



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

HENRIQUE ALMEIDA SANTANA

**AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DE ARGAMASSAS
GEOPOLIMÉRICAS AUTOADENSÁVEIS DOSADAS PELO
DELINEAMENTO ESTATÍSTICO DE MISTURAS E REFORÇADAS
POR MALHAS POLIMÉRICAS 3D IMPRESSAS**

Salvador

2020

HENRIQUE ALMEIDA SANTANA

**AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DE ARGAMASSAS
GEOPOLIMÉRICAS AUTOADENSÁVEIS DOSADAS PELO
DELINEAMENTO ESTATÍSTICO DE MISTURAS E REFORÇADAS
POR MALHAS POLIMÉRICAS 3D IMPRESSAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Cleber Marcos Ribeiro Dias

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Strozi Cilla

Agência Financiadora: FAPESB/CNPQ

Salvador

2020

Santana, Henrique Almeida
AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DE ARGAMASSAS
GEOPOLIMÉRICAS AUTOADENSÁVEIS DOSADAS PELO
DELINEAMENTO ESTATÍSTICO DE MISTURAS E REFORÇADAS POR
MALHAS POLIMÉRICAS 3D IMPRESSAS / Henrique Almeida
Santana. -- Salvador, 2020.
135 f.

Orientador: Cleber Marcos Ribeiro Dias.
Coorientador: Marcelo Strozi Cilla.
Dissertação (Mestrado - Mestrado em Engenharia
Civil) -- Universidade Federal da Bahia, Escola
Politécnica, 2020.

1. Compósitos. 2. Concreto têxtil. 3. Geopolímero
autoadensável. 4. Impressão 3D. 5. Delineamento
estatístico de mistura. I. Dias, Cleber Marcos
Ribeiro. II. Cilla, Marcelo Strozi . III. Título.

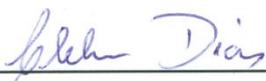
HENRIQUE ALMEIDA SANTANA

**AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DE ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS
AUTOADENSÁVEIS DOSADAS PELO DELINEAMENTO ESTATÍSTICO DE
MISTURAS E REFORÇADAS POR MALHAS POLIMÉRICAS 3D IMPRESSAS**

Dissertação de mestrado apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia.

Aprovada em 13 de fevereiro de 2020.

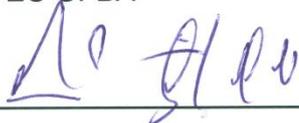
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. **Cleber Marcos Ribeiro Dias**

Orientador

PPEC-UFBA



Prof. Dr. **Marcelo Strozi Cilla**

Coorientador

PPEC-UFBA



Prof. Dr. **Daniel Veras Ribeiro**

PPEC-UFBA



Prof. Dr. **Dachamir Hotza**

PGMAT-UFSC

*Dedico esta dissertação (in memoriam), ao meu melhor amigo e maior incentivador
Tiago Lima.*

AGRADECIMENTOS

Registro meus primeiros agradecimentos a Deus por sempre caminhar comigo e por ter me permitido concluir mais uma etapa, com saúde, integridade e forças para ingressar na longa jornada do doutorado.

Agradeço especialmente, aos meus pais Maria e Julio e ao meu irmão Rafael, por todo amor, ensinamento, conselhos e por sempre me incentivarem a seguir em busca dos meus objetivos, amo vocês.

Ao professor Dr. Cleber Dias pela orientação, por suas ideias geniais, por todas as conversas e ensinamentos, pelas centenas de comentários e sugestões em suas correções, pelas aulas particulares de estatística e pela referência como profissional e ser humano.

Ao professor Dr. Marcelo Cilla, que, mesmo sem me conhecer, depositou-me sua confiança e orientação. Reconheço que seus ensinamentos e suportes foram essenciais durante todo o mestrado e continuarão sendo essências durante minha carreira.

Agradeço também ao professor Dr. Daniel Ribeiro pelos ensinamentos, conselhos, estrutura disponibilizada (LEDMa) e por todas as oportunidades a mim confiadas.

Gostaria de agradecer a Fernanda Maciel, pela companhia e amizade desde o início da graduação e por fazer parte de mais uma etapa da minha vida.

Sou muito grato a José, Nilson e Tiago pela amizade, pelas resenhas, por todo os ensinamentos, pelo acolhimento e por terem contribuído de maneira efetiva e essencial em diversas etapas dessa dissertação. O conhecimento que adquiri convivendo com vocês, nenhuma disciplina é capaz de ensinar.

Em relação aos amigos e companheiros de LEDMa, é muito difícil agradecer citando nomes, pois há muitos que fizeram parte do grupo e foram importantes e há aqueles recém-chegados igualmente importantes. Mas, não poderia deixar de registrar meus agradecimentos a Silas, Thais, Bruna, Gessivaldo, Fernanda, Tatiana, Igor, Thays e Vivia pelo apoio, companheirismo, boas resenhas e pela amizade construída ao longo da convivência dentro e fora do laboratório.

Ao bolsista de iniciação científica João Paim pelo auxílio com a pesquisa e por ter se tornado um amigo. Espero também ter contribuído no seu desenvolvimento profissional.

Agradeço ao professor Dr. Paulo Lima (UEFS) e ao doutorando Mercurie, pela disponibilidade de estrutura e auxílio em realizar os ensaios mecânicos dos compósitos.

Ao professor Dachamir Hotza por suas importantes colaborações e sugestões ao trabalho.

Agradeço a FAPESB e ao CNPQ pelo financiamento durante todo o mestrado.

Agradeço a Dra. Sirlene Lima e ao IC Matheus (PPEQ), por toda assistência e disponibilidade em realizar ensaios fundamentais para essa pesquisa.

Ao técnico Paulo por todo apoio e pelos ensinamentos e ao CETA pela disponibilização dos equipamentos e espaço para realização dos experimentos.

Agradeço também a técnica Carina e ao IFBA pela disponibilização de tempo e de estrutura.

Registro meus agradecimentos ao Eudi e a 3DPine pelo auxílio nas impressões das malhas tridimensionais e por terem “salvado minha pesquisa”.

À Metacaulim do Brasil, pelo fornecimento do metacaulim.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma nesta dissertação, muito obrigado.

FORMAÇÃO DO CANDIDATO

Bacharel em Ciência Exatas e Tecnológicas e Engenheiro Civil, formado pela Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, UFRB (2017)

“Someone’s sitting in the shade today because someone planted a tree a long time ago.”

(Warren Buffett)

RESUMO

O elevado desempenho mecânico dos geopolímeros, aliado à baixa emissão de CO₂ associada a eles, bem como ao potencial de serem utilizados como ligante em misturas autoadensáveis, têm despertado grande interesse na construção civil. Entretanto, o comportamento frágil dos geopolímeros, inerente aos materiais cerâmicos, demanda o uso de materiais de reforço capazes de torná-los adequados às aplicações que envolvam cargas dinâmicas ou de tração. Nesse contexto, buscando unir conceitos da tecnologia do concreto têxtil e da manufatura aditiva, este trabalho, propõe, de forma embrionária, o conceito e o desenvolvimento de compósitos de matrizes geopoliméricas reforçados com malhas 3D impressas. Para a dosagem da matriz, uma argamassa geopolimérica, empregou-se o delineamento estatístico de misturas associado à otimização múltipla. Treze formulações de base, que serviram para a elaboração de modelos que relacionam as propriedades de fluxo (espalhamento no mini-slump e tempo de escoamento no mini-funil V), física (porosidade aparente) e mecânicas (resistências à compressão axial e à tração na flexão), com as frações mássicas dos ingredientes das argamassas, foram estabelecidas empregando-se o projeto estatístico denominado “*extreme vertices screening design*”. As argamassas foram preparadas com metacaulim, uma solução ativadora de NaOH, silicato de sódio alternativo ($[Na_2O/SiO_2] = 0,262$), areia quartzosa e aditivo superplastificante à base de policarboxilato. Nesta etapa, se determinou a formulação auto adensável ótima, ou seja, a que apresenta a máxima relação desempenho/custo. Esta argamassa foi preparada com uma solução ativadora de NaOH com molaridade igual a 9,02 M, razão molar Na₂O/Al₂O₃ igual a 1,42 e concentração volumétrica de sólidos igual a 0,52. A etapa seguinte, que envolveu a fase reforço, consistiu em avaliar a resistência ao ambiente alcalino de filamentos normalmente empregados na impressão 3D, PLA e PETG. No ensaio prolongado de exposição à solução alcalina por 7 dias, verificou-se, após a exposição que, o PLA apresentou perda de massa de 35,83% e 45,62% de resistência à tração. Já o PETG não sofreu alterações físicas e mecânicas significantes. Estes resultados conduziram à escolha do PETG como o material para a produção das malhas 3D de reforço. Duas geometrias de malhas para uso como reforço dos compósitos foram desenvolvidas: uma homogênea, que permite obter compósitos com distribuição uniforme de reforço e outra com gradação funcional, projetada para concentrar o reforço na região tracionada do compósito quando submetido à flexão. Os compósitos foram preparados e avaliados sob flexão seguindo o método estabelecido na EN 14651 (2007). As malhas homogêneas e graduadas aumentaram a tenacidade e a energia de fratura e conservaram a carga máxima suportada e o fator crítico de fratura dos compósitos. Além disso, a gradação das malhas possibilitou reduzir o consumo de material sem comprometer o desempenho mecânico dos compósitos. Os compósitos desenvolvidos com uma matriz geopolimérica auto adensável e com malhas de reforço impressas, proporcionaram novos conceitos tecnológicos, com prospecção de ampla aplicação na construção civil.

Palavras-chave: Compósitos. Concreto têxtil. Geopolímero autoadensável. Impressão 3D. Delineamento estatístico de mistura. Polímeros.

ABSTRACT

The high mechanical performance of geopolymers, combined with the low CO₂ emissions associated with them, as well as the potential to be used as a binder in self-compacting mixtures, has aroused great interest in civil construction. However, the fragile behavior of geopolymers, inherent to ceramic materials, demands the use of reinforcement materials capable of making them suitable for applications involving dynamic or tensile loads. In this context, seeking to unite concepts of textile concrete technology and additive manufacturing, this work proposes, embryonically, the concept and development of composites of geopolymeric matrices reinforced with 3D printed meshes. For the dosage of the matrix, a geopolymeric mortar, a statistical design of mixtures associated with multiple optimization was used. Thirteen basic formulations, which served for the elaboration of models that relate the flow properties (mini-slump spread and V-funnel flow time), physical (apparent porosity) and mechanical (axial compressive strength and flexural tensile strength), with the mass fractions of the ingredients of the mixtures, were established using the statistical project called "extreme vertices screening design". Mortars were prepared with metakaolin, a NaOH activating solution, alternative sodium silicate ($[Na_2O/SiO_2] = 0.262$), quartz sand and superplasticizer additive based on polycarboxylate. In this stage, the optimal self-compacting formulation was determined, the one with the maximum performance-to-cost ratio. This mortar was prepared with a NaOH activating solution with a molarity equal to 9.02 M, molar ratio Na_2O/Al_2O_3 equal to 1.42 and a volumetric concentration of solids equal to 0.52. The next stage, which involved the reinforcement phase, consisted of assessing the resistance to the alkaline environment of filaments used in 3D, PLA and PETG printing. In the prolonged test of exposure to the alkaline solution for 7 days, it was verified after the exposure that, the PLA presented a mass loss of 35.83% and 45.62% of tensile strength. PETG, did not undergo significant physical and mechanical changes. These results led to the choice of PETG as the material for the production of 3D reinforcement meshes. Two mesh geometries for use as reinforcement for composites were developed: a homogeneous one, which allows to obtain composites with a uniform distribution of reinforcement and another with functional gradation, designed to concentrate the reinforcement in the stressed region of the composite when subjected to bending. The composites were prepared and evaluated under flexion following the method established in EN 14651 (2007). The homogeneous and graduated meshes increased the fracture toughness and energy and preserved the maximum supported load and the critical fracture factor of the composites. In addition, the gradation of the meshes made it possible to reduce material consumption without compromising the mechanical performance of the composites. Composites developed with a self-compacting geopolymeric matrix and with printed reinforcement meshes, provided new technological concepts, with the prospect of wide application in civil construction.

Keywords: Composites. Textile concrete. Self-compacting geopolymer. 3D printing. Statistical design of mixture. Polymer.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	Pág.
Figura 1 – Matriz cimentícia reforçada: (a) por aço, (b) por fibras e (c) por têxtil.	5
Figura 2 - Estrutura celular cúbica e sua célula unitária.	6
Figura 3 -Estruturas celulares cúbicas com diferentes densidades relativas.	6
Figura 4 - Avaliação comparativa entre estrutura homogênea x estruturas graduadas funcionalmente. (a) ensaio de flexão três pontos (b) diagrama Carga x deslocamento.	7
Figura 5 - Os três modos de fratura: (a) abertura, (b) cisalhamento e (c) rasgamento.	9
Figura 6 - Identificação dos ligantes cimentícios em relação aos teores de CaO, Al ₂ O ₃ e SiO ₂	11
Figura 7 - Fotografia aérea do Brisbane West Wellcamp Airport (BWWA).....	12
Figura 8 – Modelo de geopolimerização proposto por Glukhovsky em 1959.	15
Figura 9 - Esquema da reação de condensação entre aluminatos e silicatos.	16
Figura 10 – Esquema de formação da eflorescência em matriz de cimento Portland.	20
Figura 11 – Sistema hipotético de coordenadas simplex para geração de modelos: a) lineares; b) quadráticos; c) cúbicos simples; d) cúbicos completos.	24
Figura 12 – Diagrama representando experimento em que as misturas apresentam limitações nas proporções de cada ingrediente.	25
Figura 13 – Pontos experimentais na estratégia screening.....	26
Figura 14 – Estrutura química do PLA	32
Figura 15 – Estrutura química do PETG.	32
Figura 16 - Degradação do PLA em 60°C.....	34

Figura 17 – Avaliação da utilização da fibra de polipropileno como reforço de matriz álcali-ativada.....	36
Figura 18 - Fibras poliméricas impressas de resina transparente de fotopolímero Fullcure 720, com 7,5 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento. (a) fibra lisa, (b) fibra rugosa.....	36
Figura 19 – Impressão da fôrma polimérica.....	37
Figura 20 - A impressão 3D por extrusão: (a) modelagem em software CAD, (b) fatiamento em software vinculado com a impressora, (c) impressão do objeto por camadas.	39
Figura 21 – Edifício construído com impressora 3D para concretos.....	41
Figura 22 – Fluxograma do programa experimental.	45
Figura 23 - Fluxograma do projeto de dosagem da AGAA.	48
Figura 24 – Preparação da solução de SSA: (a) mistura; (b) filtragem.....	52
Figura 25 – Ensaio da AGAA em estado fresco: (a) mini-slump; (b) mini-funil V....	53
Figura 26 – Corpos de prova após a ocorrência da eflorescência.....	55
Figura 27 – Fluxograma das etapas para a avaliação dos polímeros e desenvolvimento das malhas poliméricas.	57
Figura 28 – Ensaio de tração em filamento polimérico.	60
Figura 29 – Concentração volumétrica na seção transversal das malhas: (a) homogênea, (b) variando ao longo da seção.....	64
Figura 30 – Vista lateral do ensaio de flexão três pontos com a visualização do posicionamento da malha no compósito e suas restrições de projeto.....	65
Figura 31 – Vista lateral e superior da malha homogênea.....	66
Figura 32 - Vista lateral e superior da malha com gradação volumétrica.	66
Figura 33 – Posicionamento das malhas e lançamento da AGAA na forma.....	67

Figura 34 - Posicionamento do corpo de prova e dos dispositivos LVDT para o ensaio de fratura da matriz de referência (REF) dos compósitos (C1 e C2).....	68
Figura 35 – Difratoograma de raio-X, com a identificação das fases cristalinas dos materiais.....	72
Figura 36 – Distribuição do tamanho de partículas para: a) metacaulim e a sílica ativa; b) areia.	73
Figura 37 - Relação entre as propriedades de fluxo das AGAA: $t_{esc} \times D_{esp}$ e faixas de autoadensabilidade propostas pela EFNARC (2005) e por Melo (2005).....	78
Figura 38 - Corpo de prova da Mistura 2, após 14 dias de cura.....	79
Figura 39 – Relação entre as resistências mecânicas e a concentração de NaOH na solução ativadora.	80
Figura 40 – Manifestação de eflorescência em corpo de prova da Mistura 14 após 14 dias de cura.....	81
Figura 41 - Resistência à compressão das argamassas versus razão molar Na_2O/Al_2O_3	82
Figura 42 – Manifestação de eflorescência nas distintas formulações do projeto de mistura.	83
Figura 43 – Correlação entre a proporção de eflorescência e a resistência à compressão.....	83
Figura 44 - Diagramas ternários para as propriedades de fluxo: a) diâmetro de espalhamento (D_{esp}) no mini-slump; b) tempo de escoamento (T_{esc}) no mini-funil V.86	
Figura 45 - Diagramas ternários para a porosidade aparente (P_a) das argamassas. Observar nos diagramas a indicação dos sentidos de crescimento das frações dos ingredientes.....	87

Figura 46 - Diagramas ternários para as propriedades mecânicas: a) Resistência à compressão (MPa); b) Resistência à tração na flexão (MPa).....	89
Figura 47 - Desejabilidade para o a) diâmetro de espalhamento, b) tempo de escoamento, c) propriedades mecânicas e d) custo. A desejabilidade consiste no peso entre 0 a 1 dado ao parâmetro otimizado.	91
Figura 48 - Comportamento do pH da AGAA nos primeiros 60 dias após a mistura dos ingredientes.	93
Figura 49 - Variação de massa dos (a) discos poliméricos e dos (b) filamentos poliméricos, para os polímeros PLA e PETG, expostos em ambiente alcalino.....	94
Figura 50 - Curva tensão x deformação para o filamento de PLA: a) natural b) após imersão.	96
Figura 51 - Curva tensão x deformação para os filamentos de PETG: a) em estado natural b) após 7 dias de imersão em solução alcalina.	97
Figura 52 – Variação da resistência à tração x tempo de imersão dos polímeros PETG e PLA, em solução alcalina.....	98
Figura 53 - Análises termogravimétricas para o filamento polimérico PLA natural e após imersão em solução alcalina.	99
Figura 54 - Análise termogravimétrica para o filamento polimérico PETG natural e após imersão em solução alcalina.....	100
Figura 55 - Análise exploratória diferencial (DSC) para o filamento polimérico PLA natural e após imersão em solução alcalina.	101
Figura 56 – Picos referentes a entalpia de a) cristalização e de b) fusão, para os filamentos polímeros PLA e PETG antes e após imersão em solução alcalina.....	102
Figura 57 - Análise de DSC para o filamento polimérico PLA natural e após imersão em solução alcalina.	103

Figura 58 - Análise de FTIR dos polímeros PLA e PETG.	104
Figura 59 – Malhas após impressão: (a) representação da orientação da impressão, (b) malha homogênea, (c) malha com gradação volumétrica.....	106
Figura 60 – Vista frontal dos corpos de prova do grupo REF após ensaio de fratura.	107
Figura 61 – Vista frontal dos corpos de prova após o ensaio de fratura (C1 à esquerda e C2 à direita).....	108
Figura 62 - Indicação dos pontos de concentração de tensão na malha polimérica.	109
Figura 63 - Diagrama carga <i>versus</i> deflexão para REF, C1 e C2.	110
Figura 64 - Valores de área sob a curva carga <i>versus</i> deflexão até a fratura.	111
Figura 65 - Carga máxima medida para REF, C1 e C2.....	112
Figura 66 – Energia de Fratura medida para REF, C1 e C2.	113
Figura 67 – Fator crítico de intensidade de fratura medidos para REF, C1 e C2.	114

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1 - Razões molares entre óxidos propostas para dosagem de geopolímeros.	16
Tabela 2 - Variáveis e limites adotados para o projeto de mistura em fração mássica.	49
Tabela 3 – Formulações geradas no <i>software Design-expert®</i>	51
Tabela 4 - Composição química em óxidos do metacaulim e da sílica ativa (% em massa).	71
Tabela 5 - Análise quantitativa das fases cristalinas e do teor de fases amorfas presentes no metacaulim e na sílica ativa, obtidas pelo método de Rietveld.....	72
Tabela 6 – Propriedades físicas do metacaulim da sílica ativa e da areia.	73
Tabela 7 - Formulações do projeto de mistura e propriedades das argamassas no estado fresco e endurecido.	75
Tabela 8 - Correlações lineares r entre os parâmetros de dosagem e as propriedades das argamassas.	76
Tabela 9 - Formulação otimizada em função dos parâmetros requeridos para a AGAA.	91
Tabela 10 - Valores previstos e medidos das propriedades em estudo para a AGAA.	92
Tabela 11 – Propriedades obtidas por meio do ensaio de tração, para os polímeros PETG e PLA, antes e após 7 dias de imersão em solução alcalina.....	96
Tabela 12 – Propriedades térmicas do PLA obtidas por meio da análise de DSC..	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACI	<i>American Concrete Institute</i>
ASTM	American Society for Testing and Materials Standards
BET	Brunauer, Emmet e Teller
C	Custo
CMOD	Abertura de fissura
cP	Centipoise
D _{esp}	Diâmetro de espalhamento
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
E _f	Eflorescência
FDM	Modelagem por deposição fundida
FRX	Fluorescência de raio-X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
AGAA	Argamassa geopolimérica auto adensável
P _a	Porosidade aparente
PET	Polietileno tereftalato
PETG	Polietileno Tereftalato – Glicol
PLA	Poliácido Láctico
R _C	Resistência à compressão
R _T	Resistência à tração
SSA	Silicato de sódio alternativo
T _{esc}	Tempo de escoamento
TGA	Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ix
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	xvii
LISTA DE TABELAS	xxiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xxv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS	4
2.1.1 Conceitos.....	4
2.1.2 Compósitos com reforços têxteis	5
2.1.3 Mecânica da fratura dos compósitos	8
2.2 GEOPOLÍMEROS	10
2.2.1 Conceito e aplicações.....	10
2.2.2 Matérias-primas	12
2.2.3 Modelo de geopolimerização	14
2.2.4 Relações de ativação.....	16
2.2.5 Misturas geopoliméricas autoadensáveis	17
2.2.6 Limitações e desafios futuros.....	19
2.3 PROJETO ESTATÍSTICO DE MISTURA	22
2.3.1 Conceito e aplicações.....	22
2.3.2 Análises estatísticas	27
2.3.3 Otimização múltipla.....	29
2.4 REFORÇO POLIMÉRICO	30
2.4.1 Polímeros.....	30
2.4.2 Polímeros utilizados em impressão 3D.....	31

2.4.3	Degradação dos polímeros	33
2.4.4	Compósitos com reforços poliméricos.....	35
2.5	IMPRESSÃO TRIDIMENSIONAL (3D)	38
2.5.1	Conceito de impressão 3D	38
2.5.2	Impressão 3D na construção civil.....	39
2.5.3	Limitações e desafios da impressão tridimensional	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	DOSAGEM DA MATRIZ	46
3.1.1	Materiais.....	46
3.1.2	Caracterização dos materiais.....	46
3.1.3	Elaboração do projeto estatístico de mistura.....	48
3.1.4	Preparo das soluções e das argamassas.....	52
3.1.5	Comportamento reológico das argamassas	53
3.1.6	Propriedades físicas e mecânicas.....	53
3.1.7	Análise do sódio livre nas matrizes	55
3.1.8	Avaliação do custo das argamassas	55
3.1.9	Otimização da dosagem e validação dos modelos obtidos.....	56
3.2	DESENVOLVIMENTO DAS MALHAS 3D.....	57
3.2.1	Materiais.....	58
3.2.2	Compatibilidade química dos filamentos	58
3.2.3	Avaliação da perda de massa	59
3.2.4	Avaliação mecânica dos filamentos	59
3.2.5	Análises térmicas (DSC/TGA)	61
3.2.6	Análise química (FTIR).....	62
3.2.7	Desenvolvimento das malhas.....	63
3.3	PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	67

3.3.1	Produção dos compósitos.....	67
3.3.2	Avaliação da fratura dos compósitos	68
4	RESULTADOS E DISCUSÕES.....	71
4.1	DOSAGEM DA MATRIZ	71
4.1.1	Caracterização dos materiais.....	71
4.1.2	Propriedades das formulações de base.....	74
4.1.3	Correlações lineares destacáveis	76
4.1.4	Modelos de previsão das propriedades	85
4.1.5	Otimização múltipla e validação dos modelos	90
4.1.6	Análise do pH da matriz otimizada.....	92
4.2	PROPRIEDADES DOS FILAMENTOS E PRODUÇÃO DAS MALHAS.....	94
4.2.1	Solução alcalina.....	94
4.2.2	Avaliação da perda de massa.....	94
4.2.3	Avaliação mecânica dos filamentos	95
4.2.4	Análise térmica	99
4.2.5	Análise química (FTIR)	103
4.2.6	Impressão das malhas.....	105
4.3	AVALIAÇÃO DA FRATURA DOS COMPÓSITOS	107
5	CONCLUSÕES.....	115
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	117
	REFERÊNCIAS.....	119
	APÊNDICE A	131
	APÊNDICE B	133
	APÊNDICE C	135

1 INTRODUÇÃO

Os ligantes geopoliméricos são materiais obtidos por meio da mistura de soluções alcalinas (ativadoras) com um material aluminossilicato (precursor), possuindo elevada resistência à compressão, à abrasão, à altas temperaturas e ao ataque químico, além de não estarem sujeitos a reação álcalis-agregado. Nesse contexto, tem-se aumentado o número de pesquisas e aplicações destes materiais, devido, principalmente, ao menor impacto ambiental quando comparado ao cimento Portland, apresentando, segundo Mohajerani *et al.* (2019), o potencial de reduzir as emissões de CO₂ em até 80%.

Apesar das excelentes propriedades que apresentam, as matrizes geopoliméricas sofrem fratura frágil (YAN *et al.*, 2016), com baixa absorção de energia durante a fratura, o que é característico dos materiais cerâmicos. A fratura frágil é uma limitação da utilização de matrizes cerâmicas mediante solicitações de esforços de tração, sendo necessária a aplicação de reforços que restrinjam esta limitação.

Nas situações em que as solicitações mecânicas não são excessivamente elevadas e que sejam necessários elementos construtivos esbeltos e leves, características que dificilmente serão alcançadas em estruturas de concreto armado convencional, a utilização de reforço têxtil surge como uma interessante alternativa.

O compósito com reforço têxtil é um material inovador e pouco explorado, em que o reforço da matriz é proporcionado por uma malha bidimensional (2D) ou tridimensional (3D) (HEGGER e VOSS, 2008). As malhas são utilizadas para aumentar a resistência à tração e a tenacidade do compósito e, quando utiliza materiais alternativos ao aço, podem ser obtidos elementos construtivos mais duráveis devido à ausência de corrosão metálica (HEGGER e VOSS, 2008; GAYATHRI *et al.*, 2018).

Contudo, Hegger e Voss (2008) ressaltam que existe uma necessidade de técnicas eficazes para produção de reforços têxteis de forma a se obter compósitos resistentes e duráveis. Uma solução plausível pode ser a aplicação da impressão 3D, técnica já utilizada por Cheng *et al.* (2017) e Li *et al.* (2018) na produção de estruturas celulares poliméricas com geometrias análogas a de têxteis 3D.

A impressão 3D é uma técnica que pode otimizar diversos métodos produtivos. Segundo Ligon *et al.* (2017), as vantagens da impressão tridimensional na construção civil são inerentes à redução de problemas encontrados nos modelos convencionais de construção, como a falta de comunicação setorial, o descumprimento de planejamento e cronograma de atividades, as perdas de material e a falta de uniformidade e padronização nos métodos construtivos. Katzer e Szatkiewicz (2019) explanam que a maioria dos estudos sobre impressão 3D em materiais de construção se referem à matriz em estado fresco, desprovendo de trabalhos relacionados aos elementos de reforço.

Além da técnica de produção da estrutura de reforço, as propriedades da matriz também são relevantes em compósitos com reforço têxtil e diferem das propriedades utilizadas em compósitos convencionais, como o concreto armado. A matriz necessita de propriedades reológicas específicas e agregados com dimensões adequadas, de maneira a facilitar sua penetração entre os espaços do reforço. Assim, as interações matriz-reforço permitirão a transferência de carga da matriz para o reforço têxtil (HEGGER e VOSS, 2008; GAYATHRI *et al.*, 2018).

A fragilidade das matrizes cerâmicas, com ênfase nas matrizes geopoliméricas, salienta a necessidade de estudos e desenvolvimentos de reforços duráveis, com adequado desempenho mecânico. Uma possibilidade plausível consiste na associação dos conceitos da tecnologia do concreto têxtil e da impressão 3D, sendo proposto neste trabalho, de forma embrionária, a aplicação de malhas tridimensionais poliméricas impressas, baseadas na teoria dos compósitos têxteis, como reforço de matrizes geopoliméricas.

Como a dosagem de matrizes geopoliméricas consiste em uma tarefa complexa e pouco dominada, o que fez Provis (2018) tratá-la como um dos desafios atuais na tecnologia dos geopolímeros, objetiva-se também, desenvolver um procedimento de dosagem pelo delineamento estatístico de misturas e otimização múltipla, de maneira a compatibilizar as propriedades mecânicas e reológicas da matriz com a geometria do reforço (malha polimérica).

Considerando-se os conceitos da mecânica da fratura, o desempenho do compósito foi compreendido de acordo com ensaios mecânicos controlados, que permitem avaliar a contribuição da malha de reforço 3D no desenvolvimento das fissuras e no potencial de aumentar a tenacidade e a ductilidade do material.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Ao longo do presente estudo é desenvolvida uma revisão de literatura sobre os assuntos que envolvem a produção de um compósito com matriz geopolimérica reforçada por malhas poliméricas 3D impressas. O capítulo é subdividido em cinco seções que auxiliarão na compreensão do tema, no desenvolvimento do programa experimental e na compreensão dos resultados obtidos.

A primeira seção, são realizadas explicações referentes aos materiais compósitos, com ênfase em matrizes cerâmicas e reforços têxteis. Também são apresentadas metodologias aplicadas na avaliação da mecânica da fratura destes materiais.

A segunda seção compreende uma breve contextualização sobre este ligante, incluindo suas propriedades, atuais aplicações e limitações. São expostos também, as matérias-primas utilizadas para a produção deste material, o mecanismo e as reações de geopolimerização, os parâmetros de dosagem obtidos na literatura e os desafios futuros dos conceitos envolvidos.

Impulsionado por limitações nos procedimentos de dosagem de argamassas geopoliméricas auto adensável (AGAA), a terceira seção explana sobre a utilização da metodologia de dosagem denominada por delineamento estatístico de mistura e as análises envolvidas. A eficácia do projeto estatístico de mistura na dosagem da AGAA é avaliada neste trabalho.

A quarta seção é associada à utilização de polímeros como reforço de matrizes frágeis. A sessão contém uma breve introdução sobre polímeros, abordando também sobre os fatores e mecanismos de degradação deste material.

Por fim, são tratados os conceitos de impressão 3D e seu emprego na construção civil, bem como as pesquisas referentes à utilização de reforços poliméricos impressos e as limitações inerentes à tecnologia de impressão 3D.

2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

2.1.1 Conceitos

Os metais, os polímeros e as cerâmicas constituem as três principais classes de materiais. Cada uma é caracterizada por propriedades peculiares que proporcionam vantagens ou limitam o seu uso em determinadas aplicações. A combinação de materiais de classes distintas ou até mesmo pertencentes à mesma classe, de forma a eliminar ou reduzir as limitações individuais, proporcionou o surgimento da classe dos compósitos. Jones (2014) acrescentou que materiais compósitos são capazes de possuir propriedades ausentes em seus constituintes isolados.

Os materiais compósitos vêm sendo usados há milhares de anos, prova disso são os relatos no livro Êxodo (VI a. C.), em que é citada a utilização de palhas como reforço de argilas na produção de tijolos (ROYLANCE, 2008). Os antigos egípcios começaram a utilizar a madeira compensada após descobrirem que a sobreposição de camadas variando a direção das fibras, possui o potencial de aumentar as propriedades mecânicas e a resistência à expansão térmica e higroscópica (JONES, 2014). No início do século XX, o cimento-amianto foi o primeiro compósito cimentício reforçado por fibras produzido em ampla escala (BENTUR e MINDESS, 2014).

As características dos materiais que constituem os compósitos são baseadas em micro ou macrocomponentes, com formas físicas e composições químicas distintas, insolúveis entre si (SMITH e HASHEMI, 2009). Segundo Harris (1999), a combinação de materiais distintos possui o dinamismo de produzir elementos compósitos de geometrias complexas com maior facilidade e menor custo final.

Segundo Callister e Rerwisch (2016), as principais classes de materiais compósitos englobam matrizes reforçadas por fibras, por partículas e os compósitos estruturais. As matrizes cimentícias reforçadas por elementos com elevada resistência à tração formam compósitos com potencial de aplicação estrutural.

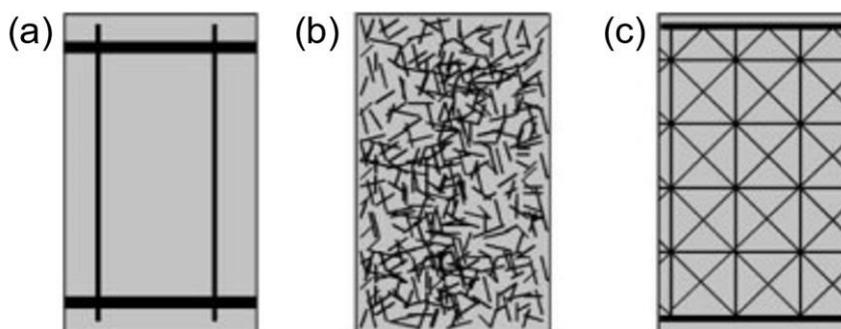
Dentre os compósitos estruturais utilizados na construção civil destacam-se, o concreto armado (matriz cerâmica reforçada geralmente por barras de aço), o concreto reforçado por fibras (matriz cerâmica reforçada por fibras naturais ou sintéticas) e o compósito têxtil (matriz cerâmica reforçada com malhas bidimensionais ou tridimensionais). Para o presente trabalho será tratado com maior importância os conceitos que envolvem compósitos de matrizes cerâmicas e reforços têxteis.

2.1.2 Compósitos com reforços têxteis

O compósito têxtil consiste em um material produzido por meio da inserção de uma malha 2D ou 3D em uma matriz cimentícia com agregados de pequenas dimensões. O reforço têxtil aumenta o potencial de absorver as cargas impostas, melhorando sua tenacidade, ductilidade e resistência à tração (WILLIAMS PORTAL *et al.*, 2014).

Segundo Hegger *et al.* (2006), o reforço têxtil associa os princípios de distribuição orientada do aço no concreto armado com as dimensões das fibras utilizadas para reforçar de matrizes cimentícias, possibilitando o desenvolvimento de reforços leves e com geometria orientada (Figura 1).

Figura 1 – Matriz cimentícia reforçada: (a) por aço, (b) por fibras e (c) por têxtil.



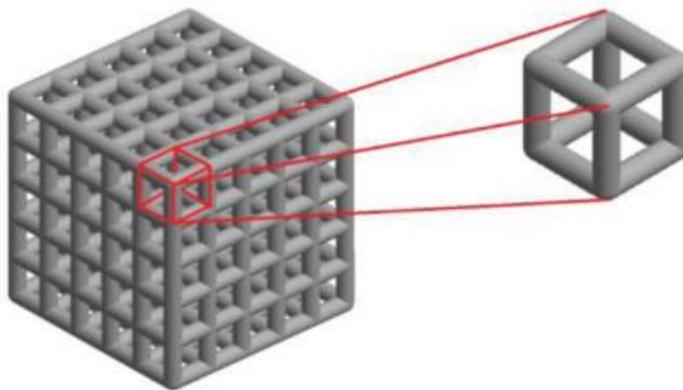
Fonte: Adaptado de (HEGGER *et al.*, 2006).

Goldfeld *et al.* (2016) salientam que o compósito têxtil é um material de construção inovador em se tratando de sustentabilidade, versatilidade, aplicabilidade em novas geometrias estruturais e para auxiliar modificações em estruturas existentes. A versatilidade é referente à capacidade de construir elementos arquitetônicos e estruturais com maior esbeltez e de geometrias complexas.

De acordo com Hegger e Voss (2008), o reforço têxtil é geralmente aplicado em construções de fachadas e em reforços das camadas de pavimentações. Nas aplicações em elementos estruturais, este material ainda apresenta carências de normas e manuais de dimensionamento, já que o seu comportamento difere do comportamento do aço nas estruturas de concreto.

Além da ausência de normas que regulamente o uso deste material, também são necessários métodos que padronizem e melhorem a eficiência de produção (HEGGER e VOSS, 2008). Neste sentido, em um viés tecnológico, Cheng *et al.* (2017) e Li *et al.* (2018) desenvolveram em software de desenhos, malhas tridimensionais homogêneas (Figura 2) e malhas com gradação funcional, utilizando o princípio da variação de densidade celular (Figura 3).

Figura 2 - Estrutura celular cúbica e sua célula unitária.



Fonte: (CHENG *et al.*, 2017).

Figura 3 -Estruturas celulares cúbicas com diferentes densidades relativas.



Fonte: (CHENG *et al.*, 2017).

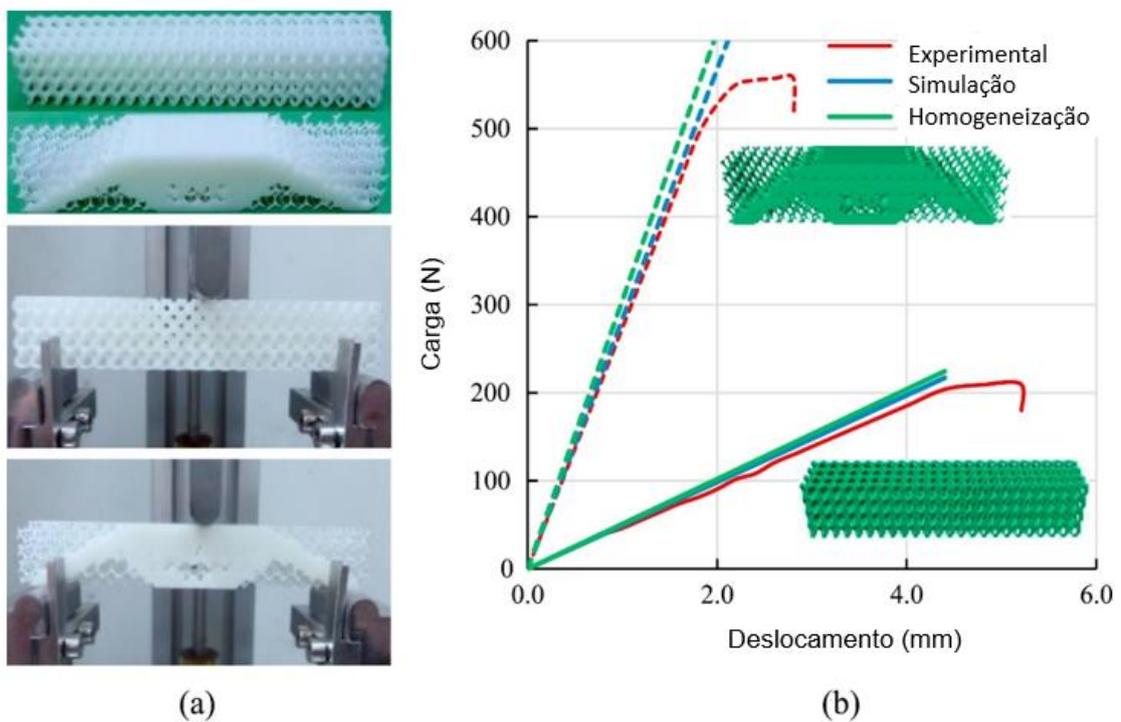
O termo gradação funcional é associado aos materiais em que a composição ou a distribuição das fases constituintes variam gradualmente, de forma orientada, promovendo variação correspondente de propriedades (KIEBACK, NEUBRAND e RIEDEL, 2003; DIAS, 2011).

As estruturas com gradação funcional que se assemelham com as malhas têxteis 3D são caracterizadas por apresentar em distribuição variada de densidade ou porosidade, de acordo com o comportamento físico e mecânico do material. O controle da densidade ao longo do material, além de possibilitar a produção de malhas mais

leves, também auxilia no aumento de rigidez em regiões críticas do material, aumentando o seu desempenho mecânico (LI *et al.*, 2018).

Cheng *et al.* (2017) projetaram e imprimiram duas estruturas tridimensionais, a primeira com distribuição celular homogênea (sem gradação) e a segunda com gradação funcional, avaliando-as por meio de ensaios de flexão três pontos (Figura 4).

Figura 4 - Avaliação comparativa entre estrutura homogênea x estruturas graduadas funcionalmente. (a) ensaio de flexão três pontos (b) diagrama Carga x deslocamento.



Fonte: (LI *et al.* 2018).

Os autores relataram a menor rigidez da malha homogênea em relação a malhas com gradação funcional, resultado esperado, já que a malha foi otimizada considerando a configuração e os pontos de aplicação de carga de um ensaio de flexão três pontos. Ademais, a carga suportada pela malha otimizada foi superior, sendo possível controlar as propriedades de um material, apenas com a correta distribuição da sua densidade, pratica facilitada pelo emprego da impressão 3D.

Vale ressaltar que as pesquisas de Cheng *et al.* (2017) e Li *et al.* (2018) não objetivaram desenvolvimento de malhas para aplicação como reforços de matrizes cimentícias, mas, avaliar métodos de otimização topológica. A associação de matrizes cimentícias com malhas poliméricas impressas surge como um inédito e interessante campo de pesquisa a ser explorado.

2.1.3 Mecânica da fratura dos compósitos

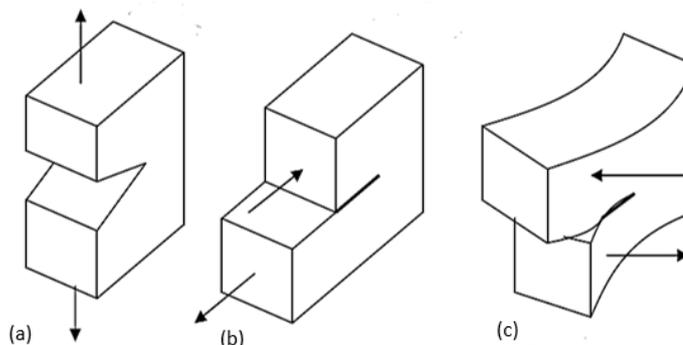
As matrizes cerâmicas apresentam elevada dureza e fragilidade aos esforços de tração, sendo este comportamento um dos limitantes para a aplicação de materiais cerâmicos como elementos estruturais, impulsionando a associação de matrizes frágeis e reforços resistentes à tração (aço, fibras poliméricas e vegetais, entre outros). Nesse contexto, a análise dos mecanismos de fratura dos compósitos é um importante indicador da eficiência dos materiais utilizados como reforço.

