



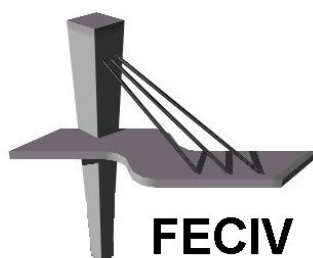
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Dissertação DE MESTRADO

**GEOPOLÍMERO À BASE DE METACAU LIM
COM ADIÇÃO DE FIBRAS DE SISAL**

LORAYNE CRISTINA DA SILVA ALVES

UBERLÂNDIA, 31 DE JULHO DE 2018



FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL
Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL



Lorayne Cristina da Silva Alves

GEPOLÍMERO À BASE DE METACULIM COM ADIÇÃO DE FIBRAS DE SISAL

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Civil**.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Leila Aparecida de Castro Motta

Uberlândia, 31 de Julho de 2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

A474g
2018 Alves, Lorayne Cristina da Silva, 1991-
Geopolímero à base de metacaulim com adição de fibras de sisal
[recurso eletrônico] / Lorayne Cristina da Silva Alves. - 2018.

Orientadora: Leila Aparecida de Castro Motta.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1233>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Engenharia civil. 2. Compósitos poliméricos. 3. Fibras. 4. Sisal. I.
Motta, Leila Aparecida de Castro (Orient.) II. Universidade Federal de
Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III.
Título.

CDU: 624

Maria Salete de Freitas Pinheiro - CRB6/1262



ATA

ATA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL - PPGEC

ATA Nº: 218/2018

CANDIDATA: Lorayne Cristina da Silva Alves **Nº. Matrícula:** 11622ECV008

ORIENTADORA: Prof.^a Dr.^a Leila Aparecida de Castro Motta

TÍTULO: “Geopolímero a base de METACAULIN com adição de fibras de sisal”.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Estruturas e Construção Civil

LINHA DE PESQUISA: Construção Civil

PROJETO DE PESQUISA: Inovação em materiais de construção civil

DATA DA DEFESA: 31 de julho de 2018

LOCAL: Sala de Reuniões Prof. Márcio Antônio Ribeiro da Silva, bloco 1Y.

HORÁRIO INÍCIO/TÉRMINO: 15h às 17h

Reuniu-se na **Sala de Reuniões Prof. Márcio Antônio Ribeiro da Silva, bloco 1Y - Campus Santa Mônica** da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do PPGEC, assim composta: **Dr. Rondinele Alberto dos Reis Ferreira – PPGEC/UFU; Prof. Dr. Carlos Eduardo Marmorato Gomes – FEC/Unicamp e Prof.^a Dr.^a Leila Aparecida de Castro Motta – FECIV/UFU** orientadora da candidata. Ressalta-se que todos os membros da banca e a aluna participaram in loco.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa **Prof.^a Dr.^a Leila Aparecida de Castro Motta** apresentou a Comissão Examinadora e concedeu à discente a palavra para a exposição do trabalho. A seguir, a senhora presidente concedeu a palavra aos examinadores, que passaram a arguir a candidata. Ultimada a arguição, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais. Em face do resultado obtido, a Banca Examinadora considerou a candidata **APROVADA**. Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU. Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos e foi lavrada a presente ata que após lida e aprovada foi assinada pela Banca Examinadora.

Membros titulares:

Prof.^a Dr.^a Leila Aparecida de Castro Motta – FECIV/UFU

Prof. Dr. Carlos Eduardo Marmorato Gomes – FEC/Unicamp

Dr. Rondinele Alberto dos Reis Ferreira – PPGEC/UFU



Documento assinado eletronicamente por **Leila Aparecida de Castro Motta, Professor(a) do Magistério Superior**, em 31/07/2018, às 16:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rondinele Alberto dos Reis Ferreira, Usuário Externo**, em 31/07/2018, às 22:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Eduardo Marmorato Gomes, Usuário Externo**, em 01/08/2018, às 09:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0572524** e o código CRC **02E77319**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela oportunidade de transformar um sonho em realidade, presenteando-me com sabedoria e sensatez nesta caminhada.

Agradeço aos meus pais, Jovair e Marilene, e ao meu irmão de sangue, Vinícius, e de coração, João Willian, pelo apoio incondicional. A toda minha família por sempre torcerem por mim. Ao Pedro, pela compreensão, auxílio e amor.

Tive a sorte de encontrar amigos ao longo desta jornada que, além do apoio, tornaram meus dias mais leves. Cristiane, obrigada pelo companheirismo e pelas risadas. Rondinele, obrigada pelos conselhos, assistência, compreensão e pela chance de crescer como pessoa e como profissional. Aos amigos de longa data, obrigada pela paciência e amizade durante este período que não estive totalmente presente.

O desenvolvimento deste trabalho não seria possível sem o correto apoio e orientação. Agradeço a professora doutora Leila Aparecida de C. Motta pela inteligência e bom senso em todas as decisões tomadas, ajudando-me no desenvolvimento pessoal e profissional. Novamente agradeço ao Rondinele pelo auxílio no direcionamento desta pesquisa e, principalmente, pela convivência durante todo esse período. Obrigado a todos os outros professores que contribuíram, de alguma maneira, pelo aperfeiçoamento deste trabalho.

Ao Laboratório de Multiusuários da Faculdade de Química da Universidade Federal de Uberlândia, por disponibilizar o uso dos aparelhos de MEV, EDS e DRX.

As empresas Metacaulim do Brasil e CRH Cimento Campeão – Arcos, pelo incentivo a esta pesquisa com a doação de metacaulim e escória de alto forno.

A FAPEMIG pelo auxílio financeiro na compra de materiais necessários para a realização deste trabalho e a CAPES pela concessão de bolsa de mestrado.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade concedida.

Alves, L.C.S. **Geopolímero à base de metacaulim com adição de fibra de sisal**. 119 p. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

RESUMO

No contexto atual, o geopolímero aparece como uma alternativa ecologicamente viável se comparado ao cimento Portland, devido às menores taxas de emissão de CO₂, sendo este primeiro definido como um material ligante cujo processo de endurecimento acontece em meio alcalino. O objetivo deste trabalho foi produzir e caracterizar pastas geopoliméricas reforçadas com fibras longas de sisal por meio de parâmetros como resistência à flexão e tenacidade. Neste trabalho, o metacaulim foi utilizado como material fonte de aluminossilicato ademais de uma combinação de silicato de sódio e hidróxido de sódio como solução ativadora. O comportamento frágil quando submetido à flexão foi aprimorado com a incorporação de fibras longas de sisal. Neste estudo, as variáveis estudadas foram a porcentagem das fibras no compósito, a relação entre a quantidade de ativador e material base e o tempo de cura. O modelo estatístico de planejamento composto central foi empregado com o intuito de otimizar os resultados obtidos. Posteriormente, análises de difração de raio-X e microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para análise da microestrutura do compósito final. Valores otimizados de módulo de ruptura iguais a 9,20 MPa foram encontrados para aproximadamente 2 dias de cura, na qual a relação ativador/metacaulim consiste em 0,59 e a porcentagem de fibra em 4,34%, em volume. Ademais, valores de módulo de elasticidade de 3,19 GPa são obtidos com o uso de 5,15%, em volume, de fibra de sisal, uma relação ativador/metacaulim de 0,41 e aproximadamente 7 dias de cura. Por fim, a otimização dos resultados de tenacidade acontece com o emprego de 5,19 % de fibra, em volume, um tempo de cura de 7 dias e uma proporção entre ativador e aglomerante de 0,55, alcançando resultado de 2,09 kJ/m². Conclui-se, portanto, que a adição de fibras longas de sisal aumenta o módulo de ruptura, o módulo de elasticidade e a tenacidade da matriz geopolimérica.

Palavras-chave: Módulo de ruptura – resistência à flexão – fibras naturais – tenacidade – módulo de elasticidade – superfície de resposta – análise canônica

ALVES, L.C.S. **Metakaolin-based geopolymer with addition of sisal fiber**. 119 pp. MSc Dissertation, College of Civil Engineering, Federal University of Uberlandia, 2018.

ABSTRACT

In the present context, geopolymer appears as an ecologically viable alternative compared to Portland cement, due to lower CO₂ emissions rate, which, the first mentioned is defined as a binder material whose hardening process takes place in alkaline medium. The objective of this work was to produce and characterize geopolymer paste reinforced with long sisal fibers by means of parameters such as flexural strength and toughness. In this work, metakaolin was used as an aluminosilicate source material in addition to a combination of sodium silicate and sodium hydroxide as the activator solution. The brittle behavior, when submitted to flexion, was improved with the incorporation of elongated sisal fibers. In this study, the variables studied were the percentage of fibers in the composite, the ratio between the amount of activator and base material and the cure time. The statistical model of central composite planning was used in order to optimize the results obtained. Subsequently, X-ray diffraction and scanning electron microscopy analyzes were used to analyze the microstructure of the final composite. Optimized values of modulus of rupture equal to 9.20 MPa are found for approximately 2 days of cure in which the activator / metakaolin ratio is 0.59 and the percentage of fiber is 4.34%, by volume. In addition, modulus values of 3.19 GPa are obtained using 5.15% by volume of sisal fiber, an activator / metakaolin ratio of 0.41 and approximately 7 days cure. Finally, the optimization of the tenacity results happens with the use of 5.19% of fiber, in volume, a cure time of 7 days and a ratio between activator and binder of 0.55, reaching a result of 2.09 kJ/m². It is concluded, therefore, that the addition of long sisal fibers increases the modulus of rupture, the modulus of elasticity and the toughness of the geopolymer matrix.

Keywords: Modulus of rupture - flexural strength - natural fibers - tenacity - modulus of elasticity - response surface - canonical analysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Nomenclaturas da transformação da estrutura tridimensional do sílico-aluminato de amorfa para semicristalina	19
Figura 2. Utilização do cimento geopolímero comercial E-Crete™ a) no lançamento b) depois do período de cura.....	22
Figura 3. Concreto geopolimérico na a) estrutura final b) no painel pré-moldado	23
Figura 4. a) Aplicação da resina b) utilização da manta geotêxtil para cura e controle de evaporação na construção do aeroporto de Brisbane.....	24
Figura 5. Perda de massa de materiais cimentícios submetidos ao ataque ácido	25
Figura 6. Comparação entre a expansão oriunda da relação álcali-agregado para cimento Portland e geopolímero.....	26
Figura 7. Tendências para diferentes materiais base em relação.....	27
Figura 8. Processo de endurecimento do geopolímero.....	28
Figura 9. Química do fluido dos poros para escórias ativadas com carbonato de sódio	30
Figura 10. Aplicação da carga de compressão e modos de rupturas comuns no ensaio de flexão a três pontos (a), ensaio de flexão a quatro pontos (b) e método engastado (c)..	36
Figura 11. Carga x deslocamento para geopolímeros à base de metacaulim (a), com adição de fibras de comprimento 2 mm (b), 7 mm (c) e 12 mm (d)	37
Figura 12. Volume crítico para reforço de fibras	40
Figura 13. Ruptura no ensaio de flexão (a) matriz geopolimérica sem reforço (b) com adição de fibras de carbono	41
Figura 14. Planta de sisal (<i>Agave sisalana</i>).....	43
Figura 15. Processo de secagem (a) e finalização das fibras de sisal (b)	43
Figura 16. Curva típica de tensão x deformação para fibras de sisal	44
Figura 17. Características da fibra de sisal	45
Figura 18. Seção transversal (a) e superfície típica de fibras de sisal (b).....	47
Figura 19. Difratoograma do metacaulim	50
Figura 20. Representação da colagem das fibras na base de papel	51
Figura 21. Processo de preparação das mantas de sisal (a) alinhamento dos feixes (b) manta finalizada e seca (c) mantas finais para utilização no geopolímero.....	57
Figura 22. Formas de silicone	58
Figura 23. (a) ensaio de flexão (b) esquema do ensaio, com $a = 5$ cm.....	59

Figura 24. Equipamento para realização do DRX.....	60
Figura 25. Superfície de resposta para M.R.	63
Figura 26. Superfície de resposta otimizada a) $w_3 = 5,5$ b) $w_3 = 6,0$	68
Figura 27. Superfície de resposta para M.E.....	69
Figura 28. Superfície de resposta para TEN.....	74
Figura 29. Planos experimentais antes do ensaio de flexão a) E7, com 5 dias de cura b) E8, com 24 dias de cura.....	79
Figura 30. Superfície de resposta otimizada a) $w_3 = 0,0$ b) $w_3 = 1,0$	79
Figura 31. Configuração rugosa da fibra	80
Figura 32. Fibras intactas distribuídas na matriz geopolimérica	81
Figura 33. Poro e fissura na matriz do plano experimental 5	81
Figura 34. Seção de ruptura do plano experimental 9	82
Figura 35. EDS das partículas escuras presentes no E4	83
Figura 36. DRX dos geopolímeros.	84
Figura 37. Resistência à compressão para os experimentos M1 e M2 com 8 e 15 dias de cura	100
Figura 38. Corpos de prova antes do rompimento	101
Figura 39. Resultados influência da relação a/agl	102
Figura 40. Forma de madeira utilizada para confecção dos geopolímeros	103
Figura 41. Rompimento do CP geopolimérico com aspecto de ruptura frágil	104
Figura 42. Matriz geopolimérica com fibras de bucha.....	107
Figura 43. Superfícies de resposta para porcentagem de sisal (x_1) e da relação NaSi/Met (x_2) para um tempo de cura no nível central ($x_3 = 0$).	114
Figura 44. Superfícies de resposta para porcentagem de sisal na fibra (x_1) e do tempo de cura (x_3), com relação NaSi/Met no ponto central ($x_2 = 0$).	114
Figura 45. Superfícies de resposta para relação NaSi/Met (x_2) e do tempo de cura (x_3), com porcentagem de fibra no ponto central ($x_2 = 0$).	115
Figura 46. MEV da matriz geopolimérica do plano experimental 13 com 85 dias de cura	116
Figura 47. EDS da matriz geopolimérica do plano experimental 13, com 85 dias de cura	116
Figura 48. Interação matriz-fibra.....	117
Figura 49. EDS da fibra de sisal mostrando a presença de Na	117

Figura 50. Gráfico tensão-deformação para os CPs do plano experimental 10	118
---------------------------------------------------------------------------------	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Gama de aplicações do geopolímero conforme razão Si/Al (continua)	20
Tabela 2. Análise química do metacaulim.....	49
Tabela 3. Tamanho da partícula, massa específica e índice pozolânico do metacaulim	49
Tabela 4. Características do silicato de sódio anidro.....	51
Tabela 5. Faixa experimental das variáveis analisadas	52
Tabela 6. Matriz do Planejamento Composto Central (PCC)	53
Tabela 7. Parâmetros finais para moldagem com uso de fibras longas de sisal	58
Tabela 8. Propriedades mecânicas das fibras de sisal	61
Tabela 9. Faixa experimental das variáveis analisadas	62
Tabela 10. Matriz do Planejamento Composto Central (PCC)	62
Tabela 11. Valores de w_3 com x_1 , x_2 e x_3 codificados.....	66
Tabela 12. Valores de w_3 com x_1 , x_2 e x_3 decodificados e previsão da resposta	67
Tabela 13. Valores de w_3 com x_1 , x_2 e x_3 codificados.....	72
Tabela 14. Valores de w_3 com x_1 , x_2 e x_3 decodificados e previsão da resposta	72
Tabela 15. Valores de w_3 com x_1 , x_2 e x_3 codificados.....	77
Tabela 16. Valores de w_3 com x_1 , x_2 e x_3 decodificados e previsão da resposta	77
Tabela 17. Características do silicato de sódio.....	99
Tabela 18. Parâmetros adotados para realização dos experimentos de geopolímero reforçado com manta de bucha.....	105
Tabela 19. Matriz geopolimérica com fibras de sisal.....	108
Tabela 20. Parâmetros utilizados para moldagem e ensaio de SISAL3 e SISAL4	109
Tabela 21. Comparação entre molaridades do silicato de sódio.....	110
Tabela 22. Planejamento composto central para fibras de sisal curtas.....	111
Tabela 23. Faixa experimental das variáveis analisadas para fibra de sisal curta.....	111
Tabela 24. Parâmetros finais do PCC para fibra de sisal curta.....	112
Tabela 25. Planejamento composto central para fibras de sisal curtas (continua)	112

SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

SÍMBOLOS

Al	- Alumínio
Al_{3+}	- Íon de alumínio
Al_2O_3	- Óxido de alumínio (alumina)
b	- Largura do corpo de prova
Ca	- Cálcio
Ca^{2+}	- Íon de cálcio
CaO	- Óxido de cálcio
$Ca(OH)_2$	- Hidróxido de cálcio
CO_2	- Dióxido de carbono
CO_3^{2-}	- Íon carbonato
e	- Espessura do corpo de prova
E	- Módulo de elasticidade
F_c	- Carga máxima aplicada
FeO	- Óxido de ferro
H_2O	- Água
K	- Potássio
K^+	- íon de potássio
KOH	- Hidróxido de potássio
l_{crit}	- Comprimento crítico de fibras
L	- Vão do ensaio
Mg	- Magnésio
Na	- Sódio
Na^+	- Íon de sódio
Na_2CO_3	- Carbonato de sódio
Na_2SO_4	- Sulfato de sódio
Na_2SiO_3	- Silicato de sódio
Na_2O	- Óxido de sódio
$NaOH$	- Hidróxido de sódio
O	- Oxigênio

OH^-	- Íon hidroxila
P/δ	- Coeficiente angular da reta
$P_{máx}$	- Força máxima durante o ensaio
P_2O_5	- pentóxido de fósforo
R_c	- Resistência à compressão
Si	- Silício
Si^{4+}	- Íon de silício
SiO_2	- Dióxido de silício
TiO_2	- Dióxido de titânio
V_{crit}	- Volume crítico de fibras
δ	- Flecha

ABREVIATURAS

a/agl	- água/aglomerante
a/c	- água/cimento
$C-A-S-H$	- gel de silicato de sódio e alumínio hidratado
CP	- corpo de prova
CPC	- Cimento Portland comum
$C-S-H$	- gel de silicato de cálcio hidratado
E	- Plano experimental
M	- Molaridade
$M.E.$	- Módulo de elasticidade em flexão
$M.R.$	- Módulo de ruptura à flexão
$N-A-S-H$	- gel de aluminato de sódio hidratado
$NaSiag/Met$	- Relação mássica ativador (considerando hidróxido de sódio, silicato de sódio e água de dissolução do silicato) /metacaulim
$NaSi/Met$	- Relação mássica ativador (considerando hidróxido de sódio e silicato de sódio) /metacaulim
PCC	- Planejamento composto central
$\%sisal$	- Porcentagem de sisal no compósito
$T.C.$	- Tempo de cura
$TEN.$	- Tenacidade

SIGLAS

CPII-Z - Cimento Portland composto com adição de pozolana

CPIV - Cimento Portland pozolânico

DRX - Difração de raio-X

EDS - *Energy dispersive spectrometer* (Espectroscopia de energia dispersiva)

MEV - Microscópio eletrônico de varredura

FECIV - Faculdade de Engenharia Civil

UFU - Universidade Federal de Uberlândia

UFPR - Universidade Federal do Paraná

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	ix
SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS.....	x
INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Objetivo	16
1.1.1 Objetivos específicos	16
1.2 Organização do trabalho	16
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Geopolímero	18
2.2 Utilizações	20
2.3 Propriedades.....	24
2.4 Ativadores	26
2.4.1 Carbonato de sódio	29
2.4.2 Sulfato de sódio	30
2.4.3 Silicato de sódio ou água de vidro	31
2.5 Processo de análise de geopolímero	34
2.5.1 Flexão	35
2.6 Matérias-primas para elaboração do compósito	38
2.6.1 Metacaulim	41
2.6.2 Sisal	43
MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
3.1 Materiais	48
3.1.1 Metacaulim	48
3.1.2 Silicato de sódio e Hidróxido de sódio	50
3.1.3 Fibras de sisal	51
3.2 Planejamento composto central	52
3.2.1 Análise canônica.....	54
3.3 Produção e cura do geopolímero	56

3.4	Ensaaios	58
3.4.1	Flexão	58
3.4.2	Caracterização dos geopolímeros	60
3.4.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	60
3.4.2.2	Difração de Raio X (DRX).....	60
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....		61
4.1	Materiais	61
4.1.1	Fibras de sisal	61
4.2	Planejamento experimental – Análise global.....	61
4.3	Ensaaios	63
4.3.1	Módulo de ruptura	63
4.3.2	Módulo de elasticidade.....	68
4.3.3	Tenacidade.....	73
4.3.4	Caracterização dos geopolímeros	80
4.3.4.1	MEV	80
4.3.4.2	Difração de raio-X.....	83
CONCLUSÕES.....		86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		88
APÊNDICE A – ESTUDOS PRELIMINARES		99

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Dentre os desafios da indústria de materiais de construção civil tem-se a criação de novas tecnologias que incluem a diminuição da emissão de dióxido de carbono (CO_2) e de outros poluentes, a reciclagem de resíduos industriais e subprodutos, a melhora da performance dos materiais, afim de suprir demandas mais ambiciosas de projeto e de maiores exigências relacionadas à durabilidade (PROVIS, 2014).

Adicionalmente, vem aumentando a cada ano o consumo de concreto e, conseqüentemente, também cresce o de cimento Portland. Para fabricação de uma tonelada de clínquer são emitidos aproximadamente uma tonelada de CO_2 na atmosfera, bem como são necessárias grandes quantidades de recursos naturais para sua produção. Nesse contexto, surgem os concretos geopoliméricos, que configuram uma alternativa mais sustentável através da utilização de resíduos industriais como material aglomerante (LLOYD; RANGAN, 2010a).

A ativação alcalina, presente na concepção do geopolímero, vem ganhando destaque devido ao potencial de redução de emissão de CO_2 em comparação com materiais a base de cimento Portland (PROVIS, 2014). McLellan et al. (2011) estudaram a produção de cimento geopolimérico à base de cinzas volantes e concluíram que houve uma diminuição de 44% a 64% nas emissões de gases estufa se comparado ao cimento Portland. Entretanto, os autores ressaltaram que essa porcentagem varia conforme o material base utilizado para produção.

O termo geopolímero é usado para retratar ligantes de aluminossilicato com baixo teor de cálcio ativados alcalinamente. Esta definição abrange o uso de pozolanas e escórias de alto forno como materiais precursores, mas o cimento Portland ainda pode ser adicionado, no entanto, em quantidades menores (PROVIS, 2017).

Pode-se citar, como aplicações do geopolímero, a utilização em concreto armado e simples, em peças pré-fabricadas reforçadas ou não, em concretos leves, tubos, matrizes para imobilização de resíduos tóxicos e argamassas. Destaca-se que a elevada alcalinidade dos ligantes se mostra propícia à proteção do aço no concreto armado (PROVIS, 2017).

Possuindo excelente resistência ao ataque de ácido, esse novo material mostra potencial para utilização em ambientes agressivos, onde a durabilidade do cimento Portland é comprometida. Isso inclui ambientes marinhos, locais com alta porcentagem de CO_2 e solos ricos

em sulfato, para mais aplicações na mineração, indústria de pré-moldados e sistemas de esgoto (LLOYD; RANGAN, 2010a; RANGAN, 2014).

Nota-se, portanto, o potencial de utilização do material geopolimérico na construção civil. Entretanto, o processo de fabricação desse material normalmente requer cura a quente e pH elevado, o que compromete sua utilização em campo. Para isso, seria importante o desenvolvimento de um sistema com utilização de cura a temperatura ambiente (SINGH, 2015).

Uma alternativa para melhora das propriedades mecânicas no geopolímero é o uso de fibras naturais, por exemplo o sisal e o algodão, como reforço a resistência à flexão. Compósitos ecológicos podem ser produzidos com boas características mecânicas, através da utilização de resíduos industriais e recursos renováveis (KORNIEJENKO et al., 2016).

No concreto, fibras vegetais, tais como sisal, juta e coco já são utilizadas devido a fácil acessibilidade, custo reduzido e baixo grau de industrialização requerida. Comparada às fibras sintéticas, a energia necessária para preparação das fibras naturais é pequena, o que justifica o baixo custo das mesmas. Um sistema reforçado com fibras pode ser empregado em cofragens permanentes, fachadas, tanques, tubulações, elementos de cobertura, fortalecimento de estruturas existentes e até mesmo em elementos de construção estrutural (SILVA et al., 2011).

1.1 Objetivo

Este trabalho tem por objetivo produzir e caracterizar compósitos geopoliméricos à base de metacaulim ativados com solução de silicato de sódio e hidróxido de sódio, reforçados com fibras de sisal longas.

1.1.1 Objetivos específicos

- Determinação de parâmetros para a produção do geopolímero: relação entre ativadores, relação água e aglomerante (a/agl), molaridades do silicato de sódio (Na_2SiO_3) e hidróxido de sódio (NaOH);
- Utilização do planejamento composto central como metodologia para análise e otimização das formulações;
- Avaliação da microestrutura dos compósitos estudados.

1.2 Organização do trabalho

O presente trabalho, foi dividido em quatro capítulos ademais das Referências bibliográficas e do Apêndice A. O capítulo 1 apresenta a introdução ao tema, além dos objetivos do estudo e da estrutura do trabalho. O capítulo 2 engloba a revisão bibliográfica, que

compreende definições, pesquisas e trabalhos relevantes acerca dos assuntos relacionados ao tema estudado, dentre eles, revisões sobre os ativadores mais utilizados, processos de análise do material geopolimérico e as matérias-primas empregadas. O capítulo 3 compõe-se da metodologia de estudo adotada, na qual foram inclusos os estudos que foram feitos acerca dos materiais adotados neste trabalho. O capítulo 4 inclui a apresentação dos resultados encontrados relativos a matéria prima, ao planejamento composto central e a análise canônica, complementando com a otimização dos resultados. O capítulo 5 apresenta as principais conclusões acerca do estudo realizado.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Geopolímero

O princípio dos estudos sobre ativação alcalina ocorreu na década de 40 por pesquisadores pertencentes a ex-União Soviética. Nesse período os autores apresentaram os primeiros fundamentos desse novo material, que utilizava como material base a escória vítrea (ROY, 1999).

Anos mais tarde, sem conhecimento das pesquisas realizadas na União Soviética, os materiais álcali ativados irromperam na Europa Ocidental no contexto dos incêndios ocorridos na França; entre os anos de 1970 e 1973, quando se teve a necessidade de substituição dos plásticos orgânicos, utilizados na época, por um material plástico não combustível e não inflamável. Nasceram então os estudos acerca dos materiais poliméricos inorgânicos; os quais consistiam na transformação de um material amorfo em um sílico-aluminato semicristalino tridimensional (DAVIDOVITS, 2002, 2015).

O termo geopolímero foi apresentado à comunidade científica por Davidovits em 1979. O polissialato foi proposto para designar quimicamente os geopolímeros à base de sílico-aluminato, onde a nomenclatura “sialato” corresponde a uma abreviação para o sílico-oxo-aluminato. Vale ressaltar que “os polissialatos são polímeros em cadeias e anéis com Si^{4+} e Al^{3+} em coordenação IV com o oxigênio e variam de amorfo a semi-cristalino (p. 6)” (DAVIDOVITS, 2002).

Os possialatos possuem forma empírica apresentada na Equação 1, onde M é um cátion (como potássio, sódio ou cálcio), n é o grau de policondensação, w significa o valor das moléculas de água e z possui valores de 1, 2 ou 3, dependendo da razão entre os átomos de silício e alumínio, sendo nomeados conforme mostra a Figura 1. A rede formada é composta de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados por ligações de hidrogênio, sendo que os íons positivos (por exemplo, íons de sódio - Na^+ , potássio - K^+ e cálcio - Ca^+) devem compensar a carga negativa do alumínio em coordenação 4 (DAVIDOVITS, 1994, 2002; SKRAVA, 2007).

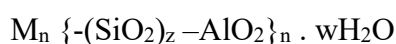
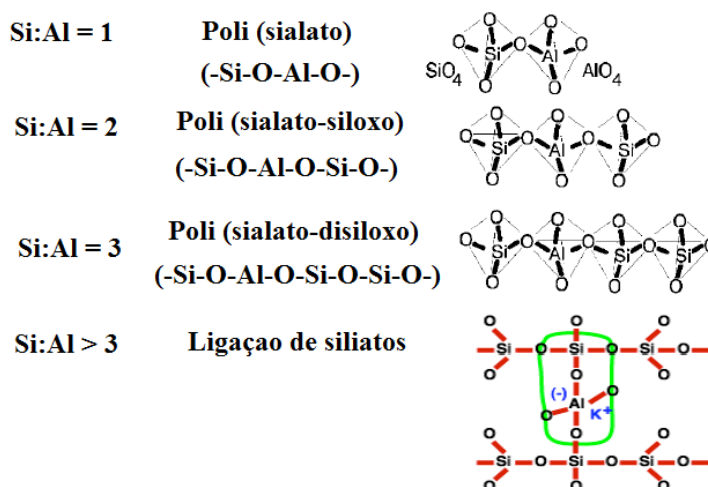


Figura 1. Nomenclaturas da transformação da estrutura tridimensional do sílico-aluminato de amorfa para semicristalina



Fonte: Davidovits, 2002, tradução nossa.

Segundo Schneider et al. (2011), geopolímero pode ser explicado, simplifcadamente, como sendo um ligante que possui seu processo de endurecimento através da ativação de um sólido em meio alcalino. O endurecimento e o ganho da resistência acontecem por meio de reações de policondensação, cujo resultado consiste em redes tridimensionais de aluminossilicatos inorgânicos. *The Free Dictionary* (2003) define essas reações como sendo a formação de um polímero através da junção de monômeros em conjunto com a liberação de água ou outros compostos simples.

As fontes para produção desse material variam desde origens naturais de aluminossilicatos, como a caulinita e argilas, a resíduos industriais, como as cinzas volantes, escórias metalúrgicas, sílica amorfa e cinzas de casca de arroz. Evidencia-se que as características finais do geopolímero são dependentes do material base, fator este subordinado à disponibilidade de material, custo, tipo de aplicação, demanda específica dos usuários finais e das condições de ativação (RANGAM, 2014; SCHNEIDER et al., 2011).

Segundo Rangan (2014), a segunda fase para se constituir um geopolímero são os líquidos alcalinos, materiais estes provenientes, normalmente, de metais alcalinos solúveis como o sódio ou potássio. Frequentemente são utilizados para esse processo combinações de hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) e silicato de sódio ou silicato de potássio.

A água, expelida da matriz de geopolímero durante os períodos de cura e posterior secagem, deixa nano-poros na matriz, o que proporciona benefícios

ao desempenho dos geopolímeros. A água em uma mistura de geopolímeros à base de cinzas voláteis de baixo teor de cálcio, portanto, não desempenha nenhum papel direto na reação química que ocorre, apenas proporcionando trabalhabilidade à mistura durante o manuseio [...]. No entanto, em uma pequena proporção de materiais fonte ricos em cálcio, tais como escórias, a água pode ser incluída no material de origem para acelerar o tempo de endurecimento e alterar o regime de cura adotado para a mistura de geopolímeros. Nessa situação, a água libertada durante a geopolimerização reage com o cálcio presente para produzir produtos de hidratação (RANGAN, 2014, p. 2).

O termo geopolímero induz o utilizador de que este material possui propriedades de um polímero, que, tendo como parâmetro os polímeros orgânicos derivados do petróleo, podem ser transformados através de policondensação e fixados rapidamente a baixas temperaturas, acrescidos de características inorgânicas, além de dureza, estabilidade até temperaturas de 1250 °C e não inflamabilidade (DAVIDOVITS, 2002).

McLellan et al. (2011) afirmam que, em comparação com o CPC e levando em consideração somente a fase de produção dos materiais, o geopolímero se mostra competitivo economicamente e possui uma menor taxa de emissão de gases com efeito estufa. Os mesmos autores declaram que, quando se leva em consideração os impactos causados no transporte dos mesmos, as vantagens se tornam menos evidentes.

2.2 Utilizações

Davidovits (1994, apud Rangan, 2014) afirma que a razão entre o raio atômico de silício (Si) e do alumínio (Al) no polisialato, afeta a microestrutura final do material, existindo a formação de uma rede tridimensional rígida para estruturas com raio Si/Al pequeno, critério importante para uso na construção civil, enquanto que, para raios maiores, o material atinge caráter polimérico, como é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Gama de aplicações do geopolímero conforme razão Si/Al (**continua**)

Razão Si/Al	Aplicações
1	<ul style="list-style-type: none"> - Tijolos - Cerâmica - Proteção ao fogo
2	<ul style="list-style-type: none"> - Cimentos e concretos com baixa emissão de gás carbônico - Encapsulamento de resíduos tóxicos e radioativos
3	<ul style="list-style-type: none"> - Compósitos com fibra de vidro para proteção ao fogo - Equipamentos de fundição

Tabela 1. Gama de aplicações do geopolímero conforme razão Si/Al (**conclusão**)

3	- Compostos resistentes ao calor, de 200 a 1000 °C - Ferramentas para aeronáutica
> 3	- Selantes para a indústria, de 200 a 600 °C - Ferramentas para aeronáutica
20 – 35	- Compósitos com fibra resistentes ao calor e ao fogo

Fonte: Davidovits, 2002, tradução nossa.

Uma das primeiras aplicações dos geopolímeros consistia na fabricação de placas resistentes ao fogo, cujo núcleo formado de madeira é compreendido entre dois revestimentos de nano compósitos. Neste caso, observou-se que o endurecimento do material orgânico, formado pelas chapas de madeira e pela resina orgânica, ocorre juntamente com a cura do material sílico-aluminato (nano compósito de Na-Poli (sialato)/quartzo). Utilizados na França entre os anos de 1972 e 1976, principalmente para construção de escolas e universidades, o uso desses painéis foi interrompido no país devido às mudanças de política de construção da época. Para aplicações em materiais cerâmicos, o geopolímero se mostra um material cuja cura pode ser feita à baixas temperaturas (50 a 250 °C) quando em meio alcalino, na qual existe uma concentração em massa de um precursor de oligosialato (-Si-O-Al-O-)(Na) na pasta da cerâmica. O processo acontece através da transformação da caulinita da argila em um composto Na-Polissialato, estável a água e com alta resistência mecânica (DAVIDOVITS, 2002).

Os ligantes inorgânicos, criados em contrapartida às resinas orgânicas, foram desenvolvidos em 1979 e sua aplicação se deu nos campos da engenharia aeronáutica, do setor nuclear, de reprodução de objetos de arte, de isolamento térmico de edifícios, da engenharia mecânica, dentre outras (DAVIDOVITS, 2002). Balaguru, Kurtz e Rudolph (1997), por exemplo, estudaram a utilização de resinas geopoliméricas para fixar fibras de carbono em vigas de concreto, encontrando um desempenho melhor do geopolímero em comparação à resinas orgânicas.

Em 1983 iniciaram-se, através da iniciativa privada, os estudos para desenvolvimento de ligantes e cimentos geopoliméricos de alta resistência fundamentado na química dos cimentos hidráulico e geopolimérico. O fundamento se deu através da adição de escória de alto forno, que se constitui em um produto cimentício hidráulico, ao polímero do tipo polissialato, cujo resultado sucedeu na melhora da resistência mecânica à compressão e flexão e da diminuição do tempo de endurecimento. Definiu-se, portanto, que “os cimentos geopoliméricos

são materiais cimentícios resistentes aos ácidos, com propriedades zeolíticas, desenvolvidos para contenção a longo prazo de resíduos tóxicos e perigosos (p. 8)” (DAVIDOVITS, 2002).

Roy (1999) e Aleem e Arumairaj (2012) afirmam que existe potencial de aplicação dos concretos geopoliméricos na indústria de pré-fabricados, devido ao maior controle de manuseio e cura dos materiais nesses locais, além da capacidade de utilização do geopolímero em compósitos reforçados com fibras, lajes pré-fabricadas para pavimentação, tijolos e tubos pré-fabricados. Lloyd e Rangan (2010b) obtiveram resultados satisfatórios na fabricação de produtos pré-fabricados de concreto geopolimérico à base de cinzas volantes.

Rangan (2014) afirma que os concretos geopoliméricos possuem boa resistência ao ataque químico e, por isso, são vantajosos para utilização em ambientes agressivos, como os marítimos, solos ricos em sulfatos e locais com alta concentração de CO₂. Outro propósito seria o uso na mineração, sistemas de esgoto e indústrias de pré-moldados, devido à alta resistência aos ácidos apresentado por esse material.

Segundo Van Deventer, Provis e Duxson (2012), em 2007, a empresa australiana Zeobond lançou comercialmente, em escala piloto, um concreto geopolimérico, intitulado E-Crete™, cujo material base constitui-se em uma mistura de cinzas volantes e escória de alto forno. Suas aplicações vão desde obras de infraestrutura, como mostrado na Figura 2, a reparos licenciados.

Figura 2. Utilização do cimento geopolímero comercial E-Crete™ a) no lançamento b) depois do período de cura



Fonte: The ZeobondGroup, 2008.

