



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

HENRIQUE ALMEIDA SANTANA

**DURABILIDADE DE FIBRAS VEGETAIS EM MATRIZES ÁLCALI-
ATIVADAS: EFEITOS DA DOSAGEM DA MATRIZ E DA EXPOSIÇÃO
AO ENVELHECIMENTO NATURAL**

Salvador

2024

HENRIQUE ALMEIDA SANTANA

**DURABILIDADE DE FIBRAS VEGETAIS EM MATRIZES ÁLCALI-
ATIVADAS: EFEITOS DA DOSAGEM DA MATRIZ E DA EXPOSIÇÃO
AO ENVELHECIMENTO NATURAL**

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

Orientador: Prof. Dr. Cleber Marcos Ribeiro Dias

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Strozi Cilla

Coorientador Externo: Prof. Dr. Brant Walkley

Agência Financiadora: FAPESB/CAPES

Salvador

2024

S232 Santana, Henrique Almeida.

Durabilidade de fibras vegetais em matrizes álcali-ativadas: efeitos da dosagem da matriz e da exposição ao envelhecimento natural / Henrique Almeida Santana. – Salvador, 2024.

155 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Cleber Marcos Ribeiro Dias.

Coorientadores: Prof. Dr. Marcelo Strozi Cilla

Prof. Dr. Brant Walkley.

Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 2024.

1. Fibras vegetais - durabilidade. 2. Ligantes álcali-ativados. 3. Hidrólise. I. Dias, Cleber Marcos Ribeiro. II. Cilla, Marcelo Strozi. III. Walkley, Brant. IV. Universidade Federal da Bahia. V. Título.

CDD: 691

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO

HENRIQUE ALMEIDA SANTANAAPRESENTADA AO DOUTORADO EM ENGENHARIA CIVIL, DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DA BAHIA, EM 27 DE FEVEREIRO DE 2024.

BANCA EXAMINADORA



Documento assinado digitalmente
CLEBER MARCOS RIBEIRO DIAS
Data: 29/02/2024 10:07:02L 0300
Verifique em <http://validar.id.gov.br>

Prof.(a) Dr.(a) **Cleber Marcos Ribeiro Dias****Orientador**

PPEC-UFBA



Documento assinado digitalmente
MARCELO STROZI CILLA
Data: 29/02/2024 10:29:36 0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.(a) Dr.(a) **Marcelo Strozi Cilla****Coorientador**

PPEC-UFBA

Prof.(a) Dr.(a) **Brant Walkley****Coorientador**

University of Sheffield



Documento assinado digitalmente
PAULO ROBERTO LOPES LIMA
Data: 07/03/2024 14:02:07-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.(a) Dr.(a) **Paulo Roberto Lopes Lima**

PPEC-UFBA



Documento assinado digitalmente
HOLMER SAVASTANO JUNIOR
Data: 04/03/2024 13:45:47 0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.(a) Dr.(a) **Holmer Savastano Junior**

PPG-EnCiMat-USP

Prof.(a) Dr.(a) **Romildo Dias Toledo Filho**

COPPE/UFRJ

Dedico esta tese a minha prima e primeira professora Ana Lúcia, que me ensinou a ler e escrever.

AGRADECIMENTOS

Iniciei este doutorado em março de 2020, enfrentando diversas incertezas provocadas pela pandemia. Por isso, não posso deixar de expressar meu agradecimento a Deus por concluir mais um ciclo com saúde física e mental, e com orgulho da minha trajetória.

Agradeço, em especial, aos meus queridos pais, Maria e Júlio, pelo carinho, apoio e incentivo em todas as minhas decisões, e ao meu irmão Rafael, por ser um grande amigo. Também expresso minha gratidão aos tios e primos pelo apoio ao longo desses anos. Amo vocês!

Ao meu professor, orientador e amigo, Dr. Cleber Dias, com quem tenho aprendido constantemente a ser íntegro, ético, humilde, paciente, resiliente, perspicaz, profissional e humano. Obrigado por guiar-me pelos melhores caminhos nos últimos seis anos e por me incentivar a ir além do que eu imaginava ser capaz.

Ao meu coorientador, o professor Dr. Marcelo Cilla, agradeço pelos ensinamentos, incentivos e suporte durante meu mestrado e doutorado, assim como pela constante disponibilidade e satisfação em colaborar.

Expresso minha gratidão ao professor Dr. Daniel Ribeiro por todos os ensinamentos, pelas oportunidades que certamente contribuíram para meu conhecimento e experiência profissional, e pela estrutura disponibilizada (LEDMa).

I am grateful to Professor Dr. Brant Walkley for graciously accepting and supervising me during my time at the University of Sheffield. I express my gratitude to Dr. Daniel Geddes for his friendly assistance in my research. I would like to extend my thanks to dear Abby Shipley, Martin Stennett, and Sylwester Mikula for kindly supporting me with training and testing. To friends and members of the SMASH group – Ava, Cam, Charley, Ella, Jess, Kyle, Michael, Madeline, Silvia, and Will – thank you for the assistance, the enjoyable moments, and the good times over pints. I look forward to meeting everyone again. Cheers!

Agradeço aos professores Dr. Paulo Lima, Dr. Romildo Toledo Filho e Dr. Holmer Savastano Junior pela disponibilidade e gentileza de avaliar minha tese. Agradeço

também à professora Dr. Leila Mota pelas contribuições importantes durante a fase de projeto e qualificação deste trabalho.

Ao companheiro de laboratório Nilson Amorim, com quem tranquilamente dividiria a coautoria desta tese e que foi um dos meus melhores amigos ao longo desses últimos seis anos.

Aos amigos José Andrade Neto e Tiago Assunção, pelas longas reuniões para discutir assuntos aleatórios, pelas boas ideias que tivemos juntos, pela disponibilidade constante e pelas boas resenhas nos últimos anos.

Aos amigos Silas Pinto e Ingrid Santana pelo auxílio em meus experimentos, por tornarem a convivência no laboratório mais leve e divertida, e por todos os bons momentos fora da vida acadêmica.

Expresso minha gratidão à querida Thais Siqueira, que, além da amizade e dos bons momentos compartilhados, teve a paciência de me ensinar inglês, sendo uma das pessoas fundamentais para o meu intercâmbio. Ao amigo e companheiro de pesquisa Gessivaldo Carneiro, pela colaboração na etapa inicial deste trabalho e por estar sempre empolgado com novas ideias e disposto a ajudar.

À amiga Marcela, que acabou de chegar, mas já conquistou um lugar especial. Às amigas Ana Lucia e Jessica, por me fazerem rir mesmo nos momentos mais estressantes. Aos alunos de iniciação científica Marco e Pedro, pela amizade e pelas boas conversas.

Relativamente aos amigos que passaram pelo LEDMa, é difícil mencionar todos os nomes, mas não posso deixar de registrar meus agradecimentos e carinho a Bruna, Ellen, Fernanda, Igor, João I, João II, Mariana Tati e Vivia, pela amizade construída dentro e fora do laboratório, e pelos bons momentos compartilhados nos últimos anos.

À minha grande amiga e companheira de doutorado, Carol, pelas boas e longas conversas, e por todos os momentos especiais que vivemos. Aos meus amigos Alisson, Cauan, Gilberto, Hatilla e Vini, por tornarem minha vida em Salvador mais leve e feliz.

À minha família em Sheffield (Camila, Fabio, Gabriel, Leo, Leti, Mariza, Sissa, Thais e Tamires), pelas boas aventuras no Reino Unido e por, por algum momento, me fazerem esquecer que estava longe do Brasil. Até logo!

Ao amigo Arthur Ruviano e ao professor Dr. Fernando Pelisser (LABMAAt, UFSC) por colaborarem gentilmente com análises importantes nesta tese. À professora Dr. Sarah Rocha (LEPETRO, UFBA), que auxiliou-me em algumas análises químicas. Agradeço também à técnica Carina (IFBA) pela disponibilização de tempo e estrutura.

Ao PPEC, especialmente a Daniela, por ter me auxiliados a resolver todos os problemas burocráticos ao longo do meu doutorado.

Ao técnico Arnaldo pela amizade, pelo apoio e disponibilidade.

Ao CETA (UFBA) e ao querido técnico Paulinho, pelos ensinamentos e boas conversas.

Agradeço à FAPESB pelo financiamento do meu doutorado e à CAPES pelo financiamento do meu intercâmbio na University of Sheffield (Reino Unido).

À Metacaulim do Brasil, pelo fornecimento do metacaulim.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para esta tese, muito obrigado.

PUBLICAÇÕES RELACIONADAS

Artigos em Periódicos:

- SANTANA, H. A., JÚNIOR, N. S. A., RIBEIRO, D. V., CILLA, M. S., & DIAS, C. M. (2021). Vegetable fibers behavior in geopolymers and alkali-activated cement based matrices: A review. *Journal of Building Engineering*, 44, 103291. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.103291>
- SANTANA, H. A., JÚNIOR, N. S. A., CARNEIRO, G. O., RIBEIRO, D. V., CILLA, M. S., & DIAS, C. M. (2023). Asbestos-cement wastes as supplementary precursors of NaOH-activated binders. *Construction and Building Materials*, 364, 129921. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129921>
- SANTANA, H. A., RUVIARO, A. S., RIBEIRO, D. V., CILLA, M. S., WALKLEY, B., & DIAS, C. M. (2024). Thermally-treated asbestos-cement wastes as supplementary precursor for geopolymeric binders: CO2 emission and properties. *Waste Management*, 182, 225-236. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2024.04.042>
- SANTANA, H. A., AMORIM JÚNIOR, N. S., RIBEIRO, D. V., CILLA, M. S., & DIAS, C. M. (2023). Theoretical and Experimental Strategy for the Control and Mitigation of Efflorescence in Metakaolin-Based Geopolymer. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 35(7), 04023189. <https://doi.org/10.1061/JMCEE7.MTENG-14989>

Artigos Completos em Congressos:

- SANTANA, H. A.; RIBEIRO, D. V.; CILLA, M. S.; DIAS, C. M. R. Avaliação da durabilidade de fibras vegetais por meio do ensaio de exposição direta em ligantes álcali-ativados. In: **4º Seminário Baiano de Durabilidade e Desempenho das Construções**, 2022, Ilhéus. Durabilidade, 2022.
- SANTANA, H. A.; AMORIM JUNIOR, N. S.; RIBEIRO, D. V.; CILLA, M. S.; DIAS, C. M. R. Quantificação e mitigação de eflorescência em geopolímeros por meio da avaliação da condutividade elétrica e da dosagem por delineamento estatístico de misturas (DEM). In: **4º Congresso Luso-Brasileiro de Materiais de Construção Sustentáveis**, 2022, Salvador. Materiais com incorporação de resíduos e subprodutos, 2022.

FORMAÇÃO DO CANDIDATO

Bacharel em Ciência Exatas e Tecnológicas e Engenheiro Civil, formado pela Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, UFRB (2015 e 2017).
Especialista em Segurança de Barragens e Mestre em Engenharia Civil, formado pela Universidade Federal da Bahia, UFBA (2020 e 2022).

“Na vida, não vale tanto o que temos, nem tanto importa o que somos. Vale o que realizamos com aquilo que possuímos e, acima de tudo, importa o que fazemos de nós!”

(Chico Xavier)

RESUMO

Os ligantes álcali-ativados (LAA) demonstram propriedades mecânicas comparáveis às do cimento Portland (CP). No entanto, assim como o CP, a natureza frágil dos LAA requer o emprego de reforços para adequação a aplicações sujeitas a cargas dinâmicas ou tensões de tração. As fibras vegetais (FV) exibem potencial para aprimorar as características mecânicas de materiais de construção frágeis, especificamente a tenacidade e a resistência pós-fissuração. Contudo, há escassez de conhecimento sobre a durabilidade das FV quando empregadas como elementos de tenacificação em LAA. Neste sentido, este estudo tem como objetivo avaliar o impacto dos tratamentos das fibras (alcalino e hornificação), do ativador alcalino (Na e K), da agressividade da matriz e do envelhecimento do compósito na durabilidade das FV. Foi adotado o Delineamento Estatístico de Experimentos com Misturas para controle da agressividade dos LAA, produzidos com metacaulim, resíduo de cimento amianto tratado e soluções alcalinas. A interação matriz/fibra foi analisada por meio de ensaios de *pullout*, exposição direta das fibras na matriz e envelhecimento dos compósitos ao longo de 120 dias. O método de dosagem permitiu controlar a agressividade da matriz pela condutividade elétrica da solução lixiviada, variando entre 7,26 e 41,10 mS/cm para misturas ativadas com sódio e entre 6,42 e 33,50 mS/cm para misturas ativadas com potássio. Os ensaios de tração direta das fibras e teste de *pullout* mostraram que as matrizes dosadas com maximização da alcalinidade podem degradar severamente os componentes das fibras, e os mecanismos de degradação podem ser potencializados pelos tratamentos aplicados. As fibras sem tratamento, expostas na matriz a base de potássio com minimização dos íons alcalinos, apresentaram melhor desempenho mecânico. A avaliação mecânica dos compósitos após o envelhecimento demonstrou que a otimização da matriz resultou na manutenção da resistência à tração e tenacidade do compósito, com maior efetividade para a matriz a base de potássio. Esses resultados são consistentes com a maior estabilidade térmica e melhor integridade microestrutural das fibras extraídas dos compósitos. Portanto, conclui-se que a otimização da matriz é a principal ferramenta para viabilizar a produção de compósitos à base de LAA e FV. Um modelo do comportamento das FV em LAA foi proposto.

Palavras-chave: álcali-ativados, dosagem, fibra vegetal, hidrólise alcalina, durabilidade.

ABSTRACT

Alkali-activated binders (AAB) have mechanical properties equivalent to Portland cement (PC). However, as with OPC, the brittle behavior of AAB demands the use of reinforcements capable of making them suitable for applications involving dynamic loads or tensile stresses. Vegetable fibers (VF) can potentially improve the mechanical properties of fragile construction materials, especially improving toughness and post-cracking resistance. Nevertheless, there is a shortage of knowledge regarding the durability of VF when employed as toughening elements in AAB. In this sense, this work aims to evaluate the effect of fiber treatments (alkaline and hornification), alkaline activators (Na and K), aggressiveness of the matrix, and aging of the composite (natural and laboratory) on the durability of VF. Statistical Mixture Design was used to characterize and control the aggressiveness of AAB produced with metakaolin, treated asbestos cement waste, and alkaline solutions. The matrix/fiber interaction was evaluated by pullout tests, direct exposure of the fibers, and aging of the composites for 120 days. The dosing method made it possible to control the aggressiveness of the matrix through the electrical conductivity of a leached solution, which varied between 7.26 and 41.10 mS/cm for sodium-based activated mixtures and between 6.42 and 33.50 mS/cm for potassium-based activated mixtures. Direct tensile tests and pullout tests showed that matrices dosed with maximization of alkalinity can severely degrade fiber components, and degradation mechanisms can be potentiated by applied treatments. Untreated fibers, exposed in potassium-based matrices with minimized alkaline ions, exhibited better mechanical performance. Mechanical evaluation of composites after aging demonstrated that matrix optimization resulted in maintaining tensile strength and composite toughness, with greater effectiveness for potassium-based matrices. These results are consistent with the higher thermal stability and better microstructural integrity of fibers extracted from composites. In this sense, it appears that matrix optimization is the primary tool that enables the production of composites based on AAB and VF. A model of VF behavior in AAB was proposed.

Keywords: alkali-activated, dosage, vegetable fiber, alkaline hydrolysis, durability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | Pág. |
|---|------|
| Figura 2.1 – Diagrama ternário das fases hidratadas ou provenientes de ativação alcalina para o sistema $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ | 8 |
| Figura 2.2 - Estrutura da parede celular de uma fibra vegetal..... | 11 |
| Figura 2.3 – Comportamento do pH de uma matriz geopolimérica em 60 dias de avaliação. | 16 |
| Figura 2.4 - Mecanismos de degradação por hidrólise alcalina das fibras vegetais.. | 17 |
| Figura 2.5 - Mecanismos de mineralização da fibra de sisal..... | 19 |
| Figura 2.6 - Esquema de formação da Na-celulose. | 20 |
| Figura 2.7 - Ativadores, precursores e fibras vegetais utilizados para a produção de compósitos de LAA reforçados por FV..... | 24 |
| Figura 2.8 – Resistência à flexão x teor de fibras para os compósitos produzidos com LAA e fibras vegetais (em relação à massa total do precursor). | 27 |
| Figura 3.1 – Distribuição dos tamanhos das partículas dos materiais precursores...34 | |
| Figura 3.2 – Difratoograma de raios-X para o metacaulim, o RCA_T e a sílica ativa. ...35 | |
| Figura 3.3 – Dimensões do copo e da haste cilíndrica utilizada para a análise reológica por meio da reometria rotacional das misturas em estado fresco. | 39 |
| Figura 3.4 – Rotina de ensaios reológicos das misturas (a) e detalhes do início (b) e fim (c) das rampas de cisalhamento. | 40 |
| Figura 3.5 – Amostras (a) submetidas ao ensaio acelerado da manifestação da eflorescência e (b) imersas em água destilada e deionizada para liberação do material eflorescente..... | 42 |
| Figura 3.6 – Rampa de aquecimento considerando a taxa de aquecimento e temperatura de calcinação do RCA. | 45 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.7 – Análise termogravimétrica do RCA <i>in natura</i> | 46 |
| Figura 3.8 – Curvas de tensão de cisalhamento <i>versus</i> taxa de cisalhamento (a) e viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento (b) das matrizes álcali-ativada produzidas com SSL. | 50 |
| Figura 3.9 – Curvas de tensão de cisalhamento <i>versus</i> taxa de cisalhamento (a) e viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento (b) das matrizes álcali-ativada produzidas com SKL. | 51 |
| Figura 3.10 – Viscosidade das formulações produzidas com SSL e SKL. | 53 |
| Figura 3.11 – Fases cristalinas identificadas para as matrizes produzidas com SSL. Sendo M - moscovita, Q - quartzo, K - caulinita, H - hematita e C – calcita. | 55 |
| Figura 3.12 – Fases cristalinas identificadas para as matrizes produzidas com SKL. Sendo M - moscovita, Q - quartzo, K - caulinita, H - hematita e C – calcita. | 56 |
| Figura 3.13 – Modificação do halo amorfo para F6 e F8, produzidas com a) SSL e b) SKL. | 57 |
| Figura 3.14 – Resistência à compressão aos 28 dias das matrizes produzidas com SSL e SKL. | 58 |
| Figura 3.15 – Diagrama ternário para a resistência à compressão das matrizes produzidas com SSL e SKL. | 59 |
| Figura 3.16 – Diagrama ternário para a massa de eflorescência das formulações com SSL. | 62 |
| Figura 3.17 – Diagrama ternário para a massa de eflorescência das formulações com SKL. | 62 |
| Figura 3.18 – (a) Condutividade elétrica das formulações produzidas com SSL e SKL e (b) correlações entre a resistência a compressão e a condutividade elétrica. | 64 |
| Figura 3.19 – Emissões equivalentes para as composições ativadas por NaOH. | 66 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.20 – Emissões equivalentes associadas as composições ativadas por KOH. | 66 |
| Figura 3.21 – Comparativo das emissões associadas aos precursores, caso utilizado apenas MC..... | 67 |
| Figura 3.22 – ECO_{2-eq} relacionadas ao tratamento e beneficiamento do RCA. | 67 |
| Figura 3.23 – Intensidade de ECO_{2-eq} para as composições ativadas por NaOH e por KOH. . | 68 |
| Figura 3.24 – Desejabilidade para a) matriz com baixa agressividade e b) matriz agressiva, quanto a condutividade elétrica. | 70 |
| Figura 4.1 – Extração e processamento da fibra de sisal (Autor, 2022). | 75 |
| Figura 4.2 – Configuração do ensaio de tração direta: a) fibra fixada no gabarito de papel; b) gabarito de papel fixado nas garras de tração. | 76 |
| Figura 4.3 – Esquema do ensaio de exposição (Adaptado de Wei e Meyer, 2015): a) feixe de fibras envolvidas em fios de cobre, inserido na forma e fixados lateralmente; b) lançamento da mistura álcali-ativada ; d) corpo de prova após desmoldagem; e) feixes de fibras extraídos dos corpos de prova após 28 dias em ambiente com temperatura e umidade controlada. | 79 |
| Figura 4.4 – Produção das amostras e ensaio de <i>pullout</i> : a) preenchimento das formas com a pasta álcali-ativada, b) centralização da fibra com auxílio de uma tampa plástica e c) ensaio de <i>pullout</i> em máquina universal. | 80 |
| Figura 4.5 – Difratoograma de raios-X e índice de cristalinidade determinados para a fibra de sisal na condição natural (REF) e após a hornificação (HORN) e tratamento alcalino (ALC)..... | 82 |
| Figura 4.6 – Curvas de tensão x deformação para as fibras avaliadas. | 83 |
| Figura 4.7 – Capacidade de absorção de água determinada para as fibras REF, ALC e HORN..... | 84 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.8 – Curvas tensão <i>versus</i> deformação para as fibras após exposição direta em matriz produzida a base de NOH. | 85 |
| Figura 4.9 – Curvas tensão <i>versus</i> deformação para as fibras após exposição direta em matriz produzida a base de KOH. | 87 |
| Figura 4.10 – Curvas de carga <i>versus</i> arrancamento determinadas por meio do ensaio de <i>pullout</i> obtidas para a matriz ativada com a solução de NaOH. | 89 |
| Figura 4.11 – Curvas carga <i>versus</i> arrancamento determinadas por meio do ensaio de <i>pullout</i> obtidas para a matriz produzida a base de KOH. | 92 |
| Figura 4.12 – Análise termogravimétrica para as fibras de referência (REF) após envelhecimento nas quatro matrizes estudadas (K_{max} , K_{min} , Na_{max} , Na_{min}). | 94 |
| Figura 4.13 – Análise termogravimétrica para as fibras hornificadas (HORN) após envelhecimento nas quatro matrizes estudadas (K_{max} , K_{min} , Na_{max} , Na_{min}). | 94 |
| Figura 4.14 – Análise termogravimétrica para as fibras tratadas com imersão em solução alcalino (ALC) após envelhecimento nas quatro matrizes estudadas (K_{max} , K_{min} , Na_{max} , Na_{min}). | 95 |
| Figura 4.15 – Imagens de MEV obtidas para as fibras a) REF; b) ALC; e c) HORN após 28 dias de exposição na matriz Na_{min} | 97 |
| Figura 4.16 – Análise de a) MEV obtidas para a fibra REF exposta em $Na_{máx}$; b) aproximação da imagem em área intensivamente degradada; e c) composição química pontual. | 97 |
| Figura 4.17 – Análise de a) MEV obtidas para a fibra ALC exposta em $Na_{máx}$; b) aproximação da imagem em área intensivamente degradada; e c) composição química pontual. | 98 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.18 – Análise de a) MEV obtidas para a fibra HORN exposta em $N_{máx}$; b) aproximação da imagem em área intensivamente degradada; e c) composição química pontual..... | 99 |
| Figura 4.19 – MEV obtidas para as fibras a) REF; b) ALC; e c) HORN após 28 dias de exposição na matriz $K_{mín}$ | 100 |
| Figura 4.20 – Análise de a) MEV para a fibra REF exposta em $K_{máx}$; b) aproximação da imagem em área intensivamente degradada; e c) composição química pontual. | 100 |
| Figura 4.21 – Análise de a) micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a fibra ALC exposta em $K_{máx}$; b) aproximação da imagem em área intensivamente degradada; e c) composição química pontual..... | 101 |
| Figura 4.22 – Análise de a) micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a fibra HORN exposta em $K_{máx}$; b) aproximação da imagem em área intensivamente degradada; e c) composição química pontual..... | 102 |
| Figura 5.1 – (a) Difratoograma e (b) curva tensão <i>versus</i> deformação das fibras se sisal. | 104 |
| Figura 5.2 – Condições de exposição para os três grupos de compósitos em estudo. | 107 |
| Figura 5.3 – Amostras posicionadas em suporte e expostas em ambiente natural. | 107 |
| Figura 5.4 – Capacidade de absorção de água para (a) os compósitos produzidos com as formulações N_{min} e N_{max} e (b) para os compósitos produzidos com as formulações K_{min} e K_{max} | 110 |
| Figura 5.5 – Comportamento carga <i>versus</i> deflexão para os compósitos expostos nas três diferentes condições de exposição (28Lab, 120Lab e 120Nat)..... | 112 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.6 – Tensões de primeira fissura obtidas a partir das curvas carga <i>versus</i> deflexão..... | 114 |
| Figura 5.7 – Detalhe da fratura dos compósitos produzidos com a matriz K _{max} após 128 dias em laboratório..... | 115 |
| Figura 5.8 – Tensões de pico obtidas a partir das curvas carga <i>versus</i> deflexão. ... | 117 |
| Figura 5.9 – Energia específica determinada para os grupos de compósitos avaliados. | 118 |
| Figura 5.10 – Análises de FTIR para as fibras após exposição nas matrizes e ambientes em estudo..... | 120 |
| Figura 5.11 – Análises termogravimétrica para fibras extraídas dos compósitos.... | 122 |
| Figura 5.12 – Análise microestrutural das seções fraturadas polidas dos compósitos envelhecidos por 120 dias em ambiente de laboratório. | 125 |
| Figura 5.13 – Análise microestrutural das seções fraturadas polidas dos compósitos envelhecidos por 120 dias em ambiente natural. | 125 |
| Figura 5.14 – Análise microestrutural para fibras extraídas dos compósitos expostos em ambiente de laboratório..... | 127 |
| Figura 5.15 – Análise microestrutural para fibras extraídas dos compósitos expostos em ambiente natural..... | 127 |
| Figura 5.16 – Descrição do provável mecanismo de degradação das fibras vegetais em ligantes álcali-ativados. | 129 |