A mecânica da fratura avalia o comportamento das fissuras em materiais e estruturas submetidos a carregamentos, dinâmicos ou cíclicos, possibilitando prever o desempenho em serviço de elementos estruturais. Dessa forma, existem diversas contribuições na literatura ressaltando a importância de estudar a cinética da fratura, abrangendo os mecanismos de iniciação, propagação e parada das mesmas (BROEK, 1986; VAN DER VEEN, 1998; ISAIA, 2007).

O princípio que rege os mecanismos de uma fratura se baseia na ideia de que todos os materiais apresentam defeitos, e que próximo aos defeitos ocorrem concentrações de tensões, responsáveis pela propagação de trincas e, conseqüentemente, a fratura do material (BROEK, 1986). Griffith (1920) foi o primeiro a se aprofundar no mecanismo de fratura dos materiais frágeis, propondo que as trincas são produzidas por meio da eliminação brusca das tensões atuantes na superfície de um defeito, ocorrendo posteriormente a estabilização das deformações e das energias potenciais, que retornam ao valor inicial.

São três os modos básicos de sollicitação de uma fratura, modo I (abertura), modo II (cisalhamento) e o modo III (rasgamento). A propagação da fratura ocorre de acordo com o sentido das tensões em que o material está submetido, conforme ilustrados na Figura 5 (BROEK, 1986; ISAIA, 2007; HOU *et al.*, 2017).

Figura 5 - Os três modos de fratura: (a) abertura, (b) cisalhamento e (c) rasgamento.



Fonte: Adaptado de (BROEK, 1986).

Considerando o primeiro modo de fratura, diversos autores (INCE, 2010; REIS, 2011; MO *et al.*, 2014; KOSIOR-KAZBERUK e BERKOWSKI, 2016; VANTADORI *et al.*, 2016; KOSIOR-KAZBERUK e BERKOWSKI, 2019) avaliaram o comportamento à fratura de compósitos por meio do modelo proposto pela RILEM TC 89-FMT e baseado em estudos de Jenq e Shan (1985). Este modelo consiste na determinação do fator crítico de intensidade de tensão ou tenacidade à fratura (K_{Ic}), que é utilizada para indicar a magnitude da concentração de tensão necessária para propagar uma fissura (SARKER *et al.*, 2013).

Além do K_{Ic} , a recomendação RILEM TC-50FMC, baseada no método de Hillerborg (1985), propõe o parâmetro da energia da fratura (GF). A energia de fratura é a energia disponível para formação de uma fissura de área unitária em um material. Este parâmetro também pode ser determinado pelo procedimento RILEM TC 89-FMT, baseado no método de Bazant e Pfeiffer (1987), os dados utilizados por esse método são apenas valor da carga máxima e as dimensões do corpo de prova.

Sarker *et al.* (2013) compararam o comportamento da fratura entre concreto geopolimérico e concreto Portland com a mesma classe de resistência, através da aplicação dos parâmetros GF e K_{Ic} . Os autores observaram que, para as matrizes estudadas, a GF determinada para o concreto geopolimérico foi semelhante ao valor do concreto com cimento Portland. Já na avaliação do K_{Ic} , os valores determinados para o concreto geopolimérico foram superiores, indicando a necessidade de maior tensão para a formação de trincas.

Além do GF e K_{Ic} , foi proposta uma nova metodologia de avaliação de compósitos baseada na medição da resistência residual do material, equivalente à

resistência pós-fissuração da matriz. A resistência residual possibilita obter comparações mais precisas de compósitos (reforçados por fibras), com o comportamento estrutural do concreto armado (Borges, 2017). A EN 14651 (2007), e a ASTM C 1609 (2012) são métodos utilizados para a determinação da resistência residual.

Ressalta-se que estes métodos são estabelecidos para matrizes reforçadas por fibras e alguns parâmetros como a necessidade de entalhe no compósito devem ser tratados com atenção em aplicações adaptadas para compósitos reforçados com têxteis.

2.2 GEOPOLÍMEROS

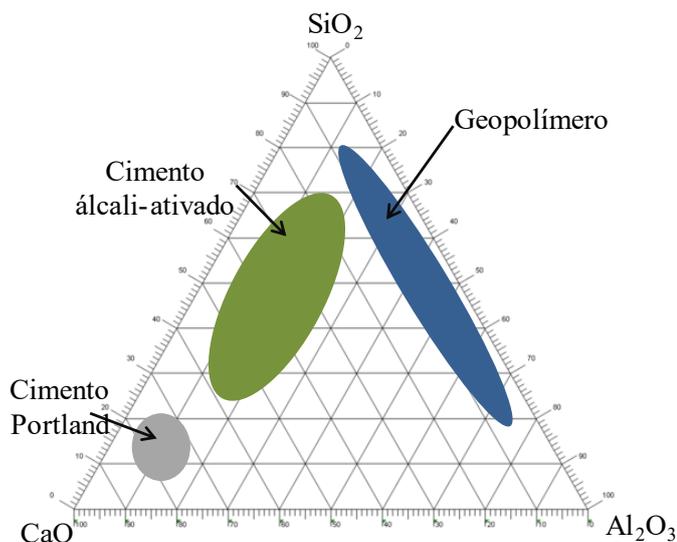
2.2.1 Conceito e aplicações

Provis (2006) definiu geopolímero como uma categoria de ligantes aluminossilicatos sintetizados pela interação de um material sólido aluminossilicato (precursor) e uma fonte de hidróxido de metal alcalino ou silicato (ativador). O mesmo autor explana que o geopolímero é um ligante ideal para a substituição sustentável do cimento Portland comum em diversas aplicações.

Os números de pesquisas envolvendo os ligantes geopoliméricos têm sido ampliados exponencialmente nos últimos anos, o que se deve ao menor impacto ambiental quando comparado ao cimento Portland, podendo reduzir a emissão de CO₂ em até 80% (MOHAJERANI *et al.*, 2019). Além disso, apresentam elevada resistência mecânica, à abrasão, a altas temperaturas e ao ataque químico, além de não estarem sujeitos à reação álcalis-agregado (RAA) (DUXSON *et al.*, 2007).

Muitos autores discutem sobre as terminologias corretas para se referir aos ligantes ativados por soluções alcalinas. Lecomte *et al.* (2006) explicam que o termo “ligante álcali-ativado” é normalmente empregado para se referir aos sistemas ricos em CaO, enquanto o termo “geopolímero” é utilizado para os sistemas com predominância de SiO₂ e Al₂O₃ e baixo teor de CaO. O diagrama ternário da Figura 6 apresenta uma classificação dos ligantes cimentícios, de acordo com seu conteúdo de CaO, Al₂O₃ e SiO₂.

Figura 6 - Identificação dos ligantes cimentícios em relação aos teores de CaO, Al₂O₃ e SiO₂.



Fonte: Adaptado de (PROVIS e BERNAL, 2014).

É consolidado na literatura que o principal produto da hidratação do cimento Portland é o silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Já os ligantes geopoliméricos, baseados em precursores com baixo teor de CaO, possuem estrutura baseada em um gel aluminossilicato alcalino (N-A-S-H), sendo que o “N” representa os óxidos dos elementos alcalinos Na⁺ ou K⁺. A estrutura dos ligantes álcali-ativados, por sua vez, é baseada em um gel N-C-A-S-H, bastante desordenado (PROVIS e BERNAL, 2014; LONGHI, 2015).

Na construção civil, os ligantes geopoliméricos são aplicados na produção de pastas (ROMAGNOLI *et al.*, 2012), argamassas (LATELLA *et al.*, 2008; ALONSO *et al.*, 2017; ONUAGULUCHI, *et al.*, 2017), concretos (RYU *et al.*, 2013), peças pré-moldadas (PROVIS, 2018; SINGH *et al.*, 2015), em matrizes de baixa densidade (MERMERDAS *et al.*, 2017), entre outros.

A aplicação de matrizes alcalinas mais volumosa já registrada no mundo foi a construção de um aeroporto em 2014, na Austrália (Figura 7). Na construção do Brisbane West Wellcamp Airport (BWWA) foram utilizados 40.000 m³ de concreto geopolimérico, empregados na pista de giro, na calçada do pátio e na pista de decolagem do aeroporto. A utilização de escórias e cinza volante como precursores proporcionou uma redução de emissão de 8640 toneladas de CO₂ na atmosfera (GLASBY *et al.*, 2015).

Figura 7 - Fotografia aérea do Brisbane West Wellcamp Airport (BWWA).



Fonte: (GLASBY *et al.*, 2015).

Segundo Davidovits (2013), o cimento geopolimérico já é uma realidade quando se trata de soluções sustentáveis para substituir o cimento Portland, possuindo o potencial de ser utilizado em construção de edificações, vias e rodovias, infraestrutura, entre outras aplicações na construção civil. Como exemplificado na construção do BWWA, a matéria-prima utilizada se baseia em materiais naturais minimamente processados e resíduos industriais, com reduzidas emissões de carbono em seu processamento.

2.2.2 Matérias-primas

De maneira geral, os ligantes álcali-ativados são materiais com produção baseada em dois componentes. O primeiro se trata de um material pulverulento, rico em sílica, alumina e/ou cálcio, que pode ser definido como precursor e o segundo componente se refere ao ativador, que é uma solução alcalina aquosa constituída de hidróxidos e silicatos alcalinos (LONGHI, 2015).

2.2.2.1 Precursores

A composição química e a natureza do precursor são determinantes nas propriedades do ligante obtido, assim como a correta formulação da solução, sendo estas escolhas relativas à aplicação do produto final. Os principais precursores

utilizados para a produção de ligantes geopoliméricos e ligantes álcali-ativados são o metacaulim e a cinza volante, dentre os aluminossilicatos, e as escórias de alto-forno, dentre os materiais ricos em cálcio. Eventualmente, são utilizados outros resíduos industriais e agroindustriais com potencial pozolânico e teores de CaO , Al_2O_3 e SiO_2 adequados para promover as reações de geopolimerização e/ou álcali-ativação.

O metacaulim é um material com elevados teores de SiO_2 e Al_2O_3 , sendo o precursor tradicionalmente mais utilizado devido à sua elevada reatividade nas reações de geopolimerização. O metacaulim é obtido por meio da ativação térmica em uma faixa de temperatura entre 500 e 800°C do caulim, minério encontrado próximo à crosta terrestre (PROVIS e BERNAL, 2014).

Provis, Yong e Duxson (2009) ressaltam que as propriedades do metacaulim variam de acordo com o tamanho da partícula, a pureza e cristalinidade da caulinita de onde esse precursor foi obtido. Esses fatores interferem diretamente na proporção das matérias primas e nas propriedades obtidas durante a produção de geopolímeros, sendo improvável, segundo Provis, Yong e Duxson (2009), que exista uma receita para a produção de ligantes geopoliméricos com metacaulins de fontes distintas.

Resíduo proveniente da queima de carvão mineral, a cinza volante é um precursor aluminossilicato, amorfo, que pode conter ferro (Fe_2O_3) e cálcio (CaO), a depender do tipo de carvão utilizado. Este resíduo leve e de elevada finura, é transportado pelos gases decorrentes da combustão do carvão e captado por filtros ou após a sedimentação eletrostática do material (LONGHI, 2015).

A escória de alto-forno, um resíduo obtido por meio da fusão das impurezas contidas no minério de ferro com fundentes (calcário e/ou dolomita) e carvão mineral, para a fabricação do ferro-gusa (NEVILLE *et al.*, 2013). Por ser um material geralmente amorfo e rico em cálcio, apresenta composição química interessante para a aplicação em ligantes álcali-ativados. Além disso, a elevada produção do ferro-gusa (200 a 300 kg por tonelada de ferro-gusa), resulta em larga escala de geração da escória, depositadas nas usinas, necessitando de destinação adequada (LANGARO, 2016).

2.2.2.2 Ativadores

Os ativadores alcalinos utilizados nas reações de geopolimerização são basicamente soluções líquidas de elementos alcalinos (Na, K ou Li). Os ativadores mais comuns consistem em solução de hidróxido de sódio (NaOH) com água destilada e o silicato de sódio industrializado, com a formulação de $\text{Na}_2(\text{SiO}_2)_n\text{O}$ (MOHAJERANI *et al.*, 2019). O hidróxido de potássio e o silicato de potássio também são utilizados, entretanto, com menor frequência, devido ao elevado custo quando comparados ao respectivos de sódio.

Segundo Tong *et al.* (2018), as soluções alcalinas comumente utilizadas causam impactos significativos no custo e na pegada ecológica dos ligantes geopoliméricos. O autor ressaltou a importância do uso de ativadores produzidos a partir de resíduos e materiais com menor emissão de CO_2 e menor consumo energético. Alguns autores utilizaram o silicato de sódio alternativo, produzido com a utilização de sílica ativa, hidróxido de sódio e água destilada (LONGHI, 2015) ou com a cinza da caca de arroz, hidróxido de sódio e água (TONG *et al.*, 2018; GERALDO *et al.*, 2018).

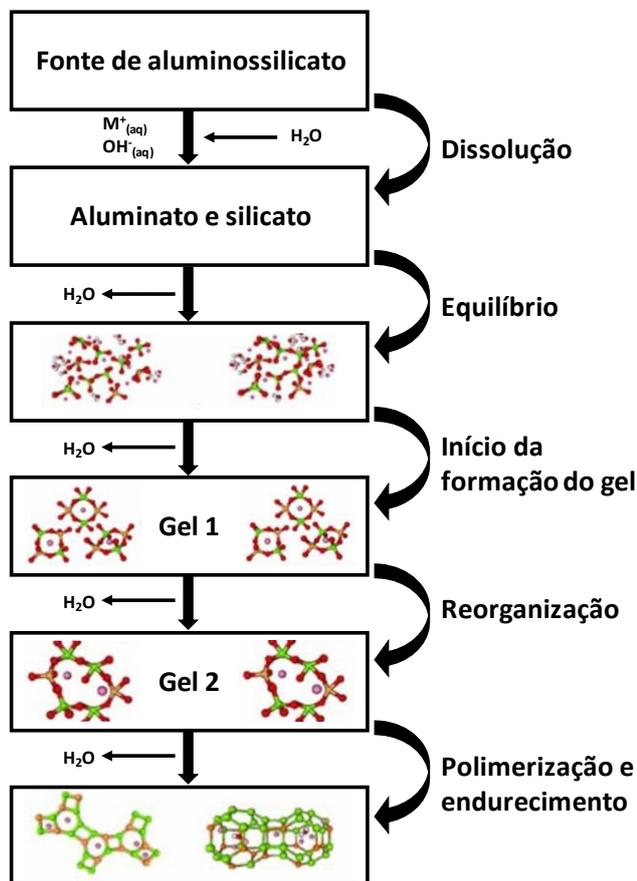
2.2.3 Modelo de geopolimerização

A reação de geopolimerização consiste em um conjunto de reações químicas que, em meio alcalino, aluminossilicatos, parcialmente ou completamente amorfos, são convertidas em redes poliméricas tridimensionais. A cinética da reação depende da natureza da fonte aluminossilicato e da solução alcalina utilizada (LIEW, HEAH e KAMARUDIN, 2016). Baseado no modelo de ativação alcalina de materiais aluminossilicatos, proposto por Glukhovsky em 1959 (GLUKHOVSKY, 1959), alguns autores apresentaram modelos simplificados das reações de geopolimerização em meio alcalino, conforme apresentado na Figura 8 (DUXSON *et al.*, 2006; YAO *et al.*, 2009).

Inicialmente ocorre a dissolução rápida da fonte de aluminossilicato sólido através do contato com a solução alcalina, decompondo as ligações covalentes Si-O-Si e Si-O-Al, dissolvendo os aluminatos e silicatos do material. Tais espécies são introduzidas na fase aquosa, que pode já conter silicato da solução ativadora,

formando uma mistura complexa de silicatos, aluminatos e aluminossilicatos (DUXSON *et al.*, 2005; YAO *et al.*, 2009; LONGHI, 2015).

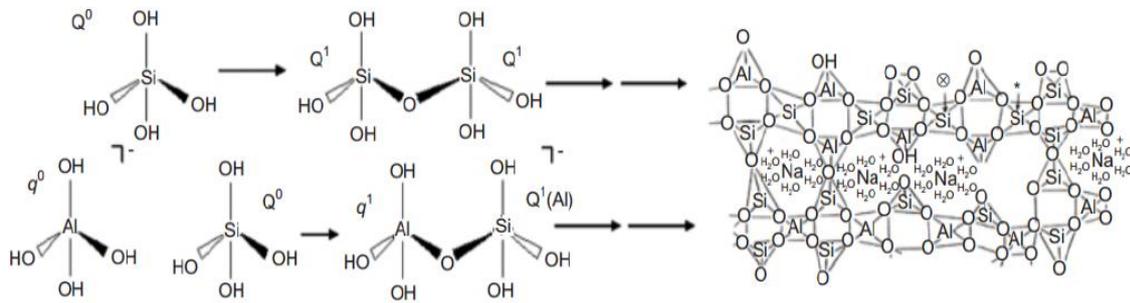
Figura 8 – Modelo de geopolimerização proposto por Glukhovsky em 1959.



Fonte: (adaptado de DUXSON *et al.*, 2006; YAO *et al.*, 2009).

Em soluções concentradas, esse mecanismo resulta na produção de um gel por meio de reações de condensação (Figura 9), liberando a água utilizada durante a dissolução dos aluminatos e silicatos, formando posteriormente arranjos de redes aluminossilicatos tridimensionais, constituindo o geopolímero (SHARP, MACPHEE e GARTNER, 2010; LONGHI, 2015).

Figura 9 - Esquema da reação de condensação entre aluminatos e silicatos.



Fonte: (SHARP, MACPHEE e GARTNER, 2010).

O tempo para a solução de aluminossilicato alcançar a supersaturação, e formar um gel contínuo, varia consideravelmente com as condições de processamento da matéria-prima e as condições de composição e síntese da solução (DUXSON *et al.*, 2006).

2.2.4 Relações de ativação

A quantidade inicial de óxido de sódio (Na_2O), sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) governa as reações de geopolimerização das matrizes geopoliméricas. Assim, Davidovits (1982) propôs faixas de razões molares entre estes óxidos (Tabela 1), para que a resistência mecânica e a durabilidade desejadas aos geopolímeros sejam alcançadas.

Tabela 1 - Razões molares entre óxidos propostas para dosagem de geopolímeros.

Razões molares de óxidos	Faixas ideais
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,50 – 4,50
* $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,20 – 0,28
* $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,80 – 1,20
* $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	15,00 – 17,50

Obs.: * É possível substituir Na por K ou Li.

Fonte: (DAVIDOVITS, 1982).

Dentre as razões molares supracitadas, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se destaca por ser mais efetiva nas propriedades mecânicas das matrizes geopoliméricas. Segundo Singh *et*

al. (2015) e Juengsuwattananon *et al.*, (2019), após a dissolução dos aluminossilicatos reativos, na primeira etapa da geopolimerização, unidades tetraédricas $[\text{SiO}_4]$ e $[\text{AlO}_4]$ liberadas na solução são ligadas, compartilhando átomos de oxigênio e formando ligações de Si-O-Al-O em redes. Enquanto isso, a carga negativa de Al na coordenação de dobras IV é balanceada com espécies catiônicas como Na^+ , K^+ e Ca^{2+} .

Considerando uma situação hipotética em que toda alumina (Al_2O_3) presente no precursor seja reativa, a razão molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, necessária para que não haja cátions alcalinos livres, seria igual a 1. Dificilmente serão encontrados materiais precursores com o Al_2O_3 presente totalmente reativo, indicando que a razão 1 é uma razão teórica que não deve ser ultrapassada, para garantir o controle de Na^+ livre na matriz.

Os cátions alcalinos livres, além de serem indicativos de excesso de ativador nas reações, o que não seria economicamente interessante, podem, também, ser responsáveis por manifestações de eflorescência na superfície das matrizes geopoliméricas, conforme será discutido na próxima seção.

2.2.5 Misturas geopoliméricas autoadensáveis

O início do desenvolvimento de misturas autoadensáveis se deu no Japão, em 1988, quando Okamura, com o intuito de eliminar os defeitos gerados durante o lançamento e o adensamento do concreto, produziu misturas com elevada fluidez (OKAMURA e OUCHI, 2003). Devido à uma série de vantagens promovidas pelas misturas autoadensáveis, como a rapidez na execução das estruturas, redução de custos com mão de obra e equipamentos, melhor acabamento superficial etc. (OKAMURA e OUCHI, 2003; SHI, 2015; RANJBAR *et al.*, 2016), o uso deste tipo de mistura se difundiu no mundo rapidamente.

Shi *et al.* (2015) apontam a existência de distintos métodos de dosagem das matrizes autoadensáveis, são eles: os empíricos (KHALEEL e RAZAK, 2014), os baseados na resistência à compressão (DINAKAR, SETHY e SAHOO, 2013; ASHISH e VERMA, 2019), os fundamentados no empacotamento das partículas (KANADASAN, RAZAK, 2014; LI, CHEN E WAN, 2017), e os embasados na reologia da pasta (FERRARA, PARK e SHAH, 2007; ZHANG *et al.*, 2019). O uso destes

métodos, concebidos para a dosagem de concretos à base de cimento Portland, não foi consolidado para as matrizes à base de geopolímeros, que apresentam escassez de métodos sistemáticos de dosagem.

A complexidade nas propriedades reológicas das matrizes geopoliméricas promovidas por seus constituintes, converge com a limitação de estudos sobre AGAA (ROMAGNOLI *et al.*, 2012; ABOULAYT *et al.*, 2018). As pesquisas que envolvem misturas geopoliméricas autoadensáveis fazem o uso de métodos empíricos (NURUDDIN *et al.*, 2011; DEMIE *et al.*, 2013; MEMON *et al.*, 2013; HENIGAL *et al.*, 2017; PATEL e SHAH, 2018), que, geralmente, fixam as proporções de materiais secos e variam as proporções das soluções líquidas ou aditivos plastificantes, até se obterem as propriedades reológicas adequadas.

Embora as dosagens realizadas por meio de métodos empíricos forneçam formulações que atendam às propriedades autoadensáveis, esta metodologia não garante que a formulação obtida seja a mais adequada, englobando simultaneamente a melhor opção de desempenho mecânico, propriedade reológica, otimização de materiais e custo. Além disso, os métodos empíricos podem se tornar um trabalho árduo, por exemplo, Henigal *et al.* (2017) necessitaram de 32 formulações para avaliar as propriedades de uma matriz auto adensável.

Apesar da ausência de métodos eficientes para a dosagem de AGAA, os procedimentos e limites para avaliação das misturas são consolidados e fazem o uso dos parâmetros de autoadensabilidade propostos pela Federação Europeia de Produtos Químicos para Construção e Sistemas de Concreto (EFNARC 2002). A EFNARC (2002) propõe limites ideais e métodos de ensaios para avaliar a capacidade passante (Anel J, Caixa L e Caixa U), capacidade de preenchimento (*Slump flow*, $T_{50\text{cm}}$ e Funil V) e resistência à segregação (Funil V e $T_{5\text{minutos}}$) em dosagem de concreto autoadensável baseado em cimento Portland.

Para as análises em argamassas ou misturas isentas de agregados graúdos, a EFNARC (2002) propõe ensaios mais simples, por exemplo, o mini-slump e o mini-funil V, que possibilitam a determinação, respectivamente, do diâmetro de espalhamento e do tempo de escoamento das misturas. Sendo que, alguns estudos apontam a correlação entre o diâmetro de espalhamento e a tensão de escoamento, e entre o tempo de escoamento e a viscosidade plástica das misturas (LE ROY e

ROUSSEL, 2005; SCHWARTZENTRUBER, LE ROY e CORDIN, 2006; BENABED *et al.*, 2012; MENDES, BAUER e SILVA, 2017).

2.2.6 Limitações e desafios futuros

2.2.6.1 Viabilidade técnica e financeira

Mehta e Siddique (2016) ressaltam que a necessidade de cura térmica e a utilização de ativadores alcalinos são as maiores limitações para a aplicação dos ligantes geopoliméricos. Além disso, as propriedades químicas e físicas das matérias-primas utilizadas como material precursor não possuem uniformidade, variando de acordo com a fonte e/ou o procedimento de produção e dificultando a sistematização da dosagem dos ativadores químicos.

Os desafios quanto ao custo e a segurança de preparo e aplicação desse material foram tratados por Aleem e Arrumairaj (2012). Embora os materiais utilizados como precursores sejam geralmente resíduos industriais ou materiais de baixo custo, os autores ressaltam que as soluções alcalinas utilizadas como ativadores químicos encarecem a produção dos ligantes geopoliméricos.

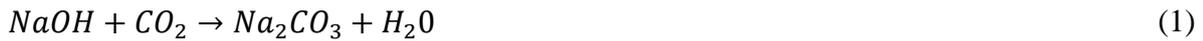
Segundo Aleem e Arrumairaj (2012), também existem riscos à saúde durante a aplicação devido à elevada alcalinidade das soluções ativadoras e das matrizes geopoliméricas durante a mistura e a aplicação, evidenciando a necessidade de padronização de métodos e equipamentos para produção e manuseio desse material, tornando a prática mais segura.

2.2.6.2 Limitações de aplicações

No contexto da aplicação, têm sido estudadas algumas limitações que são características nos ligantes geopoliméricos, tais como a eflorescência (KANI, ALLAHVERDI e PROVIS, 2012, PROVIS e BERNAL, 2014; LONGHI *et al.*, 2019) e a retração ao longo do tempo (DEB *et al.*, 2015; PIRES *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2019).

O excesso de sódio livre não reagido (PROVIS e BERNAL, 2014) e a microestrutura geralmente porosa das matrizes geopoliméricas (KANI, ALLAHVERDI, e PROVIS, 2012), associados à fraca ligação do sódio na estrutura do geopolímero (SZKLORZOVÁ e BÍLEK, 2018), são os principais fatores na formação da

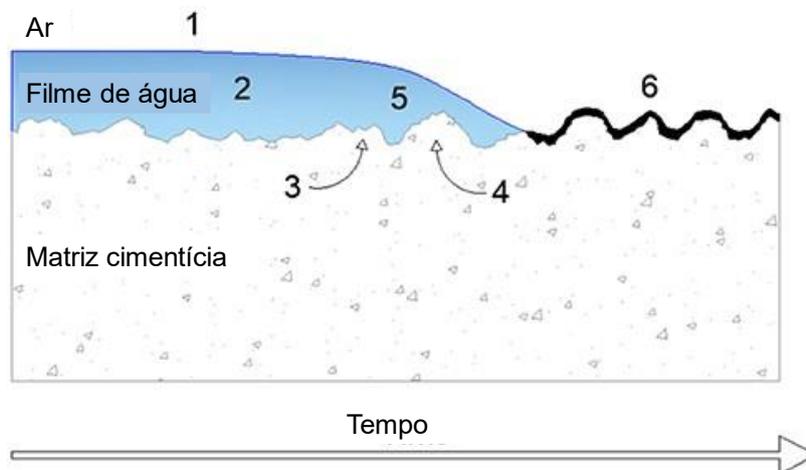
eflorescência. A eflorescência é um fenômeno que consiste em depósito de sal na superfície de um material poroso, geralmente promovido pela reação do cátion Na^+ lixiviados da solução de poros, com o dióxido de carbono (CO_2) da atmosfera, formando carbonato de sódio (Na_2CO_3), conforme a Equação 1.



Dow e Glasser (2003) propôs um modelo para explicar o mecanismo de formação de eflorescência em matrizes baseadas em cimento Portland (Figura 9), que embora seja fundamentado em reações que envolvam o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se aproxima do que ocorrem com o NaOH .

Na primeira fase, ocorre na interface ar-água (1) a dissolução do CO_2 em água, em seguida o CO_2 é convertido em espécies aquosas no filme d'água (2), simultaneamente são liberados $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na solução dos poros (3), seguido por dissolução do hidróxido de cálcio também na solução (4), estando livre para difundir entre a interface matriz água (5), sendo que a reação do carbonato com o cálcio ocorre instantaneamente, formando CaCO_3 , decorrendo por fim, a precipitação do carbonato de cálcio na superfície (6) da matriz, mediante a extinção da umidade.

Figura 10 – Esquema de formação da eflorescência em matriz de cimento Portland.



Fonte: (LONGHI 2019, adaptado de DOW e GLASER, 2003).

O fenômeno geralmente é um problema estético, mas pode resultar em expansão nos poros das matrizes cimentícias, promovendo fissuras (DOW e GLASSER, 2003) ou aumento da porosidade quando há lixiviação nas matrizes geopoliméricas (LONGHI *et al.*, 2019), conseqüentemente, ambas as reações levam à redução da resistência mecânica. Para o uso das matrizes geopoliméricas na construção civil, faz-se necessária a compreensão e o controle da eflorescência para se manter o desempenho mecânico e a durabilidade da estrutura (LONGHI *et al.*, 2019).

O excesso, ou a escassez da água, também pode causar inconvenientes nas matrizes geopoliméricas, tais como: instabilidades das misturas em estado fresco ou descontinuidades físicas em estado endurecido (PIRES *et al.*, 2017). As descontinuidades físicas ocorrem como forma de aliviar as tensões hidrostáticas dos poros capilares devido à secagem (DEB *et al.*, 2015). Essas tensões podem causar microfissuras (PIRES, 2017), permitindo a penetração de agentes agressivos no material (DEB, *et al.*, 2015).

Segundo Deb *et al.* (2015), a perda de umidade das matrizes geopoliméricas nas primeiras idades ocorre devido a diversos fatores, tais como a temperatura e umidade de cura, a relação água/ligante e a geometria dos elementos construídos. Contudo, as tensões de retração na matriz são observadas durante os primeiros meses de seu preparo, sendo afetadas pelas propriedades dos agregados, alcalinidade das soluções ativadoras, propriedades dos precursores e ambiente de cura.

2.2.6.3 Desafios futuros

Provis (2018) listou as prioridades de pesquisa na área de matrizes alcalinas, incluindo:

- Desenvolvimento e otimização de projetos de mistura com base em uma gama cada vez mais ampla de matérias-primas e ativadores, incluindo ligantes de uma e duas partes;
- Análise das características de durabilidade, em particular as interações entre o ligante e o reforço de aço;
- Desenvolvimento de aditivos apropriados para permitir o controle reológicos;

- Desenvolvimento de ativadores com menor impacto ambiental que o hidróxido de sódio ou o silicato de sódio e com rápida produção;
- Validação e padronização de métodos de teste e especificações baseadas no desempenho dos cimentos e concretos álcali-ativados;
- Melhor precisão e base técnica da avaliação ambiental de ativadores, precursores e misturas de concreto.

Dentre os pontos citados pelo autor, ressalta-se que já existem estudos voltados para o desenvolvimento de ativadores com menor impacto ambiental (LONGHI *et al.*, 2016; GERALDO *et al.*, 2018). Quanto aos aditivos para controle reológico, é importante salientar que as pesquisas envolvendo este tema se referem à adaptação dos aditivos comumente empregados nas matrizes de cimento Portland, sendo este, um dos maiores obstáculos para dosagem de matrizes geopoliméricas com propriedades autoadensáveis.

2.3 PROJETO ESTATÍSTICO DE MISTURA

2.3.1 Conceito e aplicações

As pesquisas que envolvem matrizes geopoliméricas geralmente fazem o uso de dosagens baseadas em relações descritas na literatura, como as relações propostas por Davidovits (1982). Todavia, essas matrizes são constituídas por ativadores, precursores, podendo conter agregados graúdos e miúdos, aditivos e adições, sendo necessário desenvolver métodos alternativos de dosagem, que alinhem as características das matérias primas com as propriedades mecânicas e reológicas do material.

Uma metodologia promissora para a dosagem de misturas constituídas de múltiplos ingredientes é o delineamento estatístico de mistura, cujos princípios foram estabelecidos por Henry Scheffé em 1958 (SCHEFFÉ, 1958). A aplicação desta metodologia permite, a partir de projetos experimentais concisos, elaborar modelos estatísticos para a previsão de comportamento, avaliar a influência de cada ingrediente nas propriedades das misturas e, associando-a a uma ferramenta de otimização múltipla, determinarmos a formulação de menor custo e que apresenta o comportamento desejado.

No segmento da construção civil, as recentes aplicações do delineamento estatístico de misturas apresentaram desempenho satisfatório na dosagem de fibrocimentos (DIAS *et al.*, 2010; DIAS, SAVASTANO JR., JOHN, 2010; DIAS *et al.*, 2018), de pastas geopoliméricas (ROMAGNOLI *et al.*, 2012), de argamassas geopoliméricas de baixa densidade (MERMERDAS *et al.*, 2017) e de argamassas autoadensáveis a base de cimento Portland (AZIMINEZHAD *et al.*, 2018).

Em experimentos com misturas, a soma das frações (mássicas, volumétricas etc.) dos ingredientes é igual a 1 (Equação 2). Para a metodologia do presente trabalho, será considerada apenas a fração mássica dos ingredientes. Estas frações são estrategicamente variadas e as propriedades aferidas das diferentes formulações são utilizadas na elaboração dos modelos de regressão (SCHEFFÉ, 1958; PIEPEL, 2006; CORNELL, 2011; JAVIER, 2015; ANDERSON, 2018).

$$\sum_{i=1}^q X_i = 1 ; 0 \leq X_i \leq 1 \quad (2)$$

As propriedades medidas nos experimentos são relacionadas utilizando, geralmente, os polinômios de Scheffé. Os modelos denominados polinômios canônicos de Scheffé, linear (Equação 3), quadrático (Equação 4) ou de ordem superior, após devida checagem da validade, têm sido empregados para relacionar as propriedades das misturas cimentícias com a proporção dos ingredientes (DIAS, SAVASTANO JR., JOHN, 2010; AKALIN *et al.*, 2010; ARIMANWA *et al.*, 2011; DAMINELI, 2013; EL HAMEED, 2016).

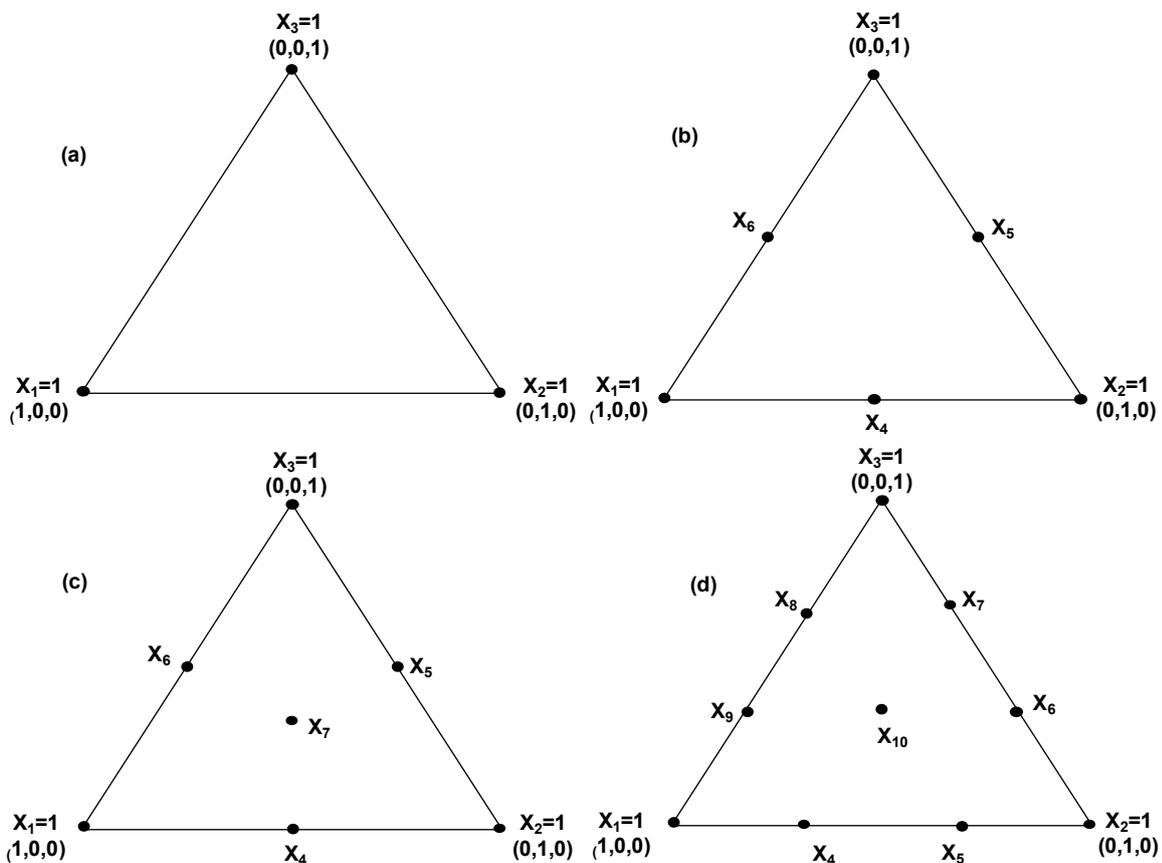
$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q \beta_i X_i \quad (3)$$

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q \beta_i X_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j \quad (4)$$

Em que: X_i é a fração mássica ou volumétrica do i ésimo ingrediente, q é o número de ingredientes no projeto experimental, \hat{y} é o valor previsto pelo modelo para a propriedade em análise, β_i o é coeficiente constante do termo X_i do polinômio de ajuste, assim como β_{ij} é o coeficiente para $X_i X_j$ e X_i é a proporção do i ésimo material constituinte.

A área geométrica formada pelas proporções dos ingredientes de um experimento de mistura é definida como região *simplex*. Considerando a situação hipotética de um experimento de mistura com três componentes (X_1 , X_2 e X_3), será obtido um *simplex* triangular, contendo a quantidade mínima de pontos para geração de modelos lineares (3 pontos), quadráticos (6 pontos), cúbicos simples (7 pontos) e cúbicos completo (10 pontos), com distribuição das proporções dos componentes conforme a Figura 11.

Figura 11 – Sistema hipotético de coordenadas simplex para geração de modelos: a) lineares; b) quadráticos; c) cúbicos simples; d) cúbicos completos.

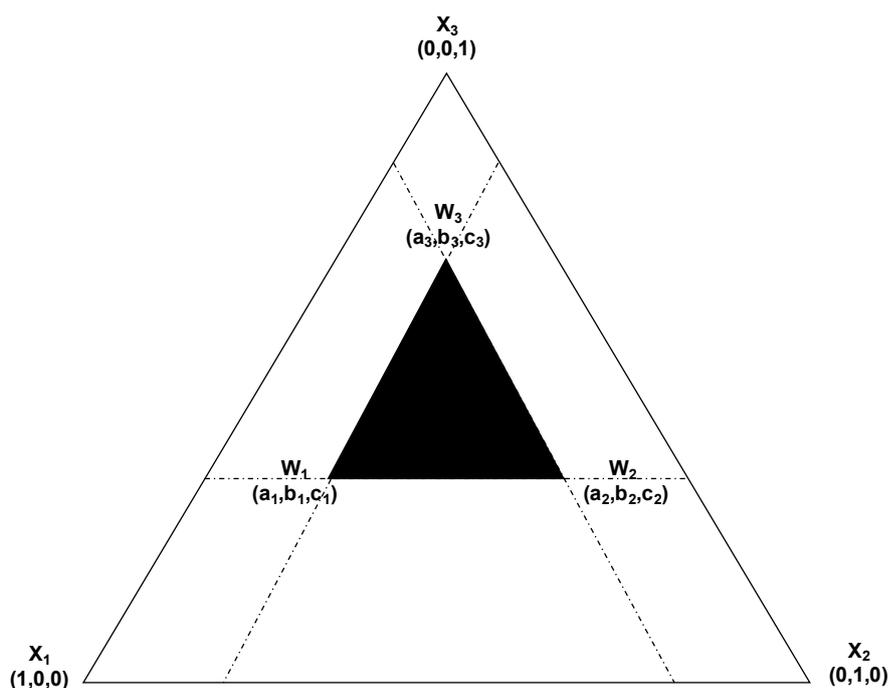


Fonte: (O AUTOR).

Os vértices dos triângulos são referentes às misturas puras, ou seja, compostas por apenas um dos ingredientes, enquanto o ponto central do triângulo representa a mistura composta por proporções iguais de todos os componentes. Contudo, para produção de ligantes geopoliméricos, em que são necessários pelo menos dois ingredientes (precursor e ativador), as misturas puras não são praticáveis.

A Figura 12 ilustra um experimento (região em preto), em que os limites mínimos das frações das matérias-primas não são necessariamente 0 e os limites máximos não são necessariamente 1, sendo os novos limites representados por w_1 , w_2 e w_3 e as proporções dos componentes representadas por a , b e c .

Figura 12 – Diagrama representando experimento em que as misturas apresentam limitações nas proporções de cada ingrediente.



Fonte: (O AUTOR).

Essa condição é possibilitada por meio do projeto de vértices extremos, desenvolvido por MacLean e Anderson (1966). O projeto de vértices extremos é um caso particular de delineamento estatístico de mistura em que vários ingredientes têm suas frações limitadas entre valores mínimos e máximos, que podem ser diferentes

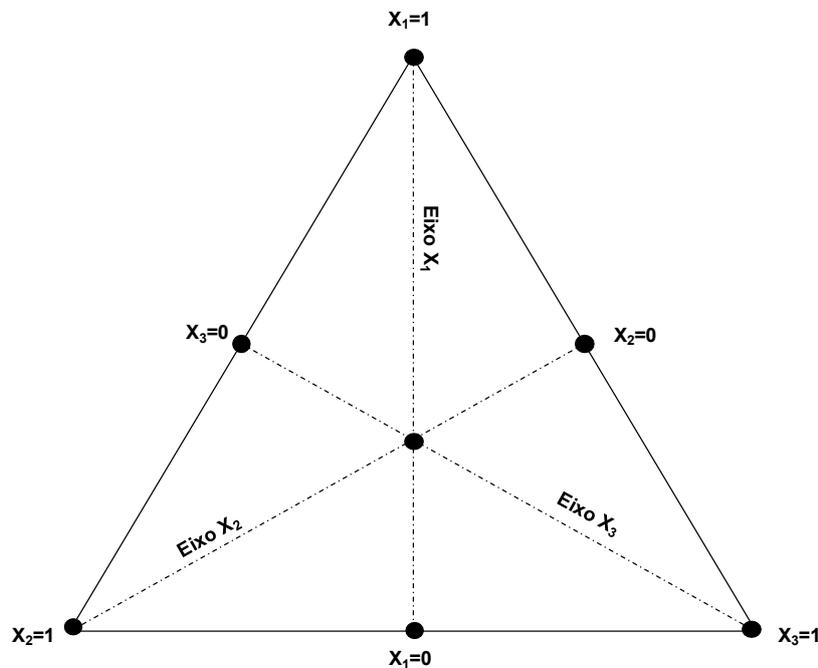
de 0 e 1 (Equação 5). Os limites de consumo de cada matéria-prima são estabelecidos por impedimentos tecnológicos, econômicos e de disponibilidade de matéria-prima,

$$0 \leq a_i \leq X_i \leq b_i \leq 1 \quad (5)$$

em que X_i é a fração correspondente à fração da i ésima matéria-prima, a_i é o limite inferior da fração da i ésima matéria-prima e b_i é o limite superior.