Em 2013, o Instituto de Mudança Global pertencente à Universidade de Queensland, na Austrália, se tornou o primeiro edifício a utilizar concreto geopolimérico com função estrutural. O mesmo possui quatro andares de uso público, sendo formado por três pisos suspensos de

concreto geopolimérico compostos de 33 painéis pré-moldados, estes, possuindo como material base uma mistura de escória de alto forno e cinzas volantes. A Figura 3a ilustra o aspecto final da estrutura e a Figura 3b apresenta um dos painéis pré-moldados utilizados (GEOPOLYMER INSTITUTE, 2013).

Figura 3. Concreto geopolimérico na a) estrutura final b) no painel pré-moldado



Fonte: Geopolymer Institute, 2013.

Em 2014 o marco de obra com maior quantidade de concreto geopolimérico no mundo se deu na construção do aeroporto regional de Brisbane, na Austrália, com utilização de aproximadamente 40 mil metros cúbicos desse material para construção das pistas e de todas as edificações. A empresa responsável pelo fornecimento do material geopolimérico, chamada Wagners, obteve, após estudos preliminares, resistência média à flexão de 4,80 MPa aos 28 dias. O material base utilizado foi uma mistura de escória de alto forno e cinzas volantes de consumo 415 kg/m^3 , relação água-aglomerante de 0,41, além de agregados com diâmetro máximo nominal de 40 mm, aditivo plastificante e concentração de ativador de 37 kg/m^3 em relação ao material sólido. Vale ressaltar que uma nova metodologia de cura e controle de evaporação foram empregadas para reduzir a taxa de evaporação e manter a alcalinidade na superfície do concreto fresco. Esta nova metodologia, ilustrada na Figura 4, consiste na aplicação de uma resina hidrocarbonada a base de água, além da aplicação de uma manta geotêxtil com função de limitar choques térmicos devido à diferença de temperatura (GLASBY et al., 2015).

Figura 4. a) Aplicação da resina b) utilização da manta geotêxtil para cura e controle de evaporação na construção do aeroporto de Brisbane



Fonte: Glasby et al., 2015.

Apesar de todas as aplicações citadas, existem ainda desafios que os geopolímeros possuem para serem adotados na indústria da construção civil, segundo Aleen e Arumairaj (2012) e Duxson et al. (2007), dentre eles:

- As diferentes nomenclaturas utilizadas na literatura para definir o material geopolimérico;
- Custo elevado e manejo arriscado da solução alcalina;
- Ideias errôneas acerca das propriedades geopoliméricas, advindas principalmente da indústria do cimento, que afirma, por exemplo, que o álcali seja prejudicial para todos os sistemas;
- Adoção de normas de construção baseadas na composição, em que se é admitido uma quantidade máxima de material cimentício suplementar;
- Dificuldade na realização, na prática, de curas a vapor ou a altas temperaturas, requeridos para certos geopolímeros;
- Postura conservadora da indústria da construção civil em que se refere a novos produtos.

2.3 Propriedades

Duxton et al. (2007) ressaltam que nem todos os geopolímeros possuem todas as propriedades apresentadas, sendo importante o conhecimento e compreensão da matéria-prima para otimização do custo e desempenho técnico.

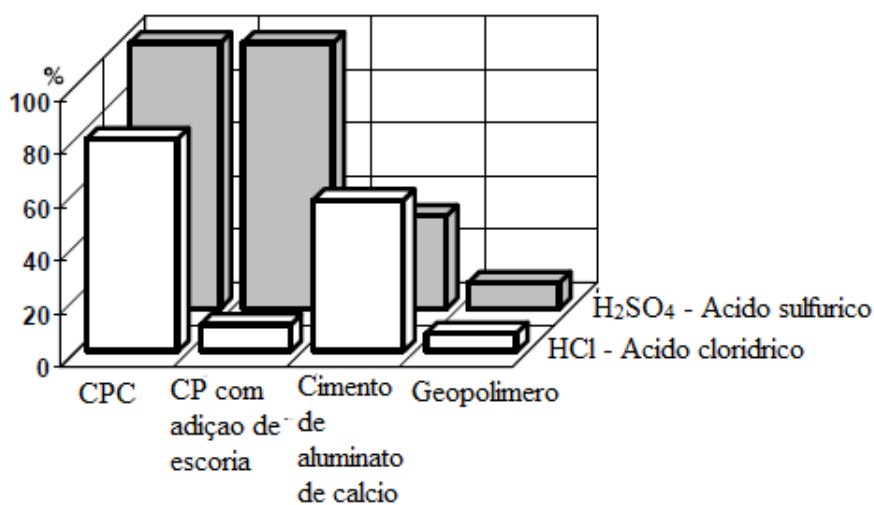
Os concretos geopoliméricos apresentam resistência mecânica superior àqueles com base no cimento Portland, sendo possível notar uma resistência à compressão até 1,5 vezes

maior, se utilizado a mesma mistura (ALEEM e ARUMAIRAJ, 2012). Aldred (2013) estudou o concreto geopolimérico utilizado nas peças pré-moldadas na construção do Instituto de Mudança Global da Universidade de Queensland e obteve resistência à compressão de aproximadamente 50 MPa aos 28 dias de cura ambiente, sendo constatado, aos 7 dias, uma resistência de 80% daquela apresentada aos 28 dias.

Além disso, geopolímeros apresentam a capacidade de adsorver resíduos tóxicos, onde tais elementos são imobilizados pela estrutura tridimensional da matriz geopolimérica, característica esta, presente em materiais zeolíticos (DAVIDOVITS, 1994; RASHAD et al., 2013, MOBASHER; BERNAL; PROVIS, 2016).

Segundo Davidovits (1994) e Aldred (2013), diferentemente do cimento Portland, os geopolímeros possuem resistência contra o ataque de ácidos. A Figura 5 mostra a perda de peso, em porcentagem, de materiais imersos em uma solução com concentração ácida de 5%. Percebe-se que o geopolímero possui uma perda de massa baixa em relação aos outros materiais comparados.

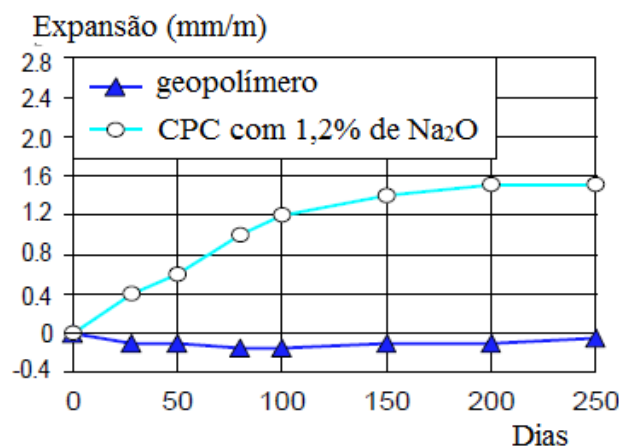
Figura 5. Perda de massa de materiais cimentícios submetidos ao ataque ácido



Fonte: Davidovits, 1994, tradução nossa.

Das vantagens da utilização do geopolímero pode-se citar a redução da taxa de emissão de CO₂ em comparação com o cimento Portland. Estima-se que, com a introdução do cimento geopolimérico na construção e engenharia civil, a emissão de CO₂ causada pela indústria cimentícia poderia diminuir em até 90%. Ainda assim, não se observa nenhuma reação álcali-agregado em cimentos geopoliméricos, mesmo em concentrações alcalinas maiores que 9,2%, como se ilustra na Figura 6 (DAVIDOVITS, 1994).

Figura 6. Comparação entre a expansão oriunda da relação álcali-agregado para cimento Portland e geopolímero



Fonte: Davidovits, 1994, tradução nossa.

Vale ressaltar que o geopolímero possui maior resistência à abrasão, quando exposto ao fogo, que o cimento Portland. Isso pode ser explicado pela maior sorvidade do primeiro, característica referente à capacidade do material para transmitir e absorver água, através da matriz, por sucção capilar (ZHAO e SANJAYAN, 2011).

Um baixo teor de água ligada quimicamente nos produtos do gel ativados e a ausência de NaOH como produto de reação na maioria dos sistemas geopoliméricos confere à maioria dos geopolímeros uma estabilidade melhor quando expostos a altas temperaturas em relação ao cimento Portland (RASHAD et al., 2012).

Rangan (2014) enumera algumas propriedades presentes nos concretos geopoliméricos, tais como a baixa retração na secagem, a baixa fluência, a excelente resistência ao ataque de sulfato, a boa resistência ácida e a excelente resistência ao fogo, tornando esse material oportuno economicamente para uso em obras de infraestrutura.

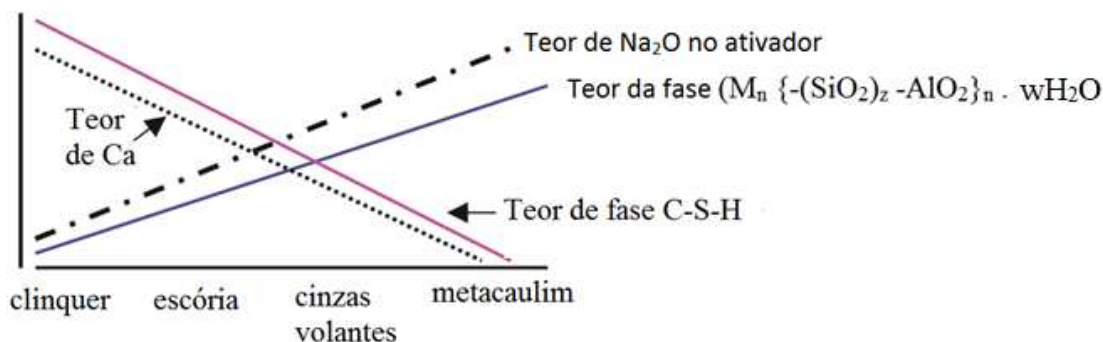
2.4 Ativadores

Segundo Palomo, Grutzeck e Blanco (1999) e Palomo et al. (2014), três padrões de ativação podem ser instituídos conforme a circunstância inicial de ativação. O primeiro consiste naquele em que a composição do material base é constituída predominantemente por silício (Si) e cálcio (Ca) e o processo de ativação é feito com concentração de baixa a média de ativador alcalino - modelo caracterizado por escórias de alto forno, onde o dióxido de silício (SiO₂) mais o óxido de cálcio (CaO) são maiores que 70%. Nesse caso, o produto principal da reação consiste no gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H). O segundo modelo constitui-se naquele

em que o material base é composto essencialmente por Si e Al e a ativação ocorre com alta concentração de ativador alcalino, onde o metacaulim e as cinzas volantes se mostram como exemplos. Nesta circunstância, o gel formado é o aluminato de sódio hidratado (N-A-S-H), que se caracteriza como precursor zeólito. O terceiro tipo se caracteriza pelo processo de ativação mista, visto que o material base é composto de uma mistura dos componentes dos outros grupos, sendo os mais frequentemente estudados aqueles compostos de cimento Portland + cinzas volantes, cimento Portland + cinzas volantes + escória de alto forno.

A Figura 7 ilustra algumas tendências referentes à composição final do gel resistente para três materiais bases comumente utilizados na fabricação do geopolímero, sendo eles a escória de alto forno, as cinzas volantes e o metacaulim, comparados ao cimento Portland. Pode-se observar um aumento do gel geopolimérico com um maior teor de óxido de sódio (Na_2O) no ativador (SKRAVA, 2007).

Figura 7. Tendências para diferentes materiais base em relação ao teor de Na_2O e géis produzidos

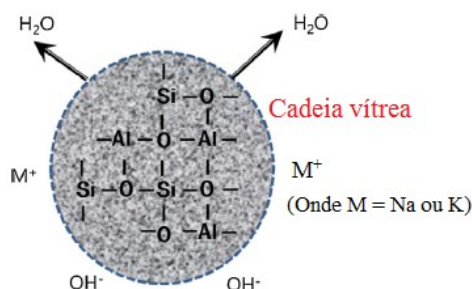


Fonte: Skrava, 2007, tradução nossa.

No caso das cinzas volantes, por exemplo, o processo de ativação se dá através da quebra de ligações covalentes (Si-O-Si e Al-O-Al) e posterior liberação de íons de Si e Al na solução. O período de indução, em que os produtos da reação iniciam um processo de aglomeração, ocorre sem liberação de calor. Por último, a condensação da estrutura, passo altamente exotérmico, é caracterizado pelo surgimento de um material cimentício, de estrutura não cristalina e elevada resistência (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999).

O mecanismo de endurecimento de pastas à base de cinzas volantes é apresentado na Figura 8.

Figura 8. Processo de endurecimento do geopolímero



Fonte: Ryu et al., 2013, tradução nossa.

Primeiramente ocorre a corrosão da superfície das cinzas volantes em contato com o ativador alcalino, gerando uma atmosfera propícia para as reações acontecerem. Os íons hidroxila (OH^-), constantemente excitados, irão dissociar os íons Al e Si dos componentes da cinza volante. A partir das substâncias lixiviadas da matriz e os íons de sódio (Na^+) presentes no ativador alcalino, há a criação de uma substância amorfa, que tenderá a crescer e endurecer, produtos com formas semelhantes aos zeólitos e hidratos de silicato de cálcio amorfo (RYU et al., 2013).

Dos fatores que influenciam no procedimento de ativação do geopolímero, a temperatura se mostra como um acelerador de reações, normalmente atuando na melhoria da resistência mecânica. Além disso, o tipo de solução utilizada influencia no desenvolvimento das reações, sendo que, no caso de materiais à base de Si e Al, soluções contendo silicatos solúveis tendem a desenvolver mais rapidamente a resistência mecânica comparada àquelas ativadas com hidróxidos (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999).

Dos ativadores empregados, são amplamente utilizados os hidróxidos alcalinos do tipo MOH, onde M representa os íons de metal alcalino, e os silicatos no formato $\text{R}_2\text{O} \cdot (n)\text{SiO}_2$. Geralmente são utilizados como ativadores alcalinos o NaOH, KOH, carbonato de sódio (Na_2CO_3) ou sulfato de sódio (Na_2SO_4) (RYU et al., 2013).

Bernal (2016) afirma que, em relação aos cimentos de escória de alto forno, a utilização de sais como ativadores únicos traz importantes vantagens em relação aos sistemas ativados com silicato de sódio, como a redução da alcalinidade do aglutinante, juntamente com o menor risco de manuseio de materiais altamente alcalinos e uma melhor trabalhabilidade da pasta no estado fresco. Dentre aqueles viáveis, destacam-se o Na_2CO_3 e o Na_2SO_4 . Como principais desvantagens têm-se o desenvolvimento tardio da resistência mecânica e a lentidão do tempo de pega.

Nos subitens seguintes serão apresentadas revisões acerca de três dos principais ativadores trabalhados na literatura, sendo eles o carbonato de sódio, sulfato de sódio e silicato de sódio. Dentre esses ativadores apresentados, destaca-se o Na_2SiO_3 como sendo o mais empregado.

2.4.1 Carbonato de sódio

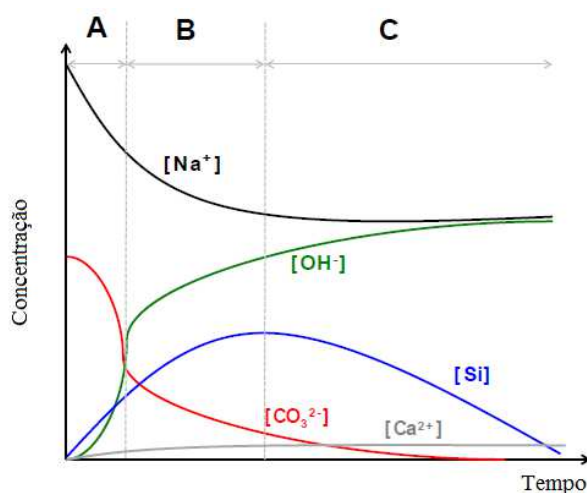
O carbonato de sódio possui fórmula e peso molecular iguais a Na_2CO_3 e 105,9888 g/mol, respectivamente, e pode ser classificado como um sal inorgânico de aspecto branco, sendo altamente alcalino e solúvel em água, com liberação de calor. Dentre suas aplicações, destaca-se o aproveitamento como material fundente e fonte de Na_2O na produção do vidro, agente de saponificação na produção de sabões e detergentes, tratamento de água com função neutralizante, além de usos na indústria química, metalúrgica, têxtil, entre outras (QUIMIDROL, 2013).

Bernal (2016) afirma que escórias de alto forno ativadas com carbonato de sódio consistem, em fases iniciais, em um material altamente poroso, em que a cura acontece de maneira lenta. Conforme decorre o tempo de cura a parte sólida aumenta e, conseqüentemente, a resistência melhora. Entretanto, uma alternativa para acelerar o ganho de resistência consiste na escolha de escórias contendo porcentagens maiores de magnésio (Mg) na composição, elemento este responsável por acelerar o processo de ativação nesses sistemas.

Bernal et al. (2015) estudaram a ativação alcalina, através de Na_2CO_3 e NaOH , de uma argamassa geopolimérica que possuía como material base a escória de alto forno. Uma relação a/agl foi fixada em 0,4 e o carbonato de sódio foi acrescentado com teor igual a 8% do volume total de escória. Ademais, as amostras foram curadas a temperatura de 23 °C por 45 dias. Com base no estudado, os autores apresentaram a Figura 9 que descreve, através de três estágios, a química do fluido dos poros para escórias ativadas com Na_2CO_3 , sendo possível uma relação com a fase sólida que está se formando. O estágio A acontece aproximadamente com 1 dia de cura e corresponde a dissolução inicial da escória (com liberação de calor), onde acontece a reação do Na_2CO_3 com o íon de cálcio (Ca^{2+}) e do Si e Al com o Na^+ , tendo conseqüentemente o aumento da concentração de OH^- e Si na mistura. O estágio B acontece após um dia de mistura e finaliza com aproximadamente sete dias, sendo esse o período de indução de calorimetria, onde a dissolução da escória ainda continua. Nessa fase ocorre a liberação de Na^+ , a relação de Si/Al aumenta e as concentrações dissolvidas de OH^- e Si permanecem em aumento. O estágio C acontece a partir do sétimo dia e é onde aparece a precipitação do gel de silicato de sódio e

alumínio hidratado (C-A-S-H) e a redução do íon carbonato (CO_3^{2-}). Para mais, verifica-se um aumento ligeiro de Ca^{2+} , promovendo a precipitação do C-A-S-H, diminuindo a concentração de Si. A proporção de OH^- continua a aumentar, proporcionando uma solução altamente alcalina, que continua a reagir com a escória.

Figura 9. Química do fluido dos poros para escórias ativadas com carbonato de sódio



Fonte: Bernal et al., 2015, tradução nossa.

2.4.2 Sulfato de sódio

O sulfato de sódio, de fórmula Na_2SO_4 , possui peso molecular de 142,04 g/mol e consiste em um sal inorgânico branco, em estado sólido a temperatura ambiente. Dentre as diversas utilizações, destacam-se as de indústria de sabão e detergentes, em que o produto trabalha como agente de saponificação, a de papel e celulose e, por fim, a têxtil, agindo como fixador de corante (DIPAQUIMICA, 2016).

Ao contrário dos ativadores mais utilizados, como o NaOH , Na_2CO_3 e Na_2SiO_3 , que são materiais não naturais e gastam muita energia para serem fabricados, o Na_2SO_4 pode ser encontrado na natureza na forma de minerais, sendo, portanto, um material ambientalmente mais amigável. Vale ressaltar que o sulfato de sódio também é normalmente menos oneroso e nocivo se comparado aos outros ativadores, apesar de ser considerado um sistema de baixa energia e baixo teor de carbono (RASHAD et al., 2013).

Geopolímeros à base de escória de alto forno ativados com diferentes concentrações de Na_2SO_4 como ativador alcalino foram estudados por Mobasher, Bernal e Provis (2016). A cura do material foi realizada em temperatura ambiente, a relação a/agl definida como 0,35 e a molaridade da solução alcalina variava entre 0,35 e 1,76 M. Foi verificado que a liberação de

calor de geopolímeros estudado ocorre em um período de tempo mais longo (100 a 125 h) comparado àqueles ativados com hidróxido e/ou silicato de sódio. Isso pode ser explicado pelo pH em torno de 7,5 da solução ativadora alcalina empregada, valor que torna o ambiente não propício ao aumento da dissolução das partículas de escória. Resistência à compressão de até 17 MPa aos 7 dias foram encontradas, valor que tende a aumentar para maiores tempos de cura. Esse desenvolvimento tardio da resistência mecânica pode ser explicado pelo aparecimento adicional de C-A-H nesse período de cura prolongada.

Mobasher, Bernal e Provis (2016, p. 99) ressaltam que “uma concentração elevada do ativador pode induzir graus mais elevados de reação, mas não necessariamente a iniciação mais rápida da formação de produtos de reação em massa”.

Yuan, Yu e Brouwers (2017) trabalharam com Na_2CO_3 e Na_2SO_4 para produção do geopolímero à base de escória de alto forno. Os ativadores alcalinos foram preparados e arrefecidos à temperatura ambiente anteriormente à mistura no material base, sendo as amostras finais armazenadas em câmara úmida e a temperatura ambiente, correspondente a 20 ± 2 °C, até os dias do ensaio, período que variou entre 3 a 28 dias. Comparado ao Na_2CO_3 , o geopolímero ativado com sulfato de sódio apresentou resistência à compressão menor em todas as idades de ensaio, alcançando aproximadamente 45 MPa aos 28 dias. Os autores ressaltam que os corpos de prova (CPs) curados com umidade relativa maior que 99% quebraram em pequenos pedaços após 28 dias de cura, o que não aconteceu quando se diminuiu a umidade relativa de cura para 65%, onde as amostras demonstraram apenas algumas fissuras visíveis. Uma possível explicação seria que a alta condição de umidade altera a formação de produtos de reação.

2.4.3 *Silicato de sódio ou água de vidro*

Formado por SiO_2 e Na_2O , o silicato de sódio ou água de vidro se constitui um material atóxico e de fácil manipulação. A aplicação do silicato é definida conforme a razão entre os óxidos constituintes do mesmo e a porcentagem de sólidos na solução. Destaca-se a utilização desse produto como agente ligante na formação de cimentos refratários. Além disso, são empregados no tratamento de água, na produção de pigmentos para a indústria de tintas, na indústria têxtil e de detergentes, como estabilizador de solos, fabricação de adesivos, entre outros (DIATOM, 2018).

Bakharev, Sanjayan e Cheng (2000) produziram concretos geopoliméricos à base de escória de alto forno ativados com uma combinação de NaOH e Na_2SiO_3 . Os CPs foram curados

à temperatura ambiente e a relação a/agl foi adotada 0,5. Os valores obtidos de resistência à compressão aos 28 dias variaram entre 40 e 58 MPa, sendo o melhor resultado aquele em que a proporção $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ é igual a 1,25. Além disso, a trabalhabilidade tende a diminuir com o aumento da porcentagem do ativador na mistura final.

Fernández-Jiménez e Palomo (2005) estudaram argamassas geopoliméricas à base de cinzas volantes e utilizaram como ativador alcalino uma combinação de NaOH e Na_2SiO_3 , em que a relação a/agl variava entre 0,35 e 0,4 e a proporção entre areia e material base era 2:1. Segundo os autores, as soluções de ativação de silicato de sódio e hidróxido de sódio aumentam o processo de polimerização das espécies iônicas presentes no sistema, obtendo assim valores elevados de resistência mecânica, chegando a valores de 92 MPa e 8 MPa para resistência à compressão e a flexão após 20 h de cura em estufa. Vale ressaltar que a combinação entre os dois ativadores deve ser balanceada de maneira a manter o pH elevado do sistema e um grande teor de íons de silício (Si^{4+}) solúvel.

O concreto geopolimérico preparado por Joshi e Kadu (2012) continha uma parcela, do volume total, de 77% para agregados, em uma proporção de 65:35 para agregado graúdo e miúdo, e 23% para cinzas volantes mais solução alcalina, sendo a relação a/agl adotada igual a 0,26. A razão ótima, para a relação entre $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ consiste em 2,5, e a proporção em que se obtêm melhores resultados de resistência à compressão é aquela em que a quantidade de líquido ativador em relação à massa do material fonte de alumínio silicato consiste em 0,35. Ademais, a melhor condição de cura foi em estufa a 75 °C.

Ryu et al. (2013) investigaram argamassas geopoliméricas feitas com cinzas volantes como material base com relações de quantidades de 1:1,5 para o agregado miúdo e 1:0,5 para o ativador alcalino. A cura do material foi feita em estufa a 60 °C, por 24 h. Observou-se que, fixando a porção de silicato de sódio na mistura, a resistência à compressão inicial aumenta quanto maior a molaridade do hidróxido de sódio utilizado na solução alcalina. Para tempos de idades maiores obtiveram-se valores de resistência à compressão similares para 9 e 12 M, alcançando valores de 47 MPa a 91 dias. Quando houve variação da proporção entre Na_2SiO_3 e NaOH (este fixado a 9 M), a melhor combinação foi de 50:50 para os dois ativadores anteriormente citados, em massa, atingindo resistências à compressão de 43 MPa aos 28 dias.

Pastas geopoliméricas ativadas com soluções de hidróxido de sódio e silicato de sódio foram produzidas por Mimilidou et al. (2013). O material fonte de aluminossilicato utilizado consistiu em uma mistura de metacaulim e cinzas volantes, sendo a última adicionada em proporções de 20% a 50% do volume total. A concentração do NaOH variou de 1 a 6 M, sendo realizados testes de compressão para 7 e 28 dias. A cura foi realizada em estufa, a temperatura

de 50 °C durante 24 h, ficando os corpos de prova submetidos à temperatura ambiente até a realização do ensaio. Os autores observaram um aumento do grau de polimerização para maiores molaridades de NaOH. Ademais, um aumento na porcentagem de cinzas volantes provocou uma maior resistência à compressão, devido principalmente à grande quantidade de CaO presente na composição das cinzas volantes utilizadas, obtendo-se resultados de até 7 MPa aos 28 dias para molaridade do hidróxido de sódio igual a 2 M.

Moon et al. (2014) analisaram um geopolímero em que o material base é uma pozolana natural e foi utilizado como ativador alcalino uma combinação entre NaOH de molaridade igual a 10 M e Na_2SiO_3 , em uma proporção em massa de 80 e 20% para o primeiro e segundo ativador, respectivamente. A relação a/agl empregada foi de 0,45 e a cura realizada em estufa a 80°C. O composto obteve resistência à compressão de 47 MPa aos 28 dias. Os autores afirmam que o silicato presente na solução ativadora tende a aumentar a taxa de geopolimerização, formando um produto mais denso.

Girawale e Ahmednagar (2015) utilizaram cinzas volantes como material base para confecção do concreto geopolimérico ativado com uma mistura de hidróxido de sódio e silicato de sódio. A proporção de aglomerantes graúdos e miúdos constituía 75 a 80% do volume total do concreto e a cura do material foi realizada em estufa, a 80 °C, por 24 h. Os autores concluíram que, quanto maior a molaridade do NaOH, melhor os resultados de resistência à compressão e flexão, obtendo-se valores de até 47 e 7 MPa, respectivamente.

Foi adicionada areia de quartzo inerte para produção do geopolímero à base de metacaulim produzido por Wan et al. (2017a). Usou-se, como ativador alcalino, uma combinação de NaOH e microsilica, sendo este último responsável pela produção de silicato através do contato com a solução de hidróxido. Utilizaram-se concentrações de 5 e 10 mol/L para a microsilica e a cura foi realizada a 60 °C durante 6 h. Vale ressaltar que foram mantidas constantes as relações de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (óxido de sódio/óxido de alumínio) e $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ (óxido de sódio/água) em proporções de 1:1 e 1:12 e os ensaios de compressão aconteceram com 7 dias. Os autores observaram que o aumento de silicato na morfologia final do geopolímero aconteceu com uma maior dosagem de microsilica, produzindo um material mais homogêneo e resistente. Quando não se adicionava microsilica na produção dos CPs, a estrutura se mostrava porosa e menos resistente. Além disso, foi verificado que uma maior quantidade de silicato solúvel, oriunda da incorporação da areia, não leva a redução da resistência à compressão dos geopolímeros, obtendo-se, neste caso, resistência à compressão de 31,2 MPa aos 7 dias comparado com 52,2 MPa para amostras com inclusão de areia.

2.5 Processo de análise de geopolímero

Existem três mecanismos que podem explicar a diferença de desenvolvimento das propriedades mecânicas de um geopolímero, sendo a primeira a alcalinidade ou a concentração alcalina usada na síntese do geopolímero (HE et al., 2012).

Ainda, segundo He et al. (2012, p. 83), durante o processo de geopolimerização, é necessária alta alcalinidade para ativar ou dissolver a sílica amorfa e reativa e a alumina. Uma alcalinidade mais cáustica resulta numa dissolução mais rápida e mais extensa do material de origem e induz espécies de sílica e alumina mais reativas, de modo que ocorre uma maior extensão e grau de geopolimerização, conduzindo à geração de mais aglutinante geopolimérico. Por conseguinte, uma alcalinidade mais elevada melhora certamente a resistência à compressão e a rigidez dos produtos geopoliméricos finais.

O segundo fator consiste na reatividade dos materiais de origem. Uma dissolução mais fácil do material acontece quando estes possuem maior reatividade, criando um grau mais alto de geopolimerização e tornando esse processo mais rápido e com menor tempo de reação. A quantidade e as características, como tamanho e forma, das fases não reativas e não reagidas nos produtos finais constituem-se no terceiro fator que explica a diferença de desenvolvimento da resistência mecânica em compostos geopoliméricos. Na maior parte dos casos, as cargas indesejáveis e de grão fino influenciam negativamente no valor final de resistência mecânica do composto (HE et al., 2012).

Segundo Palomo, Grutzeck e Blanco (1999), a temperatura e o tipo de ativador afetam consideravelmente os valores de resistência mecânica do geopolímero, sendo que, no caso da temperatura, esta se torna importante para tempos de cura até 5 h. Vale ressaltar ainda que a resistência média do geopolímero tende a aumentar quanto maior o tempo de cura.

Wang, Li e Yan (2005), Fernández-Jiménez e Palomo (2005), Mishra et al. (2008), Ryu et al. (2013) e Girawale e Ahmednagar (2015) afirmam que o aumento da concentração de NaOH na solução alcalina proporciona uma melhora das propriedades mecânicas do geopolímero. De acordo com Wang, Li e Yan (2005), isso se deve principalmente à maior capacidade de dissolução das partículas de metacaolinita proporcionada por maiores concentrações molares, o que produz ligações mais reativas no monômero formado e, consequentemente, propicia um aumento da força de ligação intermolecular do geopolímero.

A água, adicionada na mistura usualmente a fim de proporcionar trabalhabilidade, compõe um dos fatores que interferem na resistência mecânica final do geopolímero. Os cimentos geopoliméricos tendem a diminuir a resistência mecânica com o aumento do teor de

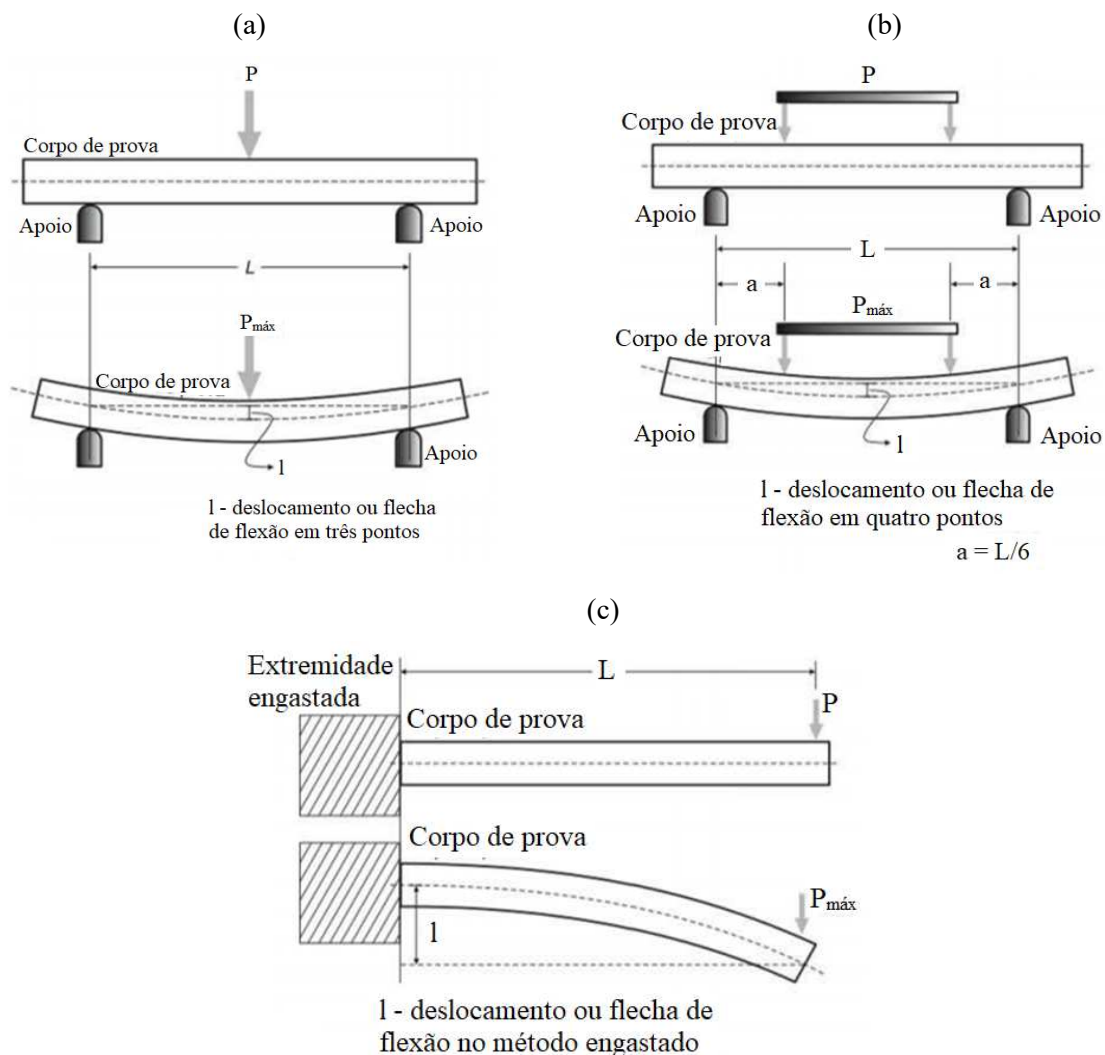
água da mistura. Vale ressaltar que a quantidade de água a ser acrescentada depende do material fonte de aluminosilicato e da tecnologia de moldagem dos compostos. É importante esclarecer que, se a quantidade de água é insuficiente para umedecer os grãos da matéria prima utilizada, esta pode afetar negativamente a trabalhabilidade e a correta moldagem (PANIAS; GIANNOPOULOU; PERRAKI, 2007).

A condição de cura consiste em um dos fatores que interferem na resistência mecânica dos compostos geopoliméricos. Quando executada de forma imprópria pode interferir no nível de pH do sistema e no aumento do processo de carbonatação, acarretando uma diminuição da taxa de ativação do material base e evolução da resistência mecânica. Além disso, o procedimento de cura interfere na quantidade de água final e, conseqüentemente, na porosidade do material endurecido. Dos tipos de cura a alta temperatura para cinzas volantes, aquela que apresenta melhores resultados constitui-se na cura realizada em moldes cobertos, onde a microestrutura é densa, com excelente resistência mecânica. Curas a seco são indicadas para sistemas baseados em hidróxido de sódio, onde a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é baixa (visto que misturas com silicato de sódio tendem a retardar a cinética de reação). A cura a vapor apresenta resultados intermediários entre os dois outros tipos apresentados anteriormente (KOVALCHUK; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2007).

2.5.1 Flexão

Garcia, Spim e dos Santos (2012) alegam que o ensaio de flexão, definido como um procedimento onde ocorre a aplicação de uma carga crescente em pontos determinados de uma barra, pode ter seu resultado influenciado por parâmetros como temperatura, velocidade de aplicação de carga, características microscópicas do material, manuseio do operador, tensões residuais, dentre outros. Os autores também elucidam os três tipos de ensaios existentes, sendo o primeiro denominado Ensaio de Flexão em Três Pontos, em que a carga é aplicada no centro da distância entre os apoios (Figura 10a), o segundo constitui-se no Ensaio de Flexão a Quatro Pontos, cuja barra bi apoiada recebe carga oriunda de dois pontos equidistantes dos apoios (Figura 10b) e, por fim, o terceiro é o Método Engastado, que se resume ao engastamento de uma extremidade e a aplicação de carga na outra (Figura 10c). Ao fim do experimento é possível obter o módulo de ruptura em flexão (M.R.), módulo de elasticidade em flexão (M.E.) e módulo de tenacidade em flexão.