LISTA DE TABELAS

| | Pág. |
|---|------|
| Tabela 2.1 – Composição química das principais fibras vegetais utilizadas como reforço de matrizes cimentícias..... | 10 |
| Tabela 2.2 - Propriedades mecânicas das principais fibras vegetais utilizadas como reforço de matrizes cimentícias..... | 12 |
| Tabela 3.1 – Composição química e propriedades físicas dos materiais..... | 34 |
| Tabela 3.2 – Formulações e parâmetros de dosagem estabelecidos no projeto de mistura | 38 |
| Tabela 3.3 – Massas específicas e emissões equivalentes de CO ₂ dos materiais constituintes das pastas..... | 43 |
| Tabela 3.4 – Processos de beneficiamento envolvidos para produção do RCA _T | 44 |
| Tabela 3.5 – Consumo de materiais por metro cúbico de matriz produzida para cada composição..... | 47 |
| Tabela 3.6 – Propriedades determinadas para as matrizes produzidas com SSL e SKL | 49 |
| Tabela 3.7 – Formulações ótimas por meio da função de desejabilidade e com as condições pré-estabelecidas..... | 71 |
| Tabela 3.8 – Valores previstos e observados para as propriedades da formulação $N_{mín}$ | 71 |
| Tabela 3.9 – Valores previstos e observados para as propriedades da formulação $N_{máx}$ | 71 |
| Tabela 3.10 – Valores previstos e observados para as propriedades da formulação $K_{mín}$ | 71 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 3.11 – Valores previstos e observados para as propriedades da formulação $K_{m\acute{a}x}$ | 72 |
| Tabela 4.1 – Formulações das matrizes álcali-ativadas utilizadas no ensaio de exposição..... | 78 |
| Tabela 4.2 – Propriedades físicas, mecânicas e mineralógicas das fibras. | 84 |
| Tabela 4.3 – Propriedades mecânicas das fibras de sisal antes e após ensaio de exposição direta em matriz a base de NaOH..... | 86 |
| Tabela 4.4 – Propriedades mecânicas das fibras de sisal antes e após ensaio de exposição direta em matriz a base de KOH..... | 88 |
| Tabela 4.5 – Temperatura de pico da decomposição térmica da celulose para as fibras REF, HORN, e ALC antes e após envelhecimento nas quatro matrizes estudadas (K_{max} , K_{min} , N_{max} , N_{min})..... | 96 |
| Tabela 5.1 – Caracterização física, mecânica e mineralógica da fibra de sisal..... | 105 |
| Tabela 5.2 – Formulações das matrizes álcali-ativadas utilizadas no ensaio de exposição..... | 105 |
| Tabela 5.3 – Propriedades mecânicas obtidas a partir das curvas carga <i>versus</i> deflexão..... | 113 |
| Tabela 5.4 – Temperaturas inicial, final e de pico da decomposição térmica da celulose obtidas na curva da DTG. | 123 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---------------------|---|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| A (%) | Capacidade de absorção de água |
| ALC | Fibra que foram submetidas em tratamento alcalino |
| ASTM | American Society for Testing and Materials Standards |
| BET | Brunauer, Emmet e Teller |
| CO ₂ -eq | Equivalência de CO ₂ dos gases do efeito estufa |
| CP | Cimento Portland |
| DRX | Difração de raios-X |
| DEEM | Delineamento estatístico de experimentos com misturas |
| FRX | Fluorescência de raio-X |
| FTIR | Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier |
| FV | Fibras vegetais |
| HORN | Fibras submetidas em tratamento de hornificação |
| Na _{max} | Matriz a base de potássio com maximização dos íons alcalinos livres |
| Na _{min} | Matriz a base de potássio com minimização dos íons alcalinos livres |
| LAA | Ligantes álcali-ativados |
| MC | Metacaulim |
| Me | Massa de eflorescência |
| μ | Viscosidade |
| Na _{max} | Matriz a base de sódio com maximização dos íons alcalinos livres |
| Na _{min} | Matriz a base de sódio com minimização dos íons alcalinos livres |
| TG | Análise termogravimétrica |
| RCA | Resíduo de cimento amianto |
| RCA _T | Resíduo de cimento amianto tratado termicamente |
| R _C | Resistência à compressão |

| | |
|----------|---|
| REF | Fibra de referência, que não foi submetido em tratamentos |
| SSL | Silicato de sódio líquido |
| SKL | Silicato de potássio líquido |
| τ | Tensão de escoamento |
| ρ | Densidade real |
| σ | Condutividade elétrica |

SUMÁRIO

| | |
|--|-------------|
| RESUMO | xi |
| ABSTRACT..... | xii |
| LISTA DE ILUSTRAÇÕES | xiii |
| LISTA DE TABELAS | xix |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS..... | xxi |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 GENERALIDADES | 1 |
| 1.2 OBJETIVOS | 3 |
| 1.2.1 Objetivo geral..... | 3 |
| 1.2.2 Objetivos específicos | 3 |
| 1.3 CONTEÚDO DA TESE..... | 4 |
| 2 REVISÃO DA LITERATURA..... | 5 |
| 2.1 APRESENTAÇÃO | 5 |
| 2.2 LIGANTES ÁLCALI-ATIVADOS | 6 |
| 2.3 FIBRAS VEGETAIS..... | 9 |
| 2.3.1 Características das fibras vegetais | 9 |
| 2.3.2 Aplicações das FV em matrizes cimentícias | 13 |
| 2.3.3 Mecanismos de degradação em matrizes alcalinas..... | 15 |
| 2.3.4 Tratamentos nas fibras | 21 |
| 2.4 LIGANTES ÁLCALI-ATIVADAS REFORÇADAS POR FIBRAS VEGETAIS .. | 23 |
| 2.4.1 Materiais utilizados | 23 |
| 2.4.2 Parâmetros de dosagem..... | 26 |
| 2.4.3 Condições de cura e envelhecimento | 28 |
| 2.4.4 Avaliação dos compósitos | 30 |
| 2.4.5 Evidências de degradação das fibras | 31 |
| 2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 32 |
| 3 DOSAGEM DOS LIGANTES ÁLCALI-ATIVADOS..... | 33 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.1 | METODOLOGIA..... | 33 |
| 3.1.1 | materiais | 33 |
| 3.1.2 | Projeto de mistura..... | 36 |
| 3.1.3 | Avaliação reológica das misturas..... | 38 |
| 3.1.4 | Formação de fases | 41 |
| 3.1.5 | Avaliação físico-mecânica | 41 |
| 3.1.6 | Estimativa do teor de íons livres | 41 |
| 3.1.7 | Emissões equivalentes de CO ₂ | 43 |
| 3.1.8 | Análise estatística dos resultados..... | 47 |
| 3.2 | RESULTADOS | 48 |
| 3.2.1 | Análise reológica..... | 50 |
| 3.2.2 | Formação de fases | 54 |
| 3.2.3 | Análise físico-mecânica | 58 |
| 3.2.4 | Análise dos álcalis livres | 61 |
| 3.2.5 | Análise ambiental..... | 65 |
| 3.2.6 | Otimização simultânea e validação dos modelos | 69 |
| 3.3 | CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 72 |
| 4 | EXPOSIÇÃO DIRETA DAS FIBRAS VEGETAIS | 74 |
| 4.1 | METODOLOGIA..... | 74 |
| 4.1.1 | Materiais | 74 |
| 4.1.2 | Dosagem e produção das matrizes | 77 |
| 4.1.3 | Ensaio de exposição direta | 79 |
| 4.1.4 | Teste de arrancamento (<i>pullout</i>) das fibras | 80 |
| 4.1.5 | Análise termogravimétrica | 81 |
| 4.1.6 | Análise microestrutural | 82 |
| 4.2 | RESULTADOS | 82 |
| 4.2.1 | Caracterização das fibras | 82 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.2.2 | Ensaio de exposição direta | 85 |
| 4.2.3 | Aderência fibra-matriz (<i>pullout</i>) | 89 |
| 4.2.4 | Análise termogravimétrica | 93 |
| 4.2.5 | Análise microestrutural | 96 |
| 4.3 | CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 102 |
| 5 | EFEITOS DO ENVELHECIMENTO DOS COMPÓSITOS | 104 |
| 5.1 | METODOLOGIA..... | 104 |
| 5.1.1 | Fibra vegetal | 104 |
| 5.1.2 | Caracterização da matriz | 105 |
| 5.1.3 | Produção e envelhecimento dos compósitos..... | 106 |
| 5.1.4 | Avaliação do compósito | 108 |
| 5.2 | RESULTADOS | 110 |
| 5.2.1 | Capacidade de absorção de água | 110 |
| 5.2.2 | Comportamento mecânico..... | 112 |
| 5.2.3 | Análise química por FTIR | 119 |
| 5.2.4 | Análise termogravimétrica por TG | 121 |
| 5.2.5 | Análise microestrutural por MEV..... | 124 |
| 5.3 | MECANISMOS E ESTRATÉGIA PARA EVITAR A DEGRADAÇÃO..... | 128 |
| 5.4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 130 |
| 6 | CONCLUSÕES..... | 132 |
| | REFERÊNCIAS..... | 134 |
| | ANEXO A..... | 1 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 GENERALIDADES

Os ligantes álcali-ativados (LAA) podem ser divididos em duas categorias: i) os cimentos álcali-ativados, compostos por precursores com a presença de SiO_2 , Al_2O_3 e CaO , sendo rico neste último e; ii) os geopolímeros, que abrangem precursores cuja composição é essencialmente formada por aluminossilicatos e possuem baixo teor de CaO (PROVIS, 2014). Estes ligantes podem apresentar elevadas propriedades mecânicas que os tornam alternativa ao cimento Portland (CP) em algumas aplicações, além de emitirem menos dióxido de carbono (CO_2) associado ao seu ciclo de produção (PROVIS *et al.*, 2014; MOHAJERANI *et al.*, 2019).

As elevadas propriedades mecânicas e o potencial ecológico tornaram os LAA um material promissor na construção civil. Atualmente já existem estudos avançados quanto a 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) e misturas autoadensáveis (SANTANA *et al.*, 2020), a base de matrizes álcali-ativadas. No campo de aplicação, a elevada resistência inicial dos LAA foi a propriedade que impulsionou a aplicação deste ligante como principal material cimentício na construção do aeroporto australiano *Brisbane West Wellcamp Airport* (GLASBY *et al.*, 2015).

Contudo, os LAA sofrem fratura frágil (ALZEER *et al.*, 2013; YAN *et al.*, 2016; KORNIEJENKO *et al.*, 2016), com baixa absorção de energia durante a fratura, o que é característico dos materiais cerâmicos. A fratura frágil é uma limitação quanto à utilização de matrizes cerâmicas submetidas aos esforços de tração (KORNIEJENKO *et al.*, 2016), sendo necessária a utilização de reforços que mitiguem essa limitação. Devido à elevada resistência à tração e a diversidade de forma e composição, as fibras podem ser materiais promissores para reforçar as matrizes cerâmicas em diversas aplicações.

Alguns tipos de fibras têm sido empregados como elementos de reforço de LAA, incluindo fibras de aço (RASHAD, 2020; MENG *et al.*, 2020), fibras inorgânicas (SENFF *et al.*, 2020; NOVAIS *et al.*, 2018), fibras vegetais (WONGSA *et al.*, 2020; YE

et al., 2018) e fibras sintéticas poliméricas (AYGÖRMEZ *et al.*, 2020; SHAIKH, 2020). Em razão da crescente preocupação ambiental e a exigência de desenvolvimento de materiais ecológicos e eficientes, em termos energéticos, as fibras vegetais (FV) têm se destacado como reforços em compósitos a base de CP (COOK *et al.*, 1978; AZIZ *et al.*, 1984; ZHU *et al.*, 2012; TAN *et al.*, 2015). As FV possuem o potencial de aprimorar as propriedades mecânicas das argamassas e concretos, especialmente a tenacificação e a resistência pós-fissuração (TOLEDO FILHO *et al.*, 2003; SILVA *et al.*, 2010; SLISERIS *et al.*, 2016).

Esta classe de fibras é consolidada como reforço em matrizes a base de CP. Também, já se tem conhecimento que matrizes à base de CP podem degradar as fibras vegetais ao longo do tempo, destacando-se dois mecanismos que comprometem a durabilidade das fibras: a degradação por hidrólise alcalina e a mineralização, processos que são associados aos produtos oriundos da hidratação do CP (TOLEDO FILHO *et al.*, 2009; MELO FILHO *et al.*, 2013; WEI E MEYER, 2015).

Na literatura, encontram-se estudos que avaliaram LAA reforçados por fibras de linho (ALZEER *et al.*, 2013; LAZORENKO *et al.*, 2020; ASSAEDI *et al.*, 2017), fibra de algodão (KORNIEJENKO *et al.*, 2016; ALOMAYRI *et al.*, 2013; ALOMAYRI *et al.*, 2014a; ALOMAYRI *et al.*, 2014b), fibra de sisal (KORNIEJENKO *et al.*, 2016; CORREIA *et al.*, 2013; ALVES *et al.*, 2019; WONGSA, 2020), fibra de coco (KORNIEJENKO *et al.*, 2016; SIDDHARTH *et al.*, 2016; AMALIA *et al.*, 2017; WONGSA, 2020) e fibra de abacaxi (CORREIA *et al.*, 2013; AMALIA *et al.*, 2017). Essas pesquisas apresentaram como objetivo principal a avaliação das propriedades mecânicas, no entanto, avaliações sobre a durabilidade das fibras e dos compósitos não foram realizadas até o momento.

Nesse sentido, pouco se sabe sobre a compatibilidade entre os LAA e as FV, bem como a durabilidade dessas fibras (KORNIEJENKO *et al.*, 2020). Alguns estudos identificaram indícios de degradação das fibras por meio da redução de aderência na interface matriz fibra (ALOMAYRI *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2014; KORNIEJENKO *et al.*, 2016; AMALIA *et al.*, 2017; ALVES *et al.* 2019), os mecanismos envolvidos não foram investigados. Sendo assim, é necessário responder algumas questões para que os LAA reforçadas por fibras vegetais possam ser consolidadas como um produto resistente e durável:

- Quais os mecanismos envolvidos na degradação das fibras vegetais em matrizes álcali-ativadas?
- Os métodos de proteções e tratamentos para que as fibras não degradem em compósitos baseados em cimento Portland também são efetivos em matrizes álcali-ativados?

Baseado nas lacunas sobre a durabilidade das fibras vegetais em matrizes álcali-ativadas, e no potencial mecânico de utilização das fibras vegetais, é proposta no presente trabalho uma avaliação aprofundada da interação entre as fases destes compósitos. A avaliação envolverá os parâmetros de dosagem da matriz, as modificações das fibras e a influência dos fatores climáticos em longas idades, visando determinar os mecanismos de degradação que acometem as FV e delimitar tratamentos a mitigar esses mecanismos.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Considerando as vantagens de da utilização da fibra vegetal como reforço dos ligantes álcali-ativados e das lacunas envolvendo o tema, o objetivo geral deste trabalho consiste avaliar a durabilidade de fibras vegetais em ligantes álcalis-ativados por meio do estudo da dosagem da matriz e de modificações da fibra, associada com o efeito do ambiente de exposição dos compósitos.

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos apresentados foram determinados com base nas lacunas observadas em uma detalhada revisão de literatura:

- a) Controlar a agressividade de LAA por meio do procedimento de dosagem;
- b) Determinar formulações de ligantes álcali-ativados com distintas agressividades e composições químicas;
- c) Analisar a influência da agressividade da matriz e do ativador alcalino na aderência entre a fibra e a matriz;

- d) Compreender o comportamento mecânico das fibras vegetais após exposição em matrizes com diferentes níveis de agressividade e com distintos ativadores alcalinos;
- e) Verificar o efeito da hornificação e do tratamento alcalino na durabilidade das fibras vegetais utilizadas como reforço de LAA.
- f) Correlacionar os parâmetros de dosagem das matrizes com o comportamento das fibras;
- g) Determinar os efeitos da exposição de compósitos com LAA e fibras vegetais em ambiente natural, na durabilidade das fibras;
- h) Estabelecer a importância do método de dosagem da matriz na durabilidade de fibras vegetais.

1.3 CONTEÚDO DA TESE

Os resultados deste trabalho estão divididos em 4 capítulos. O capítulo 2 apresenta uma revisão aprofundada da literatura sobre os ligantes álcali-ativados, fibras vegetais e seus mecanismos consolidados de degradação e a respeito da interação entre estes dois materiais com ênfase na degradação das fibras vegetais.

No capítulo 3 foi realizada a dosagem de ligantes álcali-ativados, produzidos com metacaolite e resíduo de cimento amianto inertizado (RCA_T), como precursor e soluções ativadoras a base de sódio e de potássio. Foi empregado o Delineamento Estatístico de Experimentos com Misturas como método de dosagem, possibilitando controlar a agressividade da solução dos poros das matrizes.

O capítulo 4 propõe a avaliação do comportamento das fibras vegetais em ligantes álcali-ativados dosados com baixa e elevada agressividade alcalina. Foi estudada a aderência da fibra na matriz por meio do teste de *pullout*, além das propriedades mecânicas e alterações morfológicas das fibras após exposição direta na matriz, por meio de adaptação do teste proposto por Wei e Meyer (2015).

No capítulo 5 foram avaliados os compósitos produzidos por fibras vegetais e ligantes álcali-ativados (com baixa e elevada agressividade), após exposição prolongada em ambiente natural (ao ar livre) e em ambiente controlado de laboratório.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 APRESENTAÇÃO

Segundo Pierrehumbert (2019), para prevenir o aquecimento global é necessário eliminar a emissão de dióxido de carbono proveniente da queima de combustível fóssil, o desmatamento e a produção do cimento Portland (CP). Uma alternativa plausível é a produção de ligantes cimentícios por meio do uso de subprodutos industriais disponíveis localmente (cinzas volantes e escórias, por exemplo), pois geralmente não requerem etapas de processamento que exigem alto custo de energia e emissão de gases poluentes na atmosfera (ZHANG *et al.*, 2020).

Os ligantes álcali-ativados (LAA) são materiais obtidos por meio da ativação alcalina de precursores aluminossilicatos (geopolímeros) ou ricos em cálcio (cimentos álcali-ativados). Esses ligantes podem apresentar propriedades mecânicas que possibilitam a substituição do CP em algumas aplicações, além de reduzir significativamente as emissões de CO₂ associadas ao seu ciclo de produção (PROVIS E BERNAL, 2014). No entanto, semelhante às matrizes baseadas em CP, LAA apresenta fratura frágil (SANTANA *et al.*, 2021; YAN *et al.*, 2016).

Este comportamento é uma limitação da utilização de matrizes cerâmicas submetidas a solicitações de esforços de tração (RASHAD, 2020), sendo necessário associá-las com reforços que suprimam esta limitação. Diversos tipos de fibras têm sido utilizados como reforços de LAA e devido à crescente preocupação ambiental e à demanda pelo desenvolvimento de materiais ecologicamente corretos e energeticamente eficientes, as fibras vegetais (FV) têm despertado interesse.

As FV têm potencial para melhorar as propriedades mecânicas da argamassa e do concreto, principalmente a tenacidade e a resistência pós-fissuração (TOLEDO FILHO *et al.*, 2003; SILVA *et al.*, 2010). Além disso, a capacidade que as FV possuem de sequestro de carbono é um importante fator a ser considerado para reduzir as concentrações de CO₂ na atmosfera (PERVAIZ E SAIN, 2003). Baseados em compósitos de matrizes poliméricas, os compósitos reforçados por FV consomem apenas 37% da energia em todo o seu ciclo de vida, quando comparados a um compósito reforçado por fibras de vidro (PERVAIZ E SAIN, 2003; CHEN *et al.*, 2014). Uma redução semelhante pode ser alcançada para compósitos baseados em matrizes cimentícias (PERVAIZ E SAIN, 2003).

Deve-se notar que, apesar do comportamento frágil de LAA e do potencial para aplicação de FV, é essencial estabelecer se essas fibras são duráveis em compósitos à base de matrizes alcalinas ou se são afetadas pelos mesmos mecanismos de degradação relacionados ao CP e a intensidade destes processos. Buscando responder a essas questões após elucidar sobre as propriedades das fibras vegetais e seu comportamento consolidado em ambientes alcalinos, esta revisão é uma compilação de pesquisas experimentais publicadas em periódicos até o momento. São apresentados as limitações e avanços para o desenvolvimento de compósitos constituídos por LAA reforçados por FV, obtendo indicadores para pesquisas futuras, e aplicação deste material.

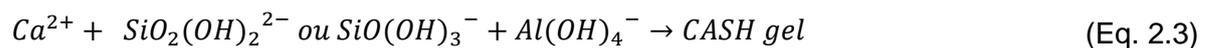
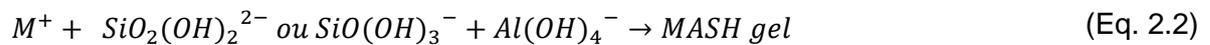
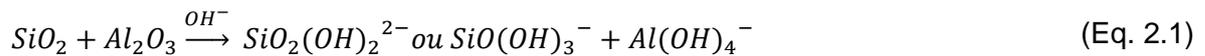
2.2 LIGANTES ÁLCALI-ATIVADOS

Os LAA são produzidos pela reação de um material em pó chamado precursor com uma solução ativadora alcalina. Os materiais precursores são inertes em contato com a água, devendo ser fornecidos álcalis ao sistema para ativação (LONGHI *et al.*, 2019). Vários precursores podem ser usados em LAA, com diferentes características, como disponibilidade, reatividade, necessidade de processamento e custo. Por esta razão, Provis (2018) aponta que o LAA está longe de ser a única solução a ser utilizada na construção, já que atualmente é utilizado o CP. No entanto, a diversidade de precursores também indica que os LAA são versáteis e adaptáveis em diferentes regiões do planeta.

LAA são materiais inicialmente viscosos que curam e enrijecem para formar um material sólido e geralmente amorfo. O comportamento físico e mecânico dos LAA assemelha-se ao das matrizes à base de CP; no entanto, os mecanismos e produtos das reações são diferentes. Durante a hidratação do CP, os silicatos C_2S (belita) e C_3S (alita) reagem com água formando o silicato de cálcio hidratado e (C-S-H) e a portlandita (CH), em que o CH é responsável por manter a alcalinidade na solução dos poros da matriz (GALLUCCI E SCRIVENER, 2007).

Para geopolímeros, ligantes à base de precursores aluminossilicatos, a presença de um determinado óxido "M" (Na_2O ou K_2O) durante a geopolimerização leva à formação de MASH (M aluminossilicato hidratado) como produto da reação, conforme observado na Equação 2.1 e Equação 2.2. Para ligantes com precursores ricos em

cálcio, a presença de óxido de cálcio (CaO) pode produzir um gel do tipo CASH (aluminossilicato de cálcio hidratado) (PROVIS E BERNAL, 2014), conforme a Equação 2.3. Para tais ligantes, os principais componentes responsáveis pela alcalinidade são os íons não reagidos Ca^{2+} , Na^+ e K^+ , livres na solução nos poros do material (LONGHI *et al.*, 2019). Os mecanismos de geopolimerização e ativação alcalina são detalhados em Duxson *et al.* (2006) e Garcia-Lodeiro *et al.* (2014).

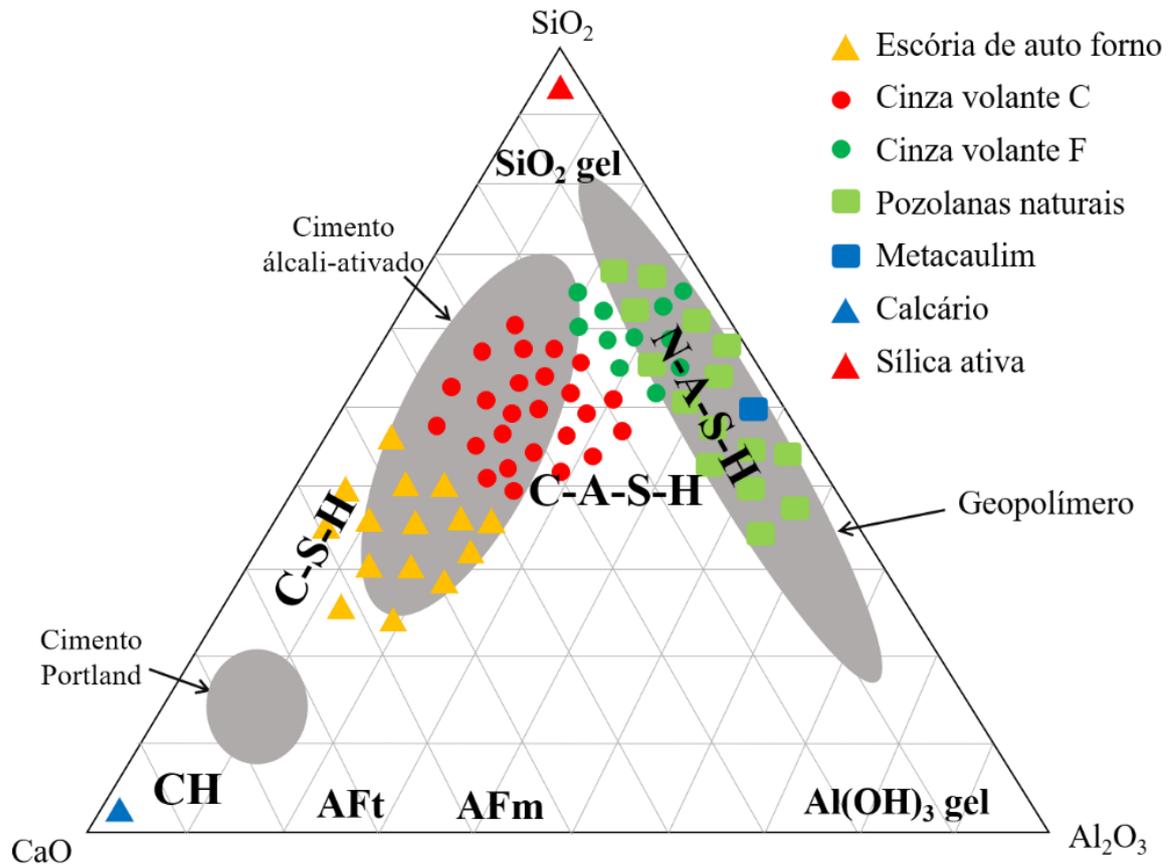


Na Figura 2.1 é mostrado um diagrama ternário das fases hidratadas ou provenientes de ativação alcalina para o sistema $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, bem como a localização dos materiais precursores.

O controle das razões entre os principais óxidos dos ativadores e do precursor é o parâmetro de dosagem mais efetivo para os LAA. A relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ está diretamente relacionada à durabilidade da matriz, afetando a porosidade e a resistência mecânica. Na ativação dos precursores aluminossilicato, as ligações Si-O-Si são mais efetivas e fortes que as ligações Si-O-Al e Al-O-Al, indicando que, com o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, um aumento na densidade das ligações Si-O-Si fornece matrizes menos porosas e mais resistentes (SCRIVENER E NONAT, 2011).

A razão molar $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ também é um parâmetro importante que influencia as propriedades mecânicas dos ligantes ativados por álcali. De acordo com Singh *et al.* (2015) e Juengsuwattananon *et al.* (2019), após a dissolução dos aluminossilicatos reativos, na primeira etapa da geopolimerização, as unidades tetraédricas de SiO_4 e AlO_4 liberadas na solução se ligam, compartilhando átomos de oxigênio e formando ligações de Si-O-Al-O em redes. Enquanto isso, a carga negativa do Al é equilibrada com espécies catiônicas como Na^+ , K^+ e Ca^{2+} .

Figura 2.1 – Diagrama ternário das fases hidratadas ou provenientes de ativação alcalina para o sistema $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: (O AUTOR).

