e secagem) ou dilatação e contração (variações de temperatura).

A argamassa deve absorver pequenas deformações sem apresentar rupturas (METHA e MONTEIRO, 2014). Essa capacidade de resistirem a esforços de tensões à tração, à compressão e ao cisalhamento é relacionada à resistência mecânica (DIÓGENES, 2016). Segundo Zhang (2018), a resistência à compressão deve ser o primeiro parâmetro a ser avaliado em misturas de argamassas geopoliméricas.

Os requisitos mecânicos e reológicos das argamassas seguem as exigências da NBR 13281 (ABNT, 2005), descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Relação das exigências mecânicas e reológicas para argamassas, revestimento de paredes e tetos.

Características	Identificação	Limites (Mpa)
Resistência à compressão aos 28 dias (Mpa)	I	$\geq 0,1$ e $< 4,0$
	II	$\geq 4,1$ e $\leq 8,0$
	III	$> 8,0$

Fonte: NBR13281 (ABNT, 2005).

Nesse caso, as argamassas foram classificadas de acordo com a resistência à compressão, exemplificando três tipos de identificação, segundo os limites das resistências medidos em Mpa.

3.8.3 Resistência de aderência à tração

A NBR 13528 (ABNT, 2010) define a resistência de aderência à tração como a tensão máxima suportada por uma área limitada de revestimento, na interface substrato-revestimento, quando submetido a um esforço normal de tração.

A aderência está diretamente relacionada com a trabalhabilidade da argamassa (por exemplo: materiais e reologia), com a energia de impacto no processo de execução, além das características e propriedades do substrato (rugosidade, porosidade, sucção de água etc.), fatores externos e as técnicas de execução (preparo da base) (CARASEK, 2007).

Quando a argamassa no estado plástico entra em contato com a superfície do substrato, parte da água penetra pelos seus poros e suas cavidades, ocorrendo fenômenos de precipitação dos produtos da hidratação. Após um período, esses precipitados intracapilares exercem ação de ancoragem da argamassa à base. O acúmulo de água na interface placa/argamassa colante resulta numa região com alta relação água/cimento, gerando alta porosidade e menor resistência mecânica (ALMEIDA, 2005).

Segundo Mansur (2007), pode ser realizado o uso de aditivos poliméricos para minimizar o efeito do acúmulo de água gerado pela baixa absorção de alguns substratos. Esses aditivos, após secagem, formam um filme polimérico na interface argamassa / placa cerâmicas, aumentando a aderência do sistema de revestimento.

As argamassas colantes disponíveis no mercado são compostas por um aglomerante, cargas minerais e aditivos modificadores. O aglomerante mais utilizado é o cimento Portland, sendo o C-S-H um dos maiores componentes da hidratação do cimento, sendo o principal responsável pelas propriedades da pasta de cimento endurecida (SANTOS, 2006).

Na utilização de ligante e de polímeros como aditivos, ocorre a interação de dois processos fundamentais: a formação de película de polímero e a hidratação do cimento (JENNI et al., 2005). Desse modo, argamassas com adições de polímero apresentam propriedades no estado fresco e são favorecidas pela formação de filme ou membrana polimérica que restringe a perda de água por evaporação para o ambiente e por absorção pelo substrato, aumentando o tempo de hidratação do cimento, o que influenciará na resistência de aderência dos sistemas de revestimentos cerâmicos (ALMEIDA e SICHIERI, 2006).

A avaliação da resistência de aderência à tração de revestimentos de argamassa colante, também denominada ensaio de arrancamento, segue os princípios da NBR 14081 (ABNT, 2010) expostos na Tabela 3 abaixo. Do mesmo modo, a Tabela 3 ilustra

determinação da resistência potencial de aderência à tração para argamassa para revestimento de paredes e tetos, conforme NBR 15528.

Tabela 3 - Classificação das argamassas por meio da resistência de aderência à tração

Classe	Resistência potencial de aderência à tração aos 28 dias, em função do tipo de cura (MPa)	
AC-I	Sob cura normal	$\geq 0,50$
	Sob cura submersa	$\geq 0,50$
	Sob cura em estufa	
AC-II	Sob cura normal	$\geq 0,50$
	Sob cura submersa	$\geq 0,50$
	Sob cura em estufa	$\geq 0,50$
AC-III	Sob cura normal	$\geq 1,00$
	Sob cura submersa	$\geq 1,00$
	Sob cura em estufa	$\geq 1,00$

Fonte: NBR 14081 (ABNT, 2012).

4 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Segundo Rodrigues et al. (2013), o planejamento de experimentos é uma metodologia a ser utilizada na quantificação ou na determinação da influência de variáveis de um processo sobre respostas desejadas, permitindo obter resultados confiáveis por meio de análises estatísticas consistentes.

Para um experimento planejado, alterações de variáveis são realizadas no sistema, de modo que se observa os dados de saída e se faz inferências sobre as variáveis que são responsáveis pelas respostas obtidas (MONTGOMERY e RUNGER, 2014). Quando se investe tempo para o desenvolvimento de um planejamento experimental com boa qualidade e definição da estratégia de realização dos ensaios, é possível reduzir o número de amostras ou repetições, consequentemente diminuindo o trabalho, tempo e custo do experimento (RODRIGUES e LEMMA, 2009).

Inicialmente, deve ser realizada a definição dos fatores e as respostas de interesse. Em seguida, o objetivo dos experimentos, para que se possa escolher o planejamento mais apropriado. Para um pesquisador utilizar com confiabilidade um planejamento de experimentos é necessário conhecer as operações experimentais que serão realizadas a depender do seu objetivo, de forma que objetivos diferentes exigem planejamentos diferentes

(NETO; SCARMINO; BRUNS, 2010). Além disso, deve-se ter uma ideia clara sobre os métodos de processamentos de resultados, para evitar erros sistemáticos e permitir uma estimativa dos erros com ampla validade (OEHLERT, 2010).

4.1 Projeto de Experimentos de Misturas

O Projeto de Experimentos de Misturas consiste em dois ou mais ingredientes que são misturados. A resposta a ser medida constitui-se numa propriedade intensiva da mistura, ou seja, sendo função das proporções dos componentes presentes (NUNES, 1998, p. 11).

O objetivo em um planejamento de mistura é determinar qual é a proporção dos componentes que conduz a um resultado desejado, em termos de uma variável que caracteriza a qualidade do produto. Nesses experimentos são realizadas várias combinações de proporções dos componentes. Assim, observa-se os valores de respostas esperados. A adequação de um modelo que relacione as respostas às proporções relativas de seus componentes é calculada através de uma equação matemática. Para esse modelo matemático proposto, pode-se obter uma superfície de resposta (CORNELL, 2002).

A investigação das propriedades de uma mistura se assemelha a um planejamento fatorial. Primeiramente, institui-se um modelo que descreva como as propriedades de interesse variam com relação a composição da mistura. Em seguida, o planejamento é realizado de acordo com as composições especificadas. Por fim, através dos experimentos realizados, o modelo é ajustado aos resultados e avaliado (BARROS NETO et al., 2010).

4.1.1 A Região Simplex

Em uma mistura de q componentes, na qual x_i é a proporção do componente i , em volume, peso ou número de mols, a soma das proporções de todos os ingredientes equivale a 1, ou seja, 100%, conforme a Equação 1 abaixo:

Equação 1

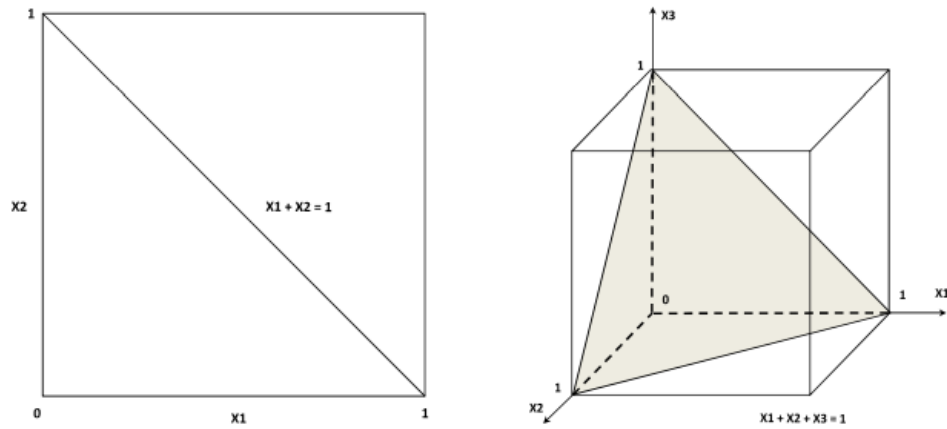
$$0 \leq x_i \leq 1 \quad i = 1, 2, \dots, q$$

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1$$

Fonte: Myers, Montgomery e Anderson-Cook (2009).

O espaço experimental de um arranjo de mistura normalmente tem algumas restrições, assumindo a forma de uma região com $(q-1)$ dimensões, denominada de região Simplex (CORNELL, 2002). A Figura 11 mostra o espaço fatorial para mistura de 2 e 3 componentes. Cada lado do triângulo corresponde a uma mistura binária e os vértices às formulações dos componentes puros. A soma de todos os componentes é uma constante igual a 1. Todas as proporções estão situadas entre zero e soma dos componentes individuais (BOX; HUNTER; HUNTER, 2005).

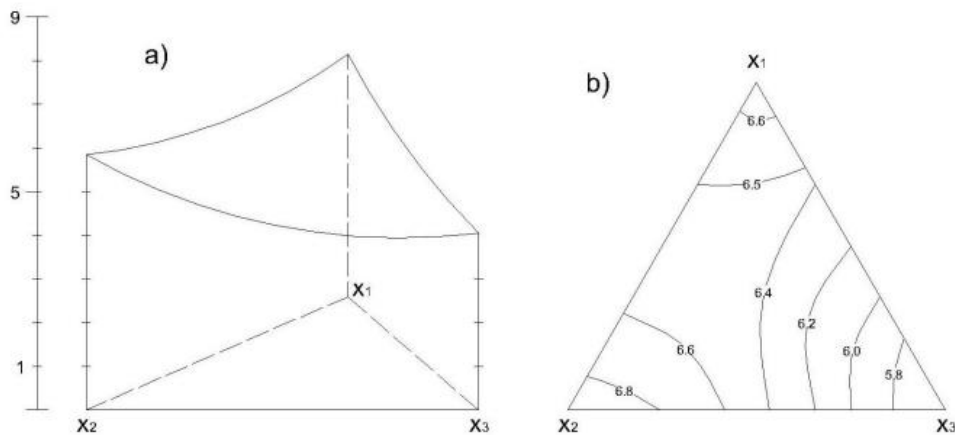
Figura 11 - Espaço fatorial restrito para mistura com 2 componentes (lado esquerdo) e para mistura com 3 componentes (lado direito)



Fonte: Myers, Montgomery e Anderson-Cook (2009).

Dessa forma, em uma mistura de três componentes, a variação de resposta para os experimentos podem ser descritas por uma superfície de resposta desenhada acima do triângulo ou através de curvas de nível, conforme ilustra a Figura 12.

Figura 12 - Representação da variação de resposta em uma mistura de três componentes. A) Superfície de resposta e b) Curvas de nível



Fonte: Myers, Montgomery e Anderson-Cook (2009).

A escolha do planejamento experimental de mistura é uma das etapas mais importantes da metodologia de pesquisa. Para realização do experimento, é necessário definir os pontos do simplex que serão utilizados, entre eles, o simplex centroid e o simplex lattice são amplamente utilizados nos experimentos de mistura (SCHEFFÉ, 1963; LAMBRAKIS, 1967; PINHEIRO et al., 2018).

A relação entre as variáveis de resposta e a proporção dos componentes de um arranjo de mistura é estabelecida em termos de uma equação matemática. A criação de superfície de resposta utiliza métodos estatísticos a fim de otimizar os processos. Os modelos de superfície de resposta são produtos dessa relação entre a variável de resposta e as proporções dos elementos n , definida por um polinômio de grau m , estimado por meio de uma regressão linear, quadrática ou cúbica.