Em situações que o número de constituintes de uma mistura é considerável ($q \geq 6$), como pode ser o caso de misturas geopoliméricas, recomenda-se utilizar o projeto axial denominado *screening* (MARQUARDT e SNEE, 1974). Neste tipo de projeto, a escolha dos pontos de cada formulação é obtida de maneira que eles estejam contidos nos eixos da região triangular (Figura 13). Assim, ao se variar a posição do ponto, estamos variando X_i , mantendo a proporção entre os demais ingredientes.

Figura 13 – Pontos experimentais na estratégia screening.



Fonte: (DIAS, 2011).

O projeto *screening* é ideal para examinarmos as importâncias dos ingredientes utilizados na mistura (PIEPEL *et al.*, 2005), permitindo a obtenção de regras de misturas para compósitos cimentícios a partir de projetos experimentais enxutos (DIAS, SAVASTANO JR e JOHN, 2010).

2.3.2 Análises estatísticas

As influências de cada material nas propriedades em estudo podem ser verificadas por meio da determinação da correlação linear r entre duas variáveis (Equação 6), ou seja, entre a resposta experimental (propriedade) e as frações mássicas de cada ingrediente.

$$r = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \frac{(X_i - \bar{X})}{S_x} \cdot \frac{(Y_i - \bar{Y})}{S_y} \quad (6)$$

Em que N representa o número de formulações avaliadas, X_i é a i ésima fração mássica do material considerado, \bar{X} é a média das frações mássicas do material, S_x é o desvio padrão das frações mássicas do material, Y_i é o i ésimo valor para a propriedade considerada, \bar{Y} é o valor médio para a propriedade considerada e S_y é o desvio padrão dos valores para a propriedade considerada.

Este parâmetro estatístico varia entre -1 e 1, sendo que, quando o módulo do valor se aproxima de 1, significa que há uma forte correlação entre as variáveis. O valor positivo ou negativo representa que a propriedade aumenta ou diminui, respectivamente, com o aumento da fração mássica. Além disso, se o valor se aproxima de zero, é uma indicação de que não existe correlação linear entre a propriedade e a fração do material.

A qualidade de ajuste dos polinômios de Scheffé é avaliada por meio dos coeficientes de determinação R^2 , R^2 ajustado (R^2_{adj}) e R^2 de previsão (R^2_{pred}). O parâmetro estatístico R^2 (Equação 10) expressa o quanto o modelo foi capaz de representar os dados experimentais obtidos. O R^2_{adj} (Equação 11) é um fator de correlação mais eficiente para avaliar a precisão dos modelos e leva em consideração

o número de parâmetros do modelo (p) e o grau de liberdade dos valores experimentais observados em relação aos valores teóricos previstos pelos modelos. Já o R^2_{pred} é uma medida da precisão do modelo em prever uma medida (Equação 12). Quanto mais esses parâmetros se aproximam de 1, mais o modelo se aproxima dos resultados experimentais

$$SST = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y}_i)^2 \quad (7)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (8)$$

$$SSR = SST - SSE \quad (9)$$

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (10)$$

$$R^2_{ajustado} = 1 - \frac{\frac{SSE}{N-p}}{\frac{SST}{N-1}} \quad (11)$$

$$R^2_{pred} = 1 - \frac{SST}{SSR + SSE} \quad (12)$$

Em que SST é a soma total dos quadrados dos desvios dos valores experimentais em relação à média experimental, y_i é o i ésimo valor experimental, \bar{y}_i é a média dos valores experimentais, SSE é a soma dos quadrados dos desvios dos valores experimentais em relação ao valor previsto pelo modelo, N é o número de resultados experimentais, \hat{y}_i é o i ésimo valor previsto pelo modelo e SSR é a soma dos quadrados dos desvios devido ao modelo.

O valor-F, parâmetro estatístico determinado conforme a Equação 13 pode ser comparado com o F crítico, que é obtido conforme a distribuição de Fisher-Snedecor (MAGALHÃES e DE LIMA, 2002), de acordo com o nível de significância adotado, com grau de liberdade da soma dos quadrados dos desvios devido ao modelo e com o grau de liberdade da soma dos quadrados dos desvios dos valores experimentais em relação ao valor previsto pelo modelo.

$$F = \frac{\frac{SSR}{p-1}}{\frac{SSE}{N-p}} \quad (13)$$

São considerados apropriados os modelos que apresentarem valor de F superior ao crítico.

Ademais, a falta de ajuste (*lack of fit*) também é um parâmetro estatístico importante para avaliar a qualidade de um modelo por meio da repetibilidade dos resultados. Supondo que as propriedades de um projeto experimental tenham sido medidas em duplicata e que sejam, hipoteticamente, adotados modelos lineares para representa-las, então, para cada valor de X existem dois valores de Y distintos. Neste contexto, qualquer que seja o modelo adotado para representar a propriedade, ele não poderá passar simultaneamente pelos dois valores medidos, restando resíduos, que podem ser atribuídos. A soma quadrática residual não contemplada pelo modelo pode ser associada aos erros aleatórios e à falta de ajuste, sendo que, a parcela inerente à falta de ajuste pode ser amenizada, adotando-se um modelo de ordem superior (NETO *et al.*, 2010).

2.3.3 Otimização múltipla

Nos procedimentos de dosagem em que é necessário considerar múltiplas propriedades, como por exemplo, a dosagem de uma matriz cimentícia autoadensável, em que se necessita considerar suas propriedades mecânicas e seu comportamento reológico, é fundamental a utilização de métodos de otimização múltipla.

Derringer e Suich (1980) propuseram um método de otimização múltipla baseado na função desejabilidade global, que consiste no peso entre 0 a 1, dado ao valor da propriedade. O procedimento de Derringer e Suich busca a maximização da desejabilidade global da solução no problema de otimização. Esta, por sua vez, é igual a média geométrica das desejabilidades individuais obtidas com a solução para as propriedades avaliadas. A otimização é obtida por meio da maximização, normalização ou minimização das propriedades envolvidas.

Na minimização, o valor da função da desejabilidade aumenta quando o valor da resposta é reduzido. Na normalização, o valor da desejabilidade aumenta quando a resposta se aproxima do valor do alvo estabelecido. Na maximização, o valor da função desejabilidade aumenta com o valor da resposta (DERRINGER e SUICH, 1980).

2.4 REFORÇO POLIMÉRICO

2.4.1 Polímeros

O termo polímero tem origem em duas palavras gregas, poli (muitas) e mero (partes). Um polímero é, portanto, uma molécula composta pela junção de múltiplos monômeros (uma unidade de repetição), unidas por ligações covalentes. De acordo com o tipo do monômero, o tipo de ligação covalente e a quantidade média de meros por cadeia, os polímeros podem ser empregados na produção de plásticos, elastômeros e materiais compósitos (CANEVAROLO JR., 2006; DE PAOLI, 2009; CALLISTER e RETHWISCH, 2016).

Uma interessante classe dos polímeros consiste nos termoplásticos, que, quando submetido à um aumento de temperatura, fluidificam, e quando se retira essa condição o material solidifica na forma desejada. A principal propriedade dos termoplásticos é a reversibilidade, ou seja, com um novo aumento da temperatura, o material fluidifica novamente (CANEVAROLO JR., 2006; CALLISTER e RETHWISCH, 2016).

Em dimensões moleculares, na medida em que os polímeros são aquecidos, as intensidades das forças de ligações secundárias (ligações fracas entre as cadeias) reduzem devido ao movimento das moléculas, facilitando o movimento das cadeias adjacentes ao aplicar uma tensão (CANEVAROLO JR., 2006; CALLISTER e RETHWISCH, 2016).

Os polímeros termoplásticos são utilizados na produção de peças que necessitam de alto desempenho mecânico, boa tenacidade e excelente estabilidade dimensional, geralmente utilizados nas indústrias eletroeletrônicas e automobilísticas. Essas características são comuns nos polímeros PET, ABS, PLA, *Nylon*, entre outros (CANEVAROLO JR., 2006).

Os polímeros podem ser amorfos ou parcialmente cristalinos, sendo que, a fase cristalina é uma região compactada, constituída por cadeias ordenadas paralelamente, possuindo grandes quantidades de ligações secundárias entre elas. Já a fase amorfa não possui muitas ligações secundárias devido à desordenarção das cadeias (PASCAULT *et al.*, 2002; CANEVAROLO JR., 2006). Com isso, o grau de cristalinidade, definido pela relação estequiométrica entre a fase cristalina e a fase amorfa, é uma das principais propriedades dessa classe de polímero.

Muitas características dos polímeros estão relacionadas ao grau de cristalinidade, sendo que esta propriedade pode variar em uma ampla faixa nos polímeros e conseqüentemente, obtemos polímeros que apresentam comportamentos diversos (PASCAULT *et al.*, 2002; CALLISTER e RETHWISCH, 2016). Quanto maior o grau de cristalinidade, maiores serão as propriedades de rigidez, estabilidade dimensional, densidade, resistência química, resistência à abrasão, temperatura de fusão e temperatura de transição vítrea dos polímeros (PASCAULT *et al.*, 2002; CANEVAROLO JR., 2006).

2.4.2 Polímeros utilizados em impressão 3D

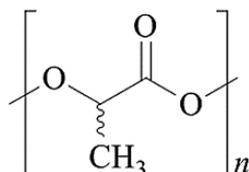
Praticamente todos polímeros termoplásticos são adequados à impressão 3D, sendo limitados pelas características da impressora. Os polímeros mais utilizados e comumente encontrados no mercado de produtos especializados são o poli(ácido láctico) (PLA) e o poli(tereftalato de etileno glicol) (PETG).

O PLA é um polímero poliéster altamente versátil, biodegradável e derivado de recursos renováveis, tais como a beterraba e o milho (DRUMRIGHT, GRUBER e HENTON, 2000; HENTON *et al.*, 2005; HARRIS e LEE, 2008). Segundo Harris e Lee (2008), este polímero apresenta alta resistência e rigidez, entretanto, possui baixa resistência ao impacto. Janho (2005) ressalta que a temperatura de fusão, resistência química e mecânica e o grau de cristalinidade são propriedades determinadas pela estrutura química do PLA e pelas condições de sintetização.

O PLA pode ser produzido tanto pela condensação direta do ácido láctico, quanto pela polimerização de abertura do anel de lactídeo cíclico, a maioria das pesquisas com esse polímero se concentrou na polimerização de abertura de anel lactídeo (DRUMRIGHT, GRUBER e HENTON, 2000; HENTON *et al.*, 2005; INKINEN

et al., 2011). Janho (2005) ressalta que polímeros obtidos através do monômero lactídeo apresenta maior grau de polimerização, porém, ambos os métodos produzem a mesma estrutura química (Figura 14).

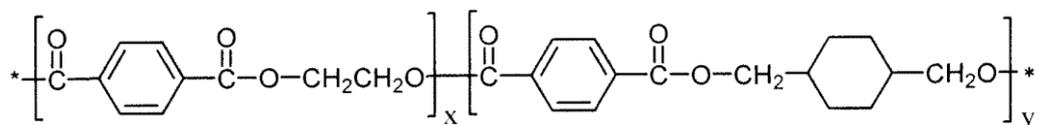
Figura 14 – Estrutura química do PLA



Fonte: Adaptado de (DRUMRIGHT, GRUBER E HENTON, 2000).

Já o PETG é um copolímero amorfo do poli(etileno tereftalato) (PET), composto por dietileno glicol, que é substituído parcialmente por CHDM (1,4 ciclohexanodimetanol) combinado ao ácido tereftalático, produzindo o PCT, ou poli(1,4 ciclohexanodimetileno tereftalato) (QUENTAL, 2004; FERNANDES, 2018), a Figura 15 apresenta a estrutura química deste polímero.

Figura 15 – Estrutura química do PETG.



Fonte: Adaptado de (QUENTAL, 2004).

A inserção do monômero CHDM ao PET é um empecilho para que o material se cristalize, tornando-o majoritariamente amorfo, flexibilizando os parâmetros de processamento do material. Por exemplo, as propriedades não são alteradas após tratamentos térmicos (QUENTAL, 2004; DUPAIX e BOYCE, 2005; FERNANDES, 2008).

2.4.3 Degradação dos polímeros

É entendido por degradação, as diversas reações químicas que influenciam ou interferem nas propriedades dos materiais poliméricos por meio da oxidação, despolimerização, reticulação ou cisão das ligações químicas. Esses mecanismos podem afetar diversas propriedades, tais como, dureza, brilho, resistência mecânica, resistência elétrica, entre outras (DE PAOLI, 2008, PEACOCK e CALHOUN, 2012).

Os mecanismos de degradação de um material polimérico iniciam por meio das quebras de ligações covalentes na cadeia principal ou nas cadeias secundárias da macromolécula. Essas quebras de ligação proporcionam radicais livres na matriz, ou seja, moléculas reativas com elétrons não compartilhados, podendo ser combinados a outros radicais formando ligações mais fracas (DEPAOLI, 2008), ou solubilizando-se em água (VIEIRA *et al.*, 2011).

Um dos mecanismos mais comuns de degradação de polímeros ocorre por adsorção de líquidos, sendo responsável por diversos mecanismos degradantes dos polímeros (DE PAOLI, 2008; VIEIRA *et al.*, 2011), da ordenação das cadeias moleculares (amorfo ou semicristalino) e, conseqüentemente, da porosidade do polímero (DE PAOLI, 2008).

Já a hidrólise consiste em uma forma de rompimento de ligações por meio de reações entre moléculas de água e a molécula polimérica, agregando oxigênio ou hidroxila nas extremidades das moléculas residuais. Esse mecanismo consiste em um ataque químico que pode ocorrer em meio ácido, básico e acelerado em ambientes de alta temperatura (DE PAOLI, 2008; PEACOCK e CALHOUN, 2012).

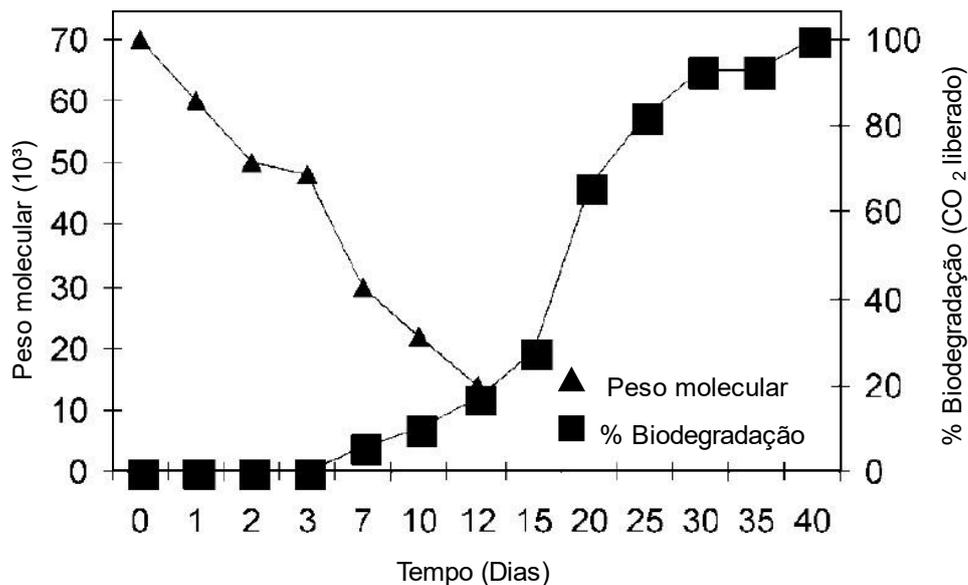
Ressalta-se também a degradação mecânica, que ocorre pela alteração da estrutura molecular de um polímero mediante a imposição de algum esforço de cisalhamento, compressão ou combinação de ambos. Segundo De Paoli (2018), a degradação mecânica pode ocorrer independente da temperatura, ou seja, além da extrusão, em que ocorre aumento de temperatura e pressão, a degradação também pode ocorrer sem envolver a temperatura, como por exemplo, moagem, corte, serragem e usinagem.

É consolidado na literatura que o PLA é um polímero biodegradável, e a degradação desse material ocorre em duas etapas. Na primeira etapa as cadeias de alto poliéster molecular hidrolisam para oligômeros (junção de limitados monômeros)

de menor peso molecular, ocorrendo, também, a fragilização do material. Essa reação pode ser afetada pela temperatura e umidade e acelerada por soluções ácidas ou básicas (DRUMRIGHT, GRUBER e HENTON, 2000; HENTON *et al.*, 2005). Em meios ácidos e básicos fortes, as cadeias poliméricas são mais facilmente degradadas, pois, as reações de hidrólise são catalisadas pela presença de íons hidrônio e hidróxido (CASTRO-AGUIRRE *et al.*, 2016).

Na segunda etapa, de acordo com o ambiente de exposição, os microorganismos continuam a degradação, convertendo esses compostos de menor peso molecular em dióxido de carbono, água e húmus, desintegrando o polímero. Uma curva de degradação típica do PLA sob condições de compostagem é observada na Figura 16 (DRUMRIGHT, GRUBER E HENTON, 2000; HENTON *et al.*, 2005).

Figura 16 - Degradação do PLA em 60°C.



Fonte: Adaptado de (DRUMRIGHT, GRUBER e HENTON, 2000).

A degradação leva a alterações irreversíveis do polímero até que ele falhe gradualmente devido à perda de várias propriedades. Dependendo da aplicação, a degradação do PLA pode ser uma vantagem ou uma desvantagem. No caso de filmes ou embalagens contaminadas, a degradação por diferentes mecanismos é uma das

vantagens (CASTRO-AGUIRRE *et al.*, 2016), entretanto, essa característica limita os ambientes de aplicações do material.

O PETG também está sujeito à degradação por hidrólise que provoca a cisão e a despolimerização das cadeias (BELLONCLE *et al.*, 2012). Entretanto, Belloncle *et al.* (2008) ressaltaram que o PETG é estável por pelo menos uma semana consecutiva em meio aquoso, sendo mais durável que o PLA que, de acordo com a Figura 16, apresentou perda de peso molecular nas primeiras horas de exposição em ambiente degradante.

2.4.4 Compósitos com reforços poliméricos

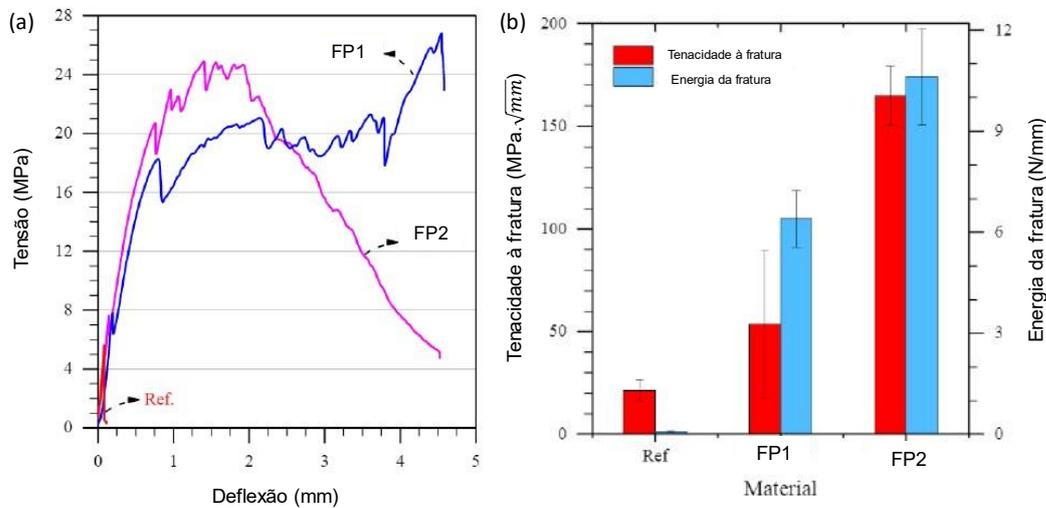
Existem múltiplas aplicações de materiais utilizados como reforço de matrizes cimentícias com o objetivo de aumento de tenacidade e ductilidade. Como elementos de reforço destacam-se as fibras convencionais como aço e vidro; as fibras naturais (celulose, sisal, juta) e as fibras sintéticas (polipropileno, poliamida) (BENTUR e MINDESS, 2014).

Com uma abordagem sustentável, De Oliveira e Castro-Gomes (2011) avaliaram a aplicação das fibras de polietileno tereftalato (PET), obtidos através da reciclagem de garrafas plásticas, como reforço de argamassa de revestimento. Os resultados evidenciaram o aumento da resistência à flexão da argamassa, com melhorias em sua tenacidade.

Também foram alcançados bons resultados de tenacidade (aumento em 13 vezes) ao se inserir, em materiais cimentícios, fibras de nylon obtidas da reciclagem de redes de pesca. Entretanto, foi reduzida a resistência à compressão devido ao fato das fibras plásticas degradadas resultarem à vazios no material cimentício (SPADEA *et al.*, 2015). Outra propriedade importante avaliada no mesmo estudo foi a resistência do material em meios alcalinos, simulando o pH da água nos poros de matrizes cimentícias, em que as fibras apresentaram satisfatória resistência conforme a ASTM D543 (2014).

Nguyen *et al.* (2018) avaliaram a mecânica da fratura de argamassas alcali-ativadas reforçadas por fibras de polipropileno multifilamentar (FP1) e dispersa (FP2) por meio do comportamento tensão *versus* deformação (Figura 17a) e dos parâmetros GF e K_{Ic} (Figura 17b).

Figura 17 – Avaliação da utilização da fibra de polipropileno como reforço de matriz álcali-ativada.

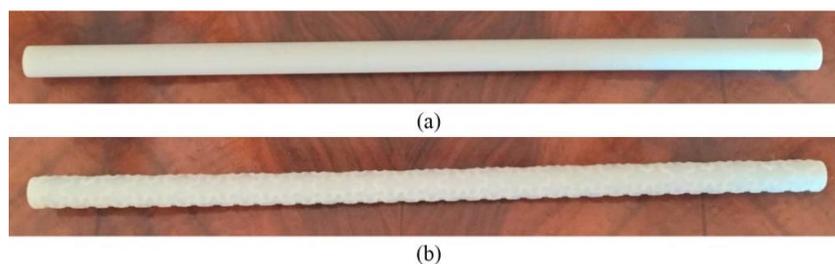


Fonte: Adaptado de (NGUYEN *et al.*, 2018).

Os resultados apontaram a eficiência das fibras poliméricas em aumentar a ductilidade, a resistência à tração, a tenacidade à fratura e a energia de fratura dos compósitos. Além disso, os métodos utilizados permitiram compreender os distintos comportamentos dos dois grupos de fibras avaliadas.

No âmbito dos estudos sobre os reforços impressos, Farina *et al.* (2016) examinaram o comportamento de fibras poliméricas impressas em impressoras 3D como reforço de argamassa (Figura 18). A inovação da aplicação da impressão 3D é evidenciada pelo controle da morfologia e da rugosidade superficial das fibras poliméricas.

Figura 18 - Fibras poliméricas impressas de resina transparente de fotorpolímero Fullcure 720, com 7,5 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento. (a) fibra lisa, (b) fibra rugosa.



Fonte: (FARINA *et al.*, 2016).

As fibras com rugosidade superficial apresentaram maior capacidade de absorção de energia e maior aderência com a matriz cimentícia em relação às fibras de superfícies lisas, entretanto, o compósito constituído por fibras rugosas apresentou falha à tensão de cisalhamento.

Ainda na abordagem de reforços 3D impressos, Katzer e Szatkiewicz (2019) avaliaram a substituição das fôrmas convencionais de madeira dos elementos estruturais por fôrmas poliméricas permanentes impressas em PETG, desempenhando, também, a função estrutural (Figura 19). Segundo os autores, as fôrmas poliméricas permanentes apresentaram comportamento mecânico (resistência à tração na flexão) compatível ao concreto reforçado por fibras metálicas e ao concreto armado.

Figura 19 – Impressão da fôrma polimérica.



Fonte: (KATZER E SZATKIEWICZ, 2019).

Embora Farina *et al.* (2016) e Katzer e Szatkiewicz (2019) tenham realizado os primeiros estudos sobre matrizes cimentícias reforçadas com fibras e fôrmas impressas, os autores não avaliaram a compatibilidade química entre os polímeros utilizados com as matrizes. Vale ressaltar que as matrizes baseadas em cimento Portland e as matrizes geopoliméricas apresentam elevada alcalinidade nas soluções de seus poros e, conforme discutido na seção anterior (2.4.3), os polímeros termoplásticos podem ser degradados, em função do tempo de exposição em meios ácidos ou básicos.

Não existem outros trabalhos na literatura inerentes à utilização de polímeros termoplásticos impressos como reforço de elementos compósitos, sendo que, após devida checagem da compatibilidade entre polímeros utilizados em impressão 3D e as matrizes, essa associação também é uma interessante alternativa para a produção de reforços impressos para as matrizes geopoliméricas que, assim como as matrizes baseadas em cimento Portland, também comportam-se fragilmente à tração.

2.5 IMPRESSÃO TRIDIMENSIONAL (3D)

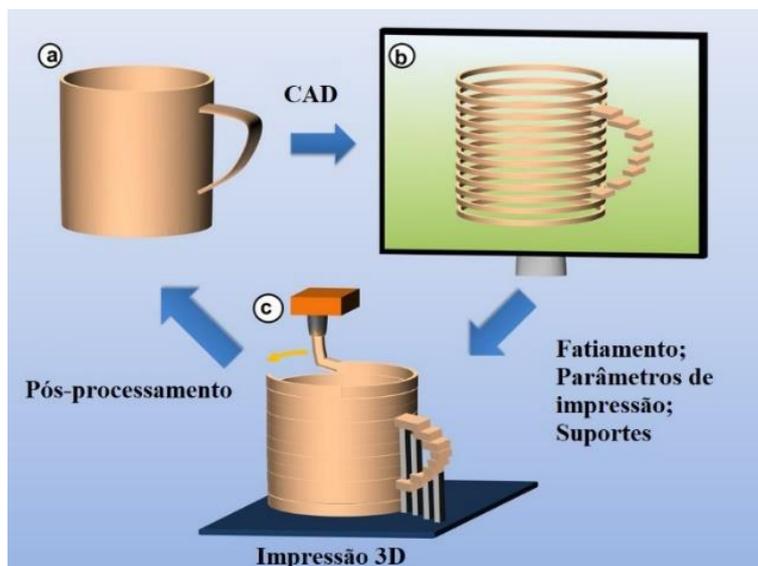
2.5.1 Conceito de impressão 3D

Citado pela primeira vez há aproximadamente 40 anos, “impressão 3D” é o termo que define a produção de um objeto em três dimensões em uma impressora a partir de um modelo digital (GORDEEV, 2016; LIGON *et al.*, 2017). “Manufatura aditiva”, termo usualmente empregado no meio científico, se refere a deposição de camadas sucessivas de materiais para a formação de um objeto. Neste tipo de processo, não há a necessidade de subtração de partes, uma vez que cada camada é posicionada na proporção e posição exatas (LIGON *et al.*, 2017).

Segundo Ligon *et al.* (2017), a manufatura aditiva se torna interessante quando o custo para a produção de moldes é elevado, quando não se pode perder matéria prima durante a produção, quando a produção não for em larga escala e quando é necessária precisão dimensional. O presente trabalho tem como foco principal o método de manufatura aditiva através de modelagem por deposição fundida, termo originado do inglês *Fusion Deposition Modelling (FDM)*. A Figura 20 faz o uso do exemplo de uma xícara para detalhar as etapas envolvidas na impressão 3D.

A princípio, a peça 3D (a) é projetada em software CAD, em seguida o desenho é convertido para um formato compatível com o software de controle da impressora 3D. Então, é possível fatiar o desenho em camadas fictícias de referência (b), de acordo com a espessura requerida para as camadas impressas. Por fim é gerado um código matemático que fornecerá e enviará os comandos necessários para a impressora imprimir o objeto (c) (RITTER, 2014; LIGON *et al.*, 2017).

Figura 20 - A impressão 3D por extrusão: (a) modelagem em software CAD, (b) fatiamento em software vinculado com a impressora, (c) impressão do objeto por camadas.



Fonte: Adaptado de (LIGON *et al.*, 2017).

A presença de suportes na alça da xícara evidencia um aspecto característico da fabricação aditiva: a necessidade de suportes para evitar o colapso de partes flutuantes das peças.

2.5.2 Impressão 3D na construção civil

A impressão 3D é uma técnica que pode otimizar diversos sistemas de produção. Segundo Ligon *et al.* (2017), na construção civil, as vantagens do emprego desta técnica são inerentes à redução de problemas encontrados nos modelos convencionas de construção, como a falta de comunicação setorial, descumprimento de planejamento de atividades e cronograma, perdas de material, e falta de uniformidade e padronização nos processos.

A impressão física de protótipos 3D auxilia, em tempo reduzido, a visualização e análise do projeto por parte dos projetistas, construtores e contratantes (PHAM e GAULT, 1999; LIGON *et al.*, 2017). A prototipagem vem auxiliando na comunicação e entendimento de um projeto por parte dos construtores, evitando atrasos de cronograma e falhas de construção por equívocos de interpretação dos projetos (LIGON *et al.*, 2017; GORDEEV, 2016).

No âmbito da manufatura aditiva de objetos 3D com maiores dimensões e até mesmo edificações, são destacadas três tecnologias que vem se difundindo nos últimos anos: *Contour Craftin*, *D-Shape* e a impressão de concreto (KHOSHNEVIS *et al.*, 2012; LIM *et al.*, 2012; PORTO, 2016; WU *et al.*, 2016). Essas tecnologias são utilizadas como referência para novos modelos construtivos tridimensionais (PORTO, 2016).

Contour Craftin, ou pela tradução do termo, construção de contorno, faz referência à técnicas extrusivas semelhantes às realizadas por impressoras portáteis. Segundo Lim *et al.*, (2012), *Contour Craftin* é uma tecnologia automatizada que objetiva construções em alta velocidade e sem perdas de materiais. Khoshnevis (2004) ressalta a possibilidade de produção de geometrias arquitetônicas complexas utilizando essa técnica. Durante a impressão, o bico extruda argamassa em camadas sucessivas com o auxílio de uma espátula, que é responsável pelo melhor acabamento dos elementos construídos (LIM *et al.*, 2012).

D-Shape é um método conduzido em um leito de pó, através de um bico suportado por estruturas de pórtico, deposita-se um material aglutinante onde são requeridas estruturas sólidas em função da geometria estrutural. Após a aplicação do aglutinante em toda região sólida, é então retirado o leito de pó (LIM *et al.*, 2012). Uma das características do consiste na capacidade de imprimir elementos arquitetônicos com dimensões de até 6,0 m x 6,0 m x 6,0 m (WU *et al.*, 2016).

Impressão de concreto, como a própria nomenclatura já evidencia, é um método que consiste na extrusão de material cimentício por um bico para proporcionar forma de um objeto ou edificação. O procedimento apresenta algumas similaridades com o *Contour Craftin*, ambos são úmidos e consistem na deposição de materiais.

Segundo Lim *et al.* (2012), a impressão de concreto é caracterizada por produzir elementos com superfícies nervuradas que, se bem exploradas, podem ser utilizados como efeitos decorativos. Entretanto, para se obter superfície lisa dos elementos construídos, é fundamental o uso de acabamento convencional (aplicação de gesso ou argamassa). A Figura 21 apresenta uma vila construída pela companhia *HuaShang Tengda*, especializada em impressão de construções 3D. A construção da vila durou 45 dias, e foi completamente conduzida *in loco*, possuindo uma área de 400 m² (BUREM, 2016). Segundo Wu *et al.* (2016), concretos impressos podem alcançar

resistências de até 110 MPa, sendo ideais para a construção de edificações e elementos estruturais.

Figura 21 – Edifício construído com impressora 3D para concretos.



Fonte: (BUREM, 2016).

Devido aos impactos ambientais associados à produção do cimento Portland, pesquisas recentes abordaram o uso de materiais cimentícios alternativos (geopolímero e cimentos álcali-ativados) para a impressão 3D (XIA e SANJAYAN, 2015; PANDA, UNLUER e TAN, 2018; MA *et al.*, 2019; PANDA *et al.*, 2019).

Ma *et al.* (2019) ressaltaram a baixa resistência à tração das matrizes geopoliméricas para fins estruturais, assim como nas matrizes de cimento Portland, no entanto, os autores imprimiram misturas geopoliméricas associando-as a fios de aço (1,2 mm de diâmetro), inseridos na mistura, simultaneamente à impressão. A inserção dos fios melhorou significativamente a ductilidade e a deformação pós fissuração das peças impressas.

A impressão simultânea da matriz e do reforço, conceito ainda precoce, elimina a preocupação em reforçar a matriz após sua impressão e as restrições comumente existentes nos compósitos convencionais, tais como, controle das propriedades reológicas da matriz para ser adensada ao reforço previamente posicionado.

Embora existam pesquisas pontuais (MA *et al.*, 2019) sobre reforços impressos, Katzer e Szatkiewicz (2019) ressaltam que a impressão 3D na construção civil se limita

à produção de misturas cimentícias frescas, sendo que as matrizes impressas apresentam ausência de reforço e fraca ligação entre as camadas impressas, sendo o estudo do reforços impressos a principais lacuna de pesquisas na área.

2.5.3 Limitações e desafios da impressão tridimensional

Os elementos construtivos das edificações com tamanhos significativos são geralmente pesados e de difícil locomoção, motivo pelo qual se torna cada vez mais importante as abordagens de construção *in loco*, promovendo a impressão 3D como um interessante método construtivo. Contudo, essa tecnologia ainda é incipiente e apresenta limitações que necessitam ser superadas.

Perkins e Skitmore (2015) listaram algumas limitações da tecnologia de impressão 3D de construções:

- O tempo de inatividade do bico não pode ser muito longo, caso contrário, o concreto pode solidificar e obstruir o orifício de saída do extrusor. Analogamente, pode ocorrer o mesmo com impressão de polímeros, pois, ao se aquecer o material por longo período, degradam-se as cadeias poliméricas, o que bloqueia o fluxo do material através do bico.
- A camada inferior deve suportar o peso das camadas subsequentes; portanto, o intervalo de tempo entre a deposição das camadas subsequentes não pode ser menor que o tempo necessário para a camada inferior adquira características reológicas adequadas para suportar o carregamento (matrizes cimentícias) ou resfriamento (deposição fundida).
- De acordo com os materiais utilizados, as camadas subsequentes devem aderir às camadas anteriores, portanto, o intervalo entre a deposição das camadas também não pode ser elevado.
- Os bicos da impressora não podem colidir com a camada previamente depositada durante a movimentação. Por esse motivo, ao se mover entre os pontos, pode ser necessário aumentar a altura do bico durante percurso, consequentemente aumentando o tempo de impressão.

Segundo Pucci *et al.* (2017), a precisão dimensional e a qualidade do acabamento de um elemento 3D impresso depende da altura das camadas, quanto

menor a altura, provavelmente melhor será a qualidade da impressão. Entretanto, a redução da espessura das camadas é mais um fator a afetar diretamente no tempo de impressão, assim, camadas menos espessas resultam em maior tempo de impressão.

Existem, também, limitações das ferramentas utilizadas para projeção dos modelos tridimensionais. Segundo Pucci *et al.* (2017), o tempo necessário para a projeção objetos 3D expõe a limitação do uso dessa tecnologia em situações emergenciais, sendo restrita apenas para projetos que disponham de longos prazos para modelagem e planejamento da impressão.

Além disso, o tempo necessário para um novo usuário dominar a prática da impressão 3D e os softwares de projeção e codificação pode ser longo, podendo gerar perdas por tempo ocioso da máquina e perdas de materiais, até que os usuários se tornem capazes de otimizar o uso do produto (PUCCI *et al.*, 2017).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho propõe a elaboração e a avaliação de compósitos constituídos de matrizes geopoliméricas reforçada por malhas tridimensionais homogêneas e graduadas, impressas. A matriz foi dosada por meio de projeto estatístico de mistura, com o objetivo de apresentar propriedades autoadensáveis, possibilitando seu adensamento na malha. Por sua vez, o desenvolvimento das malhas envolveu análises de durabilidade e desempenho dos polímeros utilizados como matéria prima, seguido de projeção em software CAD e impressão em impressora 3D. Por fim, os compósitos foram avaliados quanto ao mecanismo da fratura quando submetido ao esforço de flexão.

Figura 22 – Fluxograma do programa experimental.



Fonte: (O AUTOR).

3.1 DOSAGEM DA MATRIZ

A dosagem da matriz, uma argamassa geopolimérica autoadensável (AGAA), foi realizada por meio de um projeto estatístico de mistura em que foram caracterizados os materiais e estabelecidas as formulações de base, que foram posteriormente preparadas e caracterizadas nos estados fresco e endurecido. A caracterização das formulações de base possibilitou a obtenção de modelos que relacionam as propriedades das misturas com as frações mássicas dos componentes utilizados.

3.1.1 Materiais

Para a dosagem da AGAA, foi utilizado um material precursor aluminossilicato, duas soluções ativadoras, aditivo superplastificante, agregado miúdo e água.

O material precursor utilizado foi o Metacaulim HP ultra, fornecido pela empresa Metacaulim do Brasil, localizada em Jundiaí, São Paulo. Foi escolhido o metacaulim como precursor devido a sua facilidade de obtenção e compatibilidade à produção de matrizes geopoliméricas.

Para a produção das soluções ativadoras foram utilizados: a) hidróxido de sódio (NaOH) da marca Êxodo científica com pureza 98%; b) sílica ativa densificada fornecida pela FERBASA e; c) água deionizada.

Para auxiliar a obtenção de propriedades autoadensáveis utilizou-se o aditivo superplastificante Glenium 51 da BASF, à base de éter policarboxílico modificado que, de acordo com o fabricante, apresenta teor de sólidos de 30 e massa específica de 1,09 g/cm³. Foi empregada areia natural quartzosa, proveniente da região de Camaçari/Bahia e comercializada na cidade de Salvador/BA.

3.1.2 Caracterização dos materiais

3.1.2.1 Composição química e mineralógica

As composições químicas do metacaulim e da sílica ativa são fundamentais para administrar as proporções ideais de cada componente que constitui a AGAA. As composições dos materiais foram determinadas na forma de óxidos através da técnica de fluorescência de raio-X (FRX), utilizando o equipamento S2 Ranger, da Bruker, por

meio de amostras com aproximadamente 40 mm de diâmetro e 4 mm de altura, para, assim, serem inseridas no porta-amostras e analisadas.

Já a técnica de difração de raios-X (DRX) é fundamental para identificar as fases mineralógicas e compreender a reatividade dos materiais utilizados. A caracterização por DRX do metacaulim e da sílica ativa foram realizadas em um difratômetro de raios-X Bruker, modelo D2 Phaser, com tubo de alvo de cobre de 30 kV e 10 mA, sem sistema de filtragem com monocromador secundário. Os espectros de difração foram obtidos na faixa de 2θ de 5° a 90° , no modo contínuo, à taxa de 0,1°/s.

As fases presentes nas amostras foram identificadas com auxílio do programa computacional *DIFFRAC plus-EVA*, com base de dados COD (*Crystallography Open Database*) e quantificadas com auxílio do *software TOPAS*, que se baseia no método de Rietveld, se utilizando de arquivos do sistema CIF (*Crystallography Information File*). Adicionalmente, estimou-se por meio do programa computacional *DIFFRAC plus-EVA* o grau de cristalinidade das amostras.

3.1.2.2 Caracterização física

A distribuição do tamanho de partículas é a proporção relativa entre o volume dos diferentes tamanhos dos grãos que constituem o material, expressa em percentagem. A técnica é baseada na sedimentação de partículas numa determinada suspensão, associada à absorção de luz. A distribuição do tamanho de partículas do material precursor (metacaulim) e da sílica ativa foram obtidas em um granulômetro à laser modelo CILAS 1180. Já a composição granulométrica, a dimensão máxima característica (D_{max}) e o módulo de finura (M.F.) do agregado miúdo foram determinados por peneiramento, empregando-se o procedimento da NBR NM 248 (ABNT, 2003).

A superfície específica de um determinado material é definida como a área superficial das partículas que o compõem por unidade de massa, sendo fundamental para a avaliação da sua reatividade (RIBEIRO e MORELLI, 2013). A determinação deste parâmetro é importante, pois, materiais de mesma granulometria podem apresentar áreas superficiais diferentes, devido à forma e rugosidade das partículas, bem como à presença de poros. As áreas superficiais específicas do metacaulim e

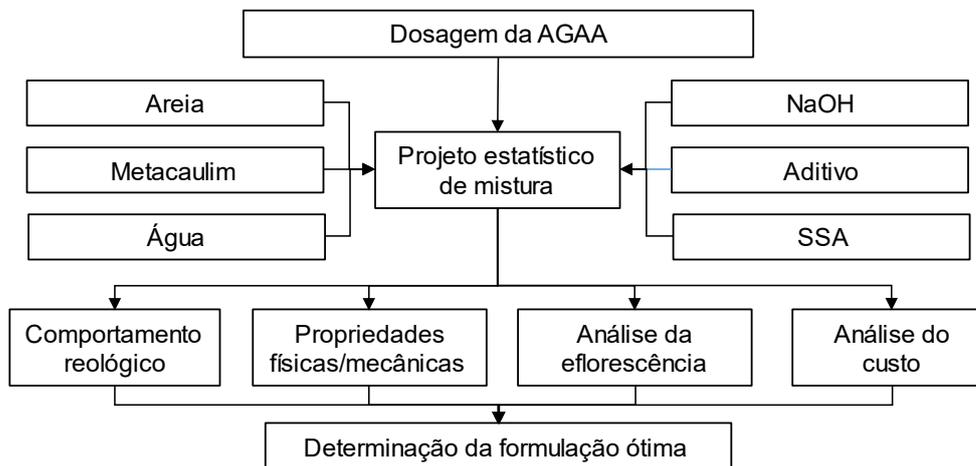
da sílica ativa foram determinadas pelo método BET utilizando um analisador de área superficial da *Micromeritics*, modelo *Gemini VII*.