Considerando uma situação hipotética em que toda alumina (Al_2O_3) presente no precursor é reativa, sendo o Na_2O o ativador alcalino, a relação molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ necessária para que não haja cátions alcalinos livres seria igual a 1. Segundo Santana *et al.* (2020), à medida que a relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta para valores superiores a 1, há uma redução na resistência à compressão da matriz geopolimérica, pois é difícil encontrar materiais precursores com Al_2O_3 totalmente reativo. Isso indica que 1 é uma relação teórica que não deve ser excedida para garantir o controle de Na^+ livre na solução da matriz porosa.

Os cátions alcalinos livres, além de indicarem excesso de ativador nas reações, também podem ser responsáveis por manifestações de eflorescência, problema estético que pode causar expansão do volume de poros de matrizes cimentícias,

promovendo fissuras (DOW E GLASSER, 2003) ou aumento de porosidade quando há lixiviação nas matrizes dos geopolímeros (LONGHI *et al.*, 2019). Esses fenômenos podem reduzir a resistência mecânica (KANI *et al.*, 2012) e facilitar o transporte de íons alcalinos na solução dos poros da matriz.

A relação M/SiO_2 também é determinada pelas proporções dos materiais precursores e ativadores e está diretamente relacionada ao grau de polimerização da matriz de forma que o aumento desta relação provoca alterações nas estruturas dos silicatos monoméricos em dímeros ou trímeros (LONGHI, 2015). De acordo com Gao *et al.* (2014), o ajuste da razão molar M/SiO_2 de um geopolímero à base de um precursor de metacaulim aumenta as propriedades mecânicas da matriz, reduzindo a porosidade.

A quantidade de água no LAA é quantificada pela razão molar H_2O/M e, conforme estabelecido por Davidovits (1982), essa razão deve estar entre 10 e 25 para se obter uma matriz durável e resistente. Hajimohammadi *et al.* (2017) apontaram que para valores de H_2O/M maiores que 14, as reações de ativação da matriz e dissolução do silicato ficam comprometidas, resultando em aumento da porosidade.

Essas razões molares mostram que os principais óxidos que constituem os materiais governam as propriedades físicas e mecânicas da matriz e influenciam a concentração de íons alcalinos e o pH da solução dos poros, bem como a manifestação de fenômenos indesejáveis como a eflorescência. Da mesma forma, esses fatores podem influenciar a durabilidade das fibras vegetais em compósitos com matrizes álcali-ativadas. Entretanto, a literatura a respeito da durabilidade de fibras vegetais em matrizes álcali-ativadas ainda é escassa, sendo necessário associar as informações existentes aos mecanismos consolidados de degradação que ocorrem em matrizes à base de CP.

2.3 FIBRAS VEGETAIS

2.3.1 Características das fibras vegetais

Os primeiros registros das aplicações das FV em matrizes álcali-ativadas ocorreram na década de 1980 na produção de ferramentas para a indústria de plástico (DAVIDOVITS, 2008). Atualmente as FV são empregadas em matrizes álcali-ativadas

com a mesma função que são empregadas nas matrizes de CP, aumentar a tenacidade e a capacidade de deformação do material. As FV são compósitos naturais, constituídos majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, de forma que suas propriedades são definidas de acordo com a composição química. A composição química da FV varia de acordo com a espécie vegetal, região, clima, método de colheita, maturidade da planta, entre outros fatores. Na Tabela 2.1 são apresentadas as composições químicas das fibras vegetais comumente utilizadas como reforço de matrizes cimentícias.

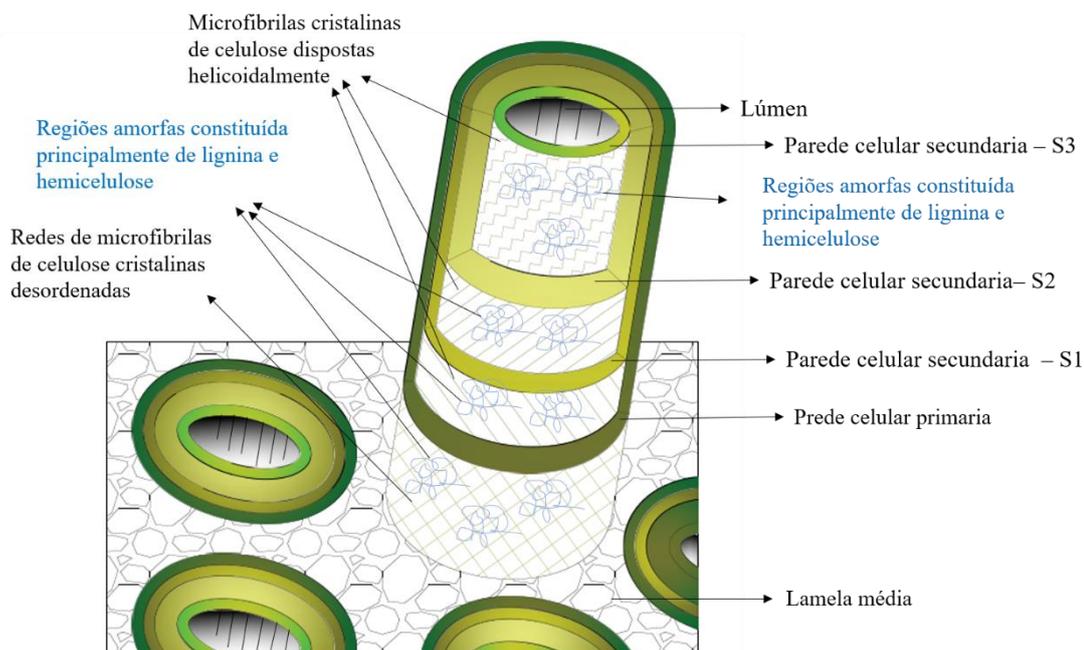
Tabela 2.1 – Composição química das principais fibras vegetais utilizadas como reforço de matrizes cimentícias.

| FV | Celulose (%) | Hemicelulose (%) | Lignina (%) | Outros (%) | Referência |
|-----------|--------------|------------------|-------------|------------|-----------------------------------|
| Linho | 64,1 | 16,7 | 12 | 7,2 | Jawaid <i>et al.</i> (2011) |
| Algodão | 82,7 | 5,7 | - | 11,6 | Gassan e Bledzki (1996) |
| Abacá | 62,5 | 21 | 12 | 4,5 | Yan <i>et al.</i> (2016) |
| Abacaxi | 70-82 | - | 5-12 | 6-25 | Mishra <i>et al.</i> (2004) |
| Bambu | 34,5 | 20,5 | 26,0 | 19,0 | Yan <i>et al.</i> (2016) |
| Sisal | 68,2 | 13,7 | 12,3 | 5,8 | Wei e Meyer (2015) |
| Coco | 31,0 | 19,2 | 29,7 | 20,1 | Pacheco-Torgal (2011) |
| Dendê | 65,0 | - | 19,0 | 16,0 | Abdul Khalil <i>et al.</i> (2004) |
| Rami | 68,6 | 13,1 | 0,6 | 17,7 | Gassan e Bledzki (1996) |
| Bananeira | 31,5 | 15,0 | 15,0 | 38,5 | Pacheco-Torgal (2011) |

Fonte: (O AUTOR).

As FV são constituídas por microfibrilas (entre 10 e 40 fibrilas) envolvida por um componente com função aglutinante denominado de pectina (Wei e Meyer, 2015). As fibrilas são constituídas de três camadas de fora para dentro: i) a lamela média constituída por pectina, hemicelulose e lignina, ii) a parede celular primária constituída por celulose e hemicelulose e iii) a parede celular secundária (S₁, S₂ e S₃) constituída principalmente por celulose (Wei e Meyer, 2015). A estrutura da fibra é mostrada na Figura 2.2.

Figura 2.2 - Estrutura da parede celular de uma fibra vegetal.



Fonte: (O AUTOR).

A celulose é um polímero natural constituído por unidades monoméricas de D-glicose ($C_6H_{12}O_6$)_n ligadas, formando extensas cadeias não ramificadas com aproximadamente 5000 moléculas (BIAGIOTTI *et al.*, 2004; WEI e MEYER, 2015; YAN e CHOUW, 2014). Em virtude do posicionamento dos três grupos hidroxila na unidade monomérica da glicose, são formadas fortes ligações de hidrogênio entre esses grupos e os grupos hidroxila nas macromoléculas adjacentes (BIAGIOTTI *et al.*, 2004; WEI E MEYER, 2015). As ligações de hidrogênio entre as moléculas formam as microfibras que interagem formando as fibras.

Biagiotti *et al.* (2004) ressaltam que uma fibra de celulose é constituída por aproximadamente 500.000 moléculas de celulose e cada molécula de celulose é constituído por 5000 repetições de glicose resultando em aproximadamente 2,5 bilhões de ligações de hidrogênio. Embora uma ligação de hidrogênio tenha aproximadamente 1/10 da força de uma ligação covalente, o efeito de 2,5 bilhões de ligações de hidrogênios é preponderante, sendo responsável pela elevada resistência à tração dessas fibras. Sendo assim, as propriedades mecânicas específicas (ou seja, resistência e módulo específicos) das FV são comparáveis às das fibras sintéticas, por exemplo as fibras de vidro, quando aplicadas em reforços de compósitos

cimentícios (YAN *et al.*, 2014; YAN e CHOUW, 2013). As principais propriedades das fibras vegetais utilizadas como reforço de matrizes cimentícias e das fibras de vidro (para efeito comparativo) são apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Propriedades mecânicas das principais fibras vegetais utilizadas como reforço de matrizes cimentícias.

| Fibra | Densidade (g/cm³) | Resistência à tração (MPa) | Módulo Young (GPa) | Alongamento na ruptura (%) | Referência |
|------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| Linho | 1,54 | 44,21 | 44+-21 | 1,78+-0,6 | Sawsen <i>et al.</i> (2014) |
| Abacá | 1,50 | 400-980 | 6,2-20 | 1,0-10 | Yan <i>et al.</i> (2016) |
| Algodão | 1,51 | 400 | 12 | 3-10 | Jawaid e Khalil (2011) |
| Sisal | 1,33 | 600-700 | 9,0-38 | 2-3 | Jawaid e Khalil (2011) |
| Coco | 1,15-1,46 | 95-230 | 2,8-6 | 15-51,4 | Yan <i>et al.</i> (2016) |
| Abacaxi | 1,36 | 445 | 13,21 | 3,37 | Luo e Netravali (1999) |
| Banana | 1,35 | 355 | 33,8 | 5,3 | Jawaid e Khalil (2011) |
| Vidro (E-glass) ¹ | 2,5 | 2000-3500 | 70 | 2,5 | Jawaid e Khalil (2011) |
| Vidro (S-glass) ² | 2,5 | 4570 | 86 | 2,8 | Jawaid e Khalil (2011) |

^{1,2} Fibras sintéticas para efeito comparativo.

Fonte: (O AUTOR).

As cadeias moleculares de celulose são compostas de regiões cristalinas e regiões amorfas, que são menos estáveis em ambientes alcalinos (WEI e MEYER, 2015). Além disso, a celulose é um polissacarídeo com grandes quantidades de grupos hidroxilas e a natureza hidrofílica causa uma fraca resistência da fibra à umidade e fraca ligação interfacial quando essas fibras são usadas como reforço em compósitos com matriz hidrofóbica (BLEDZKI *et al.*, 2008; YAN *et al.*, 2014).

A hemicelulose consiste em cadeias curtas e altamente ramificadas de açúcares. Sua estrutura ramificada torna a hemicelulose amorfa e relativamente sensível ao ambiente alcalino (BIAGIOTTI *et al.*, 2004). As hemiceluloses não servem como componentes de suporte de carga na parede celular das fibras, mas ligam e fixam as microfibras de celulose para tornar a fibra mais estável. Ao contrário da celulose cristalina, que é resistente à hidrólise, a estrutura completamente amorfa da hemicelulose a torna pouco resistente a hidrólise alcalina (WEI e MEYER, 2015).

A lignina é um polímero de hidrocarboneto aromático complexo responsável por conferir rigidez às plantas (YAN *et al.*, 2016) e junto com a hemicelulose atua como um agente adesivo que mantém as camadas de celulose agrupadas e as microfibrilas de celulose dentro de cada camada e assim como a hemicelulose, apresenta estrutura amorfa e susceptível a degradação (BIAGIOTTI *et al.*, 2004; WEI e MEYER, 2015).

2.3.2 Aplicações das FV em matrizes cimentícias

O uso de FV em matrizes de CP surgiu a partir de dois eventos que envolveram as fibras de amianto, o primeiro ocorreu durante a segunda guerra mundial, com o elevado consumo das fibras de amianto para aplicação em isolantes em navios e o segundo evento ocorreu mais recentemente, quando os países mais desenvolvidos proibiram a aplicação das fibras de amianto em materiais de construção (ARDANUY *et al.*, 2011). As primeiras aplicações experimentais de fibras vegetais em matrizes álcali-ativadas para produção de materiais de construção se deram, entretanto, em 2012 (ALZEER *et al.*, 2012).

Aproximadamente 31 milhões de toneladas de fibras vegetais são produzidas anualmente no planeta para a produção de compósitos (YAS *et al.*, 2016). Entre as fibras produzidas estão a fibra de algodão (25 milhões de toneladas), juta (2,5 milhões de toneladas), linho (1,5 milhão de toneladas) e sisal (0,3 milhão de toneladas). Entre os países que mais produzem estão Índia, China, Brasil, Tailândia e Estados Unidos.

As FV têm como principal vantagem de aplicação a sua fonte renovável, reduzido consumo energético e emissão de CO₂ inerente ao processamento quando comparado com as fibras sintéticas, além de que grandes quantidades de CO₂ podem ser capturadas durante a fotossíntese das plantas (SHEA *et al.*, 2012). Essas características são fundamentais na construção civil, considerando que o setor da

construção é responsável por um consumo elevado de recursos não renováveis (PACHECO-TORGAL e JALALI, 2011) e pela emissão de aproximadamente 23% do total de CO₂ gerados nas atividades econômicas mundiais (HUANG *et al.*, 2018).

As características que as FV promovem nos compósitos cimentícios são diversas e estão em constante estudo, essas modificações geralmente ocorrem nas propriedades mecânicas, conforme ressaltado por Al-Oraimi e Seibi (1995), em que a adição de baixas porcentagens de fibras da folha da palma aumentou a tenacidade, a resistência à flexão e a resistência ao impacto e reduziu a resistência à compressão do concreto, apresentando comportamento análogo ao concreto com fibras de vidro. Li *et al.*, (2004) estudaram as fibras de cânhamo e observaram que as fibras proporcionaram aumento de 144% na resistência à flexão do concreto. Yan e Chouw (2013) ressaltaram a estabilidade que as fibras proporcionam em elementos compósitos submetidos à vibração.

Além das modificações mecânicas, as FV podem proporcionar modificações físicas, conforme apontado por Toledo Filho *et al.* (2005), em que a adição de 0,2% de fibras curtas de sisal proporcionou redução da retração plástica em argamassas, efeito também observado por Silva *et al.* (2010).

Também podem ocorrer modificações de caráter ambiental, conforme uma avaliação realizada por HE *et al.* (2019), em que placas de cimento com fibras de celulose absorveram cerca de 24,4 % de CO₂ em relação a massa de cimento por meio da cura por carbonatação. Neithalath *et al.* (2004) observaram a influência dos compósitos cimentícios reforçados com fibras na melhoria do isolamento acústico de ambientes, enquanto Bentchikou *et al.* (2012) ressaltaram o potencial das fibras em reduzir a condutibilidade térmica dos compósitos.

No entanto, os principais empecilhos para a consolidação das FV na produção de compósitos cimentícios são as modificações que a matrizes alcalinas podem causar nas fibras ao longo do tempo (WEI e MEYER, 2015, YAN *et al.*, 2016), podendo comprometer o desempenho mecânico das fibras e conseqüentemente dos compósitos. Segundo Wei e Meyer (2015), a degradação em meios alcalinos é a questão central que necessita ser resolvida antes de promover a utilização das FV nos diversos compósitos cimentícios. Os mecanismos de degradação das fibras que se tem conhecimento são baseados na química da solução porosa das matrizes de

CP, e são utilizados como base para a compreensão da ação de outras matrizes alcalinas, por exemplo as LAA.

2.3.3 Mecanismos de degradação em matrizes alcalinas

Diversos fatores contribuem para as modificações das FV quando utilizadas em reforço de matrizes alcalinas, estas alterações podem ser desfavoráveis ou não ao desempenho. Segundo John (1987), as transformações desfavoráveis constituem a degradação, os fatores que promovem a degradação são denominados de fatores de degradação e os mecanismos pelos quais os fatores de degradação agem sobre o material são os mecanismos de degradação. A seguir são indicados fatores e mecanismos que podem degradar as fibras vegetais.

2.3.3.1 Solução dos poros da matriz

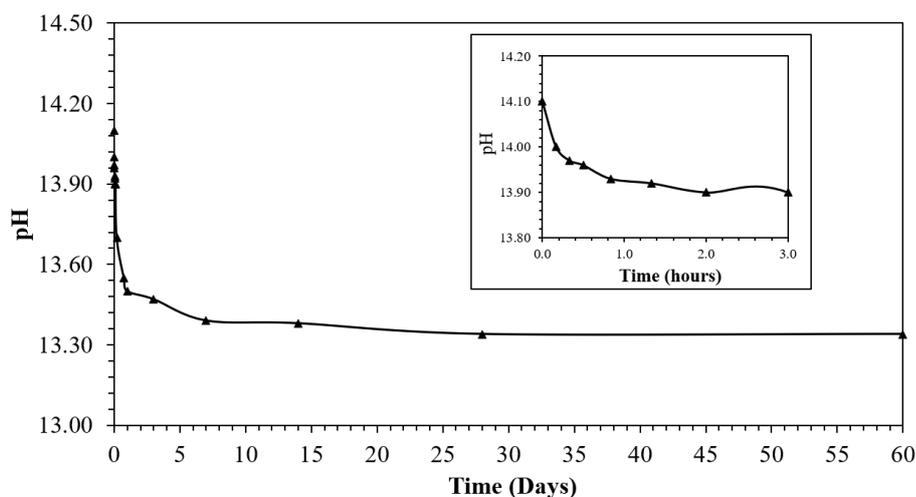
As matrizes cimentícias são materiais porosos, os poros são formados por aprisionamento de ar durante o processo de adensamento das misturas, por incorporação de ar como efeito dos aditivos incorporadores de ar, por meio da saída de água livre da matriz estabelecendo os poros capilares e por microfissuras consequentes da retração hidráulica ou ocasionais esforços mecânicos. Segundo Martys e Ferraris (1997), os poros capilares são os principais responsáveis pela penetração de agentes de degradação externos e migração das soluções dos poros nas matrizes. Em matrizes reforçadas por FV, a capilaridade na interface matriz/fibra é mais um facilitador do transporte dos agentes (YAN *et al.*, 2016).

Segundo Wei e Meyer (2015), o conhecimento e controle da composição química da solução dos poros de uma matriz é fundamental para a compreensão dos mecanismos de degradação das fibras. As alterações na solução dos poros de uma matriz de PC endurecida ocorrem através da dissolução dos sulfatos alcalinos [K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $K_3Na(SO_4)_2$, $K_2Ca_2(SO_4)_3$] presentes em o clínquer e com a dissolução de sulfato de cálcio, aluminatos de cálcio e silicatos de cálcio (Andrade Neto *et al.*, 2021), promovendo aumento do pH da solução dos poros da matriz.

Para as matrizes geopoliméricas ativadas por NaOH, Santana *et al.* (2020) avaliaram que nos primeiros minutos, logo após a mistura dos componentes da matriz

(metacaulim, solução de NaOH e silicato de sódio), 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 (Figura 2.3). O elevado pH nos primeiros minutos da mistura é necessário para a dissolução das unidades tetraédricas de $[\text{SiO}_4^-]$ e $[\text{AlO}_4^-]$ do material precursor. O pH se estabiliza quando o gel formado é completamente condensado.

Figura 2.3 – Comportamento do pH de uma matriz geopolimérica em 60 dias de avaliação.



Fonte: (O AUTOR).

É sabido que os íons Na^+ , que geralmente se encontram livres nas soluções dos poros dos LAA e em menores concentrações nas matrizes de CP, possuem um raio iônico menor que o Ca^{2+} . Por outro lado, o íon K^+ , preponderante em matrizes ativadas com o potássio, possui raio iônico do K^+ maior que o raio iônico do Ca^{2+} . Nesse sentido, os íons Na^+ podem penetrar com maior facilidade na parede celular, podendo ser mais efetivo na degradação das fibras.

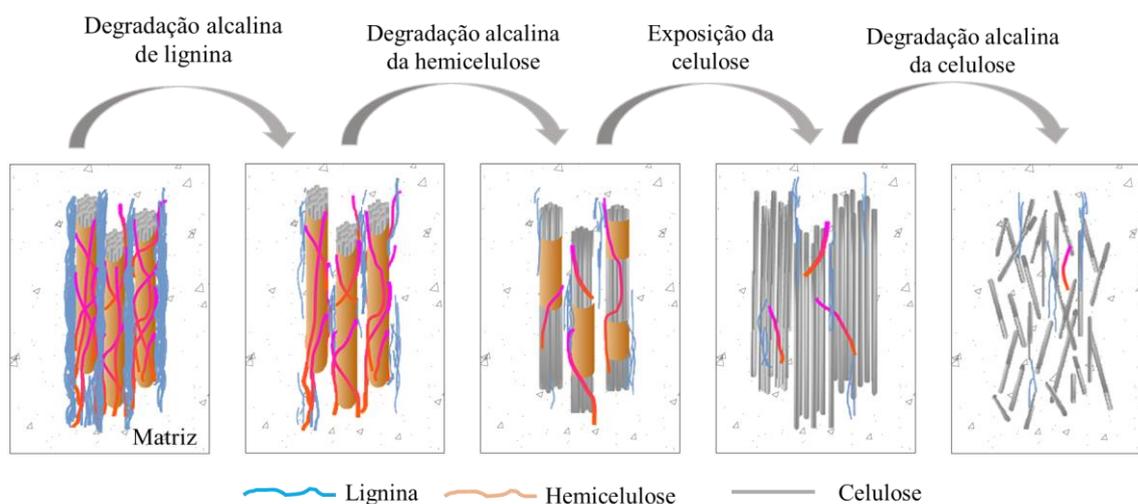
Segundo Gruskovnjak (2006), as concentrações de Ca^{2+} na solução do poro de matrizes de CP são 10 vezes maiores que em matrizes álcali-ativadas a base de escória (alto cálcio). Nas matrizes álcali-ativadas, por utilizarem ativadores alcalinos a base de NaOH, são predominantes as concentrações de Na^+ , cerca de 34 vezes maiores que na solução porosa do CP. Os estudos sobre as concentrações dos íons nas soluções dos poros das matrizes álcali-ativadas com precursor aluminossilicato ainda são raros e inconclusivos.

Toledo Filho *et al.* (2000) avaliaram fibras de coco e sisal imersas em soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Na}(\text{OH})$. Eles observaram que a resistência à tração da fibra foi completamente comprometida após 300 dias de imersão na solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Já na solução de $\text{Na}(\text{OH})$, a resistência das fibras de sisal e coco foram reduzidas 72,7% e 60,9% respectivamente. Esses resultados indicam que a solução de poros de uma matriz baseada em PC pode ser mais agressiva às fibras vegetais do que em AAB, ativada por uma solução de $\text{Na}(\text{OH})$.

2.3.3.2 Hidrólise alcalina

A degradação alcalina das FV em uma matriz a base de cimento Portland é atribuída à elevada alcalinidade da solução dos poros da matriz, a Figura 2.4 mostra as quatro etapas do modelo de degradação proposto por Wei e Meyer (2015).

Figura 2.4 - Mecanismos de degradação por hidrólise alcalina das fibras vegetais.



Fonte: (Adaptado de WEI e MEYER, 2015).

Inicialmente ocorre a degradação da lignina e de parte da hemicelulose, o que leva à exposição da holocelulose (celulose e hemicelulose) na solução porosa e na fase sólida da matriz. Na segunda etapa, a degradação ocorre principalmente na hemicelulose remanescente, reduzindo, assim, a estabilidade da parede celular da fibra. Na terceira etapa, após a degradação da lignina, hemicelulose e das ligações

de hidrogênio, as fibras de celulose se dispersam na solução porosa da matriz, sendo intensificada a degradação da celulose. Na última etapa ocorre a degradação das microfibrilas de celulose, acometidas pela hidrólise alcalina nas regiões amorfas, comprometendo totalmente a capacidade das fibras em reforçar o compósito (WEI e MEYER, 2015).

O mecanismo de decomposição da celulose em ambiente alcalino ocorre por meio da reação entre os grupos na extremidade da cadeia da molécula de celulose (redutores) com as hidroxilas OH^- , formando o ácido isossacarínico (CH_2OH), que são liberados da cadeia molecular (GRAM, 1988). Esse mecanismo é lento em FV, sendo catalisado pelo aumento de temperatura, tornando-se acentuadamente rápido para temperaturas maiores que 75°C . Também pode ocorrer a quebra das cadeias de celulose por ação dos OH^- , reduzindo o grau de polimerização e possibilitando que os novos grupos nas extremidades das cadeias residuais formam o ácido isossacarínico (GRAM, 1988).

2.3.3.3 Mineralização

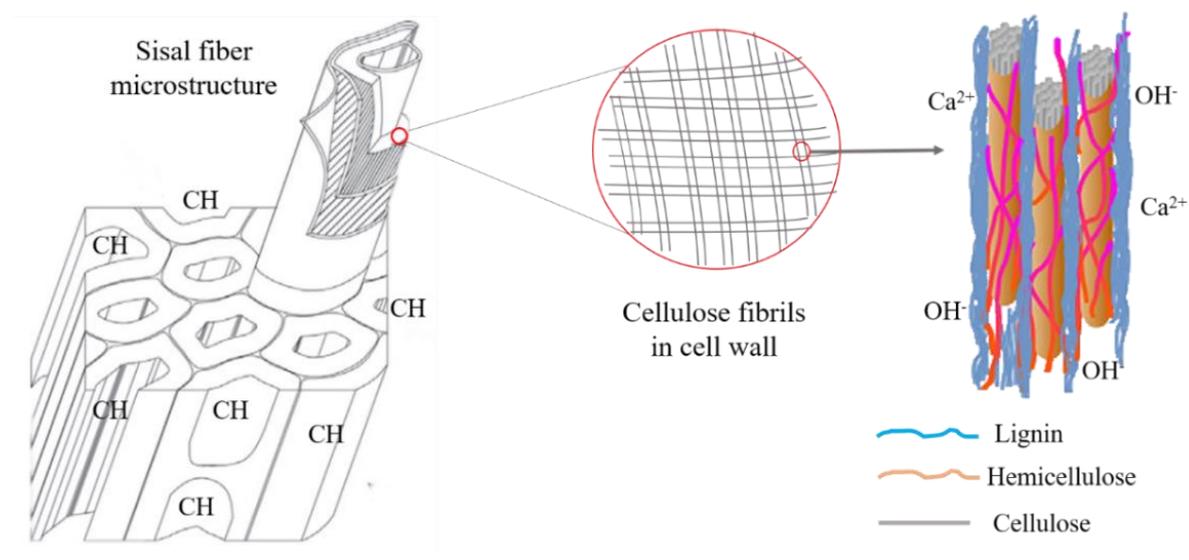
Em paralelo com a degradação por hidrólise alcalina, os produtos da hidratação do CP, como o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solúvel penetram paulatinamente na parede celular, ocorrendo a mineralização e a perda de desempenho mecânico da fibra celulósica (WEI E MEYER, 2015).