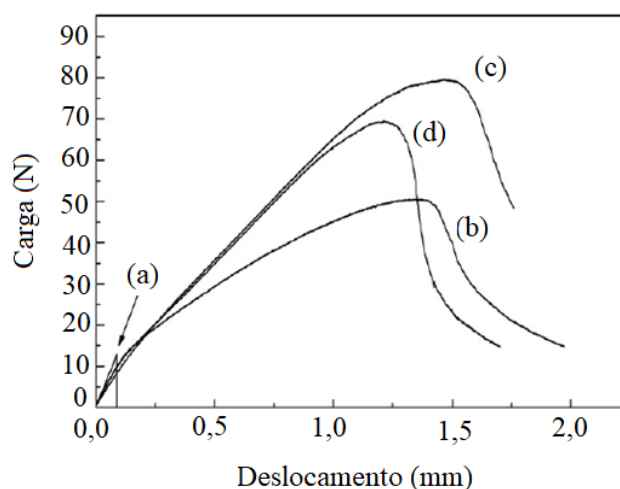
Figura 10. Aplicação da carga de compressão e modos de rupturas comuns no ensaio de flexão a três pontos (a), ensaio de flexão a quatro pontos (b) e método engastado (c)



Fonte: Garcia, Spim e dos Santos, 2012.

Lin et al. (2008) estudaram geopolímeros à base de metacaulim ativados com uma solução de KOH e microsilica, em que foram adicionadas fibras de carbono, em volume de 3,5%, diâmetro entre 6 e 8 μm e comprimentos definidos de 2, 7 e 12 mm. Um tratamento de dispersão ultrassônica foi utilizado para garantir que as fibras fossem homogeneizadas na pasta geopolimérica. A cura foi realizada em estufa, a 120 °C durante 24 h. Os autores observaram que, assim como ilustra a Figura 11, o geopolímero sem reforço de fibras possui uma falha do tipo frágil, enquanto os compostos reforçados possuem um aumento elástico não linear até a carga máxima, ponto no qual a carga diminui gradualmente com aumento do deslocamento, caracterizando um comportamento de ruptura pseudoplástico. Os autores encontraram os melhores resultados de resistência à flexão para fibras de comprimento 7 mm.

Figura 11. Carga x deslocamento para geopolímeros à base de metacaulim (a), com adição de fibras de comprimento 2 mm (b), 7 mm (c) e 12 mm (d)



Fonte: Lin et al., 2008, tradução nossa.

Alomayri, Shaikh e Low (2013) testaram a utilização de fibras de algodão dispersas na matriz geopolimérica de comprimento 1 cm e diâmetro médio de 0,02 cm. Neste caso, empregaram-se porcentagens de fibras variando de 0 a 1% e propriedades como resistência à flexão e porosidade foram analisadas. A matriz foi composta de cinzas volantes e o ativador alcalino consistiu em uma mistura de NaOH, de molaridade igual a 8 M, e Na₂SiO₃, em proporções de 1:2,5. A água foi adicionada somente quando necessária para melhorar a trabalhabilidade no estado fresco e foi adotado proporção de 0,35 entre a relação de ativador e massa de cinzas volantes. A cura foi realizada em estufa a 105 °C por 3 h e deixado a temperatura ambiente por 28 dias. Os autores notaram uma diminuição da massa específica da matriz e um consequente aumento da porosidade com a adição das fibras, sendo encontrado valores de 1,8 g/cm³ e 30% para massa específica e porosidade, nesta ordem, no geopolímero com maior teor de fibras.

Referente a estes parâmetros, averiguou-se que os mesmos são influenciados negativamente pelo aumento da quantidade de água adicionada na mistura, já que esta tende a ficar presa em espaços intergranulares ou em poros e evapora após o processo de geopolimerização, aumentando a quantidade de poros no produto final. Em relação a resistência à flexão, constatou-se que existe um ponto ótimo com teor de fibra igual a 0,5%, na qual o valor de resistência final é de 11,7 MPa e cuja boa dispersão das fibras ao longo da matriz permite uma melhor operação de transferência de carga da matriz para as fibras. Os autores elucidam que um aumento da quantidade de fibras introduz bolhas de ar residuais, através do processo de

preenchimento das formas ou mesmo pela tendência de aglomeração das fibras na mistura, o que causaria a diminuição das propriedades mecânicas com teores maiores que o ótimo.

Gao et al. (2013) adicionaram nanosílica, em proporções até 3% em massa de metacaulim, na pasta geopolimérica à base de metacaulim ativada com uma combinação de silicato de sódio e hidróxido de sódio. As amostras tiveram a relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ fixadas em 1,5 e diferentes razões entre a quantidade de material sólido e líquido foram testadas, possuindo limite inferior equivalente a 0,97 e superior a 1,19. A cura foi efetuada a 80 °C durante 24 h. Quando não houve a adição de nanosílica no composto, o melhor resultado de resistência à flexão consistiu em 13,4 MPa aos 60 dias, onde a relação sólido/líquido era igual a 1,03. Ao acrescentá-la, o material perde resistência à flexão quando essa adição se torna maior que 1% em massa de metacaulim. Os autores explicaram que isso se deve ao excesso de sílica durante o processo de geopolimerização, que, não reagindo para formação do gel, acaba sendo lixiviada e interfere na resistência final do geopolímero.

Kheradmand et al. (2017) estudaram argamassas geopoliméricas que possuíam, como material aglomerante, uma mistura de cinzas volantes e hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), em porcentagens de 90 e 10%, nessa ordem. Uma solução de Na_2SiO_3 e NaOH a 12 M, em proporção de 2,5, do primeiro para o segundo citado, foi adotada. Uma relação de 1 foi admitida entre o material aglomerante e líquido alcalino e a cura das amostras foi realizada por 24 h a temperatura de 25 °C e umidade de 65%, sendo depois as mesmas desenformadas e envolvidas em plástico filme até a data dos ensaios. Ademais, dois tipos de fibras poliméricas curtas foram adicionados, em proporções iguais, nas porcentagens de 0,08, 0,2 e 0,8%. Segundo os autores, fibras muito longas causariam uma orientação preferencial no material, sendo, portanto, escolhidos comprimentos de 8 mm para as mesmas. Pode-se observar que, com o aumento da porcentagem de fibras, ocorreu um aumento da carga máxima de flexão e da deflexão máxima. Para uma porcentagem de 0,8% de fibras em relação ao total de aglomerante, observou-se o enrijecimento do composto final, sendo esta relação aquela que apresentou os melhores resultados, atingindo uma resistência à flexão de aproximadamente 2 MPa. Também se pode constatar nessa configuração que a energia de fratura aumentou duas vezes em relação ao composto sem adição de fibras.

2.6 Matérias-primas para elaboração do compósito

Compósitos são materiais constituídos por duas fases distintas, tendo como exemplo aqueles formados por uma matriz e fibras. As fibras exercem a função de reforço da matriz e

são utilizadas em diversas aplicações na construção civil, como telhas, painéis de vedação e concretos reforçados com fibras (FIGUEIREDO, 2000).

A utilização das fibras como material de reforço se dá no início do século XX, com o uso das fibras de amianto. Posteriormente, uma gama desses materiais, com propriedades, eficácia e custos diferentes, foi utilizada para reforço de matriz cimentícia, citando-se as fibras convencionais, como aço e vidro, as novas fibras, em que se pode nomear o carbono, as fibras de baixo módulo, tendo como exemplo o polipropileno e o nylon e, finalmente, as fibras naturais, em que se encontra o sisal, celulose e a juta (BENTUR; MINDESS, 2007).

Bentur e Mindess (2007) citam que as fibras melhoram a tenacidade do material, isto é, a capacidade de absorção de energia do mesmo. Além disso, as propriedades dos materiais reforçados com fibras variam conforme estrutura do compósito devendo se levar em consideração três elementos: a estrutura da matriz, a forma e distribuição das fibras e, por último, a estrutura da interface fibra-matriz.

Em relação a estrutura da matriz, Xu e Van Deventer (2003) apontam que é possível a utilização de até três materiais fontes em conjunto para produção de geopolímeros com propriedades satisfatórias. Para isso, faz-se necessário a utilização de parâmetros adequados para as reações, sendo que, quando a geopolimerização acontece simultaneamente, a resistência à compressão é melhorada. Vale salientar que o tempo dessas reações pode ser reduzido adicionando-se um material de fonte calcinado (por exemplo, cinzas volantes).

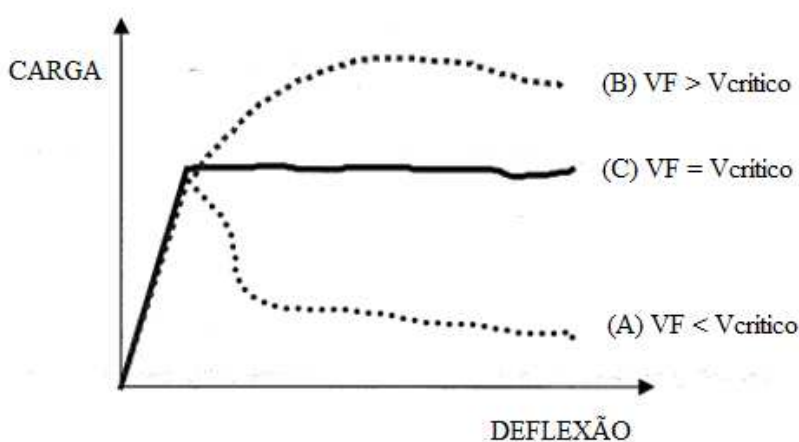
Ademais, He et al. (2012) afirmam que vários fatores afetam diretamente as propriedades mecânicas finais do geopolímero, como as características do material base (reatividade, composição química das fases reativas, características das fases cristalinas, elementos de impureza), a alcalinidade da solução e a duração da cura. Entretanto, se o material de origem possuir partículas mais finas e, conseqüentemente, maior reatividade e menos fases cristalinas, acrescentado de uma maior razão Si/Al e uma maior concentração de solução alcalina na fabricação do geopolímero, espera-se melhores resultados de desempenho mecânico do composto final.

Concernente a forma e distribuição das fibras, citam-se dois tipos de reforço de fibras comumente utilizados, sendo eles o contínuo, caracterizado por fibras longas e incorporação através de mantas ou camadas, e as fibras curtas e discretas, cujo comprimento é menos que 50 mm e são introduzidas na matriz por meio de técnicas de mistura ou pulverização. Na configuração de fibras contínuas, as mesmas podem ser alinhadas em sentido preferencial, diferentemente da conformação assumida pelas curtas e discretas, em que as fibras assumem orientação aleatória (BENTUR; MINDESS, 2007).

Além disso, Bentur e Mindess (2007) afirmam que se deve considerar três tipos de interações fibra-matriz, essa responsável diretamente na melhora do desempenho mecânico do compósito, sendo elas a adesão física e química, o atrito e a ancoragem mecânica.

A fibra serve como ponte de transferência de tensões pelas fissuras, diminuindo a velocidade de propagação das mesmas pela matriz, o que, no caso do concreto e do geopolímero, faz com que o material perca o caráter meramente frágil e apresente uma capacidade portante pós-fissuração. Entretanto, quando se adiciona um percentual de fibras menor que o volume crítico (V_{crit}), a capacidade portante do material diminui após a ruptura da matriz. A Figura 12 apresenta a curva tensão-deformação de prismas de concreto reforçados com fibras, sendo exibidas três situações possíveis. A primeira é aquela onde o volume de fibra é menor que o crítico, representado por (A). O segundo correspondente à igualdade de volumes, situação que ocorre a conservação da capacidade de suporte, caracterizada por (B) e, finalmente, circunstância cujo volume é maior que o crítico e o material é capaz de aumentar a carga que consegue suportar (FIGUEIREDO, 2000).

Figura 12. Volume crítico para reforço de fibras



Fonte: Figueiredo, 2000

Além disso, para que o material melhore a resistência mecânica e o enrijecimento é necessário um comprimento crítico de fibra (l_{crit}), sendo este dependente do diâmetro e da resistência final da mesma ademais da interação fibra-matriz. Quando o comprimento da fibra é igual ao crítico a carga máxima na fibra é atingida no eixo da mesma e, quando essa dimensão é menor que a crítica, a matriz ao redor da fibra se deforma e a fibra é arrancada no lado que possuir menor comprimento de embutimento (CALLISTER, 2002).

Bentur e Mindess (2007) alegam que existe uma zona de transição interfacial próxima a inclusão do reforço, na qual é caracterizada por ser uma estrutura mais porosa que a matriz e

que interfere no desenvolvimento da microestrutura, já que as regiões de transição normalmente formam espaços cheios de água em torno da fibra.

Nos subitens seguintes serão apresentadas revisões acerca do metacaulim, que consiste em uma fonte de aluminossilicato e das fibras de sisal, que podem ser utilizadas como material de reforço.

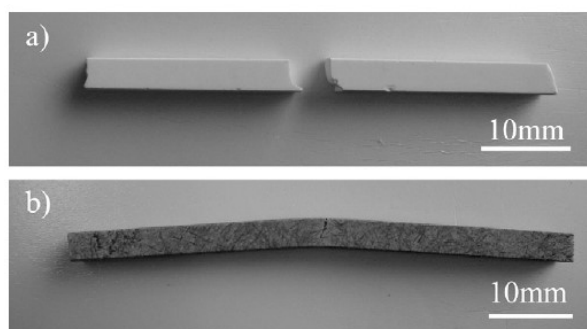
2.6.1 Metacaulim

A ABNT NBR 5736 (1991) apresenta a definição de material pozolânico como sendo aqueles compostos silicosos e silicoaluminosos capazes de reagir, na presença de água e finamente moídos, com o hidróxido de cálcio para formar materiais cimentantes. São classificados em naturais, tendo como exemplo os materiais de origem vulcânica, em artificiais, como as cinzas de casca de arroz, argilas calcinadas, em que se encontra o metacaulim, dentre vários outros. As pozolanas são acrescentadas em dois tipos de cimentos presentes no mercado, sendo o primeiro classificado como Cimento Portland Composto (CPII-Z) e o segundo o cimento Portland pozolânico (CPIV), em porcentagens de até 14 e 50%, nesta ordem.

O metacaulim consiste na calcinação de argilas cauliníticas, sendo formado principalmente por SiO_2 e Al_2O_3 na fase amorfa. Este material é usado na indústria cimentícia, como adição mineral, mas também tem suas aplicações na indústria de refratários, siderúrgica, química e outras (METACAULIM DO BRASIL, 2003).

Geopolímeros à base de metacaulim ativados com uma solução de KOH e microílica foram analisados por Lin et al (2008). Quando o geopolímero se encontrava no estado puro, os ensaios de flexão mostravam que a ruptura era do tipo frágil, como ilustrado na Figura 13a. A Figura 13b também ilustra a ruptura do composto com adição de 3,5% de fibras de carbono na matriz geopolimérica, em que a ruptura acontece com deformação sem quebra completa.

Figura 13. Ruptura no ensaio de flexão (a) matriz geopolimérica sem reforço (b) com adição de fibras de carbono



Fonte: Lin et al., 2008.

He et al. (2012) averiguaram geopolímeros à base de metacaulim ativados com uma combinação de NaOH, de molaridade variando entre 6,5 a 7,8 M (mantendo o pH do composto final maior que 14) e Na_2SiO_3 . A cura dos CPs foi realizada em temperatura ambiente. Foi observado que os geopolímeros exibiram falha do tipo frágil com diferentes tempos de ensaios. Além disso, como o tamanho da partícula do material é menor (finos), apresentando grande reatividade, e existe uma grande fração de ligante puro no material, ocasionando menos microporos e microfissuras, o material tende a apresentar maiores resistências mecânicas do que materiais à base de resíduos industriais. Vale ressaltar que há um ganho nas propriedades mecânicas com relações maiores de Si/Al, chegando a valores de resistência à compressão de 31 MPa aos 28 dias.

Pastas geopoliméricas à base de metacaulim e ativadas com uma solução de concentração 10 M de ácido fosfórico ou da mistura entre NaOH e microsílica foram estudadas por Tchakaouté e Ruscher (2017). A relação líquido/sólido foi adotada 0,8 e a cura realizada a quente. As micrografias apresentaram estruturas homogêneas e compactas para as duas soluções ativadoras apresentadas anteriormente, sendo a presença de poros capilares na solução ativada com NaOH e microsílica explicado devida à presença de bolhas de ar presas durante a reação de dissolução e geopolimerização, o que pode esclarecer a menor resistência mecânica apresentada por estes compostos. Foram observados, na composição dos geopolímeros em geral, a presença de Al_2O_3 , SiO_2 , óxido de ferro (FeO) e dióxido de titânio (TiO_2) juntos, além de, para compostos álcali ativados, Na_2O e, para compostos ácidos ativados, pentóxido de fósforo (P_2O_5).

Wan et al. (2017a) incorporaram areia de quartzo inerte, de granulometria variada, ao geopolímero à base de metacaulim ativado com uma mistura de NaOH e microsílica de concentração 5 e 10 mol/L (que, em contato com a solução de hidróxido, forma silicato). Foram mantidas constantes as relações de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Na_2O e H_2O em 1:1 e 1:12, e cura a 60 °C durante 24 h. Pode-se observar que a presença da areia aumenta a resistência à compressão dos compósitos aos 7 dias de cura, obtendo-se valores de 52,2 MPa com a inclusão da areia e 31,2 MPa sem a incorporação da mesma. Segundo os autores, a areia funciona como um material de enchimento inerte e é parcialmente dissolvida, formando combinações de “Si” com o gel do geopolímero, formando uma área de transição emergindo das partículas de quartzo. Esse fenômeno é realçado quanto maior a área e superfície de contato das partículas de quartzo.

2.6.2 Sisal

A planta de sisal, de nome científico *Agave sisalana*, foi trazida para o Brasil no início do século XX e se adaptou em regiões de clima seco, destacando-se os estados da Bahia, Paraíba e Rio Grande do Norte. Como ilustrado na Figura 14, esta planta possui cor verde e folhas estreitas e compridas que são utilizadas na produção de fibras altamente resistentes, normalmente usadas para produção de cordas, vassouras, bolsas, chapéus, biomantas e outras (SISALL, 2014).

Figura 14. Planta de sisal (*Agave sisalana*)



Fonte: Sisall, 2014.

A primeira etapa para produção das fibras de sisal consiste na retirada da polpa ou mucilagem que cerca a fibra da folha através de raspagem mecânica, para posterior fase de desfibramento, onde apenas 4% do total do material se transforma em fibra. Por fim, as mesmas são secas em fios de arames (Figura 15a) e submetidas ao processo do batimento, caracterizado pela retirada do pó que circunda o material final. A Figura 15b apresenta os fios enfardados para posterior comercialização (SISALL, 2014).

Figura 15. Processo de secagem (a) e finalização das fibras de sisal (b)

(a)



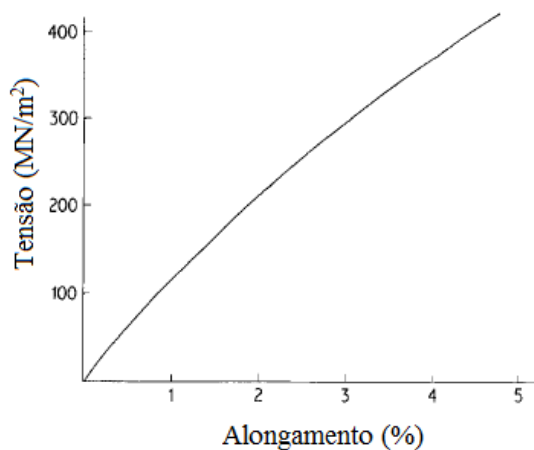
(b)



Fonte: Sisall, 2014.

Mukherjee e Satyanarayana (1984) analisaram fibras de sisal oriundas da Índia e observaram que esse material possui como massa específica valor aproximado de $1,56 \text{ g/cm}^3$. Os autores apresentaram a curva tensão por alongamento típico para essa fibra, caracterizada pela natureza viscoelástica e ilustrada na Figura 16, onde é possível perceber uma região inicial linear seguida de uma curvatura, indicando a ocorrência da descolagem das moléculas celulósicas e não celulósicas e o consequente enfraquecimento da parede celular. Constatou-se também que as características mecânicas são influenciáveis pela fonte e idade da matéria prima, pelos parâmetros de processamento e pela estrutura interna das mesmas.

Figura 16. Curva típica de tensão x deformação para fibras de sisal



Fonte: Mukherjee e Satyanarayana, 1984, tradução nossa.

Silva, Mobasher e Toledo Filho (2009) estudaram a fibra de sisal como material de reforço de uma matriz cimentícia. As fibras foram lavadas, cortadas no comprimento de 40 cm e alinhadas de maneira a formar camadas, cuja proporção final era de 10% do volume total da argamassa. O material aglomerante era composto de 50% de cimento Portland, 30% de metacaulim e 20% de resíduos calcinados de tijolos de argila. Ademais, utilizou-se aditivo superplastificante, um micro reforço de fibra de wollastonita com quantidade igual a 5% do volume total, além de uma proporção de 1:1:0,4 referente a material aglomerante:areia:água em peso, totalizando um volume de sólidos igual a 40%. Os corpos de prova foram desmoldados com 24 h para posterior cura úmida por 28 dias. Os autores observaram que as fibras de sisal ligam e prendem as fissuras dentro da região de resposta, promovendo um craqueamento múltiplo do compósito, o que gera um alto desempenho mecânico. Valores de resistência à tração e de módulo de elasticidade de 12 MPa e 34,17 GPa foram encontrados, respectivamente, para o compósito.

Duas matrizes cimentícias reforçadas com fibras de sisal, sendo a primeira composta por cimento Portland e a segunda com substituição de 50% de cimento Portland por metacaulim, foram analisadas em 5, 10, 15, 20 e 25 ciclos de envelhecimento (molhagem e secagem) por Melo Filho, Silva e Toledo Filho (2013). Foram adicionados areia e água, na proporção de 1:1:0,4 (material aglomerante: areia: água em peso). As mantas de fibras foram distribuídas em 5 camadas, em uma quantidade de 6% em relação ao volume total. A cura dos corpos de prova foi realizada em ambiente úmido a temperatura ambiente e a idade dos ensaios variou entre 28 dias a 5 anos. Os autores concluíram que, diferentemente da matriz composta de 100% de cimento Portland, em que a quantidade de Ca(OH)_2 aumenta gradualmente até os 28 dias, aquele compósito que possui metacaulim como um dos materiais aglomerantes não apresenta sinais de hidróxido de cálcio aos 28 dias, o que contribuiu para aumentar a durabilidade da fibra de sisal.

As fibras de sisal utilizadas por Melo Filho, Silva e Toledo Filho (2013) são oriundas da extração das folhas da planta de sisal, cuja relação entre as massas seria de 100 kg de folha para 3,5 kg de fibra (Figura 17a e Figura 17b). A nível microestrutural, como mostrado na Figura 17c, esse material é composto de numerosas fibras individuais, sendo sua composição química formada de 54 a 66% de celulose, 12 a 17% de hemicelulose, 7 a 14% de lignina, 1% de pectina e 1 a 7% de cinzas.

Figura 17. Características da fibra de sisal



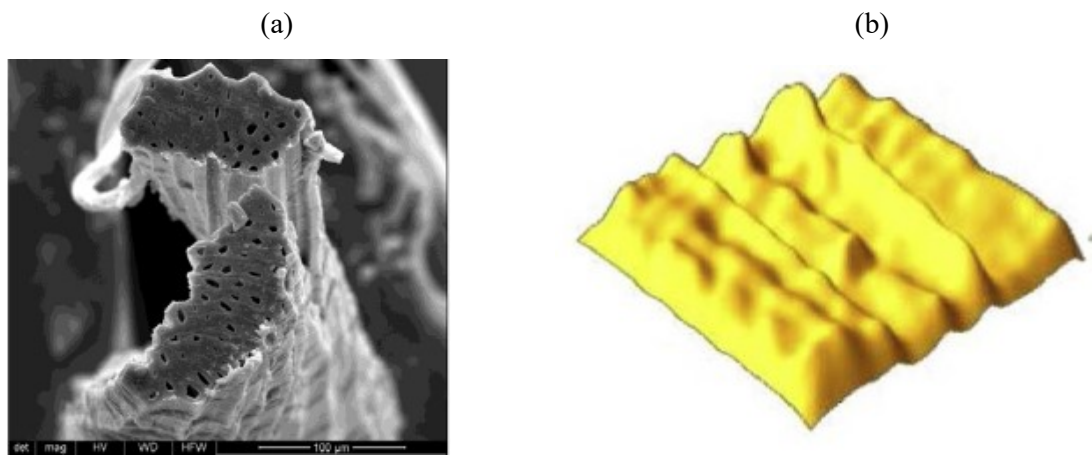
Fonte: Melo Filho, Silva e Toledo Filho, 2013.

Matrizes cimentícias, compostas por cimento Portland, metacaulim e nanoargila (nova geração de argilas processadas, que atua no cimento com efeito de filler), reforçados com fibras de sisal, foram analisados por Wei e Meyer (2014). Nos compósitos foram substituídas porcentagens de 10, 30 e 50% de cimento Portland por uma combinação de metacaulim e nanoargila, sendo utilizadas uma relação material aglomerante/areia de 1 e de água/material ligante de 0,4. As fibras de sisal, oriundas de Madagascar, possuíam massa específica de $0,87 \text{ g/cm}^3$ e foram secas, penteadas e cortadas antes da incorporação na matriz cimentícia. A

porcentagem de fibra no compósito foi fixada em 2% e, após desmoldagem, os corpos de prova foram mantidos em cura úmida durante 28 dias. Os autores levaram em consideração o teor de umidade das fibras e a absorção das mesmas como fatores que afetam a relação de água para sólido. A resistência à tração e o módulo de Young encontrados para a fibra de sisal foram de 605,87 MPa e 15,39 GPa, respectivamente. A combinação ótima, que dá melhores propriedades mecânicas aos 28 dias, consistiu na substituição de cimento Portland por 27% de metacaulim e 3% de nanoargila. Com essa mistura, foi possível observar uma diminuição da quantidade de Ca(OH)_2 , aumentando a durabilidade da fibra de sisal e uma melhora na interface da fibra com a matriz cimentícia.

Ferreira et al. (2018) submetaram as fibras de sisal, curauá e juta a um processo de tratamento em água quente, com finalidade de retirar resquícios de resíduos ainda presentes, antes de proceder aos ensaios de caracterização das mesmas. A matriz cimentícia é constituída de 30% de cimento Portland, 30% de metacaulim e 40% de cinzas volantes, em massa. Além disso, a proporção areia/cimento e a relação água-cimento (a/c) foram adotadas como 2:1 e 0,4, nesta ordem. Para mais, foram usados dois aditivos, sendo um superplastificante e outro um modificador de viscosidade. A Figura 18a apresenta a seção típica da seção transversal das fibras de sisal, ressaltando a forma irregular ao longo da mesma. Vale notar que a microestrutura típica das fibras naturais é formada por células individuais, compostas de paredes primárias, secundárias, terciárias e lúmen, e de lamelas médias, estas responsáveis pela ligação entre as células. Além disso, ao longo do comprimento, essas fibras apresentam uma superfície serrilhada, caracterizada por picos pronunciados e calhas, como apresentado na Figura 18b obtida através de análise 3D, o que permite que as partículas finas de cimento e da adição pozzolânica penetrem nesse local e criem uma microestrutura mais densa ao redor da fibra. Por fim, a resistência à tração e o módulo de elasticidade da fibra de sisal tiveram valores iguais a 484 MPa e 19,5 GPa, respectivamente, sendo a mesma adotada pelos autores como a que proporciona melhor desempenho em relação à energia de ruptura.

Figura 18. Seção transversal (a) e superfície típica de fibras de sisal (b)



Fonte: Ferreira et al., 2018, tradução nossa.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Matrizes geopoliméricas reforçadas com fibras de sisal foram produzidas e suas propriedades foram avaliadas por meio de ensaio de flexão. A fabricação do geopolímero foi feita utilizando como material base o metacaulim e o líquido alcalino, o como solução ativadora, foi uma combinação de hidróxido de sódio e silicato de sódio. Para isso, foram testados compostos com diferentes relações de ativador alcalino, estes alternando entre 0,35 a 0,75 da massa total de aglomerante na mistura. Diversos teores de sisal, variando entre as porcentagens de 0 a 6% do volume total da mistura foram utilizados. A cura dos compósitos foi feita em temperatura ambiente ($25 \pm 5^\circ \text{C}$) e os ensaios foram realizados de 1 a 28 dias.

A utilização de fibra no geopolímero tende a modificar o comportamento frágil desses materiais e um aumento da quantidade de ativador em relação ao material base proporciona uma melhora na resistência à compressão inicial e perda na trabalhabilidade no estado fresco. As características dos compostos foram analisadas para definir qual a porcentagem de fibra e qual a relação ativador e aglomerante proporciona as melhores propriedades. Difração de Raio X (DRX) foi utilizado para caracterização da matriz e, posteriormente, verificações no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foram utilizadas para verificar o estado da matriz e das fibras após rompimento.

Os ensaios de compressão e flexão foram realizados no Laboratório de Materiais da Faculdade de Engenharia Civil (FECIV) e foram utilizados o MEV e o DRX do Laboratório de multiusuários pertencente ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.1 Materiais

3.1.1 *Metacaulim*

O metacaulim utilizado foi doado pela empresa Metacaulim do Brasil Indústria e Comércio Ltda., localizado na cidade de Jundiaí, no estado de São Paulo.

A Tabela 2 apresenta a análise química do metacaulim realizada no laboratório de estruturas da Universidade Federal do Paraná (UFPR) (METACaulim DO BRASIL, 2003).

Percebe-se que esse material é composto basicamente de sílica e alumina, já que a soma desses óxidos proporciona uma porcentagem maior que 90% do composto total.

Tabela 2. Análise química do metacaulim

SiO ₂	51,57
Al ₂ O ₃	40,5
Fe ₂ O ₃	2,8
CaO	---
MgO	---
SO ₃	---
Na ₂ O	0,08
K ₂ O	0,18
Umidade	0,6
PF	2,62
Total	97,8
Equivalente alcalino	0,20
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	94,87

Fonte: Metacaulim do Brasil, 2003.

O tamanho das partículas e a massa específica foram efetuados pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (METACAULIM DO BRASIL, 2003) e a atividade pozolânica foi determinada pelo método de Chappelle modificado, sendo esses resultados apresentados na Tabela 3. Nota-se que o índice de atividade pozolânica apresentada pelo material é muito maior que o limite mínimo de 300 mg CaO/g amostra, o que evidencia a alta reatividade do metacaulim.

Tabela 3. Tamanho da partícula, massa específica e índice pozolânico do metacaulim

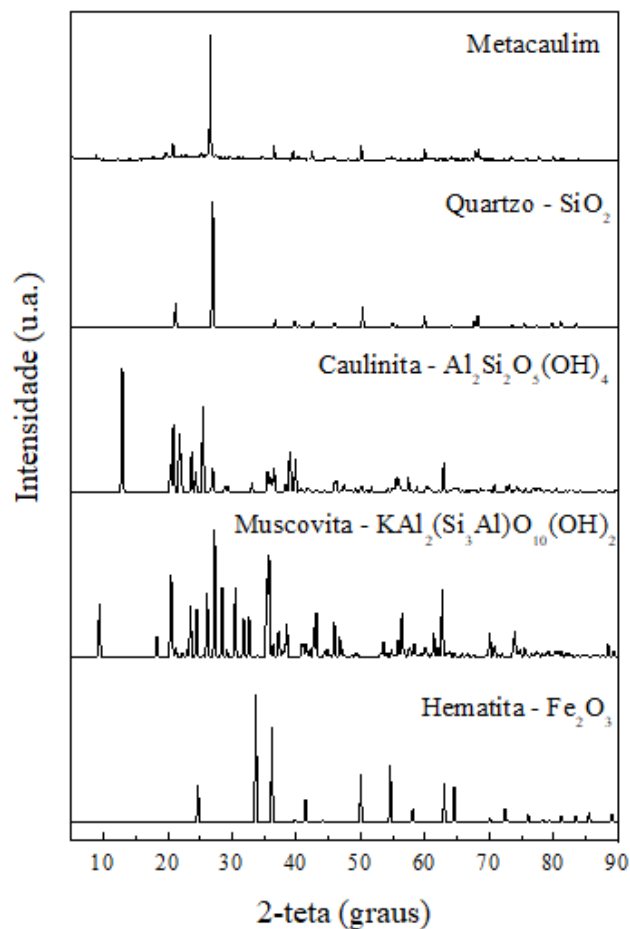
Diâmetro médio (µm)	12,4
Massa específica (kg/m ³)	2.650
Atividade pozolânica a 90 ± 5 °C (mg CaO/g amostra)	771,2

Fonte: Metacaulim do Brasil, 2003.

No difratograma do metacaulim, apresentado na Figura 19, percebeu-se um padrão cristalino, sem nenhuma saliência aparente, sugerindo que as fases amorfas não estão presentes em grande quantidade. O quartzo se mostra como a principal fase mineral, com picos de difração 2θ iguais a 21,2°, 26,96°, 36,70°, 39,72°, 42,54°, 45,88°, 50,24° e 54,90°, 59,86°, 64,04°, 73,46° (ICSD – 89281). Ademais, picos de caulinita evidenciam, possivelmente, que a calcinação da caulinita não foi completa (2θ = 20,90°, 36,54°, 50,20°, 75,60° - ICSD – 68698). Notou-se também picos de impurezas tais como a muscovita (2θ = 36,42°, 45,90°, 54,80°, 60,04°

- ICSD – 60569) e a hematita ($2\theta = 36,5^\circ, 50^\circ$ - ICSD – 15840) (PAIVA et al., 2016; NOVAIS et al., 2016; EL-DIADAMONY et al., 2016; WAN et al., 2017b).

Figura 19. Difratoograma do metacaulim



Fonte: Autora.

3.1.2 Silicato de sódio e Hidróxido de sódio

O silicato de sódio foi comprado da empresa Una-Prosil - Usina Nova América, com nome *Silicato de sódio alcalino em pó 2.0* com relação entre os óxidos ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) de aproximadamente 2. A Tabela 4 contém a composição química, densidade e demais características do silicato de sódio anidro utilizado neste trabalho.

O hidróxido de sódio foi adquirido da empresa Dinâmica Química Contemporânea Ltda, com nome *Hidróxido de sódio P. A-ACS*, contendo 98,0% de NaOH (DINÂMICA QUÍMICA CONTEMPORÂNEA, 2018).

Tabela 4. Características do silicato de sódio anidro

Dosagem (Na ₂ O):	26,30%
Dosagem (SiO ₂):	52,10%
Relação (SiO ₂ /Na ₂ O):	1,98
Total de sólidos:	78,40%
Densidade aparente:	570 g/L
pH:	12,10

Fonte: Una-prosil, 2018

3.1.3 Fibras de sisal

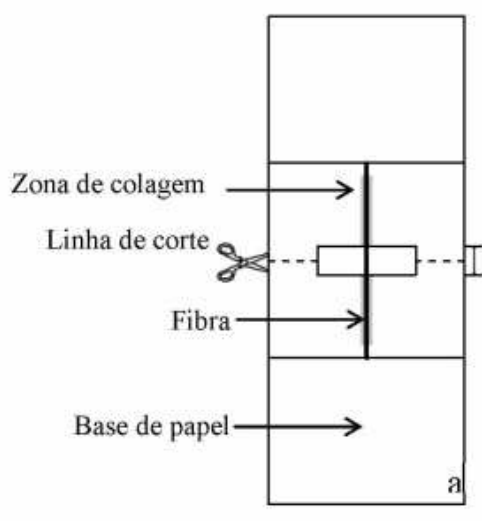
As fibras de sisal foram adquiridas da empresa Sisalsul Indústria e Comércio Ltda, localizada na cidade de São Paulo.

A massa específica da fibra de sisal foi determinada pelo método do picnômetro por gás hélio, no laboratório de Construções Rurais e Ambiente da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, obtendo valor de 1,511 g/cm³.

A determinação das seções transversais das fibras foi realizada com o emprego de imagens de microscópio ótico da marca Olympus, modelo CX40 e câmera de alta resolução, marca Zeiss, modelo ICc5. A análise das imagens foi determinada através do software Zen lite, versão 2012.

O ensaio de tração direta foi executado baseado na norma ASTM C1557 (2014). As fibras, de comprimento aproximado de 30 mm, foram coladas numa base de papel de dimensão 6,5 cm x 2,5 cm que possuía uma abertura central de 1,5 cm x 1,5 cm, conforme ilustrado na Figura 20.

Figura 20. Representação da colagem das fibras na base de papel



Fonte: Pires, 2017

Após a instalação da base de papel nas garras da máquina de ensaio, com distância entre as mesmas de 1,5 cm, cortaram-se as laterais e o ensaio de tração na fibra teve início, sendo a carga aplicada a uma velocidade de 0,4 mm/min até ruptura do material. A máquina de ensaio usada foi a Instron modelo 5982 com célula de carga de 5 kN.