A massa específica é a propriedade que consiste na relação entre a massa do material seco e o seu volume, incluindo os poros impermeáveis. Esta propriedade é fundamental para auxiliar a dosagem e a estimativa de consumo dos materiais. As massas específicas do metacaulim e da sílica ativa foram determinadas empregando-se um picnômetro a gás hélio da *Micromeritics AccuPyc II 1340*. Já a massa específica da areia foi obtida empregado o procedimento estabelecido pela NBR NM 52 (2009), pelo método do frasco de Chapman.

3.1.3 Elaboração do projeto estatístico de mistura

A dosagem da Argamassa foi realizada por meio da estratégia *screening*, utilizando o *software Design-expert®*, aplicado em situações em que é necessitado produzir misturas constituídas por uma quantidade significativa de ingredientes (maior que 5). O fluxograma da Figura 23 detalhada a metodologia proposta.

Figura 23 - Fluxograma do projeto de dosagem da AGAA.



Fonte: (O AUTOR).

Inicialmente, foram determinados os limites mínimos e máximos das frações mássicas dos seis ingredientes empregados no projeto experimental: metacaulim, NaOH, silicato de sódio alternativo (SSA), areia, superplastificante e água (Tabela 2). Os limites das frações mássicas de silicato de sódio, hidróxido de sódio, metacaulim

e água foram estabelecidos de acordo com testes preliminares, para que todas as misturas possuísem fluidez adequada à moldagem.

A faixa do consumo da areia utilizada no projeto de mistura foi obtida considerando as relações entre o precursor e o agregado (1,90 a 2,50), que englobam os valores comumente utilizados na literatura para produção de concretos auto adensáveis (CAA) à base de cimento Portland (GÜNEYISI *et al.*, 2016; RANJBAR *et al.*, 2016; ARDALAN, JOSHAGHANI e HOOTON, 2017). O aditivo superplastificante foi utilizado em teores que variaram de 0% a 1% da massa do precursor, avaliando, assim, a efetividade deste material na autoadensabilidade da argamassa.

Tabela 2 - Variáveis e limites adotados para o projeto de mistura em fração mássica.

Material	Níveis	
	Mínimo	Máximo
X_{MC}	0,200	0,223
X_{NaOH}	0,060	0,080
X_{SSA}	0,155	0,170
X_{Areia}	0,420	0,490
X_{H_2O}	0,085	0,105
X_{Adt}	0,000	0,002

Fonte: (O AUTOR).

Vale ressaltar que que as características obtidas das misturas em estudo prévio apontaram que não era necessário empregar aditivos modificadores de viscosidade e finos, materiais comumente utilizados na produção de concretos autoadensáveis convencionais para controle da segregação.

Mediante o emprego dos limites apresentados na Tabela 2 do *software Design-Expert®*, foram estabelecidas treze formulações de base para o projeto de mistura. A Tabela 3 apresenta as treze formulações e os respectivos parâmetros tecnológicos de dosagem, tais como:

- a) a molaridade NaOH, calculada considerando a quantidade total de sódio e a água nas argamassas;
- b) as razões molares SiO_2/Al_2O_3 ; H_2O/Na_2O e Na_2O/Al_2O_3 , determinadas baseando-se nas composições dos ativadores e do precursor;

- c) a relação mássica agregado/metacaulim e;
- d) a fração volumétrica de sólidos (FVS).

As frações mássicas do metacaulim, do NaOH, do silicato de sódio alternativo, da areia, da água e do aditivo superplastificante estão respectivamente representadas na Tabela 3 por X_{MK} , X_{NaOH} , X_{SSA} , X_{Areia} , X_{H_2O} e X_{Adt} . Vale ressaltar que a formulação correspondente ao centróide da região hexadimensional foi repetida 5 vezes, com o intuito de se determinar a falta de ajuste dos modelos. Nas demais misturas, as proporções de materiais foram variadas sistematicamente pelo software em uso, possibilitando posterior análise estatística.

Tabela 3 – Formulações geradas no software *Design-expert*®.

Formulação	Fração mássica						Molaridade (NaOH) Mols/L	Razões molares entre os principais óxidos			Relações mássicas	
	X _{MK}	X _{NaOH}	X _{SSA}	X _{Areia}	X _{H₂O}	X _{Adt}		SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	Areia/ Metacaulim	FVS
1	0,2230	0,0600	0,1550	0,4750	0,0850	0,0020	9,23	2,51	8,12	1,28	2,43	0,54
2	0,2230	0,0800	0,1550	0,4370	0,1050	0,0000	10,26	2,51	7,13	1,63	1,96	0,49
3	0,2230	0,0800	0,1700	0,4400	0,0850	0,0020	10,94	2,58	6,62	1,65	1,97	0,50
4	0,2230	0,0600	0,1700	0,4400	0,1050	0,0020	8,23	2,58	9,27	1,31	1,97	0,49
5	0,2000	0,0600	0,1700	0,4850	0,0850	0,0000	9,02	2,67	8,37	1,46	2,43	0,52
6	0,2230	0,0800	0,1700	0,4220	0,1050	0,0000	10,03	2,58	7,34	1,65	1,89	0,48
7	0,2000	0,0600	0,1700	0,4630	0,1050	0,0020	8,23	2,67	9,27	1,46	2,32	0,49
8, 9, 10, 15 e 16*	0,2102	0,0689	0,1618	0,4643	0,0939	0,0010	9,62	2,59	7,72	1,53	2,21	0,51
11	0,2230	0,0600	0,1550	0,4770	0,0850	0,0000	9,23	2,51	8,12	1,28	2,14	0,51
12	0,2000	0,0800	0,1700	0,4650	0,0850	0,0000	10,94	2,67	6,62	1,84	2,33	0,51
13	0,2000	0,0800	0,1550	0,4780	0,0850	0,0020	11,23	2,59	6,40	1,81	2,39	0,54
14	0,2000	0,0800	0,1550	0,4580	0,1050	0,0020	10,26	2,59	7,13	1,81	2,29	0,50
17	0,2000	0,0600	0,1550	0,4800	0,1050	0,0000	8,40	2,59	9,04	1,43	2,40	0,52
Mínimo	0,2000	0,0600	0,1550	0,4220	0,0850	0,0000	8,23	2,51	6,40	1,28	1,89	0,49
Máximo	0,2230	0,0800	0,1700	0,4850	0,1050	0,0020	11,23	2,67	9,27	1,84	2,43	0,51

Obs.: As séries 8, 9, 10, 15 e 16 correspondem a formulação do centroide da região experimental hexadimensional.

Fonte: (O AUTOR).

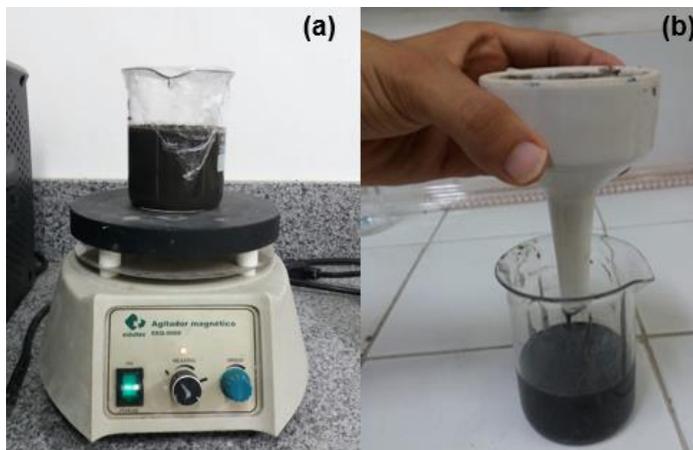
3.1.4 Preparo das soluções e das argamassas

O método de preparo do silicato de sódio alternativo (SSA) empregado neste estudo foi adaptado dos trabalhos de Longhi *et al.* (2016) e Geraldo *et al.* (2018), nos quais se utilizou a cinza de casca de arroz como fonte de sílica.

O SSA foi produzido com 58,41% de H₂O, 32,25% de sílica ativa e 9,34% de NaOH, em massa, o que resulta em um módulo de sílica (SiO₂/Na₂O) igual a 3,81. Estes materiais foram misturados por 60 min à 100 ± 5°C em um agitador magnético com aquecimento EDUTEC EEQ-9008 (Figura 24a). Após a mistura, a solução de SSA foi filtrada para critério de confirmação da dissolução da sílica ativa na solução (Figura 24b).

O SSA apresentou viscosidade de 237,5 cP à temperatura de 24°C. A determinação da viscosidade foi feita em um viscosímetro rotacional Brookfield da BrasEq.

Figura 24 – Preparação da solução de SSA: (a) mistura; (b) filtragem.



Fonte: (O AUTOR).

A solução de NaOH, por sua vez, foi produzida por meio da mistura do hidróxido de sódio e água, mantendo a solução em temperatura ambiente por, no mínimo, 24 horas, até o preparo das misturas.

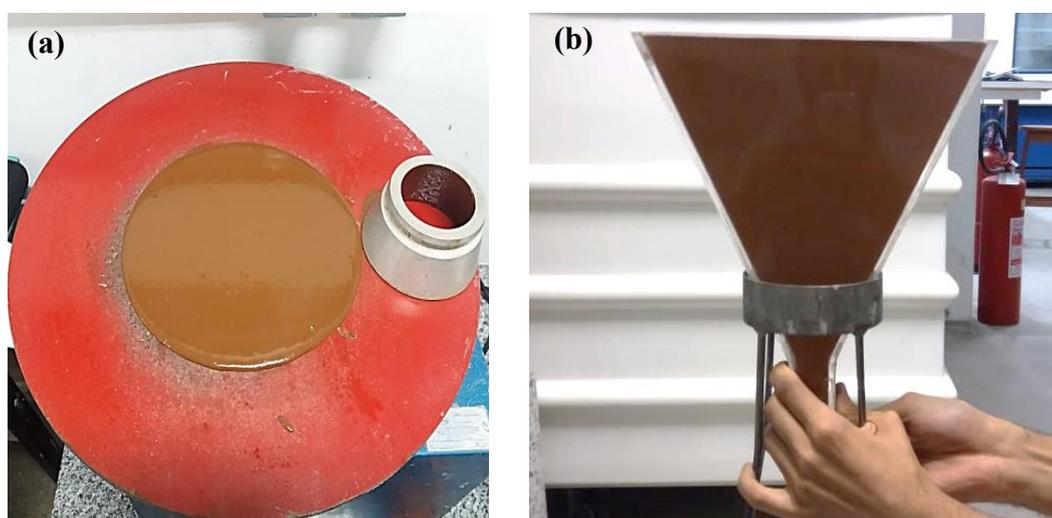
As formulações (ver Tabela 3) foram misturadas em misturador planetário de bancada com capacidade de 5 litros, em baixa rotação (62,5 ± 5 rpm). Inicialmente, o metacaulim e a areia foram homogeneizados por 1 min. Em seguida, foram inseridos

na mistura, a solução de hidróxido de sódio, o SSA e o aditivo plastificante dentro de um intervalo de 30 s. A argamassadeira foi mantida em baixa rotação por mais 1 min e, então, foi desligada por 30 s, período utilizado para raspagem das laterais e da pá misturadora. Por fim, a formulação foi misturada por mais um minuto.

3.1.5 Comportamento reológico das argamassas

A avaliação dos parâmetros de fluxo das argamassas no estado fresco foi realizada por meio dos ensaios de mini-slump e de mini-funil V (Figura 25), seguindo os procedimentos e dimensões dos aparatos descritos pela EFNARC (EFNARC, 2002; EFNARC, 2005). No ensaio de mini-funil V, foi aferido o tempo de escoamento (t_{esc}), em segundos, necessário para que o volume de 1,1 litro de argamassa (capacidade do funil) fluísse pelo orifício do funil. Na sequência, foi realizado o ensaio de mini-slump, determinando as medidas do diâmetro de espalhamento (D_{esp}) da argamassa ao levantar um molde em forma de tronco de cone.

Figura 25 – Ensaio da AGAA em estado fresco: (a) mini-slump; (b) mini-funil V.



Fonte: (O AUTOR).

3.1.6 Propriedades físicas e mecânicas

Para a caracterização mecânica das AGAA, foram moldados corpos de prova prismáticos com dimensões de (40 x 40 x 160) mm³. A desmoldagem foi realizada

após 24 h, e os corpos de prova permaneceram em cura por 14 dias, em ambiente com temperatura ($25,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$) e umidade relativa do ar ($65,0 \pm 5,0\%$) controladas. As resistências à tração na flexão (R_T) e à compressão axial (R_C) foram determinadas, após a cura, em três corpos de prova de cada formulação, empregando-se o método descrito na NBR 13279 (ABNT, 2005).

Estes ensaios foram realizados em uma prensa servo-hidráulica CONTENCO 120T, com capacidade de 1200 kN. Os ensaios de flexão de três pontos foram realizados com espaçamento entre apoios de 100 mm e taxa de carregamento igual a 50 N/s. A resistência à compressão axial foi determinada aplicando-se em corpos de prova cúbicos com (40 mm de aresta) uma carga axial com taxa de carregamento igual a 500 N/s. A R_T e a R_C foram calculadas empregando-se a Equação 14 e a Equação 15, respectivamente.

$$R_t = \frac{1,5xPxL}{BxD^2} \quad (14)$$

$$R_c = \frac{P}{A} \quad (15)$$

Em que P é a carga máxima aplicada (N), L é a distância entre os cutelos de suporte (mm), B é a largura do corpo de prova na seção de ruptura (mm) e D é a altura do corpo de prova na seção de ruptura (mm).

As porosidades aparentes (P_a) das argamassas endurecidas foram determinadas mediante a aferição da massa secas (M_s), saturada (M_{sat}) e imersa (M_i) em água de três corpos de prova por formulação, conforme a Equação 16, baseada no Princípio de Arquimedes. As massas secas dos corpos de prova foram obtidas após secagem em estufa por 48 h, à temperatura de $105,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$ e as massas imersa e saturada foram determinadas após 72 h de imersão em água.

$$\%Pa = 100 \times \frac{Msat - Ms}{Msat - Mi} \quad (16)$$

3.1.7 Análise do sódio livre nas matrizes

Para avaliar o sódio livre, não reagido durante a geopolimerização da matriz, foram moldados para cada formulação, três corpos de prova cúbicos com dimensões de 25 x 25 x 25 mm³. As amostras foram inseridas em um recipiente com lâmina de água de 1 mm (Figura 26), repostas a cada dois dias. A variação da umidade dos corpos de prova impulsionou o transporte do sódio livre para as regiões mais externas, reagindo com o CO₂ e formando eflorescência. Os corpos de prova foram mantidos em temperatura de 24,0 ± 2,0°C e umidade relativa de 65,0 ± 5,0%.

Figura 26 – Corpos de prova após a ocorrência da eflorescência.



Fonte (O AUTOR).

Após 14 dias (7 ciclos de reposição da água), foi extraído cuidadosamente da superfície dos corpos de prova, com auxílio de uma espátula plástica e um pincel, o material eflorescido (carbonato de sódio). Em seguida pesou-se o material em uma balança analítica de precisão 0,001 g). A massa de material eflorescido foi utilizada no presente estudo como um indicador de eficiência da formulação.

3.1.8 Avaliação do custo das argamassas

O custo normalizado (C_n) de cada formulação, fundamental para a determinação da formulação ótima para a matriz, ou seja, aquela com maior relação desempenho/custo, foi determinado, empregando-se a Equação 17,

$$C_n = \sum_{i=1}^6 X_i P_i \rho_s \quad (17)$$

em que C_n é o custo da formulação por m^3 de mistura, normalizado entre 0 e 1, sendo 0 representa o menor valor entre as misturas e 1 o maior valor, ρ_a é a densidade aparente da formulação (kg/m^3), X_i representa a fração do i ésimo material na mistura e P_i é o preço do i ésimo ingrediente por kg.

Os preços dos ingredientes foram determinados com base em cotações no mercado local para uma produção em escala industrial.

3.1.9 Otimização da dosagem e validação dos modelos obtidos

Os modelos foram obtidos por meio dos polinômios lineares e quadráticos de Scheffé (1957), empregados como modelos de regressão múltipla que relacionam as propriedades das argamassas com a proporção entre os materiais constituintes. A significância dos modelos foi verificada por meio da análise de variância dos dados (ANOVA) de fator único, com nível de significância (α) de 0,05. Também foi verificado a qualidade dos modelos por meio da repetibilidade dos resultados, analisando o parâmetro falta de ajuste, conforme definido no item 2.3.2.

A otimização múltipla foi realizada por meio do software *Design-Expert®*, utilizando os conceitos da função de desejabilidade, obtendo-se, assim, a formulação ideal, considerando as propriedades desejadas para a argamassa. Na produção de uma argamassa geopolimérica autoadensável para a produção dos compósitos, os principais requisitos são: adequadas propriedades reológicas (D_{esp} é de 240 a 260 mm e t_{esc} é de 7 a 11 s), conforme a EFNARC (2005), elevadas propriedades mecânicas e menor custo.

Para validar os modelos e a otimização múltipla da argamassa, comprovando a eficiência do projeto estatístico de mistura, foi escolhido para execução, a formulação que apresenta a maior desejabilidade global (ver item 2.3.3) e que respeitasse as condições impostas. Os ensaios reológicos, mecânicos, físicos, manifestação de eflorescência e a análise de custo descritos no projeto estatístico de mistura foram utilizados também para caracterizar a formulação ótima.

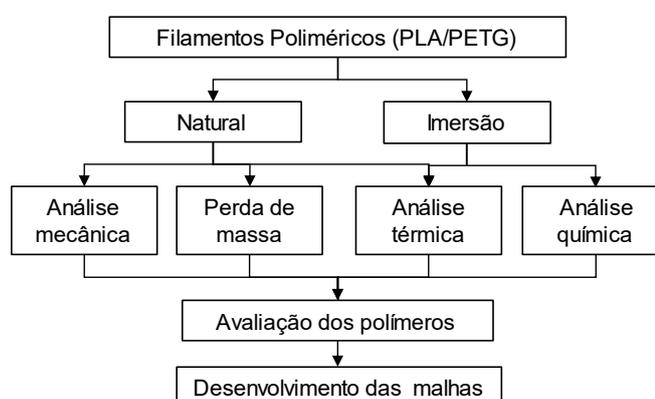
O objetivo da dosagem da AGAA consistiu em se obter propriedades reológicas adequadas que permitissem a penetração da argamassa em uma malha polimérica impressa. Também é de fundamental importância a compreensão da compatibilidade química entre a argamassa dosada e os polímeros utilizados para a produção das malhas.

Para obter esta compreensão, foi medido o pH da argamassa otimizada durante 60 dias, em que durante os primeiros 60 minutos, aferiu-se o pH ainda em estado fresco com o uso de um pHmetro. Após o enrijecimento, o pH foi obtido por meio da moagem da matriz, seguido de mistura com água deionizada na proporção 1:1 durante um minuto, separando-se a fase sólida e líquida e aferindo-se o pH da fase líquida com um pHmetro imerso por um minuto.

3.2 DESENVOLVIMENTO DAS MALHAS 3D

Antecedendo o desenvolvimento das malhas poliméricas tridimensionais, foram realizadas avaliações mecânicas, variação de massa, térmica e químicas dos polímeros PLA e PETG, em condições naturais e após imersão em ambiente alcalino para avaliar a compatibilidade química da malha com o compósito. Após a caracterização e avaliação dos filamentos, foram projetadas as malhas e determinados os parâmetros de impressão por FDM. Tais etapas são ilustradas na Figura 27.

Figura 27 – Fluxograma das etapas para a avaliação dos polímeros e desenvolvimento das malhas poliméricas.



Fonte: (O AUTOR).

3.2.1 Materiais

Foram utilizados na presente pesquisa os filamentos poliméricos PETG - Poli(tereftalato de etileno glicol) e o PLA - Poli(ácido láctico), ambos materiais termoplásticos, utilizados para impressão 3D, com diâmetro de 1,75 mm e cor natural (sem pigmentação), para não ocorrer interferências dos pigmentos nas análises desses materiais e fornecidos pela Sethi3D.

A solução alcalina foi produzida utilizando o hidróxido de sódio (NaOH) com pureza 98%, hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂] com pureza de 95%, e hidróxido de potássio (KOH), com pureza de 90%, todos da marca *Êxodo Científica*.

3.2.2 Compatibilidade química dos filamentos

Nguyen *et al.* (2018), avaliaram o pH da solução dos poros de matrizes geopoliméricas à base de sódio e potássio e obtiveram valor de pH próximo de 13,0, semelhante ao encontrado nas matrizes de cimento Portland. Entretanto, o pH da água dos poros da matriz geopolimérica é condicionado pela quantidade de óxido de sódio que não participou das reações de geopolimerização.

Nesse sentido, para avaliar a resistência química de polímeros submetidos em ambientes de pH elevado, como a água dos poros da matriz geopolimérica, foi adotada a prática A – teste de imersão em solução alcalina, da ASTM D543 (2014). Esta prática se aplica para todos os plásticos, incluindo os obtidos por FDM.

Para simular a exposição dos polímeros em uma matriz geopolimérica, a solução foi dosada considerando o pH da matriz otimizada (Ver 3.1.9), possibilitando a dosagem da solução com o maior pH, obtido durante o período de avaliação. Os corpos de prova referentes a cada ensaio foram imersos por 168 horas em solução, com temperatura de $60 \pm 10^\circ\text{C}$.

A temperatura elevada foi proposta pela ASTM D543 (2014) e utilizada como um acelerador das reações. Ao fim do período de imersão, as amostras foram lavadas em água e submetidas os ensaios que serão discutidos a seguir.

3.2.3 Avaliação da perda de massa

Para a análise da variação de massa foram utilizados dois grupos de corpo de prova, o primeiro, conforme a ASTM D543 (2014), foram impressos em impressora 3D discos de 50,80 mm de diâmetro e 3,175 mm de espessura. O segundo grupo foi constituído de filamentos, com diâmetro de 1,75, mm, conforme comercializados, e comprimento de 20 mm.

A variação da massa (VM) dos corpos de prova antes e após imersão foi calculada por meio da Equação 18 para as idades de 24 h, 72 h e 168 h de imersão.

$$VM(\%)_{\pm} = \frac{m_1 - m}{m} \times 100 \quad (18)$$

em que, m é a massa antes da imersão, m_1 é a massa após imersão.

Também foi avaliada, de forma qualitativa a evidência de perda de brilho, textura desenvolvida, decomposição, descoloração e fissuração.

3.2.4 Avaliação mecânica dos filamentos

A caracterização mecânica dos filamentos foi realizada por meio do procedimento descrito pela ASTM D638, método de teste padrão para tração de polímeros, utilizado na avaliação dos polímeros naturais e após imersão em solução alcalina. O método possibilitou obter a tensão máxima, a deformação até a ruptura e o módulo de elasticidade, por meio do coeficiente angular da reta tangente que representa a fase elástica do diagrama tensão *versus* deformação.

Os testes foram realizados em uma máquina universal de ensaios INSTRON, modelo 23-10, com célula de carga de 2 kN, por meio da aplicação de uma carga uniaxial crescente em amostras de filamentos com 200 mm de comprimentos útil, entre as garras (Figura 28).

Conforme estabelecido pela ASTM D638, foi utilizada a taxa de carregamento de 50 mm/min, correspondendo à menor taxa que promoveu a ruptura entre 30 s e 2 min. Foi verificado, por meio de marcações no corpo de prova, que não ocorreram escorregamentos entre as garras e os filamentos. A deformação foi medida de acordo

com a movimentação das garras e com auxílio de uma régua de escala milimétrica e uma câmera digital (12 megapixels), obtendo, o diagrama tensão *versus* deformação.

Figura 28 – Ensaio de tração em filamento polimérico.



Fonte: (O AUTOR).

A tensão na ruptura e a tensão máxima foram calculadas por meio da Equação 19, a deformação máxima e a deformação na ruptura foram obtidas por meio do diagrama tensão deformação e o módulo de elasticidade foi determinado com a obtenção do coeficiente angular da fase elástica no diagrama tensão deformação,

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (19)$$

em que σ é a tensão (MPa), F é a carga máxima (N) e A é a área da seção transversal do filamento polimérico (mm²).

Ressalta-se que foram considerados apenas os resultados dos ensaios em que a fratura ocorreu na região central corpo de prova - no mínimo 4 amostras/série, eliminando assim eventuais interferências das concentrações de tensões na região de fixação.

Todos os resultados comparativos das propriedades mecânicas entre os polímeros naturais e após imersão alcalina serão analisados estatisticamente, por meio da análise de variância dos dados (ANOVA) de fator único, com nível de significância (α) de 0,05, com o intuito de verificar se as alterações encontradas nas propriedades são significativas ou se podem ser atribuídas à aleatoriedade dos ensaios realizados.

3.2.5 Análises térmicas (DSC/TGA)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é utilizada em polímeros para quantificar a variação de entalpia do material quando exposto a uma variação de temperatura em função do tempo (DE PAOLI, 2008). Com essa análise térmica foi possível obter a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão (T_m), a temperatura de cristalização (T_c) e o grau de cristalinidade (G_c) dos polímeros antes e após ensaio de imersão em solução alcalina (Equação 21), sendo esses, importante indicativos da estabilidade química dos polímeros.

$$G_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (21)$$

Em que, G_c é o grau de cristalinidade (%), ΔH_m é a entalpia de fusão (J/g), ΔH_c é a entalpia de cristalização (J/g) e ΔH_m^0 é a entalpia de fusão do polímero teoricamente 100% cristalino, sendo 93 J/g para o PLA (HARRIS e LEE, 2008).

A técnica de DSC do PETG e do PLA foi realizada seguindo os procedimentos da ASTM E793-06 (2012), em um equipamento Netzsch-Gerätebau GmbH - STA 409 PC Luxx e a Balança Sartorius MSU225P-1CE-DU com resolução de 0,00001g. A

atmosfera do ensaio foi de nitrogênio, com vazão de 50ml/min, temperatura ambiente em 24°C, umidade relativa entre 40 e 52%.

As amostras utilizadas pesavam aproximadamente 1,5 mg, sendo que a taxa de aquecimento para ambas as amostras foi de 10°C/min e a faixa de temperatura variou de 25°C até 250°C, abrangendo os principais fenômenos térmicos do PLA e do PETG, conforme Santana *et al.* (2018).

A análise termogravimétrica (TG) consiste na associação de um forno com taxa de aquecimento controlada, com uma balança de alta precisão para aferição da variação de massa do material (DE PAOLI, 2008). A determinação desta propriedade é de fundamental importância para processos extrusivos de polímeros termoplásticos, permitindo limitar a temperatura de trabalho a uma faixa que não degrade o material utilizado.

As análises termogravimétricas dos filamentos foram realizadas em um equipamento Netzsch-Gerätebau GmbH - STA 409 PC Luxx e a Balança Sartorius MSU225P-1CE-DU com resolução de 0,00001g. A atmosfera do ensaio foi de nitrogênio com vazão de 50ml/min, temperatura ambiente em 24°C, umidade relativa entre 40 e 52%. As massas das amostras foram aproximadamente iguais a 4,40 mg para o PETG e 3,40 mg para o PLA, utilizando uma taxa de aquecimento de 20°C/min por minuto, com faixa de temperatura variando de 25°C até 800°C, temperatura acima da qual o PLA e o PETG são decompostos completamente, conforme observado por Santana *et al.* (2018).

3.2.6 Análise química (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é a técnica mais eficaz para avaliar modificações químicas de um polímero após algum processo térmico, químico ou mecânico. Por meio da técnica, é possível detectar as vibrações das ligações químicas da amostra.

Como cada conjunto de átomos ou moléculas absorve ou emite energia vibracional em um comprimento de onda diferente, é possível diferenciá-los com a aplicação da transformada de Fourier no sinal obtido, tornando-se possível analisar qualquer variação de frequência das ligações da amostra (DE PAOLI, 2008).

Em amostras opacas ou com pigmentos, como por exemplo, os polímeros, afere-se o espectro por meio do método de refletância total atenuada (ATR). As Amostras dos filamentos PLA e PETG, naturais, impressos por processo extrusivo e após procedimento de imersão foram avaliados por FTIR/ATR, fazendo o uso de um Espectrômetro de Transformada IR Prestige-21 Shimadzu.

As bandas encontradas referem-se a um fenômeno de transmitância, a quantidade de varreduras (*scans*) também é importante pois, quanto maior, melhor a precisão do espectro. Na presente avaliação foram utilizadas 16 varreduras com a amplitude de número de onda de 4000 até 400 cm^{-1} .

3.2.7 Desenvolvimento das malhas

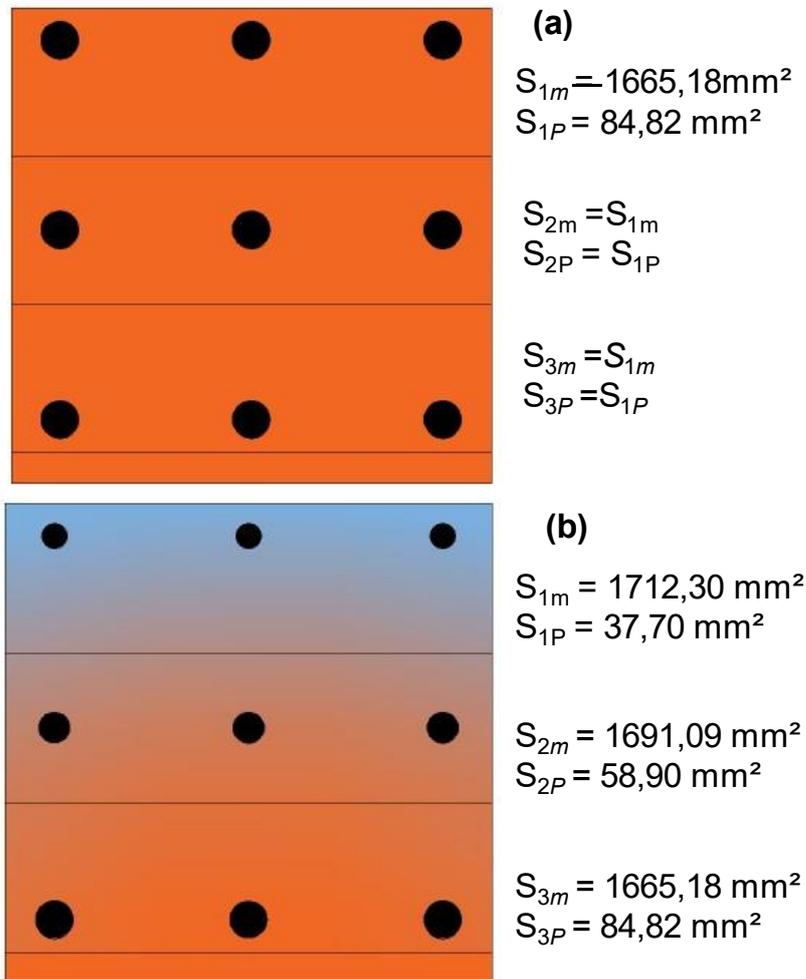
Foram desenvolvidos em software AutoCAD 3D dois modelos de malhas 3D com distintas concentrações das frações volumétricas ao longo do compósito.

O primeiro modelo de malha (Figura 29a), para critério de referência, foi produzida com distribuição volumétrica homogênea em toda extensão do compósito, apresentando a seção de polímero (S_p) de 6,0 mm de diâmetro ao longo das treliças que compõem a malha ($S_{1p} = S_{2p} = S_{3p}$). Conseqüentemente, a seção de matriz (S_m) também se manteve constante ($S_{1m} = S_{2m} = S_{3m}$).

O segundo modelo de malha (Figura 29b) foi produzido considerando o comportamento do compósito sob as solicitações de um ensaio de flexão três pontos, em que a região inferior do corpo de prova é submetida aos esforços de tração e a região superior, aos esforços de compressão.

Nesse contexto, foi reduzida a seção de polímeros ($S_{1p} < S_{2p} < S_{3p}$) nas regiões menos tracionadas e, conseqüentemente, aumentou-se a seção da matriz ($S_{1m} > S_{2m} > S_{3m}$), baseando-se nas pesquisas de Cheng *et al.* (2017) e Li *et al.* (2018) (Seção 2.4.3), com o objetivo de reduzir a proporção do material mais oneroso no compósito, o reforço.

Figura 29 – Concentração volumétrica na seção transversal das malhas: (a) homogênea, (b) variando ao longo da seção.



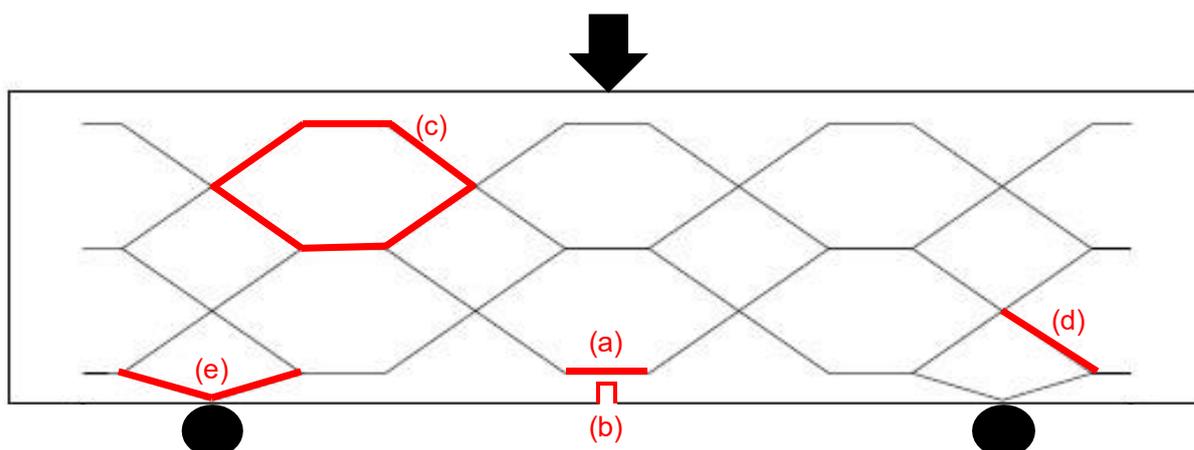
Fonte: (O AUTOR).

Considerando as limitações dos processos de FDM e a configuração do ensaio de flexão três pontos (carga aplicada na região central do corpo de prova) foi necessário utilizar alguns critérios para estabelecer às geometrias das malhas, a fim de viabilizar a impressão e a moldagem dos compósitos (Figura 30).

Evitou-se o posicionamento dos nós das treliças na região central da malha (a), por essa ser uma região crítica quanto a fratura do compósito e onde está posicionado o entalhe (b), sendo utilizado elementos lineares; utilizaram-se treliças com geometria hexagonais (c), por possibilitar alternar regiões lineares e angulares; por limitações das impressoras poliméricas em imprimir peças flutuantes, os ângulos de inclinação das treliças (d) foram superiores à 30° (considerar que a malha foi impressa

verticalmente, no sentido da maior dimensão) e; para centralizar a malha na forma, foram projetados afastadores (e) nas laterais e na parte inferior da malha.

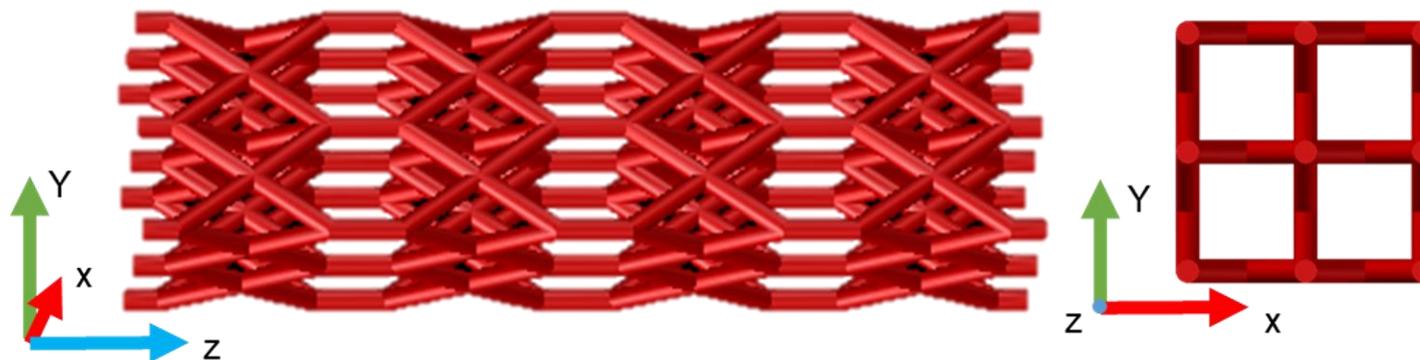
Figura 30 – Vista lateral do ensaio de flexão três pontos com a visualização do posicionamento da malha no compósito e suas restrições de projeto.



Fonte: (O AUTOR).

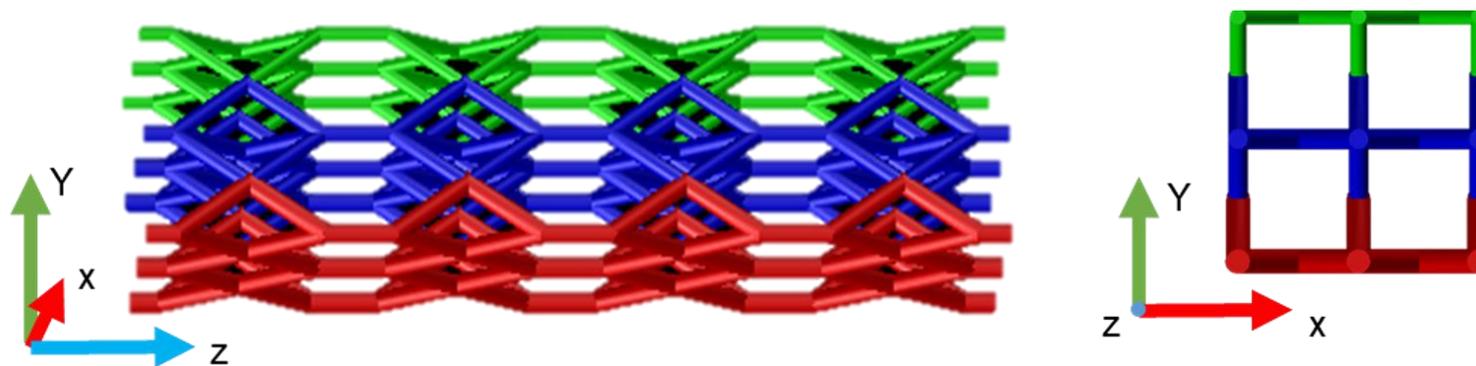
As malhas foram desenvolvidas em dimensões adequadas para serem associadas a uma matriz e produzir compósitos nas dimensões $(75 \times 75 \times 275)$ mm³. Os modelos tridimensionais das malhas homogêneas e com gradação volumétrica estão expostos na Figura 31 e na Figura 32. A variação da cor indica a gradação da fração volumétrica ao longo do eixo Y, em que a seção vermelha é a região de maior fração, a seção azul é a região intermediária e a seção verde é a região de menor fração volumétrica.

Figura 31 – Vista lateral e superior da malha homogênea.



Fonte: (O AUTOR).

Figura 32 - Vista lateral e superior da malha com graduação volumétrica.



Fonte: (O AUTOR).

3.3 PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS

A última etapa do programa experimental consistiu na produção dos compósitos utilizando a argamassa previamente dosada e a malha previamente produzida. Os compósitos foram avaliados por meio de ensaios mecânicos que permitiram compreender a contribuição do reforço no desempenho mecânico do material.

3.3.1 Produção dos compósitos

Os compósitos foram moldados em formas prismáticas com dimensões de 75 mm x 75 mm x 285 mm, inserindo previamente a malha polimérica na fôrma e lançando a argamassa geopolimérica, em sequência, sem a necessidade de vibração e adensamento, devido às propriedades autoadensáveis da mistura.

Figura 33 – Posicionamento das malhas e lançamento da AGAA na forma.



Fonte: (O AUTOR).

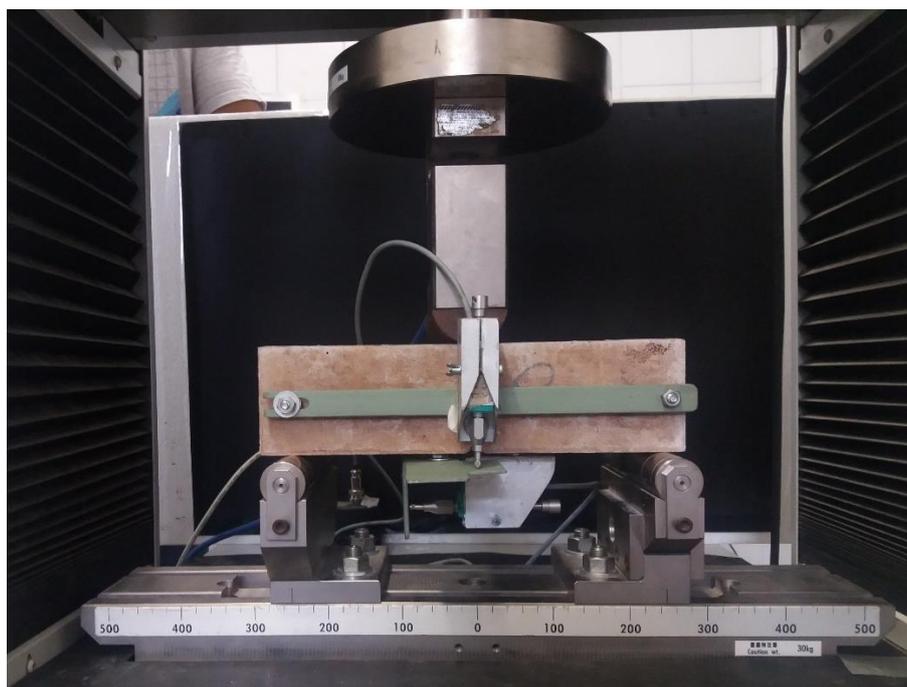
O entalhe no centro da face interior do corpo de prova foi produzido com a inserção previa de uma talisca de madeira na forma (5 mm de altura e 2 mm de espessura) e retirada durante a desmoldagem do compósito. Os corpos de prova

foram desmoldados após 24 horas da moldagem, permanecendo por 14 dias em ambiente com temperatura ($25,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa do ar ($65,0 \pm 5,0\%$) controladas.