Segundo Melo Filho *et al.* (2013), a mineralização ocorre por deposição de cristais de CH na estrutura das fibras, levando à mineralização (Figura 2.5). Além disso, os grupos hidroxilas (OH^-) presentes nas matrizes de CP atacam as fibras expondo seus canais intercelulares. A exposição possibilita a difusão dos íons cálcio (em matrizes de CP) na estrutura das fibras estabelecendo-se como $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aquoso})}$ nas cavidades da parede celular e no lúmen das FV. Na sequência, formam-se as fases cimentícias, tornando as fibras frágeis e quebradiças (TOLÊDO FILHO *et al.* 2009; SANTOS, 2019).

O mecanismo de mineralização foi investigado de forma minuciosa para a fibra de sisal (TOLÊDO FILHO *et al.*, 2000; WEI e MEYER, 2015). A precipitação do CH nas paredes celulares provoca o aumento da rigidez das fibras de sisal além de contribuir com a degradação entre as ligações de seus componentes aglomerantes

(lignina e hemicelulose), degradando as microfibrilas de celulose e comprometendo a resistência mecânica (TOLÊDO FILHO *et al.*, 2000; WEI e MEYER, 2015). Segundo Toledo Filho *et al.* (2009), matrizes isentas de CH livres não sofrem mineralização. Mohr *et al.* (2005) presumem que para a mineralização não ocorrer, deve-se reduzir a umidade do compósito.

Figura 2.5 - Mecanismos de mineralização da fibra de sisal.



Fonte: (adaptado de MELO FILHO *et al.*, 2013 e WEI e MEYER, 2015).

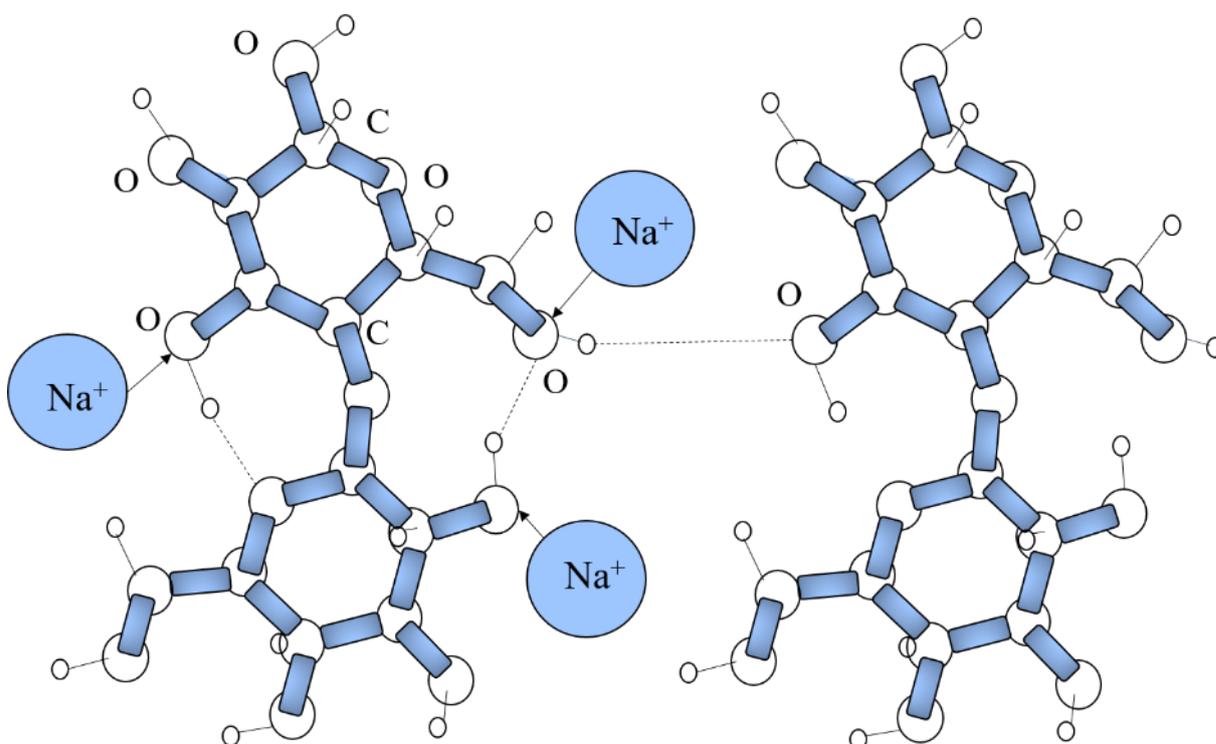
Para avaliar a estabilidade em soluções alcalinas, Wei e Meyer (2015) imergiram fibras de sisal em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e em solução de NaOH , observando que as fibras submetidas em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ apresentaram maior absorção de água e, embora a degradação das fibras ocorra em ambas as soluções, apenas as fibras imersas na solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foram mineralizadas.

2.3.3.4 Sorção e oxidação da celulose

As interações da solução dos poros dos LAA com as FV ainda não foram discutidas na literatura, entretanto, com o objetivo de prever os mecanismos que possam ocorrer, é exposto aqui, com base em Klemm *et al.* (1998), a interação entre as FV e soluções de NaOH . Inicialmente ocorre a ação dos íons OH^- quebrando as ligações de hidrogênio intermoleculares nas regiões menos ordenadas,

simultaneamente ocorre expansão lateral das FV e diminuição da concentração do NaOH no torno das fibras, ocorrendo também mudanças em sua estrutura cristalina. Além disso, os íons Na^+ livres reagem com as moléculas despolimerizadas de celulose formando a celulose de sódio (Na-celulose), que, apesar de reduzir a cristalinidade durante a conversão, ainda apresentam uma estrutura bastante desordenada (Figura 2.6).

Figura 2.6 - Esquema de formação da Na-celulose.



Fonte: (Adaptado de KLEMM *et al.*, 1998).

A celulose de sódio apresenta como principal limitação a rápida decomposição por meio de sorção de CO_2 do ar, além de ser despolimerizada pela ação oxidativa do oxigênio do ar.

A interação entre os íons potássio K^+ e celulose é desconhecida; no entanto, sabe-se que o LAA produzido com NaOH possui uma estrutura mais porosa do que o LAA ativado por KOH devido à maior viscosidade das soluções de NaOH, polimerizando mais rapidamente e dificultando a completa homogeneidade da mistura e a remoção do ar aprisionado (LIZCANO *et al.*, 2016; LIZCANO *et al.*, 2012).

Segundo Provis e Van Deventer (2007), o Na^+ aumenta a solubilidade da mistura, enquanto o K^+ produz maiores trechos de condensação da estrutura geopolimérica para altas relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Ressalta-se que concretos a base de LAA, geralmente, são mais porosos que os concretos de CP com a mesma classe de resistência (AMORIM JUNIOR, 2020). Nesse sentido, as LAA reforçadas com FV requerem maiores precauções de dosagem, sendo importante considerar a densificação e permeabilidade da matriz como parâmetros fundamentais para durabilidade do compósito.

2.3.4 Tratamentos nas fibras

Baseado na hidrólise alcalina e na mineralização, alguns autores propuseram tratamentos de proteção direta que mitiguem ou reduzam a degradação das FV em matrizes cimentícias baseadas, até então, em CP. Entre os tratamentos diretos destacam-se:

- i) Hornificação: consiste em ciclos de umedecimento e secagem das fibras para proporcionar maior estabilidade dimensional com menores valores de retração hidráulica (FERREIRA *et al.*, 2014; BILBA E ARSENE, 2008). Este tratamento promove a redução da absorção de água nas FV, diminuindo também a capacidade de absorção dos produtos hidratados suspensos nas misturas cimentícias, responsáveis pelo mecanismo de mineralização;
- ii) Tratamentos alcalinos, nos quais as fibras são submetidas a soluções alcalinas, geralmente NaOH, removendo compostos que são facilmente degradados pela matriz, diminuindo a aderência entre as fases (LOPES *et al.*, 2010; KABIR *et al.*, 2012);
- iii) Tratamento hidrotérmico, de baixo custo, no qual as fibras são imersas em água fervente, aumentando sua cristalinidade, removendo compostos hidrossolúveis como ceras, polissacarídeos, impurezas e parte da pectina (AJOUGUIM *et al.*, 2019);
- iv) Tratamento com silano, formando substrato impermeável na fibra e atuando como agente de acoplamento entre as fases do compósito (LOPES *et al.*, 2010; BILBA E ARSENE, 2008);

v) Modificação da superfície através da acetilação para tornar a fibra hidrofóbica e reduzir a mineralização (LOPES *et al.*, 2010).

Em relação ao tratamento alcalino, o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfato de sódio (Na₂S), misturados com água em elevadas temperaturas, são utilizados como agentes ativos no processo de Kraft, na indústria de papel. Neste processo são lixiviados a lignina e os demais componentes de ligação na fibra da madeira sem degradar a celulose e a hemicelulose (ALVES *et al.*, 2015). Nota-se com a dinâmica do processo Kraft que a ação do sódio na solução porosa da matriz associado com o fator temperatura pode lixiviar os componentes de ligação na FV, comprometendo a aderência fibra/matriz. Entretanto, o tratamento alcalino com a remoção precoce dos componentes de ligação das FV, restando a celulose e a hemicelulose (componentes responsáveis pela resistência a tração) pode ser eficiente para evitar a degradação das FV quando inseridas em matrizes ativadas por NaOH.

O tratamento alcalino deve ser aplicado com cautela, pois as moléculas ligadas ao éster de hemicelulose podem ser clivadas pela ação de álcalis, tornando-se mais hidrofílicas e também aumentando a solubilidade (AGOPYAN *et al.*, 2005). O tratamento alcalino também pode causar inchaço da fibra, devido ao rompimento das ligações interfibrilares e das ligações entre as moléculas de celulose (AGOPYAN *et al.*, 2005).

Diversos autores sugeriram a modificação do meio no qual as fibras são inseridas, ou seja, modificação nas matrizes cimentícias (AGOPYAN *et al.*, 2005; SAVASTANO *et al.*, 2005; MOHR *et al.*, 2007). Nesse sentido, o uso de materiais pozolânicos (cinza da casca de arroz, sílica ativa, metacaulim, escória de alto forno e cinza volante) em substituição ao CP é benéfico para as fibras, uma vez que, ao consumir a portlandita e produzir C-S-H, reduz o pH da solução dos poros da matriz, reduzindo a degradação das FV (TOLEDO FILHO *et al.*, 2003; ARDANUY *et al.*, 2015). Além disso, o processo de carbonatação acelerada induzida, promove a reação entre a portlandita e o dióxido de carbono (CO₂), produzindo carbonato de cálcio (CaCO₃) e reduzindo o pH da solução dos poros da matriz (TONOLI *et al.*, 2010; ARDANUY *et al.*, 2015).

No entanto, os processos de modificação da matriz, baseados em consumir a CH e reduzir a alcalinidade não são eficientes em matrizes álcali-ativadas. Os principais componentes responsáveis pela alcalinidade são os íons não reagidos Na⁺,

K^+ e Ca^{2+} livres na solução presente dos poros da matriz (LONGHI *et al.*, 2019). Sendo assim, o comportamento das FV como reforço de LAA pode ser distinto do comportamento verificado nas matrizes baseadas em CP. Além disso, o principal produto da carbonatação de LAA, com ênfase nas matrizes geopoliméricas, é o carbonato de sódio (Na_2CO_3), produto facilmente lixiviado em meios aquosos. De forma complementar, Pouhet e Cyr, (2005) avaliaram o pH da solução dos poros de matrizes geopoliméricas (à base de metacaulim) após 365 dias de cura, em uma atmosfera de dióxido de carbono natural, evidenciando que a redução do pH na matriz geopolimérica é menos intensa que nas matrizes baseadas em CP, estabilizando-se em 10,5.

2.4 LIGANTES ÁLCALI-ATIVADAS REFORÇADAS POR FIBRAS VEGETAIS

Em uma revisão de literatura realizada recentemente (KORNIEJENKO *et al.*, 2020), foi discutido o desempenho mecânico dos ligantes geopoliméricos reforçados por FV, constatando-se que essas fibras podem substituir os reforços tradicionais além de possuir impactos ambientais positivos, porém, aspectos relacionados à durabilidade devem ser aprofundados.

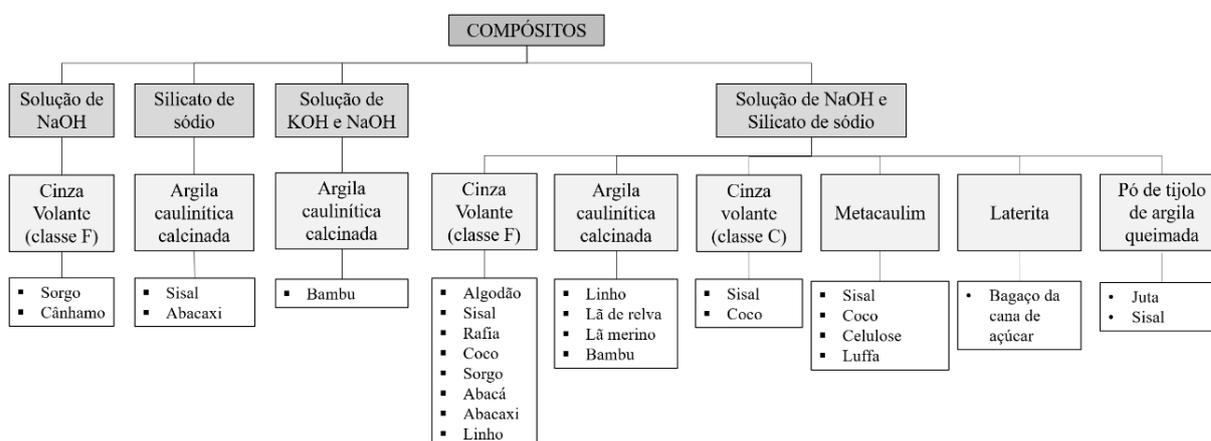
No presente trabalho foram identificadas as pesquisas publicadas até o momento que avaliaram compósitos a base de matriz álcali-ativada e FV, em que foram considerados fatores de degradação que podem ter influência na durabilidade das fibras, e, conseqüentemente, dos compósitos, como por exemplo, características e teores das fibras, tipo e concentração dos ativadores, tratamentos aplicados nas fibras, parâmetros de dosagem da matriz e condições de cura (tempo e temperatura), mostrados a seguir (ver Tabela A1 em Anexos).

2.4.1 Materiais utilizados

Para delimitar o conhecimento existente na literatura sobre o comportamento e durabilidade das fibras vegetais em LAA e identificar lacunas que precisam ser estudadas para a consolidação deste compósito, é necessário estabelecer quais materiais foram utilizados, para melhor entender as interações entre eles.

Entre as FV mais utilizadas como reforço das LAA estão as fibras de linho (ALZEER *et al.*, 2013; LAZORENKO *et al.*, 2020; ASSAEDI *et al.*, 2017), de algodão (KORNIEJENKO *et al.*, 2016; ALOMAYRI *et al.*, 2013; ALOMAYRI *et al.*, 2014a; ALOMAYRI *et al.*, 2014b), de sisal (KORNIEJENKO *et al.*, 2016; CORREIA *et al.*, 2013; DA SILVA ALVES *et al.*, 2019; WONGSA, 2020), de coco (KORNIEJENKO *et al.*, 2016; SIDDHARTH *et al.*, 2016; AMALIA *et al.*, 2017; WONGSA, 2020) e de abacaxi (CORREIA *et al.*, 2013; AMALIA *et al.*, 2017). A Figura 2.7 indica os ativadores, os precursores e as FV que foram utilizadas nas pesquisas compiladas.

Figura 2.7 - Ativadores, precursores e fibras vegetais utilizados para a produção de compósitos de LAA reforçados por FV.



Fonte: (O AUTOR).

Dentre as FV, o linho (*Linum usitatissimum*) é uma fibra constantemente utilizada como reforço de matrizes cimentícia, apresentando elevada resistência a tração e secagem rápida (YAN *et al.*, 2016). Quando aplicadas como reforço de matrizes alcali-ativadas, o ataque de íons Na^+ pode deteriorar a lignina e a hemicelulose de fibras de linho, o que ocasiona vazios entre a matriz cimentícia e a celulose, fenômeno identificado por Assaedi *et al.* (2017) como causa da perda de aderência entre as fases do compósito.

Outra fibra vegetal utilizada como reforço de matrizes cimentícias é a fibra de sisal (*Agave Sisalana*), sendo bastante resistente aos esforços de tração e com baixo custo inerente ao seu ciclo produtivo (YAN *et al.*, 2016), entretanto alguns estudos apontam a susceptibilidade destas sofrerem degradação por hidrólise alcalina em

matrizes baseadas em CP (DE KLERK *et al.*, 2020; GRAM, 1983; PACHECO-TORGAL e JALALI, 2011). Não existem trabalhos que tratem a durabilidade destas fibras em LAA.

As FV provenientes das plantas de algodão (*Gossypium*), abacaxi (*Ananas comosus*) e coco (*cocos nucifera*), embora também apresentem elevadas resistências mecânicas e baixo custo de processamento (ALOMAYRI *et al.*, 2013; ALOMAYRI *et al.*, 2014a; ALOMAYRI *et al.*, 2014b; KOCHOVA *et al.*, 2020; AMALIA *et al.*, 2017) não são comumente utilizadas nas produções de compósitos cimentícios a base de CP ou LAA, sendo encontrados na literatura apenas resultados mecânicos de compósitos reforçados com essas fibras.

A composição dos precursores é um fator que influencia diretamente nos mecanismos de degradação das fibras, por exemplo: a mineralização da parede celular. Vários precursores foram usados para produzir as matrizes, incluindo cinza volante classe F, argila caulínica calcinada, cinza volante classe C, metacaulim industrializado, laterita calcinada, escória de alto-forno e pó de tijolo de argila. De acordo com os 25 compósitos avaliados nesta revisão, observou-se que apenas dois desses estudos usaram cinza volante classe C, um precursor com alto teor de cálcio (AMÁLIA E AKIFAH, 2017; WONSGA *et al.*, 2020). Os precursores mais utilizados foram as cinzas volantes classe F e a argila caulínica calcinada, provavelmente por serem os mais dominantes em relação à sua dosagem.

Segundo Khalifa *et al* (2020), para a consolidação do LAA como matriz cimentícia, é necessário olhar além dos precursores consolidados, como as cinzas volantes e a escória de alto-forno, dando mais atenção aos argilominerais menos puros (menos nobres) que estão disponíveis mundialmente e não empregando metacaulim puro, pois já é utilizado por outras indústrias como a de papel.

Com relação aos ativadores em geral, todos os compósitos foram produzidos com solução de NaOH, associado (ou não) a silicato de sódio industrializado, ou preparados em laboratório com solução de sílica ativa, NaOH e água. Os precursores e ativadores, bem como suas proporções nas dosagens de LAA, são parâmetros fundamentais quanto à durabilidade do FV, pois tais relações regem a ocorrência e intensidade das reações de ativação alcalina e, conseqüentemente, a presença ou ausência de íons alcalinos livres nas soluções dos poros da matriz.

2.4.2 Parâmetros de dosagem

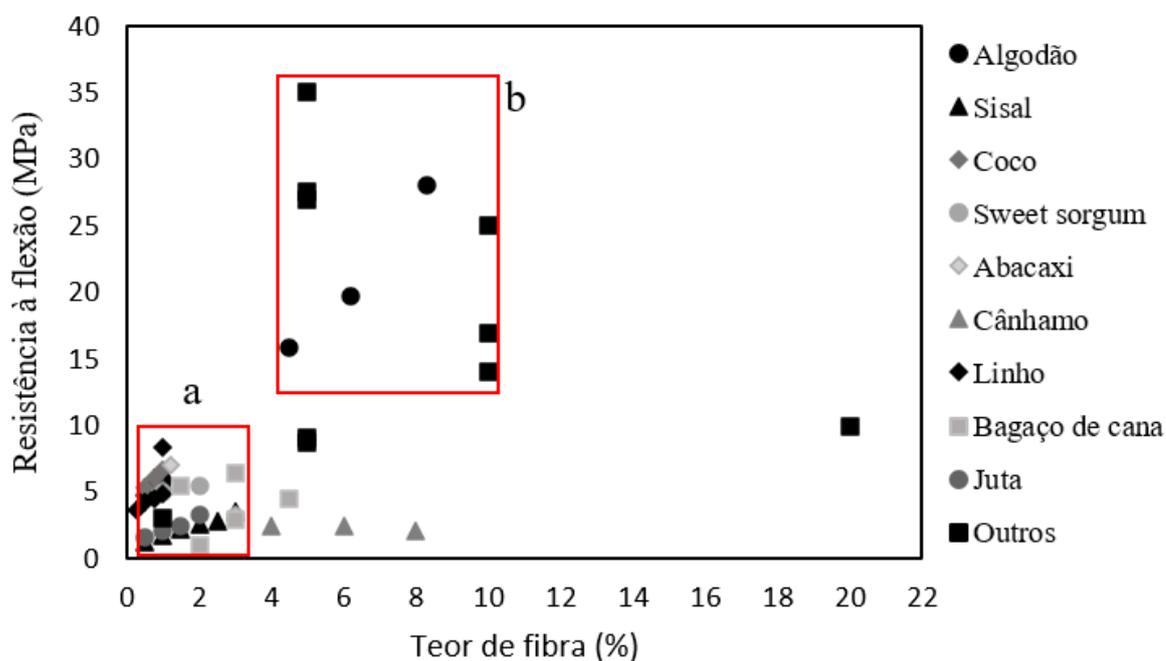
De acordo com a Tabela A1 (Anexo 1), alguns estudos adotam o teor de adição de fibras em relação à massa ou ao volume do material precursor (0,2% a 20%), enquanto outros estudos adicionam as fibras com teor em relação à massa ou volume total dos materiais secos (1% a 10%). Para os compósitos reforçados por tecidos, estes são utilizados em teores que variam entre 4,5% e 23,0%, em relação ao peso total da mistura.

A resistência à tração do compósito é baseada principalmente na resistência da matriz, sendo as fibras responsáveis pela resistência pós-fissuração, ou seja, a absorção de energia fornecida pelas fibras (BENTUR E MINDESS, 2006). Entretanto, os trabalhos envolvendo LAA e FV têm como principal resultado o ensaio de tração na flexão do compósito. O conhecimento da contribuição na resistência pós-fissuração do compósito (tenacidade) é uma das principais limitações do tema e que ainda não foi explorado detalhadamente.

Na Figura 2.8 são apresentadas as resistências à flexão *versus* teores de fibras para os compósitos avaliados. Não existe correlação direta entre o teor de fibra e a resistência à flexão, entretanto nota-se que de acordo com a região delimitada “a” são preponderantes os estudos que utilizaram baixos teores de fibras (entre 0,2 e 3% da massa do precursor), provavelmente para garantir a eficiência de dispersão das fibras na matriz. As maiores resistências, observadas na região delimitada “b”, foram obtidas para os teores entre 4 e 10% da massa do precursor.

Ranjbar e Zhang (2020) destacaram que a resistência à flexão de compósitos de geopolímeros reforçados com fibras aumenta com o aumento da proporção de fibras, para níveis de até 8% em volume, independentemente do tipo de fibra ou materiais da matriz. Esse comportamento é explicado pela dificuldade de densificar a mistura com altos teores de fibras que tendem a se dispersar irregularmente quando em excesso, formando aglomerados que impedem a distribuição homogênea da matriz, produzindo um compósito poroso.

Figura 2.8 – Resistência à flexão x teor de fibras para os compósitos produzidos com LAA e fibras vegetais (em relação à massa total do precursor).



Fonte: (O AUTOR).

Além dos teores das fibras, outros fatores podem influenciar no desempenho mecânico dos compósitos, tais como, propriedades mecânicas das fibras, propriedades e composições dos precursores e ativadores, condições de cura, ocorrência ou não de tratamento na fibra, entre diversos outros, o que torna complexa a validação de tal correlação.

Alguns autores aplicaram tratamentos diretos nas fibras para a produção dos compósitos. Os tratamentos alcalinos foram aplicados por Chen *et al.* (2014), Malenab (2017) e Amalia *et al.* (2017) para as fibras de sorgo, abacá e do tronco do coco, respectivamente. Entre esses trabalhos, apenas a fibra de sorgo demonstrou baixa aderência à matriz, o que, segundo Chen *et al.* (2014), pode estar associado à não homogeneidade do compósito, pela interação química na interface matriz-fibra ou por ambos os fatores. Van de Weyenberg *et al.* (2006) relataram que o tratamento alcalino das fibras antes da aplicação (removendo os componentes que são facilmente degradáveis em ambientes alcalinos), pode melhorar sua estabilidade no compósito.

Apenas nove entre os estudos apresentados na Tabela A1 (Anexo1) forneceram informações suficientes para a determinação dessas razões molares, tendo como

limites mínimos e máximos as seguintes razões: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 3,00 e 5,64; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ entre 0,10 e 0,32; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ entre 10,00 e 13,0. A razão CaO/SiO_2 , particular da dosagem de cimentos álcali-ativados (alto cálcio), não foi tratada nas pesquisas avaliadas. Nota-se que apenas as relações $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ estão de acordo com as relações propostas por Davidovits (1982) e pelos limites mencionados por Hajimohammadi *et al.* (2017) para garantir a durabilidade e o desempenho das matrizes e que também governam a alcalinidade da mistura e a estabilidade das FV quanto aplicadas como reforço.

A diversidade de características (físicas, químicas, mineralógicas) dos precursores que podem ser utilizados para a produção de LAA é um dos fatores que dificulta a dosagem deste material, sendo a determinando as proporções dos materiais de acordo com as relações químicas dos componentes ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$) a estratégia mais utilizada. Nota-se que o controle da solução de poros em matrizes à base de PC auxilia no controle da mineralização e hidrólise alcalina do FV. Além disso, determinar as proporções adequadas que levem em consideração as propriedades reológicas, físicas e mecânicas e simultaneamente otimizar os íons alcalinos livres é o principal desafio para manter a estabilidade da FV em LAA.