3.2 Planejamento composto central

O planejamento composto central, segundo Santana et al. (2010), permite analisar a interferência das variáveis estudadas através da estimativa dos principais efeitos de cada variável de forma linear, quadrática e da interação entre elas.

O planejamento dos experimentos foi realizado de acordo com o apresentado na Tabela 5, formado por três variáveis independentes, sendo a primeira aquela correspondente ao teor de sisal na matriz geopolimérica, em porcentagens que variam de 0%, representando o geopolímero sem reforço de fibra, a 6% em volume, o qual corresponde ao teor permissível de fibras que não afeta negativamente o processo de moldagem adotado. O segundo parâmetro consiste na proporção entre os ativadores alcalinos (composto pela somatória das massas do hidróxido de sódio e do silicato de sódio) e a massa de metacaulim (NaSi/Met), possuindo valores que alternam entre 0,35 a 0,75. Esse intervalo foi empregado através de ensaios preliminares e consulta à literatura existente sobre material geopolimérico. Por fim, tem-se o tempo de cura, variável esta que possui valor mínimo igual a 1 dia e máximo equivalente a 28 dias, adotado conforme prática de ensaios em engenharia civil.

Tabela 5. Faixa experimental das variáveis analisadas

Codificação	Fibra de sisal no compósito (%)	NaSi/Met (relação)	Tempo de cura (dias)
-1	0,85	0,41	5
0	3	0,55	14,5
1	5,15	0,69	24
- α	0	0,352	1
+ α	6	0,748	28

Fonte: Autora.

No planejamento composto central, os extremos das variáveis independentes são representados pelo código $+\alpha$, correspondente a +1,41421, e $-\alpha$, equivalente a -1,41421, de acordo com a matriz escolhida, e os valores intermediários, representados por -1, 0 e +1, sendo os cálculos realizados conforme Equação 2.

$$x_i = \frac{E_i - E(0)}{(E(1) - E(-1))/2} \quad 2$$

Onde: E_i = valor do fator na escala original; $E(0)$ = valor central representado pela média de $E(1)$ e $E(-1)$; $E(1)$ = penúltimo valor mais alto para o limite estabelecido; $E(-1)$ = penúltimo valor mais baixo para o limite estabelecido.

Foram adotados seis pontos axiais e quatro repetições no nível central, totalizando 18 experimentos. A Tabela 6 traz as combinações e variáveis estudadas: módulo de ruptura, módulo de elasticidade e tenacidade.

Tabela 6. Matriz do Planejamento Composto Central (PCC)

Codificação				Descodificação		Respostas		
E	A	B	C	%sisal (%)	NaSi/Met	T. C. (dias)	M.R.	M.E. TEN.
1	-1	-1	-1	0,85	0,41	5		
2	-1	-1	1	0,85	0,41	24		
3	-1	1	-1	0,85	0,69	5		
4	-1	1	1	0,85	0,69	24		
5	1	-1	-1	5,15	0,41	5		
6	1	-1	1	5,15	0,41	24		
7	1	1	-1	5,15	0,69	5		
8	1	1	1	5,15	0,69	24		
9	-1.41421	0	0	0,00	0,55	14,5		
10	1.41421	0	0	6,00	0,55	14,5		
11	0	-1.41421	0	3,00	0,352	14,5		
12	0	1.41421	0	3,00	0,748	14,5		
13	0	0	-1.41421	3,00	0,55	1,06		
14	0	0	1.41421	3,00	0,55	27,9		
15 (C)	0	0	0	3,00	0,55	14,5		
16 (C)	0	0	0	3,00	0,55	14,5		
17 (C)	0	0	0	3,00	0,55	14,5		
18 (C)	0	0	0	3,00	0,55	14,5		

Obs.: S. C. (Sisal no Compósito); NaSi/Met (Relação Ativador/Metacaulim); T.C. (Tempo de Cura); M.R. (Módulo de ruptura); M.E. (Módulo de elasticidade) e TEN.(Tenacidade).

Fonte: Autora.

A análise global dos dados experimentais foi realizada com o uso do software Statistica®. Para isso, os dados experimentais foram submetidos a uma regressão múltipla, medindo os efeitos das variáveis estudadas com posterior ajuste do modelo (SANTANA et al., 2008). O nível de significância de 10% foi adotado para a análise dos parâmetros de regressão (SANTANA et al., 2010; SANTOS et al., 2010).

3.2.1 Análise canônica

Segundo Santana et al. (2008), as condições ótimas de operação podem ser obtidas através da combinação entre a metodologia de superfície de resposta ajustada e a análise canônica. Os autores explicam que “a forma canônica é a redução da superfície de resposta que permite determinar a natureza do ponto estacionário e do sistema de resposta” (p. 10). Para isso, foi empregado o software Maple®.

Primeiramente foi realizada a análise da superfície ajustada através da Equação 3, que correlaciona a superfície da resposta estudada (\hat{y}) e as variáveis de interesse da superfície de resposta. Vale ressaltar que \underline{x}' corresponde ao vetor variável, \underline{b} condiz com o vetor dos parâmetros de primeira ordem e \underline{B} é a contribuição dos termos quadráticos (SANTANA et al., 2008).

$$\hat{y} = b_0 + \underline{x}'\underline{b} + \underline{x}'\underline{B}\underline{x} \quad 3$$

$$\text{Onde: } \underline{x}' = \begin{bmatrix} x1 \\ x2 \\ \vdots \\ xk \end{bmatrix}; \underline{b} = \begin{bmatrix} b1 \\ b2 \\ \vdots \\ bk \end{bmatrix}; \underline{B} = \begin{bmatrix} b11 & \frac{b12}{2} & \dots & \frac{b1k}{2} \\ \frac{b21}{2} & b22 & \dots & \frac{b2k}{2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{bk1}{2} & \frac{bk2}{2} & \dots & bkk \end{bmatrix}$$

A condição ótima, seja ela ponto de máximo global, mínimo global ou ponto de sela (*saddle point*), é obtida através da derivada da equação de superfície ajustada em relação ao vetor de variáveis, sendo esse valor correspondente a zero no caso do ponto estacionário, como apresentado nas Equações 4 e 5.

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial \underline{x}} = \frac{\partial}{\partial \underline{x}} [\hat{y} = b_0 + \underline{x}'\underline{b} + \underline{x}'\underline{B}\underline{x}] = \underline{b} + \underline{B}\underline{x} = \underline{0} \quad 4$$

$$\underline{x}_0 = -1/2\underline{B}^{-1}\underline{b} \quad 5$$

A análise canônica, ou seja, a redução da superfície ajustada para a forma canônica, é então utilizada em virtude de possíveis problemas na obtenção dos resultados, como a existência de uma região de máximo, contrariamente a um ponto de máximo, e o posicionamento do ponto estacionário fora da região experimental. Para isso, a forma quadrática é reduzida para a forma canônica através da translação da superfície de respostas de origem $(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k) = (0, 0, 0, \dots, 0)$ para o ponto estacionário \underline{x}_0 , sendo as respostas reformuladas em função de novas variáveis

($w_1, w_2, w_3, \dots, w_k$), cujos eixos correspondem àqueles principais do sistema de contorno, representada através da Equação 6 (FERREIRA, 2012).

$$\hat{y} = \hat{y}_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 \quad 6$$

Onde: \hat{y} = resposta estimada no ponto estacionário; $\hat{y} = b_0 + \underline{x}'\underline{b} + \underline{x}'B\underline{x}$ e $\lambda_1 =$ raízes características na matriz B.

A Equação 6 deve ser reescrita em função de um novo vetor $\underline{z} = \underline{x} - \underline{x}_0$ devido à translação dos eixos do ponto estacionário \underline{x}_0 (Equação 7).

$$\begin{aligned} \hat{y} &= b_0 + (\underline{z}' + \underline{x}_0')\underline{b} + (\underline{z}' + \underline{x}_0')B(\underline{z} + \underline{x}_0) \\ &= b_0 + \underline{x}_0'\underline{b} + \underline{x}_0'B\underline{x}_0 + \underline{z}'\underline{b} + \underline{z}'B\underline{x}_0 + \underline{x}_0'B\underline{z} + \underline{z}'B\underline{z} \end{aligned} \quad 7$$

Considerando $\underline{z}'B\underline{x}_0 = \underline{x}_0'B\underline{z}$ e $\hat{y}_0 = b_0 + \underline{x}_0'\underline{b} + \underline{x}_0'B\underline{x}_0$, obtém-se a Equação 8.

$$\hat{y} = \hat{y}_0 + \underline{z}'(\underline{b} + 2B\underline{x}_0) + \underline{z}'B\underline{z} = \hat{y}_0 + \underline{z}'B\underline{z} \quad 8$$

Finalmente, a transformação ortogonal ocorre por meio da matriz M ($\underline{z} = M\underline{w}$), que consiste na associação da matriz dos autovetores normalizados e das raízes características, resultando na Equação 9.

$$\underline{z}'B\underline{z} = \underline{w}'M\underline{w} = \hat{y}_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 \quad 9$$

Onde: M = matriz $k \times k$ ortogonal ($M'M = I_k$); $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k =$ raízes características da matriz B; $I_k =$ matriz identidade.

A importância da determinação da matriz M ocorre já que $\underline{w} = M'\underline{z}$ permite relacionar as variáveis \underline{z}_i (consequentemente, x_i pois $\underline{z} = \underline{x} - \underline{x}_0$) com as variáveis canônicas \underline{w}_i .

Por fim, a determinação da natureza do ponto estacionário \underline{x}_0 é feita através da análise das raízes características da matriz B, sendo possível as seguintes interpretações:

- O ponto estacionário \underline{x}_0 consiste em um ponto de resposta de máximo da superfície ajustada quando $\lambda_i < 0, i = 1, 2, 3, \dots, k$
- O ponto estacionário \underline{x}_0 consiste em um ponto de resposta de mínimo da superfície ajustada quando $\lambda_i > 0, i = 1, 2, 3, \dots, k$
- O ponto estacionário \underline{x}_0 consiste em um ponto de sela, ou seja, nem de máximo nem de mínimo, quando $\lambda_i = i, i = 1, 2, 3, \dots, k$, têm sinais diferentes.

Ferreira (2012) elucida que uma análise das variáveis canônicas e as covariáveis se faz importante para viabilizar o experimento no caso de problemas com pontos estacionários que tornariam o experimento inviável e/ou fisicamente impossível de ser realizado. Para isso, tem-se a relação entre as variáveis dada pela Equação 10.

$$w = M'(X - X_0) \quad 10$$

Onde: M = matriz $k \times k$ ortogonal cujas colunas são associadas aos autovetores normalizados (λ_i), ou seja, se m_i é a i -ésima coluna de M , então m_i é a solução para a Equação 11.

$$(B - \lambda_i I)m_i = 0 \quad 11$$

$$\text{Onde: } \sum_{j=1}^k m_{ji}^2 = 1$$

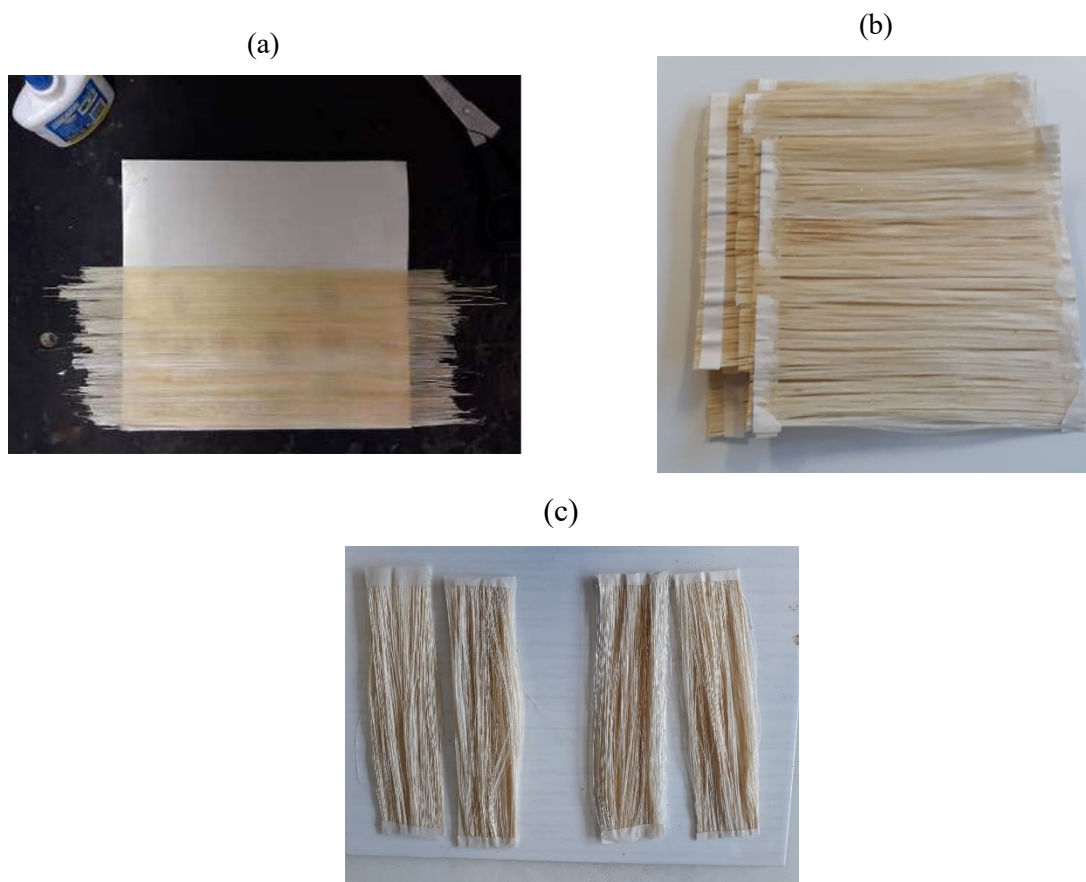
3.3 Produção e cura do geopolímero

A preparação e alinhamento das fibras foram feitos conforme Francklin (2017). Após umedecimento das fibras, os feixes de fibras eram alinhados sobre uma folha de papel filtro, conforme ilustrado na Figura 21a. A dimensão inicial para preparação das mantas foi fixada em 19,5 cm x 20,5 cm e, posteriormente, dependendo da massa necessária para o teor de fibras estipulado, as fibras eram pesadas e cortadas na dimensão dos corpos de prova (17 cm de comprimento x 4 cm de largura), sendo adicionada mais de uma camada conforme necessário (Figura 21b). As extremidades eram então fixadas com fita adesiva, como apresentado na Figura 21c. A espessura de cada corpo de prova foi fixada em 1,0 cm, valor este adotado conforme ensaios preliminares.

Os parâmetros adotados no PCC foram determinados após ensaios preliminares e revisão da literatura, sendo estes apresentados no Apêndice A – Estudos preliminares.

Os ativadores alcalinos foram então pesados e dissolvidos em água destilada, obtendo concentrações diferentes de soluções alcalinas para cada ativador. Os melhores resultados, alcançados em análises prévias, definiu uma concentração molar de 12 M para o silicato de sódio e 15 M para o hidróxido de sódio, adotada a proporção mássica de 2,5: 1,0, respectivamente.

Figura 21. Processo de preparação das mantas de sisal (a) alinhamento dos feixes (b) manta finalizada e seca (c) mantas finais para utilização no geopolímero



Fonte: Francklin, 2017; Autora.

A definição da relação a/agl ideal para dar trabalhabilidade ao composto foi obtida nos ensaios preliminares, que demonstraram um valor ótimo igual a 0,70. Vale ressaltar que no volume total de água estão inseridos os valores dos volumes de água utilizados na dissolução dos ativadores alcalinos e adicionada posteriormente.

A solução de NaOH foi primeiramente misturada, durante 1 minuto, com a solução de Na_2SiO_3 e a água extra. A mistura foi então acrescentada ao metacaulim e homogeneizados por 5 min. Posteriormente, uma camada do material foi colocada nas formas de silicone (Figura 22), para subsequente acréscimo das mantas. A finalização ocorreu com outra camada de geopolímero, sendo então os corpos de prova selados com filme plástico, com o intuito de evitar perda de umidade para o ambiente (REED; LOKUGE e KARUNASENA, 2014; KHAN et al., 2016; REVATHI; JEYALAKSHMI e RAJAMANE, 2018) e reação com o CO_2 do ambiente e consequente formação de carbonato de sódio (ALZEER; MACKENZIE, 2013; BOUGUERMOUB et al., 2017), e curados a temperatura ambiente de $25 \pm 5^\circ C$. As idades

dos ensaios alternaram de 1 a 28 dias. Foram moldados e ensaiados 5 corpos de prova por plano experimental.

Figura 22. Formas de silicone



Fonte: Autora.

A Tabela 7 apresenta o resumo dos parâmetros adotados na moldagem dos compósitos geopoliméricos reforçados com fibras longas de sisal.

Tabela 7. Parâmetros finais para moldagem com uso de fibras longas de sisal

Molaridade NaOH (mol)	15
Molaridade do Na_2SiO_3 (mol)	12
Relação $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ (mássica)	2,5
a/agl	0,7
Dimensão do CP - comprimento x largura x espessura (cm)	17 x 4 x 0,6
Temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$)	25 ± 5
%sisal (% em volume) – x_1	0 a 3
NaSi/Met (mássica) – x_2	0,352 a 0,752
T.C. (dias) – x_3	1 a 28

Fonte: Autora.

3.4 Ensaios

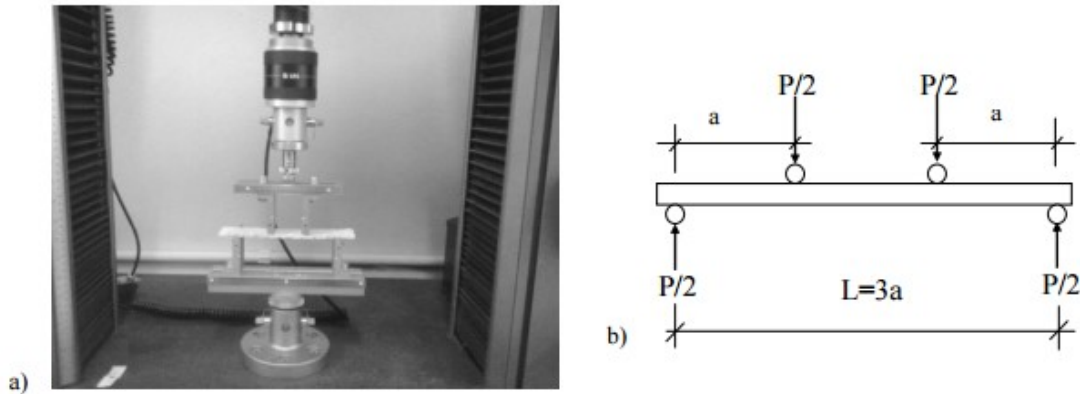
3.4.1 Flexão

O ensaio foi realizado em condições ambientes do laboratório ($25 \pm 5^{\circ}\text{C}$), obtendo-se os valores de resistência à flexão, módulo de elasticidade e tenacidade.

O método de ensaio para flexão utilizado foi o ensaio de flexão a quatro pontos recomendado por Rilem (1989), em que a aplicação de carga é feita em dois pontos do corpo

de prova, gerando um momento constante entre os pontos de carga, utilizando uma Máquina Universal de Ensaio da marca Instron, modelo 5982 e célula de carga de 5 kN. A distância entre os apoios inferiores adotada foi de 150 mm e a velocidade de aplicação de carga adotada foi de 2 mm/min, como mostrado na Figura 23.

Figura 23. (a) ensaio de flexão (b) esquema do ensaio, com $a = 5$ cm



Fonte: Oliveira e al., 2015.

Os valores de módulo M.R. e M.E. são calculados conforme apresentado nas Equações 12 e 13, respectivamente.

$$M.R. = \frac{P_{máx} \times L}{b \times e^2} \quad 12$$

$$M.E. = \frac{23 \times L^3}{1296 \times I} \times \left(\frac{P}{\delta} \right) \quad 13$$

Onde: $P_{máx}$ = força máxima durante o ensaio (N); L = vão do ensaio (mm); b = largura do corpo de prova (mm); e = espessura do corpo de prova (mm); E = módulo de elasticidade (MPa); I = momento de inércia da seção transversal (mm⁴); P/δ = coeficiente angular da reta obtida da curva $P \times \delta$ (Força x Flecha) no trecho elástico (N/mm).

A tenacidade, ou energia específica, foi obtida por meio da integração da área sob a curva $P \times \delta$, até o ponto de flecha máxima, dividido pela área da seção transversal do corpo de prova, em kJ/m².

As dimensões dos corpos de prova foram determinadas com paquímetro digital, marca Mitutoyo com precisão de 0,01 mm, sendo empregada a média de 3 medidas.

3.4.2 Caracterização dos geopolímeros

3.4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram analisadas as fibras de sisal e as propriedades da matriz por meio de microscopia eletrônica de varredura. Os corpos de prova foram submetidos ao MEV após ruptura por flexão.

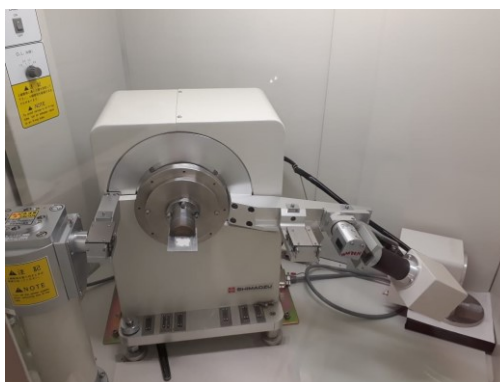
Visto que não houve o rompimento total dos corpos de prova ensaiados, a obtenção das amostras para realização do MEV era realizada manualmente com a aplicação de um esforço no corpo de prova rompido para separação de um exemplar com dimensões aproximada de 1 cm x 1 cm. Vale ressaltar que, devido a aderência matriz-fibra, a força aplicada para a obtenção das amostras acarretava dano na matriz (em consequência do caráter frágil desta) e na interação matriz-fibra. Posteriormente, para análise no MEV, a metalização dos corpos de prova foi realizada com ouro.

As micrografias foram realizadas no Laboratório de Multiusuários do Instituto de Química da UFU e também foram realizadas análises no aparelho de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) acoplado ao MEV (modelo Vega3 e marca Tescan), com o intuito de verificar a composição da matriz.

3.4.2.2 Difração de Raio X (DRX)

Foi usado o equipamento RIGAKU, modelo Miniflex, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,540 Å), ilustrado na Figura 24. O ângulo 2θ foi analisado entre 5 e 90° a um passo de $0,02^\circ$ com tempo de contagem igual a 2 segundos por passo. Foram utilizadas, para análise dos difratogramas obtidos, as fichas cristalográficas do banco de dados cristalográficos ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Figura 24. Equipamento para realização do DRX



Fonte: Autora.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Materiais

4.1.1 Fibras de sisal

A Tabela 8 apresenta as propriedades mecânicas das fibras naturais ensaiadas. Foi utilizado o diâmetro equivalente, correspondente ao diâmetro da seção circular numericamente igual ao correspondente real, para o cálculo da área da fibra, conforme Motta e Agopyan (2007). Os resultados de resistência à tração e módulo de elasticidade condiz com aqueles encontrados na literatura (BESSELL; MUTILI, 1982; MUNAWAR; UMEMURA; KAWAI, 2007, SILVA; CHAWLA; TOLEDO FILHO, 2011).

A grande variabilidade dos resultados de resistência à tração e módulo de elasticidade, segundo Silva, Chawla e Toledo Filho (2008, 2010), pode ser explicada abrangendo três fatores, sendo eles os parâmetros dos ensaios, as características das plantas e as medições das seções transversais da fibra. A precisão da instrumentação, o comprimento do medidor e o tipo de garra são algumas condições de ensaio que podem interferir nos valores finais das propriedades mecânicas das fibras. Somando-se a isso, como característica das plantas, tem-se a diversidade de fontes vegetais, idades, tipos de processamento e uma microestrutura plural. Por fim, as incertezas na medição da área da seção transversal da fibra podem acarretar uma discrepância nos parâmetros mecânicos.

Tabela 8. Propriedades mecânicas das fibras de sisal

Diâmetro médio (μm)	Alongamento (mm)	Deformação (%)	Resistência à tração (MPa)	Módulo Elasticidade (GPa)
230,14 (43,48)	0,59 (0,09)	3,94 (0,62)	371,61 (81,63)	11,47 (2,78)

Fonte: Autora.

4.2 Planejamento experimental – Análise global

A influência da porcentagem de fibra, da relação ativador-metacaulim e do tempo de cura foi estudada na otimização de geopolímero à base de metacaulim ativados com uma solução de hidróxido de sódio e silicato de sódio. As variáveis independentes foram

adimensionalizadas, conforme Equações 14, 15 e 16 e a Tabela 9 apresenta as faixas experimentais adotadas neste estudo. Os valores para as variáveis dependentes, sendo elas o módulo de ruptura (M.R.), o módulo de elasticidade (M.E.) e a tenacidade (TEN.) já obtidas são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 9. Faixa experimental das variáveis analisadas

Variável	Faixa experimental	Adimensionalização	
%sisal (x_1)	0 a 6	$x_1 = (E_1 - 3)/2,15$	14
NaSi/Met (x_2)	0,352 a 0,748	$x_2 = (E_2 - 0,55)/0,14$	15
T.C. (x_3)	1 a 28	$x_3 = (E_3 - 14,5)/9,5$	16

Fonte: Autora.

Tabela 10. Matriz do Planejamento Composto Central (PCC)

Codificação				Descodificação			Respostas		
E	A	B	C	%sisal (%)	NaSi/Met	T. C. (dias)	M.R. (MPa)	M.E. (GPa)	TEN. (kJ/m ²)
1	-1	-1	-1	0,85	0,41	5	6,41	1,43	1,11
2	-1	-1	1	0,85	0,41	24	4,12	1,75	0,92
3	-1	1	-1	0,85	0,69	5	4,56	0,71	0,75
4	-1	1	1	0,85	0,69	24	3,63	0,87	0,32
5	1	-1	-1	5,15	0,41	5	6,47	1,53	1,60
6	1	-1	1	5,15	0,41	24	8,01	3,19	1,93
7	1	1	-1	5,15	0,69	5	9,48	1,36	2,03
8	1	1	1	5,15	0,69	24	7,97	0,32	0,45
9	-1.41421	0	0	0,00	0,55	14,5	4,15	2,11	0,11
10	1.41421	0	0	6,00	0,55	14,5	9,23	1,85	2,19
11	0	-1.41421	0	3,00	0,352	14,5	3,95	0,75	1,10
12	0	1.41421	0	3,00	0,748	14,5	6,99	0,44	0,94
13	0	0	-1.41421	3,00	0,55	1,06	7,09	0,74	1,25
14	0	0	1.41421	3,00	0,55	27,9	10,48	2,32	1,62
15 (C)	0	0	0	3,00	0,55	14,5	9,05	2,24	1,96
16 (C)	0	0	0	3,00	0,55	14,5	9,22	2,27	1,94
17 (C)	0	0	0	3,00	0,55	14,5	8,91	2,73	1,70
18 (C)	0	0	0	3,00	0,55	14,5	9,06	2,36	1,87

Obs.: E (Plano Experimental); %sisal (Porcentagem de Sisal no Compósito); NaSi/Met (Relação Ativador/Metacaulim); T. C. (Tempo de Cura); M.R. (Módulo de ruptura); M.E. (Módulo de elasticidade) e TEN.(Tenacidade).

Fonte: Autora.

A análise global foi realizada através de regressão múltipla para obtenção dos parâmetros relativos às variáveis isoladas, às interações e aos termos quadráticos.

4.3 Ensaios

4.3.1 Módulo de ruptura

a) Superfície de resposta

A equação empírica obtida, referente à variável independente M.R. é mostrada na Equação 17, sendo os termos significativos representados em negrito.

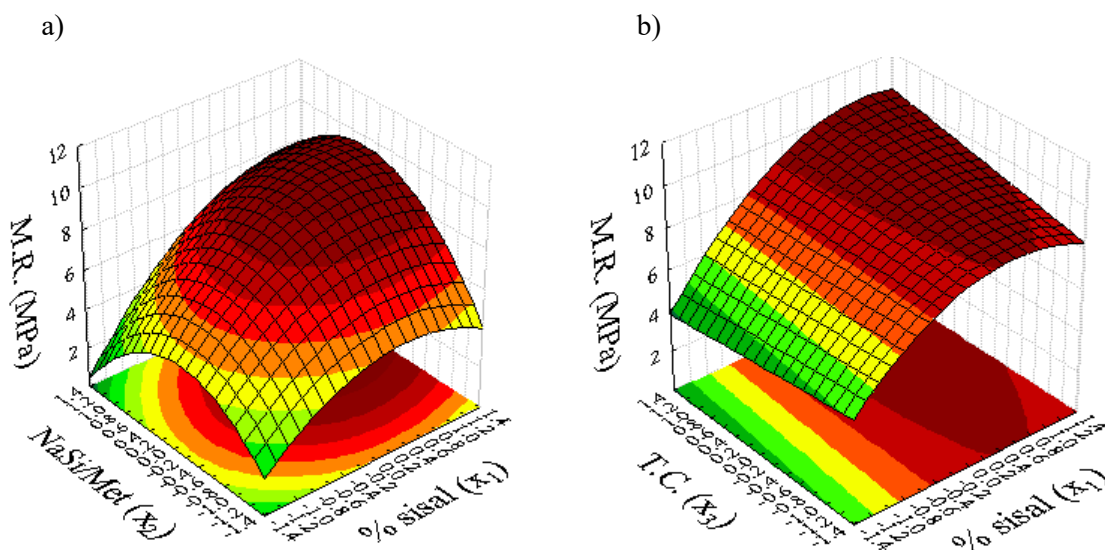
$$\begin{aligned}
 M.R. = & \mathbf{8,97361} + \mathbf{1,69952}x_1 - \mathbf{1,05542}x_1^2 + 0,41077x_2 - \mathbf{1,66542}x_2^2 \quad 17 \\
 & + 0,13368x_3 - 0,00792x_3^2 + 0,66375x_1x_2 + 0,40625x_1x_3 \\
 & - 0,21125x_2x_3
 \end{aligned}$$

Observou-se que, referente à resposta M.R., as variáveis que influenciaram significativamente foram a porcentagem de sisal no compósito (x_1), de forma linear e quadrática, e a relação mássica entre ativador e metacaulim (x_2), na condição quadrática.

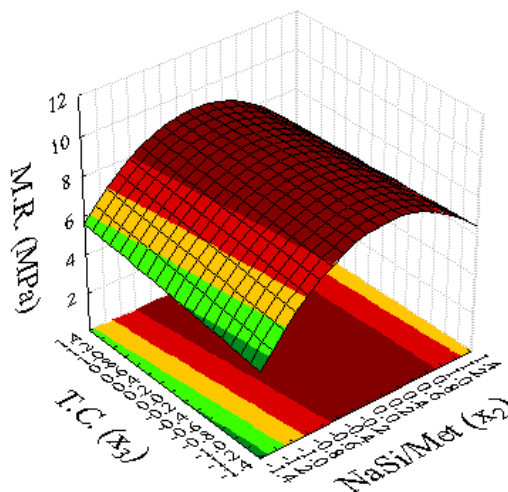
O coeficiente de determinação R^2 , que é definido como a fração da variância total da variável dependente que é explicada pela equação do modelo (EL-KHAIARY; MALASH, 2011), obtivo foi de 0,85661. Joglekar e May (1987, apud Jamil, Halim e Sarbon, 2016) recomendam um valor de R^2 maior que 0,80 para se obter um bom modelo de ajuste. Como a variável apresentada possui valor maior que o recomendado, é possível a construção das superfícies de resposta.

A Figura 25 apresenta as superfícies de respostas obtidas para a variável M.R. em função da porcentagem de sisal (x_1), da relação ativador/metacaulim (x_2) e do tempo de cura (x_3).

Figura 25. Superfície de resposta para M.R.



c)



Fonte: Autora.

A Figura 25a mostra a superfície de resposta para o M.R. em função da porcentagem de sisal (x_1) e da relação ativador/metacaulim (x_2) para um tempo de cura central ($x_3 = 0$). Observou-se que os maiores valores de resistência mecânica são alcançados quando a porcentagem de sisal (x_1) se encontra no limite superior do intervalo estudado, no valor codificado de aproximadamente $x_1 = +0,8$ (correspondente ao valor decodificado de 4,72% de fibras de sisal), e quando a relação ativador/metacaulim (x_2) se localiza perto do ponto central, ou seja, com valor de $x_2 = 0,0$ (e valor decodificado de 0,55), obtendo um resultado de aproximadamente 10 MPa. Pertinente a quantidade de ativador na mistura final, a quantidade de íons silício solúvel no composto final, apesar de importante para o aumento da taxa de polimerização e formação de uma estrutura mais densa (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005; MOON et al., 2014), em excesso, pode não reagir para formação do gel, sendo lixiviado e interferindo na resistência final do geopolímero (DUSXON et al., 2005; GAO et al., 2013). Relativo à porcentagem de sisal na mistura final, a quantidade de fibras auxiliou no aumento da resistência à flexão controlando a propagação das fissuras, o que levou o material a suportar uma carga maior (NGUYEN et al., 2018).

A Figura 25b apresenta a superfície de resposta para o M.R. em função da porcentagem de sisal (x_1) e do tempo de cura (x_3) para uma relação ativador/metacaulim central ($x_2 = 0$). Os valores de M.R. aumentam com uma porcentagem de sisal (x_1) posicionada a um valor codificado de aproximadamente $x_1 = +1,0$ (condizente com 5,15% de fibras de sisal como valor decodificado) onde o tempo de cura (x_3) interfere pouco nos resultados, sendo possível obter M.R. de aproximadamente 10 MPa. A fibra quando inserida na matriz geopolimérica, atua como uma ponte de transferência de tensões pelas fissuras, fazendo com que o material

apresente capacidade portante pós-fissuração, podendo, caso apresente um volume de fibras maior que o crítico, melhorar a resistência mecânica (FIGUEIREDO, 2000). Além disso, o processo de geopolimerização continua ocorrendo para tempos mais avançados de cura e, como resultado, a resistência média também aumenta (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999).

A Figura 25c exibe a superfície de resposta para o M.R. segundo a relação ativador/metacaulim (x_2) e do tempo de cura (x_3) para uma porcentagem de sisal no nível central ($x_1 = 0$). Notou-se um aumento do valor de resistência mecânica para uma relação ativador/metacaulim (x_2) localizada próxima ao ponto central, isto é, com $x_2 = 0,0$ (equivalente a um valor decodificado de 0,55), sendo que o tempo de cura (x_3) pouco influi nos resultados, com o maior valor encontrado de aproximadamente 9 MPa. A sílica se faz importante para o contínuo processo de geopolimerização e consequente melhoria dos parâmetros mecânicos. Entretanto, como já explicado anteriormente, se misturada em excesso, tende a formar grãos não reagidos que interferem negativamente na resistência do geopolímero final.

b) Análise canônica

As superfícies de resposta obtidas foram otimizadas com o uso do programa computacional Maple 17®. Para tanto, foi primeiramente determinado o ponto estacionário, (x_0), onde se obteve os seguintes valores:

$$x_0 = \begin{bmatrix} -0,348 \\ +0,483 \\ -6,743 \end{bmatrix}$$

Notou-se que, das três variáveis analisadas, x_1 (% sisal) e x_2 (NaSi/Met) encontraram-se dentro da região experimental analisada e x_3 (T.C.), que apresentou valor codificado de -6,743, excede o limite inferior pré-estabelecido ($-\alpha = -1,4121$). Entretanto, é fisicamente impossível a aplicação da variável x_3 no ponto estabelecido devido à não ocorrência de tempos de cura negativos. Faz-se então necessário a redução da superfície de resposta para a forma canônica através da translação das respostas de origem para o ponto estacionário \underline{x}_0 :

$$\underline{\lambda} = \begin{bmatrix} -1,829 \\ -0,931 \\ +0,031 \end{bmatrix}$$

A resposta aproximada no ponto estacionário consiste em:

$$\hat{y} = +8,332$$

Verificando o ponto estacionário, constatou-se a existência de um ponto de sela, ou seja, as raízes características (λ_i) possuem sinais contrários e o ponto estacionário não é caracterizado por ponto de mínimo nem de máximo (ponto de sela). A forma canônica da superfície ajustada resultou na Equação 18.

$$\hat{y} = +8,332 - 1,829w_1^2 - 0,931w_2^2 + 0,031w_3^2 \quad 18$$

c) Relação entre as variáveis w_i e x_i

Das variáveis apresentadas, aplicou-se as seguintes restrições:

- Porcentagem de sisal: $x_1 \geq -1,4121$, devido a inexistência de porcentagens de fibras negativas;
- Relação ativador/metacaulim: $x_2 \geq -3,928$ pois a soma da massa dos ativadores deve ser maior que zero;
- Tempo de cura: $x_3 \geq -1,5263$, devido à ausência de tempos de curas negativos.