3.3.2 Avaliação da fratura dos compósitos

A AGAA sem reforço (REF), o compósito com a malha homogênea (C1) e o compósito com gradação volumétrica de polímeros (C2) foram avaliados conforme um ensaio de flexão 3 pontos, em corpos de prova prismáticos ($75 \times 75 \times 285$) mm³, conforme uma adaptação da norma técnica EN 14651 (2007), conhecido como ensaio de fratura (Figura 34).

Figura 34 - Posicionamento do corpo de prova e dos dispositivos LVDT para o ensaio de fratura da matriz de referência (REF) dos compósitos (C1 e C2).



Fonte: (O AUTOR).

Foram realizadas medidas de deflexão das amostras por meio da utilização de um dispositivo transdutor LVDT fixado em um yoke, peça de suporte fixado na linha neutra do corpo de prova, possibilitando a obtenção da curva carga *versus* deflexão. O posicionamento do yoke evitou que movimentações externas ao corpo de prova

possam ser contabilizadas na medida da deflexão. O ensaio foi controlado por meio de uma taxa de deslocamento de 0,2 mm/minuto em uma máquina de ensaio universal modelo Autograph AGS-X da Shimadzu, com capacidade de carga de 100 kN. Os cutelos de apoio foram separados entre si por 250 mm.

A área sob a curva carga *versus* deflexão, que equivale à capacidade do material absorver energia durante a sollicitação de esforço, foi calculada com auxílio do software Origin.

O entalhe na face inferior dos corpos de prova foi posicionado estrategicamente como um direcionador de fissuras, possibilitando medir com auxílio do segundo transdutor LVDT, a abertura de fissura (CMOD) em função da carga aplicada. A resistência à tração na flexão residual $f_{R,j}$ é calculada pela Equação 22,

$$f_{R,j} = \frac{3F_j l}{2b(d - a_0)^2} \quad (22)$$

em que $f_{R,j}$ é a resistência à tração residual em N/mm², correspondente a CMOD = CMOD_j ou $\delta = \delta_j$, sendo j igual à 1,2,3,4, correspondendo aos níveis de CMOD igual à 0,5 mm, 1,5 mm, 2,5mm e 3,5 mm respectivamente. F_j é a carga correspondente a CMOD = CMOD_j ou $\delta = \delta_j$ (j = 1,2,3,4), em Newton, l é o comprimento do vão (mm), b e d a largura e altura dos corpos de prova (mm) respectivamente e a_0 é a profundidade do entalhe (mm).

A energia de fratura (G_f), propriedade essencial usada em cálculo de projetos estruturais, foi determinado para REF, C1 e C2 por meio da RILEM TC-50FMC (1985), conforme a Equação 23,

$$G_f = \frac{W_0 + mg\delta}{S} \quad (23)$$

em que, W_0 é a área sob a curva carga-deflexão (N-m), m é a massa (kg) da amostra entre os apoios, g é a aceleração devido a gravidade (m/s²), δ é o deslocamento

máximo (m) e S é a área da fratura, determinada por $[b(d-a_0)]$, sendo b e d a largura e altura dos corpos de prova respectivamente.

Já a tenacidade à fratura, ou fator crítico de intensidade de tensão (K_{ic}), é um indicativo da magnitude da concentração de tensões na frente da ponta da fissura, no princípio de sua propagação, o K_{ic} foi determinado por meio da Equação 24 conforme a metodologia proposta por Peterson (1980),

$$K_{ic} = \frac{3Fl}{2bd^2} \sqrt{a}(1,93 - 3,07A + 114,53A^2 - 25,11A^3 + 25,8A^4) \quad (24)$$

em que, F é a carga máxima, S é a área da fratura, determinada por $[b(d-a_0)]$, sendo b e d a largura e altura dos corpos de prova respectivamente, a é a profundidade do entalhe, $A = (a/d)$, l é distância entre apoios .

Os resultados do comportamento da fratura para a matriz REF e para os compósitos C1 e C2 são analisados estatisticamente, por meio da análise de variância dos dados (ANOVA) de fator único, com nível de significância (α) de 0,01, com o intuito de verificar se as alterações encontradas nas propriedades são significativas.

4 RESULTADOS E DISCUSÕES

Os resultados estão divididos em três etapas, a primeira acerca da obtenção da formulação de uma AGAA com as propriedades necessárias para posterior produção dos compósitos. Na segunda etapa, os filamentos poliméricos foram devidamente caracterizados, obtendo informações necessárias para produção das malhas poliméricas. A última etapa consistiu na avaliação mecânica da fratura dos compósitos, produzidos com a AGAA e com as malhas poliméricas impressas.

4.1 DOSAGEM DA MATRIZ

4.1.1 Caracterização dos materiais

As composições químicas do metacaulim e da sílica ativa, fundamentais para a dosagem do silicato de sódio alternativo (SSA) e da argamassa geopolimérica autoadensável (AGAA) são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química em óxidos do metacaulim e da sílica ativa (% em massa).

Materiais	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	K₂O	SO₃	MgO	MnO	CaO	Outros	PF*
Metacaulim	44,88	42,86	4,82	0,72	0,13	0,67	0,11	-	1,41	4,23
Sílica ativa	81,75	1,41	4,90	1,82	0,51	1,34	0,13	0,29	3,46	4,40

*Perda ao fogo.

Fonte: (O AUTOR).

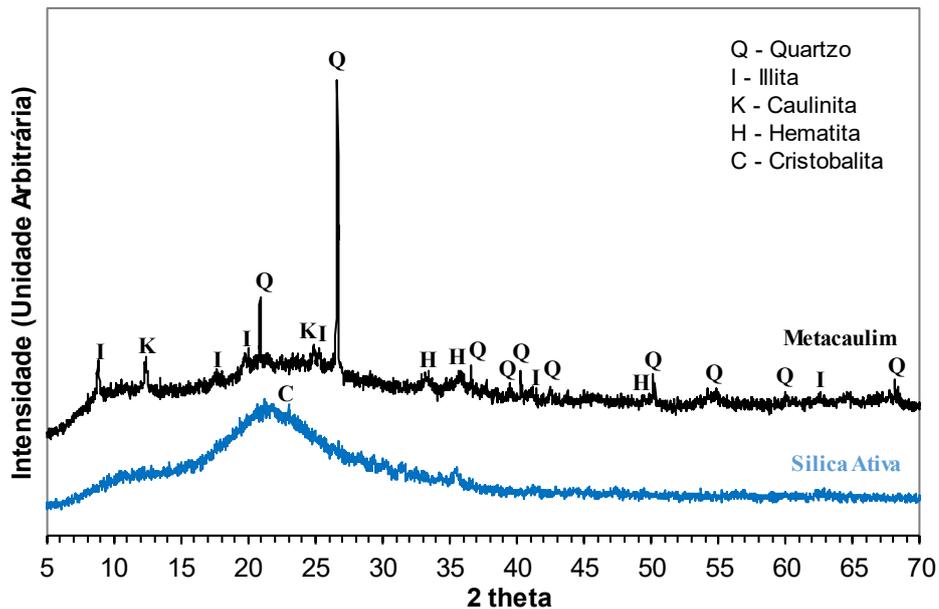
Os resultados mostram que o metacaulim, conforme esperado, é constituído majoritariamente de SiO₂ e Al₂O₃, óxidos essenciais para as reações de geopolimerização, e que a sílica ativa apresenta alto teor de SiO₂ (81.75%), indicando o seu potencial de uso na produção do SSA.

A Figura 35 apresenta os difratogramas de raio-X do metacaulim e da sílica ativa. Na amostra de metacaulim foram identificados picos da illita (Al₄Si₂KO₁₂), quartzo (SiO₂), hematita (Fe₂O₃) e caulinita [Al₂Si₂₅(OH)₄], o que aponta a transformação incompleta da matéria-prima em metacaulinita. Salienta-se que Alujas *et al.* (2015) identificaram fases similares ao caracterizar diferentes argilas caulínicas

calcinadas. No difratograma da sílica ativa apenas a cristobalita (SiO_2) foi identificada, com picos não definidos.

Os elevados teores de material amorfo do metacaulim (80,40%) e da sílica ativa (90,70%) indicam a reatividade esperada para estes materiais, fator importante nas reações de geopolimerização (Tabela 5).

Figura 35 – Difratograma de raio-X, com a identificação das fases cristalinas dos materiais.



Fonte: (O AUTOR).

Tabela 5 - Análise quantitativa das fases cristalinas e do teor de fases amorfas presentes no metacaulim e na sílica ativa, obtidas pelo método de Rietveld.

Fase mineralógica identificada	Teor (%)	
	Metacaulim	Sílica ativa
Illita ($\text{Al}_4\text{Si}_2\text{KO}_{12}$)	4,31	-
Quartzo (SiO_2)	10,78	-
Caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_5(\text{OH})_4$)	2,74	-
Hematita (Fe_2O_3)	1,76	-
Cristobalita (SiO_2)	-	9,30
Teor de amorfo	80,40	90,70

Fonte: (O AUTOR).

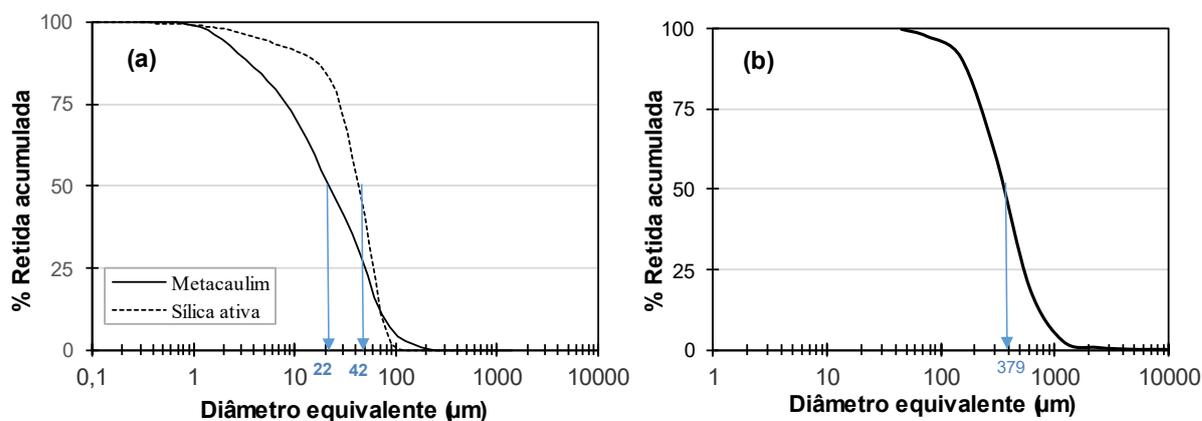
As propriedades físicas também podem ser indicativas da reatividade dos materiais, além de auxiliarem nos quantitativos e na dosagem da argamassa. A Tabela 6 apresenta as principais propriedades físicas do metacaulim, da sílica ativa e da areia, enquanto que na Figura 36 podem ser observadas as curvas de distribuição do tamanho das partículas para estes materiais.

Tabela 6 – Propriedades físicas do metacaulim da sílica ativa e da areia.

Propriedades	Metacaulim	Sílica ativa	Areia
Massa específica (g/cm ³)	2,80	2,31	2,65
Área superficial BET (m ² /g)	30,52	15,15	-
Diâmetro equivalente médio D ₅₀ (μ m)	22,00	42,79	379,00
Dimensão máxima característica (mm)	-	-	1,18
Módulo de Finura	-	-	1,75

Fonte: (O AUTOR).

Figura 36 – Distribuição do tamanho de partículas para: a) metacaulim e a sílica ativa; b) areia.



Fonte: (O AUTOR).

Conforme esperado para o metacaulim e para a sílica ativa, quanto maior a área superficial BET, menor o diâmetro mediano (D₅₀). A maior superfície BET do metacaulim, quando comparada com a sílica, ativa pode ser associada com distinta morfologia desses materiais. Além disso, há uma pequena contribuição da presença da fase IIITA no metacaulim, que apresenta uma elevada superfície específica, variando entre 80 e 100 m²/g (GHARZOUNI *et al.*, 2016).

Quanto ao agregado miúdo, a massa específica e a área superficial auxiliaram na dosagem da matriz e na quantificação dos materiais utilizados. Após análises do D_{50} , módulo de finura e da dimensão máxima, ressalta-se que não foi necessário realizar correções granulométricas da areia, apenas foram excluídas as frações com dimensões superiores a 2400 μm para evitar segregação de partículas entre as malhas poliméricas, durante a moldagem do compósito.

4.1.2 Propriedades das formulações de base

No estudo experimental foram determinados parâmetros de fluxo, tais como, diâmetro de espalhamento e tempo de escoamento (D_{esp} e t_{esc}), que são relacionados à tensão de escoamento, à viscosidade plástica e à autoadensabilidade das misturas. Foram determinadas, também, as propriedades mecânicas (R_C e R_T), a porosidade aparente (P_a) que influencia diretamente nas propriedades mecânicas e a quantificação das eflorescências (E_f) que também influenciam nas propriedades mecânicas e na estética da matriz. Adicionalmente, foi determinado o custo normalizado (C_n) das formulações de base, relativo aos materiais, o que permitiu a obtenção de modelos para a previsão de propriedades e otimização múltipla.

A Tabela 7 apresenta as propriedades das formulações de base. A variação ampla das frações mássicas dos ingredientes permitiu obtermos ampla variação das propriedades no estudo experimental. Como exemplo, D_{esp} variou de 189 a 289 mm, enquanto t_{esc} variou de 2,5 a 12,0 s. Já nas propriedades mecânicas, R_C variou de 5,10 MPa à 26,7 MPa, enquanto R_T variou de 0 MPa, para os corpos de prova da formulação 14, que fraturaram no momento do posicionamento na prensa de ensaios, até 8,40 MPa para a formulação 11.

Tabela 7 - Formulações do projeto de mistura e propriedades das argamassas no estado fresco e endurecido.

Formulação	Fração mássica						Propriedades						
	X _{MK}	X _{NaOH}	X _{SSA}	X _{Areia}	X _{H2O}	X _{Adt}	D _{esp} (mm)	t _{esc} (s)	R _c (MPa)	R _T (MPa)	P _a (%)	E _f (g)	C _n (c/m ³)
1	0,2230	0,0600	0,1550	0,4750	0,0850	0,0020	199,00	12,00	25,53	6,93	32,62	0,100	0,44
2	0,2230	0,0800	0,1550	0,4370	0,1050	0,0000	242,67	5,00	15,20	3,72	37,87	0,175	0,81
3	0,2230	0,0800	0,1700	0,4400	0,0850	0,0020	220,67	8,00	10,36	3,29	36,81	0,400	1,00
4	0,2230	0,0600	0,1700	0,4400	0,1050	0,0020	271,00	4,00	17,15	6,38	37,90	0,150	0,58
5	0,2000	0,0600	0,1700	0,4850	0,0850	0,0000	250,00	7,00	26,67	8,37	33,58	0,020	0,28
6	0,2230	0,0800	0,1700	0,4220	0,1050	0,0000	273,67	3,00	9,76	0,97	38,86	0,250	0,82
7	0,2000	0,0600	0,1700	0,4630	0,1050	0,0020	286,67	2,50	15,61	6,08	37,76	0,142	0,22
8*	0,2102	0,0689	0,1618	0,4643	0,0939	0,0010	254,33	6,00	14,23	4,42	36,52	0,210	0,47
9*	0,2102	0,0689	0,1618	0,4643	0,0939	0,0010	255,00	6,00	13,37	4,40	35,06	0,190	0,33
10*	0,2102	0,0689	0,1618	0,4643	0,0939	0,0010	261,00	5,50	14,32	5,14	34,77	0,205	0,36
11	0,2230	0,0600	0,1550	0,4770	0,0850	0,0000	207,00	11,00	24,81	8,44	33,01	0,105	0,53
12	0,2000	0,0800	0,1700	0,4650	0,0850	0,0000	266,00	5,00	7,63	3,20	35,73	0,355	0,46
13	0,2000	0,0800	0,1550	0,4780	0,0850	0,0020	235,00	6,50	6,47	2,87	36,92	0,350	0,44
14	0,2000	0,0800	0,1550	0,4580	0,1050	0,0020	289,00	3,00	5,10	0,00	39,20	0,548	0,32
15*	0,2102	0,0689	0,1618	0,4643	0,0939	0,0010	253,33	5,50	13,44	3,52	34,89	0,180	0,36
16*	0,2102	0,0689	0,1618	0,4643	0,0939	0,0010	251,00	6,00	13,34	4,85	35,13	0,220	0,35
17	0,2000	0,0600	0,1550	0,4800	0,1050	0,0000	267,33	4,00	12,32	4,64	36,57	0,240	0,00
Mínimo	0,2000	0,0600	0,1550	0,4220	0,0850	0,0000	199,00	2,50	5,10	0,00	32,62	0,020	0,00
Máximo	0,2230	0,0800	0,1700	0,4850	0,1050	0,0020	289,00	12,0	26,7	8,44	37,90	0,548	1,00

Obs.: * As formulações 8,9,10,15 e 16 são idênticas e correspondem ao centróide do hiperpoliedro limitado pelos vértices extremos da região experimental.

Fonte (O AUTOR).

4.1.3 Correlações lineares destacáveis

A Tabela 8 apresenta as correlações lineares entre os principais parâmetros de dosagem e as propriedades das formulações de base. A correlação linear r é um parâmetro estatístico que varia entre -1 e 1. O valor positivo de r representa que o aumento no valor de uma variável está associado ao um aumento no valor da outra variável. Já r negativo implica que o aumento no valor de uma variável está associado à redução no valor da outra variável. Quando $|r|$ se aproxima de 1, há forte correlação linear entre as variáveis envolvidas, enquanto ao se aproximar de zero, haverá baixa dependência linear entre as variáveis envolvidas.

Tabela 8 - Correlações lineares r entre os parâmetros de dosagem e as propriedades das argamassas.

Variáveis	D_{esp}	t_{esc}	P_a	R_c	R_T	E_f	C_n
X_{MC}	-0,52	0,42	-0,08	0,34	0,15	0,26	<u>0,77</u>
X_{NaOH}	0,13	-0,28	0,53	<u>-0,77</u>	<u>-0,85</u>	<u>0,76</u>	0,34
X_{SSA}	0,36	-0,33	0,18	-0,02	0,05	0,11	0,19
X_{Areia}	-0,26	0,41	<u>-0,67</u>	0,34	0,51	0,26	-0,49
X_{H_2O}	<u>0,72</u>	<u>-0,78</u>	<u>0,73</u>	-0,30	-0,36	-0,11	-0,37
X_{Adt}	-0,01	0,03	0,21	-0,18	-0,12	-0,31	-0,10
R_c	-0,52	<u>0,62</u>	<u>-0,71</u>	<u>1,00</u>	<u>0,90</u>	<u>-0,87</u>	0,18
R_T	-0,44	0,55	<u>-0,68</u>	<u>0,90</u>	<u>1,00</u>	<u>-0,84</u>	0,03
Na_2O/Al_2O_3	0,29	-0,39	0,52	<u>-0,84</u>	<u>-0,82</u>	<u>0,81</u>	-0,01
Fração volumétrica de sólidos	<u>-0,76</u>	<u>0,87</u>	<u>-0,89</u>	<u>0,60</u>	<u>0,64</u>	-0,396	-0,30

Obs.: As fortes correlações lineares ($|r| \geq 0,7$) estão em negrito sublinhado e as correlações lineares moderadas ($0,6 \leq |r| < 0,7$) estão somente em negrito.

Fonte: (O AUTOR).

4.1.3.1 Correlações envolvendo as propriedades de fluxo

Os resultados da Tabela 8 mostram que existe forte correlação entre as propriedades de fluxo (D_{esp} e t_{esc}) e a fração mássica de água (X_{H_2O}). X_{H_2O} , por sua vez, apresenta forte correlação linear com a concentração volumétrica de sólidos das argamassas. Vale ressaltar que a concentração volumétrica de sólidos consiste na

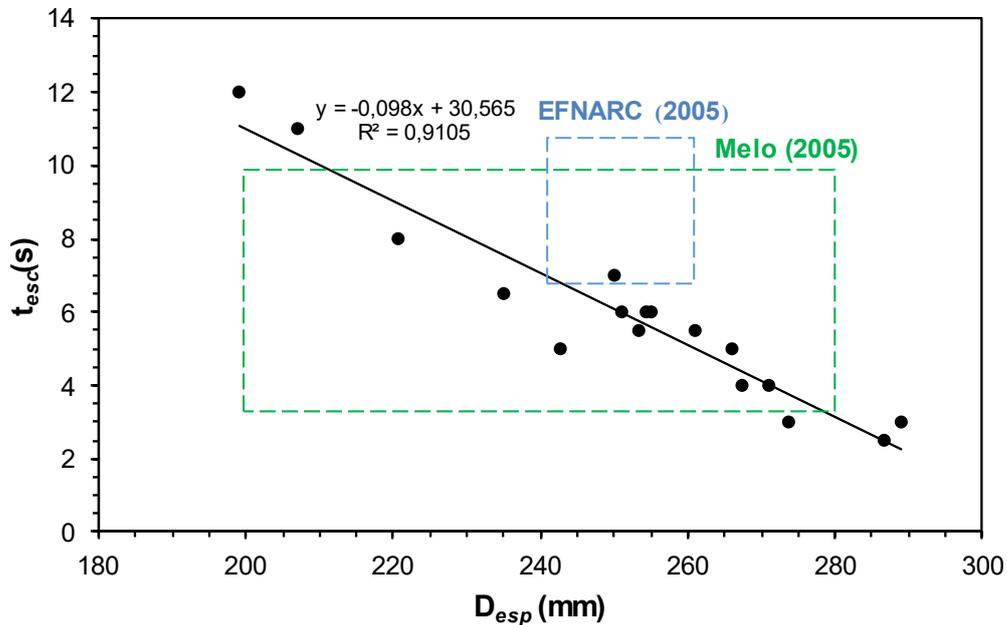
razão entre o volume de sólidos e o volume total das misturas, em que as soluções de silicato de sódio alternativo (SSA) e de NaOH são considerados líquidos.

A redução da concentração volumétrica de sólidos aumenta a distância de separação entre as partículas sólidas e reduz o atrito entre elas, o que promove o aumento do D_{esp} e a redução do t_{esc} . Alguns estudos apontam a dependência entre o diâmetro de espalhamento e a tensão de escoamento, e entre o tempo de escoamento e a viscosidade plástica de suspensões (LE ROY e ROUSSEL, 2005; SCHWARTZENTRUBER, LE ROY e CORDIN, 2006; BENABED *et al.*, 2012; MENDES, BAUER e SILVA, 2017), o que nos leva a inferir que a concentração volumétrica de sólidos afeta diretamente ambos os parâmetros reológicos das AGAA (AZIMINEZHAD *et al.*, 2018).

Como há forte correlação linear entre as propriedades de fluxo e a concentração volumétrica de sólidos, espera-se que D_{esp} e t_{esc} estejam correlacionados (Tabela 8). A Figura 37 apresenta o gráfico de t_{esc} versus D_{esp} com os dados das treze formulações de base. Oito formulações de base encontram-se dentro dos limites indicados por Melo (2005) para as misturas autoadensáveis, ou seja, com diâmetro de espalhamento no mini-slump entre 200 e 280 mm e tempo de fluxo no mini-funil V entre 3,5 e 10 s. Já a EFNARC (2005) caracteriza uma argamassa como autoadensável quando D_{esp} é de 240 a 260 mm e t_{esc} é de 7 a 11 s. É observado que apenas uma entre as treze formulações (M5) encontra-se dentro da faixa de autoadensabilidade proposta pela EFNARC (MELO, 2005).

Não foram observadas fortes correlações lineares entre as propriedades de fluxo e a fração mássica de SSA, apesar de Sathonsaowaphak, Chindaprasirt e Pimraksa (2009) e Memon (2013) apontarem que, devido à sua elevada viscosidade, o silicato de sódio promove o aumento da viscosidade das argamassas geopoliméricas. Uma hipótese plausível para o comportamento obtido no presente estudo é que o SSA apresenta baixa viscosidade (237,5 cP) comparada à dos silicatos de sódio industriais (~550 cP) (TEMUUJIN *et al.*, 2011). Outra hipótese é que o aumento da temperatura com a dissolução dos aluminossilicatos do precursor provoca redução da viscosidade da mistura nos primeiros instantes.

Figura 37 - Relação entre as propriedades de fluxo das AGAA: t_{esc} x D_{esp} e faixas de autoadensabilidade propostas pela EFNARC (2005) e por Melo (2005).



Fonte: (O AUTOR).

Os resultados apresentados na Tabela 8 mostram que não há forte correlação linear entre as propriedades de fluxo das argamassas e a fração mássica de aditivo plastificante (X_{Adt}), apesar dos estudos de Vaz (2011), Motorwala *et al.* (2013) e Carabba *et al.* (2016), mostrarem forte influência dos aditivos nas propriedades reológicas de misturas geopoliméricas. Este comportamento pode ser explicado pelo fenômeno relatado por Palacios e Puertas (2005) e Nematollahi e Sanjayan (2014) de perda de eficiência do aditivo pela quebra das cadeias de éter policarboxílico em meios altamente alcalinos.

4.1.3.2 Correlações envolvendo as propriedades físicas e mecânicas

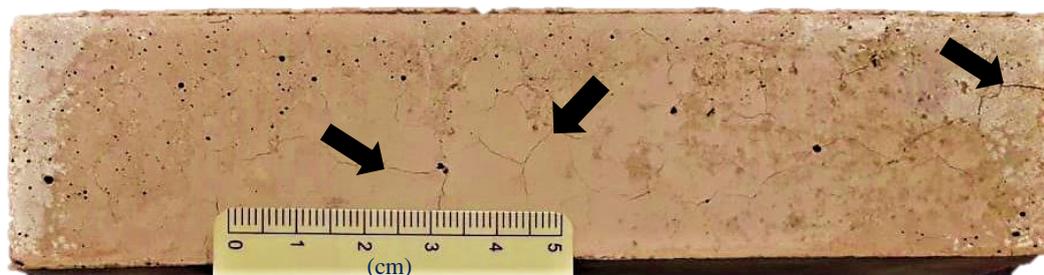
Observam-se fortes ou moderadas correlações lineares entre a porosidade aparente (P_a) e as frações mássicas de água (X_{H_2O}), areia (X_{Areia}) e NaOH (X_{NaOH}). Destaca-se a forte correlação linear positiva entre P_a e X_{H_2O} . Segundo o modelo de geopolimerização proposto por Glukhovsky (1994), a água utilizada durante a

dissolução dos silicatos e aluminatos, quando não combinada, é liberada no decorrer das demais fases de geopolimerização, deixando poros.

Observa-se, também, uma moderada correlação linear negativa entre X_{Areia} e P_a , o que pode estar associado à redução da fração volumétrica de uma fase mais porosa, a pasta de geopolímero, e ao aumento da fração volumétrica de uma fase menos porosa, o agregado. É conhecido, também, que a areia proporciona estabilidade dimensional à argamassas, reduzindo a fissuração provocada pela retração hidráulica (DEL MAR BARBERO-BARRERA, 2014) e, conseqüentemente, a porosidade aparente.

A Figura 38 apresenta um dos corpos de prova da formulação 2, após 14 dias de cura. Esta formulação possui a menor fração mássica de areia ($X_{\text{Areia}} = 0,437$) dentre as formulações do projeto experimental. A presença de fissuras nas superfícies dos corpos de prova com menores frações mássicas de areia (X_{Areia}) é um indicativo da ocorrência de retração.

Figura 38 - Corpo de prova da Mistura 2, após 14 dias de cura.



Fonte: (O AUTOR).

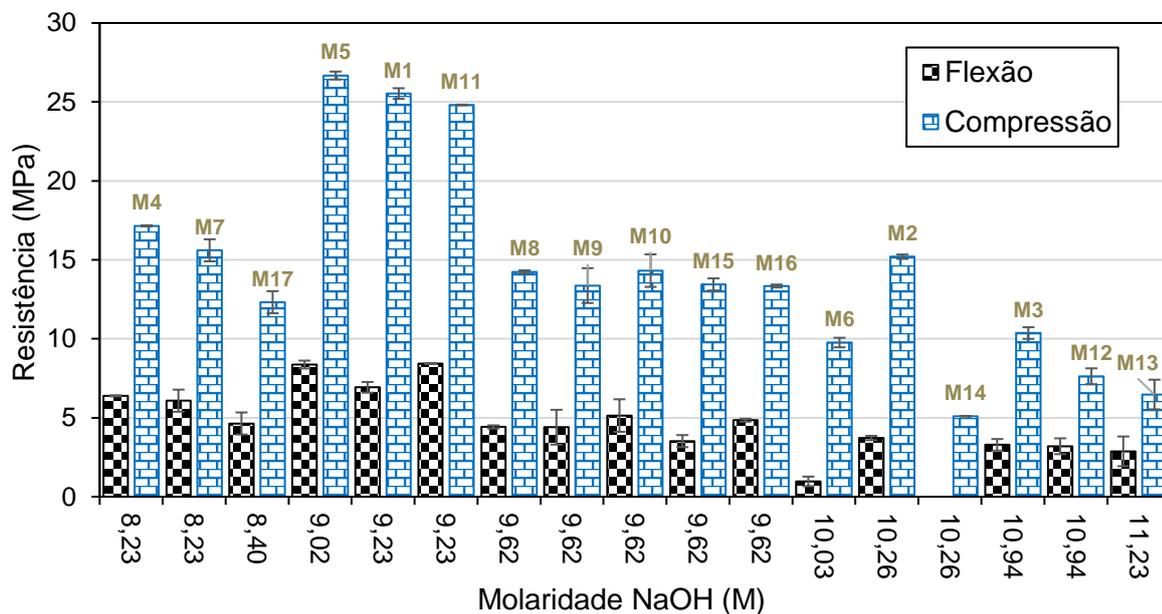
Além disso, as reações exotérmicas promovidas pela mistura do sódio presente no NaOH com os aluminossilicatos do material precursor podem promover descontinuidades físicas, como forma de aliviar as tensões hidrostáticas dos poros capilares, devido ao processo de secagem das matrizes, conforme explanado por Deb *et al.* (2015).

Analisando as propriedades mecânicas, a Figura 39 apresenta os resultados de resistência mecânica (R_C e R_T) das formulações de base, agrupadas por molaridade

de NaOH das soluções ativadoras. Foi evidenciado que as resistências mais altas foram obtidas para as formulações com molaridades 9,02 M e 9,23 M. Observa-se, entretanto, que formulações dentro de um grupo com mesma molaridade apresentam resistências mecânicas diferentes, o que pode ser justificado pela ação dos demais ingredientes da mistura.

É conhecido que a concentração de NaOH na solução ativadora influencia a capacidade de dissolução do precursor, em que maiores concentrações propiciam maior dissolução, acelerando a condensação dos monômeros formados (JAYA et al., 2018) e proporcionando o ganho de resistência mecânica. As menores resistências obtidas para as formulações com molaridade inferior a 9,02 M são justificadas pela menor dissolução do metacaulim em baixas molaridades e, conseqüentemente, pela insuficiência de íons Al^{3+} e Si^{4+} para promover a completa geopolimerização.

Figura 39 – Relação entre as resistências mecânicas e a concentração de NaOH na solução ativadora.



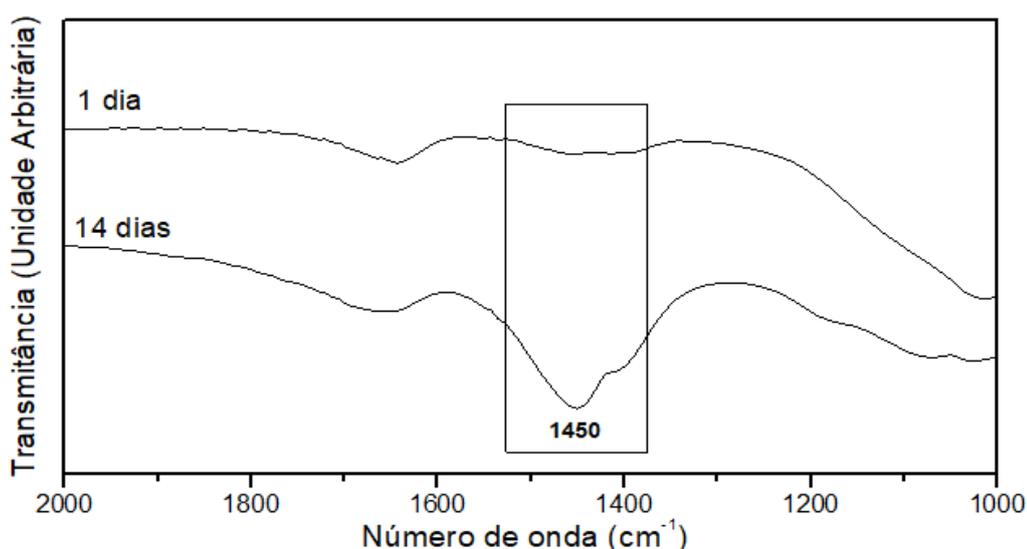
Fonte: (O AUTOR).

A queda de resistência mecânica para molaridades de NaOH acima de 9,23 M, pode ser explicada pela formação de eflorescência a partir do sódio não reagido (PROVIS e BERNAL, 2014), conforme discutido na seção 2.2.6. Uma análise

complementar realizada por meio da técnica de FTIR (ver Figura 40), na formulação 14, indicando a formação de uma banda (1450 cm^{-1}) nas amostras após 14 dias de cura.

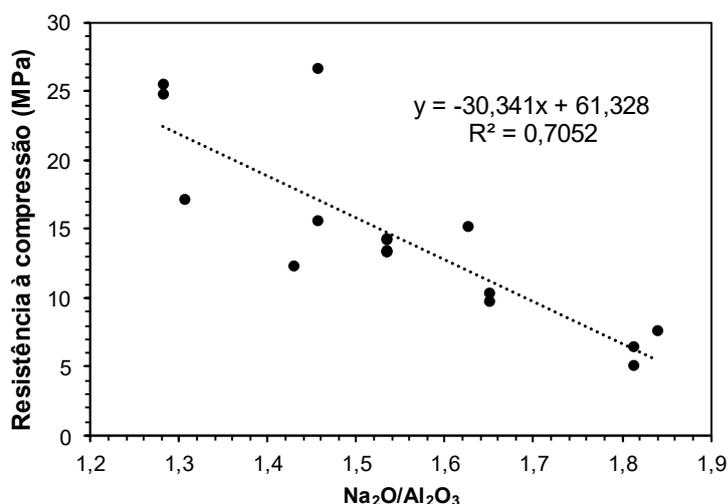
Segundo Xu *et al.* (2018), a banda associada ao pico próximo ao número de onda 1460 cm^{-1} , é associada com a vibração de alongamento de C–O–C em componentes de carbonato (CO_3^{2-}), evidenciando a presença de carbonato de sódio na matriz. A próxima seção consiste em análises aprofundada da formação do Na_2CO_3 e as correlações envolvidas.

Figura 40 – Manifestação de efluorescência em corpo de prova da Mistura 14 após 14 dias de cura.



Fonte: (O AUTOR).

Na Figura 41 são observadas fortes correlações lineares negativas entre as razões molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e a resistência à compressão. Segundo Singh *et al.* (2015) e Juengsuwattananon *et al.* (2019), após a dissolução dos aluminossilicatos reativos, liberando unidades tetraédricas de $[\text{SiO}_4^-]$ e $[\text{AlO}_4^-]$ na solução (primeira etapa da geopolimerização), essas unidades são ligadas, compartilhando átomos de oxigênio e formando ligações de Si-O-Al-O. Enquanto isso, a carga negativa do Al^- é balanceada com espécies catiônicas como Na^+ , K^+ e Ca^{2+} .

Figura 41 - Resistência à compressão das argamassas versus razão molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Fonte: (O AUTOR).

Conforme discutido anteriormente (ver 2.2.4), a razão molar para que não haja cátions Na^+ livres seria $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$. Entretanto, os precursores convencionais não apresentam Al_2O_3 totalmente na forma reativa, indicando que a razão 1 é uma razão teórica que não deve ser ultrapassada, para garantir o controle de Na^+ livre na matriz.

No presente estudo, devido ao equilíbrio entre a molaridade, propriedades mecânicas e a concentração volumétrica de sólidos para se obter as características de autoadensabilidade, as razões molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ empregadas foram de 1,28 a 1,84. A redução da proporção de sódio também afetaria o pH da argamassa, o que poderia reduzir a dissolução dos íons Al^{3+} e Si^{4+} , comprometendo as propriedades mecânicas, conforme discutido previamente (ver Figura 39).

4.1.3.3 Análise do sódio livre nas matrizes

A manifestação de eflorescência é o indicativo de sódio livre na matriz, na Figura 42 observam-se distintas intensidades da manifestação desse fenômeno nas formulações de base do projeto de mistura. A eflorescência foi impulsionada por procedimentos que aceleraram a formação de Na_2CO_3 em suas superfícies, possibilitando posterior comparações com uma amostra de referência (REF), que consiste em um corpo de prova que não foi submetido ao ensaio de lixiviação do sódio livre.

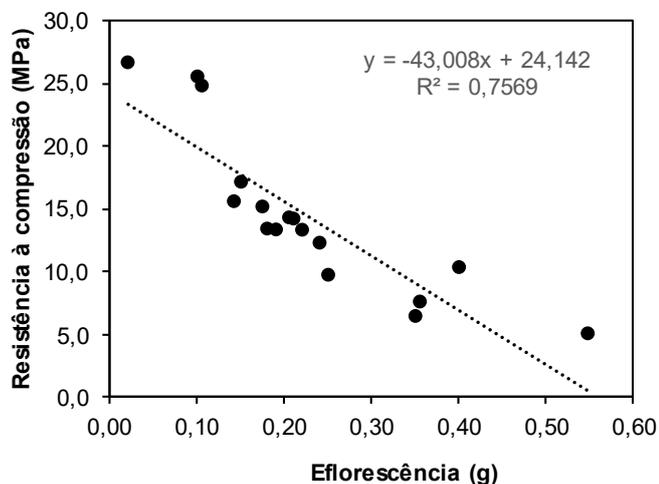
Figura 42 – Manifestação de eflorescência nas distintas formulações do projeto de mistura.



Fonte: (O AUTOR).

Na Figura 43 foram constatadas fortes correlações lineares negativas entre a proporção da eflorescência removido da superfície dos corpos de prova e as resistências mecânicas, comportamento já esperado, pois a lixiviação do sódio não reagido pode deixar vazios na matriz (LONGHI *et al.*, 2019) ou promover tensões internas nos poros, promovendo fissurações, reduzindo o desempenho mecânico das mesmas (DOW e GLASSER, 2003).

Figura 43 – Correlação entre a proporção de eflorescência e a resistência à compressão.



Fonte: (O AUTOR).

Na Tabela 8 foram observadas fortes correlações lineares positivas entre a proporção de E_f e a fração mássica de X_{NaOH} e entre E_f e Na_2O/Al_2O_3 , evidenciando que a participação e fixação do sódio nas reações de geopolimerização são fatores efetivos no controle deste fenômeno.

Kani, Allahverdi e Provis (2012) também relataram que misturas geopoliméricas com maiores razões molares de Na_2O/Al_2O_3 promovem maior lixiviação dos álcalis livres e podem afetar a resistência mecânica das matrizes. Os autores concluíram que a cura hidrotérmica e a adição de cimentos aluminossilicatos reduzem de forma significativa a eflorescência.

4.1.3.4 Análises envolvendo o custo das argamassas

O custo, um dos principais indicadores da viabilidade do uso de um material de construção, foi determinado para que, na etapa de otimização, se obtivesse a formulação autoadensável com a máxima relação desempenho/custo. No item 4.1.5 é feita a otimização, considerando as propriedades de fluxo, as propriedades mecânicas e o custo de forma, simultaneamente.

Como esperado, os resultados da Tabela 8 evidenciam que há forte correlação linear positiva entre o custo e a fração mássica de metacaulim (X_{MC}), por este ser o material mais oneroso das formulações. A decisão de reduzir as frações dos ingredientes mais onerosos e aumentar as frações dos menos onerosos deve levar em consideração as características de autoadensabilidade e desempenho mecânico.

Abdollahnejad *et al.* (2015), avaliaram os custos de misturas geopoliméricas à base de cinza volante como precursor e silicato de sódio e NaOH como ativadores, e associaram mais de 80% do custo da matriz aos ativadores alcalinos, divergindo do presente estudo, em que o aumento do custo está associado à fração mássica do metacaulim. A cinza volante, utilizada por Abdollahnejad *et al.* (2015) é um resíduo proveniente da queima de combustíveis nas usinas termoelétricas, possuindo menor custo quando comparado ao metacaulim.