2.4.3 Condições de cura e envelhecimento

Predominantemente, os compósitos avaliados foram submetidos inicialmente à cura térmica, com temperaturas entre 40°C e 105°C, seguido de cura à temperatura ambiente (entre 18°C e 26°C), em laboratório. Para os LAA de baixo teor de cálcio, a cura térmica promove aumento e aceleração na dissolução da sílica e alumina presentes no material precursor, devido à polarização dos íons hidróxidos (TEOREANU, 1991), resultando em maior densidade e acelerado desenvolvimento da resistência mecânica. No entanto, a cura térmica também provoca o aumento do pH da solução porosa (RAJAKARIVONY-ANDRIAMBOLOLONA *et al.*, 1990), sendo necessária a realização de estudos que abordam aspectos sobre a durabilidade dos reforços destes compósitos quando submetidos à cura térmica, além disso, a cura térmica ainda é inviável em construções de grande porte (MEHTA e SIDDIQU, 2016).

De acordo com Sukontasukkul *et al.* (2020), o uso de sílica ativa para controlar as razões molares ótimas ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$) associado à aplicação de cura térmica pode acelerar as reações de geopolimerização e liberação de calor das reações, causando fissuras de retração. No entanto, para compósitos reforçados com fibras, a retração é minimizada e o uso de sílica e a cura térmica podem melhorar a fixação de íons alcalinos livres, mitigando os mecanismos de degradação da Seção 2.3.3.

As condições de cura e exposição ambiental até a avaliação das propriedades do compósito é um fator essencial para a análise da durabilidade, sendo que, entre os trabalhos analisados, apenas três estudos avaliaram os compósitos em idades superiores a 28 dias:

- i) Assaedi *et al.* (2017) avaliaram os compósitos (produzidos com cinza volante baixo cálcio, solução de NaOH, silicato de sódio e fibras de linho) após 228 dias de permanência em ambiente de laboratório, sem variações bruscas de temperatura e de umidade relativa do ar, observando a deterioração da lignina e da hemicelulose na matriz pelo ataque de íons Na^+ e a fragilidade das fibras em razão à mineralização da parede celular.
- ii) Alshaaer *et al.* (2017) estudaram os compósitos (produzidos com metacaulim e fibras de luffa (bucha vegetal), NaOH e silicato de sódio) mantidos por 600 dias também em ambiente de laboratório, não foram observados indícios de degradação nas fibras.
- iii) Nkwaju *et al.* (2019) investigaram os compósitos (produzidos com laterita calcinada, solução de NaOH, silicato de sódio e fibras do bagaço da cana de açúcar) submetidos à 20 ciclos de 48 horas de molhagem e secagem, verificando o aumento de absorção de água do compósito em relação a matriz sem reforço, favorecido pelo caráter hidrofílico da fibra.

Os resultados de Assaedi *et al.* (2017) apontam a mineralização das fibras em uma matriz com baixas frações de cálcio em seus componentes, indicando que produtos da geopolimerização podem ter realizado este mecanismo. Entretanto, mineralização de FV por fases mineralógicas provenientes da álcali-ativação não foi mencionado até então na literatura.

2.4.4 Avaliação dos compósitos

Entre os métodos utilizados para avaliação dos compósitos apresentados na literatura (Tabela A1), apenas a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o ensaio de flexão forneceram indicativos consistentes de degradação das fibras ou do compósito. A microscopia eletrônica de varredura possibilitou avaliar a microestrutura da matriz, da interface matriz-fibra e as possíveis irregularidades na superfície das fibras. O ensaio de flexão foi realizado em todos os estudos avaliados, indicando a eficiência da fibra em aumentar a tenacidade dos compósitos, além de auxiliar na escolha do teor ideal de fibras e de fornecer indicativos da possibilidade de degradação das fibras em função do tempo.

Para os compósitos avaliados (Tabela A1), o aumento mais expressivo de resistência à flexão foi obtido por Alzeer *et al.* (2013), que produziram uma matriz reforçada por 10% de fibras de linho (*in natura*), e apresentaram uma resistência de 70 MPa, com um aumento de 1110% em relação à matriz sem reforço. O expressivo aumento de resistência à flexão observado por Alzeer *et al.* (2013) é questionável (KORNIEJENKO *et al.*, 2020) e é superior aos resultados obtidos para compósitos a base de CP reforçado com fibras de linho (SAWSEN *et al.*, 2014).

Em estudos que utilizaram fibras tratadas, como o desenvolvido por Malenab (2017), que utilizou fibras de abacá previamente tratadas com solução de NaOH e com sulfato de alumínio, foi verificado que a resistência à flexão do compósito foi 161% maior que a resistência da matriz. O compósito produzido com a fibra de cânhamo, avaliada por Mastali *et al.* (2018), apresentou resultados de resistência à flexão inferiores aos da matriz de referência para todos os teores de fibra testados.

As variações de resistência à flexão entre os compósitos produzidos com fibra de sisal com distintos teores de fibras não foram expressivas, sendo iguais a 5,9 MPa utilizando a cinza volante classe F (CVF) como precursor (KORNIEJENKO *et al.* 2016), a 6,5 MPa, utilizando a cinza volante classe C (CVC) como precursor (WONGSA, 2020) e a 6,9 MPa, utilizando o precursor argila caulínica calcinada (ACC) (CORREIA *et al.*, 2013). Entre esses estudos, apenas Correia *et al.*, (2013) verificaram uma redução da resistência do compósito em relação a matriz de referência, igual a 13,04%.

2.4.5 Evidências de degradação das fibras

Por meio das análises dos compósitos, as seguintes evidências de degradação das fibras foram identificadas:

- i) Redução da resistência à flexão do compósito, que pode ser causado pela perda da capacidade de reforço da fibra, após degradação na solução dos poros da matriz;
- ii) Redução da adesão na interface matriz/fibra observada indiretamente por meio de teste de resistência à flexão e que aponta decomposição dos componentes amorfos (lignina e hemicelulose), nas camadas externas da fibra. A perda de aderência pode ser melhor observada por teste de arrancamento ou por meio de imagens microscópicas da interface matriz/fibra;
- iii) Aumento da porosidade dos compósitos em idades avançadas, provavelmente provocado pela retração por secagem da matriz, influenciada pela absorção de água da fibra durante as primeiras horas após a mistura. Poros também podem ser formados na região em que as fibras foram completamente degradadas ou apresentaram reduções volumétricas devido às variações climáticas;
- iv) Aumento da absorção de água dos compósitos devido ao aumento da porosidade.

Essas modificações provavelmente ocorreram por fatores associados com os mecanismos de degradação das fibras, provocados pela agressividade dos LAA. Ressalta-se que apenas Mastali *et al.* (2018) e Nkwaju *et al.* (2019) proporcionaram variações das condições ambientais, obtendo indicativos precisos da durabilidade dos compósitos, destacando a perda do desempenho mecânico e a redução da área de contato fibra/matriz, provavelmente por lixiviação da fibra.

Os demais estudos avaliaram os compósitos em curto período de tempo e/ou não submeteram os compósitos em condições ambientais dinâmicas. Deste modo, estudos criteriosos que avaliem a durabilidade das FV como elementos de reforço em LAA colocam-se entre as prioridades de pesquisa para a consolidação desta classe de compósitos cimentícios, sendo tão importante quanto a dosagem, os métodos de produção e a avaliação mecânica desses materiais.

2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi realizada uma revisão da literatura sobre matrizes álcali-ativadas (alto e baixo teor de cálcio), reforçadas por fibras vegetais, a fim de identificar as limitações e avanços para o desenvolvimento de compósitos feitos desses materiais. Apesar da identificação de vários trabalhos na literatura sobre o assunto, notou-se que o conhecimento sobre a interação entre LAA e FV é limitado, com obtenção de informações fragmentadas, mas que podem fornecer um importante conjunto de indicadores para o avanço dessa área.

Para matrizes baseadas em CP, tratamentos de FV e mecanismos de degradação já estão estabelecidos. Já para os LAA, existe a hipótese de que o Na^+ livre na solução porosa da matriz pode reagir com as moléculas de celulose despolimerizadas, formando a celulose sódica, um composto com rápida decomposição pela sorção de CO_2 do ar, e despolimerização pela ação oxidativa do oxigênio do ar. Nesta revisão, também foi evidenciada a necessidade de desenvolver métodos de tratamento de fibras baseados na agressividade da solução de poros de LAA, com base na ação de íons fornecidos pelo ativador alcalino. Os tratamentos das fibras também parecem ser uma resposta plausível para evitar a perda de adesão entre a fibra e a matriz, que é a principal causa da redução da resistência à flexão dos compósitos. Além disso, da mesma forma que a dosagem de matriz baseada em CP pode prevenir a degradação de FV, a eficiência da dosagem de LAA pode reduzir a concentração de íons alcalinos através da formação de produtos de ativação alcalina (CASH e MASH, por exemplo).

Portanto, considera-se que já houve avanços significativos na compreensão do comportamento de FV em LAA, e este artigo fornece um ponto de partida para futuras pesquisas e aplicações, com prioridade para avaliar o desempenho de compósitos em idades avançadas, submetendo-os em condições naturais ou condições de laboratório que simulam condições reais e a avaliação da eficiência da dosagem da matriz na durabilidade das fibras.

3 DOSAGEM DOS LIGANTES ÁLCALI-AATIVADOS

Foram produzidas e avaliadas matrizes álcali-ativadas a base de metacaulim, com substituição parcial por resíduo de cimento amianto inertizado termicamente (RCA_T), ativados por silicato de sódio e de potássio. Esta etapa tem por objetivo controlar a agressividade da solução dos poros dos LAA por meio da otimização da proporção entre os componentes, para posterior produção de compósitos com fibras vegetais.

3.1 METODOLOGIA

3.1.1 materiais

Foram utilizados como material precursor o Metacaulim HP Ultra, da Metacaulim do Brasil e o resíduo de cimento amianto (RCA) após inertização por tratamento térmico. O RCA foi coletado no telhado do prédio da Escola Politécnica da universidade Federal da Bahia, Brasil, localizado na latitude 12°59'58.30" S e longitude 38°30'37.07" W, de acordo com o sistema de referência geodésica WGS 84. As telhas coletadas apresentam dimensões nominais iguais a 4 mm (espessura), 600 mm (largura) e 2130 mm (comprimento) e ficaram expostas por 25 anos em ambiente natural. Para eliminar os riscos de utilização material, as telhas foram tratadas termicamente em forno com temperatura de 800 °C por uma hora, conforme indicado por Carneiro *et al* (2021). Após o tratamento, as telhas foram moídas em moinho de bolas e peneirada em peneira de abertura de malha igual a 150 µm. Todas as etapas de processamento do RCA foram realizadas, cuidadosamente, com a utilização de equipamentos de proteção individual e sem contato direto dos operadores dos equipamentos com as telhas.

Para a produção das soluções ativadoras foram utilizados a sílica ativa densificada fornecida pela Companhia de Ferro Ligas da Bahia, hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), ambos com 98% de pureza. Na Tabela 3.1 são apresentadas as massas específicas determinada por picnômetro a gás hélio (AccuPyc II 1340 Micromeritics), a área superficial específica determinada pelo método BET (Gemini VII Micromeritics) e a composição química obtida por fluorescência de raios-X (S2 Ranger da Bruker), para o metacaulim a sílica ativa e o

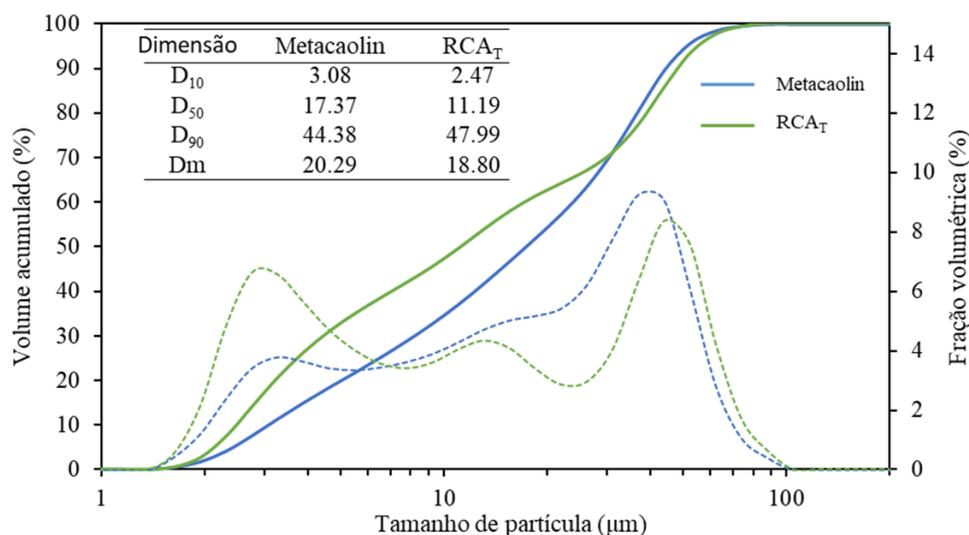
RCA_T. A distribuição do tamanho de partícula foi determinada em um difratômetro a laser via seca (S3500 Microtrac), os resultados são mostrados Figura 3.1.

Tabela 3.1 – Composição química e propriedades físicas dos materiais.

| Materiais | Metacaulim | RCA _T | Sílica ativa |
|--|------------|------------------|--------------|
| Propriedades físicas | | | |
| Massa específica (g/cm ³) | 2.80 | 2.95 | 2.32 |
| Área superficial BET (m ² /g) | 30.52 | 6.68 | 15.15 |
| Composição química (%) | | | |
| SiO ₂ | 44,88 | 18,20 | 81,75 |
| Al ₂ O ₃ | 42,86 | 4,06 | 1,41 |
| Fe ₂ O ₃ | 4,82 | 2,35 | 4,90 |
| K ₂ O | 0,72 | 0,34 | 1,82 |
| SO ₃ | 0,13 | 1,66 | 0,51 |
| MgO | 0,67 | 7,27 | 1,34 |
| MnO | 0,11 | - | 0,13 |
| CaO | - | 48,69 | 0,29 |
| Outros | 1,41 | 1,13 | 3,46 |
| Perda ao fogo (1000 °C) | 4,23 | 16,30 | 4,40 |

Fonte: (O AUTOR).

Figura 3.1 – Distribuição dos tamanhos das partículas dos materiais precursores.

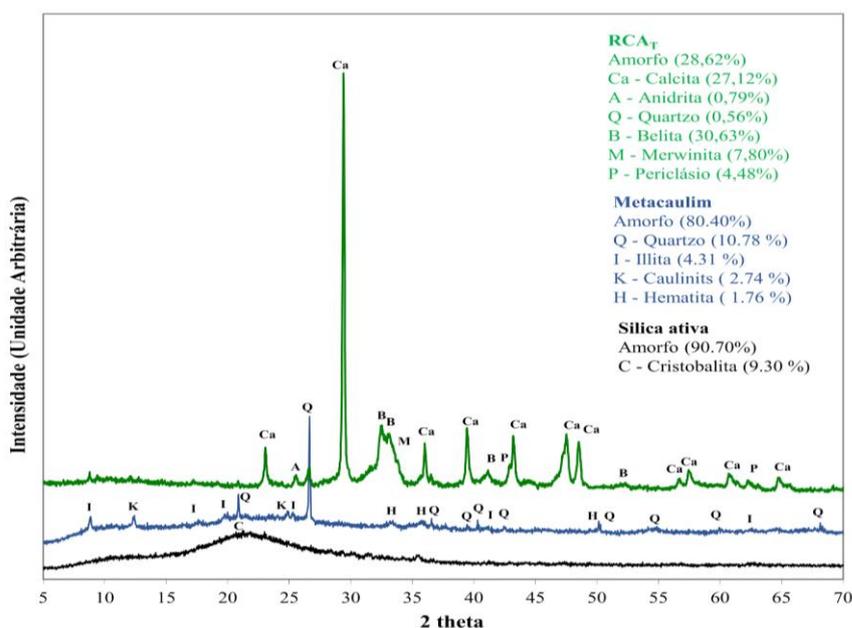


Fonte: (O AUTOR).

Nota-se que, embora o RCA_T apresente teores de Al₂O₃ e SiO₂ (componentes que formam o gel N-A-S-H) inferiores aos teores apresentados pelo metacaulim, é observado elevado teor de CaO, que pode promover a formação de novos produtos, como o C-S-H e o C-A-S-H. Além disso nota-se que o diâmetro médio das partículas de RCA_T (18.80 μm) é próximo ao valor determinado para o metacaulim (20.29 μm). A distribuição de tamanho das partículas da sílica ativa não foi apresentada devido à dificuldade em dispersá-la para o ensaio, entretanto, a sílica ativa será dissolvida durante a produção do silicato de sódio.

O metacaulim, o RCA_T e a sílica ativa foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), utilizando um difratômetro de raios-X Bruker, modelo D2 Phaser, com tubo de alvo de cobre ($\lambda = 0,154060$ nm) de 30 kV e 10 mA, sem sistema de filtragem, com monocromador secundário. Os espectros de difração foram obtidos para uma faixa de varredura (2θ) entre 5° e 70°, com velocidade contínua de 0.1°/s. Para a identificação das fases mineralógicas foram utilizados o Software DifracEva e o banco de dados *Crystallography Open Database*. A quantificação das fases foi realizada empregando-se o método de Rietveld por meio do software TOPAS da Bruker. A Figura 3.2 apresenta os difratogramas dos materiais utilizados. As amostras dos materiais foram secas em estufa e, sendo o material passante em malha #200 (75 μm) utilizado na análise.

Figura 3.2 – Difratograma de raios-X para o metacaulim, o RCA_T e a sílica ativa.



Fonte: (O AUTOR).

O RCA_T foi inserido no sistema para incorporar cálcio nas reações de alcali-ativação. É observada a presença de silicatos de cálcio anidros (Ca₂SiO₄), formada durante o tratamento térmico através da dissociação do CaO da calcita (CaCO₃) e associação com SiO₂ livre.

O silicato de sódio líquido (SSL) foi produzido com 52 % de água deionizada, 27 % SF e 21 % de NaOH, em massa (razão molar SiO₂/Na₂O igual a 1,33). O silicato de potássio líquido (SKL) foi produzido com 49 % de água deionizada, 27 % SF e 24 % de KOH, em massa (razão molar SiO₂/K₂O igual a 1,16). Os silicatos foram produzidos com distintas composições em razão do NaOH apresentar maior eficiência nas reações de decomposição do material precursor, observado em testes preliminares em laboratório. Os materiais foram misturados manualmente com um bastão de vidro por 2 min e a solução foi mantida em repouso por mais 60 min. O sistema foi selado com filme plástico para evitar a perda de água.

3.1.2 Projeto de mistura

A dosagem de misturas cimentícias a partir do delineamento estatístico de experimentos com misturas (DEEM), consiste em determinar a proporção ótima entre os materiais, a partir de modelos estatísticos de previsão elaborados com resultados experimentais obtidos com formulações pré-estabelecidas. As etapas da dosagem pelo método DEEM são: i) o estabelecimento das formulações de base, que consiste na elaboração do projeto de mistura; ii) preparo e caracterização das formulações de base para a obtenção das respostas; iii) análise de dados e estabelecimento dos modelos e; iv) determinação da formulação ótima.

Os princípios do planejamento de experimentos com misturas foram inicialmente estabelecidos por Henri Scheffé, em 1958, quando resolvia problemas da indústria química e petroquímica (Scheffé, 1958). Para melhor compreensão das ideias de Scheffé, admita-se que uma mistura é constituída por q ingredientes e que X_i representa a fração mássica do i ésimo ingrediente da mistura. Como a fração mássica corresponde à razão entre a massa de um ingrediente e a soma das massas de todos os ingredientes em uma mistura, a soma dos valores X_i será sempre igual a 1, conforme Equação 3.1.

$$\sum_{i=1}^q X_i = 1 ; 0 \leq X_i \leq 1 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Scheffé (1958) tomou como base os polinômios: linear (Equação 3.2), quadrático (Equação 3.3) e de graus (ou ordens) superiores, para estabelecer a resolução desejada ao projeto de mistura, imaginando utilizá-los como modelos para ajuste dos dados experimentais.

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q \beta_i X_i \quad (\text{Eq. 3.2})$$

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q \beta_i X_i + \sum_{i < j}^q \beta_{ij} X_i X_j \quad (\text{Eq. 3.3})$$

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

As formulações do projeto de mistura foram definidas por meio do *software Design-Expert®*, utilizando a ferramenta *i-Optimal Custom Designs* e o algoritmo *Best*. Foi necessário determinar os limites máximos e mínimos dos três componentes das matrizes (metacaulim, RCA_T e solução ativadora). Os limites foram definidos com base nas razões molares ótimas ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, CaO/SiO_2), com base em testes de laboratório e na literatura (Duxon *et al.*, 2005, Santana *et al.*, 2020, Gao *et al.*, 2014, Juengsuwattananon *et al.*, 2019). O RCA_T foi incorporado no sistema, substituindo o metacaulim em até 40% (em massa), adicionando CaO no sistema no sistema geopolimérico. A Tabela 3.2 apresenta as formulações e os parâmetros de dosagem das 16 séries avaliadas. Todas as formulações foram produzidas com o SSL e com o SKL.

Onze formulações foram estabelecidas para estimar os coeficientes dos termos do modelo. As demais séries são repetição do centroide e pontos selecionados

estrategicamente para melhorar as estimativas dos coeficientes dos modelos e a significância da falta de ajuste.

Tabela 3.2 – Formulações e parâmetros de dosagem estabelecidos no projeto de mistura

| Formulações | Frações mássicas | | | Silicato/ (RCA _T +MC) | SiO ₂ / Al ₂ O ₃ | CaO/ SiO ₂ | SSL | SKL |
|---------------|------------------|------------------|----------|-------------------------------------|--|--------------------------|--|---|
| | MC | RCA _T | Silicato | | | | Na ₂ O/Al ₂ O ₃ | K ₂ O/Al ₂ O ₃ |
| F1 | 0,435 | 0,040 | 0,525 | 1,10 | 3,16 | 0,06 | 0,79 | 0,64 |
| F2 | 0,311 | 0,089 | 0,600 | 1,50 | 3,89 | 0,16 | 1,23 | 1,01 |
| F3 e F12 | 0,251 | 0,200 | 0,549 | 1,22 | 4,28 | 0,38 | 1,33 | 1,08 |
| F4, F10 e F11 | 0,350 | 0,100 | 0,550 | 1,22 | 3,57 | 0,17 | 1,00 | 0,82 |
| F5 | 0,400 | 0,100 | 0,500 | 1,00 | 3,27 | 0,16 | 0,80 | 0,65 |
| F6 | 0,200 | 0,200 | 0,600 | 1,50 | 5,03 | 0,39 | 1,79 | 1,46 |
| F7 e F15 | 0,414 | 0,000 | 0,586 | 1,42 | 3,31 | 0,00 | 0,93 | 0,76 |
| F8 | 0,500 | 0,000 | 0,500 | 1,00 | 2,93 | 0,00 | 0,66 | 0,54 |
| F9 e F16 | 0,325 | 0,175 | 0,500 | 1,00 | 3,64 | 0,31 | 0,96 | 0,78 |
| F13 | 0,360 | 0,040 | 0,600 | 1,50 | 3,59 | 0,07 | 1,08 | 0,88 |
| F14 | 0,254 | 0,146 | 0,600 | 1,50 | 4,37 | 0,27 | 1,47 | 1,20 |
| Mínimo | 0,200 | 0,000 | 0,500 | 1,00 | 2,93 | 0,00 | 0,66 | 0,54 |
| Máximo | 0,500 | 0,200 | 0,600 | 1,50 | 5,03 | 0,39 | 1,79 | 1,46 |

Fonte: (O AUTOR).

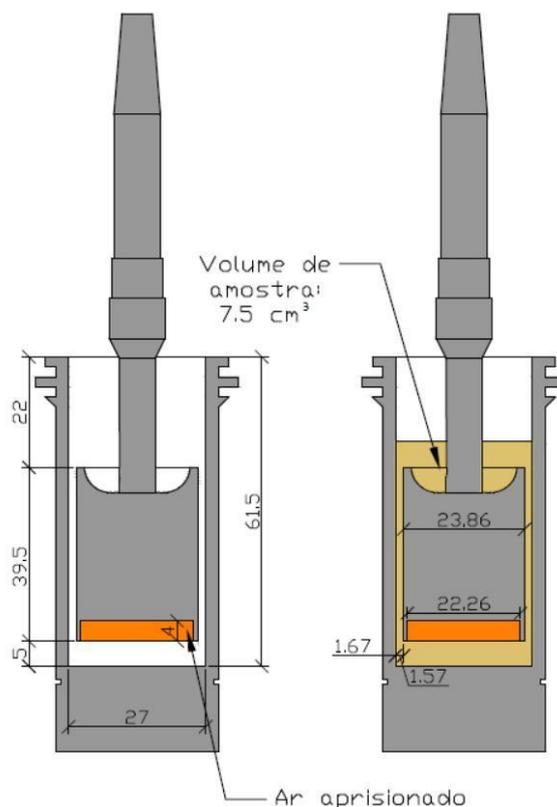
As misturas foram produzidas em misturador planetário de 5 L. O metacaulim e o RCA_T foram misturados por 30 s, seguido da inserção da solução ativadora durante 30 s e misturada por mais 30 s. O misturador foi desligado por 30 s para raspar as laterais e a pá misturadora, sendo misturada por mais 30 s. Todo o processo foi realizado em baixa velocidade (62,5 ± 5 rpm).

3.1.3 Avaliação reológica das misturas

A análise reológica foi realizada para avaliar o efeito do RCA_T na reologia das formulações e conseqüentemente nas reações de álcali-ativação. Utilizou-se um reômetro Haake MARS III (Thermo Fisher Scientific) com geometria cilíndrica (diâmetro de 23,86 mm e altura de 34,5 mm) e folga de 5,00 mm (Figura 3.3a). A análise foi realizada a 23 °C em aproximadamente 7,5 mL da mistura (Figura 3.3b).

De acordo com os testes preliminares de laboratório, o reômetro rotacional com geometria cilíndrica foi o mais adequado para analisar as formulações, que apresentaram elevada viscosidade em relação a pastas de cimento Portland.

Figura 3.3 – Dimensões do copo e da haste cilíndrica utilizada para a análise reológica por meio da reometria rotacional das misturas em estado fresco.