Foi observado que, para otimizar o módulo de ruptura, isto é, aumentar o valor deste parâmetro, as variáveis w_1 e w_2 devem ser zeradas, já que a resposta decresce na direção destas, encontrando, portanto, diversos valores para w_3 .

Relacionando as variáveis canônicas com as três variáveis independentes (x_1, x_2, x_3), tem-se as seguintes equações de recorrência:

$$\begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0,4141755853x_1 + 0,0872213070 + 0,9048311840x_2 + 0,09868694381x_3 \\ -0,8930707201x_1 + 0,8981212244 - 0,4249206529x_2 + 0,1478753802x_3 \\ 0,1757363763x_1 + 6,708847506 - 0,02688804828x_2 + 0,9840699973x_3 \end{bmatrix}$$

A Tabela 11 apresenta os resultados, de acordo com as equações de recorrência, para as condições em x_1 , x_2 e x_3 e vários valores para w_3 .

Tabela 11. Valores de w_3 com x_1 , x_2 e x_3 codificados

w_3	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0
x_1	0,450	0,538	0,626	0,714	0,802	0,889	0,977	1,065	1,153	1,241
x_2	0,362	0,349	0,335	0,322	0,308	0,295	0,281	0,268	0,255	0,241
x_3	-2,315	-1,823	-1,331	-0,839	-0,347	0,145	0,637	1,129	1,621	2,113

Fonte: Autora.

Analisando os resultados presentes na Tabela 11, notou-se que, para valores de $w_3 \leq 5,0$, o resultado evidenciado para a condição imposta em x_3 ($x_3 \geq -1,5263$) não é

respeitado, o que torna a resposta apresentada fisicamente impossível. Além disso, valores de $w_3 \geq 8,5$ foram descartados como pontos ótimos pois há um acréscimo ínfimo de resistência para tempos de cura (x_3) maiores que 28 dias ($x_3 = +1,4121 = 28 \text{ dias}$). Dentre os resultados restantes, aqueles que se apresentaram como condições mais adequadas para otimização do módulo de ruptura consistiu em $w_3 = 5,5$ ($x_1 = 0,626$; $x_2 = 0,335$; $x_3 = -1,331$) e $w_3 = 6,0$ ($x_1 = 0,714$; $x_2 = 0,322$; $x_3 = -0,839$), sendo os valores de todas as variáveis independentes escolhidas pertencentes à faixa estudada.

A Tabela 12 mostra os valores decodificados das variáveis x_1, x_2, x_3 , assim como os resultados esperados de M.R.

Tabela 12. Valores de w_3 com x_1, x_2 e x_3 decodificados e previsão da resposta

w_3	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0
%sisal	3,968	4,156	4,345	4,534	4,723	4,912	5,101	5,290	5,490	5,668
NaSi/Met	0,601	0,599	0,597	0,595	0,593	0,591	0,589	0,587	0,586	0,584
T.C.	-7,493	-2,819	1,855	6,530	11,204	15,878	20,553	25,227	29,901	34,576
M.R.	8,965	9,114	9,277	9,457	9,652	9,863	10,090	10,332	10,589	10,863

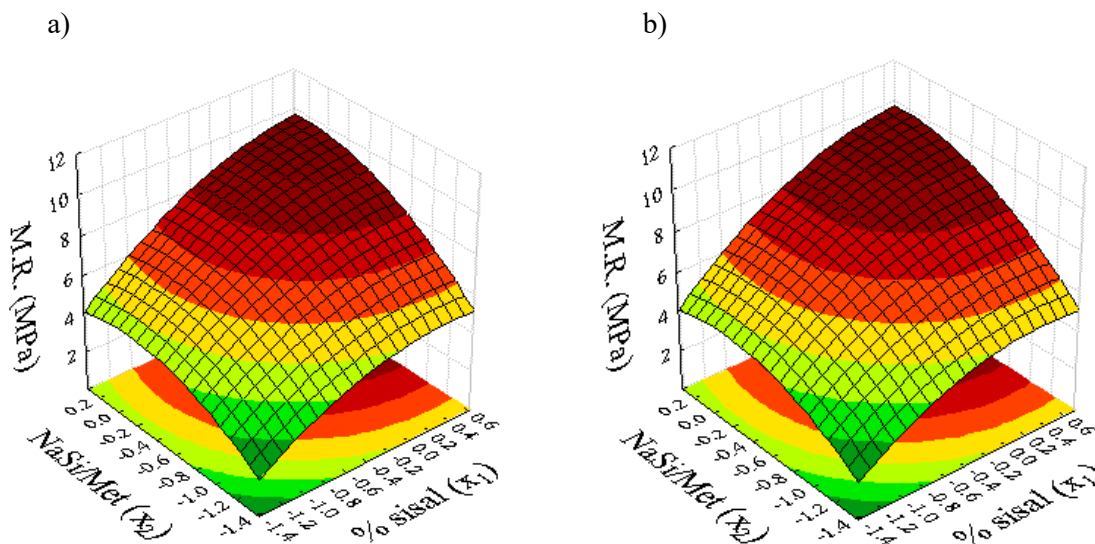
Fonte: Autora.

Os valores da variável $w_3 = 5,5$ e $w_3 = 6,0$ foram escolhidas levando em consideração que o tempo de cura é o parâmetro que tem mais diversificação de valores quando analisado os resultados de M.R. nas condições estudadas. Um aumento pouco significativo (aproximadamente 11,4%) é percebido no valor M.R. quando se aumenta o tempo de cura de aproximadamente 2 dias para 25 dias, indício de que é viável a produção do geopolímero para tempos de cura menores. Na condição otimizada 1, com $w_3 = 5,5$, a porcentagem de fibra de sisal adicionada na matriz corresponde a 4,345%, ademais de uma massa de ativador, em relação a massa de metacaulim, de 0,597, com um tempo de cura de 1,855 dias, resultando em um módulo de ruptura de 9,277 MPa. Na condição otimizada 2, com $w_3 = 6,0$, a porcentagem de fibra de sisal adicionada na matriz corresponde a 4,534%, ademais de uma massa de ativador, em relação a massa de metacaulim, de 0,595, com um tempo de cura de 6,530 dias, resultando em um módulo de ruptura de 9,457 MPa.

Nos resultados apresentados pelo PCC, foi obtido um módulo de ruptura de 9,22 MPa com aproximadamente 14,5 dias de cura. Este valor foi otimizado para um tempo de cura 87,2% menor, o que mostra a importância do processo de otimização para obtenção de melhores resultados. A Figura 26 mostra a superfície de resposta para os pontos ótimos encontrados.

Buscando comprovar o resultado obtida pela otimização, corpos de prova foram moldados com as quantidades otimizadas de cada constituinte.

Figura 26. Superfície de resposta otimizada a) $w_3 = 5,5$ b) $w_3 = 6,0$



Fonte: Autora.

4.3.2 Módulo de elasticidade

a) Superfície de resposta

A equação empírica obtida, referente à variável independente M.E. é mostrada na Equação 19, sendo os termos significativos representados em negrito.

$$\begin{aligned}
 M.E. = & \mathbf{2,279444} + 0,106025x_1 - 0,029167x_1^2 - \mathbf{0,423201x_2} \\
 & - \mathbf{0,721667x_2^2} + 0,277871x_3 - 0,254167x_3^2 \\
 & - 0,180000x_1x_2 + 0,017500x_1x_3 - 0,357500x_2x_3
 \end{aligned} \quad 19$$

Pertinente a variável de resposta M.E., o termo linear e quadrático concernente a relação mássica entre os ativadores e metacaulim (x_2) foram significativos.

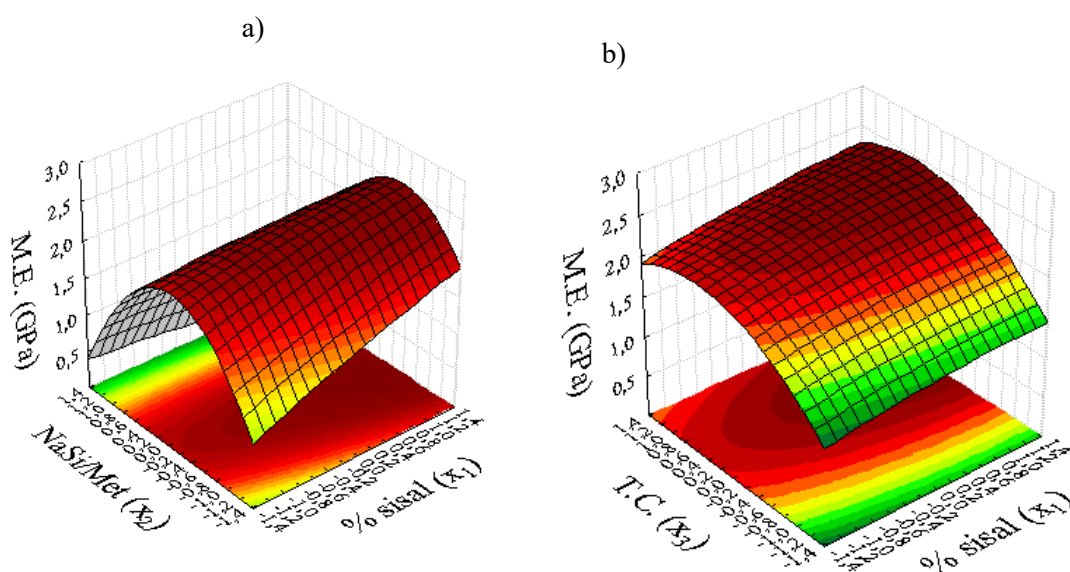
O coeficiente de determinação R^2 obtido foi de 0,7676. Um menor valor de R^2 no modelo proposto para o M.E. pode ser explicado pela ação de parâmetros externos que podem variar em cada moldagem, tais como temperatura no momento da moldagem, moldador, variação das dimensões dos corpos de prova, posição das fibras nas amostras, dentre outros, que pode acarretar uma diferença de homogeneidade na microestrutura dos geopolímeros obtidos, já que, segundo Duxson et al. (2005) o módulo de Young dos geopolímeros está intimamente ligado à microestrutura e não somente a melhoria de resistência do aglomerante.

Como o valor obtido se encontra próximo ao esperado, ainda é possível a construção das superfícies de resposta para todas as variáveis dependentes.

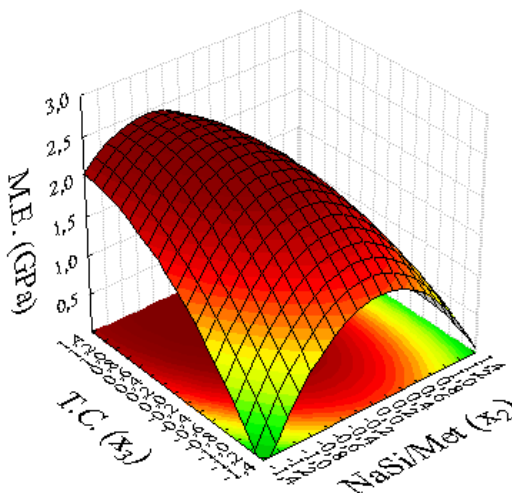
A Figura 27 apresenta as superfícies de respostas obtidas para a variável M.E. em função da porcentagem de sisal (x_1), da relação ativador/metacaulim (x_2) e do tempo de cura (x_3).

A Figura 27a mostra a superfície de resposta para o M.E. em função da porcentagem de sisal (x_1) e da relação ativador/metacaulim (x_2) para um tempo de cura no ponto central ($x_3 = 0$). Constatou-se que um ponto de máximo aparece para uma relação ativador/metacaulim (x_2) situado no ponto central, com $x_2 = 0$ (relação de 0,55 quando decodificada) e uma maior porcentagem de sisal (x_1), próxima do valor máximo superior, ou seja, com $x_1 = +1,41421$ (valor decodificado correspondente a 6,0% de fibras de sisal), obtendo valor aproximado de M.E. igual a 2,50 GPa. O módulo de Young, ou módulo de elasticidade, tem relação com a rigidez de um material elástico e, quando ocorre uma boa interface entre a matriz e a fibra, tende a aumentar com maiores quantidades de fibra (WANG et al., 2014; HE et al., 2018). A microestrutura da matriz também tem relação com o módulo de elasticidade, sendo a formação de uma maior quantidade de gel, e, conseqüentemente, a existência de uma microestrutura mais densa, contribuinte para o aumento de rigidez do geopolímero (DUXSON et al., 2005). Entretanto, a possível presença de materiais não reagidos no composto final que normalmente tem rigidez menor que a da matriz e atuam como um defeito da fase aglutinante, e podem contribuir para a diminuição deste parâmetro.

Figura 27. Superfície de resposta para M.E.



c)



Fonte: Autora.

A Figura 27b apresenta a superfície de resposta para o M.E. em função da porcentagem de sisal (x_1) e da do tempo de cura (x_3) para uma relação ativador/metacaulim central ($x_2 = 0$). Percebeu-se a existência de um ponto de máximo quando a porcentagem de fibras (x_1) se encontra próximo ao limite superior estudado, isto é, com $x_3 = +1,41421$ (condizente com valor decodificado de 6,0%) e o tempo de cura está localizado próximo ao valor codificado de $x_3 = +0,6$, correspondente ao valor decodificado a 20,2 dias de cura, obtendo um valor de M.E. de aproximadamente 2,50 GPa. A quantidade de fibras na matriz interfere positivamente para a melhora da rigidez e, por conseguinte, no aumento do módulo de elasticidade (WANG et al., 2014). Ademais, o aumento do volume de gel geopolimérico, com a continuidade de reações de geopolimerização, possibilita a formação de uma seção transversal resistente para suportar as cargas mecânicas, o que pode explicar o aumento do módulo de elasticidade para tempos de curas maiores (DUXSON et al., 2005).

É exibido na Figura 27c a superfície de resposta para o M.E. em função da relação ativador/metacaulim (x_2) e da do tempo de cura (x_3) para uma porcentagem de sisal no nível central ($x_1 = 0$). Constatou-se um maior valor para o M.E. para relação ativador/metacaulim próximo ao ponto de $x_2 = -0,6$ (que representa o valor decodificado de 0,466) e tempo de cura de aproximadamente $x_3 = +0,8$ (valor decodificado igual a 22,1 dias de cura), sendo possível obter valor de aproximadamente 2,50 GPa para o M.E. Conforme já apontado anteriormente, uma microestrutura mais compacta contribui para o aumento do módulo de Young, mas a possível existência de produtos não reagidos, na hipótese de ocorrer uma grande oferta de íons silício no geopolímero, pode contribuir para a diminuição do valor dessa propriedade. Além disso, o módulo de elasticidade tende a aumentar com idades maiores de cura (HE et al., 2013).

b) Análise canônica

Foi primeiramente determinado o ponto estacionário x_0 , onde se obteve os seguintes valores:

$$x_0 = \begin{bmatrix} +8,067 \\ -1,820 \\ +2,105 \end{bmatrix}$$

Notou-se que os três valores das variáveis analisadas, x_1 (%sisal), x_2 (NaSi/Met) e x_3 (T.C.) encontravam-se fora da região experimental analisada, com valores codificados excedendo o limite inferior (no caso de x_2) ou superior (situação em que se encontram x_1 e x_3) pré-estabelecidos de $+\alpha = +1,4121$ e $-\alpha = -1,4121$.

Todos os valores encontrados para as variáveis são fisicamente possíveis. Faz-se então necessário a redução da superfície de resposta para a forma canônica através da translação das respostas de origem para o ponto estacionário \underline{x}_0 , sendo as raízes encontradas iguais a:

$$\underline{\lambda} = \begin{bmatrix} -0,79 \\ -0,201 \\ -0,013 \end{bmatrix}$$

Além disso, a resposta aproximada no ponto estacionário consiste em:

$$\hat{y} = +3,38$$

Verificando-se o ponto estacionário, constatou-se a existência de um ponto de máximo, ou seja, as raízes características (λ_i) possuem sinais negativos. A forma canônica da superfície ajustada resulta na Equação 20.

$$\hat{y} = 3,385 - 0,791w_1^2 - 0,201w_2^2 - 0,013w_3^2 \quad 20$$

d) Relação entre as variáveis w_i e x_i

A otimização do módulo de elasticidade deve ser feita na direção em que este parâmetro cresce. Entretanto, devido à natureza das variáveis apresentadas, em que todas apresentam sinal negativo, aquela que melhor otimiza é a que possui menor interferência no sentido decrescente. Visto isso, as variáveis w_1 e w_2 devem ser zeradas, encontrando, portanto, diversos valores para w_3 . Relacionando as variáveis canônicas com as três variáveis independentes (x_1, x_2, x_3), tem-se as seguintes equações de recorrência:

$$\begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,1078900728x_1 + 0,1903377112 + 0,9437958601x_2 + 0,3124245621x_3 \\ -0,1981291852x_1 - 0,897420155 - 0,2875425790x_2 + 0,9370507410x_3 \\ 0,9742199744x_1 - 8,483313162 - 0,1629988966x_2 + 0,1559705150x_3 \end{bmatrix}$$

A Tabela 13 apresenta os resultados, de acordo com as equações de recorrência, para as condições em x_1 , x_2 e x_3 e vários valores para w_3 .

Tabela 13. Valores de w_3 com x_1 , x_2 e x_3 codificados

w_3	-4,0	-3,0	-2,0	-1,0	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
x_1	4,169	5,144	6,118	7,092	8,067	9,040	10,015	10,989	11,963	12,937
x_2	-1,168	-1,331	-1,494	-1,657	-1,820	-1,983	-2,146	-2,309	-2,472	-2,635
x_3	1,481	1,637	1,793	1,948	2,105	2,261	2,417	2,573	2,728	2,884

Fonte: Autora.

Todos os resultados presentes na Tabela 13 são fisicamente possíveis. Conforme já mencionando, a análise das raízes características (λ_i) resultou em um ponto de máximo, o que explica o valor otimizado de M.E. no $w_3 = 0,0$ ($x_1 = 8,067$; $x_2 = -1,820$; $x_3 = 2,105$), com todas as variáveis fora da faixa escolhida.

A Tabela 14 mostra os valores descodificados das variáveis x_1, x_2, x_3 , assim como os resultados esperados de M.E.

Tabela 14. Valores de w_3 com x_1 , x_2 e x_3 descodificados e previsão da resposta

w_3	-4,0	-3,0	-2,0	-1,0	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
%sisal	11,964	14,059	16,153	18,348	20,342	22,437	24,532	26,626	28,721	30,815
NaSi/ Met	0,386	0,363	0,341	0,318	0,295	0,272	0,249	0,227	0,204	0,181
T.C.	28,567	30,048	31,530	33,012	34,497	35,976	37,457	38,939	40,421	41,902
M.E.	3,181	3,270	3,334	3,372	3,385	3,372	3,334	3,270	3,181	3,067

Fonte: Autora.

Apesar da variável $w_3 = 0,0$ se apresentar-se como um ponto de máximo, existe algumas possíveis implicações decorrentes dos valores observados para x_1, x_2 e x_3 . Referente à porcentagem de sisal (x_1), o valor apresentado, que correspondente a aproximadamente 20,3%, é de difícil moldagem levando em consideração a metodologia de ensaio apresentada. No processo de moldagem do geopolímero, o valor de 6% para porcentagem de fibra de sisal foi estabelecido como aquele limite para que não ocorresse prejuízo dos resultados ocasionado pela tecnologia de moldagem. Pertinente ao tempo de cura (x_1), o valor encontrado excede o

tempo usual de cura na prática de engenharia civil, que correspondente a 28 dias, ademais do aumento pouco significativo na resposta para tempos de cura maiores que 28 dias se comparado a resultados com menores tempos de cura. Por fim, o valor ótimo de M.E. ($w_3 = 0,0$), comparado ao máximo valor encontrado no planejamento composto, tem um aumento pouco significativo, de aproximadamente 6,11%. Esse experimento corresponde ao plano experimental 6 do PCC ($x_1 = +1,0$; $x_2 = -1,0$; $x_3 = +1,0$; Tabela 10), em que se obteve um resultado de M.E. igual a 3,19 GPa. Somado a isso, o experimento 6 apresentou uma quantidade de fibras e um tempo de cura menor que o do ponto ótimo obtido pela análise canônica. Sendo assim, nas condições estudadas, o ponto ótimo é escolhido através da análise de superfície de resposta, correspondente ao experimento 6 do PCC proposto. Nessa condição, a porcentagem de fibra adicionada na matriz correspondeu a 5,15%, ademais de uma massa de ativador, em relação a massa de metacaulim de 0,41, com um tempo de cura de 24 dias, resultando em um módulo de elasticidade de 3,19 GPa.

4.3.3 Tenacidade

a) Superfície de resposta

A equação empírica obtida, referente à variável independente TEN. é mostrada na Equação 21, sendo os termos significativos representados em negrito.

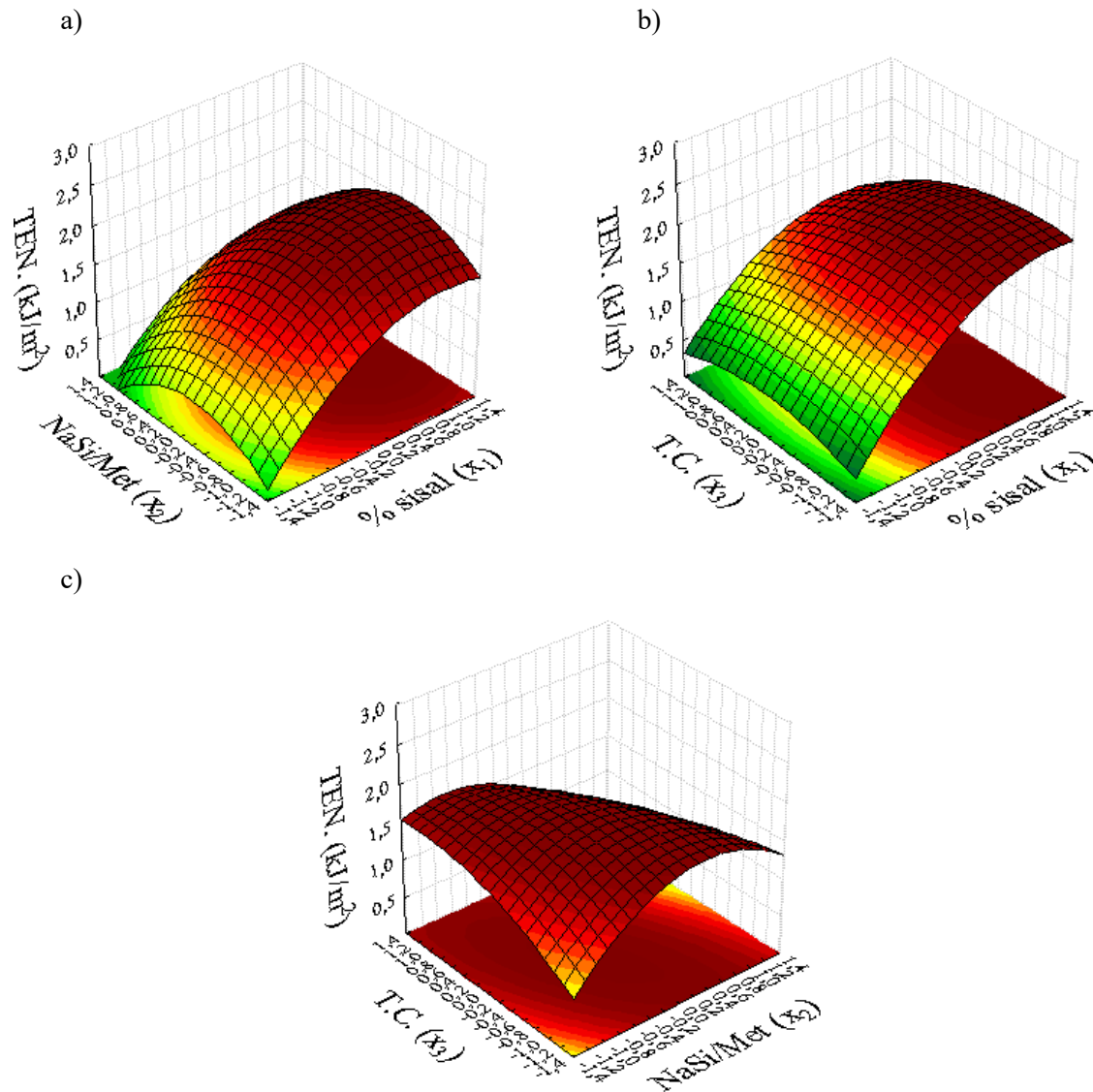
$$\begin{aligned} TEN. = & \mathbf{1,807500} + \mathbf{0,487630}x_1 - 0,268750x_1^2 - 0,186356x_2 \\ & - \mathbf{0,333750}x_2^2 - 0,112228x_3 - 0,126250x_3^2 \\ & - 0,011250x_1x_2 - 0,078750x_1x_3 - 0,268750x_2x_3 \end{aligned} \quad 21$$

Com relação a resposta TEN., foram significativas a variável isolada porcentagem de sisal no compósito (x_1) e a forma quadrática da variável relação ativador/metacaulim (x_2).

O coeficiente de determinação R^2 obtido foi de 0,80774. Como a variável apresentada possui valor maior que o recomendado, é possível a construção das superfícies de resposta.

A Figura 28 apresenta as superfícies de respostas obtidas para a variável TEN. em função da porcentagem de sisal (x_1), da relação ativador/metacaulim (x_2) e do tempo de cura (x_3).

Figura 28. Superfície de resposta para TEN.



Fonte: Autora.

A Figura 28a mostra a superfície de resposta para a TEN. em função da porcentagem de sisal (x_1) e da relação ativador/metacaulim (x_2) para um tempo de cura no nível central ($x_3 = 0$). Uma maior porcentagem de fibra (x_1), com valor codificado de aproximadamente $x_1 = +0,8$ (valor decodificado corresponde a 4,72% de fibras de sisal) e uma relação ativador/metacaulim (x_2) posicionada entre no ponto codificado de $x_2 = -0,4$ (condizente com o valor decodificado igual a 0,494) resultam em um valor de máximo para a tenacidade de aproximadamente 2,1 kJ/m^2 . A fibra, quando atua como material de reforço, liga e prende as fissuras e provoca um craqueamento múltiplo (SILVA; MOBASHER; TOLEDO FILHO, 2009) aumentando, com isso, a energia de absorção da matriz quebradiça (SANJAYAN; NAZARI; POURALIAKBAR, 2015; KHERADMAND et al., 2017). O aumento da tenacidade é percebido pelo aumento da

área sob a curva que relaciona tensão e deformação (JACKSON; RADFORD, 2017). Quer dizer que um material que possui uma maior resistência, aliado de uma maior deformação, alcança valores maiores de tenacidade. Como visto anteriormente, a maior resistência é dada pela relação ativador/metacaulim que proporciona o aumento da taxa de geopolimerização sem que ocorra grãos não reagidos no produto final. Aliado a esse fator, um aumento da deformação, ou flexibilidade do geopolímero, pode ser causado pela existência de uma matriz mais porosa, em que os poros não foram completamente preenchidos pelos produtos de reação, o que poderia explicar a causa de valores maiores de tenacidade para menores relações de ativador/metacaulim.

A Figura 28b apresenta a superfície de resposta para o TEN. em função da porcentagem de sisal (x_1) e da do tempo de cura (x_3) para uma relação ativador/metacaulim no nível central ($x_2 = 0$). Percebeu-se um aumento da tenacidade para maiores quantidades de fibra (x_1), alcançando valor máximo no valor de $x_1 = +1,0$ (correspondente ao valor de 5,15% de fibras de sisal) e menores tempos de cura, com valor codificado de aproximadamente $x_3 = -0,8$ (correspondente a 6,9 dias de cura), obtendo valores de tenacidade de cerca de $2,1 \text{ kJ/m}^2$. O aumento da tenacidade devido à maior quantidade de fibras ocorreu por meio da interceptação das fissuras pelas fibras, que faz com que o aumento das mesmas ocorra de maneira mais lenta (SUKONTASUKKUL et al., 2018). Normalmente, o geopolímero, em estágio inicial, possui poros ligeiramente maiores que, durante o período de cura, são preenchidos pelos produtos da reação de geopolimerização, formando, portanto, um composto final mais denso (ROVNANÍK, 2010; BING-HUI et al., 2014). Uma matriz mais porosa tende a ser mais flexível, com maior capacidade de absorção de energia ocasionada pela aplicação de carga de flexão, o que pode explicar uma maior tenacidade.

É exibido na Figura 28c a superfície de resposta para o TEN. em função da relação ativador/metacaulim (x_2) e da do tempo de cura (x_3) para uma porcentagem de sisal no ponto central ($x_1 = 0$). Um aumento da tenacidade foi observado para relações ativador/metacaulim (x_2) com valor codificado de $x_2 = -0,2$, equivalente a 0,522, e tempos de cura (x_3) próximos ao ponto de $x_3 = -0,2$ (correspondente a valor decodificado de 12,6 dias de cura), podendo alcançar resultados de aproximadamente $1,9 \text{ kJ/m}^2$ para a TEN.

b) Análise canônica

Foi primeiramente determinado o ponto estacionário x_0 cujos resultados são apresentados a seguir:

$$x_0 = \begin{bmatrix} +1,022 \\ 0,019 \\ -0,783 \end{bmatrix}$$

Nota-se que os valores das três variáveis analisadas, x_1 (%sisal), x_2 (NaSi/Met) x_3 (T.C.), encontram-se dentro da região experimental analisada. Faz-se então necessário a redução da superfície de resposta para a forma canônica através da translação das respostas de origem para o ponto estacionário \underline{x}_0 , sendo as raízes encontradas iguais a:

$$\underline{\lambda} = \begin{bmatrix} -0,404 \\ -0,270 \\ -0,055 \end{bmatrix}$$

Ademais, a resposta aproximada no ponto estacionário consiste em:

$$\hat{y} = +2,099$$

Verificando o ponto estacionário, constatou-se a existência de um ponto de máximo, ou seja, as raízes características (λ_i) possuem sinais negativos. A forma canônica da superfície ajustada resultou na Equação 22.

$$\hat{y} = +2,099 - 0,404w_1^2 - 0,270w_2^2 - 0,055w_3^2 \quad 22$$

e) Relação entre as variáveis w_i e x_i

A otimização da tenacidade deve ser feita na direção em que este parâmetro cresce. Entretanto, devido à natureza das variáveis apresentadas, em que todas apresentam sinal negativo, aquela que melhor otimiza é que possui menor interferência no sentido decrescente. Visto isso, as variáveis w_1 e w_2 devem ser zeradas, de acordo com os valores de x_1 , x_2 e x_3 , encontrando, portanto, diversos valores para w_3 . Relacionando as variáveis canônicas com as três variáveis independentes (x_1, x_2, x_3), tem-se as seguintes equações de recorrência:

$$\begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,1677507090x_1 + 0,1637159024 + 0,8776185022x_2 + 0,4490495121x_3 \\ -0,9738751246x_1 + 0,9416178863 + 0,2182474412x_2 - 0,06273194633x_3 \\ -0,1530586238x_1 + 0,8625585418 - 0,4267948212x_2 + 0,8913019904x_3 \end{bmatrix}$$

A Tabela 15 apresenta os resultados, de acordo com as equações de recorrência, para as condições em x_1 , x_2 e x_3 e vários valores para w_3 .

Tabela 15. Valores de w_3 com x_1 , x_2 e x_3 codificados

w_3	-4,0	-3,0	-2,0	-1,0	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
x_1	1,634	1,481	1,328	1,175	1,022	0,869	0,715	0,562	0,409	0,256
x_2	1,726	1,299	0,873	0,446	0,019	-0,408	-0,835	-1,261	-1,688	-2,115
x_3	-4,348	-3,457	-2,566	-1,675	-0,783	0,108	0,999	1,890	2,782	3,673

Fonte: Autora, 2017.

Analisando os resultados presentes na Tabela 15, notou-se que, para valores de $w_3 \leq -1,0$, o resultado evidenciado para a condição imposta em x_3 ($x_3 \geq -1,5263$) não é respeitado, o que torna a resposta apresentada fisicamente impossível.

Conforme já mencionando, a análise das raízes características (λ_i) resultou em um ponto de máximo, o que explica o valor otimizado de TEN. no $w_3 = 0,0$ ($x_1 = 1,022$; $x_2 = 0,019$; $x_3 = -0,783$), com todas as variáveis dentro da faixa escolhida. Além desse ponto, o $w_3 = 1,0$ ($x_1 = 0,869$; $x_2 = -0,408$; $x_3 = 0,108$) também foi adotado como ponto que otimiza a resposta pois, apesar do aumento do tempo de cura, tem-se uma redução nos valores adotados para x_1 e x_2 de aproximadamente 6% e 10%, respectivamente.

A Tabela 16 mostra os valores decodificados das variáveis x_1, x_2, x_3 , assim como os resultados esperados de TEN.

Tabela 16. Valores de w_3 com x_1 , x_2 e x_3 decodificados e previsão da resposta

w_3	-4,0	-3,0	-2,0	-1,0	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
%sisal	6,513	6,184	5,854	5,525	5,196	4,867	4,538	4,209	3,880	3,551
NaSi/Met	0,792	0,732	0,672	0,612	0,553	0,493	0,433	0,373	0,314	0,254
T.C.	-26,81	-18,34	-9,876	-1,408	7,059	15,526	23,994	32,461	40,929	49,396
TEN.	1,216	1,602	1,878	2,044	2,099	2,044	1,878	1,602	1,216	0,720

Fonte: Autora.

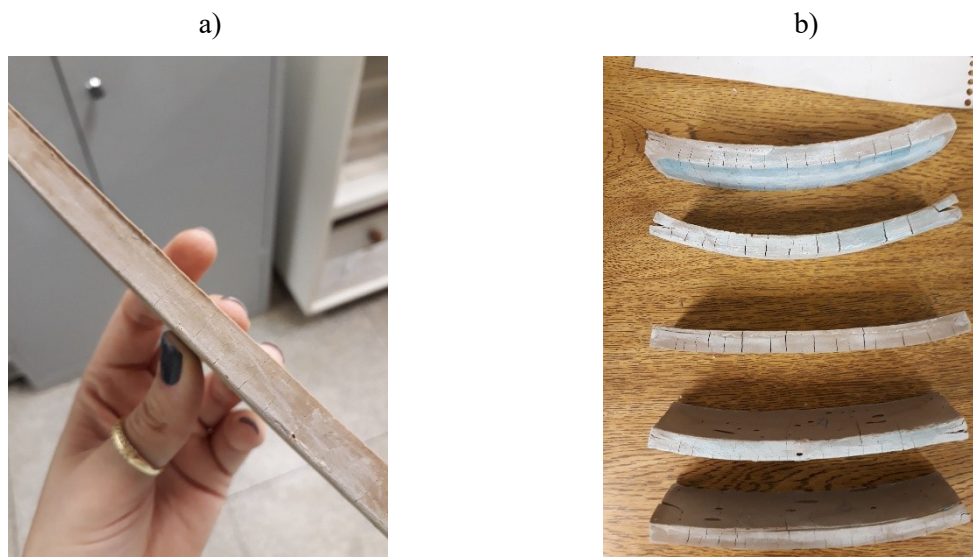
Vale destacar que o PCC estudado apresentou planos experimentais em que os resultados são superiores ou similares a esses apresentados. O primeiro caso condiz com o plano experimental 10 ($x_1 = +1,41421$; $x_2 = 0,0$; $x_3 = 0,0$; Tabela 10), em que a porcentagem de fibra adicionada correspondeu a 6% e a relação ativador/metacaulim e o tempo de cura eram, respectivamente, de 0,55 e 14,5 dias, tendo obtido valor de 2,19 kJ/m² para a tenacidade. O plano experimental 10, comparado aos valores otimizados, possui uma diferença pouco significativa em relação ao valor da resposta obtida (aumento de aproximadamente 4,3% em relação a $w_3 = 0,0$). Entretanto, este plano dispõe da necessidade de utilização de uma maior

massa de fibra (de 13,4% comparado a $w_3 = 0,0$ e 18,9% quando utilizado $w_3 = 1,0$) e de um maior tempo de cura (aumento de 5,9% e 6,3% para os valores de $w_3 = 0,0$ e $w_3 = 1,0$, respectivamente). Portanto, o resultado apresentado no plano experimental 10 foi considerado menos viável que aquele apontado pela otimização. Referente ao plano experimental 7 ($x_1 = +1,0$; $x_2 = +1,0$; $x_3 = -1,0$; Tabela 10), o valor obtido de tenacidade, correspondente a 2,03 kJ/m², também apresenta pouco diferença percentual com o máximo valor máximo otimizado de 2,099 kJ/m² (aumento de 3,3% do valor de tenacidade em relação ao plano 7). O plano experimental 7 utiliza 5,15% de fibra de sisal, uma relação ativador/metacaulim de 0,69 e um tempo de cura de 5 dias. Comparado a $w_3 = 0,00$, o plano experimental 7 apresenta uma relação ativador/metacaulim 24,7% maior e um tempo de cura 29,2% menor. Quer dizer que, nas condições estudadas, o plano experimental 7 tem potencial para ser adotado como ponto ótimo. Vale ressaltar que, no PCC apresentado na Tabela 10, o plano experimental 8 (E8) dispõe da mesma relação ativador/metacaulim e mesma porcentagem de fibras que a apresentada no plano 7, aumentando somente o tempo de cura para 24 dias. Por conseguinte, a análise de E8 se faz importante para resultados conclusivos acerca do plano 7 (E7). Caracterizou-se uma baixa de 77,8% nos valores apresentados de tenacidade para 5 dias (E7 com valor correspondente a 2,03 kJ/m²) para um tempo de cura de 24 dias (E8 com valor equivalente a 0,45 kJ/m²). Isso ocorreu, provavelmente, nessas condições, devido ao processo de fissuração sofrido pelo corpo de prova, no E8, em idades avançadas, como mostrado na Figura 29. A presença de microfissuras e a posterior deformação do corpo de prova, pode ser explicado possivelmente pela contínua rigidez da fibra que impede o processo de retração da matriz, cuja causa consiste na evaporação das águas nos macroporos e capilares. He et al. (2016) observou o mesmo efeito para geopolímeros reforçados com porcentagens maiores de fibras contínuas de carbetto de silício. Como na prática da engenharia civil não é de interesse que o valor da tenacidade diminua ao percorrer do tempo, o PE8 foi excluído como sendo ótimo.