Equação 2 - Modelo quadrático para estimativa de superfície de resposta

$$y_p = \beta_0 \sum_{i=1}^n \beta_i^* w_i + \sum_{i,j=1, i < j}^q \beta_{ij}^* w_i w_j$$

$$y_p = \beta^{*T} w + w^T B w$$

Fonte: Myers, Montgomery e Anderson-Cook (2009).

O coeficiente β_0 é desconsiderado por se tratar de fatores determinísticos. β_i^* mostra como cada componente contribui para a variável de resposta. Os termos i , j e k , indicam a interação entre os fatores. A equação é estimada com ajuda de softwares, como Minitab, que rearranjam as variáveis possibilitando melhores análises. Algumas vantagens em se utilizar a técnica de superfície de resposta é a obtenção de resultados resistentes aos impactos de condições não ideais, erros aleatórios e pontos influentes (CECON e SILVA, 2011).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

5.1.1 – Obtenção do Anfibolito

Este trabalho tem como precursor o rejeito (estéril) da mineração de nióbio e tântalo, anfibolito. Este rejeito foi fornecido pela empresa Geominers, localizada na cidade de Nazareno, Minas Gerais.

A mina de extração do material utilizado está localizada na província pegmatítica de São João João del Rei, situada na porção sul do Estado de Minas Gerais tem cerca de 70 km de comprimento e 20 km de largura, abrangendo os municípios de Nazareno, São Tiago, Cassiterita (Conceição da Barra), São João del Rei, Ritópolis e Coronel Xavier Chaves.

5.1.2 Pré-tratamento do Anfibolito

O material foi peneirado com peneira vibratória com 4.75 mm/ μ de abertura, ASTM 4 e *tyller* 4, equipamento Bertel Industria Metalúrgica LTDA.

5.1.3 Caracterização do Anfibolito

Para determinação das composições do resíduo de mineração (anfibolito), foi utilizado espectrômetro de raios X por energia dispersiva. Desse modo, através da análise de fluorescência de raios X, foi possível obter a composição de óxidos da matéria-prima.

5.1.4 – Reagentes

Os ativadores alcalinos utilizados foram o hidróxido de sódio (NaOH) P.A – ACS, com 98 % de pureza, e o Silicato de Sódio (Na_2SiO_3) em pó, com a relação entre os óxidos ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) de aproximadamente 2.

5.2 Metodologia

5.2.1 Síntese do geopolímero e planejamento de experimento

A partir pré-tratamento e caracterização das matérias-primas, foram realizados alguns ensaios iniciais com diferentes concentrações de silicato de sódio, hidróxido de sódio e água. A proposta dos testes iniciais foi a definição de pontos extremos no desempenho dos geopolímeros obtidos. Inicialmente, foram sintetizados geopolímeros com diferentes proporções entre os ativadores alcalinos (compostos pela somatória das massas de hidróxido de sódio e do silicato de sódio) e a massa do anfíbolito (NaSi/Anfíbolito), em valores que alternaram entre 0,03 – 0,15.

A partir dos ensaios preliminares, foram realizados ensaios de compressão e arrancamento. Desse modo, puderam ser definidas restrições nas proporções dos componentes, garantindo variações em um intervalo conforme ilustra a Tabela 4, as variações impostas para o experimento de limites inferiores e superiores em proporção mássica.

Tabela 4 – Limites inferiores e superiores dos componentes

Componente	Proporção		Pseudocomponente	
	Inferior	Superior	Inferior	Superior
A	0,5	0,9	0	1
B	0	0,1	0	0,25
C	0,1	0,4	0	0,75

Fonte: Própria autora (2022).

A produção de geopolímeros foi realizada através de um planejamento de experimentos de mistura do tipo Extreme Vértice, com o objetivo de avaliar as respostas para resistência à compressão, testes de arrancamento.

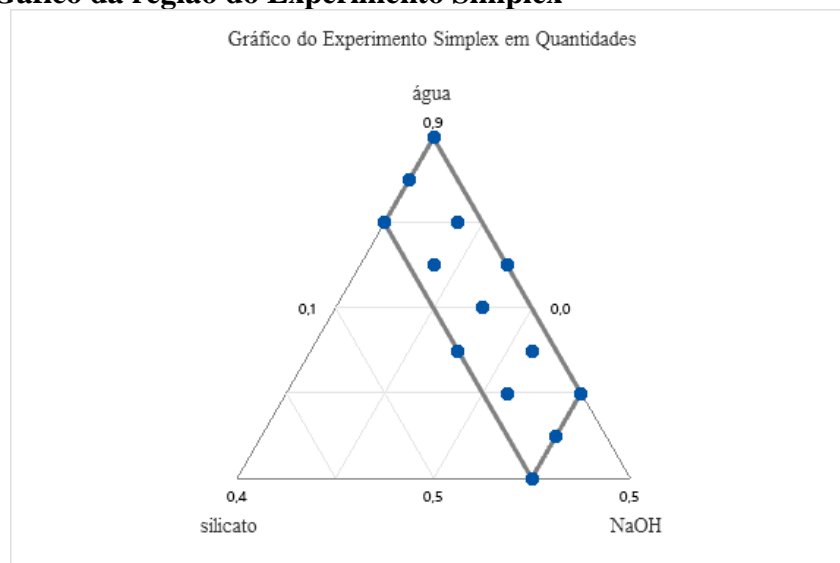
Para a elucidação do planejamento experimental, 350 g de anfíbolito foram mantidas constantes a fim de garantir a mesma quantidade de material por experimento. Sendo assim, utilizando o arranjo extreme vértice com grau 4, obteve-se as composições evidenciadas na Tabela 5 e representadas na Figura 13. Para garantir confiabilidade no experimento, o planejamento foi realizado com réplicas, totalizando em 18 condições experimentais.

Tabela 5 – Descrição das proporções dos componentes: água, silicato de sódio e hidróxido de sódio

Experimentos	Tipos de Pontos	Blocos	Água (g)	Silicato (g)	NaOH (g)
13	-1	1	75	7,5	17,5
8	2	1	55	5	40
2	1	1	60	0	40
12	-1	1	80	2,5	17,5
4	1	1	80	10	10
14	0	1	70	5	25
7	2	1	65	10	25
3	1	1	90	0	10
16	0	1	70	5	25
6	2	1	85	5	10
10	-1	1	60	7,5	32,5
1	1	1	50	10	40
15	0	1	70	5	25
18	0	1	70	5	25
17	0	1	70	5	25
9	0	1	70	5	25
5	2	1	75	0	25
11	-1	1	65	2,5	32,5

Fonte: Própria autora (2022).

Figura 13 – Gráfico da região do Experimento Simplex



Fonte: Própria autora (2022).

Os resíduos sólidos foram pesados em balança analítica, depositados adicionados à um em béquer e misturados manualmente até a obtenção de um material homogêneo. Em seguida, a água foi adicionada lentamente, sob agitação mecânica no equipamento *Fistaom*, em 148 rpm de rotação por um período de 3 minutos, atingindo a total homogeneização da mistura (Figura 14).

Figura 14 – Foto ilustrativa da preparação da homogeneização das pastas geopoliméricas



Fonte: Própria autora (2022).

Os corpos de prova de cada amostra foram produzidos em formas metálicas e rosqueáveis, de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 1996), com moldes de dimensões 50 x 100 mm, conforme a Figura 15.

Figura 15 - Amostras das pastas geopoliméricas nos corpos de prova



Fonte: Própria autora (2022).

Após o processo de moldagem, as amostras foram colocadas para curar em temperatura ambiente, a 24 °C, com auxílio de ar-condicionado, por 24 horas. Em seguida, foram transferidas para uma estufa em temperatura de 60° C, por 72 horas,.

5.2.2 Ensaio de resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão foi realizado de acordo com a ABNT, “Norma Cimento Portland – Determinação da Resistência à Compressão” – NBR 7215 (1996), para indicar a caracterização mecânica dos geopolímeros produzidos.

Após um período de 28 dias de cura na temperatura ambiente, os corpos de prova foram submetidos a uma prensa eletro-hidráulica da marca Contenco. Esse ensaio visava medir a capacidade do substrato de resistir ao esforço de compressão. Para sua execução, fez-se uso da NBR 5739, “Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos” (ABNT, 2007). Na prensa, as amostras receberam uma carga gradual até atingirem suas resistências máximas (kgf).

Figura 16 – Foto ilustrativa da prensa eletro-hidráulica para ensaios de resistência à compressão

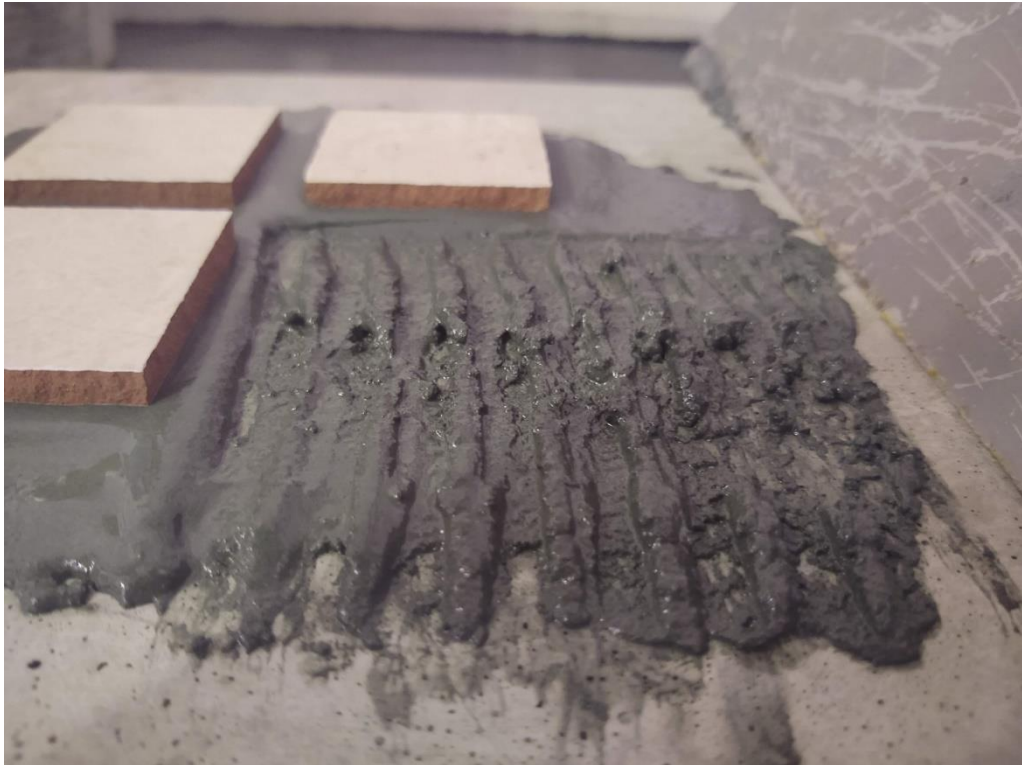


Fonte: Própria autora (2022).