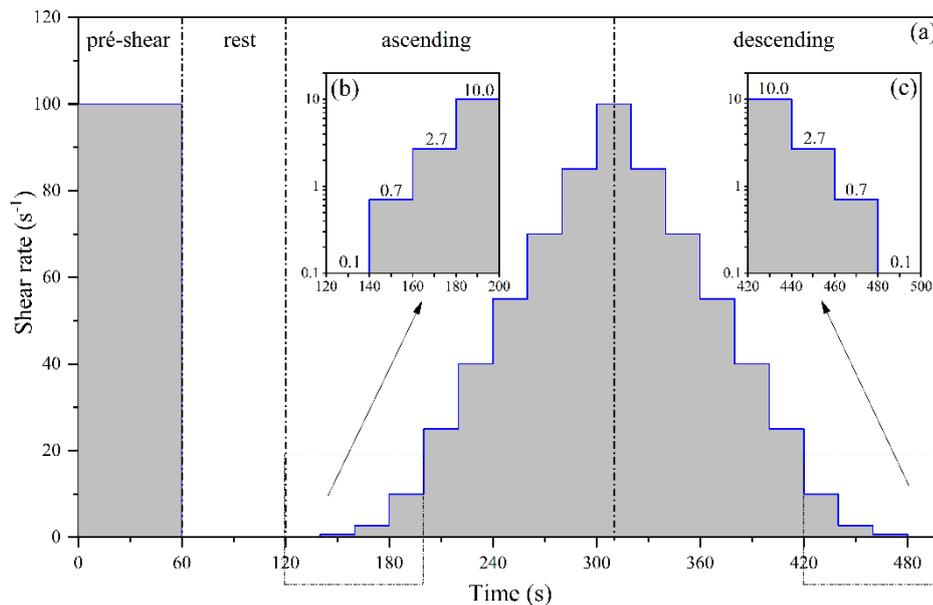


Fonte: (O AUTOR).

A Figura 3.4 mostra a rotina utilizada para obtenção das curvas de fluxo. Resumidamente, as curvas de fluxo (ascendente e descendente) foram obtidas da seguinte forma: (i) aplicando uma taxa de pré-cisalhamento de $100,0 \text{ s}^{-1}$ por 60 segundos; (ii) um período de repouso de 60 segundos; (iii) a curva de fluxo ascendente foi obtida aumentando a taxa de cisalhamento de $0,1 \text{ s}^{-1}$ para 10 s^{-1} em 4 etapas distribuídas logaritmicamente (Figura 3.4b) e de 10 s^{-1} a 100 s^{-1} em 6 etapas distribuídas linearmente; (iv) a curva de fluxo descendente foi determinada diminuindo a taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} para 10 s^{-1} linearmente e de 10 s^{-1} para $0,01 \text{ s}^{-1}$ logaritmicamente (Figura 3.4c) nas mesmas etapas da curva ascendente.

A cada passo, a taxa de cisalhamento foi mantida por 20 segundos, e apenas os últimos 3 segundos foram registrados para garantir uma medição mais estável. Para maior precisão na determinação do limite de escoamento, conforme sugerido por Vance *et al.* (2015), um maior número de leituras foi realizado nos trechos inicial e final das curvas com baixas taxas de cisalhamento (Figura 3.4b e c).

Figura 3.4 – Rotina de ensaios reológicos das misturas (a) e detalhes do início (b) e fim (c) das rampas de cisalhamento.



Fonte: (O AUTOR).

O modelo de Herschel-Bulkley (Equação 3.4) foi usado para descrever o comportamento reológico e a viscosidade equivalente (Equação 3.5), calculada usando a equação de Larrard (DE LARRARD *et al.*, 1996).

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\text{Eq. 3.4})$$

$$\mu_{eq} = \frac{3K}{n+2} \cdot (\dot{\gamma}_{max})^{n-1} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

onde τ é a tensão de cisalhamento (Pa), τ_0 é a tensão de escoamento dinâmica (Pa), η é a viscosidade plástica (Pa.s), $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s⁻¹), K e n são

respectivamente a consistência e os parâmetros pseudoplásticos do modelo H-B, μ_{eq} é a viscosidade equivalente (Pa.s), e $\dot{\gamma}_{max}$ é a taxa de cisalhamento máxima aplicada.

3.1.4 Formação de fases

As fases mineralógicas formadas nas matrizes foram identificadas aos 28 dias de cura em ambiente com temperatura de (25 ± 2) °C e umidade relativa de (65 ± 5) %, pela técnica de DRX (D2 Phaser da Bruker). As amostras das matrizes foram secas em estufa e, em seguida, submetidas à moagem em almofariz e pistilo de ágata, sendo o material passante em malha #200 (75 μ m) utilizado na análise. Os espectros de difração foram obtidos para uma faixa de varredura (2θ) entre 5° e 70°, com velocidade contínua de 0,1°/s. A identificação das fases foi realizada utilizando o Software DifracEva e o banco de dados *Crystallography Open Database*.

3.1.5 Avaliação físico-mecânica

Para a determinação da resistência à compressão das matrizes, foram moldados 3 corpos de prova cúbicos com 40 mm de aresta por formulação. A desmoldagem foi realizada após 24 horas e os corpos de prova foram curados em ambiente com temperatura de (25 ± 2) °C e umidade relativa do ar igual a (65 ± 5) %. As resistências à compressão axial (R_c) foram determinadas após 28 dias de cura. O teste foi realizado em uma prensa servo-hidráulica com capacidade de 1200 kN, aplicando nos corpos de prova uma taxa de carregamento igual a 500 N/s.

A densidade real das matrizes foi determinada por picnometria a gás hélio (AccuPyc II 1340 Micromeritics), em corpos de prova cúbicos de dimensões $(25 \times 25 \times 25)$ mm³. Para este teste, os corpos de prova foram secos em estufa a (40 ± 2) °C por 48 h.

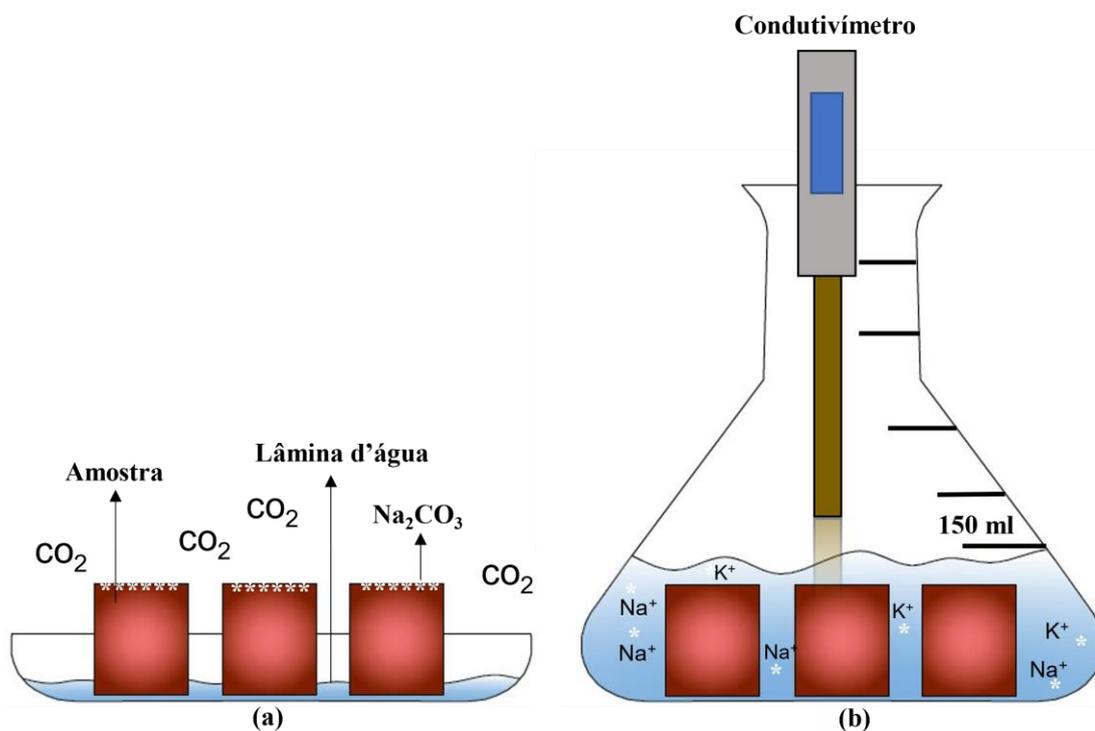
3.1.6 Estimativa do teor de íons livres

Para estimar os íons (Na e K) não reagidos durante as reações de alcali-ativação, foi utilizada a metodologia proposta e detalhada em Santana *et al.* (2023). Quatro corpos de prova cúbico (25 mm de borda) são inseridos em uma placa de petri, com uma lâmina d'água de 1 mm por 20 dias em ambiente com temperatura de $(24 \pm$

2) °C e umidade relativa de $(65 \pm 5) \%$, com reposição diária da água (Figura 3.5a). O gradiente de umidade das matrizes álcali-ativadas impulsiona o transporte dos íons livres para a superfície dos corpos de prova, reagindo com o CO_2 e formando material esbranquiçado (eflorescência).

Aos 20 dias de exposição, as matrizes álcali-ativadas foram secas em estufas à temperatura de $(40 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, sendo pesadas em balança com precisão de 0,001 g (M_i) e inseridas em um erlenmeyer, completo de água destilada e deionizada até um volume de 150 ml (Figura 3.5b). Com liberação dos íons não reagidos (24 horas de imersão), foi medida a condutividade elétrica (σ , Ms/cm) da solução contida dentro do Erlenmeyer e os corpos de prova foram secos novamente em estufa a $(40 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, sendo pesados novamente, determinando a massa seca, isenta de material eflorescente (M_s). A massa do material eflorescido (M_e) foi determinada com os valores da diferença entre M_i e M_s ($M_e = M_i - M_s$).

Figura 3.5 – Amostras (a) submetidas ao ensaio acelerado da manifestação da eflorescência e (b) imersas em água destilada e deionizada para liberação do material eflorescente.



Fonte: (O AUTOR).

3.1.7 Emissões equivalentes de CO₂

Para a análise ambiental das formulações, relacionada às emissões equivalentes de CO₂ (ECO_{2-eq}), foram consideradas as emissões equivalentes de cada material constituinte das pastas álcali-ativadas. Os valores são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Massas específicas e emissões equivalentes de CO₂ dos materiais constituintes das pastas.

| Material | Massa específica (g/cm ³) | Emissões equivalentes (kg de CO ₂ /kg de material) | Referências |
|--------------|---------------------------------------|---|--|
| MC | 2,80 | 0,196 | (LONG <i>et al.</i> , 2022) |
| RCA | 2,95 | 0,1665 | Calculado |
| Água | 1,00 | 0,00043 | (STENGEL E SCHIEBL, 2014) |
| Sílica ativa | 2,32 | 0,0610 | Calculado |
| NaOH | 2,13 | 1,915 | (HONG <i>et al.</i> , 2014) |
| KOH | 2,04 | 2,240 | (Villaquirán-Caicedo e de Gutiérrez, 2018) |

Fonte: (O AUTOR).

Com relação a sílica ativa, por ser um subproduto da produção de ferro e aço, as ECO_{2-eq} foram desconsideradas, conforme recomendado por Kong *et al.* (2022), destacando ainda, a importância do ponto de vista ambiental da incorporação de resíduos industriais como materiais cimentícios suplementares. Bajpai *et al.* (2020), também relatam que a sílica ativa tem baixas ECO_{2-eq} relacionadas ao seu beneficiamento. Panesar *et al.* (2017), destacam que a sílica ativa é um material muito fino e dispensa processamento adicional para ser utilizado como material cimentício suplementar e por isso acabaram desconsiderando as ECO_{2-eq}, mas destacam que essa é uma medida conservadora. Dessa forma, como a sílica ativa é um material com baixa densidade, para uma análise mais precisa, as ECO_{2-eq} relacionadas ao transporte foram consideradas. Para tanto, foi utilizada a Equação 3.6 apresentada por Ruviaro *et al.* (2022). O volume transportado e o consumo de combustível, foram respectivamente, 53 m³ (carreta tipo silo) e 2,09 l/km, mesmos valores apresentados pelos autores. O fator de emissão do diesel é de 2,614 kg CO_{2-eq}/l, conforme reportado por Pervez *et al.* (2021). A distância média de transporte considerada foi de 200 km.

A massa unitária da sílica ativa é de 338 kg/m³. O valor resultante, foi de 0,0610 kg.CO_{2-eq}/kg de sílica ativa.

$$E_t = \frac{dm * C}{V * \mu} * EF \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Onde, E_t: Emissões CO_{2-eq} por kg de material transportado (kg.CO_{2-eq}/kg); dm: distância média de transporte (km); C: consumo de combustível veicular (km/l); V: capacidade de transporte (m³); μ: massa unitária do material transportado (kg/m³); EF: fator de emissão do combustível veicular (kg CO_{2-eq}/l).

Para o cálculo das ECO_{2-eq} relacionadas ao RCA_T, foram considerados os processos envolvidos no beneficiamento: calcinação, moagem e peneiramento. A calcinação foi realizada para decomposição da crisotila, conforme reportado por Kusiorowski *et al.* (2012) e Cerneiro *et al.*, (2021). Os processos de moagem e peneiramento foram realizados após o tratamento térmico, para evitar a fragmentação das fibras de amianto, uma vez que, o tamanho das fibras (diâmetro e comprimento) está associado a doenças como: fibrose, mesotelioma e câncer de pulmão, conforme apresentado em Lippmann (2014). Para tanto, foram considerados os equipamentos utilizados e quantidade de material por ciclo de produção (Tabela 3.4).

Tabela 3.4 – Processos de beneficiamento envolvidos para produção do RCA_T.

| Processo (Equipamento) | Potência (P) Watts | Tempo (T) Minutos | Rendimento por ciclo (η) Kg |
|---|-----------------------|----------------------|--------------------------------|
| Calcinação (Linn Elektro Therm GmbH, KK260) | 1400 | 110 | 50 |
| Moagem (Quimis, Q298) | 150 | 120 | 4 |
| Peneiramento (Solotest, G) | 250 | 20 | 4 |

Fonte: (O AUTOR).

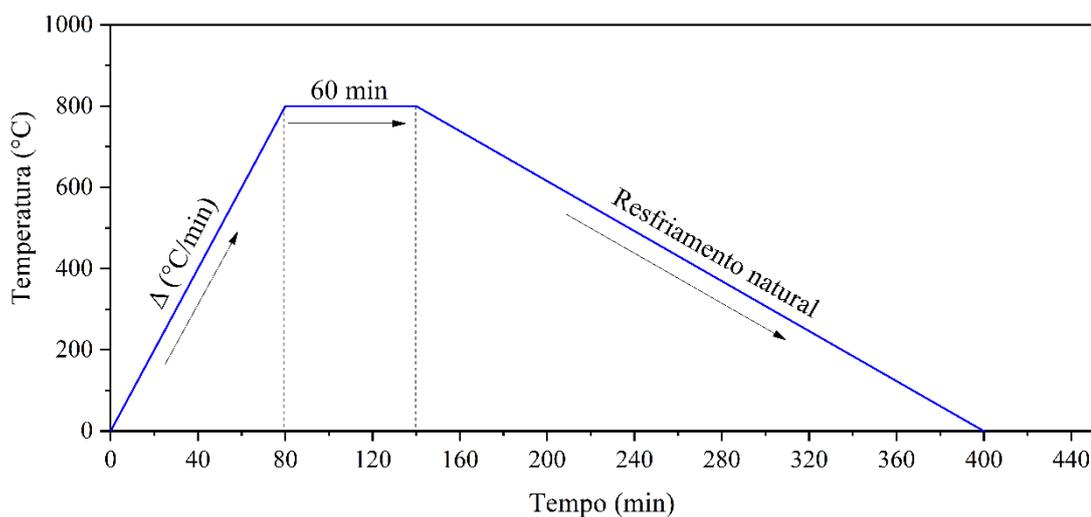
O cálculo foi realizado de acordo com a Equação 3.7 considerando os processos de beneficiamento apresentados na Tabela 3.4, considerando que para cada 1 kWh são emitidos 0,135 kg de CO₂, considerando a matriz energética brasileira (DE MATOS *et al.*, 2020).

$$CO_{2-eq} = \left[\sum_i \frac{P_i \times T_i}{\eta_i} \right] \times \frac{0.135}{60000} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Em que, CO_{2-eq} é a Emissões equivalentes de CO_2 , em $kg\ CO_2/kg$ de RCA; P_i é a Potência do equipamento i , em W; T_i é o Tempo por ciclo de utilização do equipamento i , em minutos; e η_i é o Rendimento por ciclo, em kg.

Para a calcinação, foi considerada a rampa de aquecimento da mufla, apresentada na Figura 3.6, para taxa de aquecimento de $10\ ^\circ C/min$, até atingir a temperatura de $800\ ^\circ C$. No patamar, o equipamento liga em determinados intervalos de tempo apenas para manter a temperatura, assim, foi considerado o tempo de 30 min durante o patamar de 60 min. Destaca-se que esses três processos foram realizados em escala laboratorial, que quando empregados em larga escala, certamente, serão inferiores aos apresentados. As emissões equivalentes totais para o RCA, calculadas de acordo com a Equação 3.6, são de $0,0199\ kg\ CO_2/kg$ de RCA.

Figura 3.6 – Rampa de aquecimento considerando a taxa de aquecimento e temperatura de calcinação do RCA.



Fonte: (O AUTOR).

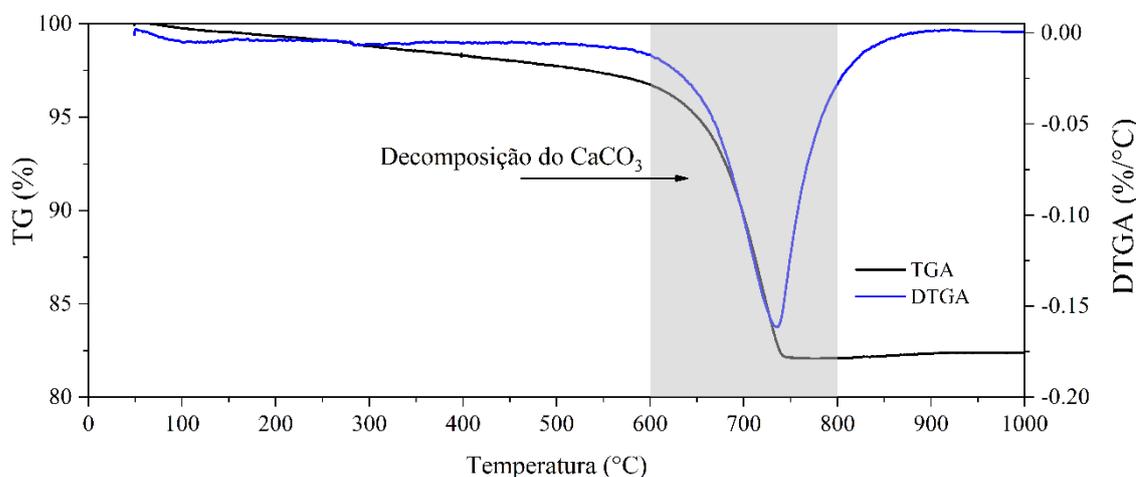
Ademais, a calcinação do RCA acaba descarbonatando o carbonato de cálcio ($CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$) presente no resíduo, aumentando as quantidades CO_2 nas emissões equivalentes do RCA. Para a quantificação do $CaCO_3$, foi realizado o ensaio

de termogravimetria (Figura 3.7) e a partir da Equação 3.8, considerando a decomposição do CaCO_3 entre 600 - 800 °C, conforme apresentado por Scrivener *et al.* (2018). Após determinar a massa de carbonato de cálcio, por estequiometria, determinou-se a massa de CO_2 . O percentual de CaCO_3 e de CO_2 calculado foi de 33,34% e 14,66 % da massa total da amostra, respectivamente. Dessa forma, as emissões equivalentes totais de CO_2 são de 0,1665 kg CO_2/kg de RCA.

$$\text{CaCO}_3 = \text{WL}_{\text{CaCO}_3} \times \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{m_{\text{CO}_2}} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Onde, CaCO_3 é a Percentual de carbonato de cálcio; $(\%) \text{WL}_{\text{CaCO}_3}$ – Perda de massa do carbonato de cálcio; m_{CaCO_3} – Massa molar do carbonato de cálcio (100 g/mol); m_{CO_2} é a Massa molar do dióxido de carbono (44 g/mol).

Figura 3.7 – Análise termogravimétrica do RCA *in natura*.



Fonte: (O AUTOR).

Para o cálculo das emissões equivalentes totais de CO_2 por composição, foram utilizados os dados da Tabela 3.3 e o consumo de material por m^3 de pasta. O consumo para as composições com o ativador NaOH e para o KOH , é apresentado na Tabela 3.5. Por fim, foi calculado a intensidade de $\text{ECO}_{2\text{-eq}}$ proposto por Damineli *et al.* (2010), que relaciona as $\text{ECO}_{2\text{-eq}}$ com a resistência à compressão do material, os resultados são expressos em $(\text{kg CO}_{2\text{-eq}}/\text{m}^3).\text{MPa}^{-1}$.

Tabela 3.5 – Consumo de materiais por metro cúbico de matriz produzida para cada composição.

| Formulações | kg/m ³ de matriz a base de NaOH | | | | | kg/m ³ de matriz a base de KOH | | | | |
|-------------|--|--------|--------------|--------|------------------|---|--------|--------------|--------|------------------|
| | MC | RCA | Sílica ativa | NaOH | H ₂ O | MC | RCA | Sílica ativa | KOH | H ₂ O |
| 1 | 1219,71 | 116,57 | 328,79 | 234,79 | 272,94 | 1219,69 | 116,57 | 328,79 | 256,98 | 257,19 |
| 2 | 870,23 | 263,16 | 375,84 | 268,38 | 312,00 | 870,22 | 263,16 | 375,84 | 293,76 | 294,00 |
| 3, 12 | 703,43 | 590,02 | 343,77 | 245,48 | 285,37 | 703,41 | 590,00 | 343,76 | 268,68 | 268,90 |
| 4, 10 e 11 | 980,00 | 295,00 | 344,52 | 246,02 | 286,00 | 980,00 | 295,00 | 344,52 | 269,28 | 269,50 |
| 5 | 1120,18 | 294,81 | 313,20 | 223,65 | 260,00 | 1120,18 | 294,81 | 313,20 | 244,80 | 245,00 |
| 6 | 560,00 | 590,00 | 375,84 | 268,38 | 312,00 | 560,00 | 590,00 | 375,84 | 293,76 | 294,00 |
| 7, 15 | 1158,78 | 0,00 | 367,16 | 262,18 | 304,80 | 1158,78 | 0,00 | 367,16 | 286,98 | 287,21 |
| 8 | 1400,00 | 0,00 | 313,20 | 223,65 | 260,00 | 1400,00 | 0,00 | 313,20 | 244,80 | 245,00 |
| 9, 16 | 910,22 | 516,02 | 313,20 | 223,65 | 260,00 | 910,22 | 516,02 | 313,20 | 244,80 | 245,00 |
| 13 | 1007,02 | 119,03 | 375,84 | 268,38 | 312,00 | 1007,02 | 119,03 | 375,84 | 293,76 | 294,00 |
| 14 | 711,78 | 430,09 | 375,84 | 268,38 | 312,00 | 711,78 | 430,09 | 375,84 | 293,76 | 294,00 |

Fonte: (O AUTOR).

O principal objetivo deste capítulo é o controle da agressividade da matriz alcali-ativada por meio do DEEM. Neste sentido, a análise ambiental não será utilizada como um parâmetro do DEEM, sendo apenas considerado para análises qualitativas das formulações.

3.1.8 Análise estatística dos resultados

O primeiro passo na análise de dados de experimentos com misturas é avaliar se existem correlações lineares entre as respostas e as frações mássicas de cada ingrediente. Avalia-se a existência de correlações lineares entre as respostas. O parâmetro utilizado nesta análise é o coeficiente de correlação linear r , calculado por meio da Equação 3.6.

$$r = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^N \frac{(x_i - \bar{x})}{s_x} \cdot \frac{(y_i - \bar{y})}{s_y} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Em que n representa o número de observações para uma dada variável, x_i é o i ésimo valor da variável x , \bar{x} é o valor médio dos valores da variável x , s_x é o desvio padrão dos valores da variável x , y_i é o i ésimo valor da variável y , \bar{y} e s_y são o valor médio e o desvio padrão dos valores da variável y .

O coeficiente de correlação linear (r) varia entre -1 e 1. Quando seu módulo se aproxima de 1, significa que há forte correlação linear entre as variáveis. O valor positivo ou negativo representa que o valor de uma variável, de resposta por exemplo, aumenta ou diminui, respectivamente, com o aumento da outra variável (fração mássica de um ingrediente, por exemplo). Além disso, se o valor se aproxima de zero, é uma indicação de que não existe correlação linear entre a propriedade e a fração mássica do material, o que não anula a possibilidade de uma variável estar exercendo influência sobre a outra.

A qualidade de ajuste dos modelos (polinômios de Scheffé, por exemplo) determinados empregando-se o método dos mínimos quadrados, é avaliada por meio dos coeficientes R^2 , R^2 ajustado, R^2_{pred} e da análise de variância (ANOVA). A falta de ajuste (*lack of fit*) também é um parâmetro importante para avaliar a qualidade de um modelo.

3.2 RESULTADOS

A Tabela 3.6 apresenta os valores de tensão de escoamento [τ (Pa)], viscosidade aparente [μ (Pa.s)], densidade real [ρ (g/cm³)], resistência à compressão [R_c (MPa)], massa de eflorescência [Me (g)] e a condutividade elétrica do lixiviado [σ (mS/cm)], para as matrizes produzidas com silicato de sódio (SSL) e silicato de potássio (SKL). Conforme observado, os valores determinados para cada propriedade são amplos, mostrando o efeito da variação dos componentes da mistura. Como exemplo, a resistência à compressão varia entre 33,23 e 61,26 para o SSL e entre 30,58 e 62,60 para SKL.