Finalmente, nas condições estudadas, os resultados que apresentaram as condições mais adequadas para otimização da tenacidade corresponderam em $w_3 = 0,0$ ($x_1 = 1,022$; $x_2 = 0,019$; $x_3 = -0,783$) e $w_3 = 1,0$ ($x_1 = 0,869$; $x_2 = -0,408$; $x_3 = 0,108$), sendo todos os valores das variáveis independentes escolhidas pertencente a faixa estudada. Na condição otimizada 1, com $w_3 = 0,0$, a porcentagem de fibra de sisal adicionada na matriz corresponde a 5,196%, ademais de uma massa de ativador, em relação a massa de metacaulim, de 0,553, com um tempo de cura de 7,059 dias, resultando em uma tenacidade de 2,099 kJ/m². Na condição otimizada 2, com $w_3 = 1,0$, a porcentagem de fibra de sisal adicionada na matriz

corresponde a 4,867%, ademais de uma massa de ativador, em relação a massa de metacaulim, de 0,493, com um tempo de cura de 15,526 dias, resultando uma tenacidade de 2,044 kJ/m².

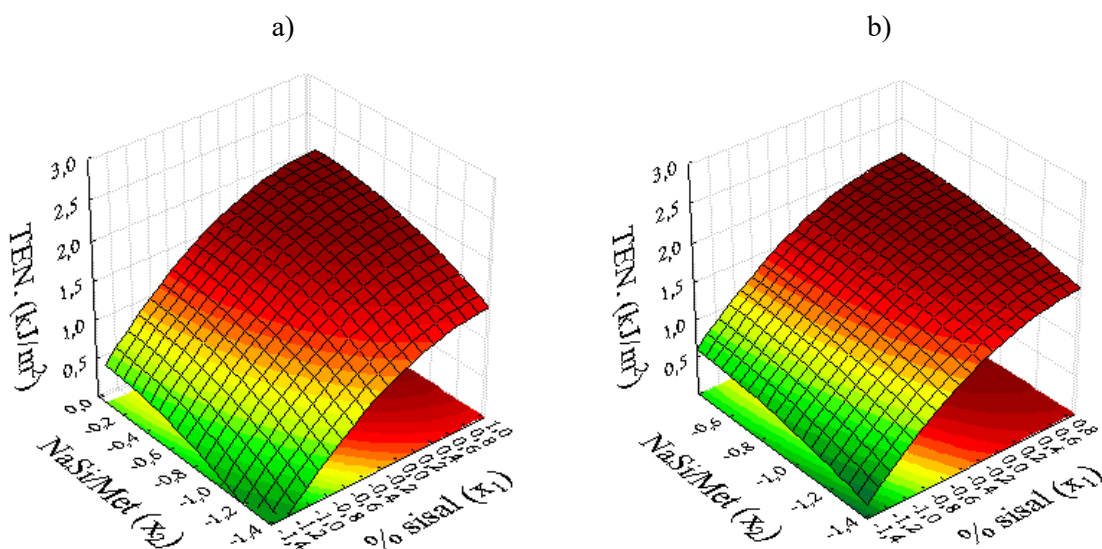
Figura 29. Planos experimentais antes do ensaio de flexão a) E7, com 5 dias de cura b) E8, com 24 dias de cura



Fonte: Autora.

A Figura 30 mostra a superfície de resposta para os pontos ótimos encontrados. Buscando comprovar o resultado obtida pela otimização, corpos de prova foram moldados com as quantidades otimizadas de cada constituinte.

Figura 30. Superfície de resposta otimizada a) $w_3 = 0,0$ b) $w_3 = 1,0$



Fonte: Autora.

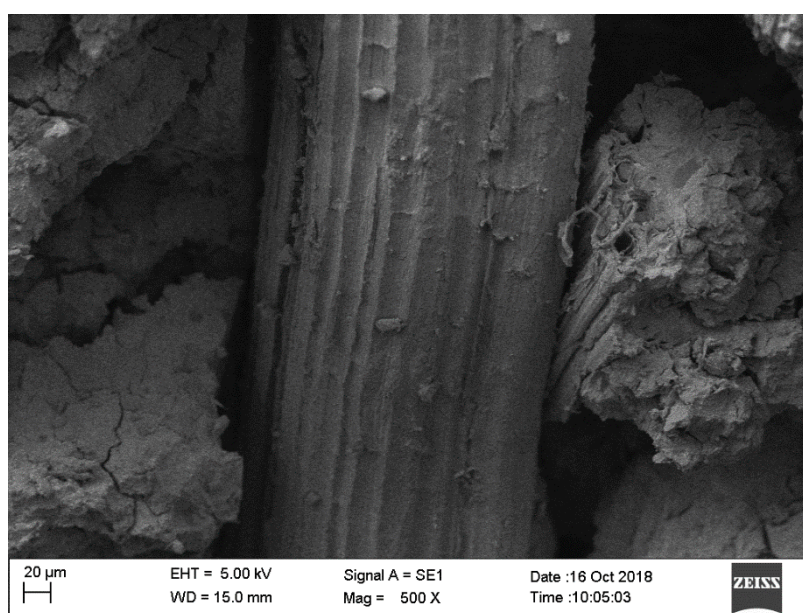
4.3.4 Caracterização dos geopolímeros

4.3.4.1 MEV

Assim como observado por Lin et al. (2008), não ocorreu o rompimento total dos corpos de prova ensaiados à flexão, ou seja, não houve a separação e ruptura das fibras de sisal. Em consequência, o processo de amostragem para análise no MEV se mostrou dificultoso já que, devido à adesão matriz-fibra, fez-se necessário a aplicação de uma força nos corpos de prova para extração dos exemplares. Isto acarretou danos a matriz geopolimérica, que é caracterizada pela ruptura frágil (HE et al., 2012), e na interação matriz-fibra.

Foi possível observar a superfície rugosa das fibras (Figura 31) o que pode contribuir para melhor adesão fibra-matriz (TAN; SUPRI, 2016). Ferreira et al. (2018) elucidaram que a fibra de sisal possui superfície serrilhada, com picos pronunciados e calhas, o que pode ser observado também na micrografia da Figura 31.

Figura 31. Configuração rugosa da fibra



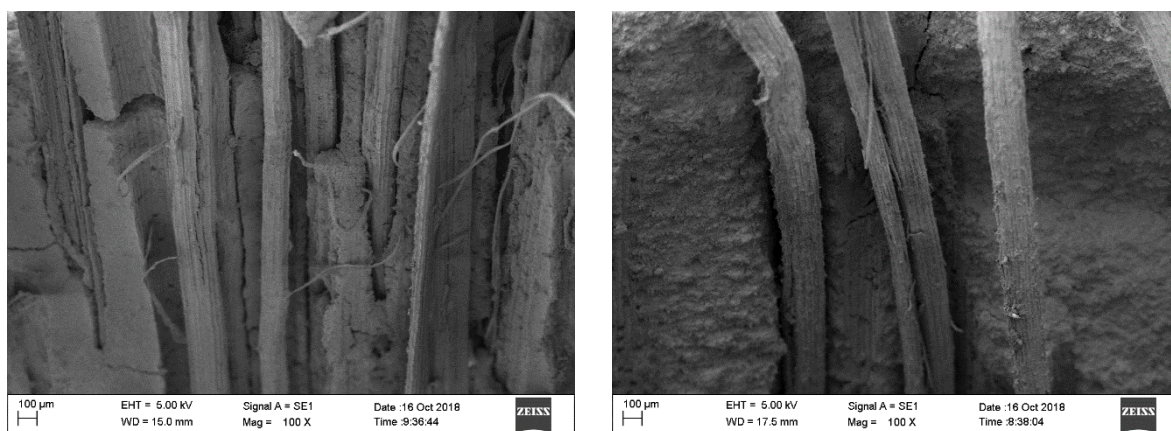
Fonte: Autora.

Observou-se, na Figura 32, que a fibra permaneceu intacta mesmo após a ruptura dos corpos de prova, indicando maior resistência das fibras do que da matriz geopolimérica e da força de ligação entre fibras e matriz, como observado também por Lin et al. (2008).

Figura 32. Fibras intactas distribuídas na matriz geopolimérica

a) Plano experimental 5

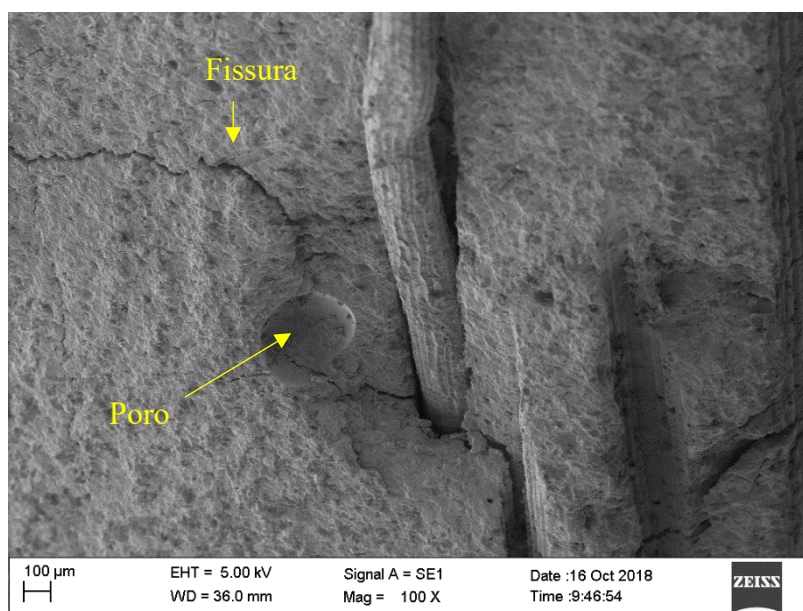
b) Plano experimental 11



Fonte: Autora.

Pode-se observar a presença de poros e fissuras distribuídas na matrizes geopoliméricas, como exemplificado na Figura 33, referente ao plano experimental 5. Segundo Tchakaouté e Ruscher (2017), a existência de poros na matriz pode ter sido causada pelo aprisionamento de bolhas decorrentes do processo de reação de dissolução e geopolimerização.

Figura 33. Poro e fissura na matriz do plano experimental 5

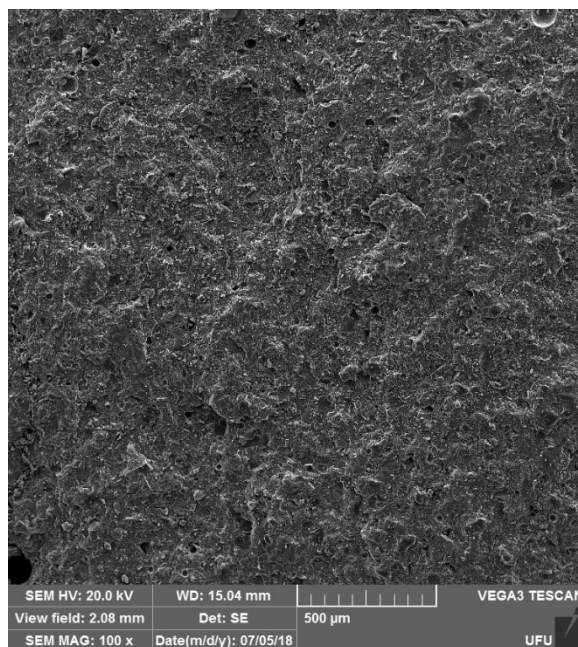


Fonte: Autora.

O plano experimental 9 (E9), apresentado na Figura 34, consiste no experimento sem o reforço de fibras de sisal, em que a ruptura aconteceu de maneira frágil, como também foi observado por Lin et al. (2008) e He et al. (2012). A superfície apresentou-se com característica rugosa, com estruturas homogêneas e compactas e presença de poros que, como já afirmado

anteriormente, podem ter sido incorporados ao processo de dissolução do aglomerante ou das reações de geopolimerização (TCHAKAOUTÉ; RUSCHER, 2017).

Figura 34. Seção de ruptura do plano experimental 9

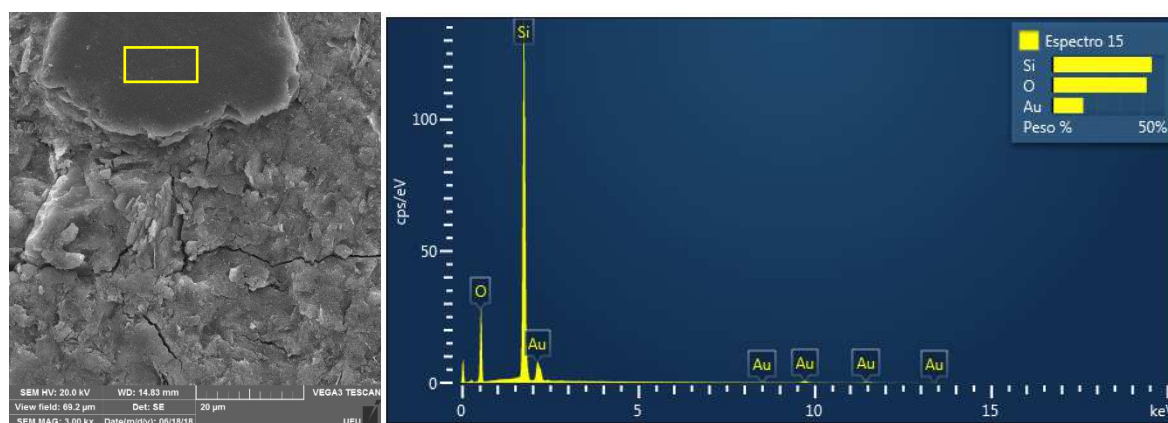


Fonte: Autora.

Análises de EDS foram realizadas nas partículas de cores mais escuras no plano experimental 4 e o resultado revelou que as mesmas são partículas não reagidas de SiO_2 (Figura 35, representado pelo retângulo). Notou-se que há uma grande presença desse material distribuído na matriz, que pode possivelmente influenciar nos resultados obtidos para resistência mecânica do compósito, já que o material não reagido tende a ser menos resistente que o geopolímero (DUXSON et al., 2005; GAO et al., 2013). Notou-se o mesmo fenômeno para os planos experimentais 3, 4, 5, 7, 8, 11, 12 e 13, 15, 16, 17 e 18. Os planos experimentais E3, E4, E7 e E8 são aqueles que apresentam relação ativador/metacaulim igual a 0,69, sendo que, possivelmente, a presença de material não reagido se deve à quantidade em excesso de íons silício na mistura, que faz com que, mesmo aos 24 dias de cura, ainda seja possível observar a existência desses materiais. O mesmo aconteceu, provavelmente, para o plano experimental 12, que possui uma relação ativador/metacaulim de 0,748. Observando os planos experimentais de mesmo percentual de fibra e relação ativador/metacaulim (igual a 0,55) e com tempo de cura igual a 1 dia (E1) e 14,5 dias (E15, E16, E17 e E18) percebeu-se que, nesta proporção empregada, é necessário um tempo de cura maior que 14,5 dias para dissolução das partículas de SiO_2 e consequente formação do material geopolimérico, com a quase completa dissolução

aos 28 dias, como pode ser notado no plano experimental 14. O mesmo aconteceu com o plano experimental 5 (E5). Relativo ao E11, este constitui-se do experimento com menor quantidade mássica de ativador em relação ao aglomerante, sendo aparentemente um dos planos experimentais com matriz menos densa. Em outras palavras, a menor quantidade de silicato presente na solução ativadora tende a diminuir a taxa de geopolimerização, o que gera uma matriz menos densa e compacta em menores tempos de cura (MOON et al., 2014).

Figura 35. EDS das partículas escuras presentes no E4



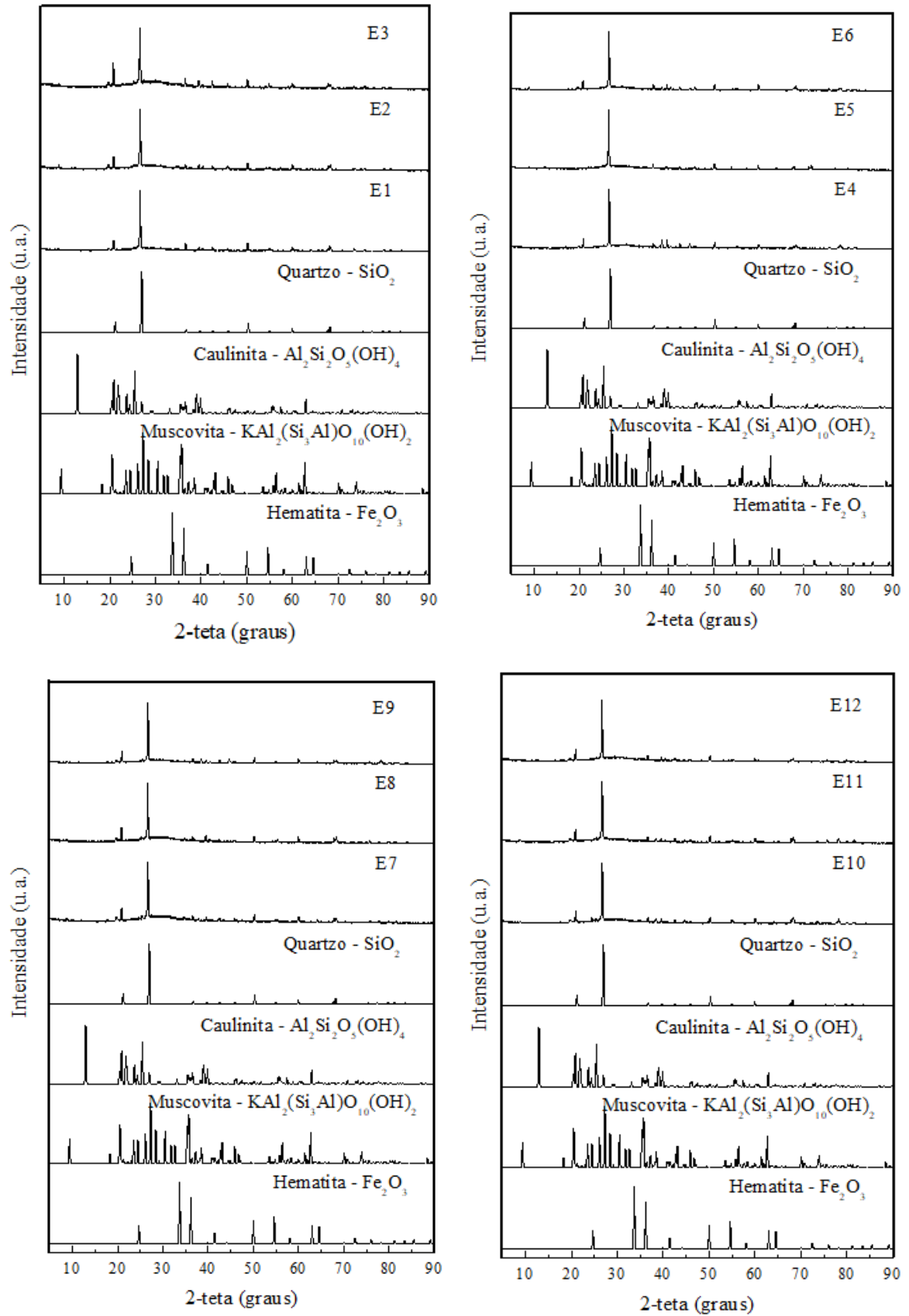
Fonte: Autora.

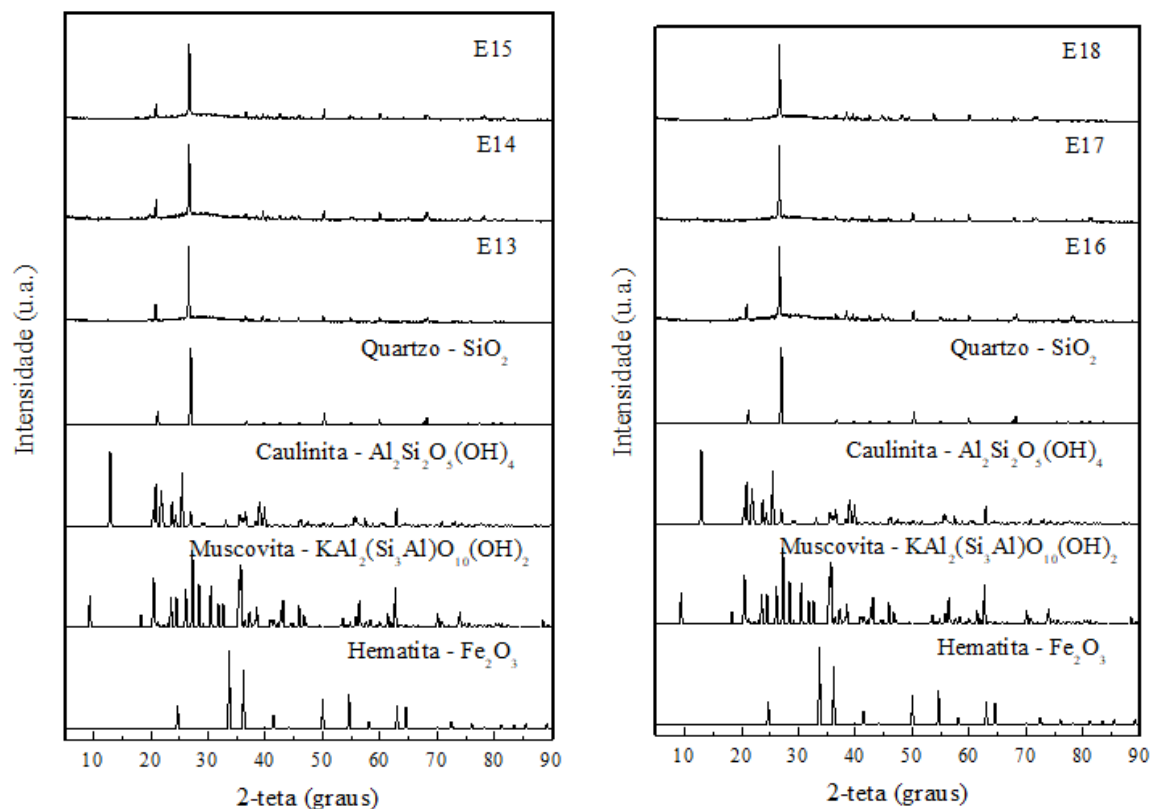
4.3.4.2 Difração de raio-X

Os difratogramas dos 18 planos experimentais são apresentados na Figura 36. Dentre as fases minerais identificadas, percebeu-se a predominância do quartzo, com picos de difração 2θ iguais a $21,2^\circ$, $26,96^\circ$, $36,70^\circ$, $39,72^\circ$, $42,54^\circ$, $45,88^\circ$, $50,24^\circ$ e $54,90^\circ$, $59,86^\circ$ (ICSD – 89281). Adicionalmente, picos presentes na matéria-prima permaneceram no padrão geopolimérico, tais como a caulinita ($2\theta = 20,90^\circ$, $36,54^\circ$, $50,20^\circ$, $75,60^\circ$ - ICSD – 68698), a muscovita ($2\theta = 36,42^\circ$, $45,90^\circ$, $54,80^\circ$, $60,04^\circ$ - ICSD – 60569) e a hematita ($2\theta = 36,5^\circ$, 50° - ICSD – 15840) (ZHANG et al., 2012; BOUGUERMOUTH et al., 2017; WAN et al., 2017a).

Percebeu-se que as estruturas cristalizadas presentes no difratograma do metacaulim também aparecem no composto geopolimérico final, em menores quantidades, devido à possível dificuldade de dissolução, sendo esses cristais não reativos, que não participaram das reações de geopolimerização, apresentados no composto final sob a forma de carga inativa com possível função de enchimento (HE et al., 2012; KOUAMO et al., 2012; ZHANG et al., 2014; BOUGUERMOUTH et al., 2017). Bouguermouth et al. (2017) alegam que os minerais secundários, tais como o quartzo e a muscovita representam um importante papel na resistência em meio ácido dado que a liberação de cátions alcalinos na solução é dificultada, resultando em menor degradação e perda de peso.

Figura 36. DRX dos geopolímeros.





Fonte: Autora.

Além dos picos cristalinos oriundos do metacaulim, notou-se que não existe nenhum novo produto cristalino de reação formado, sendo o mesmo observado por Yang, Zhu e Zhang (2017). Zhang et al. (2010) explicam que, para tempos menores que 240 dias, o aglomerante não possui tempo suficiente para crescer em uma estrutura bem definida, apresentando-se, portanto, em fases amorfas e semi-cristalinas.

Uma das possíveis explicações para o não aparecimento dos halos amorfos, característicos dos geopolímeros, seria o alto pico de quartzo, que pode deixar menos evidentes a presença dos mesmos (Zhang et al., 2014).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Conclui-se que:

- Diversos parâmetros podem influenciar nos resultados de resistência mecânica dos geopolímeros, dentre eles: quantidade de água adicionada na moldagem das amostras, tipo de cura, molaridade do silicato de sódio, processo de moldagem e configuração das fibras;
- Nas condições estudadas, a melhor configuração se deu com a utilização de uma molaridade igual a 12 M para o silicato de sódio e relação entre óxidos ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) igual a 2,0, ademais de uma relação água e ativador igual a 0,7 e um processo de moldagem em que é primeiramente realizada a mistura dos ativadores para posterior mistura com o aglomerante. Além disso, o uso de formas de silicone se mostrou a melhor opção para aprimoramento do processo de moldagem;
- A utilização de fibras de sisal longas melhorou as propriedades mecânicas dos compósitos, notando-se aumento dos valores de módulo de ruptura, módulo de elasticidade e tenacidade em comparação com a matriz não reforçada;
- Foram encontrados valores otimizados de módulo de ruptura de aproximadamente 9,3 MPa com 2 dias de cura e 9,5 MPa com 6,5 dias de cura, evidenciando a potencialidade do material geopolimérico como material de alta resistência inicial.
- O resultado de módulo de elasticidade de 3,19 GPa foi encontrado para tempo de cura igual a 24 dias. Este resultado se adequou a faixa experimental adotada a princípio, o que confirma a eficiência do estudo preliminar na determinação do intervalo de estudo admitido nesta pesquisa. Além disso, pode-se concluir que um aumento da porcentagem das fibras de sisal acima de 5,15% não provoca melhora significativa nos valores de módulo de elasticidade. Isto se deve, possivelmente, ao aumento da porosidade e a piora da interface matriz-fibra com a adição das fibras, diminuindo, consequentemente, a rigidez do compósito.
- Valores de tenacidade de aproximadamente 2,1 e 2,0 kJ/m^2 foram obtidos com 7 e 15,5 dias de cura, nesta ordem. Houve um aumento de 19 vezes o valor da tenacidade em comparação com o material sem reforço de fibras, comprovando a capacidade das fibras longas de sisal.

- A metodologia de superfície de resposta, aliada à determinação de parâmetros prévios nos ensaios preliminares, mostrou-se apropriada para avaliação das propriedades estudadas. A utilização da superfície canônica, e consequente otimização dos resultados, se apresentou como uma alternativa prática para utilização campo, já que a mesma possibilitou a determinação de regiões trabalháveis e, como resultado, viabilizou uma flexibilidade para utilização em situações práticas.
- Produtos não reagidos foram encontrados nas matrizes com maior quantidade de ativador e/ou para menores tempos de cura, demonstrando que o uso, em excesso, do ativador alcalino produz materiais não reagidos no composto, que pode influenciar no valor de resistência mecânica final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALDRED, J.M. Engineering properties of a proprietary premixed geopolymer concrete. In: Proceedings Concrete Institute of Australia Biennial Conference in Concrete 2013: Understanding concrete, 1., 2013, Queensland. **Anais...** Queensland: Gold Coast Convention and Exhibiton Centre, 2013
- ALEEM, M.I.; ARUMAIRAJ, P.D. Geopolymer concrete – A review. **International Journal of Engineering Sciences & Emerging Technologies**. v. 1, n. 2, p. 118-122, Feb. 2012. https://doi.org/10.7323/ijeset/v1_i2_14
- ALOMAYRI, T.; SHAIKH, F.U.A.; LOW, I.M. Characterisation of cotton fibre-reinforced geopolymer composites. **Composites Part B: Engineering**. v. 50, p. 1-6, Jul. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.01.013>
- ALSHAAER, M.; MALLOUH, S.A.; KAFWEIN, J.; FAHMY, T.; KALLEL, A.; ROCHA, F. Fabrication, microstructural and mechanical characterization of Luffa Cylindrical Fibre - Reinforced geopolymer composite. **Applied Clay Science**. v. 143, p. 125-133, Jul. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.030>
- ALZEER, M.; MACKENZIE, K. Synthesis and mechanical properties of novel composite of inorganic polymers (geopolymers) with unidirectional natural flax fibres (*phormium tenax*). **Applied Clay Science**. v. 75-76, p. 148-152, May 2013. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.03.010>
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - C 1557. Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus of Fibers, 2014.
- ASSAEDI, H.; ALMAYRI, T.; SHAIKH, F.U.A.; LOW, I. Characterisation of mechanical and thermal properties in flax fabric reinforced geopolymer composites. **Journal of Advanced Ceramics**. v. 4, n. 4, p. 272-281, Dec. 2015. <https://doi.org/10.1007/s40145-015-0161-1>
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 5736**: Cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro: ABNT, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 13279**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e na compressão. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.
- BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J.G.; CHENG, Y. B. Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 30, n. 9, p. 1367-1374, Sep. 2000. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00349-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00349-5)
- BALAGURU, P.N.; KURTZ, S.; RUDOLPH, J. **Geopolymer for repair and rehabilitation of reinforced concrete beams**. New Jersey, USA: Geopolymer Institute, 1997.
- BENTUR, A.; MINDESS, S. **Fibre reinforced cementitious composites**. 2. ed. USA: Taylor & Francis, 2007. 624p.

BERNAL, S.A.; PROVIS, J.L.; MYERS, R.J.; SAN NICOLAS, R.; VAN DEVENTER, J.S.J. Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate activated slag binders. **Materials and Structures**. v. 48, n. 3, p. 517-529, 2015. <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0412-6>

BERNAL, S.A. Advances in near-neutral salts activation of blast furnace slags. **RILEM Technical Letters**. v. 1, p. 39-44, Jun. 2016. <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2016.8>

BESSELL, T.J.; MUTULI, S.M. The interfacial bond strength of sisal-cement composites using a tensile test. **Journal of Materials Science Letters**. v. 1, n. 6, p. 244-246, Jun. 1982. <https://doi.org/10.1007/BF00727846>

BING-HUI, M.; ZHU, H.; XUE-MIN, C.; YAN, H.; SI-YU, G. Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymer. **Applied Clay Science**. v. 99, p. 144-148, Sep. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.024>

BOYNARD, C.A.; D'ALMEIDA, J.R.M. Morphological characterization and mechanical behavior of sponge gourd (*Luffa cylindrica*) – polyester composite materials. **Polymer – Plastics Technology and Engineering**. v. 39, n. 3, p. 489-499, 2000. <https://doi.org/10.1081/PPT-100100042>

BOUGUERMOUH, K.; BOUZIDI, N.; MAHTOUT, L.; PÉREZ-VILLAREJO, L.; MARTÍNEZ-CARTAS, M.L. Effect of acid attack on microstructure and composition of metakaolin-based geopolymers: The role of alkaline activator. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 463, p. 128-137, May 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.03.011>

CALLISTER, W.D.J. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589p.

DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements. In: Proceedings First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, 1., 1994, Kiev. **Anais...** Kiev: Kiev State Technical University, 1994. p. 131-149.

DAVIDOVITS, J. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications - Market Trends and Potential Breakthroughs. In: GEOPOLYMER 2002 CONFERENCE, 3., 2002, Melbourne. **Anais...** Melbourne: Hotel Sofitel, 2002.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer chemistry and applications**. 4. ed. France: Institut Geopolimere, 2015. Disponível em: <https://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/geopolymer-book-chapter1.pdf>. Acesso em: 29 nov. 2017.

DIATOM Silicato de sódio [2018]. Disponível em: <<http://diatom.com.br/pt-BR/produtos/silicato/silicato-de-sodio>>. Acesso em: 08 fev. 2018.

DINÂMICA QUÍMICA CONTEMPORÂNEA Especificações: hidróxido de sódio. Uberlândia, 2018.

DIPAQUIMICA Sulfato sódio anidro [2016]. Disponível em: <<http://www.dipaquimica.com.br/site/S/Sulfato-Sodio-Anidro>>. Acesso em: 07 fev. 2018.

DUXSON, P.; PROVIS, J.L.; LUKEY, G.C.; MALLICOAT, S.W.; KRIVEN, W.M.; VAN DEVENTER, J.S.J. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 269, n. 1-3, p. 47-58, Nov. 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>

DUXSON, P.; PROVIS, J.L.; LUKEY, G.C.; VAN DEVENTER, J.S.J. The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'. **Cement and Concrete Research**. v. 37, n. 12, p. 1590-1597, Oct. 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.018>

EL-DIADAMONY, H.; AMER, A.A.; SOKKARY, T.M.; EL-HOSEN, S. Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes. **Housing and Building National Research Center**. May. 2016. Disponível em: < https://ac.els-cdn.com/S1687404815000486/1-s2.0-S1687404815000486-main.pdf?_tid=dafa1a99-8ec8-4442-90a3-2556339b547d&acdnat=1527993344_cdf6a00602c62dd8032f833cf69c4ebf>. Acesso em: 02 Jun. 2018.

EL-KHAIARY, M.; MALASH, G. Common data analysis errors in batch adsorption studies. **Hydrometallurgy**. v. 105, n. 3-4, p. 314-320, Jan. 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.11.005>

EXODO CIENTÍFICA Ficha técnica: silicato de sódio (puro) 500 gr. Sumaré, 2017.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. **Cement and Concrete Research**. v. 35, n. 10, p. 1984-1992, Oct. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.003>

FERREIRA, S.R.; PEPE, M.; MARTINELLI, E.; SILVA, F.A.; TOLEDO FILHO, R.D. Influence of natural fibers characteristics on the interface mechanics with cement based matrices. **Composites Part B: Engineering**. v. 140, p. 183-196, May 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.12.016>

FERREIRA, R.A.D. **Contribuição ao estudo cinético e balanço energético da pirólise autotérmica de palha de cana-de-açúcar através de análises termogravimétricas e calorimetria**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

FIGUEIREDO, A. D. **Concreto com Fibras de Aço**. 2000. 69 p. Boletim Técnico, Série BT/PCC/260– Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

FRANCKLIN, H.M. **Produção e análise de compósitos epóxi e fibras vegetais para reforço à flexão em vigas de concreto armado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

GAO, K.; LIN, K.-L.; WANG, D.; HWANG, C.-L.; TUAN, B.L.A.; SHIU, H.-S.; CHENG, T.-W. Effect of nano-SiO₂ on the alkali-activated characteristics of metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**. v. 48, p. 441-447, Nov. 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.07.027>

GARCIA, A.; SPIM, J.A.; DOS SANTOS, C.A. **Ensaio dos materiais**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 247 p.

GEOPOYMER INSTITUTE World's first public building with structural Geopolymer Concrete [2013]. Disponível em: < <https://www.geopolymer.org/news/worlds-first-public-building-with-structural-geopolymer-concrete/>>. Acesso em: 06 fev. 2018.

GIRAWALE, M.S.; AHMEDNAGAR, P.D.V.V.P.C.O.E. Effect's of alkali solution on geopolymer concrete. **International Journal of Engineering Research and General Science**. v. 3, n. 4, p. 848-853, Jul.-Aug. 2015.