5.2.3 Ensaio de resistência de aderência à tração

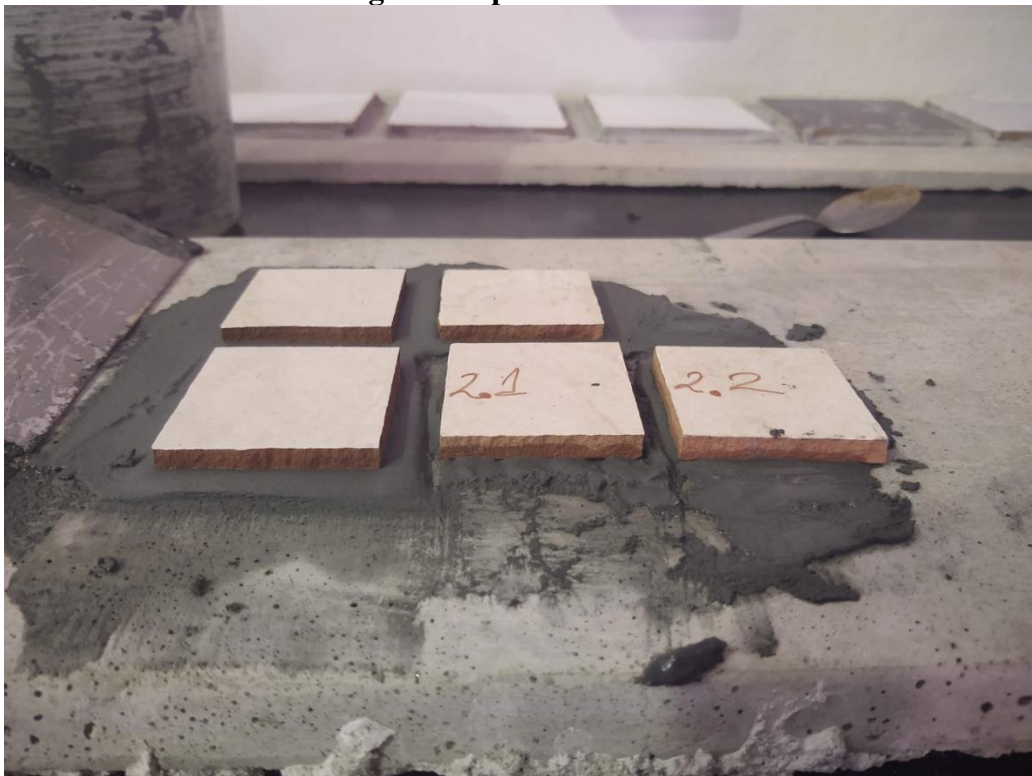
Foram realizados ensaios de arrancamento (resistência à aderência) para as 18 amostras do planejamento experimental. A resistência de aderência à tração representa a máxima tensão que um revestimento suporta quando estiver submetido a um esforço normal de tração. Os ensaios consistiram em espalhar a argamassa com auxílio de uma espátula dentada, formando cordões e, na sequência, foram colocadas as placas cerâmicas, conforme as Figuras 17 e 18. Após isso, o arrancamento foi realizado por meio de equipamento de tração da marca AMC. Segundo a NBR 13528 (ABNT, 2010), o equipamento deve garantir a aplicação de uma carga centrada e ortogonal ao plano, com três pontos de apoio ajustáveis (Figura 19).

Figura 17 - Argamassa espalhada e aplicação da placa cerâmica para ensaio de arrancamento



Fonte: Própria autora (2022)

Figura 18 - Placa cerâmica em argamassa para ensaio de arrancamento



Fonte: Própria autora (2022).

Figura 19 - Ensaio de resistência de aderência à tração (arrancamento) dos geopolímeros produzidos



Fonte: Própria autora (2022).

A Associação Brasileira de Normas Técnicas determina duas normas em referência a essa resistência. A primeira é a NBR 13749 (ABNT, 1996), que atribui às especificações e os limites mínimos aos revestimentos (ARAÚJO JR., 2004). A segunda é a NBR 13528 (ABNT, 1995), que auxilia nos métodos de ensaio da resistência de aderência à tração para revestimentos de paredes e tetos.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Composição química

A rocha metamórfica anfibolito foi submetida à análise de fluorescência de raios X (FRX) para obtenção da sua composição química. O resultado da análise (Tabela 6) indica que o material *in natura* apresenta maiores concentrações de Al_2O_3 , SiO_2 e Fe_2O_3 , o que permite classificá-lo como um material aluminossilicato.

O processo de calcinação tem o objetivo de remover impurezas, oxidar a matéria orgânica e produzir óxidos. A calcinação indica que a amostra apresenta pouca variação nas proporções dos principais óxidos, sugerindo que o seu uso *in natura* é viável para a produção do geopolímero.

Tabela 6 - Composição química da amostra anfibolito *in natura*, anfibolito calcinado a 1000 °C e anfibolito calcinado a 1200 °C

Componentes	Anfibolito in natura	Anfibolito calcinado	Anfibolito calcinado
	(%)	a 1000 °C (%)	a 1200 °C (%)
Al ₂ O ₃	13,72	13,83	12,95
SiO ₂	55,73	54,80	53,58
Fe ₂ O ₃	15,31	16,15	18,13
Na ₂ O	0,54	0,51	0,46
CaO	8,03	8,42	8,80
TiO ₂	1,04	1,21	1,32
K ₂ O	0,56	0,58	0,61
Outros óxidos	5,07	4,15	4,15

Fonte: Própria autora (2022).

O metacaulim, segundo a literatura especializada, obtém aproximadamente 53 % de óxido de silício e cerca de 36 % de óxido de alumínio (PROVIS, 2014). Desse modo, ao comparar o material estudado (anfibolito) com o metacaulim e as cinzas volantes, que são precursores estudados com maior abrangência, observa-se uma semelhança na composição de SiO₂, porém com aproximadamente 50% menor teor de óxido de alumínio em relação ao metacaulim. Por outro lado, o anfibolito apresenta um percentual de óxido de cálcio e férrico superior aos encontrado no metacaulim e nas cinzas volantes.

Segundo Nazari, Bagheri e Riahi (2011), em precursores ricos em ferro tem-se a interação estrutural entre o ferro e a estrutura geopolimérica, pois o ferro atua como substituto do alumínio no interior dos octaédricos. A bibliografia revela que a ação do ferro nos octaédricos influencia na resistência à compressão do geopolímero, de modo que a relação atômica silício/alumínio seria semelhante à relação atômica silício/(alumínio + ferro) para os precursores ricos em ferro (GOMES et al., 2014).

De acordo com Carasek (2007), melhorias nos valores de resistência à aderência podem ser obtidas pela adição de cal às argamassas de cimento. O mesmo procedimento tende a ocorrer com cimentos geopoliméricos, nos quais o cálcio reage e forma os géis C-S-H e C-A-S-H, que contribuem para o desenvolvimento da resistência das argamassas (PANGDAENG et al., 2014).

6.2 Planejamento Experimental – Análise global

A influência da quantidade de água, silicato de sódio e hidróxido de sódio foram investigadas com as seguintes respostas variáveis: resistência à compressão e teste de arrancamento. A Tabela 7 apresenta os valores obtidos dos experimentos que foram realizados de modo aleatório.

Tabela 7 - Resultados do planejamento experimental.

Experimentos	Água	Silicato	NaOH	Resistência a Compressão (MPa)	Resistência Arrancamento (MPa)
13	0,75	0,075	0,17	1,73	0,05
8	0,55	0,05	0,40	0,90	0,04
2	0,6	0	0,40	0	0,06
12	0,8	0,025	0,17	1,31	0,04
4	0,8	0,1	0,10	1,90	0,09
14	0,70	0,05	0,25	1,37	0,12
7	0,65	0,1	0,25	1,96	0,26
3	0,90	0	0,10	1,01	0
16	0,70	0,05	0,25	1,39	0,09
6	0,85	0,05	0,10	1,49	0
10	0,60	0,075	0,325	1,49	0,11
1	0,50	0,1	0,40	1,49	0,26
15	0,70	0,05	0,25	1,50	0,08
18	0,70	0,05	0,25	1,42	0,11
17	0,70	0,05	0,25	1,40	0,12
9	0,70	0,05	0,25	1,40	0,14
5	0,75	0	0,25	0,70	0,06
11	0,65	0,025	0,325	0,80	0,08

Fonte: Própria autora (2022).

Os valores de resistência à compressão variaram de 0,7 MPa a 1,96 MPa, ao passo que os da resistência ao arrancamento estão entre 0,04 MPa e 0,26 MPa. Os valores obtidos nos ensaios para as condições experimentais foram usados para determinar os coeficientes dos polinômios de misturas para as respostas, resistência à compressão (Sc) e resistência de aderência à tração (St), relacionando as proporções água (x_1), silicato (x_2) e NaOH (x_3).

A análise de regressão gera uma equação que pode ser utilizada para descrever a relação estatística entre uma ou mais variáveis preditoras e a variável de resposta,

possibilitando novas observações. Inicialmente, a partir da análise fatorial, é possível prever que todos os efeitos principais dos fatores foram significativos no processo, com p-valor maiores que 0,05 (Tabelas 8 e 9).

Tabela 8 - Coeficientes para o modelo relativo à variável resistência à compressão (componentes em proporção)

Fonte	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Água	0,9408	0,0764	0	0	26,35
Silicato	-24,18	9,52	0	0	2837,55
NaOH	-7,396	0,657	0	0	277,75
Água*Silicato	35,3	10,6	3,35	0,006	1612,8
Água*NaOH	9,99	1,17	8,52	0	367
Silicato*NaOH	66,6	10,5	6,34	0	251,12
Regressão	$R^2 = 99,36\%$	$R^2 (adj) = 99,09\%$			

Fonte: Própria autora (2022).

Tabela 9 – Valores de Coeficientes para o modelo relativo à variável resistência de aderência à tração (componentes em proporção)

Fonte	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Água	-0,1398	0,055	0	0	26,35
Silicato	25,61	6,84	0	0	2837,55
NaOH	-1,63	0,473	0	0	277,75
Água*Silicato	-28,01	7,59	-3,69	0,003	1612,8
Água*NaOH	3,243	0,843	3,85	0,002	367
Silicato*NaOH	-21,22	7,55	-2,81	0,016	251,12
Regressão	$R^2 = 85,70\%$	$R^2 (adj) = 79,75\%$			

Fonte: Própria autora (2022).

Sobre os resultados de resistência à compressão, primeiramente, observa-se que o silicato corresponde ao efeito de significância negativa, sendo 24,18 o valor em módulo do seu coeficiente (Tabela 8). Do mesmo modo, a influência de NaOH também teve efeito negativo. Entretanto, o efeito de significância positivo em maior valor foi a interação entre os ativadores silicato de sódio e NaOH. O efeito da interação entre os ativadores está associado à mudança de comportamento da proporção de sílica em diferentes níveis do fator NaOH, evidenciando o seu efeito na variável da resposta analisada.

De maneira oposta, nos ensaios de resistência à tração (Tabela 9), a influência do silicato é significativa e deve ser ajustada em nível alto, ao passo que a interação silicato e NaOH deve ser ajustado em nível baixo.

Segundo Naves (2017), para se utilizar um modelo de superfície de resposta é necessário que se tenha presença de curvatura. Desse modo, a adequação de um modelo pode ser verificada através de uma análise de variância (ANOVA) com um nível de significância de 5 % ou uma confiabilidade de 95 %, nível que reflete uma boa aproximação do modelo empírico com o modelo experimental, de acordo com Montgomery (2013). Os resultados estão sintetizados na Tabela 10 e 11.

Tabela 10 – Relação de dados da ANOVA para resistência à compressão

Fonte	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regressão	5	3,69972	3,69972	0,739945	370,92	0
Linear	2	3,32503	0,51809	0,259046	129,86	0
Quadrática	3	0,3747	0,3747	0,124899	62,61	0
água*silicato	1	0,04567	0,02233	0,022329	11,19	0,006
água*NaOH	1	0,24889	0,14479	0,144794	72,58	0
silicato*NaOH	1	0,08014	0,08014	0,080142	40,17	0
Erro residual	12	0,02394	0,02394	0,001995		
Falta de ajuste	7	0,01459	0,01459	0,002084	1,11	0,469
Erro puro	5	0,00935	0,00935	0,00187		
Total	17	3,72366				
Regressão	$R^2 = 99,36\%$		$R^2 (adj) = 99,09\%$			

Fonte: Própria autora (2022).