4.1.4 Modelos de previsão das propriedades

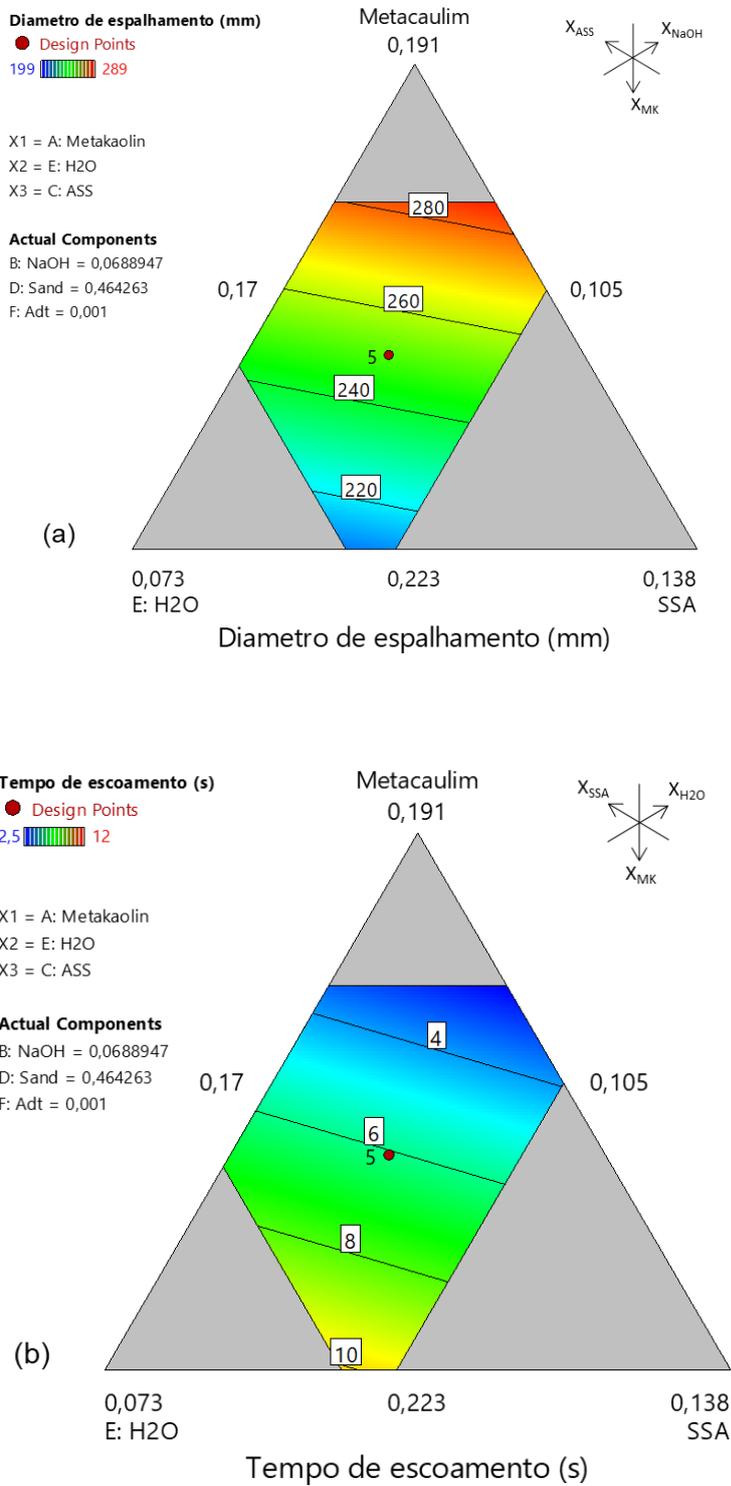
A Equação 25 relaciona o D_{esp} , em mm, com as frações mássicas dos ingredientes nas argamassas. Este modelo apresenta R^2 ajustado (R_{adj}^2) igual a 0,91 e R^2 de previsão (R_{pred}^2) igual a 0,81. Já a Equação 26 ($R_{adj}^2 = 0,96$ e $R_{pred}^2 = 0,92$) relaciona t_{esc} com a proporção dos ingredientes nas argamassas. A análise de variância apontou que este modelo, assim como os demais modelos apresentados nesta seção são estatisticamente significantes ($\alpha = 0,05$) com falta de ajuste não significativa (ver Apêndice A).

$$D_e = -1241X_{MK} + 445X_{NaOH} + 1481X_{SSA} + 81,8X_{Areia} + 2167X_{H2O} - 363X_{Adt} \quad (25)$$

$$T_e = +141,6X_{MK} - 50,3X_{NaOH} - 100,1X_{SSA} + 31,7X_{Areia} - 200,3X_{H2O} + 115X_{Adt} \quad (26)$$

Apesar da correlação linear entre as propriedades de fluxo e X_{SSA} não ter sido verificada forte, a análise estatística mostra que o efeito de X_{SSA} é significativo tanto nos valores de D_{esp} , quanto nos de t_{esc} . Os diagramas ternários apresentados na Figura 44 mostram que, mantendo as frações mássicas X_{Areia} , X_{Adt} , X_{NaOH} iguais aos valores do centróide do projeto experimental, o aumento nas frações de X_{H2O} e X_{SSA} resultam em redução do tempo de escoamento e aumento do diâmetro espalhamento. As indicações dos sentidos de crescimento das frações dos ingredientes são indicadas nas figuras.

Figura 44 - Diagramas ternários para as propriedades de fluxo: a) diâmetro de espalhamento (D_{esp}) no mini-slump; b) tempo de escoamento (T_{esc}) no mini-funil V.



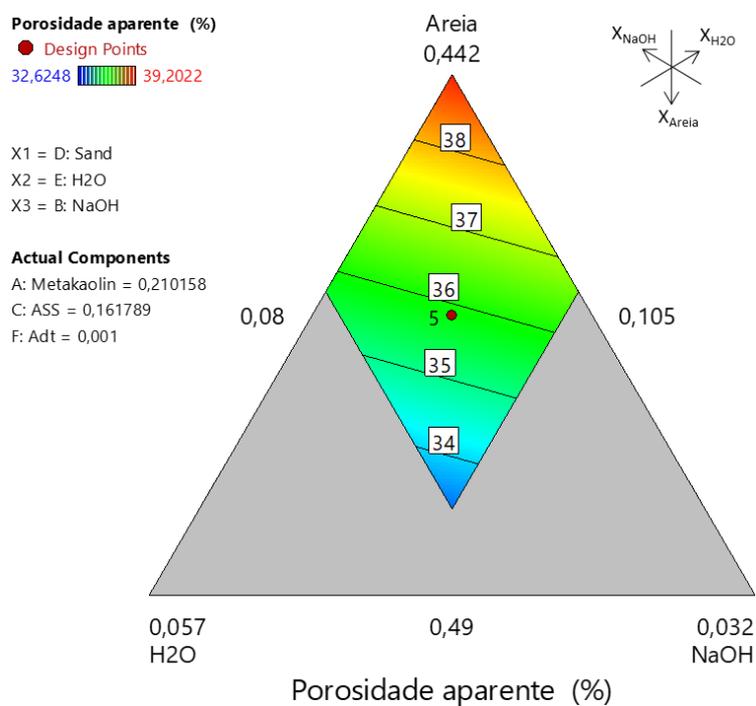
Fonte: (O AUTOR).

Tanto o aumento de X_{H_2O} , quanto o de X_{SSA} , implicam em aumento da relação $H_2O/sólido$ das argamassas, que além de governar as propriedades de fluxo, influenciam as propriedades físico-mecânicas das argamassas, devendo, portanto, ser controlada cautelosamente.

A Equação 27 relaciona a P_a com as frações mássicas dos ingredientes, em que o R_{adj}^2 e o R_{pred}^2 do modelo são, respectivamente, iguais a 0,85 e 0,77. O diagrama ternário apresentado na Figura 45 mostra que, mantendo-se as frações mássicas X_{MK} , X_{Adt} e X_{SSA} iguais ao do centróide, a porosidade das AGAA aumenta com o aumento de X_{NaOH} e X_{H_2O} (ver 4.1.3.2), e este efeito é mais acentuado para a variação de X_{H_2O} . O aumento de X_{Areia} promove redução da porosidade, conforme discutido em 4.1.3.2.

$$P_a = -10,41X_{MK} + 125,51X_{NaOH} + 59,26X_{SSA} + 6,85X_{Areia} + 171,90X_{H_2O} + 473,18X_{Adt} \quad (27)$$

Figura 45 - Diagramas ternários para a porosidade aparente (P_a) das argamassas. Observar nos diagramas a indicação dos sentidos de crescimento das frações dos ingredientes.



Fonte: (O AUTOR).

A relação entre a resistência à compressão (R_C) e as frações mássicas dos ingredientes das argamassas é obtida por meio da Equação 28. Para essa propriedade, a falta de ajuste para o modelo linear foi significativa, optando-se, então, por um modelo quadrático modificado que apresenta R_{adj}^2 igual a 0,99 e R_{pred}^2 igual a 0,69. Já a relação entre a resistência à tração na flexão (R_t) com as frações mássicas dos ingredientes é obtida por meio da Equação 29, com R_{adj}^2 igual a 0,83 e R_{pred}^2 igual a 0,61.

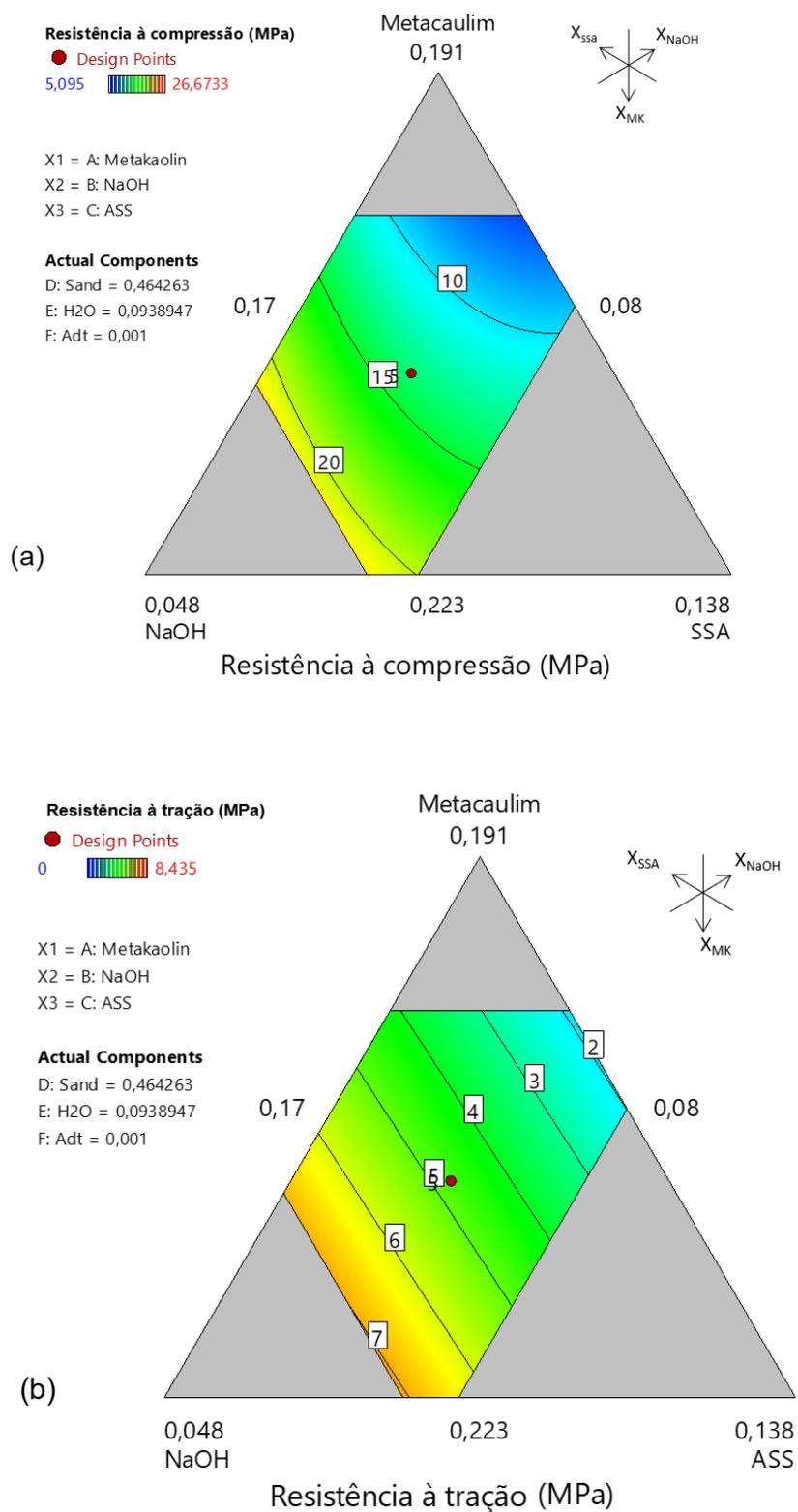
$$\begin{aligned}
 R_C = & 179,3X_{MK} + 14618,7X_{NaOH} + 4437,1X_{SSA} - 434,0X_{Areia} - 1919,0X_{H2O} \\
 & - 13350,5X_{Adt} - 10345,7X_{MK}X_{NaOH} - 16000,5X_{MK}X_{SSA} \\
 & + 52622,4X_{MK}X_{Adt} - 39218,7X_{SSA}X_{NaOH} - 17921,4X_{Areia}X_{NaOH}
 \end{aligned} \quad (28)$$

$$R_t = 52,81X_{MK} - 203,38X_{Areia} + 38,94X_{NaOH} + 18,59X_{SSA} - 74,30X_{H2O} - 295,86X_{Adt} \quad (29)$$

Na Figura 46 são apresentadas as superfícies de resposta R_C e R_T das AGAA obtidas, variando-se X_{MK} , X_{ASS} e X_{NaOH} e mantendo-se X_{Sand} , X_{H2O} e X_{Adt} iguais aos valores do centróide. Podem ser observadas reduções em R_C e R_T com o aumento do teor de X_{NaOH} , que ocorrem devido ao excesso de sódio, conforme discutido em 4.1.3.2.

Pode ser observada, também, a influência de X_{MK} no aumento de R_C e R_T , e, embora as correlações obtidas entre essa fração mássica e as propriedades mecânicas não sejam fortes, uma análise dos efeitos de COX (COX e REID, 2000) mostra que X_{MK} apresenta influência significativa nas propriedades mecânicas, devido ao aumento de aluminatos nas argamassas e maior fixação do sódio nas reações de geopolimerização.

Figura 46 - Diagramas ternários para as propriedades mecânicas: a) Resistência à compressão (MPa); b) Resistência à tração na flexão (MPa).



Fonte: (O AUTOR).

A manifestação da eflorescência e a fração mássica dos ingredientes são relacionados por meio da Equação 30, em que para este parâmetro, a falta de ajuste para o modelo linear foi significativa, optando-se, então, por um modelo quadrático modificado que apresenta R_{adj}^2 igual a 0,95 e R_{pred}^2 igual a 0,63.

$$E_f = 206,3X_{MK} + 102,9X_{NaOH} - 55,2X_{SSA} + 5,5X_{Areia} + 133,3X_{H2O} - 432,3X_{Adt} - 693,4X_{MK}X_{NaOH} - 295,12X_{MK}X_{Areia} - 885,8X_{MK}X_{H2O} + 1770,15X_{MK}X_{Adt} \quad (30)$$

O custo (C_n) das argamassas e a fração mássica de cada ingrediente são relacionados por meio da Equação 31, em que o modelo obtido apresenta R_{adj}^2 igual a 0,83 e R_{pred}^2 igual a 0,77. Conforme já observado com a forte correlação entre X_{MK} e o custo da mistura, o efeito COX evidencia a significância dessa correlação.

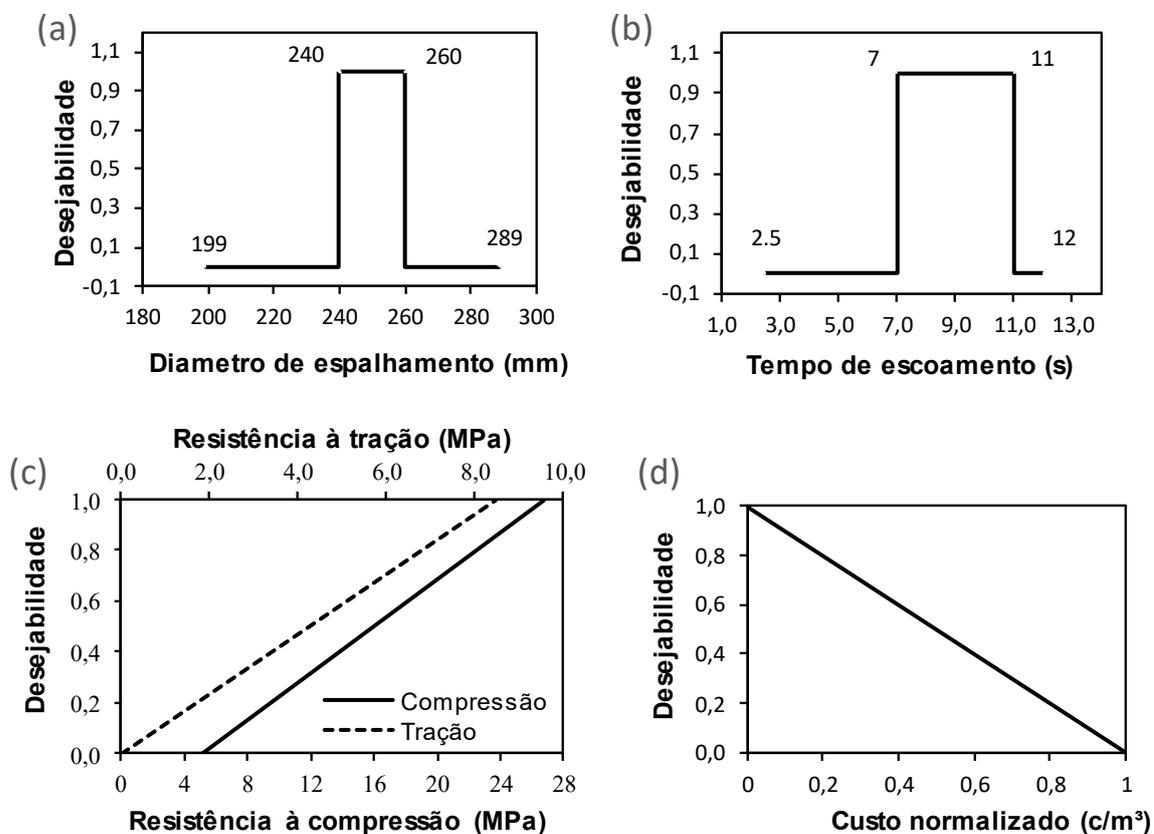
$$C_n = 14,98X_{MK} + 5,36X_{Areia} + 2,76X_{NaOH} - 4,37X_{SSA} - 15,32X_{H2O} - 32,28X_{Adt} \quad (31)$$

4.1.5 Otimização múltipla e validação dos modelos

A otimização múltipla foi realizada empregando-se a função de desejabilidade proposta por Derringer e Suich (1980), que consiste no peso entre 0 a 1, dado o valor da propriedade. Baseando-se na recomendação da EFNARC (2005), foi estabelecida a desejabilidade 1 para valores de D_{esp} entre 240,0 a 260,0 mm e para t_{esc} entre 7,0 e 11,0 segundos. A desejabilidade foi considerada igual a zero para os valores fora destas faixas (Figura 47 a e b). A R_c e a R_t foram maximizadas (Figura 47 c), enquanto o custo foi minimizado (Figura 47 d).

Os parâmetros P_a , E_f , e C_n não foram considerados na otimização pois, o comportamento dos mesmos é correlacionado diretamente com os demais parâmetros considerados na otimização.

Figura 47 - Desejabilidade para o a) diâmetro de espalhamento, b) tempo de escoamento, c) propriedades mecânicas e d) custo. A desejabilidade consiste no peso entre 0 a 1 dado ao parâmetro otimizado.



Fonte: (O AUTOR).

Na Tabela 9 encontram-se as frações mássicas dos materiais para a formulação ótima, obtidas após simulação em *software Design-expert®*.

Tabela 9 - Formulação otimizada em função dos parâmetros requeridos para a AGAA.

Material	Fração mássica
X_{MC}	0,2053
X_{NAOH}	0,0600
X_{SSA}	0,1700
X_{Areia}	0,47967
X_{H2O}	0,0850
X_{Adt}	0,0000

Fonte: (O AUTOR).

Com essa formulação foi obtida uma AGAA com molaridade de 9,02 M, razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 1,42, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2,65, razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ igual a 8,37 e concentração volumétrica de sólidos igual a 0,52.

As propriedades previstas para esta formulação, bem como os resultados experimentais são apresentados na Tabela 10. Conforme é observado, os modelos otimizados foram eficientes na previsão das propriedades com baixo erro associado. O erro observado para a resistência à tração foi discretamente elevado, entretanto, os valores medidos para todas as propriedades encontram-se dentro do intervalo de confiança para o nível de confiança igual a 95%.

Tabela 10 - Valores previstos e medidos das propriedades em estudo para a AGAA.

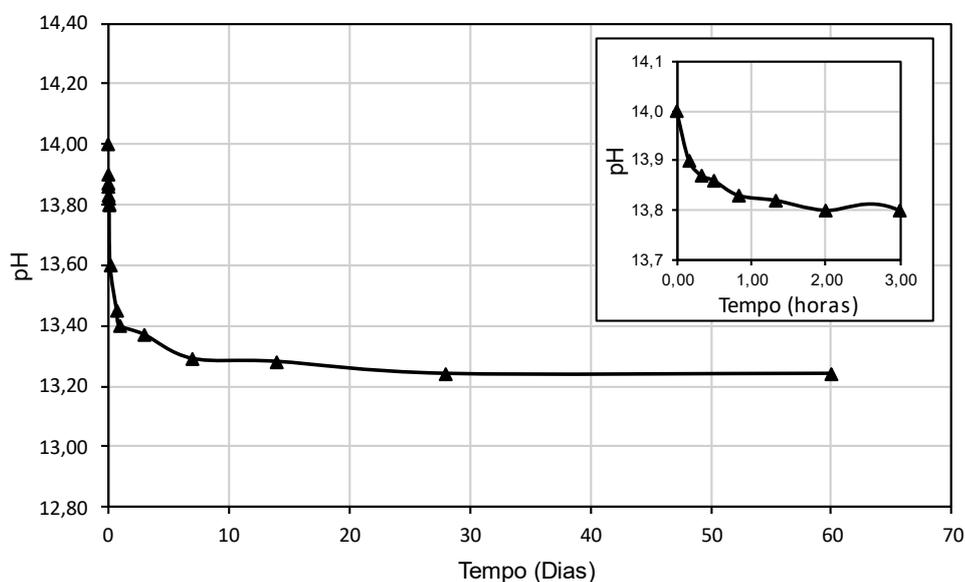
Propriedade	Valor previsto pelo modelo	Intervalo de confiança (95%)		Resultado experimental	Erro (%)
		Limite inferior	Limite superior		
D_e (mm)	249,82	239,17	260,47	258,00	3,27
T_e (s)	7,01	6,30	7,72	7,00	0,14
R_c (MPa)	25,38	23,98	26,78	25,16	0,87
R_T (MPa)	7,61	6,28	8,95	8,56	17,60
P_a (%)	33,29	32,22	34,36	34,23	2,82
E_f (g)	0,02	0	0,07	0,026	18,18
C (c/m ³)	0,30	0,19	0,40	0,30	0,00

Fonte: (O AUTOR).

4.1.6 Análise do pH da matriz otimizada

Em ambiente controlado (temperatura e umidade), a estabilização do pH de uma matriz indica que as reações de geopolimerização já foram concluídas ou estão ocorrendo em menor intensidade que nas primeiras horas após a mistura dos precursores com os ativadores. A Figura 48 apresenta o comportamento da AGAA definida após delineamento dos experimentos com as formulações de base e otimização múltipla.

Figura 48 - Comportamento do pH da AGAA nos primeiros 60 dias após a mistura dos ingredientes.



Fonte: (O AUTOR).

Nota-se que nos primeiros minutos de medição, logo após a mistura dos componentes da AGAA foi medido o pH de 14,0, reduzindo para 13,85 em uma hora, 13,40 em 24 horas e estabilizando em 13,24 aos 28 dias. O pH estável da AGAA (13,24) é ideal, por exemplo, para manter o aço em estrutura de concreto armado nas zonas de passivação ou imunidade (RIBEIRO, 2018), evitando a corrosão do material, no entanto, é necessário avaliar os efeitos da alcalinidade da matriz quando associada aos reforços não metálicos, conforme apresentado em 4.2.

4.2 PROPRIEDADES DOS FILAMENTOS E PRODUÇÃO DAS MALHAS

4.2.1 Solução alcalina

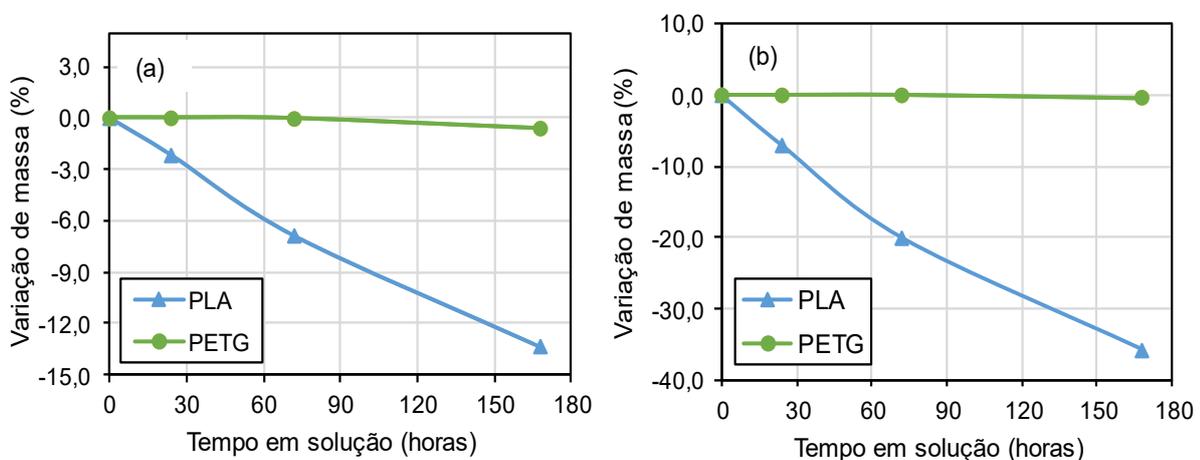
Para avaliar a viabilidade de utilização das malhas poliméricas como reforço da AGAA ótima, foi fundamental estudar os efeitos da alcalinidade da argamassa nas propriedades dos filamentos poliméricos.

Baseando-se no método da ACI 440.3R-04 (2017), considerando o maior pH obtido ao longo tempo (14,0) para a AGAA, foi preparada uma solução alcalina com 118,5 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 118,5 g de NaOH e 4,2 g de KOH em 1 litro de água deionizada.

4.2.2 Avaliação da perda de massa

A perda de massa de um polímero é uma evidência da degradação do material. Conforme apontam Castro-Aguirre *et al.* (2016), a degradação é um processo que leva a alterações irreversíveis do polímero até que ele falhe gradualmente devido à perda de várias propriedades. As análises da variação de massa dos polímeros (PETG e PLA) ao longo de 168 horas de exposição em ambiente alcalino, realizadas em filamentos poliméricos e em corpos de prova com dimensões normatizados (ASTM D543, 2014), são observadas respectivamente na Figura 49 a e b.

Figura 49 - Variação de massa dos (a) discos poliméricos e dos (b) filamentos poliméricos, para os polímeros PLA e PETG, expostos em ambiente alcalino.



Fonte: (O AUTOR).

Nota-se que o PLA apresentou perda de massa significativa ao longo das 168 horas de imersão em solução alcalina. A perda foi efetiva para as duas geometrias de corpos de prova utilizado, 13,34% para os discos e 35,83 % para os filamentos. A maior intensidade da perda da massa para os filamentos pode ter ocorrido devido a geometria das amostras, em que, os filamentos apresentam superfície específica 107% maior que os discos, contendo maior superfície exposta em solução alcalina.

Conforme discutido na seção 2.4.3, é consolidado na literatura que a degradação do PLA ocorre pela hidrólise das cadeias de alto poliéster molecular que forma oligômeros (junção de limitados monômeros) de menor peso molecular e fragiliza o material. A hidrólise é potencializada pelo aumento da temperatura e da umidade e acelerada em soluções ácidas ou básicas (DRUMRIGHT, GRUBER e HENTON, 2000; HENTON *et al.*, 2005)

Também foi observado aspecto opaco nas amostras de disco e filamento do PETG e do PLA e textura áspera na superfície dos discos de PLA. Wang, Li e Kumar (2009) observaram mudança de aparência análoga, quando submeteram espumas de PLA em solução alcalina (pH = 11,9), os autores atribuíram as mudanças ao aumento da irregularidade superficial das amostras por formação de esferulitos (regiões cristalinas de formato esferoidal), que possuem um índice de refração distinto da fase amorfa do polímero.

4.2.3 Avaliação mecânica dos filamentos

As propriedades dos filamentos poliméricos influenciaram diretamente as propriedades das malhas impressas e, conseqüentemente, as propriedades do compósito. O ensaio tração dos filamentos poliméricos foi realizado antes e após a imersão dos corpos de prova em solução alcalina, com o objetivo de obter indicativos da influência do ambiente alcalino, simulando o pH da argamassa geopolimérica nas propriedades do PETG e do PLA.

A partir do ensaio de tração direta obteve-se tensão máxima de ruptura, deslocamento na ruptura, deformação na ruptura e módulo de elasticidade dos polímeros. Os valores médios para essas propriedades e os desvios padrões associados encontram-se na Tabela 11.

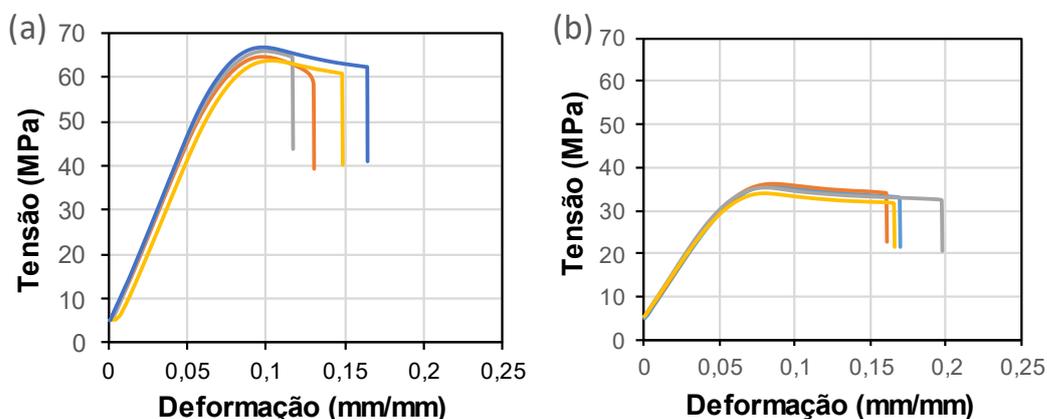
Tabela 11 – Propriedades obtidas por meio do ensaio de tração, para os polímeros PETG e PLA, antes e após 7 dias de imersão em solução alcalina.

Propriedades	PLA (Natural)		PLA (Solução)		PETG (Natural)		PETG (Solução)	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
Tensão máxima (MPa)	65,19	1,36	35,45	0,98	48,41	1,74	51,13	1,56
Deslocamento na ruptura (mm)	28,00	4,18	34,72	3,35	22,32	0,97	22,16	0,93
Deformação na ruptura (mm/mm)	0,14	0,02	0,17	0,017	0,11	0,00	0,11	0,005
Módulo de elasticidade (GPa)	0,84	0,02	0,49	0,007	0,45	0,01	0,46	0,007

Fonte: (O AUTOR).

A tensão máxima encontrada para o PLA (natural) foi superior à tensão máxima obtida por Letcher e Waytashek (2014), entretanto, os autores obtiveram maiores valores de módulo de elasticidade, utilizando a mesma taxa de carregamento (50 mm/min). Ressalta-se que os métodos de polimerização do PLA influenciam diretamente suas propriedades, fato que converge com as distintas propriedades encontradas na literatura para o mesmo material. Pode ser observado que, após o procedimento de imersão, os polímeros PLA sofreram redução da tensão de ruptura e do módulo de elasticidade e aumento da deformação. Na Figura 50 pode ser observada a curva tensão *versus* deformação para o PLA.

Figura 50 - Curva tensão x deformação para o filamento de PLA: a) natural b) após imersão.



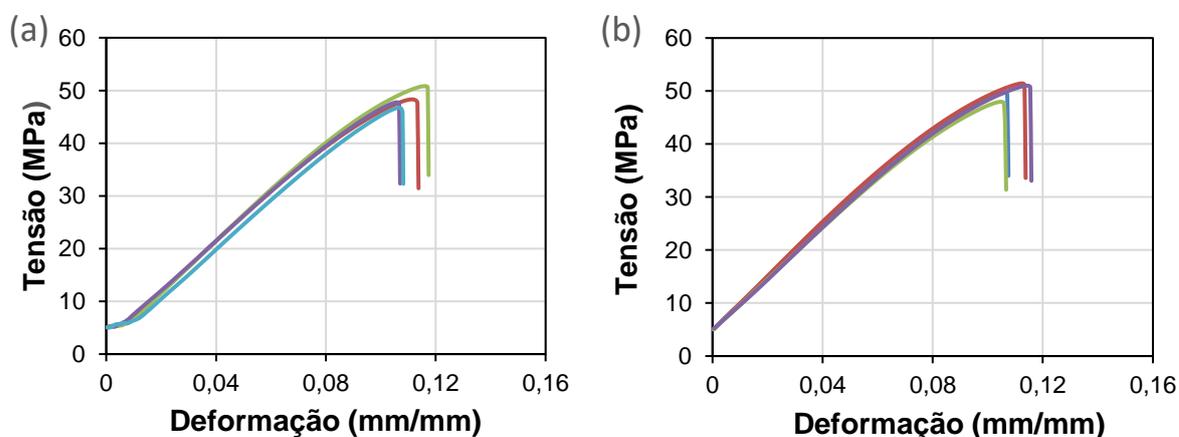
Fonte: (O AUTOR).

A tensão de ruptura e o módulo de elasticidade dos filamentos de PLA reduziram 45,62% e 41,66%, respectivamente, enquanto o deslocamento e a deformação na ruptura aumentaram 24,00%. Por meio da análise de variância (APÊNDICE B), foi verificado que todas as variações das propriedades, ocorridas com os filamentos de PLA, são estatisticamente significantes.

A redução da massa, conforme analisado anteriormente e, conseqüentemente, a redução do diâmetro dos filamentos poliméricos influenciam diretamente na redução de resistência do material. Nesse contexto, a redução da tensão de ruptura pode ter ocorrido devido à ocorrência de hidrólise, impulsionada pelo ambiente alcalino e pela elevada temperatura (DE PAOLI, 2008; PEACOCK e CALHOUN, 2012), aos quais as amostras foram submetidas. Além disso, o aumento da deformação pode ser resultado das alterações nas estruturas químicas do polímero, promovendo maior mobilidade na fase amorfa do material, por se tratar de uma fase constituída por cadeias desordenadas com menor presença de ligações secundárias.

Convergindo com o ensaio de avaliação da variação de massa do polímero PETG, em que não ocorreram perdas significativas após a imersão prolongada em solução alcalina, pode-se observar que não ocorreram elevadas variações das propriedades mecânicas. Na Figura 51 apresenta as curvas de tensão *versus* deformação para os filamentos de PETG.

Figura 51 - Curva tensão x deformação para os filamentos de PETG: a) em estado natural b) após 7 dias de imersão em solução alcalina.



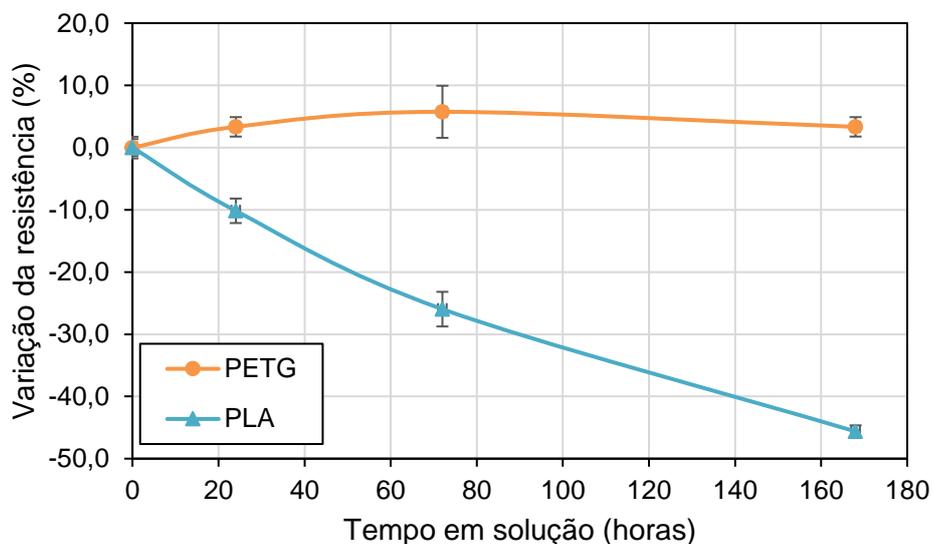
Fonte: (O AUTOR).

Por meio da análise de variância (APÊNDICE B), confirmou-se que as variações de todas as propriedades mecânicas avaliadas não são significativas, ou seja, a imersão em solução alcalina com temperatura elevada não promoveu alterações nas propriedades mecânicas do PETG.

Além disso, os filamentos poliméricos PETG apresentaram valores de tensão máxima próximos aos valores obtidos por Santana (2018), contudo, os valores de deformação obtidos pelo autor foram inferiores aos encontrados para os polímeros em avaliação, divergência provavelmente ocorrida devido aos distintos métodos de polimerização utilizados nas indústrias.

Em uma análise comparativa entre o PLA e o PETG, em que foi avaliada a variação da tensão de ruptura dos filamentos em função do tempo de exposição na solução alcalina (Figura 52), foi observado que o filamento PETG se manteve estável ao longo do período de imersão estabelecido na ASTM D543, (2014), enquanto o filamento PLA começou a perder desempenho nas primeiras horas de imersão, ocorrendo de forma progressiva até o fim do ensaio. Comportamento análogo foi observado para a variação de massa dos polímeros, evidenciando, mais uma vez, a influência da degradação física nas propriedades mecânicas dos polímeros.

Figura 52 – Variação da resistência à tração x tempo de imersão dos polímeros PETG e PLA, em solução alcalina.



Fonte: (O AUTOR).

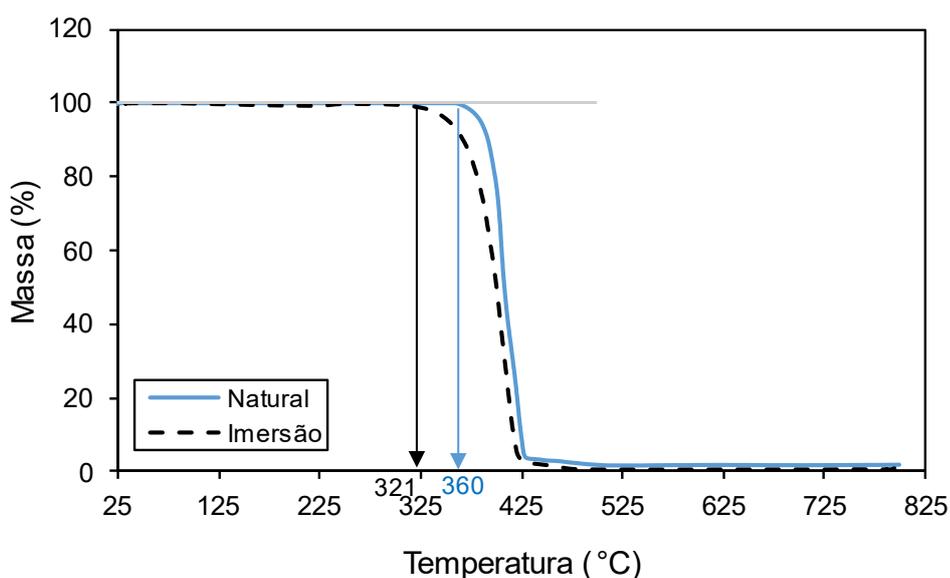
O polímero PLA apresentou redução de sua resistência em 10,16% nas primeiras 24 horas, 25,97% após 72 horas e 45,62% após 168 horas de imersão na solução alcalina. Optou-se em interromper o ensaio de acordo com o tempo proposto pela ASTM D543 (2014), pois, a elevada perda de resistência em 168 horas já indicava a degradação do polímero.

4.2.4 Análise térmica

As impressoras poliméricas utilizam o método da deposição de materiais fundidos (FDM) para imprimirem objetos tridimensionais por meio do aquecimento dos filamentos e extrusão por pressão em um bico. Devido ao caráter térmico do processo, torna-se necessário compreender as propriedades dos polímeros em estudo, mediante aumento de temperatura. Além disso, as análises térmicas dos polímeros, após imersão em ambiente alcalino, fornecem evidências da degradação das cadeias poliméricas do material.

Na Figura 53 podem ser observadas as análises termogravimétricas para o filamento polimérico PLA natural e após imersão em solução alcalina.

Figura 53 - Análises termogravimétricas para o filamento polimérico PLA natural e após imersão em solução alcalina.

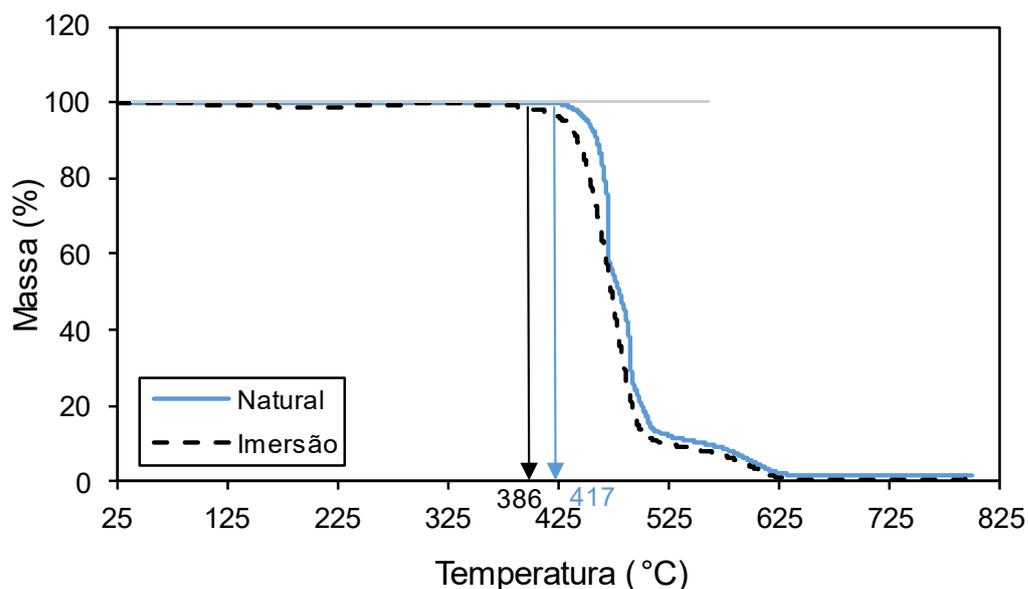


Fonte: (O AUTOR).