GLASBY, T.; DAY, J.; GENRICH, R.; ALDRED, J. EFC Geopolymer Concrete Aircraft Pavements at Brisbane West Wellcamp Airport. In: 2015 RILEM Week and Concrete 2015 in Biennial Conference of the Concrete Institute of Australia, 27.,2015, Melbourne. **Anais...**Melbourne: The Pullman Hotel, 2015

HE, J.; ZHANG, J.; YU, Y.; ZHANG, G. The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixtures: A comparative study. **Construction and Building materials**. v. 30, p. 80-91, May 2012. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.011>

HE., J.; JIE, Y.; ZHANG, J.; YU, Y.; ZHANG, G. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. **Cement and Concrete Composites**. v. 37, p. 108-118, Mar. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.11.010>

HE, P.; JIA, D.; ZHENG, B.; YAN, S.; YUAN, J.; YANG, Z.; XIAOMING, D.; XU, J.; WANG, P.; ZHOU, Y. SiC fiber reinforced geopolymer composites, part 2: Continuous SiC fiber. **Ceramics International**. v. 42. n. 10, p. 12239-12245, Aug. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.168>

HE, P.; JIA, L.; MA, G.; WANG, R.; YUAN, J.; DUAN, X.; YANG, Z.; JIA, D. Effects of fiber contents on the mechanical and microwave absorbent properties of carbon fiber felt reinforced geopolymer composites. **Ceramics International**. v. 44, n. 9, p. 10726-10734, Jun. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.107>

HOJATI, M.; RADLINSKA, A. Shrinkage and strength development of alkali-activated fly ash-slag binary cements. **Construction and Building Materials**. v. 150, p. 808-816, Sep. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.040>

HUSEIEN, G.F.; MIRZA, J.; ISMAIL, M.; HUSSIN, M.W. Influence of different curing temperatures and alkali activators on properties of GBFS geopolymer mortars containing fly ash and palm-oil fuel ash. **Construction and Building Materials**. v. 125, p. 1229-1240, Oct. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.153>

JACKSON, P.R.; RADFORD, D.W. Effect of initial cure time on toughness of geopolymer matrix composites. **Ceramics International**. v. 43, n. 13, p. 9884-9890, Sep. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.173>

JAMIL, N.H.; HALIM, N.R.A.; SARBON, N.M. Optimization of enzymatic hydrolysis condition and functional properties of eel (*Monopterus* sp.) protein using response surface methodology. **International Food Research Journal**. v. 23, n. 1, p. 1-9, 2016.

JOSHI, S.V.; KADU, M.S. Role of alkaline activator in development of eco-friendly fly ash based geo polymer concrete. **International Journal of Environmental Science and Development**. v. 3, n. 5, p. 417-421, Oct. 2012. <https://doi.org/10.7763/IJESD.2012.V3.258>

KOUAMO, H.T.; ELIMBI, A.; MBEY, J.A.; SABOUANG, C.J.N.; NJOPWOUO, D. The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymers products: a comparative study. **Construction and Building Materials**. v. 35, p. 960-969, Oct. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.023>

KHAN, M.Z.N.; SHAIKH, F.U.A.; HAO, Y.; HAO, H. Synthesis of high strength ambient cured geopolymer composite by using low calcium flu ash. **Construction and Building Materials**. v. 125, p. 809-820, Oct. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.097>

KHERADMAND, M.; MASTALI, M.; ABDOLLAHNEJAD, Z.; PACHECO-TORGAL, F. Experimental and numerical investigations on the flexural performance of geopolymers reinforced with short hybrid polymeric fibres. **Composites Part B: Engineering**. v. 126, p. 108-118, Oct. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.06.001>

KORNIEJENKO, K.; FRACZEK, E.; PYTLAC, E.; ADAMSKI, M. Mechanical properties of geopolymer composites reinforced with natural fibers. **Procedia Engineering**. v. 151, p. 388-393, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.395>

KOVALCHUK, G.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development – Part II. **Fuel**. v. 86, n. 53, p. 315-322, Fev. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.07.010>

LIN, T.; JIA, D.; HE, P.; WANG, M.; LIANG, D. Effects of fiber length on mechanical properties and fracture behavior of short carbon fiber reinforced geopolymer matrix composites. **Materials Science and Engineering: A**. v. 497, n. 1-2, p. 181-185, Dec. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.06.040>

LLOYD, N.A.; RANGAN, B.V. Geopolymer concrete: a review of development and opportunities. In: Our world in concrete and structures, 35.,2010, Singapore. **Anais...**Singapore: Orchard Plaza, 2010a.

LLOYD, N.A.; RANGAN, B.V. Geopolymer concrete with fly ash. In: Second International Conference on Sustainable Materials and Technologies, 2.,2010, Ancona. **Anais...**Ancona: Università Politecnica delle Marche, 2010b.

MCLELLAN, B.C.; WILLIAMS, R.P.; LAY, J.; VAN RIESSEN, A.; CORDER, G.D. 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-Jul 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.02.010>

MELO FILHO, J.A.; SILVA, F.A.; TOLEDO FILHO, R.D. Degradation kinetics and aging mechanisms on sisal fiber cement composite systems. **Cement and Concrete Composites**. v. 40, p. 30-39, Jul. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.04.003>

METACAULIM DO BRASIL Estudo da influência do MetacaulimHP como adição de alta eficiência em concretos de cimento Portland [2003]. Disponível em: <<http://www.metacaulim.com.br/pdf/metacaulim-hp-usp.pdf>>. Acesso em: 24 abr. 2017.

MISHRA, A.; CHOUDHARY, D.; JAIN, N.; KUMAR, M.; SHARDA, N.; DUTT, D. Effect of concentration of alkaline liquid and curing time on strength and water absorption of geopolymer concrete. **ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences**. v. 3, n. 1, p. 14-18, Fev. 2008.

MIMILIDOU, A.; TZANAKOS, K.; ANASTASIADOU, K.; GIDARAKOS, E. Influence of NaOH solution on the synthesis of hospital waste fly ash geopolymer. In: International Conference on Environmental Science and Technology, 13.,2013, Athens. **Anais...Athens: University of the Aegean**, 2013.

MOBASHER, N.; BERNAL, S.A.; PROVIS, J.L. Structural evolution of an alkali sulfate activated slag cement. **Journal of Nuclear Materials**. v. 468, p. 97-104, Jan. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.11.016>

MOON, J.; BAE, S.; CELIK, K.; YOON, S.; KIM, K.-H.; KIM, K.S.; MONTEIRO, P.J.M. Characterisation of natural pozzolan-based geopolymeric binders. **Cement and Concrete Composites**. v. 53, p. 97-104, Oct. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.06.010>

MOTTA, L.A.C.; AGOPYAN, V. **Caracterização de fibras curtas empregadas na construção civil**, Boletim técnico da escola Politécnica da USP, São Paulo, 2007.

MUKHERJEE, P.S.; SATYANARAYANA, K.G. Structure and properties of some vegetable fibres. Part 1 – Sisal fibre. **Journal of Material Science**. v. 19, n.12, p. 3925-3934, Dec. 1984. <https://doi.org/10.1007/BF00980755>

MUNAWAR, S.S.; UMEMURA, K.; KAWAI, S. Characterization of the morphological, physical, and mechanical properties of seven nonwood plant fiber bundles. **Journal of Wood Science**. v. 53, n.2, p. 108-113, Apr. 2007. <https://doi.org/10.1007/s10086-006-0836-x>

NEMATOLLAHI, B.; SANJAYAN, J. Effect of different superplasticizers and activator combinations on workability and strength of fly ash based geopolymer. **Materials & Design**. v. 57, p. 667-672, May 2014. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.01.064>

NGUYEN, H.; CARVELLI, V.; ADESANYA, E.; KINNUNEN, P.; ILLIKAINEN, M. High performance cementitious composites from alkali-activated ladle slag reinforced with polypropylene fibers. **Cement and Concrete Composites**. v. 90, p. 150-160, Jul. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.03.024>

NOVAIS, R.M.; BURUBERRI, L.H.; ASCENSÃO, G.; SEABRA, M.P.; TARELHO, L.A.C.; LABRINCHA, J.A. Low thermal conductivity geopolymer produced from fly ash based industrial residues. In: International Symposium on Enhanced Landfill Mining, 3.,2016, Lisbon. **Anais...Lisbon: Altis Grand Hotel**, 2016.

OLIVEIRA, W.J.; VIEIRA, J.G.; PONCIANO, C.A.; MOTTA, L.A.C. Influence of hornification of *Luffa cylindrica* fibres in the reinforcement of cementitious composites. In: International Conference on Composite Science and Technology, 10., 2015, Lisboa. **Anais...**Lisboa: Instituto Superior Técnico, 2015.

PAIVA, H.; VELOSA, A.; CACHIM, P.; FERREIRA, V.M. Effect of pozzolans with different physical and chemical characteristics on concrete properties. **Materiales de Construcción**. v. 66, n. 322, e083, Apr. 2016. <https://doi.org/10.3989/mc.2016.01815>

PALOMO, A.; GRUTZECK, M.W.; BLANCO, M.T. Alkali-activated fly ashes – A cement for the future. **Cement and Concrete Research**. v. 29, n. 8, p. 1323-1329, Aug. 1999. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00243-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00243-9)

PALOMO, A.; KRIVENKO, P.; GARCIA-LODEIRO, I.; KAVALEROVA, E.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. **Materiales de Construcción**. v. 64, n. 315, p. 022, Jul.-Sep. 2014.

PANIAS, D.; GIANNOPOULOU, I.P.; PERRAKI, T. Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 301, n. 1-3, p. 246-254, Jul. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.064>

PIRES, C. **Tratamento termomecânico e higro-termomecânico de fibra de bucha vegetal para aplicação em compósitos com matriz cimentícia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

PROVIS, J.L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?. **Materials and Structures**. v. 47, n. 1-2, p. 11-25, Jan. 2014. <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0211-5>

PROVIS, J.L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, Mar. 2017. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884616307700>>. Acesso em: 24 Feb. 2017.

QUIMIDROL Ficha técnica – carbonato de sódio [2003]. Disponível em: < http://www.quimidrol.com.br/media/blfa_files/Carbonato_de_Sodio_2.pdf>. Acesso em: 06 fev. 2018.

RANGAN, B.V. Geopolymer concrete for environmental protection. **The Indian Concrete Journal**. v. 88, n. 4, p. 41-48, 50-59, Apr. 2014.

RANJBAR, N.R.; MEHRALI, M.; BEHNIA, A.; PORDSARI, A.J.; ALENGARAM, U.J.; JUMAAT, M.Z. A Comprehensive Study of the Polypropylene Fiber Reinforced Fly Ash Based Geopolymer. **Plos One**, Jan. 2016. Disponível em: <<http://journals.plos.org/plosone/article/file?id=10.1371/journal.pone.0147546&type=printable>>. Acesso em: 07 Mar. 2018.

RASHAD, A.M.; BAI, Y.; BASHEER, P.A.M.; COLLIER, N.C.; MILESTONE, N.B. Chemical and mechanical stability of sodium sulfate activated slag after exposure to elevated temperature. **Cement and Concrete Composites**. v. 42, n. 2, p. 333-343, Feb. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.10.007>

RASHAD, A.M.; BAI, Y.; BASHEER, P.A.M.; MILESTONE, N.B.; COLLIER, N.C. Hydration and properties of sodium sulfate activated slag. **Cement and Concrete Composites**. v. 37, p. 20-29, Mar. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.12.010>

REED, M.; LOKUGE, W.; KARUNASENA, W. Fibre-reinforced geopolymer concrete with ambient curing for in situ applications. **Journal of Materials Science**. v. 49, n. 12, p. 4297-4304, Jun. 2014. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8125-3>

REVATHI, T.; JEYALAKSHMI, R.; RAJAMANE, N.P. Study on the role of n-SiO₂ incorporation in thermo-mechanical and microstructural properties of ambient cured FA-GGBS geopolymer matrix. **Applied Surface Science**. v. 449, p. 322-331, Aug. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.281>

RILEM. **Technical Committee 49 TRF - Test for determination of modulus of rupture and limit of proportionality of thin fibre reinforced cement section** – Matériaux et Constructions, v.17, n.102, p.441-443, 1989.

ROVNANÍK, P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**. v. 24, n.7, p. 1176-1183, Jul. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.12.023>

ROY, D.M. Alkali activated cements – Opportunities and challenges. **Cement and Concrete Research**. v. 29, n.2, p. 249-254, Feb. 1999. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00093-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00093-3)

RYU, G.S.; LEE, Y.B.; KOH, K.T.; CHUNG, Y.S. The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators. **Construction and Building materials**. v. 47, p. 409-418, Oct. 2013.

SANJAYAN, J.G.; NAZARI, A.; POURALIAKBAR, H. FEA modelling of fracture toughness of steel fibre-reinforced geopolymer composites. **Materials & Design**. v. 76, p. 215-222, Jul. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.03.029>

SANTANA, R.C.; FARNESE, A.C.C.; FORTES, M.C.B.; ATAÍDE, C.H.; BARROZO, M.A.S. Influence of particle size and reagent dosage on the performance of apatite flotation. **Separation and Purification Technology**. v. 64, n. 1, p. 8-15, Nov. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.09.004>

SANTANA, R.C.; SANTOS, M.A.; ATAÍDE, C.H.; C.H.; BARROZO, M.A.S. Evaluation of the influence of process variables on flotation of phosphate. **Materials Science Forum**. v. 660-661, p. 555-560, Oct. 2010. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.555>

SANTOS, M.A.; SANTANA, R.C.; CAPPONI, F.; ATAÍDE, C.H.; BARROZO, M.A.S. Effect of ionic species on the performance of apatite flotation. **Separation and Purification Technology**. v. 76, n. 1, p. 15-20, Dec. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.09.014>

SCHNEIDER, M.; ROMER, M.; TSCHUDIN, M.; BOLIO, H. Sustainable cement production—present and future. **Cement and Concrete Research**. v. 41, n. 7, p. 642-650, Jul 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.019>

SILVA, F.A.; CHAWLA, N.; TOLEDO FILHO, R.D. Tensile behavior of high performance natural (sisal) fibers. **Composite Science and Technology**. v. 68, n. 15-16, p. 3438-3443, Dec. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.10.001>

SILVA, F.A.; MOBASHER, B.; TOLEDO FILHO, R.D. Cracking mechanisms in durable sisal fiber reinforced cement composites. **Cement and Concrete Composites**. v. 31, n. 10, p. 721-730, Nov. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.07.004>

SILVA, F.A.; CHAWLA, N.; TOLEDO FILHO, R.D. Mechanical behavior of natural sisal fibers. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**. v. 24, n. 5, p. 777-785, May 2010. <https://doi.org/10.1166/jbmb.2010.1074>

SILVA, F.A.; TOLEDO FILHO, R.D.; MELO FILHO, J.A.; FAIRBAIRN, E.M.R. Physical and mechanical properties of durable sisal fiber-cement composites. **Construction and Building Materials**. v. 10, p. 2022-2027, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.10.030>

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, Jun. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.036>

SISALL O sisal [2014]. Disponível em: < <http://www.sisall.com.br/o-sisal/>>. Acesso em: 11 fev. 2018.

SKRAVA, F. Alkali activated material - Geopolymer. In: Proceedings of the International Conference on Alkali Activated Materials – Research, Production and Utilization, 3., 2007, Praga, República Tcheca. **Anais...** República Tcheca: Ceska rozvojoka agentura, 2007. p. 661-676.

SUKONTASUKKUL, P.; PONGSOPHA, P.; CHINDAPRASIRT, P.; SONGPIRIYAKIJ, S. Flexural performance and toughness of hybrid steel and polypropylene fibre reinforced geopolymer. **Construction and Building Materials**. v. 161, p. 37-44, Feb. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.122>

TAN, S.J.; SUPRI, A.G Properties of low-density polyethylene/natural rubber/water hyacinth fiber composites: the effect of alkaline treatment. **Polymer Bulletin**. v. 73, n. 2, p. 539-557, Feb. 2016. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1508-z>

TANOBE, V.O.A.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; MUNARO, M.; AMICO, S.C. A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds (*Luffa cylindrical*). **Polymer Testing**. v. 24, n. 4, p. 474-482, Jun. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2004.12.004>

TCHAKAOUTÉ, H.K.; RUSCHER, C.H. Mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements from sodium waterglass and phosphoric acid solution

as hardeners: A comparative study. **Applied Clay Science**. v. 140, p. 81-87, May 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.02.002>

THE FREE DICTIONARY Polycondensation [2003]. Disponível em:
 <<https://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Polycondensation>>. Acesso em: 31 jan. 2018.

THE ZEOBOND GROUP E-Crete™Pre-mixed Concrete [2008]. Disponível em:
 <<http://www.zeobond.com/projects-rd-e-crete.html>>. Acesso em: 10 jan. 2017.

UNA-PROSIL Certificado de análise: silicato de sódio em pó 2.0. Cajamar, 2018.

VAN DEVENTER, J.S.J.; PROVIS, J.L.; DUXSON, P. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. **Minerals Engineering**. v.29, p. 89-104, Mar. 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.009>

XU, H; VAN DEVENTER, J.S.J. Geopolymerisation of fly-ash, kaolinite and albite. In: 28th Conference on Our World In Concrete & Structures, 28.,2003, Singapore. **Anais...**Singapore: Ci-Premier Pte Ltd, 2003.

WAN, Q.; RAO, F.; SONG, S.; CHOLICO-GONZÁLEZ, D.F.; ORTIZ, N. L. Combination formation in the reinforcement of metakaolin geopolymers with quartz sand. **Cement and Concrete Composites**. v.80, p. 115-122, Jul. 2017a.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.03.005>

WAN, Q.; RAO, F.; SONG, S.; GÁRCIA, R.E.; ESTRELLA, R.M.; PATINO, C.L.; ZHANG, Y. Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios. **Cement and Concrete Composites**. v.79, p. 45-52, May 2017b. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.01.014>

WANG, H.; LI, H; YAN, F. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.268, n. 1-3, p. 1-6, Oct. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.01.016>

WANG, H.W.; ZHOU, H.W.; GUI, L.L.; JI, H.W.; ZHANG, X.C. Analysis of effect of fiber orientation on Young's modulus for unidirectional fiber reinforced geopolymer. **Composites Part B: Engineering**. v.56, p. 733-739, Jan. 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.09.020>

WEI, J.; MEYER, C. Sisal fiber-reinforced cement composite with Portland cement substitution by a combination of metakaolin and nanoclay. **Journal of Materials Science**. v. 49, n. 21, p. 7604-7619, Nov. 2014. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8469-8>

WEI, J.; MEYER, C. Degradation mechanisms of natural fiber in the matrix of cement composites. **Cement and Concrete Research**. v. 73, p. 1-16, Jul. 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.019>

YANG, T.; ZHU, H.; ZHANG, Z. Influence of fly ash on the pore structure and shrinkage characteristics of metakaolin-based geopolymer pastes and mortars. **Construction and Building Materials**. v. 153, p. 284-293, Oct. 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.067>

YUAN, B.; YU, Q.L.; BROUWERS, H.J.H Phase modification induced drying shrinkage reduction on Na_2CO_3 activated slag incorporating Na_2SO_4 . **Materials and Structures**. v. 50, p. 220-, Oct. 2017. <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1088-5>

ZHANG, Y.J.; WANG, Y.C.; XU, D.L.; LI, S. Mechanical performance and hydration mechanism of geopolymer composite reinforced by resin. **Materials Science and Engineering: A**. v. 527, n. 24-25, p. 6574-6580, Sep. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.06.069>

ZHANG, Z.; WANG, H.; PROVIS, J.P.; BULLEN, F.; REID, A.; ZHU, Y. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. **Thermochimica Acta**. v. 539, p. 23-33, Jul. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.021>

ZHANG, M.; EL-KORCHI, T.; ZHANG, G.; LIANG, J.; TAO, M. Synthesis factors affecting mechanical properties, microstructure, and chemical composition of red mud–fly ash based geopolymers. **Fuel**. v. 134, p. 315-325, Oct. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.058>

ZHAO, R.; SANJAYAN, J.G.C. Geopolymer and Portland cement concretes in simulated fire. **Magazine of Concrete Research**. v. 63, n. 3, p. 163-173, Jan 2011. <https://doi.org/10.1680/macr.9.00110>

APÊNDICE A — ESTUDOS PRELIMINARES

Visto a heterogenia de metodologias e resultados apresentados na literatura e sendo este estudo sem precedente no Laboratório de Materiais da UFU, diversos ensaios preliminares foram necessários para a definição de parâmetros iniciais. Esses testes levaram em consideração os materiais disponíveis, sendo eles o metacaulim (informações adicionais no item 3.1.1), o silicato de sódio e o hidróxido de sódio. Vários aspectos metodológicos foram estudados e mudados ao longo deste estudo prévio, demonstrando a importância do mesmo para embasamento da metodologia final.

Os ensaios de compressão foram realizados conforme ABNT NBR 13279 (2005) e os de flexão conforme Rilem (1989), todos no ambiente do Laboratório de Materiais da UFU. As imagens de MEV foram obtidas no Laboratório de Multiusuários do Instituto de Química da UFU.

a) Silicato de sódio

O silicato de sódio foi comprado da empresa Êxodo Científica com nome *Silicato de sódio (puro)*. A Tabela 17 contém a composição química, densidade e aparência do silicato de sódio anidro utilizado neste trabalho.

Tabela 17. Características do silicato de sódio

Dosagem (Na_2O):	24,0 - 27,0%
Dosagem (SiO_2):	49,0 - 53,0%
Dissolvido (S):	0,00 - 90,0%
Densidade aparente:	0,5 - 0,8
Aparência:	pó branco

Fonte: Êxodo Científica, 2018

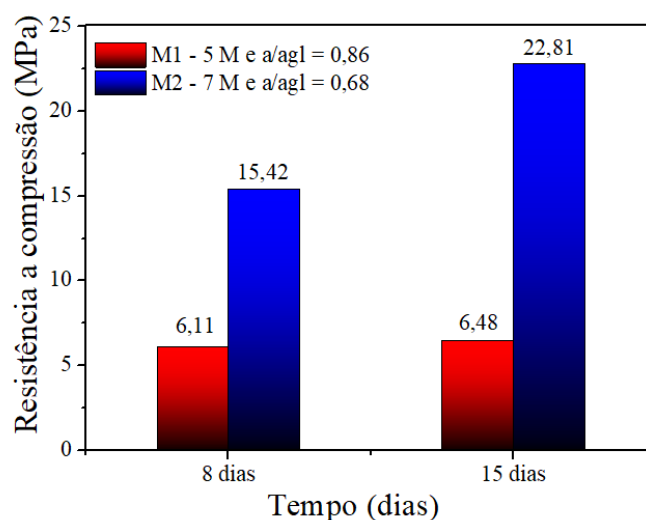
b) Resistência à compressão

- *Influência da cura e molaridade do silicato*

Dois experimentos foram utilizados para verificar a influência da cura e da molaridade do silicato de sódio na mistura. No primeiro, nomeado M1, uma solução de 15 M foi adotada para o NaOH e uma de 5 M para o silicato de sódio (resultando em uma relação $a/agl = 0,86$), além de uma relação mássica entre o primeiro e o segundo ativador de 1:2,6, e cura a 63 °C por 24 h. Para o segundo experimento, chamado M2, molaridades de 15 e 7 M foram admitidas

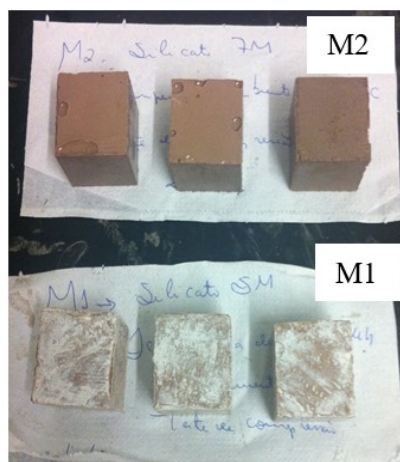
para o hidróxido de sódio e silicato de sódio, nesta ordem, em razão mássica de 2,6, o que ocasionou uma relação a/agl de 0,68 para a mistura, com a cura em temperatura ambiente (25 ± 5 °C) por 24 h. M1 e M2 utilizaram uma relação entre a quantidade de ativador em relação ao metacaulim de 0,50, sendo que, nesta etapa, a quantidade de ativador é definida como a soma da massa da solução de silicato de sódio e da massa de hidróxido de sódio utilizadas. Ou seja, a relação ativador e metacaulim (NaSiag/met) leva em consideração a massa de água presente para dissolução do silicato de sódio. Todos os CPs foram cobertos com plástico filme, com o intuito de evitar perda de umidade para o ambiente (REED; LOKUGE e KARUNASENA, 2014; KHAN et al., 2016; REVATHI; JEYALAKSHMI e RAJAMANE, 2018), durante o período de cura e ensaiados com 1 e 8 dias. Obteve-se uma resistência à compressão de 6,11 e 6,48 MPa, a 1 dia e 8 dias, respectivamente, para M1, e 15,46 e 22,81 MPa, a 1 dia e 8 dias, para M2, respectivamente, como mostrado na Figura 37. Além disso, a Figura 38 apresenta os CPs imediatamente antes do marrom característicos do experimento 2 e aqueles com aspecto esbranquiçados referentes aos CPs do experimento 1.

Figura 37. Resistência à compressão para os experimentos M1 e M2 com 8 e 15 dias de cura



Fonte: Autora.

Figura 38. Corpos de prova antes do rompimento



Fonte: Autora.

Pode-se observar a potencialidade do uso de geopolímero curado a temperatura ambiente. No caso das amostras M1, a temperatura serviu como aceleradora de reações, o que explicaria o aumento moderado de resistência aos 8 dias. Isso não acontece com os CPs referentes a M2, em que houve um acréscimo de aproximadamente 45% da resistência entre os dois períodos ensaiados, o que provavelmente ocorreu devido ao contínuo processo de geopolimerização das amostras.

Entretanto, a relação a/agl teve grande impacto nos valores finais de resistência, sendo esse valor concernente a 0,86 para M1 e 0,68 para M2. Como a água não participa das reações de geopolimerização quando se utiliza o metacaulim como material base, ela evapora, deixa nanoporos na matriz, aumenta a porosidade e pode, consequentemente, diminuir a resistência mecânica, confirmando o observado por Alomayri, Shaikh e Low (2013). Esse processo pode ter sido acelerado em M1 devido ao uso de estufa na fase de cura, o que pode ter contribuído para a baixa resistência apresentada por esse material

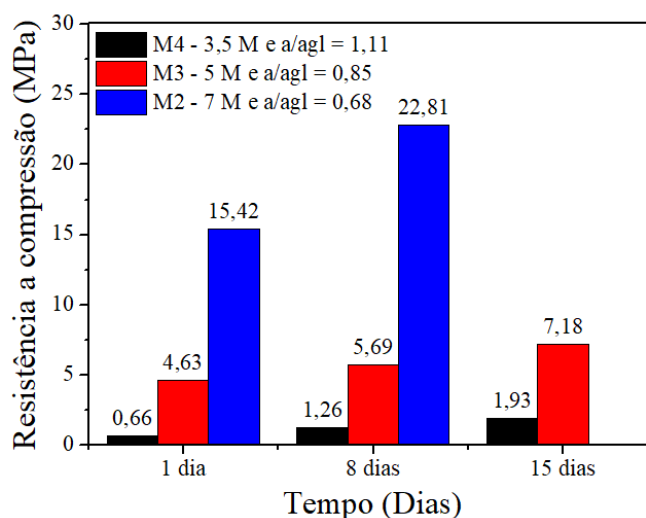
A cura a temperatura ambiente foi adotada como parte da metodologia devido ao potencial apresentado nesse ensaio. No tocante a influência da quantidade de água nas propriedades mecânicas, ensaios posteriores foram realizados.

- *Influência da relação a/agl*

Três ensaios foram elaborados afim de verificar a interferência da relação a/agl nas propriedades do material geopolimérico. O primeiro correspondente àqueles mesmos parâmetros adotados em M2, sendo eles: molaridade de 15 e 7 M para o hidróxido de sódio e silicato de sódio, nesta ordem, com proporção mássica entre o primeiro e segundo de 1: 2,6,

resultando em uma relação a/agl de 0,68. Para o segundo experimento, nomeado M3, foram fixadas molaridades de 15 para o hidróxido de sódio e 5 para o silicato de sódio, mantendo a relação mássica de 2,6 para o $Na_2SiO_3/NaOH$ e uma relação a/agl resultante de 0,85. Por fim, tem-se a relação mássica entre o silicato de sódio, adotada de molaridade 3,5 M, e hidróxido de sódio, empregada a 15 M, igual a 2,6 com relação a/agl final de 1,11 para o experimento chamado de M4. A relação ativador metacaulim ($NaSiag/met$) foi adotada 0,50 em todas as amostras, sendo as mesmas curadas a temperatura ambiente até o dia do ensaio, realizado com 1, 8 e 15 dias. Não foram feitos ensaios de compressão para os CPs de M2 com 15 dias de cura, já que os resultados utilizados nessa comparação foram obtidos de ensaios prévios que não continham essa informação. Os resultados são apresentados na Figura 39, em que M3 apresentou resistência de 4,63, 5,69 e 7,18 MPa aos 1, 8 e 15 dias, respectivamente. No experimento M4, resultados de 0,66 MPa para 1 dia, 1,26 MPa para 8 dias e 1,93 MPa para 15 dias foram encontrados.

Figura 39. Resultados influência da relação a/agl



Fonte: Autora.

Apesar de um maior aumento percentual, em 8 dias de cura, acontecer nas molaridades mais baixas, e consequentemente maior relação a/agl , a água acaba interferindo negativamente na resistência à compressão, produzindo possivelmente poros na matriz. Por essa razão, o silicato com molaridade de 7,0 foi adotado como parâmetro de ensaio.

c) Resistência à flexão

- *Flexão geopolímero*

Um planejamento experimental foi realizado e um dos planos experimentais foi testado a fim de averiguar os parâmetros de moldagem e cura. A matriz geopolimérica possuía como material base o metacaulim, além de silicato de sódio (7 M) e hidróxido de sódio (15 M), como soluções ativadoras. A proporção mássica entre o primeiro e segundo ativador consistia em 2,6 e a relação entre o a soma das massas dos ativadores e o metacaulim (NaSiag/met) foi adotada 0,485. A relação a/agl correspondente a 0,62 foi adotada, valor este encontrado experimentalmente como sendo o mínimo para conferir trabalhabilidade ao composto. O material foi vibrado por 10 segundos com o intuito de eliminar bolhas de ar e o tempo de cura equivaliu a 24 h em temperatura ambiente (25 ± 5 °C). Os ensaios de flexão foram realizados com 8 e 15 dias de cura. Os CPs foram moldados em formas de madeira, em que era possível a moldagem de 3 corpos-de-prova por forma, como apresentado na Figura 40, e o plástico filme não foi empregado durante o processo de cura com a finalidade de averiguar a interferência do mesmo nas propriedades mecânicas do geopolímero.

Figura 40. Forma de madeira utilizada para confecção dos geopolímeros



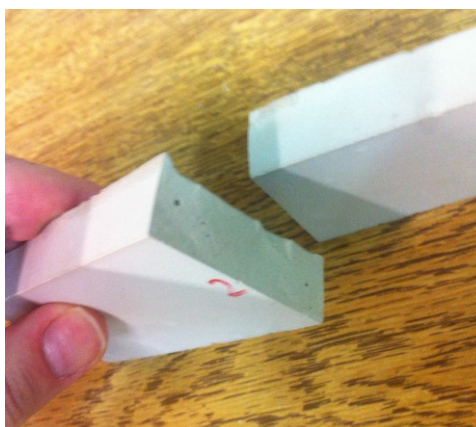
Fonte: Autora.

O rompimento dos CPs se caracterizou-se do tipo frágil, como demonstrado na Figura 41, e valores de resistência de 1,89 e 1,41 MPa foram encontradas para idades de cura de 8 e 15 dias, respectivamente.

Constatou-se que houve uma diminuição da resistência durante o período de cura, sendo possivelmente explicada pelo escasso número de CPs ensaiados, já que, em estágio preliminar, apenas uma amostra foi adotada na determinação da resistência aos 15 dias, o que talvez tenha levado a valores errôneos nesta fase. Constatou-se também problemas na fase de desmoldagem dos corpos de prova, tais como: perda de água dos CPs para a madeira utilizada na confecção das formas, a fixação do geopolímero nas paredes laterais da forma devido ao vazamento na

lateral das mesmas. Desta forma, possivelmente houve a geração de microfissuras nos CPs e, em alguns casos, a ocorrência de quebras antes do período de ensaio.

Figura 41. Rompimento do CP geopolimérico com aspecto de ruptura frágil



Fonte: Autora.

- *Fibra de bucha*

De nome científico igual à *Luffa cylindrica*, a bucha vegetal possui densidade aparente igual a aproximadamente $0,92 \text{ g/cm}^3$ e sua composição é dependente de vários outros fatores, como espécie, variedade, tipo de solo, condições climáticas, idade da planta, entre outros (TANOBE et al., 2005). Boynard et D’Almeida (2000) relataram que a bucha possui vantagens práticas em relação a outros materiais de reforço utilizados em materiais compósitos, além de impedir a ocorrência de ruptura abrupta do material. A facilidade de preparação do material de reforço se mostra vantajoso nesse material, já que este ocorre naturalmente em forma de tapete.

As buchas utilizadas neste trabalho foram adquiridas da empresa Marisa Miranda Buchas EPP, sob o nome fantasia Isa Brasil, localizada na cidade de São José dos Campos, São Paulo. O ensaio de massa específica foi realizado pelo Laboratório de Construções Rurais e Ambiente da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, através do método do multipicnômetro com gás Hélio, sendo obtido valor de $1,490 \text{ g/cm}^3$ para a fibra de bucha vegetal.

O processo de preparação das mantas de fibras consistiu no corte das buchas de modo a obter quadrados de lado medindo 21 cm. O núcleo e as sementes eram então retirados e a manta sofreu processo de lavagem em água morna, a 45°C , para retirada de impurezas. As mesmas eram então compactadas em prensa hidráulica com aplicação de carga de 400 kN por 24 h e sofriam posterior secagem em estufa, a 60°C , por 24 h.

A Tabela 18 apresenta os parâmetros utilizados para realização dos três experimentos efetuados com matriz geopolimérica à base de metacaulim reforçada com manta de bucha, com ensaios de flexão realizados após 8 dias de cura.

Tabela 18. Parâmetros adotados para realização dos experimentos de geopolímero reforçado com manta de bucha

	BUCHA1	BUCHA2	BUCHA3
Molaridade NaOH (mol)	15	15	15
Molaridade do Na ₂ SiO ₃ (mol)	7	7	7
Relação mássica Na ₂ SiO ₃ /NaOH	2,67	2,67	2,67
NaSi/Met	0,3	0,485	0,485
a/agl	0,62	0,62	1,05
Proporção de fibras em relação a matriz (%)	0,9	0,9	0,5
Formato da fibra (cm)	Manta (4 x 17)	Manta (4 x 17)	Quadrada (1,5 x 1,5)
Cura	24 h/48h a temperatura ambiente	24 h a temperatura ambiente	24 h a temperatura ambiente
Mesa de vibração (tempo em s)	10	10	10
Espessura CP (cm)	0,6	1,5	0,4

Fonte: Autora.

Algumas características identificadas em ensaios prévios foram mantidas em todos os CPs ensaiados nesta etapa, tais como molaridade do hidróxido de sódio igual a 15 M, molaridade do silicato de sódio de valor 7 M, relação mássica Na₂SiO₃/NaOH de valor igual a 2,67, cura a temperatura ambiente por 24 h e, por fim, vibração por 10 s. No que se refere ao primeiro experimento, nomeado de BUCHA1, o valor adotado para relação entre ativador e material base (NaSiag/met) foi de 0,3, sendo este o limite inferior para a gama de valores ótimos encontrados na literatura (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999; NEMATOLLAHI; SANJAYAN, 2014; HUSEIEN et al, 2016). A proporção de fibras em relação a massa de metacaulim foi encontrada pesando a massa da fibra já preparada e a relação a/agl consistia no valor encontrado como mínimo necessário para dar trabalhabilidade ao geopolímero. Além disso, a espessura de 0,6 cm foi adotada com o intuito de verificar se a mesma garantia uma boa aderência matriz-fibra. O experimento 2, chamado de BUCHA2, também possuía relação a/agl igual a 0,62 mas a relação NaSiag/met foi modificada para 0,485, correspondente à mesma utilizada no ensaio de geopolímero sem reforço de fibras. Ademais,

uma espessura de 1,5 cm foi testada com o intuito de aumentar a rigidez do material e evitar possíveis quebras na fase de cura. O experimento 3, mencionado como BUCHA3, teve a relação NaSiag/met fixada em 0,485 mas optou-se pela utilização de fibras de bucha picadas, em formato quadrático de lado 1,5 cm. A relação a/agl foi aumentada, tendo como objetivo o aumento da fluidez na moldagem e a espessura foi estipulada em 0,4 cm com a finalidade de verificar a aderência em espessuras menores.

Todos os CPs pertencentes a BUCHA1 e BUCHA3 fissuraram com 1 dia de cura. Para aqueles pertencentes ao experimento nomeado BUCHA2, a resistência à flexão obtida possuía valor de 0,68 MPa.