Tabela 11 – Relação de Dados ANOVA para resistência à tração

Fonte	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regressão	5	0,074163	0,074163	0,014833	14,39	0
Linear	2	0,050696	0,018936	0,009468	9,18	0,004
Quadrática	3	0,023468	0,023468	0,007823	7,59	0,004
água*silicato	1	0,00538	0,014053	0,014053	13,63	0,003
água*NaOH	1	0,009945	0,015264	0,015264	14,81	0,002
silicato*NaOH	1	0,008143	0,008143	0,008143	7,9	0,016
Erro residual	12	0,012372	0,012372	0,001031		
Falta de ajuste	7	0,010251	0,010251	0,001464	3,45	0,096
Erro puro	5	0,002121	0,002121	0,000424		
Total	17	0,086536				
Regressão	$R^2 = 85,70\%$		$R^2 (adj) = 79,75\%$			

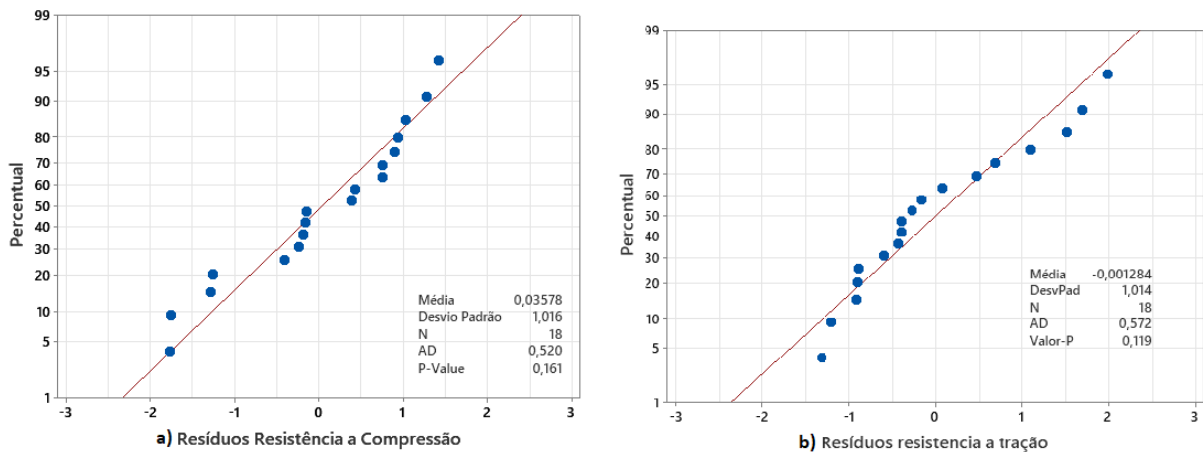
Fonte: Própria autora (2022).

Para ambos os modelos, foi possível verificar que as respectivas respostas se encaixam aos modelos lineares e quadráticos devido à falta de ajuste e aos p-valores superiores a 0,05. Na análise de regressão, o ajuste do modelo aos resultados reais é representado por R^2 . Foi utilizado o R^2 ajustado (adj), pois ele incorpora o número de preditores no modelo. Pelas

Tabelas 10 e 11, confirma-se que o modelo do processo apresentou valores significantes, tanto para resistência à compressão, que foi de 99,09 %, quanto para resistência à tração, que foi de 79,75 %, uma vez que apresentaram valores maiores que 70 %, como descrito por Myers, Montgomery e Anderson-Cook (2009). O valor mais baixo de R^2 para resistência de aderência à tração deve-se as análises dos ensaios terem maior influência com fatores externos e manuais (CARASEK, 2007).

Utilizando o gráfico de probabilidade normal dos resíduos, é possível verificar se os erros seguem uma distribuição normal, isto é, se 95 % dos resíduos padronizados estarão contidos no intervalo (MONTGOMERY e RUNGER, 2014). Os resíduos de ambas as variáveis de respostas apresentaram comportamento adequado para as condições de normalidade do experimento, conforme a Figura 20. Os pontos no gráfico estão localizados ao longo de uma linha reta, não existindo *outliers* que poderiam representar uma fonte de erro na coleta dos dados. Os p-valores encontrados foram de 0,161 para resistência à compressão e de 0,119 para resistência à tração, validando a adequação do modelo obtido pelo método Anderson Darling.

Figura 20 - Gráfico de probabilidade normal de resíduos das variáveis resposta: resistência à compressão (a) e à tração (b)



Fonte: Própria autora (2022).

6.3 Análise das variáveis

O gráfico Traço de Resposta é conhecido como gráfico de efeitos de componentes, utilizado para avaliar o efeito de cada componente nas variáveis respostas. As Figuras 21 e 22

ilustram o comportamento dos componentes para as resistências à compressão e à tração, respectivamente.

6.3.1 Resistência à Compressão

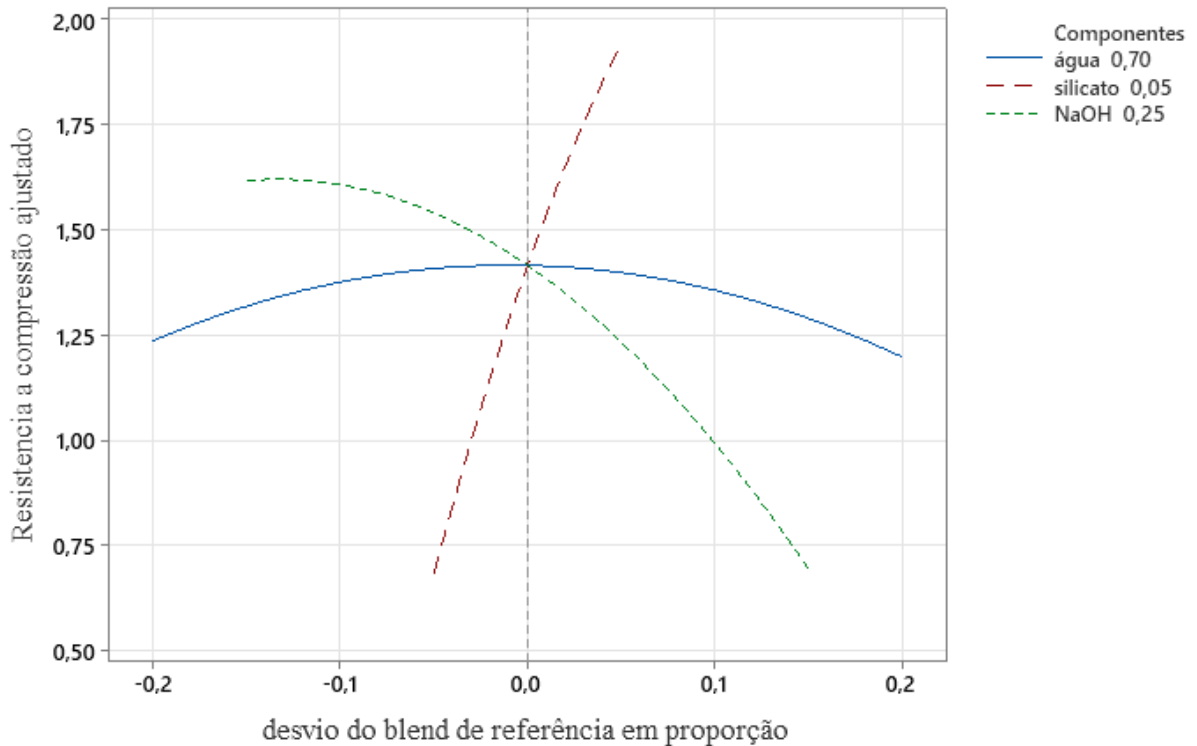
Na Figura 21, percebe-se que, com o aumento de hidróxido de sódio na pasta de geopolímero, ocorre uma menor resistência à compressão. De acordo com a literatura especializada, geralmente o aumento da concentração do ativador alcalino ocasiona um crescimento da resistência mecânica devido à maior concentração de álcalis, assim como um alto Ph, propiciando uma maior dissolução das fontes de aluminossilicato (TORRES-CARRASCO e PUERTAS, 2015).

No entanto, em altas concentrações de álcalis podem promover um excesso de íons OH^- , que provocam uma precipitação antecipada de aluminossilicato, induzindo a perda de resistência mecânica (YUAN et al., 2016). Esse excesso é capaz de migrar para a superfície do geopolímero durante o período de cura e se cristalizar como carbonato de sódio hidratado (YUN-MING et al., 2016), como ocorreu no experimento realizado.

Outro fator que possivelmente está relacionado à cristalização é a presença de óxido de cálcio no anfíbolito. Segundo Singh et al. (2015), para produtos com alto teor de cálcio, o gel formado (Na- C- A-S-H) em pH altamente alcalino é mais estável. Segundo Carasek (2007), o cálcio reage formando C-A-S-H, contribuindo para o desenvolvimento da resistência das argamassas. Desse modo, é economicamente viável a produção de geopolímero a partir do rejeito de anfíbolito, considerando sua composição.

Observa-se que a adição de silicato de sódio não se mostrou tão significativa em relação às resistências de compressão. Segundo Duxson et al. (2007), o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ eleva a resistência mecânica devido às ligações Si-O-Si serem mais fortes do que as ligações Si-O-Al e Al-O-Al. Portanto, o aumento dessa relação influencia diretamente na densidade das espécies de Si-O-Si na estrutura do geopolímero. Contudo, no experimento realizado essa relação não foi tão expressiva, possivelmente por conta das próprias características do anfíbolito.

Figura 21 - Gráfico Traço de Resposta para resistência à compressão

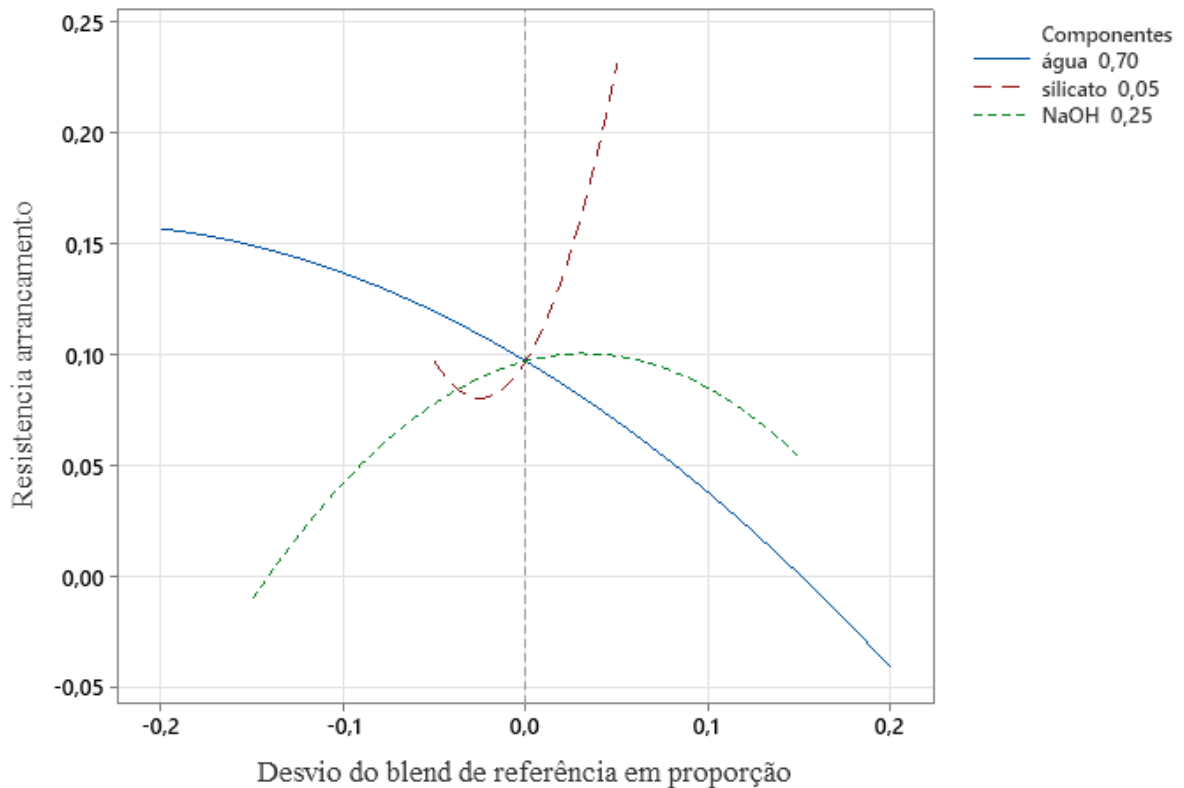


Fonte: Própria autora (2022).