O PLA natural começa a perder massa em temperatura de 360°C enquanto que o PLA após imersão começa a perder massa em 321°C, ou seja, após o procedimento de imersão ocorre uma redução de 39°C na temperatura de início da degradação térmica dos polímeros. Essa redução pode ser associada à menor energia necessária para quebrar as ligações entre as macromoléculas poliméricas, já que a hidrólise alcalina pode provocar a cisão das cadeias poliméricas, facilitando sua degradação (DE PAOLI, 2008). Para as duas condições em estudo, os polímeros perdem totalmente a massa até a temperatura de 485°C.

Na Figura 54, podem ser observadas as curvas TG para o filamento polimérico de PETG natural e após imersão em solução alcalina.

Figura 54 - Análise termogravimétrica para o filamento polimérico PETG natural e após imersão em solução alcalina.



Fonte: (O AUTOR).

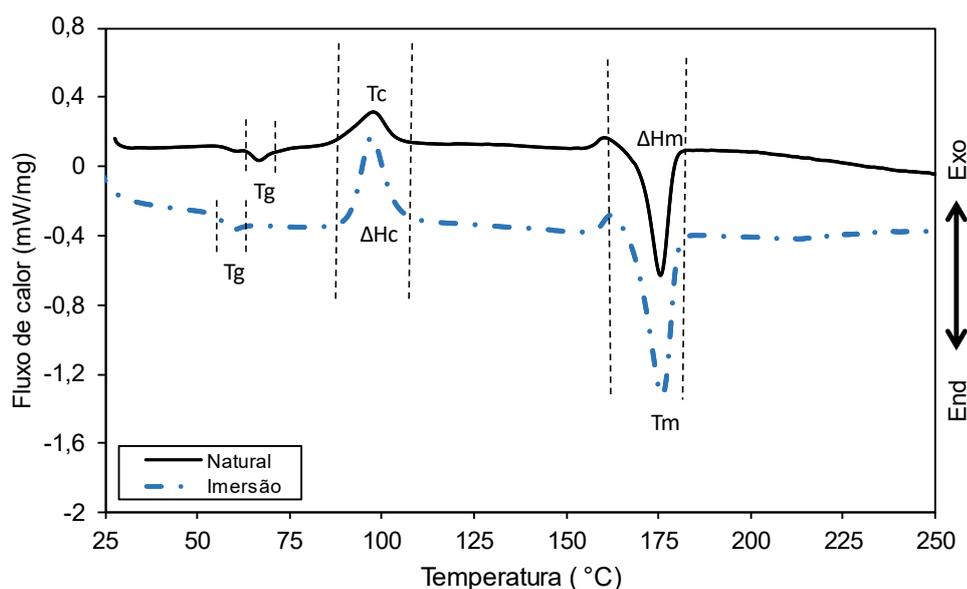
O filamento polimérico PETG natural apresenta início de perda de massa em 417°C, começando a se degradar 57°C acima do filamento PLA. Santana *et al.* (2018) explicam que o distinto comportamento entre os dois filamentos pode ser associado à estrutura química do PETG que necessita de maior energia térmica para ser degradado. Após o ensaio de imersão prolongada em solução alcalina, o PETG

apresentou início de degradação térmica em 386°C, ou seja, ocorreu uma redução de 31°C do início de degradação do polímero.

A Figura 55 apresenta a análise calorimétrica diferencial exploratória (DSC) para o filamento polimérico PLA natural e após imersão em solução alcalina. A técnica permite obter faixas de temperaturas referentes às temperaturas de transição vítrea, de fusão e de cristalização dos polímeros.

Observa-se preliminarmente que o PLA é um polímero semicristalino, mediante a presença dos picos que indicam as faixas de temperatura de cristalização (T_c) e de fusão (T_m), fenômenos térmicos que ocorrem nas fases cristalinas de um material polimérico.

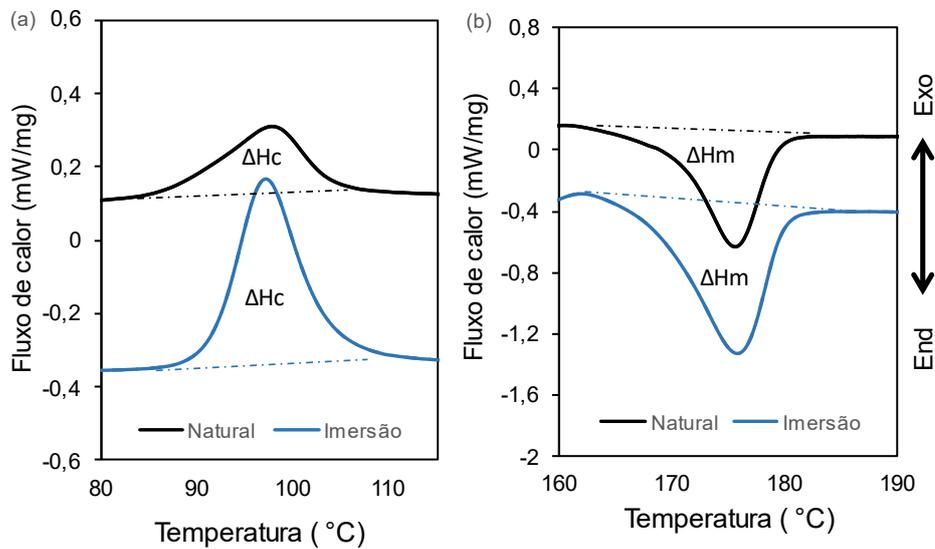
Figura 55 - Análise exploratória diferencial (DSC) para o filamento polimérico PLA natural e após imersão em solução alcalina.



Fonte: (O AUTOR).

Após exposição do polímero em ambiente alcalino, pode ser observado o deslocamento do pico referente à transição vítrea do material, indicando redução da temperatura de transição vítrea. A Figura 56 mostra isoladamente os picos da curva de DSC, que apresentam áreas proporcionais à entalpia de cristalização (ΔH_c) e a entalpia de fusão (ΔH_m) do PLA.

Figura 56 – Picos referentes a entalpia de a) cristalização e de b) fusão, para o filamento polimérico PLA antes e após imersão em solução alcalina.



Fonte: (O AUTOR).

A análise da curva de DSC possibilitou a obtenção da Tabela 12, em que foi possível obter o grau de cristalinidade dos polímeros antes e depois da exposição em ambiente alcalino, pode ser observado uma redução do grau de cristalinidade do PLA após o procedimento de imersão, indicando degradação parcial da fase cristalina do PLA.

Ressalta-se que a redução do grau de cristalinidade afeta negativamente as propriedades físicas, mecânicas e térmicas dos polímeros (PASCAULT *et al.*, 2002), convergindo com a redução das propriedades mecânicas observadas para o filamento polimérico PLA, indicando a degradação deste material em matrizes cimentícias e geopoliméricas, por possuírem pH elevado nas soluções de seus poros.

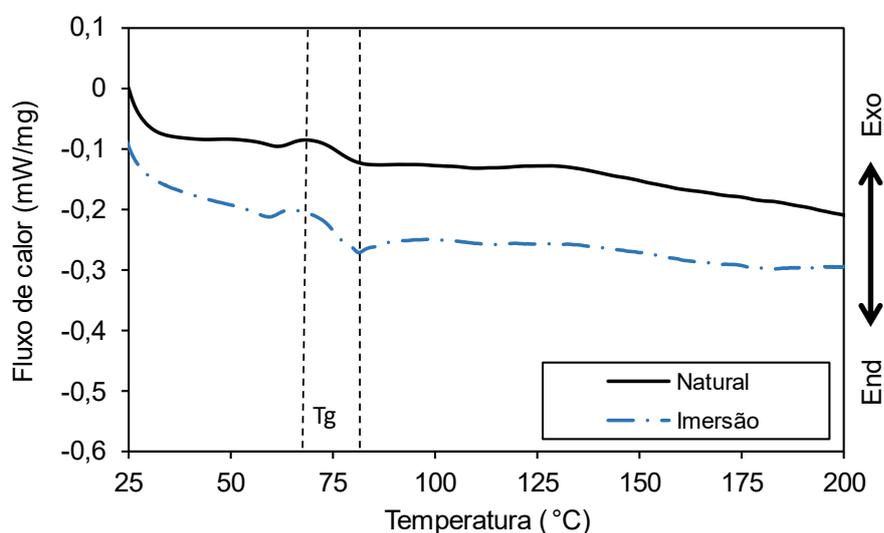
Tabela 12 – Propriedades térmicas do PLA obtidas por meio da análise de DSC.

Filamento	Propriedades térmicas					
	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	ΔHc (J/g)	ΔHm (J/g)	Gc (%)
PLA NAT	68,0	99,73	175,58	12,69	40,88	30,60
PLA Sol.	60,0	98,30	176,39	40,75	68,0	29,30

Fonte: (O AUTOR).

A Figura 57 apresenta a análise exploratória diferencial (DSC) para o filamento polimérico PETG natural e após imersão em solução alcalina. Nota-se a ausência dos picos referentes às temperaturas de fusão e de cristalização do polímero, indicando que não há ordenação entre as cadeias moleculares do material, permitindo considera-lo como material completamente amorfo. Chen (2015) ressalta que o PETG é completamente amorfo devido a inserção do conteúdo de 32 a 62 % de CHDM (1,4 ciclohexanodimetanol) em sua produção.

Figura 57 - Análise de DSC para o filamento polimérico PETG natural e após imersão em solução alcalina.



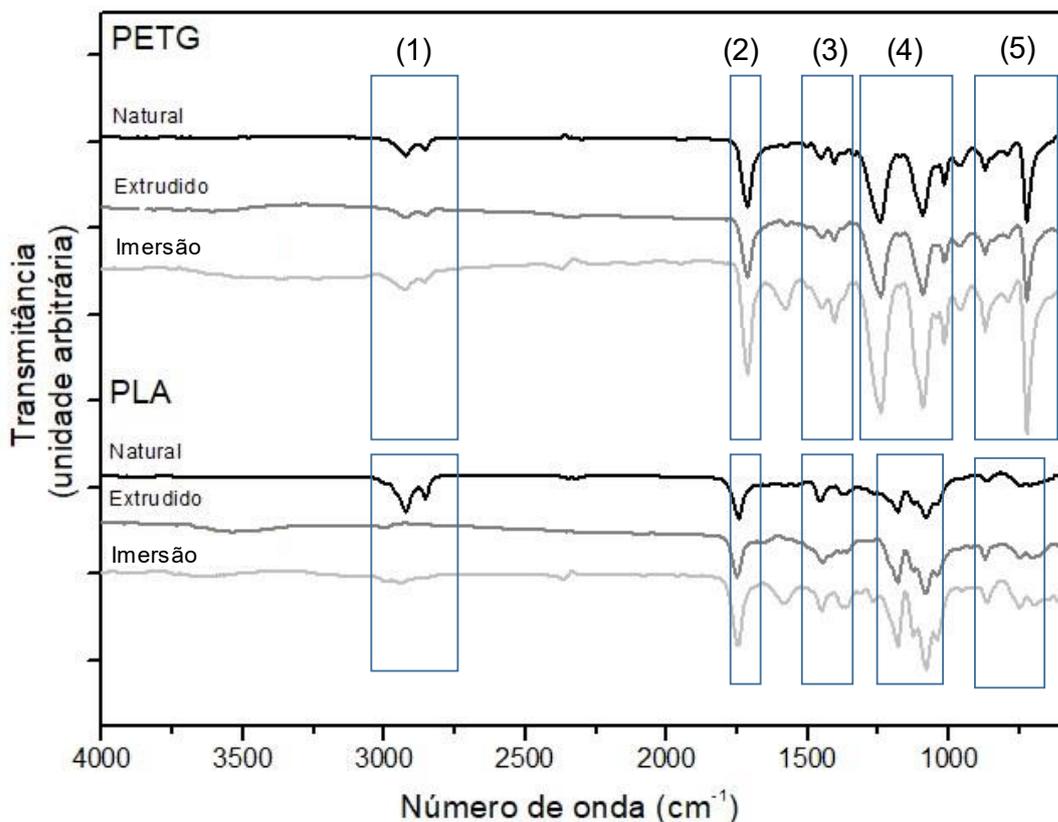
Fonte: (O AUTOR).

Não ocorreu alteração na temperatura de transição vítrea do polímero antes e após exposição alcalina, sendo que a Tg obtida foi de 74°C.

4.2.5 Análise química (FTIR)

Na Figura 58 são exibidos os resultados de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier para o PLA e para o PETG. Foram analisados os filamentos poliméricos naturais, impressos (200°C para o PLA e 250°C para o PETG) e após ensaio de imersão em solução alcalina.

Figura 58 - Análise de FTIR dos polímeros PLA e PETG.



Fonte: (O AUTOR).

De acordo com a literatura consultada e com as curvas referentes ao ensaio de FTIR, foi possível analisar o comportamento das ligações químicas do PETG e do PLA, em que as bandas encontradas são análogas para ambos os polímeros estudados.

A primeira região (2924 – 2854 cm^{-1}) corresponde ao estiramento das ligações C-H (SANTANA *et al.*, 2018), a segunda região (1751-1666 cm^{-1}) é inerente ao estiramento carbonílico C=O (OLIVEIRA *et al.*, 2016), a terceira região (1460-1355 cm^{-1}) corresponde às vibrações de flexão do CH_3 para o PLA e do CH_2 para o PETG (SANTANA *et al.*, 2018), a quarta região (1320-1049 cm^{-1}) corresponde ao estiramento das ligações C–O (OLIVEIRA *et al.*, 2016) e a última região (860-620 cm^{-1}) condiz com a flexão das ligações C-H e C=O (CHEN, ZHANG e ZHANG 2015).

Não ocorreram deslocamentos das bandas após a extrusão e a imersão prolongada em solução alcalina. Segundo Santana (2018), o fato sugere que, em

ambos os tratamentos aos quais os filamentos foram submetidos, não houve modificação dos grupos funcionais. Esta hipótese é sustentada pela ausência de deslocamentos de bandas (2 e 4) que possibilitem identificar alterações na estrutura química e presença de impurezas no material.

Contudo, Oliveira *et al.* (2016) associam a degradação do polímero às bandas de estiramento de C=O (segunda região) e estiramento de C-O (quarta região), explanando que os aumentos dessas bandas são associados à formação de novos compostos carbonílicos na extensão da cadeia polimérica. Esses compostos podem ser associados à oxidação de cadeias, que provoca a posterior clivagem das cadeias extensas em cadeias mais curtas por meio da degradação por hidrólise, cisão e transesterificação.

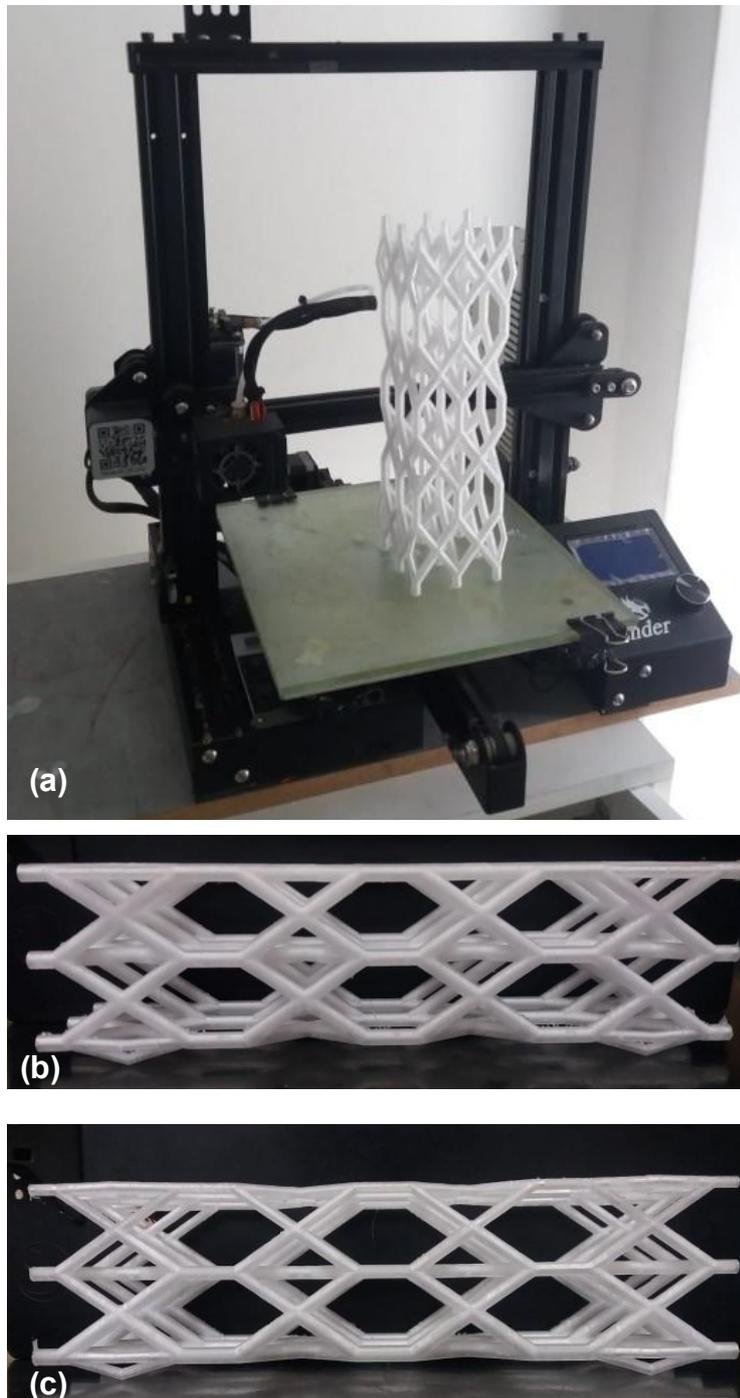
O aumento das bandas, em comparação aos polímeros naturais, foi observado somente após submetê-los à imersão prolongada, para os dois polímeros em estudo. Esse resultado indica que a permanência dos filamentos em um ambiente com pH elevado pode afetar a estrutura química do material.

4.2.6 Impressão das malhas

Considerando-se os ensaios físicos, mecânicos, químicos e térmicos, em que o polímero PLA apresentou perda de massa, redução de das propriedades mecânicas após ensaio de imersão em ambiente alcalino, optou-se por produzir as malhas apenas com o polímero PETG, que mesmo apresentando evidências de modificações em sua estrutura química (por meio da análise de FTIR), não demonstrou perda de desempenho mecânico.

As análises térmicas (DSC e TGA) e os testes preliminares com a impressora, auxiliaram na determinação dos parâmetros de impressão. As malhas foram produzidas em uma impressora ENDER-3 (Figura 59), com base aquecida, temperatura de bico de 250°C, velocidade de impressão de 30 mm/s, altura de camada de 0,17 mm e tempo de impressão aproximado para cada malha de 18 horas.

Figura 59 – Malhas após impressão: (a) representação da orientação da impressão, (b) malha homogênea, (c) malha com gradação volumétrica.



Fonte: (O AUTOR).

4.3 AVALIAÇÃO DA FRATURA DOS COMPÓSITOS

A análise da mecânica da fratura foi realizada por meio do ensaio de fratura na matriz geopolimérica (REF) e nos compósitos produzidos com as malhas homogêneas e com gradação volumétrica de polímero ao longo do compósito (C1 e C2).

Já é conhecido que as matrizes cerâmicas são matrizes frágeis e apresentam fratura brusca, comportamento observado durante o ensaio de flexão três pontos realizados nos corpos de prova de referência (REF), em que a fissura apresentou rápida propagação após a carga de pico, ocorrendo na região central e inicializando-se no entalhe (Figura 60).

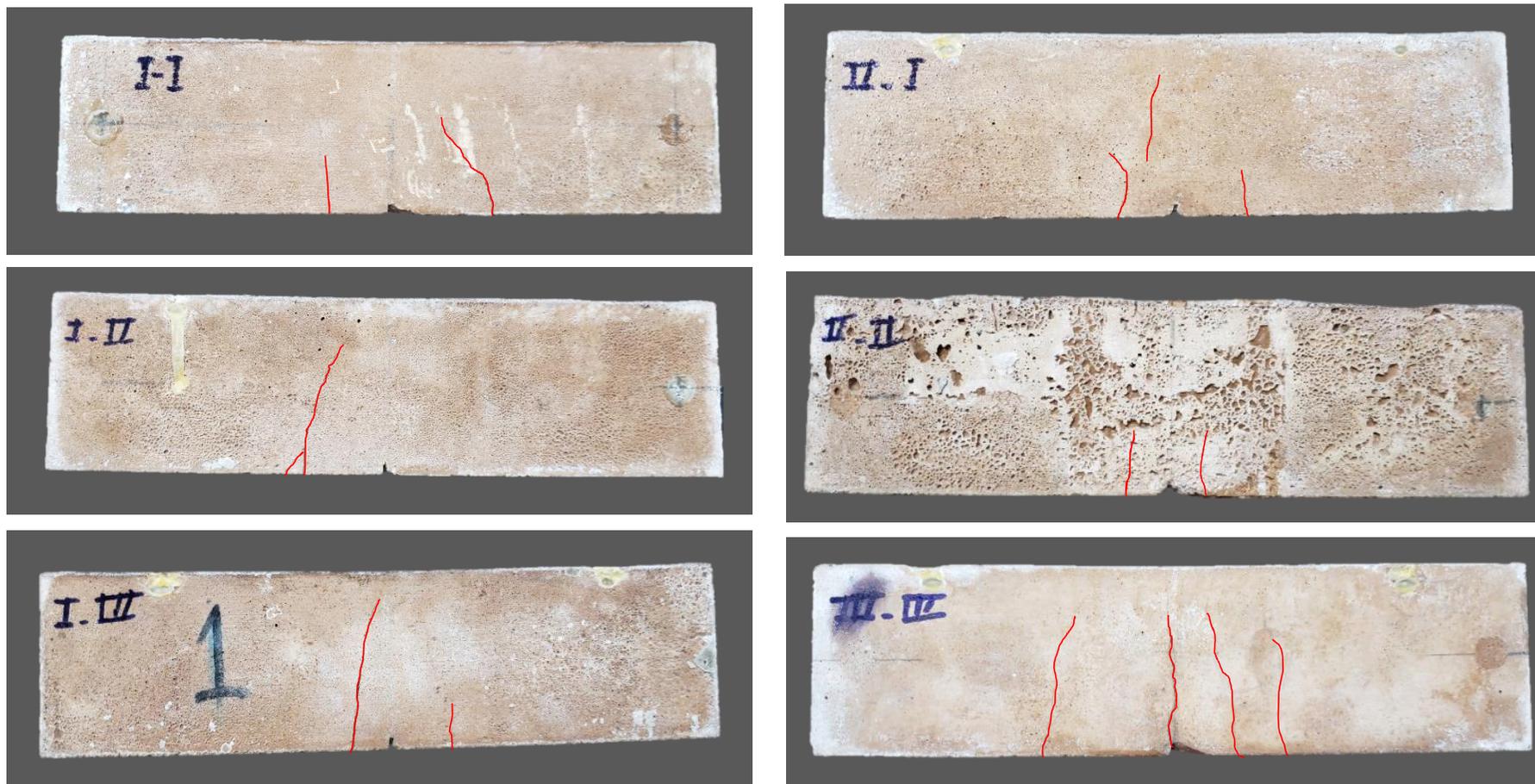
Figura 60 – Vista frontal dos corpos de prova do grupo REF após ensaio de fratura.



Fonte: (O AUTOR).

Para os compósitos C1 e C2 (Figura 61), a fratura dos corpos de prova apresentou comportamento inesperado, propagando-se fora do centro e não inicializando-se no entalhe. O ocorrido inviabilizou a medida da abertura de fissura (CMOD), pois, o dispositivo LVDT estava posicionado na região central e fixado nas laterais do entalhe.

Figura 61 – Vista frontal dos corpos de prova após o ensaio de fratura (C1 à esquerda e C2 à direita).

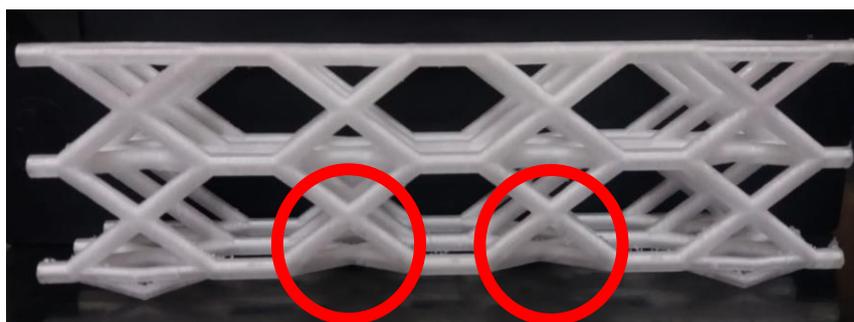


Fonte: (O AUTOR).

Provavelmente, a propagação das fissuras em região distinta ao entalhe foi induzida pela geometria adotada para as malhas, que contêm nós de ligações entre as treliças e esses nós podem ser considerados como defeitos nos compósitos (Figura 62), se sobrepondo ao efeito de concentração de tensões induzido propositalmente no entalhe.

De acordo com o item 2.1.3, segundo Broek (1986), próximo aos defeitos ocorrem concentrações de tensões, por onde se propagam as trincas, além disso, Griffith (1920) propôs que as trincas são produzidas por meio da eliminação brusca das tensões atuantes na superfície de um defeito, convergindo com o comportamento da fratura dos compósitos.

Figura 62 - Indicação dos pontos de concentração de tensão na malha polimérica.



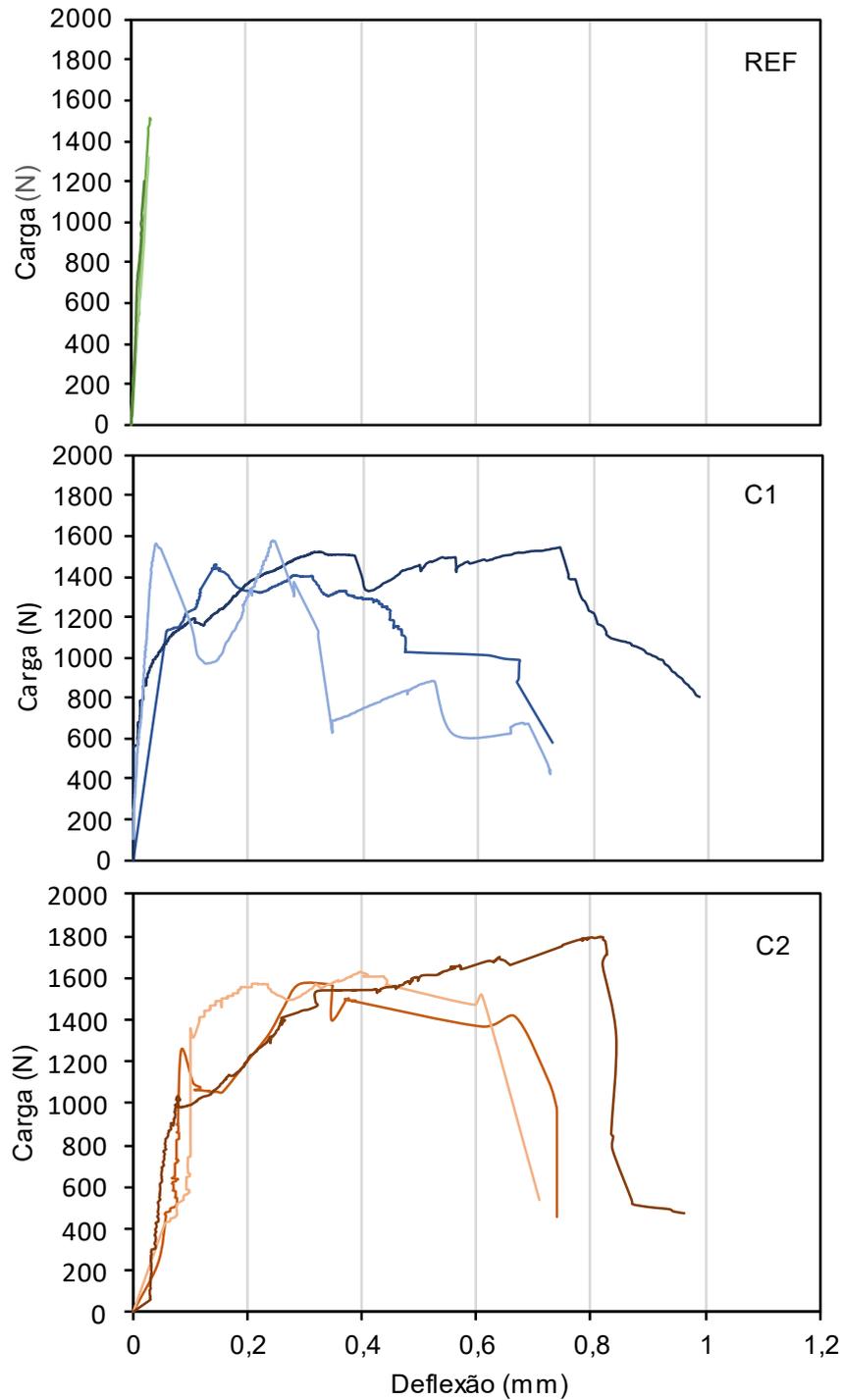
Fonte: (O AUTOR).

Embora os resultados evidenciem a atuação dos nós das malhas como ponto de fragilidade do compósito, estes resultados também mostram que, se projetado com tal finalidade, estes pontos apresentam o potencial de absorver as tensões e direcioná-las para regiões de menor solicitação de esforços em um compósito. Efeito análogo foi obtido por Toader *et al.* (2017) ao desenvolverem concretos com gradação de porosidade, onde os poros absorveram grandes quantidades de energia durante a compressão da matriz, comportamento bioinspirado na estrutura interna dos espinhos dos ouriços-do-mar.

Na Figura 63 são observados os diagramas carga *versus* deflexão dos corpos de prova para as amostras REF, C1 e C2, convergindo com análises visuais realizadas nas amostras após o ensaio de fratura, onde REF apresentou fratura frágil e os

compósitos apresentaram resistência pós fissuração da matriz, provavelmente suportado pelas malhas poliméricas.

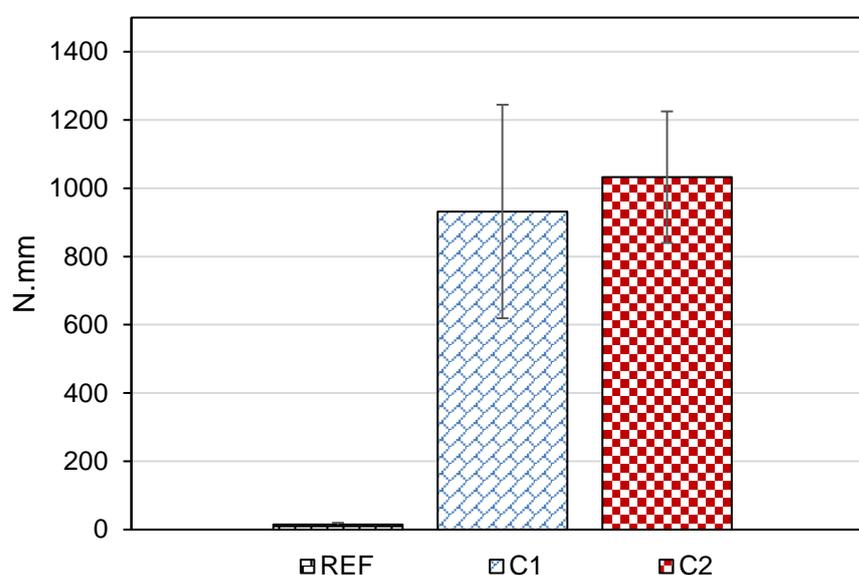
Figura 63 - Diagrama carga *versus* deflexão para REF, C1 e C2.



Fonte: (O AUTOR).

Nota-se que os compósitos apresentam a capacidade de recuperar a carga suportada após o rompimento da matriz, além disso, os diversos picos de cargas nas curvas tensão *versus* deflexão são referentes ao rompimento parcial das treliças que compõem as malhas. A área sob as curvas carga *versus* deflexão é proporcional a quantidade de energia que um material absorve até a ruptura (tenacidade), o que é representado na Figura 64.

Figura 64 - Valores de área sob a curva carga *versus* deflexão até a fratura.



Fonte: (O AUTOR).

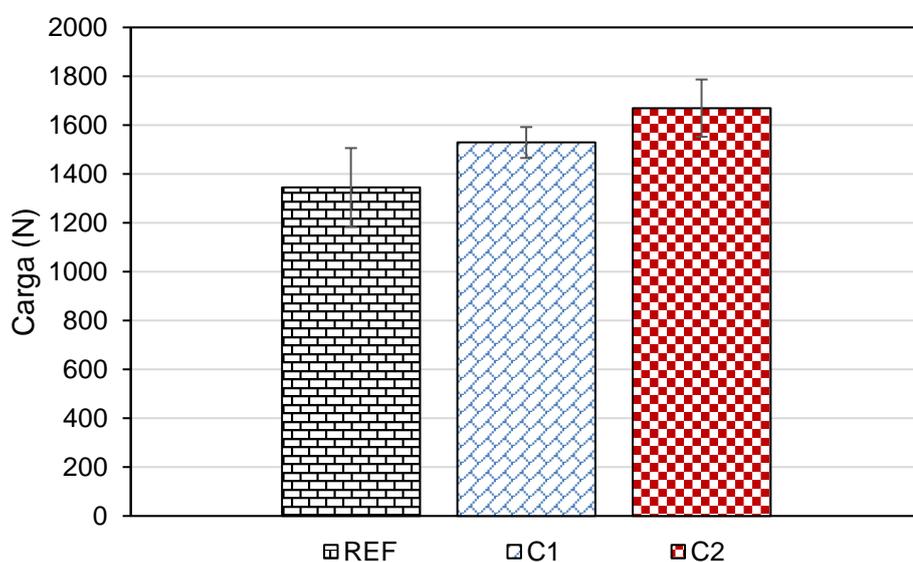
A maior área sob a curva carga *versus* deflexão para os compósitos C1 e C2 em relação ao REF, 47 e 52 vezes respectivamente, indicam a eficiência das malhas em proporcionar o efeito de ancoragem das fissuras na matriz.

A avaliação da área sob a curva carga *versus* deflexão entre compósitos mostrou, conforme a análise de variância ANOVA (APÊNDICE C), que não houve diferença significativa dos resultados, ou seja, é possível reduzir o volume de polímeros na região não tracionada do compósito sem ocorrer perdas de sua capacidade em absorver energia. Os resultados convergem com as pesquisas de Farina *et al.* (2016) e Katzer e Szatkiewicz (2019) que constataram a eficiência de

reforços poliméricos impressos (formas permanentes e fibras rugosas) em melhorar a tenacidade de compósitos de matrizes cimentícias.

A carga máxima de ruptura, observada na Figura 65, foi importante para avaliar a compatibilidade entre a matriz e o compósito, pois, segundo Spadea *et al.* (2015), reforços poliméricos degradados podem se comportar como vazios na matriz, reduzindo o desempenho mecânico.

Figura 65 - Carga máxima medida para REF, C1 e C2.

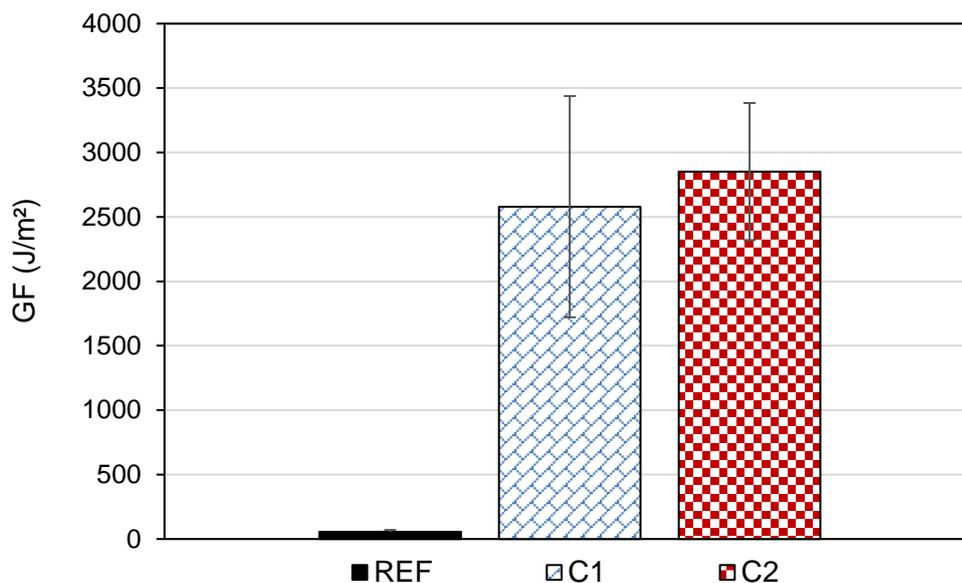


Fonte: (O AUTOR).

Para os compósitos C1 e C2, não ocorreram variações estatisticamente significativas de carga máxima em relação com a matriz de referência (ver ANOVA em APÊNDICE C), convergindo para os ensaios de compatibilidade química do polímero PETG, em que não ocorreram perdas de massa e de resistência à tração dos filamentos. Dessa forma, pode-se afirmar que as malhas melhoraram a tenacidade sem comprometer a capacidade de suportar carga dos compósitos.

A energia da fratura (GF) é a energia necessária para a formação de uma fissura com área unitária projetada ao plano paralelo a direção da fissura. O comportamento desta propriedade para a matriz REF e para os compósitos C1 e C2 são observados na Figura 66.

Figura 66 – Energia de Fratura medida para REF, C1 e C2.



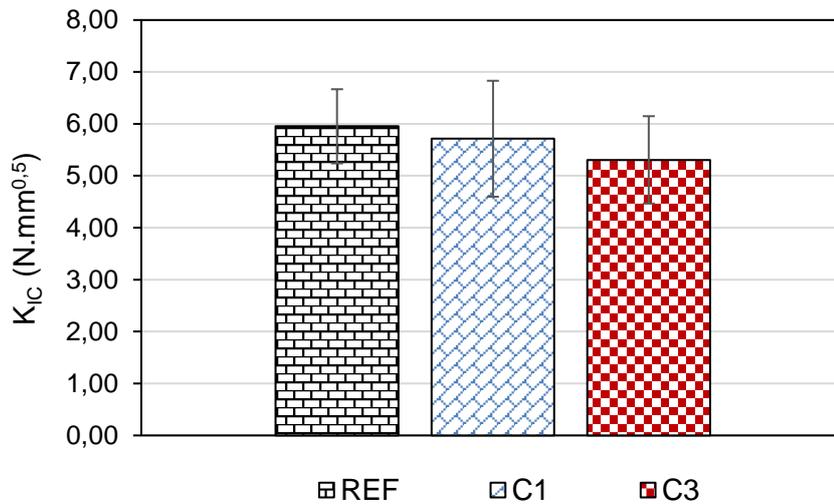
Fonte (O AUTOR).

Nota-se que, para os compósitos C1 e C2 aumentou-se em 46 e 51 vezes, respectivamente a energia necessária para formar uma fissura na matriz, indicando o potencial das malhas em aumentar a GF do compósito, comportamento também obtido por Nguyen et al. (2018) ao estudarem a mecânica da fratura de argamassas álcali-ativadas reforçadas por fibras poliméricas de polipropileno.

Já o comportamento do fator crítico de intensidade de fratura (K_{IC}), que é utilizado para indicar a magnitude da concentração de tensão necessária para propagar uma fissura, é exposto na Figura 67.

Não ocorreram variações estatisticamente significativa para os valores de K_{IC} determinados (Ver ANOVA em APÊNDICE C), indicando que a matriz REF e os compósitos C1 e C2 necessitam da mesma tensão para propagação de uma trincas no material, ou seja, embora as malhas aumentem a tenacidade da matriz, não influenciaram no valor de tensão necessária para inicializar uma fissura.

Figura 67 – Fator crítico de intensidade de fratura medidos para REF, C1 e C2.



Fonte (O AUTOR).

Sarker *et al.* (2013) também estudaram o comportamento do K_{IC} em matrizes geopoliméricas, obtendo valores entre 19,7 e 31,6 N.mm^{0,5} para concretos geopoliméricos baseados em cinza volante, valores elevados em relação ao presente estudo, provavelmente por influência do agregado graúdo em aumentar a estabilidade da matriz.

Pode-se perceber que ambas as malhas poliméricas aumentaram a tenacidade e a energia de fratura e conservaram a carga máxima suportada e o fator crítico de fratura dos compósitos. Além disso, a gradação das malhas, com redução da fração volumétrica de polímeros na seção comprimida do compósito, reduzindo 28,70% da seção de polímeros, evidenciou que a gradação possibilita reduzir o consumo de um material sem perda de desempenho mecânico.

Estes resultados estão de acordo com os conceitos de gradação em compósitos introduzido por Bever e Duwez (1972), que exemplificaram a eficiência de fibras concentradas apenas na região tracionada de vigas, aumentando a rigidez local e compensando o gradiente de tensão. Além disso, a associação de todos os resultados obtidos forneceu fundamentos necessários para estabelecer as malhas poliméricas impressas como reforços de matrizes geopolimérica.

5 CONCLUSÕES

Foi proposta a produção de um material compósito constituído por uma argamassa geopolimérica autoadensável, reforçada por uma malha polimérica tridimensional, utilizando os polímeros termoplásticos PLA e PETG.

O projeto estatístico de mistura, método apresentado para a dosagem da argamassa, permitiu gerar um projeto experimental enxuto, com respostas que variaram de forma ampla, constatando-se que:

- A concentração de sólidos é o parâmetro com maior influência nas propriedades de fluxo das AGAA e o aditivo superplastificante empregado não foi eficiente para adequação das características de autoadensabilidade;
- As formulações que apresentaram resistências mecânicas mais elevadas são aquelas com molaridades de 9,02 M e 9,23M nas soluções ativadora. Pois, abaixo dessa concentração existe uma carência de álcalis para proporcionar efetiva dissolução da sílica e da alumina e acima, o excesso de sódio pode resultar em eflorescência. Em ambos os casos as propriedades mecânicas são afetadas;
- Os polinômios lineares de Scheffé são eficientes na previsão das propriedades avaliadas e na otimização múltipla, assim como o método estatístico para a dosagem das AGAA. A combinação do projeto de mistura e a otimização múltipla possibilitou determinarmos a formulação autoadensável com a máxima relação resistência/custo.