O material produzido em BUCHA1, com 24 h de cura, ainda se encontrava mole ao tato, o que foi julgado indício do tardio processo de geopolimerização e, portanto, da escassa resistência à flexão. Por esse motivo, a desmoldagem do mesmo foi realizada com 48 h de cura. Após 48 h de cura, os CPs ainda se mostravam quebradiços, sendo também observado que a fibra não havia se aderido na matriz geopolimérica. A quantidade de água adicionada na mistura, que afeta as propriedades mecânicas finais do geopolímero, é também responsável por dar trabalhabilidade e fluidez ao compósito. Essa quantidade adicionada provavelmente não se fez suficiente para que a pasta se tornasse fluída suficiente e conseguisse adentrar entre os espaços presentes na fibra, o que dificultou a aderência. Além disso, todos os CPs fissuraram após 24 h de cura, o que possivelmente foi causado pelo vazamento do material geopolimérico nas formas de madeira utilizadas. A aderência da matriz geopolimérica à madeira, consequente do escoamento da matriz, impedia o material de se retrair levando o mesmo à fissuração.

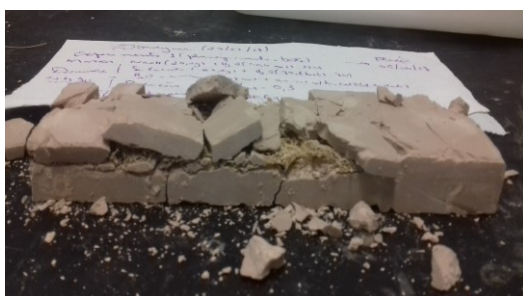
O experimento nomeado BUCHA2 foi moldado utilizando uma quantidade maior de ativador na mistura a fim de possivelmente acelerar a velocidade das reações na matriz geopolimérica e comparar ao valor anteriormente ensaiado do geopolímero sem reforço de fibras. Além disso, uma maior espessura do corpo de prova foi adotada com intenção de aumentar a rigidez do material e, por conseguinte, diminuir o efeito da retração. Contudo, a resistência à flexão aos 8 dias se mostrou baixa em relação ao geopolímero sem reforço e ainda não houve impregnação da fibra na matriz geopolimérica.

Por fim, no experimento BUCHA3, mantas de bucha foram picadas em seção quadrada de 1,5 cm e misturadas aleatoriamente no composto. A espessura do CP final foi diminuída e a relação a/agl foi aumentada. Percebeu-se que, com o aumento da quantidade de água, a fibra de bucha absorvia esse fluído e, assim sendo, se descolava da matriz. Ademais, vazamento da matriz na forma de madeira também foram observadas nas amostras deste experimento, levado pela fissuração precoce da pasta devido à aderência da mesma nas formas de madeira.

As Figura 42a e Figura 42b apresentam as amostras de BUCHA1, evidenciando uma menor impregnação da fibra e matriz quebradiça. A Figura 42c apresenta um CP do experimento 2 após o ensaio de flexão e a Figura 42d apresenta o material produzido no experimento 3, revelando as fissuras apresentadas e a deterioração do mesmo.

Figura 42. Matriz geopolimérica com fibras de bucha

a) Deterioração da matriz



b) Falta de aderência entre matriz e reforço



c) CP rompido



d) Fissuras e deterioração do CP no período de cura



Fonte: Autora.

Desta maneira, determinou-se que as fibras de bucha não seriam mais utilizadas para fabricação do geopolímero neste trabalho devido aos problemas de aderência encontrados entre o material de reforço e a matriz geopolimérica, e os ensaios com fibra de sisal foram então iniciados.

- *Fibra de sisal curta*

Foram testadas inicialmente fibras de sisal não saturadas e cortadas em comprimentos de 1,5 cm, valor escolhido para servir de comparação com as fibras de bucha de seção quadrada de lado 1,5 cm. O processo de moldagem consistia na mistura das fibras ao metacaulim e posteriormente, adição do hidróxido de sódio e silicato de sódio.

Duas alternativas foram testadas, sendo elas apresentadas na Tabela 19. Parâmetros anteriores definidos foram mantidos, dentre eles, as molaridades do hidróxido de sódio e silicato de sódio, de valores iguais a 15 e 7 M, respectivamente. A relação mássica entre os dois ativadores citados permaneceu em 2,67 e a relação a/agl adotada foi 0,62. A cura foi realizada a temperatura ambiente por 24 h e a espessura dos CPs foram fixadas em 0,4 cm. Para o experimento denominado SISAL1, uma relação NaSiag/met de 0,747 foi adotada, valor este, correspondente ao limite superior na gama de valores ótimos pesquisados na literatura (ASSAEDI et al., 2015; HOJATI; RADLINSKA, 2017). Ademais, 3% de teor de bucha foi escolhido para verificar a interferência desse teor na moldagem, cura e valor de resistência mecânica do geopolímero.

Tabela 19. Matriz geopolimérica com fibras de sisal

	SISAL1	SISAL2
Molaridade NaOH (mol)	15	15
Molaridade do Na ₂ SiO ₃ (mol)	7	7
Relação mássica Na ₂ SiO ₃ /NaOH	2,67	2,67
NaSiag/Met	0,747	0,485
a/agl	0,62	0,62
Proporção de fibras em relação a matriz (%)	3	0,5
Fibra	curta de comprimento 1,5 cm	curta de comprimento 1,5 cm
Cura	24 h a temperatura ambiente	24 h a temperatura ambiente
Espessura CP (cm)	0,4	0,4

Fonte: Autora.

Para o experimento SISAL2, a relação NaSiag/met foi determinada como 0,485, relação anteriormente utilizada, o que propiciaria a comparação com o geopolímero sem uso de fibras. Além disso, uma menor proporção de fibras foi aqui utilizada, correspondente a um teor de 0,5%.

Foram obtidos valores de resistência à flexão de 3,54 e 1,94 MPa para SISAL1 e SISAL2, respectivamente. Alguns CPs moldados apresentaram fissuras com 48 h de cura e

todos eles sofreram quebras no processo de desmoldagem. Para tentar solucionar o problema de fissuração e quebra de CPs, testes foram realizados e algumas especificações foram adotadas para as moldagens, tais como: uso de plástico filme para diminuir a possível perda precoce de água para o ambiente, aumento da espessura dos CPs para 0,6 cm com o intuito de aumentar a rigidez, saturação por 24 h das fibras de sisal em água antes dos experimentos (evitar perda de água pela absorção da fibra) e adoção mássica para a relação ativador e metacaulim (NaSi/Met), em que foram considerados somente as massas adicionadas de silicato de sódio e hidróxido de sódio para determinação da proporção, o que levou ao aumento do material reagente no produto final, acarretando possivelmente uma melhora do processo de geopolimerização. A retirada da massa da água adicionada na dissolução do silicato de sódio na mistura aconteceu somente para efeito de cálculo da quantidade de material ativador e, vale ressaltar, a razão mássica $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ foi alterada para 2,5, pois em consulta à literatura (GIRAWALE; AHMEDNAGAR, 2015; RANJBAR et al., 2016; KHERADMAND et al., 2017), essa correlação apresentava resultados de propriedades mecânicas satisfatórias.

Foram então efetuados dois experimentos, que são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Parâmetros utilizados para moldagem e ensaio de SISAL3 e SISAL4

	SISAL3	SISAL4
Molaridade NaOH (mol)	15	15
Molaridade do Na_2SiO_3 (mol)	7	7
Relação mássica $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$	2,5	2,5
NaSi/Met	0,747	0,352
a/agl	0,98	0,62
Proporção de fibras em relação a matriz (%)	1,4	1,4
Fibra	curta de comprimento 1,5 cm	curta de comprimento 1,5 cm
Espessura CP (cm)	0,6	0,6

Fonte: Autora.

Neste caso, as molaridades do hidróxido de sódio e silicato de sódio permaneceram 15 e 7 M, nesta ordem, para ambos os experimentos, e o teor de fibras na matriz foi mantida constante em 1,4% para não interferir na análise dos outros parâmetros. Foram adotados os procedimentos anteriormente discutidos, tais como saturação da fibra por 24 h antes da moldagem, utilização de plástico filme, adoção de 0,6 cm para espessura dos CPs e relação mássica $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ foi alterada para 2,5. No experimento SISAL3, uma relação mássica de NaSi/Met (está agora levando em consideração somente as massas de hidróxido de sódio,

silicato de sódio e metacaulim) foi adotada (0,747) e uma relação a/agl resultante de 0,98 foi obtida. Em SISAL4, foi utilizado o limite inferior da relação NaSi/Met e a água mínima necessária para a trabalhabilidade. Resistência à flexão de 0,28 e 1,95 MPa foram observadas para os experimentos SISAL3 e SISAL4, respectivamente, com 14 dias de cura.

Além da relação NaSi/Met ser diferente nas duas amostras apresentadas, a relação a/agl é consideravelmente maior em SISAL3 do que em SISAL4. Isto ocorreu porque a soma das águas necessárias para diluição do Na_2SiO_3 e NaOH, em SISAL3, acarretou em uma relação de água igual a 0,98 em relação à massa de metacaulim, podendo ter acarretado a diminuição da resistência mecânica do composto.

Ensaio com molaridades de 8,5 e 12 M para o silicato de sódio foram então realizados para averiguação da interferência da água utilizada na dissolução nas propriedades mecânicas. Dois novos CPs foram moldados, nomeados de SISAL5 e SISAL6, e suas características são mostradas na Tabela 21.

Tabela 21. Comparação entre molaridades do silicato de sódio

	SISAL5	SISAL6
Molaridade NaOH (mol)	15	15
Molaridade do Na_2SiO_3 (mol)	12,0	8,0
Relação mássica $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$	2,5	2,5
NaSi/met	0,352	0,352
a/agl	0,64	0,62
Proporção de fibras em relação a matriz (%)	1,4	1,4
Fibra	curta de comprimento 1,5 cm	curta de comprimento 1,5 cm
Espessura CP (cm)	0,6	0,6

Fonte: Autora.

Relações previamente definidas foram usadas em todos os experimentos de SISAL5 e SISAL6, tais como molaridade do silicato de sódio igual a 15 M, relação mássica entre $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de 2,5, espessura dos CPs igual a 0,6 cm e teor de fibra na matriz igual a 1,4%, valor este escolhido e fixado para ter menos interferência na análise de outros parâmetros. As fibras utilizadas se encontraram saturadas e foram cortadas em comprimentos de 1,5 cm. Para SISAL5, a molaridade do silicato de sódio ensaiada consistia em 12 M, resultando em uma relação a/agl de 0,64, e, para SISAL6, esta relação foi testada com molaridade igual a 8 M, sendo a relação a/agl fixada em 0,62. Os ensaios de flexão foram realizados com 14 dias de cura ambiente.

Para o experimento denominado SISAL5, a resistência a flexão obtida aos 14 dias foi de 1,19 MPa, e para aquele designado SISAL6, a resistência alcançada foi de 1,26 MPa.

A escolha pela molaridade de 12 M aconteceu devido a possibilidade de reações de geopolimerização mais rápidas com maiores quantidades de silicatos iniciais, formando, portanto, uma microestrutura mais densa (MOON et al., 2014).

- *Fibra de sisal curta – Planejamento composto central*

Os ensaios com fibras de sisal curtas dispersas na matriz geopolimérica foram realizados conforme PCC apresentado na Tabela 22, possuindo quatro réplicas no ponto central e três variáveis independentes. A primeira variável independente consistiu no teor de fibras de sisal dispersas na matriz, valor este adotado entre 0%, correspondente a matriz sem reforço, e 3%, valor escolhido devido a ensaios preliminares. A segunda variável equivaleu a relação NaSi/Met, onde, através de ensaios preliminares e consulta a literatura, foi possível obter os intervalos de 0,352 a 0,748. Finalmente, o tempo de cura, equivalente a terceira variável estudada, possui intervalo mínimo de 1 dia e máximo de 28 dias, condizendo com os valores adotados na prática da engenharia civil.

Tabela 22. Planejamento composto central para fibras de sisal curtas

Codificação	Sisal no compósito (%)	Relação NaSi/Met	Tempo de cura (dias)
-1	0,3	0,41	5
0	1,4	0,55	14,5
1	2,5	0,69	24
- α	0	0,352	1
+ α	3	0,748	28

Fonte: Autora.

Após processo de adimensionalização, foram obtidas as Equações 23, 24 e 25 apresentadas na Tabela 23.

Tabela 23. Faixa experimental das variáveis analisadas para fibra de sisal curta

Variável	Faixa experimental	Adimensionalização	
% de Fibra de sisal (x_1)	0 a 3	$x_1 = (E_1 - 1,4)/1,11$	23
NaSi/Met (x_2)	0,352 a 0,748	$x_2 = (E_2 - 0,55)/0,14$	24
Tempo de cura (x_3)	1 a 28	$X_3 = (E_3 - 14,5)/9,5$	25

Fonte: Autora.

Para produção dos geopolímeros, alguns parâmetros foram previamente definidos e estes são apresentados na Tabela 24. A molaridade do silicato de sódio foi adotada com valor

de 12 M e do hidróxido de sódio equivalente a 15 M sendo a relação mássica entre o primeiro e segundo ativador citado igual a 2,5. Além disso, a a/agl e a espessura do CP, possuem valores fixados em 0,7 e 0,6 cm, respectivamente.

Tabela 24. Parâmetros finais do PCC para fibra de sisal curta

Molaridade NaOH (mol)	15
Molaridade do Na_2SiO_3 (mol)	12
Relação $Na_2SiO_3/NaOH$ (mássica)	2,5
a/agl	0,7
Espessura CP (cm)	0,6

Fonte: Autora.

Para moldagem dos geopolímeros, as fibras foram cortadas, pesadas e saturadas pelo período de 24 h, sendo posteriormente adicionadas gradativamente ao material seco e misturadas manualmente até obter uniformidade. Os ativadores alcalinos foram então pesados e dissolvidos em água destilada, obtendo concentrações diferentes de soluções alcalinas para cada ativador. A solução de hidróxido foi acrescentada primeiramente na mistura seca e misturada, para posterior inserção da solução de silicato de sódio. Foi feito a homogeneização dos compósitos e os CPs foram colocados em formas de madeira e, posteriormente, vibrados em uma mesa de vibração durante 10 s, selados com plástico filme e curados a temperatura ambiente de $25 \pm 5^\circ C$. As idades dos ensaios alternaram de 1 a 28 dias.

Os resultados de módulo de ruptura dos 18 experimentos realizados estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25. Planejamento composto central para fibras de sisal curtas (**continua**)

E	Codificação			Descodificação			Resposta
	A	B	C	S. C. (%)	NaSi/Met	T. C. (dias)	M.R. (MPa)
1	-1	-1	-1	0,3	0,41	5	1,81
2	-1	-1	1	0,3	0,41	24	2,55
3	-1	1	-1	0,3	0,69	5	1,11
4	-1	1	1	0,3	0,69	24	0,95
5	1	-1	-1	2,5	0,41	5	1,24
6	1	-1	1	2,5	0,41	24	0,78
7	1	1	-1	2,5	0,69	5	1,38
8	1	1	1	2,5	0,69	24	1,6
9	-141421	0	0	0	0,55	14.5	3,05

Tabela 24. Planejamento composto central para fibras de sisal curtas (**conclusão**)

10	141421	0	0	2,95	0,55	14,5	2,35
11	0	-141421	0	1,4	0,352	14,5	0,91
12	0	141421	0	1,4	0,748	14,5	0,8
13	0	0	-141421	1,4	0,55	1,06	1,36
14	0	0	141421	1,4	0,55	27,9	2,26
15 (C)	0	0	0	1,4	0,55	14,5	2,63
16 (C)	0	0	0	1,4	0,55	14,5	2,5
17 (C)	0	0	0	1,4	0,55	14,5	2,9
18 (C)	0	0	0	1,4	0,55	14,5	2,62

Fonte: Autora.

Primeiramente, os dados foram analisados no programa computacional *Statistica 12*, gerando a equação completa do modelo com os termos significativos em negrito (Equação 26).

$$\begin{aligned}
 y = & \mathbf{2,645554} - \mathbf{0,200829} \times x_1 + 0,044169 \times x_1^2 - 0,124630 \times x_2 & 26 \\
 & - \mathbf{0,878336} \times x_2^2 + 0,134399 \times x_3 - \mathbf{0,400833} \times x_3^2 \\
 & + \mathbf{0,407500} \times x_1 \times x_2 - 0,102500 \times x_1 \times x_3 \\
 & - 0,027500 \times x_2 \times x_3
 \end{aligned}$$

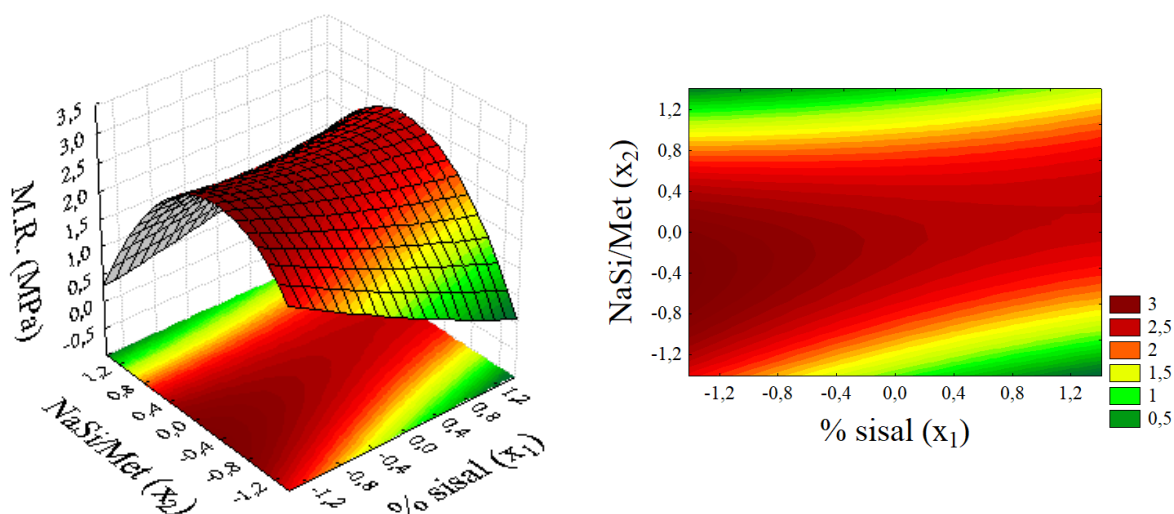
Onde: x_1 = porcentagem de fibra sisal (%); x_2 = relação NaSi/Met; x_3 = tempo de cura (dias).

Como pode ser observado na Equação 26 a variável isolada de porcentagem de fibras (x_1), a variável quadrática da relação NaSi/Met (x_2) e o tempo de cura (x_3) foram significativas. Além disso, a interação (x_1) (x_2) também foi significativa. O parâmetro da análise de variância resultante (R^2) foi equivalente a 0,88735, com nível de confiança de 90%.

A Figura 43 apresenta a superfície de resposta da porcentagem de sisal (x_1) e da relação NaSi/Met (x_2) para um tempo de cura no nível central ($x_3 = 0$).

Observou-se que uma maior resistência à flexão é obtida quando se tem uma relação NaSi/Met próxima ao ponto central, sendo que a variação da porcentagem de fibra pouco interfere nos valores de resistência mecânica finais. Isto pode ser explicado pelo pouco teor de fibra incorporado à matriz, pois em volumes menores que o crítico, uma diminuição da capacidade portante é apresentada assim que acontece a ruptura da matriz, sendo então a resistência da própria matriz a considerada limitante.

Figura 43. Superfícies de resposta para porcentagem de sisal (x_1) e da relação NaSi/Met (x_2) para um tempo de cura no nível central ($x_3 = 0$).

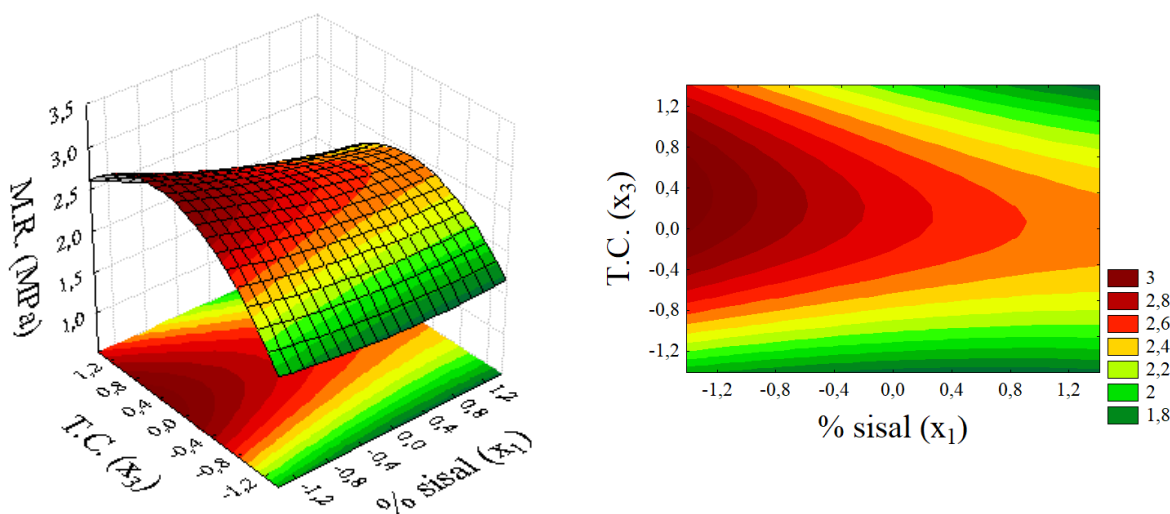


Fonte: Autora.

A Figura 44 mostra a superfície de resposta da porcentagem de sisal na fibra (x_1) e do tempo de cura (x_3), com relação NaSi/Met no ponto central ($x_2 = 0$).

Notou-se que um tempo de cura próximo ao ponto central juntamente com uma menor porcentagem das fibras culminou em uma maior resistência à flexão. Possivelmente, o ganho efetivo de resistência mecânica do geopolímero acontece até o período de cura de 14,5 dias e essa evolução não acontece substancialmente para tempos de cura maiores, ou seja, até 28 dias.

Figura 44. Superfícies de resposta para porcentagem de sisal na fibra (x_1) e do tempo de cura (x_3), com relação NaSi/Met no ponto central ($x_2 = 0$).

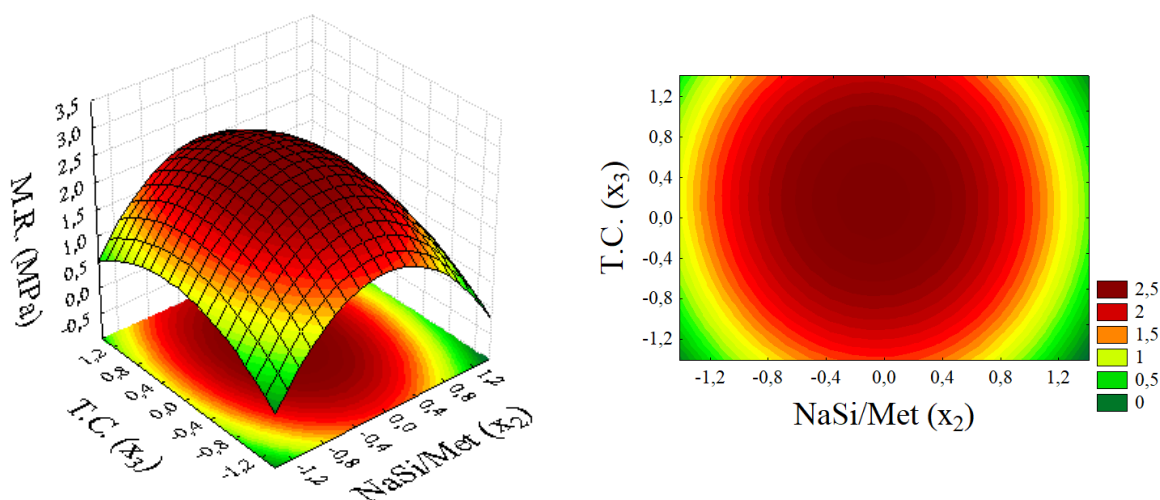


Fonte: Autora.

A Figura 45 mostra a superfície de resposta da relação NaSi/Met (x_2) e do tempo de cura (x_3), com porcentagem de fibra no ponto central ($x_2 = 0$).

Percebeu-se que uma relação NaSi/Met e o tempo de cura próximos ao ponto central gerou uma maior resistência à flexão. Provavelmente, os dois parâmetros aqui foram otimizados no ponto central pois uma relação NaSi/Met intermediário permite a evolução mais rápida da resistência mecânica até os 14,5 dias, valor em que a resistência se estabiliza.

Figura 45. Superfícies de resposta para relação NaSi/Met (x_2) e do tempo de cura (x_3), com porcentagem de fibra no ponto central ($x_2 = 0$).



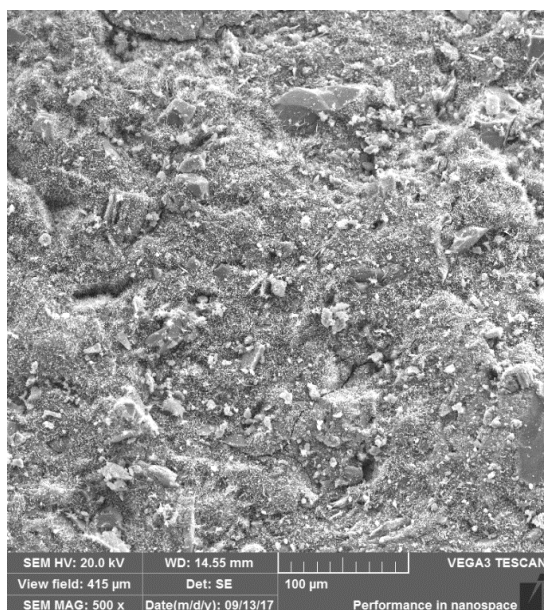
Fonte: Autora.

A fim de verificar a matriz geopolimérica em tempos mais avançados, análise através do MEV foram feitas, obtendo-se a Figura 46.

A mesma representa a matriz geopolimérica moldada segundo os preceitos do plano experimental 13, com 85 dias de cura. O plano experimental foi adotado pois, quando realizado as análises do MEV, foi aquele que apresentou o maior tempo de cura, sendo possivelmente o que melhor representaria a matriz e os produtos de hidratação. Na Figura 46a notou-se uma microestrutura maciça, sendo possível observar algumas microfissuras. Na Figura 46b exibe, possivelmente, alguns produtos de reação resultantes do processo de geopolimerização. Na Figura 47 foi apresentado a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) de uma região aleatória da matriz correspondente ao mesmo plano experimental. Constatou-se que a presença majoritária de oxigênio, sílica, sódio e alumínio, todos esses componentes dos possiliatos formadores da matriz geopolimérica, como foi apresentado na Equação 1.

Figura 46. MEV da matriz geopolimérica do plano experimental 13 com 85 dias de cura

a) Ampliação de 500 x

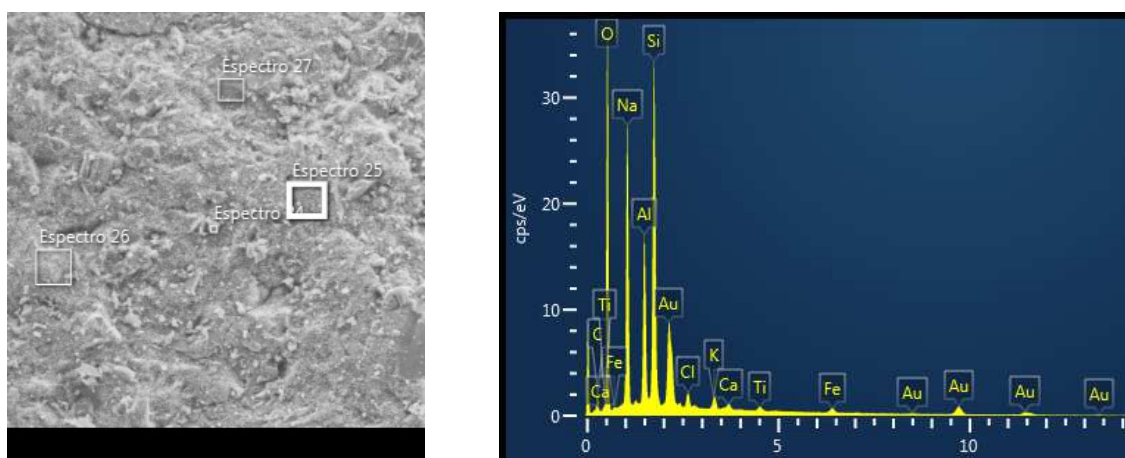


b) Ampliação de 3000 x



Fonte: Autora.

Figura 47. EDS da matriz geopolimérica do plano experimental 13, com 85 dias de cura

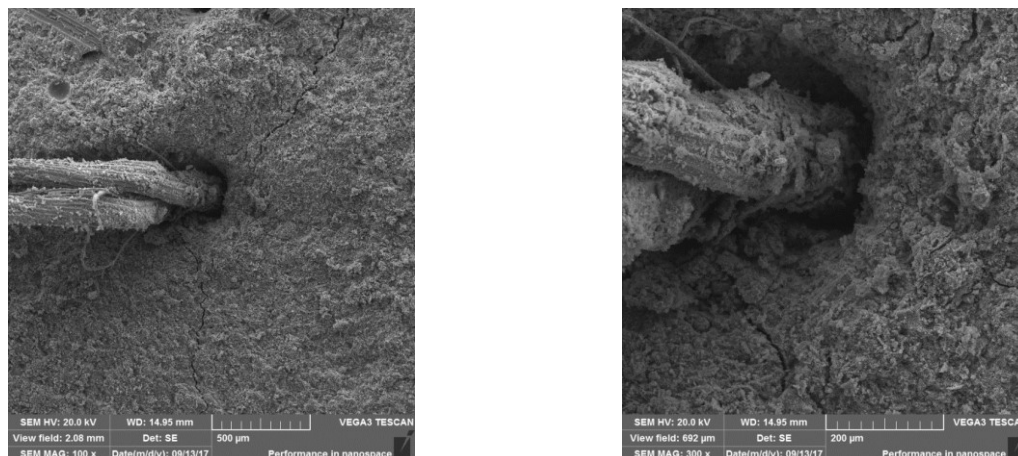


Fonte: Autora.

Figueiredo (2000) ressalta que o comprimento crítico da fibra é um dos fatores que interfere na interface matriz-fibra, e consequentemente nas propriedades mecânicas, já que, quando a fibra tem comprimento menor que o crítico o comprimento embutido não se faz satisfatório para gerar uma tensão que supere a resistência da fibra, ou seja, com o aumento da deformação a fibra é arrancada de lado. A interação matriz-fibra pode ser observada pelas imagens geradas pelo MEV, sendo ilustradas na Figura 48. Notou-se que há indício de impregnação de material geopolimérico na fibra, onde se pode pressupor a boa aderência

matriz-fibra do material trabalhado. Além disso, há sinal de ruptura da fibra, e não arrancamento da mesma, o que mostra que o comprimento crítico foi atendido.

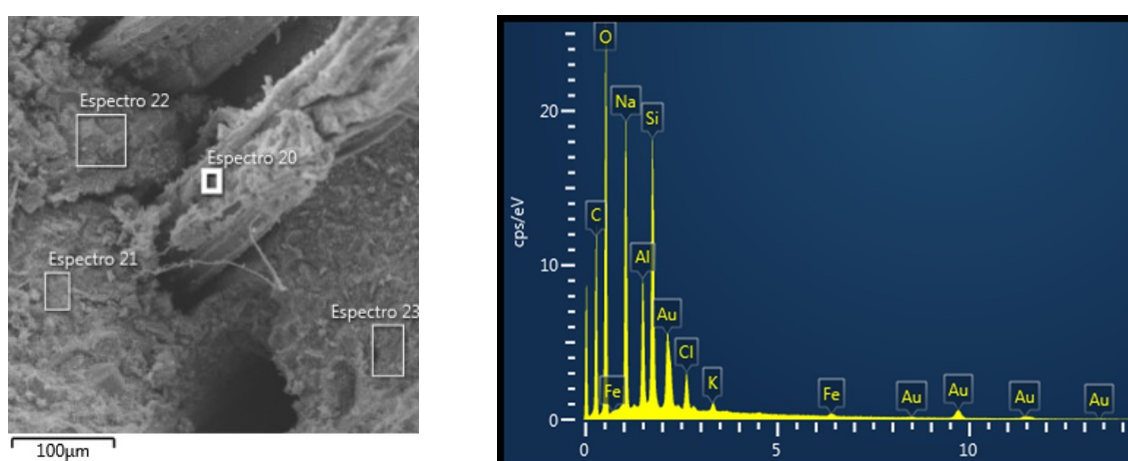
Figura 48. Interação matriz-fibra



Fonte: Autora.

Além disso, pode-se observar, através da Figura 49, que o EDS detectou a presença de sódio na fibra da matriz geopolimérica. A imagem também corresponde ao plano experimental 13, em que a presença de Na no entorno da mesma acarreta uma aceleração da degradação da fibra. Isto pode ter acontecido devido a ordem de adição dos ativadores, já que o hidróxido era o primeiro a ser adicionado e, possivelmente, o contato da fibra com a solução de NaOH ocasionava a inserção do sódio na fibra, causando possivelmente sua degradação.

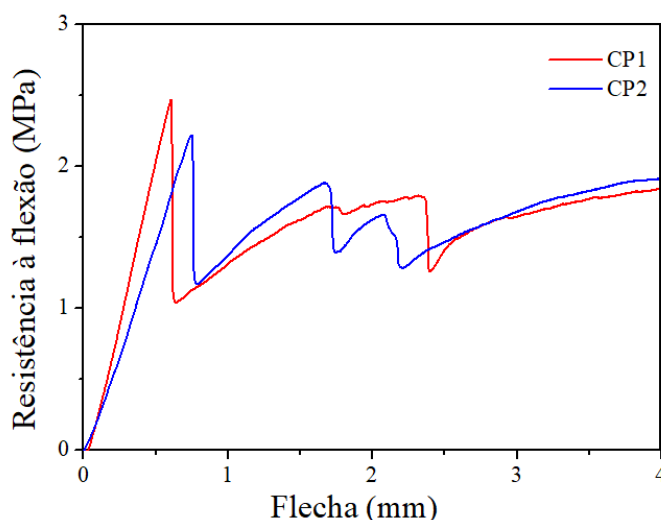
Figura 49. EDS da fibra de sisal mostrando a presença de Na



Fonte: Autora, 2018

A Figura 50 ilustra os gráficos de tensão-deformação referentes ao plano experimental 10, que contém 2,95% de fibra de sisal, uma relação de 0,55 entre ativador e metacaulim e um tempo de cura de 14,5 dias.

Figura 50. Gráfico tensão-deformação para os CPs do plano experimental 10



Fonte: Autora, 2018

Esse experimento foi escolhido por ser, dentre os planos experimentais ensaiados, aquele que possui maior porcentagem de fibra na mistura total, ou seja, se foi possível observar melhora na capacidade portante deste experimento, significa que os ensaios foram realizados acima do volume crítico. Observou-se que o volume adicionado de fibra, esse correspondente ao maior percentual utilizado neste estudo, é inferior ao volume crítico, isto é, a taxa de fibra adotada não é capaz de manter a capacidade portante a partir da ruptura da matriz.

Figueiredo (2000) apontou que, se o volume de fibras é inferior ao definido pelo crítico, acontece uma diminuição da capacidade de carga do material assim que se desenrola o início da fissuração da matriz, situação contrária àquela em que o teor de fibras é maior que o crítico, onde o material continua suportando carga mesmo após o rompimento da matriz.

Após a análise desses parâmetros, optou-se para o seguimento do trabalho a adoção de formas de silicone no processo de moldagem do geopolímero. Além disso, foram empregadas fibras longas orientadas em substituição as de sisal curtas, ademais do aumento do percentual utilizado, que agora possui limite superior de 6%, valor este adotado para verificação da eficiente de moldagem quando utilizada fibras alongadas de sisal.

- *Fibras de sisal longas – formas de silicone*

As formas de silicone foram adotadas pela facilidade no processo moldagem e desmoldagem dos CPs, além da correção de problemas presentes quando utilizado as formas de madeira, tais como a perda de água para o molde e consequente fissuração das amostras.

Ademais, uma nova metodologia foi optada, em que os líquidos alcalinos eram primeiramente misturados entre si, juntamente com a água em excesso (responsável por manter a relação água/metacaulim de 0,7) por 1 min para, após resfriamento total dos ativadores, ocorrer a adição ao metacaulim e homogeneização durante 5 min, seguindo metodologia proposta por Alshaaer et al. (2017). Esse procedimento foi empregado para evitar o contato direto do hidróxido de sódio com a fibra e tentar impedir que a mesma absorva Na, responsável pela possível degradação de fibras naturais.