Tabela 3.6 – Propriedades determinadas para as matrizes produzidas com SSL e SKL

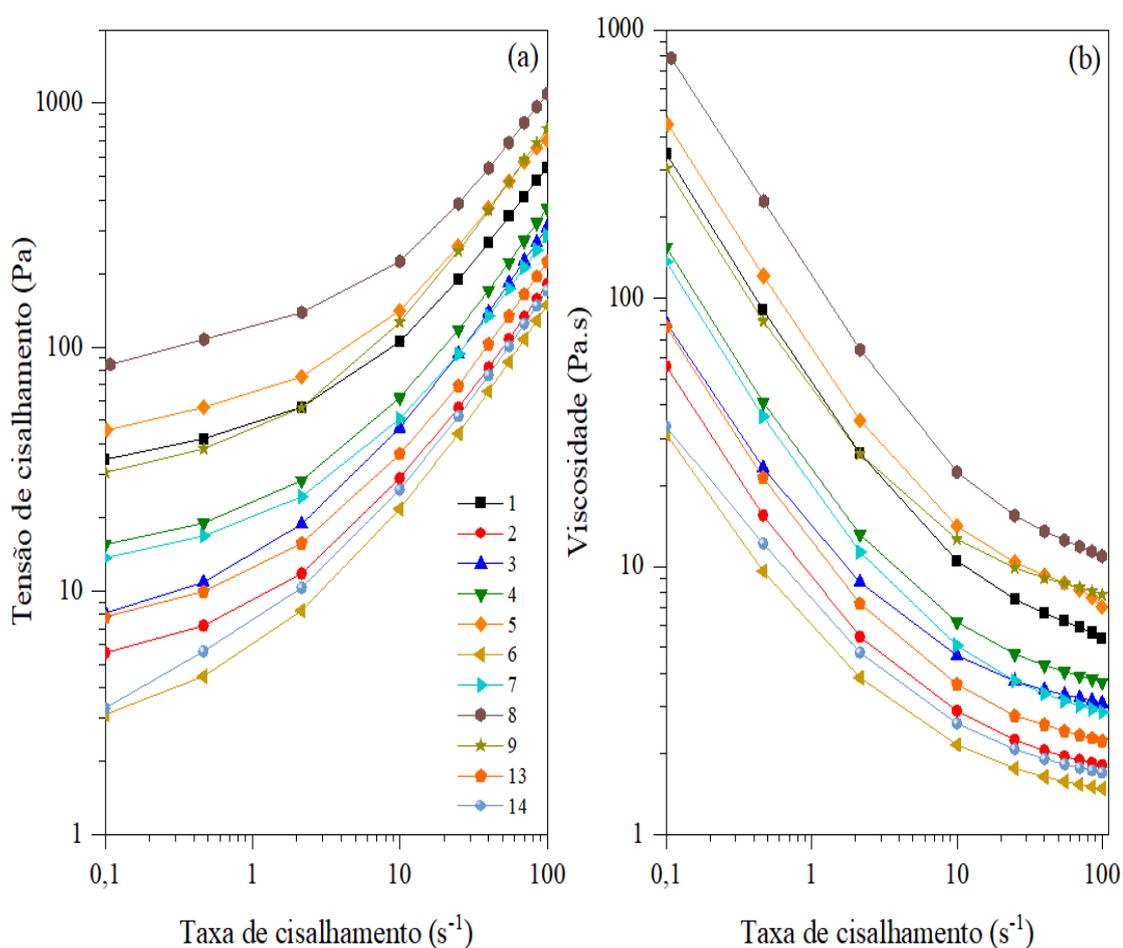
| Formulações | Propriedades SSL | | | | | | Propriedades SKL | | | | | |
|--------------------|------------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| | τ | μ | ρ | R_c | Me | σ | τ | μ | ρ | R_c | Me | σ |
| 1 | 35,03 | 5,36 | 2,30 | 56,05 | 4,06 | 13,41 | 1,42 | 1,61 | 2,35 | 61,72 | 2,90 | 12,32 |
| 2 | 5,90 | 1,81 | 2,15 | 38,70 | 9,50 | 27,00 | 0,32 | 0,70 | 2,33 | 33,97 | 6,15 | 27,60 |
| 3 | 8,61 | 3,10 | 2,11 | 36,89 | 8,23 | 32,40 | 1,40 | 1,69 | 2,30 | 42,75 | 5,06 | 21,90 |
| 4 | 16,07 | 3,67 | 2,25 | 50,39 | 7,01 | 21,30 | 1,69 | 1,66 | 2,43 | 44,58 | 4,52 | 19,75 |
| 5 | 41,13 | 7,38 | 2,39 | 61,16 | 3,57 | 10,20 | 1,13 | 1,14 | 2,38 | 59,17 | 1,85 | 8,99 |
| 6 | 3,51 | 1,49 | 2,02 | 33,23 | 10,64 | 41,10 | 1,04 | 1,04 | 2,24 | 30,58 | 7,32 | 33,50 |
| 7 | 14,43 | 2,82 | 2,25 | 45,57 | 5,13 | 16,70 | 0,44 | 0,53 | 2,32 | 43,23 | 3,20 | 21,50 |
| 8 | 93,26 | 10,47 | 2,38 | 61,26 | 3,12 | 7,62 | 4,43 | 2,38 | 2,42 | 62,60 | 2,79 | 6,42 |
| 9 | 30,56 | 7,85 | 2,24 | 50,41 | 3,90 | 21,40 | 2,02 | 2,58 | 2,32 | 61,08 | 2,29 | 12,20 |
| 10 | 16,19 | 3,55 | 2,19 | 54,76 | 6,86 | 21,40 | 1,61 | 1,63 | 2,42 | 44,69 | 4,73 | 19,22 |
| 11 | 15,98 | 3,69 | 2,19 | 53,09 | 6,36 | 24,80 | 1,62 | 1,69 | 2,40 | 40,68 | 4,57 | 20,01 |
| 12 | 8,55 | 3,08 | 2,11 | 38,29 | 8,07 | 31,90 | 1,43 | 1,50 | 2,33 | 40,57 | 5,14 | 22,50 |
| 13 | 8,21 | 2,23 | 2,22 | 41,00 | 7,06 | 25,20 | 0,26 | 0,48 | 2,39 | 41,44 | 4,76 | 25,40 |
| 14 | 4,19 | 1,72 | 1,97 | 37,80 | 8,16 | 31,70 | 1,77 | 1,60 | 2,35 | 33,99 | 5,37 | 28,70 |
| 15 | 14,33 | 2,91 | 2,28 | 49,59 | 4,55 | 16,51 | 0,42 | 0,55 | 2,38 | 44,67 | 4,13 | 21,42 |
| 16 | 28,98 | 7,81 | 2,24 | 54,02 | 4,96 | 21,70 | 2,10 | 2,63 | 2,30 | 54,31 | 3,05 | 11,13 |
| Solução (SSL; SKL) | 0,10 | 0,20 | – | – | – | – | 0,01 | 0,02 | – | – | – | – |
| Mínimo | 3,51 | 1,49 | 1,97 | 33,23 | 3,12 | 7,62 | 0,25 | 0,48 | 2,24 | 30,58 | 1,85 | 6,42 |
| Máximo | 93,26 | 10,47 | 2,39 | 61,26 | 10,64 | 41,10 | 4,43 | 2,58 | 2,43 | 62,60 | 7,32 | 33,50 |

Fonte: (O AUTOR).

3.2.1 Análise reológica

A Figura 3.8a e Figura 3.8b apresentam o comportamento das curvas de fluxo (viscosidade e tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento) para as matrizes álcali-ativadas produzidas com metacaulim, RCA_T e silicato de sódio líquido (SSL). Observa-se que todas as formulações avaliadas apresentam o mesmo comportamento de aumento da tensão de cisalhamento e redução da viscosidade, com o aumento da taxa de cisalhamento. Comportamento semelhante foi observado na literatura para matrizes geopoliméricas (ROMAGNOLI *et al.*, 2014; DADSETAN *et al.*, 2021; Lu *et al.*, 2021), indicando o aspecto pseudoplástico ou de afinamento ao cisalhamento das misturas avaliadas.

Figura 3.8 – Curvas de tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento (a) e viscosidade *versus* taxa de cisalhamento (b) das matrizes álcali-ativada produzidas com SSL.

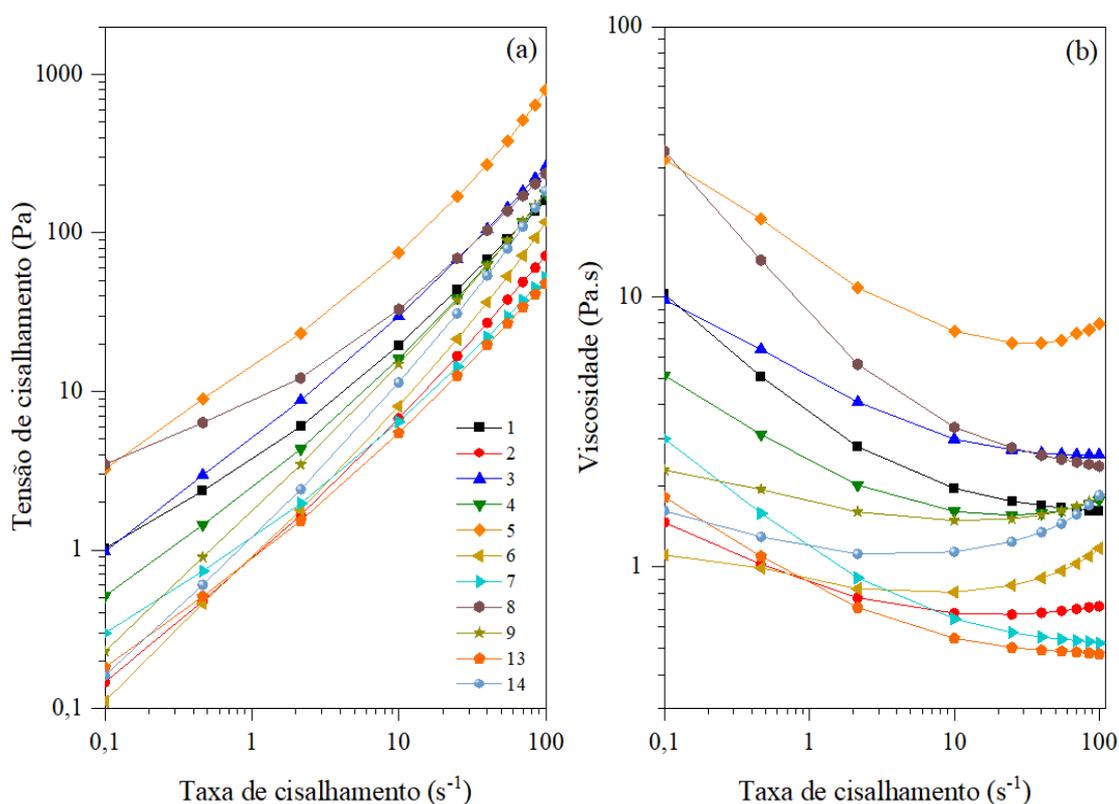


Fonte: (O AUTOR).

Nota-se que as curvas das formulações F1, F5, F8 e F9, que apresentam os maiores valores de viscosidade e tensão de cisalhamento, são as formulações com menores relações $SSL/(RCA_T+MC)$, ou seja, estas formulações necessitaram de maior torque para vencer o atrito e realizar a rotação do reômetro. Também foram identificadas fortes correlações lineares negativas da viscosidade e da tensão de escoamento com a fração mássica da solução ativadora (-0,95 e -0,83, respectivamente). Por outro lado, as misturas com maior proporção da solução ativadora disponível, apresentam menor atrito entre as partículas, tornando a mistura menos viscosa (Santana *et al.*, 2020). De acordo com Lu *et al.* (2021), a solução ativadora é o componente mais efetivo nas propriedades reológicas de ligantes álcali-ativados.

A Figura 3.9a e Figura 3.9b apresentam o comportamento das curvas de fluxo (viscosidade e tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento) para as matrizes álcali-ativadas a base de silicato de potássio líquido (SKL).

Figura 3.9 – Curvas de tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento (a) e viscosidade *versus* taxa de cisalhamento (b) das matrizes álcali-ativada produzidas com SKL.



Fonte: (O AUTOR).

Percebe-se que algumas formulações apresentam mudança no comportamento da curva, com aumento da viscosidade para altas taxas de cisalhamento (F3, F4, F5, F6, F9 e F14), indicando rápida reação de álcali-ativação. Este comportamento não foi observado nas formulações ativadas por SKL.

As misturas que apresentaram a anomalia nas curvas de fluxo são constituídas por maiores frações mássicas de RCA_T , que é constituído por 27,12 % de calcita em sua composição mineralógica. De acordo com Bentz *et al.* (2015), que avaliaram matrizes de CP, a calcita apresenta uma superfície que favorece a nucleação e crescimento do gel de silicato de cálcio hidratado em idades precoces, acelerando e amplificando a hidratação dos silicatos. Para cimentos álcali-ativados à base de cinzas volantes (classe C), Lee e Deventer (2003) e Yip *et al.* (2008) indicaram que o tempo de pega e as propriedades reológicas das misturas foram alteradas significativamente pelos compostos à base de cálcio através de efeitos de nucleação heterogênea. Além disto, estes autores ressaltaram que uma pequena quantidade de $CaCO_3$ acelerou o tempo de pega.

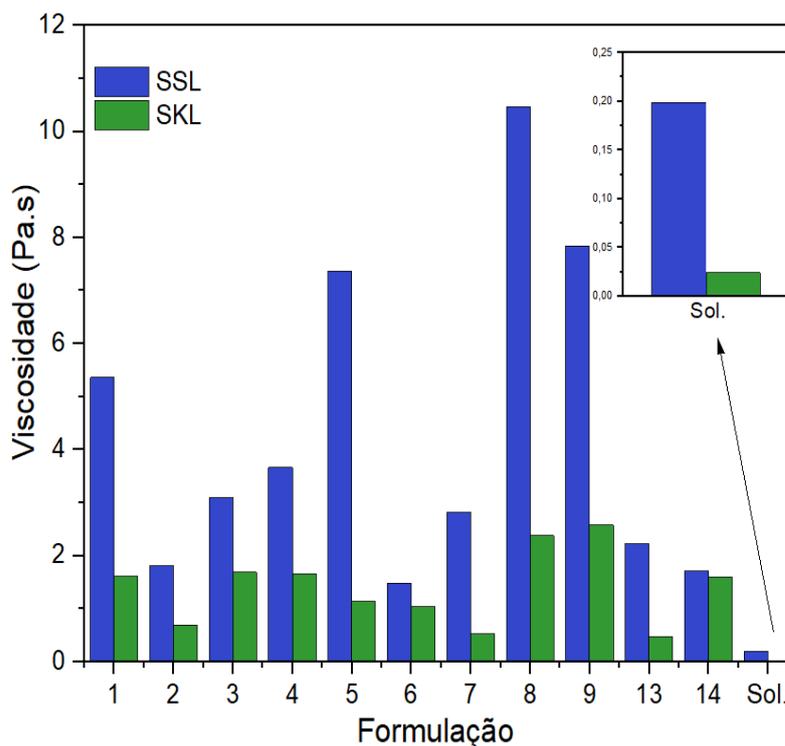
De forma geral, a rápida dissolução dos Al_2O_3 e SiO_2 em ambientes de elevado pH promove reações rápidas dos silicatos e aluminatos com o Ca^{2+} , produzindo C-A-S-H e promovendo a redução do tempo de início e de fim de pega. As reações do Al_2O_3 , SiO_2 e Ca^{2+} continuam até que todo o Ca^{2+} seja consumido. De fato, foi observado que as formulações F3, F4, F5, F6, F9 e F14 enrijeceram completamente após o teste no reômetro, em torno de 8 minutos após a mistura dos componentes.

Os fatores reológicos determinados por meio do ajuste de curvas de fluxo por modelos de Herschel-Bulkley são apresentados na Tabela 3.6. De acordo com Puertas *et al.* (2014) e Lu *et al.* (2021), o modelo de Herschel-Bulkley é indicado para misturas ativadas por silicatos alcalinos líquidos. A Figura 3.10 apresenta as viscosidades das formulações produzidas com SSL e SKL.

Vance *et al.* (2014) também identificaram que as matrizes ativadas com solução de NaOH geralmente apresentam maior tensão de escoamento e viscosidade plástica que as matrizes à base de KOH. De acordo com Poulesquen *et al.* (2011) e Lu *et al.* (2021) este comportamento é decorrente da menor densidade de carga de K^+ , que proporciona menor força íon-dipolo e, conseqüentemente, menor viscosidade da solução. Comparativamente, a concentração de cátions Na^+ adsorvidos na superfície de partículas carregadas negativamente é inferior à concentração de K^+ . Segundo Lu

et al. (2021), a maior adsorção de cátions K^+ pode reduzir as forças de van der Waals e aumentar a força repulsiva da dupla camada entre as partículas carregadas, reduzindo a tensão de escoamento das misturas. Além disso, os cátions Na^+ tendem a se combinar mais facilmente com a água livre (LU *et al.*, 2021).

Figura 3.10 – Viscosidade das formulações produzidas com SSL e SKL.



Fonte: (O AUTOR).

As Equações 3.7 e 3.8 representam os modelos que correlacionam a tensão de escoamento e a viscosidade das formulações produzidas com SSL, com as frações mássicas dos componentes. Para o modelo que correlaciona a tensão de escoamento com os componentes das formulações, o R^2_{adj} é igual a 0,99 e o R^2_{pred} é igual a 0,99. Já o modelo que correlaciona a viscosidade com a fração mássica dos componentes das formulações, o R^2_{adj} é igual a 0,99 e o R^2_{pred} é igual a 0,99. Para as duas propriedades, a falta de ajuste para o modelo linear foi significativa, portanto, optou-se por usar um modelo quadrático modificado

$$\tau = 1176,12MC + 527,14RCA_T - 392,36SSL - 222,21MC.RCA_T - 2895,39MC.SSL. - 1798,39RCA_T.SSL \quad (\text{Eq. 3.7})$$

$$\mu = 153,01MC + 161,86RCA_T - 55,15SSL - 23,071MC.RCA_T - 382,22MC.SSL - 400,87RCA_T.SSL \quad (\text{Eq. 3.8})$$

As Equações 3.9 e 3.10 representam os modelos que correlacionam a tensão de escoamento e a viscosidade das formulações produzidas com SKL, com as frações mássicas dos componentes. Para o modelo que correlaciona a tensão de escoamento com os componentes das formulações, o R^2_{adj} é igual a 0,55 e o R^2_{pred} é igual a 0,29. Já o modelo que correlaciona a viscosidade com a fração mássica dos componentes das formulações, o R^2_{adj} é igual a 0,75 e o R^2_{pred} é igual a 0,65.

$$\tau = 12,67MC - 47,07RCA_T - 8,19SKL + 110,89RCA_T.SKL \quad (\text{Eq. 3.9})$$

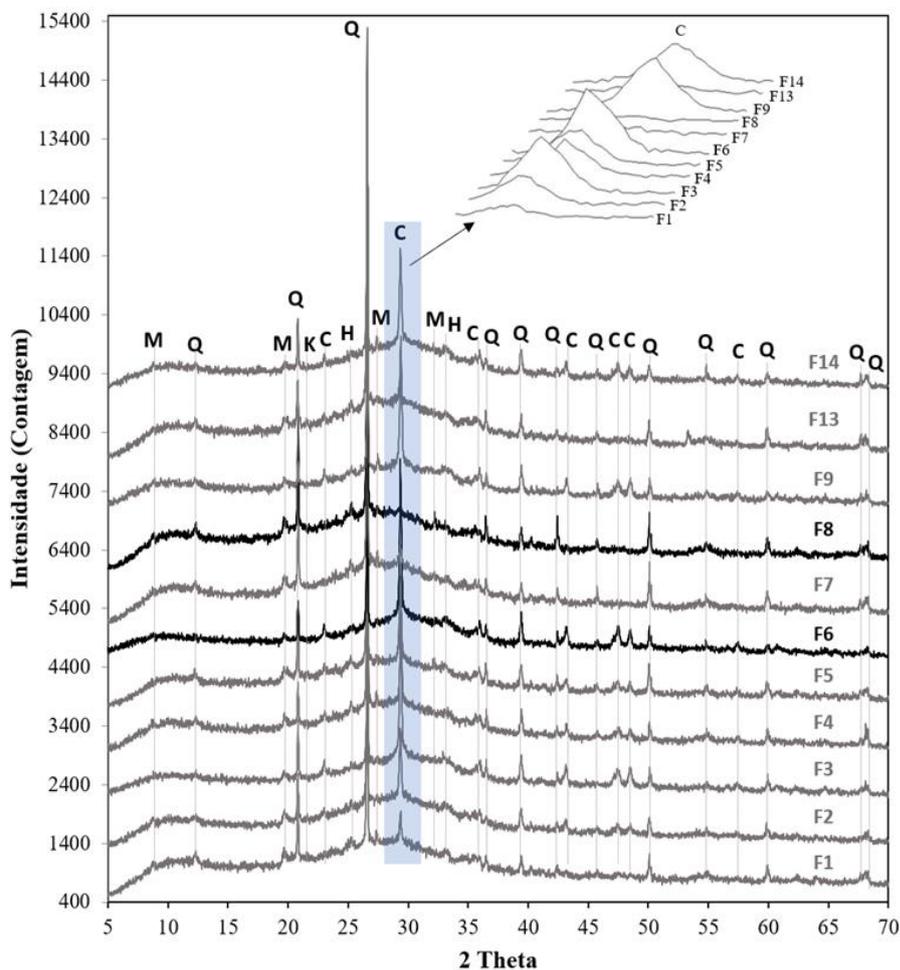
$$\mu = 7,969MC + 11,66RCA_T - 4,51SKL \quad (\text{Eq. 3.10})$$

A falta de ajuste para o modelo linear foi significativa para as duas propriedades. Na tensão de escoamento, optou-se por usar um modelo quadrático modificado com falta de ajuste não significativo. Entretanto, para a viscosidade, modificar o modelo não foi suficiente para tornar a falta de ajuste não significativa. Este comportamento é justificado pelo comportamento atípico da reologia das matrizes produzidas com SKL, que impossibilitaram a obtenção de modelos de previsão precisos.

3.2.2 Formação de fases

Os difratogramas com as identificações das fases mineralógicas para as matrizes produzidas com SSL são apresentados na Figura 3.11. Muscovita $[KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2]$, quartzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3) e caulinita $[Al_2Si_2_5(OH)_4]$ são fases provenientes do metacaulim (Santana *et al.*, 2020), que não reagiram durante as reações de álcali-ativação. A calcita ($CaCO_3$) identificada nas matrizes veio do RCA_T e o pico deste composto é maior para as matrizes com maior proporção do resíduo, conforme observado em F6.

Figura 3.11 – Fases cristalinas identificadas para as matrizes produzidas com SSL. Sendo M - moscovita, Q - quartzo, K - caulinita, H - hematita e C – calcita.



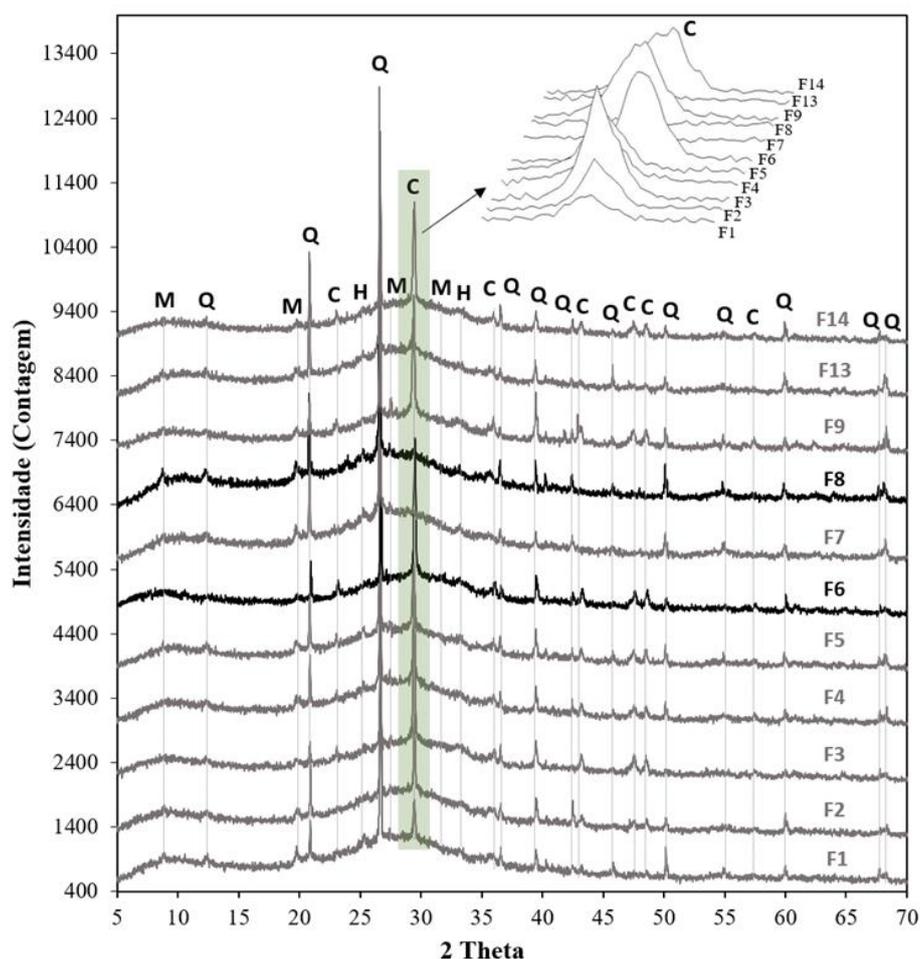
Fonte: (O AUTOR).

Com um comportamento análogo às formulações produzidas com silicato de sódio, a Figura 3.12 apresenta os difratogramas das formulações produzidas com o silicato de potássio. Foram destacadas as formulações K6, que apresenta maior fração mássica de RCA_T , e K8, que não apresenta RCA_T na sua composição e possui maior fração mássica de metacaulim.

A calcita presente no RCA_T pode ser parcialmente decomposta pela ação da solução alcalina, liberando CaO na mistura (YIP *et al.*, 2008). Entretanto, novas fases cristalinas contendo cálcio não foram identificadas, sugerindo duas hipóteses: i) O CaO pode se tornar parte do produto amorfo, reagindo com o silicato presente no sistema e formando silicato de cálcio hidratado (C–S–H) ou o aluminossilicato de

cálcio hidratado (C–A–S–H), que são fases amorfas que não são facilmente identificadas por difração de raio – X (YIP VAN DEVENTER, 2003); ii) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pode ser formada, porém por ser uma fase cristalina de fácil identificação, a ausência do pico de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ indica que este composto pode ter reagido com CO_3^{2+} , formando CaCO_3 novamente, convergindo com a presença da calcita no difratograma das matrizes com RCA_T .

Figura 3.12 – Fases cristalinas identificadas para as matrizes produzidas com SKL. Sendo M - moscovita, Q - quartzo, K - caulinita, H - hematita e C – calcita.