Com a análise dos filamentos poliméricos (PETG e PLA) para a produção das malhas tridimensionais, verificou-se que:

- O PLA apresentou desempenho mecânico superior ao PETG em estado natural, no entanto, após exposição em solução alcalina, este polímero apresentou perda de massa de 35,83% e 45,62% de resistência à tração, não sendo adequado para utilização como reforço da AGAA;
- Embora a técnica de FTIR indique modificações químicas no PETG, o material não perdeu resistência mecânica nem manifestou perda de massa após a exposição em ambiente alcalino, sendo adequado para a produção de malhas e utilização como reforços de matrizes cimentícias e geopoliméricas.

A avaliação da mecânica da fratura da matriz REF e dos compósitos C1 e C2 produzidos com a AGAA e com a malha polimérica impressa, possibilitou consolidar que:

- As malhas poliméricas impressas, homogêneas e graduadas aumentaram significativamente a deflexão, a tenacidade e a energia necessária para formação de fissuras dos compósitos;
- A tensão máxima suportada e o fator crítico de intensidade de tensão para a matriz REF e para os compósitos C1 e C2 não apresentaram diferenças estatisticamente significantes, indicando que ambos os materiais necessitam da mesma tensão para inicializar uma fissura;
- De forma comparativa, os compósitos C1 e C2 se comportaram de maneira análoga, ou seja, é possível reduzir a fração de polímeros na região não tencionada sem comprometer o desempenho mecânico no compósito.

Ademais, o interessante desempenho das malhas poliméricas impressas em reforçar uma matriz geopolimérica mostra que este conceito pode ser expandido para diversas aplicações na construção civil. Pode-se propor reforços em elementos de vedação, elementos pré-moldados, elementos de contenção, pisos, gessos e peças que sejam submetidas em ambientes agressivos para o aço. A eficiência da gradação funcional e o conceito da impressão 3D também podem ser expandidos para a produção de reforços com outros materiais, por exemplo o aço ou polímeros reforçados por fibras. É proposta, também, a impressão simultânea da matriz e do reforço, tecnologia que pode otimizar e acelerar diversos processos construtivos.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Verificar a eficiência do delineamento de mistura para a dosagem de concretos geopoliméricos geopoliméricos autoadensáveis;
- Analisar a aderência entre filamentos poliméricos impressos e as matrizes cimentícias;
- Avaliar as propriedades reológicas de matrizes geopoliméricas autoadensáveis com diversos aditivos superplastificantes, utilizando teores superiores a 1% da massa do precursor;
- Avaliar malhas poliméricas otimizadas topologicamente para reforços de matrizes cimentícias;
- Estudar o potencial das malhas poliméricas impressas em reduzir a retração de matrizes cimentícias e geopoliméricas;
- Avaliar a influência da geometria das malhas na mecânica da fratura do compósito.

REFERÊNCIAS

- ABDOLLAHNEJAD, Z.; PACHECO-TORGAL, F.; FÉLIX, T.; TAHRI, W.; AGUIAR, J. B. Mix design, properties and cost analysis of fly ash-based geopolymer foam. **Construction and Building Materials**, v. 80, p. 18-30, 2015.
- ABOULAYT, A.; JAAFRI, R.; SAMOUH, H.; EL IDRISSE, A. C.; ROZIERE, E.; MOUSSA, R.; LOUKILI, A. Stability of a new geopolymer grout: Rheological and mechanical performances of metakaolin-fly ash binary mixtures. **Construction and Building Materials**, v. 181, p. 420-436, 2018.
- ACI 440.3R-04: **Guide Test Methods for Fiber-Reinforced Polymers (FRPs) for Reinforcing or Strengthening Concrete Structures**, 2014.
- AKALIN, O.; AKAY, K. U.; SENNAROGLU, B. Self-consolidating high-strength concrete optimization by mixture design method. **ACI Materials Journal**, v. 107, n. 4, p. 357, 2010.
- ALEEM, M.I.A.; ARUMAIRAJ, P.D. Geopolymer concrete—a review. **International journal of engineering sciences & emerging technologies**, v. 1, n. 2, p. 118-22, 2012.
- ALONSO, M. M.; GISMERA, S.; BLANCO, M. T.; LANZÓN, M.; PUERTAS, F. Alkali-activated mortars - Workability and rheological behavior. **Construction and Building Materials**, v. 145, p. 576-587, 2017.
- ALUJAS, A.; FERNÁNDEZ, R.; QUINTANA, R.; SCRIVENER, K. L.; MARTIRENA, F. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 94-101, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: **ASTM C 1609: Standard Test Method for Flexural Performance of Fiber-Reinforced Concrete (Using Beam With Third-Point Loading)**. Philadelphia, U.S.A: ASTM, 2012. 9 p.
- _____, ASTM D543-14. **Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
- _____, ASTM D638-14. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
- _____, ASTM E793-06, **Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.
- ANDERSON, M. J.; WHITCOMB, P. J.; BEZENER, M. A. **Formulation simplified: finding the sweet spot through design and analysis of experiments with mixtures**. Productivity Press, 2018.
- 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 à compressão**. Rio de Janeiro, 2005.
- _____, NBR NM 248: **Agregados - Determinação da composição granulométrica**. Rio de Janeiro, 2003.

_____, NBR NM 52: **Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente**. Rio de Janeiro, 2009.

ARDALAN, R. B.; JOSHAGHANI, A.; HOOTON, R. D. Workability retention and compressive strength of self-compacting concrete incorporating pumice powder and silica fume. **Construction and Building Materials**, v. 134, p. 116-122, 2017.

ARIMANWA, J. I.; ONWUKA, D. O.; ARIMANWA, M. C.; ONWUKA, U. S. Prediction of the compressive strength of aluminum waste–cement concrete using Scheffe's theory. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 24, n. 2, p. 177-183, 2011.

ASHISH, D. K.; VERMA, S. K. Determination of optimum mixture design method for self-compacting concrete: Validation of method with experimental results. **Construction and Building Materials**, v. 217, p. 664-678, 2019.

AZIMINEZHAD, M.; MAHDIKHANI, M.; MEMARPOUR, M. M. RSM-based modeling and optimization of self-consolidating mortar to predict acceptable ranges of rheological properties. **Construction and Building Materials**, v. 189, p. 1200-1213, 2018.

BAZANT, Z. P.; PFEIFFER, P. A.; *Determination of Fracture Energy from Size Effect and Brittleness Number*. **ACI Materials Journal**, 1987, v. 84, pp. 463-480.

BELLONCLE, B., BUNEL, C., MENU-BOUAOUICHE, L., LESOUHAITIER, O., & BUREL, F. Study of the degradation of poly (ethyl glyoxylate): biodegradation, toxicity and ecotoxicity assays. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, n. 3, p. 726-731, 2012.

BELLONCLE, B., BUREL, F., OULYADI, H., & BUNEL, C. Study of the in vitro degradation of poly (ethyl glyoxylate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 6, p. 1151-1157, 2008.

BENABED, B.; KADRI, E. H.; AZZOUZ, L.; KENAI, S. Properties of self-compacting mortar made with various types of sand. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 10, p. 1167-1173, 2012.

BENTUR, A.; MINDESS, S. **Fibre reinforced cementitious composites**. CRC Press, 2014.

BORGES, L. A. C. **Ensaio de compressão de corpo de prova com duplo corte em cunha na avaliação de concretos com baixos teores de fibra de aço**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2017.

BROEK, D. 1986. **Mecânica Elementar Fratura Mecânica**. 4ª ed., 1986.

BUREM, A. **Exquisite 400 m2 villa 3D printed on-site in Beijing in just 45 days**. 3Ders.org, 2016. Disponível em: < <http://www.3ders.org/articles/20160614-exquisite-400-m2-villa-3d-printed-on-site-in-beijing-in-just-45-days.html> > acessado em: 23 de agosto de 2018.

CALLISTER, W. C.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia dos materiais—uma introdução**. 9. Ed. Rio de Janeiro, 2016.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. Artliber, 2006.

CARABBA, L.; MANZI, S.; BIGNOZZI, M. Superplasticizer addition to carbon fly ash geopolymers activated at room temperature. **Materials**, v. 9, n. 7, p. 586, 2016.

CASTRO-AGUIRRE, E.; IÑIGUEZ-FRANCO, F.; SAMSUDIN, H.; FANG, X.; AURAS, R. Poly (lactic acid)-Mass production, processing, industrial applications, and end of life. **Advanced drug delivery reviews**, v. 107, p. 333-366, 2016.

CHEN, T.; ZHANG, W.; ZHANG, J. Alkali resistance of poly (ethylene terephthalate)(PET) and poly (ethylene glycol-co-1, 4-cyclohexanedimethanol terephthalate)(PETG) copolyesters: The role of composition. **Polymer Degradation and Stability**, v. 120, p. 232-243, 2015.

CHENG, L.; ZHANG, P.; BIYIKLI, E.; BAI, J.; ROBBINS, J.; TO, A. Efficient design optimization of variable-density cellular structures for additive manufacturing: theory and experimental validation. **Rapid Prototyping Journal**, v. 23, n. 4, p. 660-677, 2017.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data**. John Wiley & Sons, New York, 2011.

COX, D. R.; REID, N. **The theory of the design of experiments**. Chapman and Hall/CRC, 2000.

DAMINELI, B. L. **Conceitos para formulação de concretos com baixo consumo de ligantes: controle reológico, empacotamento e dispersão de partículas**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2013.

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

DAVIDOVITS, J. **Mineral polymers and methods of making them**, US Patent 4, p.349-386, 1982.

DE OLIVEIRA, L. A. P.; CASTRO-GOMES, J. P. Physical and mechanical behaviour of recycled PET fibre reinforced mortar. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 4, p. 1712-1717, 2011.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2009.

DEB, P. S.; NATH, P.; SARKER, P. K. Drying shrinkage of slag blended fly ash geopolymer concrete cured at room temperature. **Procedia Engineering**, v. 125, p. 594-600, 2015.

DEL MAR BARBERO-BARRERA, M.; MALDONADO-RAMOS, L.; VAN BALEN, K.; GARCÍA-SANTOS, A.; NEILA-GONZÁLEZ, F. J. Lime render layers: An overview of their properties. **Journal of Cultural Heritage**, v. 15, n. 3, p. 326-330, 2014.

DEMIE, S.; NURUDDIN, M. F.; SHAFIQ, N. Effects of micro-structure characteristics of interfacial transition zone on the compressive strength of self-compacting geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 41, p. 91-98, 2013.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, Milwaukee, v. 12, n. 4, p. 214-219, 1980.

DIAS, C. M. R. **Fibrocimentos com gradação funcional**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2011.

DIAS, C. M. R.; CAMPELLO, E. M. B.; SAVASTANO JR, H.; JOHN, V. M. Exploratory pre-industrial test linking FGM and Hatschek technologies for the manufacture of asbestos-free corrugated cementitious roof sheets. **Construction and Building Materials**, v. 190, p. 975-984, 2018.

DIAS, C. M. R.; SAVASTANO JR. H.; JOHN, V. M. Exploring the potential of functionally graded materials concept for the development of fiber cement. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 2, p. 140-146, 2010.

DIAS, C. M.; SAVASTANO, H.; TAQUEDA, M. E. S.; JOHN, V. M. Mixture screening design to choose formulations for functionally graded fiber cements. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications, p. 65-70, 2010.

DINAKAR, P.; SETHY, K. P.; SAHOO, U. C. Design of self-compacting concrete with ground granulated blast furnace slag. **Materials & Design**, v. 43, p. 161-169, 2013.

DOW, C.; GLASSER, F.P. Calcium carbonate efflorescence on Portland cement and building materials. **Cement Concrete Res.**33, 147–154. doi: 10.1016/S0008-8846(02)00937-7, 2003.

DRUMRIGHT, R. E.; GRUBER, P. R.; HENTON, D. E. Polylactic acid technology. **Advanced materials**, v. 12, n. 23, p. 1841-1846, 2000.

DUPAIX, R. B.; BOYCE, M. C. Finite strain behavior of poly (ethylene terephthalate) (PET) and poly (ethylene terephthalate)-glycol (PETG). **Polymer**, 46(13), 4827-4838, 2005.

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; PALOMO, A.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal Materials Science**, v. 42, p. 2917-2933, 2006.

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, p. 1590-1597, 2007.

DUXSON, P.; PROVIS, J.L. ; LUKEY, G.C.; SEPAROVIC, F. J.; DEVENTER, VAN. Study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels. **Langmuir**, vol.21, p.3028-3036, 2005.

EFNARC. **Specification and guidelines for self compacting concrete**. Feb. 2002, pp 29–35, 2002.

EFNARC. The European Guidelines for Self-Compacting Concrete. **The European Guidelines for Self Compacting Concrete**, n. May, p. 63, 2005.

EL HAMEED, M. F. A.; GHAZY, M. F.; ELATY, M. A. A. Cement mortar with nanosilica: Experiments with mixture design method. **ACI Materials Journal**, v. 113, n. 1, p. 43, 2016.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION EN 14651: **Test method for metallic fibre concrete - Measuring the flexural tensile strength (limit of proportionality (LOP), residual)**. Brussels, Belgium: CEN, 2007. 17 p.

FARINA, I.; FABBROCINO F.; CARPENTIERI, G.; MODANO, M.; AMENDOLA, A.; GOODALL, R.; FEO, L.; FRATERNALI, F. On the reinforcement of cement mortars through 3D printed polymeric and metallic fibers. **Composites Part B: Engineering**, v. 90, p. 76-85, 2016.

FERNANDES, D. L. S. **Petg laminado utilizado como substrato na produção de mostradores planos através do processo serigráfico “screen printing”**. 2008.

FERRARA, L.; PARK, Y. D.; SHAH, S. P. A method for mix-design of fiber-reinforced self-compacting concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 6, p. 957-971, 2007.

- GAYATHRI, C. N.; BABY SINGH, R.; DHANALAKSHMI, G. Mechanical behaviour of textile reinforced concrete, **International Research Journal of Engineering and Technology**, V. 05, N.05, P. 2227-2231, 2018.
- GERALDO, R. H.; TEIXEIRA, O. G.; MATOS, S. R.; SILVA, F. G.; GONÇALVES, J. P.; CAMARINI, G. Study of alkali-activated mortar used as conventional repair in reinforced concrete. **Construction and Building Materials**, v. 165, p. 914-919, 2018.
- GHARZOUNI, A.; SAMET, B.; BAKLOUTI, S.; JOUSSEIN, E.; ROSSIGNOL, S. Addition of low reactive clay into metakaolin-based geopolymer formulation: synthesis, existence domains and properties. **Powder technology**, v. 288, p. 212-220, 2016.
- GLASBY, T.; DAY, J.; GENRICH, R.; ALDRED, J. EFC geopolymer concrete aircraft pavements at Brisbane West Wellcamp Airport. **Concrete**, v. 2015, p. 1-9, 2015.
- GLUKHOVSKY, V. D. Ancient, modern and future concretes. In: **Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes**. Kiev, Ukraine. p. 1-9, 1994.
- GOLDFELD, Y. I. S. K. A.; BEN-AAROSH, S.; RABINOVITCH, O.; QUADFLIEG, T.; GRIES, T. Integrated self-monitoring of carbon based textile reinforced concrete beams under repeated loading in the un-cracked region. **Carbon**, v. 98, p. 238-249, 2016.
- GORDEEV, E. G.; DEGTYAREVA, E.S.; ANANIKOV, V.P. **Analysis of 3D printing possibilities for the development of practical applications in synthetic organic chemistry**. Russ Chem Bull, 2016.
- GRIFFITH, A.A. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. Philosophical Transactions, Series A, Vol. 221, 1920, pp. 163 -198.
- GÜNEYISI, E.; GESOGLU, M.; ALGIN, Z.; YAZICI, H. Rheological and fresh properties of self-compacting concretes containing coarse and fine recycled concrete aggregates. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 622-630, 2016.
- HARRIS, A. M.; LEE, E. C. Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity. **Journal of applied polymer science**, v. 107, n. 4, p. 2246-2255, 2008.
- HEGGER, J.; VOSS, S. Investigations on the bearing behaviour and application potential of textile reinforced concrete. **Engineering structures**, v. 30, n. 7, p. 2050-2056, 2008.
- HEGGER, J.; WILL, N.; BRUCKERMANN, O.; VOSS, S. Load-bearing behaviour and simulation of textile reinforced concrete. **Materials and structures**, v. 39, n. 8, p. 765-776, 2006.
- HENIGAL, A. M.; SHERIF, M. A.; HASSAN, H. H. Study on Properties of Self-Compacting Geopolymer Concrete. **Indian Journal of Engineering & Materials Sciences**, 2017.
- HENTON, D. E.; GRUBER, P.; LUNT, J.; RANDALL, J. Polylactic acid technology. **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**, v. 16, p. 527-577, 2005.
- HOU, Y.; GUO, M.; GE, Z.; SUN, W.; WANG, L. Mixed-mode I-II cracking characterization of mortar using phase-field method. **Journal of Engineering Mechanics**, v. 143, n. 7, p. 04017033, 2017.

- INCE, R. Determination of concrete fracture parameters based on two-parameter and size effect models using split-tension cubes. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 77, n. 12, p. 2233-2250, 2010.
- INKINEN, S.; HAKKARAINEN, M.; ALBERTSSON, A. C.; SÖDERGÅRD, A. From lactic acid to poly (lactic acid)(PLA): characterization and analysis of PLA and its precursors. **Biomacromolecules**, 12(3), 523-532, 2011.
- ISAIA, G. C. **Materiais de construção civil e princípios de ciências e engenharia de materiais**. Ibracon, 2007.
- JANHO, V. D., **Síntese e Caracterização do Poli (L-Ácido Láctico) Para Uso Como Biomaterial**. Porto Alegre: Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de mestrado, 2005.
- JAVIER, C. S. Selecting the slack variable in mixture experiment. **Ingeniería, Investigación y Tecnología**, v. 16, n. 4, p. 613-623, 2015.
- JAYA, N. A.; YUN-MING, L.; ABDULLAH, M. M. A. B.; CHENG-YONG, H.; HUSSIN, K. Effect of Sodium Hydroxide Molarity on Physical, Mechanical and Thermal Conductivity of Metakaolin Geopolymers. In: IOP Conference Series: **Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2018.
- JENQ, Y.; SHAH, S. P. Two parameter fracture model for concrete. **Journal of engineering mechanics**, v. 111, n. 10, p. 1227-1241, 1985.
- JUENGSUWATTANANON, K.; WINNEFELD, F.; CHINDAPRASIRT, P.; PIMRAKSA, K. Correlation between initial $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ratios on phase and microstructure of reaction products of metakaolin-rice husk ash geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 226, p. 406-417, 2019.
- KANADASAN, J.; RAZAK, H. A. Mix design for self-compacting palm oil clinker concrete based on particle packing. **Materials & Design (1980-2015)**, v. 56, p. 9-19, 2014.
- KANI, Ebrahim Najafi; ALLAHVERDI, Ali; PROVIS, John L. Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 1, p. 25-33, 2012.
- KATZER, J.; SZATKIEWICZ, T. Properties of concrete elements with 3-D printed formworks which substitute steel reinforcement. **Construction and Building Materials**, v. 210, p. 157-161, 2019.
- KHALEEL, O. R.; RAZAK, H. Abdul. Mix design method for self compacting metakaolin concrete with different properties of coarse aggregate. **Materials & Design**, v. 53, p. 691-700, 2014.
- KHOSHNEVIS, B.; ZHANG, J. Extraterrestrial construction using contour crafting. **Solid Freeform Fabrication Proceedings**; University of Texas: Austin, TX, USA, p. 250-259, 2012.
- KIEBACK, B.; NEUBRAND, A.; RIEDEL, H. Processing techniques for functionally graded materials. **Materials Science and Engineering: A**, v. 362, n. 1-2, p. 81-106, 2003.
- KOSIOR-KAZBERUK, M.; BERKOWSKI, P.. Fracture Mechanics Parameters of Fine Grained Concrete with Polypropylene Fibres. **Procedia engineering**, v. 161, p. 157-162, 2016.

KOSIOR-KAZBERUK, Marta; KRASSOWSKA, Julita. Fracture toughness of concrete with basalt fiber. In: **MATEC Web of Conferences**. EDP Sciences, p. 01008, 2019

LANGARO, E. A. **Cimento álcali ativado a partir da valorização da escória de alto forno a carvão vegetal**. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

LATELLA, B. A.; PERERA, D. S.; DURCE, D.; MEHRTENS, E. G.; DAVIS, J. Mechanical properties of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of Si/Al = 2 and Na/Al = 1. **Journal Materials Science**, v. 43, p. 2693-2699, 2008.

LE ROY, R.; ROUSSEL, N. The Marsh Cone as a viscometer: theoretical analysis and practical limits. **Materials and structures**, v. 38, n. 1, p. 25-30, 2005.

LECOMTE, I.; HENRIST, C.; LIEGEOIS, M.; MASERI, F.; RULMONT, A.; CLOOTS, R. (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 16, p. 3789-3797, 2006.

LETCHER, T.; WAYTASHEK, M. Material property testing of 3D-printed specimen in PLA on an entry-level 3D printer. In: **ASME 2014 international mechanical engineering congress and exposition**. American Society of Mechanical Engineers, 2014. p. V02AT02A014-V02AT02A014.

LI, D.; LIAO, W.; DAI, N.; DONG, G.; TANG, Y.; XIE, Y. M. Optimal design and modeling of gyroid-based functionally graded cellular structures for additive manufacturing. **Computer-Aided Design**, v. 104, p. 87-99, 2018.

LI, J.; CHEN, Y.; WAN, C. A mix-design method for lightweight aggregate self-compacting concrete based on packing and mortar film thickness theories. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 621-634, 2017.

LI, Z.; ZHANG, S.; ZUO, Y.; CHEN, W.; YE, G. Chemical deformation of metakaolin based geopolymer. **Cement and Concrete Research**, v. 120, p. 108-118, 2019.

LIEW, Y. M.; HEAH, C. Y.; KAMARUDIN, H. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. **Progress in Materials Science**, v. 83, p. 595-629, 2016.

LIGON, S. C.; LISKA, R.; STAMPFL, J.; GURR, M.; MÜLHAUPT, R. Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing. **Chemical reviews**, v. 117, n. 15, p. 10212-10290, 2017.

LIM, S.; BUSWELL, R. A.; LE, T. T.; AUSTIN, S. A.; GIBB, A. G. F.; THORPE, T. Developments in construction-scale additive manufacturing processes. **Automation in construction**, v. 21, p. 262-268, 2012.

LONGHI, M. A. **Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo**. Dissertação de mestrado, Porto Alegre - RS, 2015.

LONGHI, M. A.; RODRÍGUEZ, E. D.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; KIRCHHEIM, A. P. Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers. **J. Clean. Produc.** 115, 265–272, 2016.

LONGHI, M. A.; ZHANG, Z.; RODRIGUEZ, E. D.; KIRCHHEIM, A. P.; WANG, H. Efflorescence of Alkali-Activated Cements (Geopolymers) and the Impacts on Material Structures: A Critical Analysis. **Frontiers in Materials**, v. 6, p. 89, 2019.

MA, G.; LI, Z.; WANG, L; BAI, G. Micro-cable reinforced geopolymer composite for extrusion-based 3D printing. **Materials Letters**, v. 235, p. 144-147, 2019.

MACLEAN, G. D.; MAIN, R. A.; ANDERSON, T. E.; BEST, P. V. Connective tissue ossification presenting in the skin. **Archives of dermatology**, v. 94, n. 2, p. 168-174, 1966.

MAGALHÃES, M. N.; DE LIMA, A. C. P. **Noções de probabilidade e estatística**. Editora da Universidade de São Paulo, 2002.

MARQUARDT, D. W.; SNEE, R. D. Test statistics for mixture models. **Technometrics**, v. 16, n. 4, p. 533-537, 1974.

MEHTA, A.; SIDDIQUE, R. An overview of geopolymers derived from industrial by-products. **Construction and building materials**, v. 127, p. 183-198, 2016.

MELO, K. A. Contribuição À Dosagem De Concreto Auto-Adensável Com **Adição De Filer Calcário**. Dissertação - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 183p., 2005.

MEMON, F. A.; NURUDDIN, M. F.; KHAN, S.; SHAFIQ, N. A. S. I. R.; AYUB, T. Effect of sodium hydroxide concentration on fresh properties and compressive strength of self-compacting geopolymer concrete. **Journal of Engineering Science and Technology**, v. 8, n. 1, p. 44-56, 2013.

MEMON, F. A.; NURUDDIN, M. F.; SHAFIQ, N. Effect of silica fume on the fresh and hardened properties of fly ash-based self-compacting geopolymer concrete. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 20, n. 2, p. 205-213, 2013.

MENDES, M.; BAUER, E.; SILVA, F. Avaliação dos parâmetros de autoadensabilidade e de reologia do concreto autoadensável. **Revista Matéria**, v. 22, n. 4, 2017.

MERMERDAŞ, K.; ALGIN, Z.; OLEIWI, S. M.; NASSANI, D. E.. Optimization of lightweight GGBFS and FA geopolymer mortars by response surface method. **Construction and Building Materials**, v. 139, p. 159-171, 2017.

MO, K. H.; YAP, K. K. Q.; ALENGARAM, U. J.; JUMAAT, M. Z. The effect of steel fibres on the enhancement of flexural and compressive toughness and fracture characteristics of oil palm shell concrete. **Construction and Building Materials**, v. 55, p. 20-28, 2014.

MOHAJERANI, A.; SUTER, D.; JEFFREY-BAILEY, T.; SONG, T.; ARULRAJAH, A.; HORPIBULSUK, S.; LAW, D. Recycling waste materials in geopolymer concrete. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 21, n. 3, p. 493-515, 2019.

MOTORWALA, A.; SHAH, V.; KAMMULA, R.; NANNAPANENI, P.; RAIJIWALA, D. B.. ALKALI activated FLY-ASH based geopolymer concrete. **International journal of emerging technology and advanced engineering**, v. 3, n. 1, p. 159-166, 2013.

NEMATOLLAHI, B.; SANJAYAN, J. Efficacy of Available Superplasticizers on Geopolymers. **Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology**, v. 7, i. 7, p. 1278-1282, 2014.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do Concreto**. 2 ed. Porto Alegre: BOOKMAN, 2013. 472 p.

NGUYEN, H.; CARVELLI, V.; ADESANYA, E.; KINNUNEN, P.; ILLIKAINEN, M. High performance cementitious composite from alkali-activated ladle slag reinforced with polypropylene fibers. **Cement and Concrete Composites**, v. 90, p. 150-160, 2018.

NGUYEN, Q. H.; LORENTE, S.; DUHART-BARONE, A.; & LAMOTTE, H. Porous arrangement and transport properties of geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 191, p. 853-865, 2018.

NURUDDIN, F.; DEMIE, S.; MEMON, F. A.; SHAFIQ, N. Effect of superplasticizer and NaOH molarity on workability, compressive strength and microstructure properties of self-compacting eopolymer concrete. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 75, 2011.

OKAMURA, H.; OUCHI, M. Self-compacting concrete. **Journal of advanced concrete technology**, v. 1, n. 1, p. 5-15, 2003.

OLIVEIRA, M.; SANTOS, E.; ARAÚJO, A.; FECHINE, G. J.; MACHADO, A. V.; BOTELHO, G. The role of shear and stabilizer on PLA degradation. **Polymer Testing**, v. 51, p. 109-116, 2016.

ONUAGULUCHI, O.; BORGES, P. H. R.; BHUTTA, A.; BANTHIA, N. Performance of scrap tire steel fibers in OPC and alkali-activated mortars. **Materials and Structures**, v. 50, p. 157, 2017.

PALACIOS, M.; PUERTAS, F. Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars. **Cement and concrete research**, v. 35, n. 7, p. 1358-1367, 2005.

PANDA, B.; SINGH, G. B.; UNLUER, C.; TAN, M. J. Synthesis and characterization of one-part geopolymers for extrusion based 3D concrete printing. **Journal of Cleaner Production**, v. 220, p. 610-619, 2019.

PANDA, B.; UNLUER, C.; TAN, M. J. Investigation of the rheology and strength of geopolymer mixtures for extrusion-based 3D printing. **Cement and Concrete Composites**, v. 94, p. 307-314, 2018.

PASCAULT, J. P.; SAUTEREAU, H.; VERDU, J.; WILLIAMS, R. J. Thermosetting polymers. New York: Marcel Dekker, 2002.

PATEL, Y. J.; SHAH, N. Development of self-compacting geopolymer concrete as a sustainable construction material. **Sustainable Environment Research**, v. 28, n. 6, p. 412-421, 2018.

PEACOCK, A. J.; CALHOUN, A. Polymer Chemistry: Properties and Application. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2012.

PERKINS, Isaac; SKITMORE, Martin. Three-dimensional printing in the construction industry: A review. **International Journal of Construction Management**, v. 15, n. 1, p. 1-9, 2015.

PETERSON, P. E. Fracture energy of concrete: Method of determination. **Cement and Concrete research**, v. 10, n. 1, p. 79-89, 1980.

PHAM, D. T.; GAULT, R. S. A comparison of rapid prototyping technologies. **International Journal of machine tools and manufacture**, v. 38, n. 10-11, p. 1257-1287, 1998.

PIEPEL, G. F.; COOLEY, S. K.; JONES, B. Construction of a 21-component layered mixture experiment design using a new mixture coordinate-exchange algorithm. **Quality Engineering**, v. 17, n. 4, p. 579-594, 2005.

PIEPEL, G.F. A note comparing component-slop, Scheffé and Cox parameterizations of the linear mixture experiment model. **Journal of Applied Statistics** **33 (4)**, 397-403, 2006.

PIRES, E. F. C.; AZEVEDO, C. M. C. D.; PIMENTA, A. R.; SILVA, F. J. D.; DARWISH, F. A. I. Fracture Properties of Geopolymer Concrete Based on Metakaolin, Fly Ash and Rice Rusk Ash. **Materials Research**, v. 20, p. 630-636, 2017.

PORTO, T. M. S. **Estudo dos Avanços da Tecnologia de Impressão 3D e da sua Aplicação na Construção Civil**. Trabalho Final de Graduação. UFRJ, Rio de Janeiro, 2016.

PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 40-48, 2018.

PROVIS, J. L. **Modelling the formation of geopolymers. Doctoral dissertation**. The University of Melbourne, 2006.

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

PROVIS, J. L.; YONG, S. L.; DUXSON, P. Nanostructure/microstructure of metakaolin geopolymers. In: **Geopolymers**. Woodhead Publishing, p. 72-88, 2009.

PUCCI, J. U.; CHRISTOPHE, B. R.; SISTI, J. A.; CONNOLLY JR, E. S. Three-dimensional printing: technologies, applications, and limitations in neurosurgery. **Biotechnology Advances**, v. 35, n. 5, p. 521-529, 2017.

Quental, A. C. **Blendas de PHB e PETG: Formação de um copoliéster aromático/alifático via processamento reativo**, 2004.

RANJBAR, N.; BEHNIA, A.; ALSUBARI, B.; BIRGANI, P. M.; JUMAAT, M. Z. Durability and mechanical properties of self-compacting concrete incorporating palm oil fuel ash. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 723-730, 2016.

REIS, J. M. L. Effect of aging on the fracture mechanics of unsaturated polyester based on recycled PET polymer concrete. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 6, p. 3007-3009, 2011.

RIBEIRO, D. V. Corrosão em estruturas de concreto armado como consequência da carbonatação e da ação dos cloretos. In: RIBEIRO, D. V. **Corrosão e Degradação em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Técnicas de Análise e Intervenção**, Cap. 6, p.125-158, 2ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018.

RIBEIRO, D. V.; MORELLI, M. R. Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of brazilian sugar cane bagasse ash (SCBA). **Materials Research**, São Carlos, v. 17, 2013.

RILEM - "Draft Recommendation 50-FMT Determination of the fracture energy of mortar and concrete by means of three-point bend test on notched beams", **Materials and Structure**, 1985, v.18, p.285-290.

RILEM - "Draft Recommendation 89-FMC: Determination of the fracture parameters (K_{Ic} and CTOD_c) of plain concrete using three-point bend test", **Materials and Structure**, 1990, v.23, p.457-460.

RITTER, G. M. **Influência dos parâmetros de uma impressora 3D sobre a produção de peças**. 2014.

ROMAGNOLI, M.; LEONELLI, C.; KAMSE, E.; GUALTIERI, M. L. Rheology of geopolymer by DOE approach. **Construction and Building Materials**, v. 36, p. 251-258, 2012.

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, 2013.

SANTANA, L.; ALVES, J. L.; NETTO, S.; DA COSTA, A.; MERLINI, C. A comparative study between PETG and PLA for 3D Printing through thermal, chemical and mechanical characterization. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 23, n. 4, 2018.

SARKER, P. K.; HAQUE, R.; RAMGOLAM, K. V. Fracture behaviour of heat cured fly ash based geopolymer concrete. **Materials & Design**, v. 44, p. 580-586, 2013.

SATHONSAOWAPHAK, A.; CHINDAPRASIRT P.; PIMRAKSA, K. Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 1, p. 44-50, 2009.

SCHEFFÉ, H. Experiments with mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society B** 20. 344-360. 1958.

SCHWARTZENTRUBER, L. D.; LE ROY, R.; CORDIN, J. Rheological behaviour of fresh cement pastes formulated from a Self Compacting Concrete (SCC). **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 7, p. 1203-1213, 2006.

SHARP, J. H.; GARTNER, E. M.; MACPHEE, D. E. Novel cement systems (sustainability). Session 2 of the Fred Glasser Cement Science Symposium. **Advances in Cement Research**, v. 22, n. 4, p. 195-202, 2010.

SHI, C.; WU, Z.; LV, K.; & WU, L. A review on mixture design methods for self-compacting concrete. **Construction and Building Materials**, v. 84, p. 387-398, 2015.

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

SPADEA, S.; FARINA, I.; CARRAFIELLO, A.; FRATERNALI, F. Recycled nylon fibers as cement mortar reinforcement. **Construction and Building Materials**, v. 80, p. 200-209, 2015.

SZKLORZOVÁ, H.; BÍLEK, V. Influence of alkali ions in the activator on the performance of alkali-activated mortars. In: **Proceedings of the 3rd International Symposium on Non-traditional Cement and Concrete, Brno, Czech Republic**. 2008. p. 10-12.

TEMUJIN, J.; RICKARD, W.; LEE, M.; VAN RIESSEN, A. Preparation and thermal properties of fire resistant metakaolin-based geopolymer-type coatings. **Journal of non-crystalline solids**, v. 357, n. 5, p. 1399-1404, 2011.

TOADER, N.; SOBEK, W.; NICKEL, K. G. Energy absorption in functionally graded concrete bioinspired by sea urchin spines. **Journal of Bionic Engineering**, v. 14, n. 2, p. 369-378, 2017.

TONG, K.T.; VINAI, R.; SOUTSOS, M.N. Use of Vietnamese rice husk ash for the production of sodium silicate as the activator for alkali-activated binders. **J Clean Prod** 272–286, 2018.

VAN DER VEEN, C. J. Fracture mechanics approach to penetration of surface crevasses on glaciers. **Cold Regions Science and Technology**, v. 27, n. 1, p. 31-47, 1998.

VANTADORI, S.; CARPINTERI, A.; FORTESE, G.; RONCHEI, C.; SCORZA, D. Mode I fracture toughness of fibre-reinforced concrete by means of a modified version of the two-parameter model. **Procedia Structural Integrity**, v. 2, p. 2889-2895, 2016.

VAZ, L. F. C. **Estudo do efeito de adjuvantes em geopolímeros obtidos de resíduos de minas**. Dissertação de mestrado. 2011.

VIEIRA, A. C.; VIEIRA, J. C.; FERRA, J. M.; MAGALHÃES, F. D.; GUEDES, R. M.; MARQUES, A. T. Mechanical study of PLA–PCL fibers during in vitro degradation. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 4, n. 3, p. 451-460, 2011.

WILLIAMS PORTAL, N.; LUNDGREN, K.; WALLBAUM, H.; MALAGA, K. Sustainable potential of textile-reinforced concrete. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, n. 7, p. 04014207, 2014.

WU, P.; WANG, J.; WANG, X. A critical review of the use of 3-D printing in the construction industry. **Automation in Construction**, v. 68, p. 21-31, 2016.

XIA, M.; SANJAYAN, J. Method of formulating geopolymer for 3D printing for construction applications. **Materials & Design**, v. 110, p. 382-390, 2016.

XU, S.; MALIK, M. A.; QI, Z.; HUANG, B.; LI, Q.; SARKAR, M. Influence of the PVA fibers and SiO₂ NPs on the structural properties of fly ash based sustainable geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 164, p. 238-245, 2018.

YAN, L. KASAL, B.; HUANG, L. A review of recent research on the use of cellulosic fibres, their fibre fabric reinforced cementitious, geo-polymer and polymer composites in civil engineering. **Composites Part B: Engineering**, v. 92, p. 94-132, 2016.

YAO, X.; ZHANG, Z.; ZHU, H.; CHEN, Y. Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 493, n. 1-2, p. 49-54, 2009.

ZHANG, J.; AN, X.; YU, Y.; NIE, D. Effects of coarse aggregate content on the paste rheological thresholds of fresh self-compacting concrete. **Construction and Building Materials**, v. 208, p. 564-576, 2019.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Bookman Editora, 2010.

APÊNDICE A

Tabela A.1 - Análise de variância para os modelos lineares das propriedades de fluxo em estudo.

Modelo	D_{esp}	T_{esc}
Linear	Significativo	Significativo
Falta de Ajuste	Não significativa	Não significativa
R ²	0,9373	0,9736
R ² ajustado	0,9907	0,9616
R ² predição	0,81	0,92
Valor-F	32,87	81,16
Valor-P ($\alpha = 0,05$)	<0,0001	<0,0001

Fonte: (O AUTOR).

Tabela A.2 - Análise de variância para os modelos obtidos para as propriedades físico-mecânicas.

Modelo	R_c	R_T	P_a
Linear	Significativo	Significativo	Significativo
Falta de Ajuste	Significativa	Não significativa	Não significativa
R ²	0,83	0,88	0,90
R ² ajustado	0,75	0,83	0,85
R ² predição	0,41	0,61	0,77
Valor-F	10,74	16,18	18,86
Valor - P ($\alpha = 0,05$)	0,0006	<0,0001	<0,0001
Quadrático	Significativo	-	-
Falta de Ajuste	Não significativa	-	-
R ²	1,00	-	-
R ² ajustado	0,99	-	-
R ² predição	0,69	-	-
Valor-F	286,46	-	-
Valor-P ($\alpha = 0,05$)	<0,0001	-	-

Fonte: (O AUTOR).

Tabela A.3 - Análise de variância para os modelos lineares para a manifestação de eflorescência.

Modelo	E_f
Linear	Significativo
Falta de Ajuste	Significativa
R ²	0,76
R ² ajustado	0,65
Valor-F	6,89
Valor-P ($\alpha = 0,05$)	0,0038
Quadrático	Significativo
Falta de Ajuste	Não significativa
R ²	0,98
R ² ajustado	0,95
R ² predição	0,63
Valor-F	38,9
Valor-P ($\alpha = 0,05$)	<0,0001

Fonte: (O AUTOR).

Tabela A.4 - Análise de variância para os modelos lineares dos custos das formulações.

Modelo	C
Linear	Significativo
Falta de Ajuste	Não significativa
R ²	0,9429
R ² ajustado	0,9170
R ² predição	0,83
Valor-F	36,34
Valor-P ($\alpha = 0,05$)	<0,0001

Fonte: (O AUTOR).

APÊNDICE B

Tabela B.1 - Confiança estatística para o PETG antes e após imersão (7 dias) em solução alcalina, por meio de análise de variância (ANOVA).

Propriedade	SQ	GL	MQ	F	valor-P	Fc	Efeito significativo
Tensão máxima	5,21	1	5,21	1,90	0,22	5,99	NÃO
Deslocamento	0,05	1	0,05	0,06	0,82	5,99	NÃO
Deformação	1,28E-06	1	1,28E-06	0,05	0,82	5,99	NÃO
Módulo de elasticidade	7,5E-05	1	7,5E-05	1,63	0,25	5,99	NÃO
SQ = Soma Quadrada; GL = Graus de liberdade; MQ = Média quadrada; F = Valor calculado de F; Valor – P = Nível de significância; Fc = F Crítico; Se $p < 5\%$ e $F_c < F$, o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.							

Fonte: (O AUTOR).

Tabela B.2 - Confiança estatística para o PLA antes e após imersão (7 dias) em solução alcalina, por meio de análise de variância (ANOVA).

Propriedade	SQ	GL	MQ	F	valor-P	Fc	Efeito significativo
Tensão máxima	1769,70	1	1769,70	1254,50	3,37E-08	5,98	SIM
Deslocamento	90,30	1	90,30	6,29	0,046	5,98	SIM
Deformação	2,25 E-03	1	2,25 E-03	6,29	0,046	5,99	SIM
Módulo de elasticidade	0,24	1	0,24	1001,38	6,61E-08	5,99	SIM
SQ = Soma Quadrada; GL = Graus de liberdade; MQ = Média quadrada; F = Valor calculado de F; Valor – P = Nível de significância; Fc = F Crítico; Se $p < 5\%$ e $F_c < F$, o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.							

Fonte: (O AUTOR).

APÊNDICE C

Tabela C.1 - Confiança estatística para a análise das cargas máximas suportadas por REF, C1 e C2, por meio de análise de variância (ANOVA).

Propriedade	SQ	GL	MQ	F	valor-P	Fc	Efeito significativo
REF-C1	93358	1	93358	24,33	0,039	98,50	NÃO
REF-C2	158268	1	158268	7,96	0,048	7,71	NÃO
C1-C2	23600	1	23600	3,24	0,214	98,50	NÃO
SQ = Soma Quadrada; GL = Graus de liberdade; MQ = Média quadrada; F = Valor calculado de F; Valor – P = Nível de significância; Fc = F Crítico; Se $p < 1\%$ e $F_c < F$, o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 99%.							

Fonte: (O AUTOR).

Tabela C.2 - Confiança estatística para a análises das tenacidades à fratura para REF, C1 e C2, por meio de análise de variância (ANOVA).

Propriedade	SQ	GL	MQ	F	valor-P	Fc	Efeito significativo
REF-C1	0,99	1	0,99	3,39	0,139	21,20	NÃO
REF-C2	3,10	1	3,10	7,96	0,048	21,20	NÃO
C1-C2	0,58	1	0,58	3,35	0,141	21,20	NÃO
SQ = Soma Quadrada; GL = Graus de liberdade; MQ = Média quadrada; F = Valor calculado de F; Valor – P = Nível de significância; Fc = F Crítico; Se $p < 1\%$ e $F_c < F$, o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 99%.							

Fonte: (O AUTOR).