6.3.2 Resistência de aderência à tração

Para resistência de aderência à tração (Figura 22), inicialmente tivemos um aumento de valor com o incremento de hidróxido de sódio. Porém, houve uma diminuição gradual ao longo do incremento de proporção alcalinada. A água, por sua vez, teve uma significativa influência nos resultados de ensaio de arrancamento. Com o aumento excessivo da sua proporção, houve uma diminuição nos valores de resistência. De acordo com Carasek (2007), a água deve possuir retenção em valores ótimos de trabalhabilidade, permitindo que a hidratação da pasta geopolimérica aconteça de forma gradativa e resulte em melhores resultados de aderência entre substrato e argamassa.

Figura 22 - Gráfico Traço de Resposta para resistência à tração



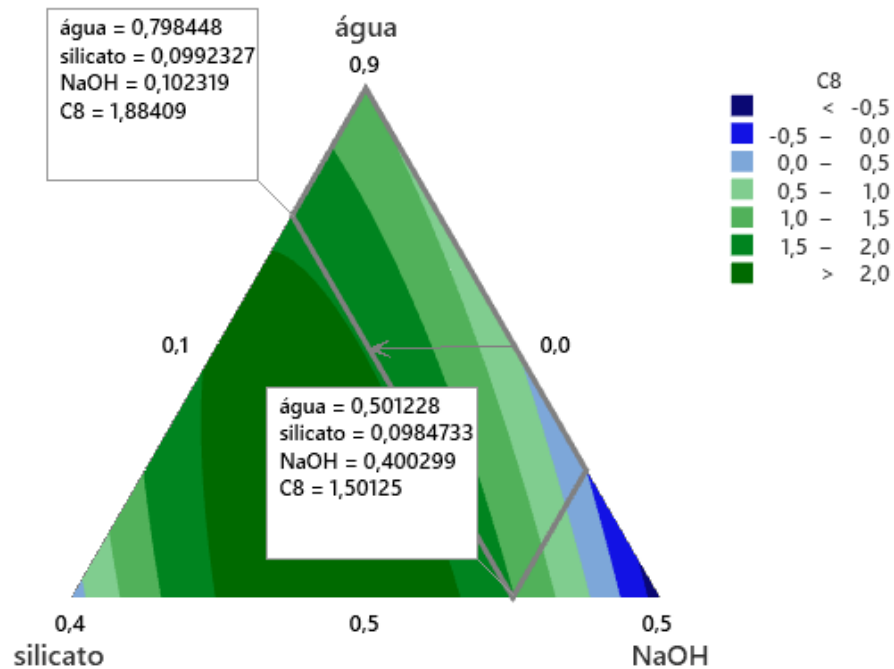
Fonte: Própria autora (2022).

6.4 Superfície de Contorno e Resposta

Os gráficos das Figuras 23 e 24 apresentam as faixas de valores das respostas dentro da região experimental, sendo as condições experimentais representadas pelo trapézio. Para cada uma das respostas, encontram-se em faixas diferentes as variáveis.

Pela análise da Figura 23, observa-se que valores maiores para resistência à compressão são encontrados na região do lado esquerdo dos experimentos, em que temos coloração verde escura com valores na região de contorno, entre 1,5 e -1,88. Esses valores permitem indicar que, conforme NBR 13281 para ensaios de resistência à compressão, esse material possui características para argamassas de revestimento de paredes e tetos, classificada como AI.

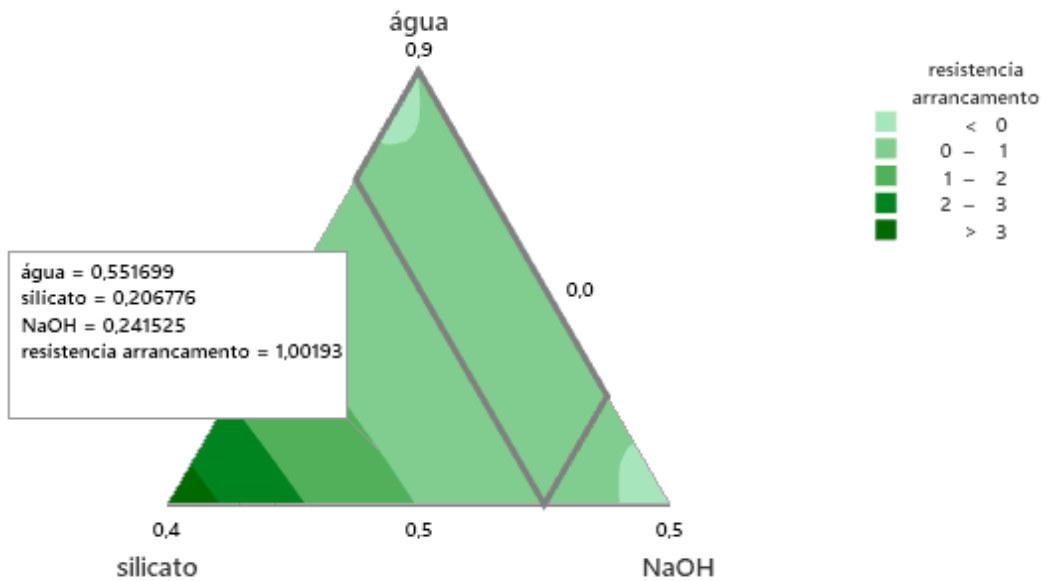
Figura 23 – Gráfico da Região de Contorno de Mistura para resistência à compressão



Fonte: Própria autora (2022).

A Figura 24 indica que valores maiores de arrancamento estão relacionados ao aumento de sílica e à diminuição de proporção de água. Os valores contidos nos extremos da região experimental são semelhantes a argamassas do tipo AC-I e AC-II ($\geq 0,50$ MPa), conforme NBR 14081, “Argamassa colante para assentamento de placas cerâmicas – Requisitos” (ABNT, 2012).

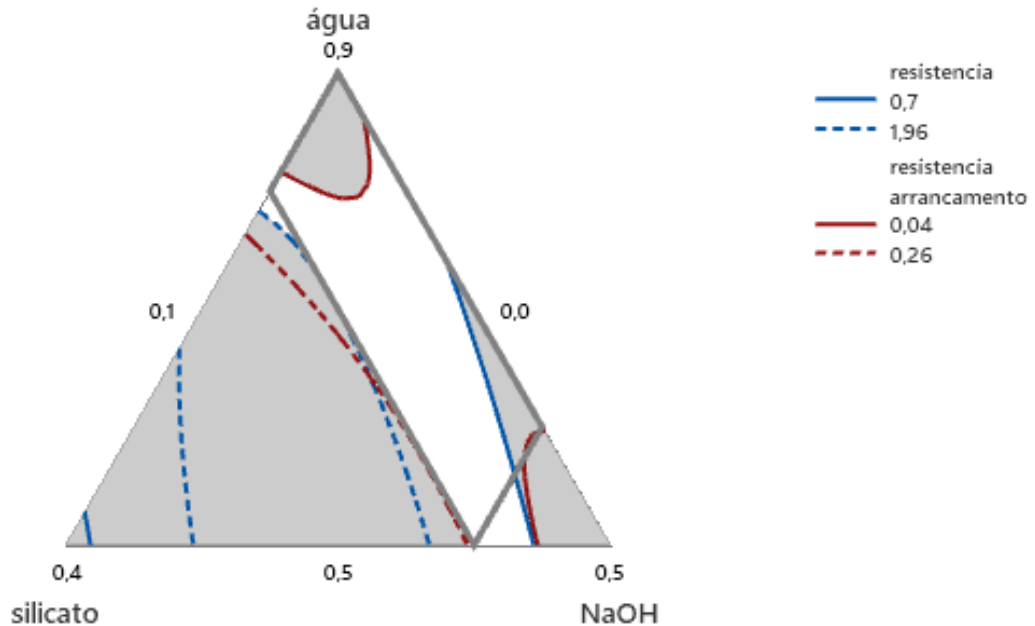
Figura 24 – Gráfico da Região de Contorno de Mistura para resistência de aderência à tração



Fonte: Própria autora (2022).

Na Figura 25, temos o gráfico de contornos sobrepostos, indicado para avaliação visual de uma área em que as médias previstas de uma ou mais variáveis de resposta encontram-se em uma faixa aceitável. O gráfico ilustra as regiões variáveis entre as respostas, bem como os níveis atribuídos para valores de resistência à compressão, compreendidos entre 0,7 MPa a 1,96 MPa, e valores de resistência de aderência à tração, de 0,04 MPa a 0,26 MPa. Os valores ótimos estão compreendidos na área em coloração branca.

Figura 25 – Diagrama da Região de contorno das regiões ótimas das respostas (sobrepostas)



Fonte: Própria autora (2022).

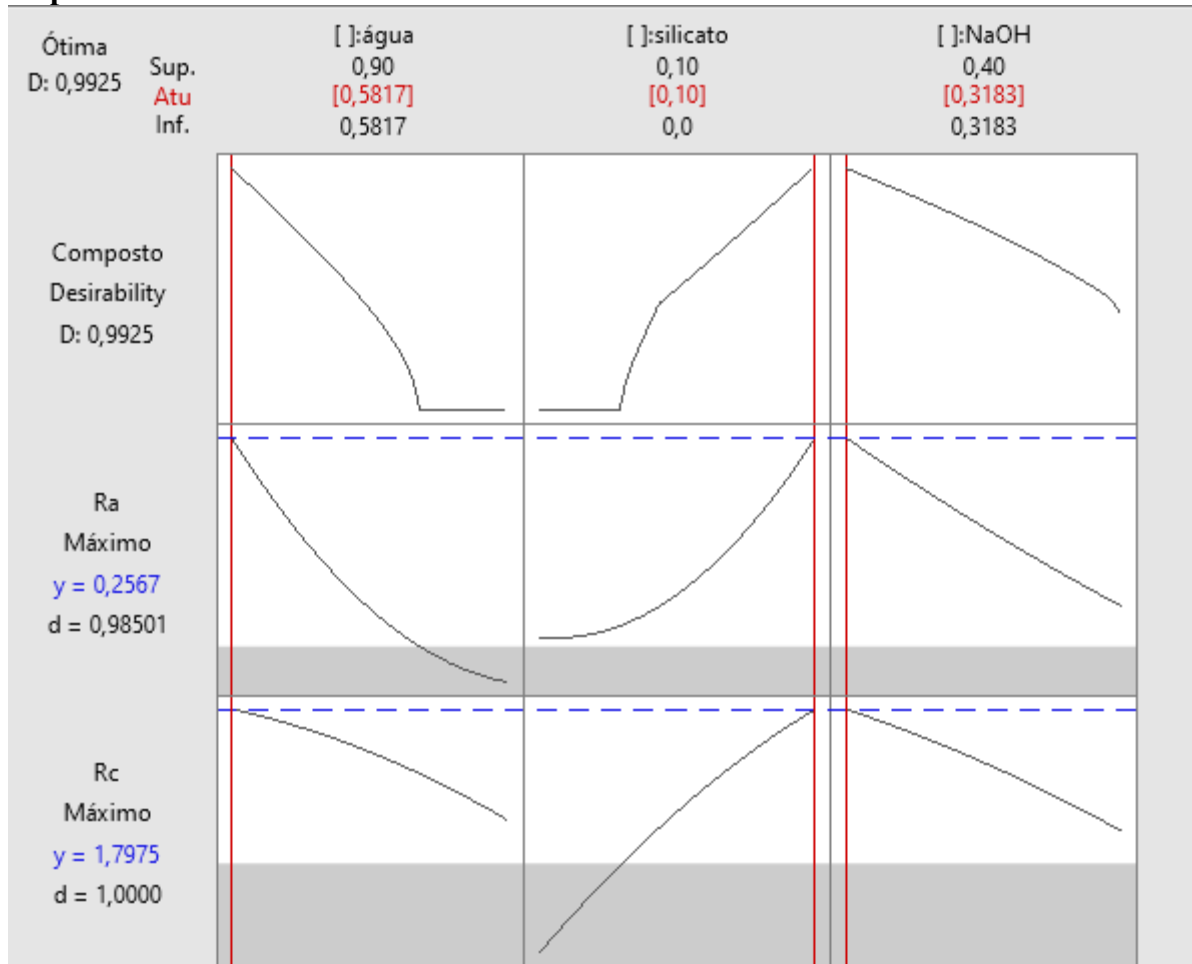
6.5 Otimização de respostas

A otimização através do método *desirability* tem como objetivo a combinação das variáveis respostas de maneira mais eficiente, não necessariamente o alcance dos valores alvos de máximo ou mínimo de cada uma delas. Levando em conta que a importância pode variar de 0,1 a 10, foi determinada a importância máxima de 10 e a mínima de 1.

A Figura 26 ilustra um cenário de realização da otimização, no qual foi atribuído peso de 1 (igual importância) para todas as variáveis. Observa-se o efeito de cada um dos componentes nas variáveis respostas ótimas para maximizar a resistência ao arrancamento (R_a) e resistência à compressão (R_c) do experimento. Nota-se que a água e o NaOH têm efeito negativo sob a variável R_a e R_c , sendo a influência da água mais intensa que NaOH. Para o silicato, temos o efeito positivo na variável R_a e R_c . As linhas vermelhas verticais representadas no gráfico indicam as proporções ótimas para as variáveis que são o máximo água ($x_1 = 0,58$), o mínimo de silicato ($x_2 = 0,10$) e o restante de NaOH ($x_3 = 0,31$). Esses valores resultam em máximo de $R_a = 0,26$ MPa e $R_c = 1,79$ MPa, representados pela linha azul

horizontal pontilhada. Nesse caso, tem-se *desirability* composto (dc) = 0,9925, sugerindo que as restrições parecem alcançar resultados favoráveis para resposta.

Figura 26 – Resposta ótima da proporção dos componentes, com igual importância das respostas Ra e Rc



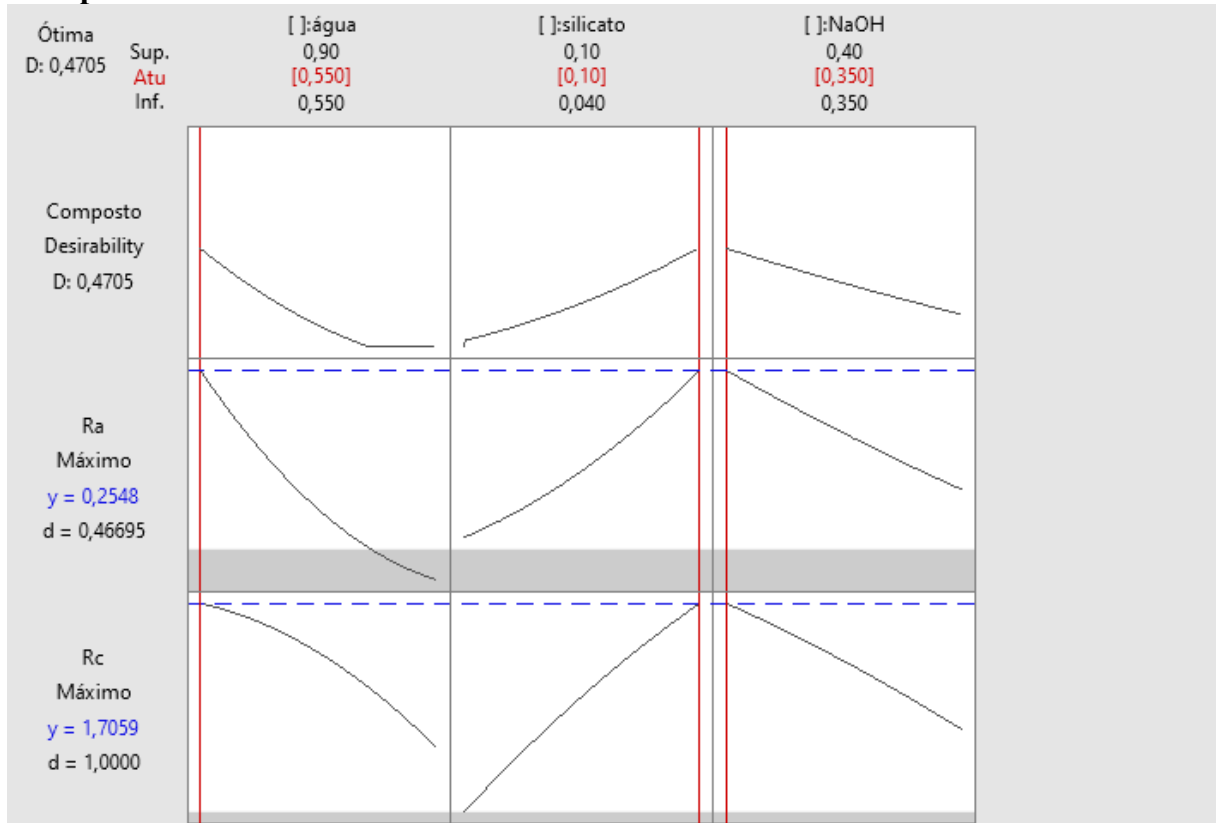
Fonte: Própria autora (2022).

Para argamassas colantes AC-I e AC-II, temos resistências ao arrancamento (Ra) AC-I e AC-II maiores que 0,5 MPa.

A fim de verificar as condições do experimento e valores maiores de Ra para argamassas colantes, foi realizado a maximização da variável Ra em 0,5 MPa e sua priorização com importância 10 em relação a Rc conforme Figura 27. As linhas vermelhas verticais representadas no gráfico indicam as proporções ótimas para a variável, que são o máximo água ($x_1 = 0,55$), o mínimo de silicato ($x_2 = 0,10$) e o restante de NaOH ($x_3 = 0,35$). Esses valores resultam em máximo de Ra= 0,26 MPa e Rc =1,70 MPa, indicados pela linha azul horizontal pontilhada. Nesse caso, tem-se *desirability* composto (dc) = 0,47, sendo Ra como a menor *desirability* individual equivalente a 0,46. Conclui-se que, para esses valores, a

resistência ao arrancamento possui um desempenho menor que R_c , indicando que estão mais distantes dos limites aceitáveis. Por outro lado, para R_c tem-se valores favoráveis na região do experimento.

Figura 27 – Grafico da otimização com importância 10 para R_a e importância 1 para R_c do experimento



Fonte: Própria autora (2022).

7 CONCLUSÃO

Foram realizados experimentos com anfíbolitos derivados dos rejeitos de minério de nióbio, com o objetivo de formar um geopolímero a ser aplicado na construção civil, em substituição do cimento Portland. A proposta de pesquisa se justificou, principalmente, pela necessidade de viabilizar um produto ambientalmente sustentável, considerando a poluição causada na fabricação de cimento Portland, com altas taxas de emissão de dióxido de carbono, e a possibilidade de reutilização dos rejeitos de minério.

Para a síntese de geopolímero de anfíbolito, inicialmente realizou-se à revisão bibliográfica sistemática, analisando como os geopolímeros se mostraram alternativas eficientes para o cimento Portland, bem como indicando a viabilidade dos anfíbolitos. Em seguida, foi preparada a fase de experimentos, com metodologias baseadas na literatura especializada, entre elas: métodos de planejamento de experimentos, projeto de experimentos de mistura, arranjo experimental Extreme Vertice, região simplex e ensaio de resistências.

A resistência de arrancamento foi de 0,04 a 0,26 MPa, ao passo que a resistência de compressão foi de 0,7 MPa a 1,96 MPa. E, na otimização do modelo proposto as proporções ótimas dos componentes foram de 0,32; 0,10 e 0,58 para NaOH, SiO₂ e água, respectivamente. Com esses valores, na otimização os resultados dos testes de resistência à tração (Ra) equivalem à 0,26 MPa e para resistência a compressão (Rc) de 1,79 MPa. Nesse caso, tem-se *desirability* composto (dc) = 0,9925, confirmando que a região do experimento teve resultados favoráveis para as respostas.

Conclui-se, portanto, que o anfíbolito é um aluminossilicato viável para a produção de geopolímero aplicado na indústria de cimentos e argamassas.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados de resistência a compressão e arrancamento foram satisfatórios, mesmo com baixo teor de silicato. Desse modo, sugere-se para trabalhos futuros:

- Realizar análises morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas argamassas geopoliméricas;
- Estudar os efeitos da utilização do anfíbolito como aditivo para precursores que já são comercialmente conhecidos;
- Pesquisar a proporção de cálcio no anfíbolito, sabendo que esse elemento auxilia na resistência, mas pode afetar na precipitação e cristalização do material;
- Investigar o ciclo de produção da argamassa geopolimérica para quantificar as emissões de CO₂ e, com isso, estimar a emissão de CO₂ do geopolímero;
- Avaliar as propriedades da argamassa geopolimérica em ambientes agressivos, por exemplo soluções ácidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEEM, M.; ARUMAIRAJ, P. Geopolymer concrete – a review. **International Journal of Engineering Sciences & Emerging Technologies**, v. 1, n. 2, p. 118-122, Feb. 2012.

ALMEIDA, A. E. F. S. **Estudo da influência das adições de sílica ativa e copolímero estireno acrílico nas propriedades de argamassas para o assentamento de porcelanato**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos (SP), 2005.

ALMEIDA, A. E. F. S; SICHIERI, E. P. Propriedades microestruturais de argamassas de cimento Portland com adições minerais e poliméricas utilizadas na fixação de porcelanato. **Cerâmica**, v. 52, 2006.

ALVARENGA, C. **Síntese e caracterização de geopolímeros à base de metacaulim e micropartículas de vidro soda-cal**. 67 f. 2018. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

ARAÚJO JR., J. **Contribuição ao Estudo das Propriedades Físico-Mecânicas das Argamassas de Revestimento**. 175p. 2004. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, DF, 2004.

ASSOCIAÇÃO Brasileira de Cimento Portland - ABCP. Página inicial. c2022. Disponível em: <https://abcp.org.br/>. Acesso em: 1 jun. 2022.

ASSOCIAÇÃO Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 5739: Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos**. Rio de Janeiro, 1994.

ASSOCIAÇÃO Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 13528: Revestimento de paredes e tetos de argamassas inorgânicas – determinação da resistência de aderência à tração**. Rio de Janeiro, 1995.

ASSOCIAÇÃO Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 7215: Cimento Portland – determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 14081: Argamassa colante industrializada para assentamento de placas cerâmicas**. Rio de Janeiro, 2004

ASSOCIAÇÃO Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 13281: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – requisitos**. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 13528: Revestimento de paredes e argamassas inorgânicas – determinação da resistência de aderência à tração**. Rio de Janeiro, 2010.

ÁVILA, C. A.; TEIXEIRA, W.; PEREIRA, R. M. Geologia e petrografia do Quartzo Monzodiorito Glória, Cinturão Mineiro, porção sul do Cráton São Francisco, Minas Gerais. **Arquivos do Museu Nacional**, Rio de Janeiro, v. 62, n. 1, p. 83-98, 2004.

BARBOSA, V.; MACKENZIE, K.; THAUMATURGO, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and sílica: sodium polysialate polymers. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 2, n. 4, p. 309-317, Sep. 2000.

BARROS NETO, B.; SCARMINO, I.; BRUNS, R. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p.

BENHELAL, E.; ZAHEDI, G.; HASHIM, H. A novel design for green and economical cement manufacturing. **Journal of Cleaner Production**, v. 22, n. 1, p. 60-66, Feb. 2012.

BORGES, P. H. R.; LOURENÇO, T.; FOUREAUX, A.; PACHECO, L. Estudo comparativo da análise de ciclo de vida de concretos geopoliméricos e de concretos à base de cimento Portland composto (CP II). **Ambiente Construído**, v. 14, n. 2, p. 153-168, 2014.

BRUSCHI, G. **Estabilização de rejeitos de mineração de bauxita por meio de um sistema ligante álcali-ativado de cinza do bagaço de cana-de-açúcar e cal carbureto**. 184 f. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

BUCHWALD, A.; DOMBROWSKI, K.; WEIL, M. Development of Geopolymer Concrete Supported by System Analytical Tools. **2nd Int. Symposium of Non-tradition Cemented Concrete**. Ed. Bilek & Kersner, 2005, p. 25-35.

BUCHWALD, A; VANOOTEGHEM, M.; GRUYAERT, E.; HILBIG, H.; De BELIE, N. Purdocement: application of alkali-activated slag cement in Belgium in the 1950s. **Materials and Structures**, v. 48, n. 1–2, p. 501-511, 2015.

CABALLERO, E.; SÁNCHEZ, W.; RÍOS, C. Síntesis de geopolímeros a partir de la activación alcalina de residuos de minería del oro. **Inycomp**, v. 16, n. 1, p. 317-330, 30 jun. 2014.

CARASEK, H. **Aderência de argamassas à base de cimento portland a substratos porosos: avaliação dos fatores intervenientes e contribuição ao estudo do mecanismo da ligação**. 1996. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

CARASEK, H.; CASCUDO, O.; SCARTEZINI, L.M. Importância dos materiais na aderência dos revestimentos de argamassa. IV Simpósio Brasileiro de argamassas. **Anais IV SBTA**. Brasília, 2001.

CARASEK, H. Patologia das argamassas de revestimento. In: ISAIA, G. C. (Org.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência em Engenharia de Materiais**. v. 1. São Paulo: IBRACON, 2007.

CARASEK, H. Argamassas. In: ISAIA, G. C. (Org.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência em Engenharia de Materiais**. v. 1. 1 ed. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto – IBRACON, 2010.

CECON, P.; SILVA, A. **Introdução à Metodologia de Superfícies de Resposta**. Departamento de Estatística, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

CIOFFI, R.; PANSINI, M.; CAPUTO, D.; COLELLA, C. Evaluation of mechanical and leaching properties of cement-based solidified materials encapsulating Cd-exchanged natural zeolites. **Environ. Technol.**, v. 17, n. 11, p. 1215-1224, 1996.

CHINDAPRASIRT, P.; JATURAPITAKKUL, C.; CHALEE, W.; RATTANASAK, U. Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers. **Waste management**, v. 29, n. 2, p. 539-543, 2009.

CONG, P.; CHENG, Y. Advances in geopolymer materials: A comprehensive review. **Journal of Traffic and Transportation Engineering**, v. 8, p. 283-314, 2021.

CORNELL, J. **Experiments with mixtures**: designs, models, and the analysis of mixture data. 3^a ed. New York: John Wiley & Sons, 2002. 608p.

CORNELL, J. **A primer on experiments with mixture**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. 372p.

COSTA, M. R. M. M.; CINCOTTO, M. A.; PILEGGI, R. G. Análise do deslizamento da argamassa colante através do seu comportamento reológico. VII Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. **Anais**. Recife, 2007.

CRIADO, M.; Palomo, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Alkali Activation of Fly Ashes. Part 1: Effect of Curing Conditions on the Carbonation of the Reaction Products. **Fuel**, v. 84, p. 2048-2054, 2005.

CYR, M.; IDIR, R; POINOT, T. Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 6, p. 2728-2797, 2012.

DAMTOFT, J. S.; LUKASIK, D.; HERFORT, D; SORRENTINO, E.; GARTNER, E. Sustainable Development and Climate Change Initiatives. **Pesquisa de Cimento e Concreto**, v. 38, n. 2, p. 115-127, 2008.

DAVIDOVITS, J. Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology. **2nd International Conference Geopolymère 99**, Saint-Quentin, France, 1999, p. 9-40.

DAVIDOVITS, J. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymers Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs. **Geopolymer 2002 Conference**, Melbourne, Australia, 2002.

DAVIDOVITS, J. Green Chemistry and Sustainable Development Solutions. **World Congress Geopolymer**, 2005.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer: Chemistry and Applications**. 3rd ed. Saint-Quentin: Institut Geopolymere, 2011.

DAVIDOVITS, J. Keynote Conference Video of State of the Geopolymer R&D, 2012. Disponível em: <http://www.geopolymer.org/camp/gp-camp-2012>. Acesso em: 01 jun. 2022.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Cement**, a review. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2013. Disponível em: <http://www.geopolymer.org/library/technical-papers/21-geopolymer-cement-review-2013>. Acesso em: 15 jul. 2022.

DING, Y.; DAI, J.-G.; SHI, C.-J. Mechanical properties of alkali-activated concrete: a state-of-the-art review. **Constr. Build. Mater.**, v. 127, p. 68-79, 2016.

DINIZ-PINTO, H. S.; HOFMEISTER, W. Cristaloquímica de microlitas dos pegmatitos de Volta Grande, Nazareno, MG. XLII Congresso Brasileiro de Geologia. Recursos minerais e desenvolvimento socioeconômico. Araxá. Sociedade Brasileira de Geologia. **Boletim de Resumos**, 23-621, 2004.

DUXSON, P. **The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers**. 2006. 390f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Faculty of Engineering, The University of Melbourne.

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J.; LUKEY, G.; PALOMO, A.; DEVENTER, J. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2917-2933, 2007a.

DUXSON, P.; MALLICOAT, S.; LUKEY, G.; KRIVEN, W.; VAN DEVENTER, J. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin based geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 292, n. 1, p. 8-20, 2007b.

EDUOK, E. I. **Thermal properties of geopolymer materials**. 2016. 84f. Dissertação (Mestrado em Matemática e Física) – Institutt for matematikk og naturvitskap – Universitet i Stavanger, Norway, Stavanger.

FERREIRA, J.; SANTOS, F.; TAVARES, S.; AGUILAR, M. Obtenção de geopolímero a partir do metacaulim com adição de rejeito de mineração depositado na barragem de Córrego do Feijão (Brumadinho – MG, Brasil). **3º CONRESOL**, Gramado – RS, 9 a 11 de setembro de 2020.

FIORITO, A. J. S. I. **Manual de argamassa e revestimento**: estudos e procedimento de execução. 2 ed. São Paulo: PINI, 2009.

FOLETTI, E.; GRATIERI, E.; OLIVEIRA, L.; JAHN, S. Conversion of rice hull ash into soluble sodium silicate. **Mat. Res.**, v. 9, n. 3, Sept. 2006.

GARTNER, E. Industrially interesting approaches to low-CO₂ cements. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1489-1498, 2004.

GARTNER, E.; MACPHEE, D. A physico-chemical basis for novel cementitious binders. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n.7, p. 736-749, 2011.

GLUKHOVSKY, V. D. Durability of Concrete. Aspect of admixtures and industrial products. **Swedish Council for Building Research**, Gothengurg, p. 53-62, 1989.

GOMES, K.; TORRES, S.; SILVA, Z.; BARBOSA, N.; LIMA FILHO, M. Alkaline activation of aluminum and iron rich precursors. **Key Engineering Materials**, Trans Tech Publications, p. 329-337, 2014.

GOMEZ-ZAMORANO, L.; BALONIS, M.; ERDEMLI, B.; NEITHALATH, N.; SANT, G. C-(N)-S-H and N-A-S-H gels: Compositions and solubility data at 25°C and 50°C. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 6, p. 2700-2711, 2017.

HAJJAJI, N.; PONS, M-N.; RENAUDIN, V.; HOUASA, A. Comparative life cycle assessment of eight alternatives for hydrogen production from renewable and fossil feedstock. **Journal of Cleaner Production**, v. 44, p. 177-189, Apr. 2013.

HARRISON, D.; BLOODWORTH, A.; EYRE, J.; MACFARLANE, M.; SCOTT, P.; STEADMAN, E. **Utilisation of mineral waste: case studies**. Nottingham. British Geological Survey, 93 p. (CR/02/227N), 2002.

HELENE, P.; ANDRADE, T. Concreto de cimento Portland. In: ISAIA, G. (Org.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. São Paulo: IBRACON, 2010, p. 905-944.

HELLER-KALAI, L. Thermally Modified Clay Minerals. **Developments in clay Science**, v. 1, p. 289-308, 2006.

ISLAM, A.; ALENGARAM, U.; JUMAAT, M.; BASHAR, I.; KABIR, S. Engineering properties and carbon footprint of ground granulated blast-furnace slag-palm oil fuel ash-based structural geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 503-521, 2015.

JENNI, A; ZURBRIGGEN, R; HOLZER, L; HERWEGH, M. Influence of polymerer on microstructure and adhesive strength of cementituios tile adhesive mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 36, 2005.

JUENGER, M.; WINNEFELD, F.; PROVIS, J.; IDEKER, J. Advances in Alternative Cementitious Binders. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1232-1243, Dec. 2011.

JUENGSUWATTANANON, K.; WINNEFELD, F.; CHINDAPRASIRT, P.; PIMRAKSA, K. Correlation between initial SiO₂/Al₂O₃, Na₂O/Al₂O₃, Na₂O/SiO₂ and H₂O/Na₂O ratios on phase and microstructure of reaction products of metakaolin-rice husk ash geopolymer. **Constr. Mater.**, v. 226, p. 406-417, 2019.

KALINKIN, A.; KUMAR, S.; GUREVICH, B.; ALEX, T.; KALINKINA, E.; TYUKAVKINA, V.; KALINNIKOV, V.; KUMAR, R. Geopolymerization behavior of Cu–Ni slag mechanically activated in air and in CO₂ atmosphere. **International Journal of Mineral Processings**, n. 112–113, p. 101-106, Sep. 2012.

KE, S.; ALEMU, E.; MERTENS, C.; GANTMAN, E.; FAK, J.; MELE, A.; HARIPAL, B.; ZUCKER-SCHARFF, I.; MOORE, M.; PARK, C.; VAGBO, C.; KUSSNIERCZYK, A.; KLUNGLAND, A.; DARNELL, J.; DARNELL, R. A majority of m6A residues are in the last exons, allowing the potential for 3' UTR regulation. **Genes Dev.**, v. 1, n. 29, p. 2037-2053, Oct. 2015.

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

KOLOUSEK, D.; BRUS, J.; URBANOVA, M.; ANDERTOVA, J.; HULINSKY, V.; VOREL, J. Preparation, Structure and Hydrothermal Stability of Alternative (Sodium Silicate-Free) Geopolymers. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 22, p. 9267-9275, Nov. 2007.

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: A Review and Prospects for the Minerals Industry. **Minerals Engineering**, v. 20, p. 1261-1277, 2007.

KOSHY, N.; DONDROB, K.; HU, L.; WEN, Q.; MEEGOBA, J. Synthesis and characterization of geopolymers derived from coal gangue, fly ash and red mud. **Construction and Building Materials**, v. 206, p. 287-296, 2019.

LEMOS JUNIOR, M. A. **Estudos para avaliação da capacidade de reservatório de rejeitos de nióbio**. 2012. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Geotécnica) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.

LOTTERMOSER, B. **Mine waste: Characterization, Treatment and Environmental Impacts**. 3^a ed., Heidelberg: Springer Berlin, 2010.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. Supplementary Cementitious Materials. **Cement and Concrete Research**, p. 1244-1256, 2011.

MAIA, A.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R.; SOUZA, C.; NEVES, R. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica**, São Paulo, v. 53, p. 319-324, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php>. Acesso em: 19 jul. 2022.

MANSUR, A. A. P.; NASCIMENTO, O. L.; MANSUR, H. S. Physico-chemical characterization of EVA-modified mortar and porcelain tiles interfaces. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 1199-1208, 2009.

MARAGKOS, I.; GIANNOPOULOU, I. P.; PANIAS, D. Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers. **Minerals. Eng.**, v. 22, n.2, p. 196-203, 2009.

MCLELLAN, B.; WILLIAMS, R.; LAY, J.; VAN RIESSEN, A.; CORDER, G. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary Portland cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 9-10, p. 1080-1090, jun. 2011.

MEHTA, P.; MONTEIRO, P. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. 3ª Ed. São Paulo: IBRACON, 2008. 674 p.

MENDES, J.; ELYSEU, F.; NIEVES, L.; ZACCARON, A.; BERNARDIN, A.; ANGIOLETTO, E. Synthesis and characterization of geopolymers using clay ceramic waste as source of aluminosilicate. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 28, jul. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00264>. Acesso em: 3 out. 22.

MIKULEIÉ, H.; KLEMES, J.; VUJANOVIC, M.; URBANIEC, K.; DUIC, N. Reducing greenhouse gasses emissions by fostering the deployment of alternative raw materials and energy sources in the cleaner cement manufacturing process. **Journal of Cleaner Production**, v. 136, part B, p. 119-132, 10 Nov. 2016. Disponível em: 10.1016/j.jclepro.2016.04.145. Acesso em: 3 out. 22.

MONTGOMERY, D.; RUNGER, G. **Applied statistics and probability for engineers**. 6th Ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2014. 832 p.

MYERS, R.; MONTGOMERY, D.; ANDERSON-COOK, C. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. 2th Ed. Hoboken: Wiley, 2009. 680p.

NAVES, F. **Método de Intersecção Normal de Fronteira por Análise Fatorial aplicado ao Tratamento de Efluentes**. 199f. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Itajubá, 2017.

NAZARI, A.; BAGHERI, A.; RIAHI, S. Properties of geopolymer with seeded fly ash and rice husk bark ash. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 24, p. 7395-7401, 2011.

O MUNDO DO CIMENTO. Página inicial, s/d. Disponível em: cimento.org. Acesso em: 1 jun. 2022.

OEHLERT, G. **A first course in design and analysis of experiments**. Univesidade de Minnesota, 2010. 679p. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11299/168002>. Acesso em: 21 mar. 2017

ONISEI, S.; PONTIKES, Y.; VAN GERVEN, T.; ANGELOPOULOS, G.; VELEA, T.; PREDICA, V.; MOLDOVAN, P. Synthesis of Inorganic Polymers Using Fly Ash and Primary Lead Slag. **Journal of Hazardous Material**, n. 205, p. 101-110, Feb. 2012.

ÖZER, I.; SOYER-UZUN, S. Relations Between the Structural Characteristics and Compressive Strength in Metakaolin Based Geopolymers with Different Molar Si/Al Ratios. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 10192-10198, 2015.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M.; BLANCO, M. Alkali-activated fly ashes: A cement

for the future. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1323-1229, 1999.

PALOMO, A.; ALONSO, S.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. Alkaline activation of fly ashes. A NMR study of the reaction products. **Journal of the American Ceramic Society**, v.87, p. 1141-1145, 2004.

PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; KOVALCHUK, G. Some key factors affecting the alkali activation of fly ash. **2nd International Symposium of NonTraditional Cement and Concrete**. Brno, Czech Republic, 2005.

PALOMO, A.; KRIVENKO, P.; GARCIA-LODEIRO, I.; KAVALEROVA, E.; MALTSEVA, O.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. **Materiales Construcción**, v. 64, n. 315, 2014.

PANGDAENG, S.; PHOO-NGERNKHAM, T.; SATA, V.; CHINDAPRASIRT, P. Influence of curing conditions on properties of high calcium fly ash geopolymer containing Portland cement as additive. **Materials & Design**, v. 53, p. 269-274, 2014.

PAULA, L. G. **Análise Termoeconômica do Processo de Produção de Cimento Portland Com Co-Processamento de Misturas de Resíduos**. 158f. 2009. Dissertação (Mestrado em Conversão de Energia) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2009.

PAULA, M.; TINÔCO, I.; RODRIGUES, C.; SILVA, E.; SOUZA, C. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 3, p. 353-357, 2009.

PEREIRA, R. M.; ÁVILA, C. A.; NEUMANN, R. Estudo mineralógico e químico da Cassiterita e de suas inclusões sólidas: implicação com a paragênese das mineralizações da província pegmatítica de São João Del Rei, Minas Gerais, Brazil. **Arquivos do Museu Nacional**, v. 62, p. 321–336, 2004.

PETERMANN, J.; SAEED, A.; HAMMOND, M. Alkali-Activated Geopolymers: A Literature Review. **Air Force Research Laboratory Materials and Manufacturing Directorate**, Applied Research Associates Inc, Panama City, 2010.

PINHEIRO, E.; SILVA, K.; MONTICELI, A.; MAPPA, P.; ARAÚJO, A. Uma técnica, baseada em projeto de experimentos, para otimização da dosagem de argamassa mista de cimento, cal e areia. **XIII SIMMEC**, 26 de outubro a 1 de novembro de 2018, UFES, Vitória, 2018.

PINTO, A. **Sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina do Metacaulino**. 400f. 2004. Tese (Doutorado Engenharia Civil) - Universidade do Minho, Portugal.

PINTO, A. **Introdução ao Estudo dos Geopolímeros**. Vila Real: Editora UTAD, 2006. 105p.

PIRES, F. R. M.; RIBEIRO, A.; BARBOSA, M. I. M. Distribuição do “Greenstone Belt” Barbacena na região de São João Del Rei, Minas Gerais. **Congr. Bras. Geol.**, 36,

Natal, **Anais**, 5, p. 2941-2951, 1990.

PÓVOAS, Y, V. **Avaliação da formação de “película” na argamassa colante e sua influência na adesão**. 2005. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

PROVIS, J.; DUXSON, P.; VAN DEVENTER, J.; LUKEY, G. The Role of Mathematical Modelling and Gel Chemistry in Advancing Geopolymer Technology. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 83, n. 7, p. 853-860, 2005.

PROVIS, J. **Modeling the formation of geopolymers**. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Biomolecular) - Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne, 2006.

PROVIS, J.; VAN DEVENTER, J. **Geopolymers**. Structures, Processing, Properties and Industrial Applications. Sawston: Woodhead Publishing, 2009. 454 p.

PROVIS, J.; BERNAL, S. Geopolymers and related alkali-activated materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, p. 299-327, 2014.

PROVIS, J.; VAN DEVENTER, J. (Ed.). **Alkali Activated Materials**. State-of-the-Art Report. Dordrecht: Springer/RILEM, 2014. 388 p.

RAMOS, G. **Cimento geopolimérico contendo resíduo do polimento de placas cerâmicas**. 116p. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

RECENA, F. A. P. **Conhecendo argamassa**. EDiPUCRS, Porto Alegre, 2008.

RENOULT SOREIRO, E. **Caolim**. Departamento Nacional de Produção Mineral, 2013. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/>. Acesso em: 3 out. 2022.

RIVARD, P.; BALLIVY, G.; GRAVEL, C.; SAINT-PIERRE, F. Monitoring of an hydraulic structure affected by ASR: A case study. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 4, p. 676–680, 2010.

ROBAYO-SALAZAR, R.; GUTIÉRREZ, R.; PUERTAS, F. Effect of metakaolin on natural volcanic pozzolan-based geopolymer cement. **Applied Clay Science**, v. 132–133, p. 491-497, Nov. 2016.

ROCHA, A.; OLIVEIRA, M.; CUNHA, R.; QUEIROZ, S.; MACÊDO, A. Concreto com cimento geopolimérico com substituição de metacaulim por cinza de casca de arroz. **Braz. J. of Develop.**, Curitiba, v. 6, n. 12, p.94037-94054, dez. 2020.

RODRIGUES, M.; LEMMA, A. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2ª ed. Campinas: Cárita, 2009. 358 p.

SANTOS, N. **Avaliação de micro e nanoporosidade de argamassas colantes**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da

Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SCHEFFE, H. The Simplex-Centroid Design for Experiments with Mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society, Series B (Methodological)**, v. 25, n. 2, p. 235-263, 1963.

SCRIVENER, K.; NONAT, A. Hydration of Cementitious Materials, Present and Future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 651-665, 2011.

SEVERO, C.; COSTA D.; BEZERRA, I.; MENEZES R.; NEVES G. Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8.2, p. 55-67, 2013.

SHI, C.; KRIVENKO, P. **Alkali-actived cements and concretes**. New York: Taylor & Francis, 2005, v. I. 367 p.

SHI, C.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ, J. New cements for 21st century: the pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 750-763, 2011.

SHI, C.; QU, B.; PROVIS, J. Recent progress in low-carbon binders. **Cement Concr. Res.**, v. 122, p. 227-250, 2019.

SILVA, P.; CRENSIL, K.; SIRIVIVATNANON, V. Geopolymerization kinetics: role of Al₂O₃ and SiO₂. **Cem. Concr. Res.**, v. 37, p. 512-518, 2017.

SINGH, B.; ISHWARYA, G.; GUPTA, M.; BHATTACHARYYA, S. K. Geopolymer concrete: A review of some recent developments. **Construction and Building Materials**, v. 85, p. 78-90, 2015.

STRUBLE, L.; DIAMOND, S. Swelling properties of synthetic alkali silica gels. **Journal of the American ceramic society**, v. 64, n. 11, p. 652-655, 1981.

TCHAKOUTÉ, H.; RUSCHER, C.; KONG, S.; RANJBAR, N. Synthesis of sodium waterglass from white rice husk ash as an activator to produce metakaolin-based geopolymer cements. **Journal of Building Engineering**, v. 6, p. 252-261, 2016.

TELESCA, A.; MARROCCOLI, M.; IBRIS, N.; LUPIÁÑEZ, C.; ROMEO, L.; MONTAGNARO, F. Use of oxyfuel combustion ash for the production of blended cements: A synergetic solution toward reduction of CO₂ emissions. **Fuel Process. Technol.**, v. 156, n. 25, p. 211-220, 2017.

TOLEDO, C. L. B. **Evolução geológica das rochas máficas e ultramáficas no greenstone belt Barbacena, região de Nazareno, MG**. 2002. 308 f. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

TONIOLO, N.; BOCCACCINI, A. Fly ash-based geopolymers containing added silicate waste. A review. **Ceram. Int.**, v. 44, n. 17, Dec. 2017.

TORGAL, F.; GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 7, p. 1305-1314, Jul. 2008.

TORGAL, F.; LABRINCHA, J.; LEONELLI, C.; PALOMO, A.; CHINDAPRASIRT, P. **Handbook of Alkali activated Cements, Mortars and Concretes**. Sawston: Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, n. 54, 2015.

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

TURNER, L.; COLLINS, F. Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: a comparison between geopolymer and OPC cement concrete. **Construct. Build. Mater.**, v. 43, p. 125-130, 2013.

VAN JAARSVELD, J.; VAN DEVENTURE, J. Effect of alkali metal activators on the properties of fly ash-based geopolymer. **Ind Eng Chem Res.**, v. 38, 1999.

YANG, J.-Z.; YANG, Y.; LI, Y.; CHEN, L.; ZHANG, J.; DIE, Q.; FANG, Y.; PAN, Y.; HUANG, Q. Leaching of metals from asphalt pavement incorporating municipal solid waste incineration fly ash. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 25, p. 27106–27111, 2018.

YANG, Z.; JI, R.; LIU, L.; WANG, X.; ZHANG, Z. Recycling of municipal solid waste incineration by-product for cement composites preparation. **Constr. Build. Mater.**, v. 162, p. 794–801, 2018.

YAO, X.; ZHANG, Z.; ZHU, H.; CHEN, Y. Geopolymerization Process of Alkali-Metakaolinite Characterized by Isothermal Calorimetry. **Thermochemica Acta**, v. 493, n. 1-2, p. 49-54, 2009.

YUAN, J.; HE, P.; JIA, D.; YANG, C.; ZHANG, Y.; YAN, S.; YANG Z.; DUAN, X.; WANG, S; ZHOU, Y. Effect of curing temperatura and SiO₂/K₂O molar ratio on the performance of metakaolin-based geopolymers. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, 2016.

YUN-MING, L.; CHENG-YONG, H.; ABDULLAH, M.; KAMARUDIN, H. Structure and Properties of Clay-based Geopolymer Cements: A Review. **Progress in Materials Science**, v. 83, 2016.

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

ZHANG, Z.; ZHU, Y.; YANG, T.; LI, L.; ZHU, H.; WANG, H. Conversion of local industrial wastes into greener cement through geopolymer technology: a case study of high-magnesium nickel slag. **J. Clean. Prod.**, v. 141, p. 463-471, 2017.

ZHANG, J.; SHI, C.; ZHANG, Z.; OU, Z. Durability of alkali-activated materials in

aggressive environments: a review on recent studies. **Constr. Build. Mater.**, v. 152, p. 598-613, 2017.