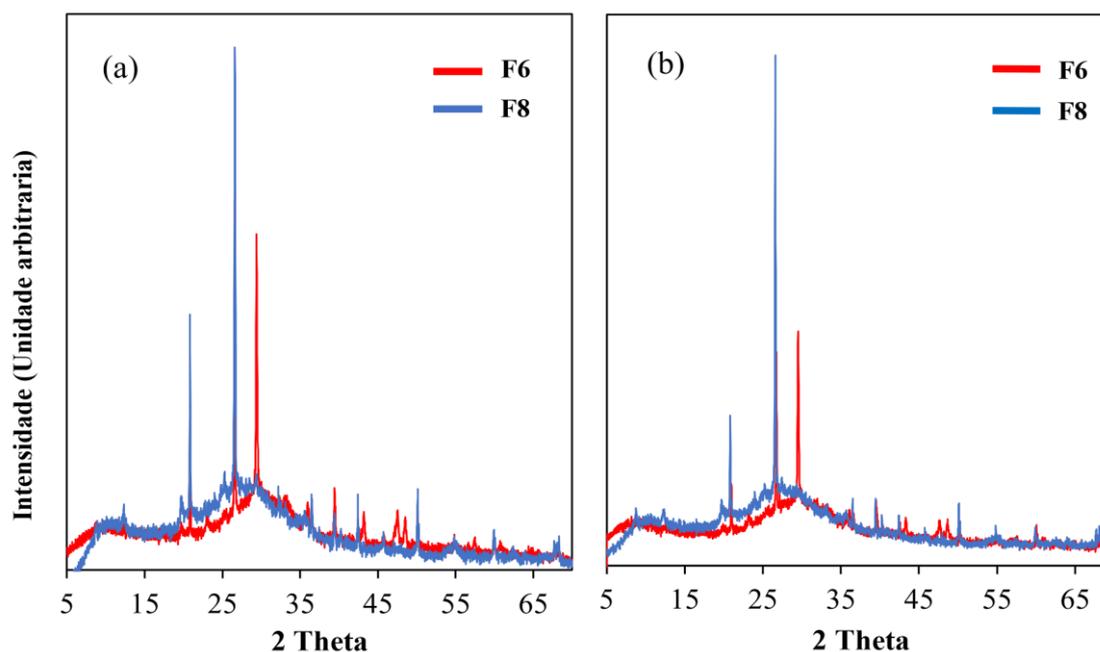


Fonte: (O AUTOR).

De acordo com Provis *et al.* (2005), os principais produtos das reações de geopolimerização são amorfos e podem ser associados com a presença de um halo amorfo localizado entre 28° e 30°. Para as matrizes produzidas com SSL e com SKL

notou-se que a inserção do RCA_T no sistema causou uma modificação do halo amorfo para ângulos maiores (Figura 3.13), o que pode ser destacado na análise comparativa das formulações F6 (substituição de 40 % de RCA_T em relação ao metacaulim, em massa) com F8 (sem RCA_T).

Figura 3.13 – Modificação do halo amorfo para F6 e F8, produzidas com a) SSL e b) SKL.



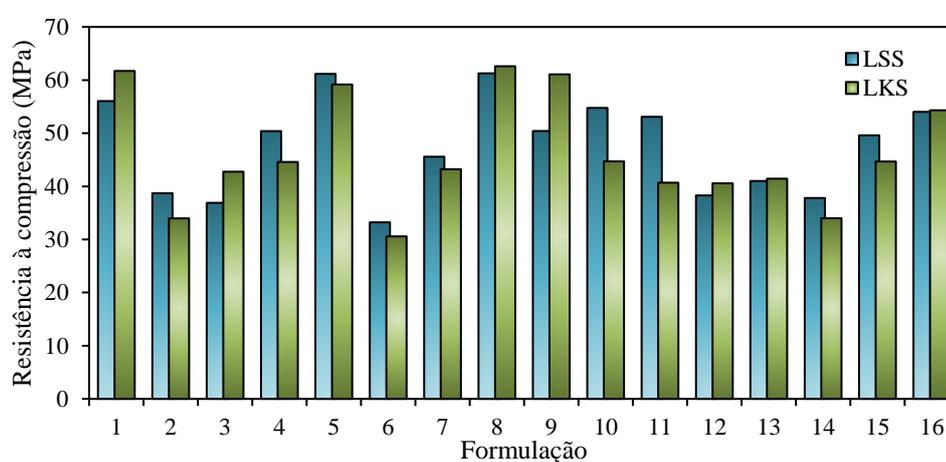
Fonte: (O AUTOR).

Sun e Vollpracht (2018) ressaltaram também que a movimentação do halo amorfo para ângulos maiores em difratogramas de matrizes geopoliméricas pode ser associado com a formação de C-A-S-H e C-S-H, que só ocorrem devido a inserção do cálcio no sistema. Em um trabalho anterior (CARNEIRO *et al.*, 2020), foram identificados em matrizes a base de RCA_T e água as fases etringita, portlandita e AFm (monocarboaluminato e hemicarboaluminato), não identificadas para as matrizes constituídas de RCA_T e metacaulim estudadas neste trabalho. A ausência destas fases pode estar relacionada com a reação preferencial do CaO com os aluminossilicatos decompostos do metacaulim para formação de C-A-S-H e C-S-H.

3.2.3 Análise físico-mecânica

Na Figura 3.14 são apresentadas as resistências à compressão para as matrizes produzidas com SSL e SKL. Nota-se que o tipo de ativador não parece exerce influência na resistência à compressão, considerando que as duas matrizes apresentam a mesma tendência para esta propriedade. Conforme pode ser observado, a formulação 6 apresenta a menor resistência para as matrizes produzidas com o SSL e para o SKL (33,23 MPa e 30,58 MPa), enquanto a formulação 8 apresenta a maior resistência (61,26 MPa e 62,60 MPa).

Figura 3.14 – Resistência à compressão aos 28 dias das matrizes produzidas com SSL e SKL.



Fonte: (O AUTOR).

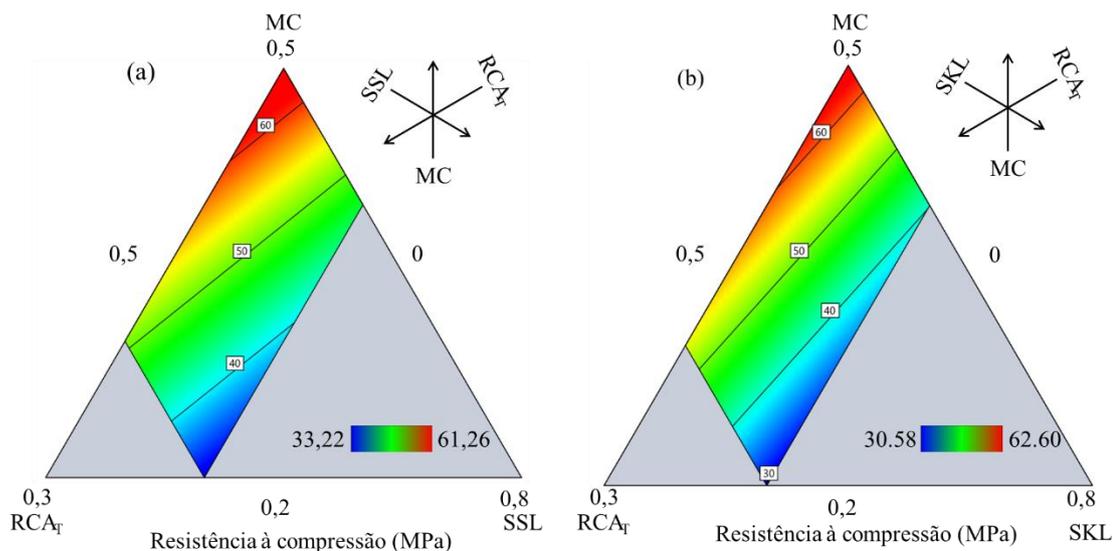
As Equações 3.11 e 3.12 representam os modelos que correlacionam a resistência à compressão (c_s) de formulações produzidas com SSL e SKL, respectivamente, com as frações mássicas de seus componentes. Para o modelo que correlaciona a resistência à compressão com os componentes das formulações produzidas com SSL, o R^2_{adj} é igual a 0.85 e o R^2_{pred} é igual a 0.82. Já o modelo para formulações produzidas com SKL, o R^2_{adj} é igual a 0.90 e o R^2_{pred} é igual a 0.88.

$$R_C = 186.96MC + 134.57RCA_T - 57.72SSL \quad (\text{Eq. 3.11})$$

$$R_C = 158.26MC + 89.93RCA_T - 28.99SKL \quad (\text{Eq. 3.12})$$

Baseado nestes modelos foi possível obter representações de superfícies que auxiliam na compreensão da influência de cada componente das matrizes na resistência a compressão da matriz (Figura 3.15a e Figura 3.15b).

Figura 3.15 – Diagrama ternário para a resistência à compressão das matrizes produzidas com SSL e SKL.



Fonte: (O AUTOR).

É evidenciado que o aumento da resistência à compressão ocorre com o aumento da fração mássica do metacaulim e com a redução da fração mássica da solução ativadora. A relação Silicato/(RCA_T+MC) dos LAA apresenta influência análoga a relação água/cimento na resistência das matrizes baseadas em CP, por mecanismos distintos. Além de F8, as formulações F1, F5, F9 e F16, com baixas relações Silicato/(RCA_T+MC), apresentaram as maiores resistências. Este comportamento está de acordo com modelos consolidados de geopolimerização, como o modelo de Glukhovsky (1994), em que a água em excesso, após dissolução dos aluminossilicatos, quando não combinada com os produtos de geopolimerização, é liberada e pode formar vazios e comprometer o desempenho mecânico da matriz.

De fato, a resistência à compressão apresenta uma correlação linear r igual a 0.80 com a fração mássica de MC e -0.75 com a fração mássica da solução para o SSL. Com o SKL, a correlação r é igual 0,68 com a fração mássica de MC e -0.88 com

a fração mássica da solução ativadora. O efeito do RCA_T nas propriedades mecânicas das matrizes não foi percebido nos diagramas ternários da Figura 3.15. Uma análise por meio dos efeitos de COX e Piepel (SNEE e PIEPEL, 2012) constataram que o efeito deste componente da pasta não foi significativo na propriedade avaliada ($\alpha = 0.05$).

Embora seja esperado que a inserção de CaO contido no RCA_T proporcione a formação de novos produtos, tais como C-A-S-H e C-S-H (Yip e Van Deventer, 2003), contribuindo com a resistência à compressão, a substituição do metacaulim (material mais reativo) pode ter reduzido a formação de N-A-S-H, compensando a formação dos novos produtos. Além disso, a adição de material rico em calcita (mais que 20% em massa) em uma mistura álcali ativada pode provocar descontinuidade na estrutura e retração da matriz. A Formulação F6, com maior fração mássica de RCA_T contém 13,56% de calcita.

Ademais, para as formulações produzidas com SKL que apresentaram menores resistências à compressão (F2, F6, F13 e F14), notou-se que as amostras fissuravam ao serem imersas em água na determinação da condutividade elétrica, ocorrendo completa deterioração. Uma hipótese plausível é que o silicato de potássio possa estar refinando os poros das matrizes e que a resistência à tração destas formulações pode ser inferior à tensão capilar, no instante inicial da imersão.

Destaca-se que a correlação linear entre a resistência à compressão e a densidade das matrizes produzidas com o silicato de potássio (0,30) foi inferior à correlação determinada para a densidade das matrizes produzidas com silicato de sódio (0,86). A fraca dependência linear entre essas propriedades pode ter sido influenciada pelo comportamento reológico das formulações produzidas com silicato de potássio e com o RCA_T . Observou-se durante a mistura que as formulações 3, 6, 9 e 12 (com elevadas proporções de RCA_T) reagiram e enrijeceram instantaneamente. Este comportamento particular para as misturas com SKL pode ter promovido microestruturas distintas das misturas produzidas com SSL, justificando a divergência dos resultados. De fato, as densidades das misturas produzidas à base de sódio variam entre 1,97 e 2,39 g/cm³, enquanto as densidades das misturas à base de potássio variam entre 2,24 e 2,43 g/cm³. Assim, observa-se que apesar dos valores mais elevados de densidade, a variação dos valores é menor para as formulações a base de potássio.

As Equações 3.13 e 3.14 representam os modelos que correlacionam a densidade das matrizes produzidas com SSL e SKL, respectivamente, com as frações mássicas de seus componentes. Para o modelo que correlaciona a densidade com os componentes das formulações produzidas com SSL, o R^2_{adj} é igual a 0.86 e o R^2_{pred} é igual a 0.81. Já o modelo para formulações produzidas com SKL, a falta de ajuste para o modelo linear foi significativa, portanto, optou-se por usar um modelo quadrático modificado com R^2_{adj} igual a 0.59 e R^2_{pred} igual a -0.12. O valor negativo do R^2_{pred} implica que a média geral dessa propriedade pode ser um melhor preditor de sua resposta do que o modelo atual.

$$\rho = 3.45MC + 2.37RCA_T + 1.40SSL \quad (\text{Eq. 3.13})$$

$$\rho = -1.44MC - 7.33RCA_T - 0.61SKL + 5.48MC.RCA_T + 13.65MC.SKL + 21.01RCA_T.SKL \quad (\text{Eq. 3.14})$$

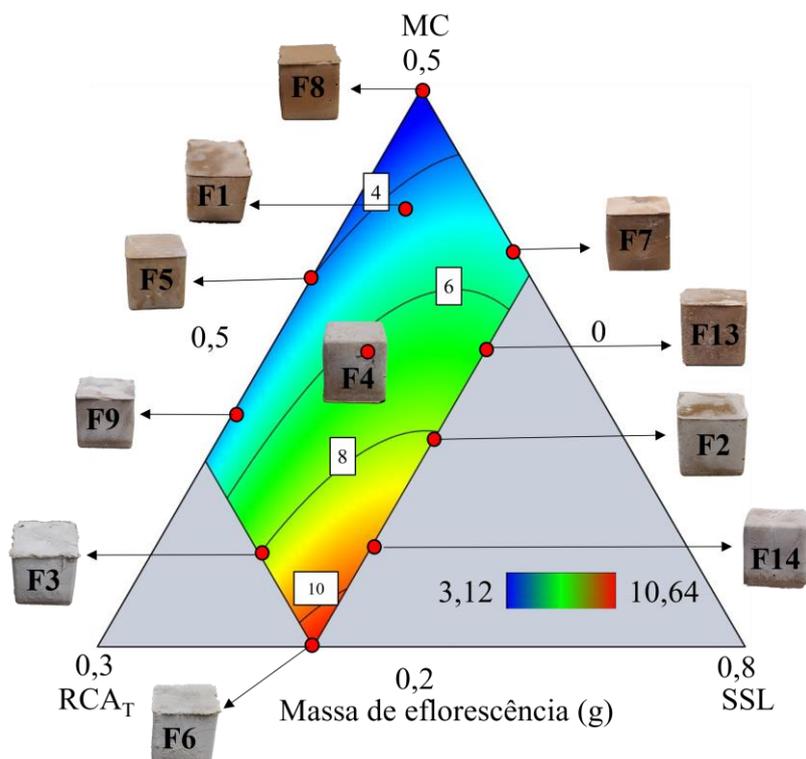
A densidade das formulações produzidas com o SKL como ativador não variara com a mesma intensidade das formulações produzidas com o SSL, proporcionando modelos de previsão distintos.

3.2.4 Análise dos álcalis livres

Para auxiliar na determinação das proporções ótimas entre os componentes da mistura e verificar a eficiência do método de dosagem, foi avaliada a massa de eflorescência extraída das matrizes e a condutividade elétrica de água destilada e deionizada da solução residual após imersão das amostras. A

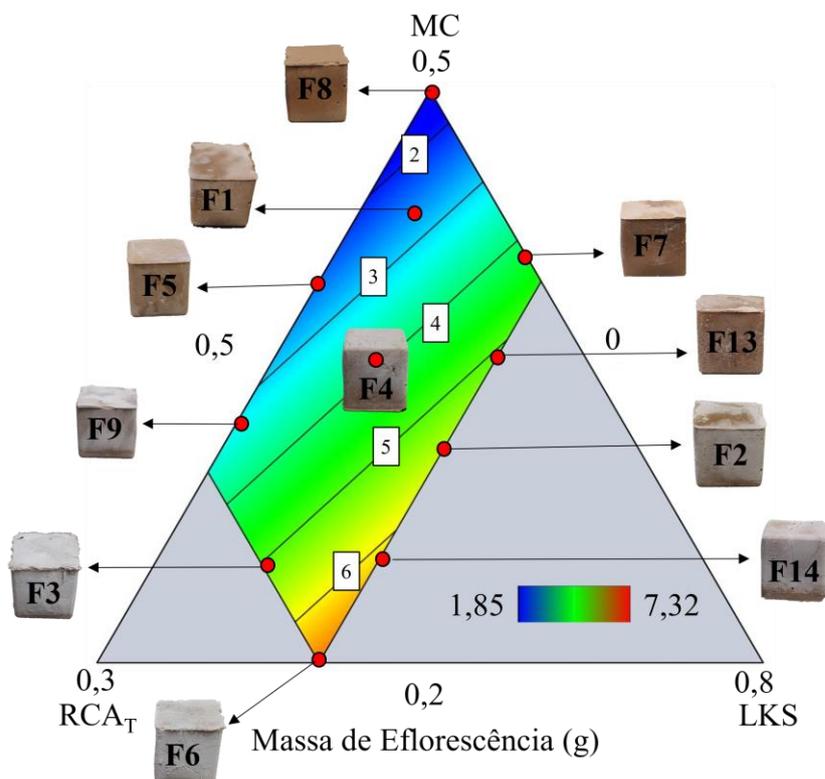
Figura 3.16 e a Figura 3.17 apresentam os diagramas ternários com a influência dos componentes na formação de eflorescência para as matrizes produzidas com SSL e SKL.

Figura 3.16 – Diagrama ternário para a massa de eflorescência das formulações com SSL.



Fonte: (O AUTOR).

Figura 3.17 – Diagrama ternário para a massa de eflorescência das formulações com SKL.



Fonte: (O AUTOR).

Nota-se que, para os dois sistemas avaliados, ocorre aumento da massa de eflorescência quando é aumentado a fração mássica da solução ativadora, ou pelo aumento da relação Silicato/(RCA_T+MC). Observando os pontos extremos do diagrama, a manifestação da eflorescência na superfície das amostras F6 (aspecto esbranquiçado), não é observado em F8. A formulação F6 apresenta razão Na₂O/Al₂O₃ igual a 1.79 E K₂O/Al₂O₃ igual a 1.46 enquanto para F8 a razão é igual a 0.66 para SSL 0.54 para SKL. A razão ótima para que a carga negativa do Al⁻ seja balanceada pelos cátions Na⁺ ou K⁺, evitando íons alcalinos livres na matriz é igual a 1 (JUENGSUWATTANANON *et al.*, 2019). Entretanto, alguns fatores como reatividade dos componentes e reologia das matrizes podem dificultar a razão (Na, K)₂O/Al₂O₃ adequada (SANTANA *et al.*, 2020).

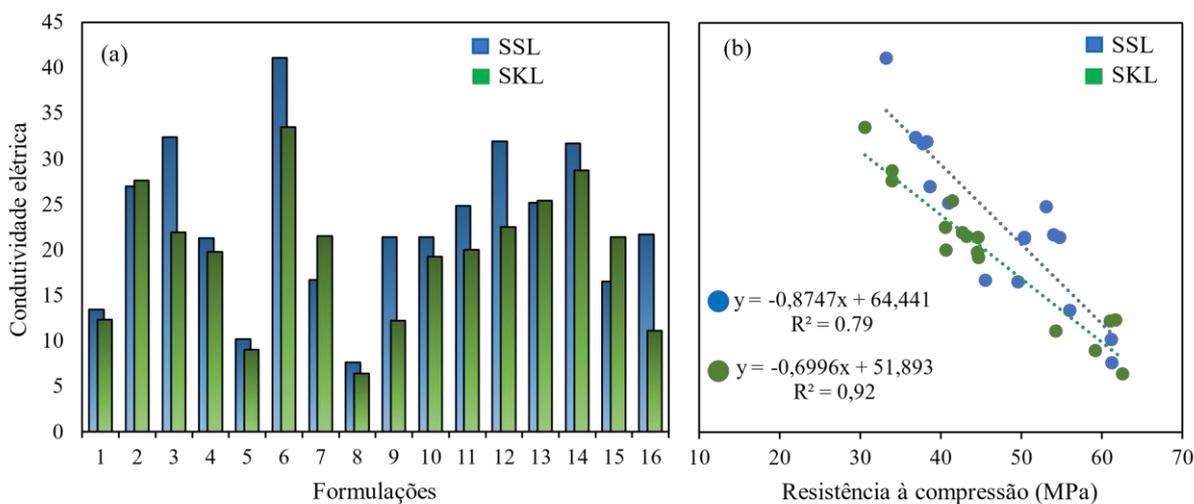
Apesar dos resultados das matrizes produzidas com SSL e SKL apresentarem comportamento semelhante, os valores da massa de eflorescência para as matrizes produzidas com LKS são consideravelmente menores. De acordo com Poulesquen (2011), as soluções ativadas à base de potássio apresentam base mais forte que as soluções à base de sódio. Conforme os autores, a taxa de ionização varia com a basicidade do íon alcalino, em que o K⁺ é superior ao Na⁺. Kani *et al.* (2012) também destacaram que misturas geopoliméricas à base de potássio são menos susceptíveis à formação de eflorescências devido à forte ligação do potássio à estrutura geopolimérica. Além disso, os cristais de carbonato de potássio são menos visíveis em comparação com o carbonato de sódio (KANI *et al.*, 2012).

Na Figura 3.18a são apresentados os valores de condutividade elétrica da solução residual para as formulações produzidas com SSL e SKL e na

Figura 3.16b é evidenciado a forte correlação que existe entre a condutividade elétrica e a resistência à compressão das matrizes avaliadas. Esta correlação já era esperada, pois a eflorescência depositada na superfície das amostras é constituída de carbonato de sódio ou potássio [(Na, K)₂CO₃] e, quando as amostras contendo Na₂CO₃ são submersas em água, ocorre a dissociação deste composto em 2Na⁺ ou 2K⁺ e CO₃⁻². O aumento do teor de elétrons livres na solução aumenta a condutividade elétrica. O excesso de íons livres, quantificados indiretamente pela condutividade elétrica, é um indicativo de que as proporções dos componentes da formulação não são adequadas, e impacta diretamente nas demais propriedades da pasta, conforme pode ser observado em F6, que além de baixa resistência à compressão e elevada

massa de material eflorescido nas superfícies das amostras, apresenta a maior condutividade elétrica para os dois sistemas avaliados.

Figura 3.18 – (a) Condutividade elétrica das formulações produzidas com SSL e SKL e (b) correlações entre a resistência a compressão e a condutividade elétrica.



Fonte: (O AUTOR).

De acordo com as análises dos efeitos de Cox e Piepel (SNEE e PIEPEL, 2012), é inferido para as matrizes produzidas com SSL que o RCA_T não apresenta influência significativa na condutividade elétrica ($\alpha = 0,05$), ou seja, a substituição do metacaulim por RCA_T parece não modificar a fixação dos álcalis nos produtos formados durante as reações de álcali-ativação. Por outro lado, para as matrizes produzidas com SKL, a análise dos efeitos mostrou que o aumento da fração mássica de RCA_T apresenta influência significativa ($\alpha = 0,05$) na redução da condutividade elétrica. Provavelmente SKL apresenta maior eficiência em decompor os componentes do RCA_T , como o CaO, que pode estar fixando os álcalis durante a formação de novos produtos de álcali-ativação.

As Equações 3.15 e 3.16 representam o modelo que correlaciona a condutividade elétrica de uma solução de imersão das matrizes com a fração mássica dos componentes da mistura.

$$\sigma = -69.55MC + 27.24RCA_T + 79.24SSL \quad (\text{Eq. 3.15})$$

$$\sigma = -87.59MC - 50.23RCA_T + 99.16SKL \quad (\text{Eq. 3.16})$$

O modelo da condutividade para as matrizes produzidas com SSL apresentou R^2_{adj} é igual a 0.95 e o R^2_{pred} é igual a 0.93 e para o SKL o R^2_{adj} é igual a 0.99 e o R^2_{pred} é igual a 0.98.

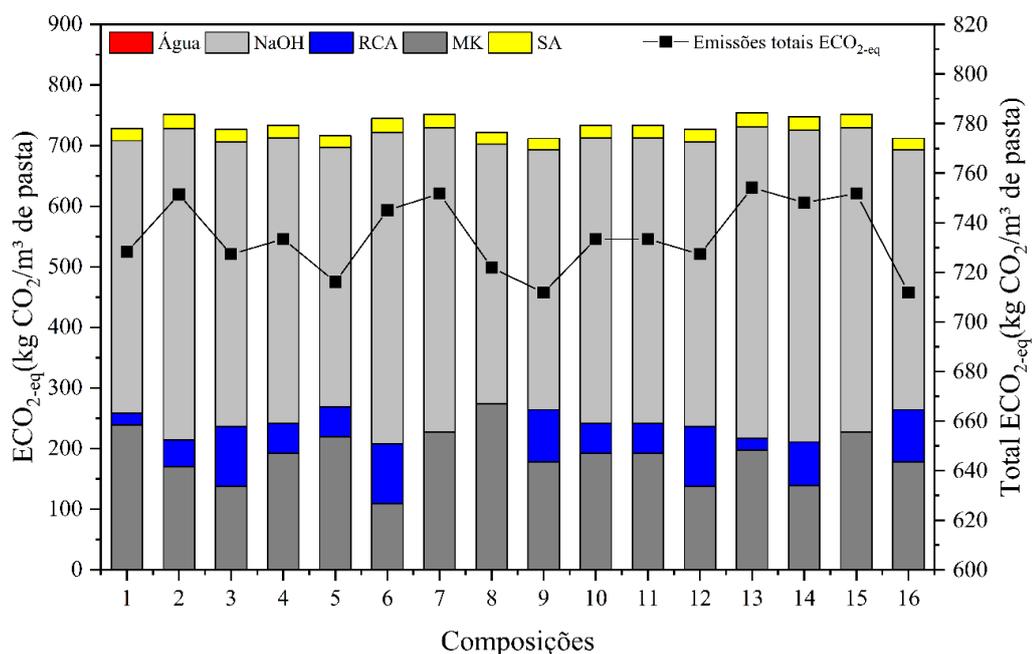
3.2.5 Análise ambiental

Na Figura 3.19 e na Figura 3.20 são apresentados os resultados das emissões CO_2 equivalentes relacionadas as composições ativadas por NaOH e KOH, respectivamente. Inicialmente, os ativadores detêm as maiores parcelas das $\text{ECO}_{2\text{-eq}}$, variando de 59-69% para o NaOH e de 65-74% para o KOH em relação ao percentual total. Isso se deve a elevada carga ambiental dos ativadores, sendo ainda mais expressivo para o KOH que apresenta $\text{ECO}_{2\text{-eq}}$ 14,51% maiores em relação ao NaOH. De fato, conforme apresentado por Turner and Collins (2013), a solução ativadora a base de NaOH, correspondeu a ~59% das $\text{ECO}_{2\text{-eq}}$ totais. Dentre as composições avaliadas por Villaquirán-Caicedo and de Gutiérrez (2018), ativadas com KOH, a parcela de $\text{ECO}_{2\text{-eq}}$ relacionadas ao KOH, variou de 46-88% das emissões totais.

Os valores apresentados nesta pesquisa são elevados, em virtude de os cálculos serem realizados para pastas. Quando os ligantes álcali-ativados forem incorporados em concretos, os valores serão menores, considerando que, aproximadamente, 70% do volume do concreto é constituído por agregados (MEHTA E MONTEIRO, 2014). Os agregados possuem baixas $\text{ECO}_{2\text{-eq}}$ relacionadas ao processo de extração e beneficiamento.

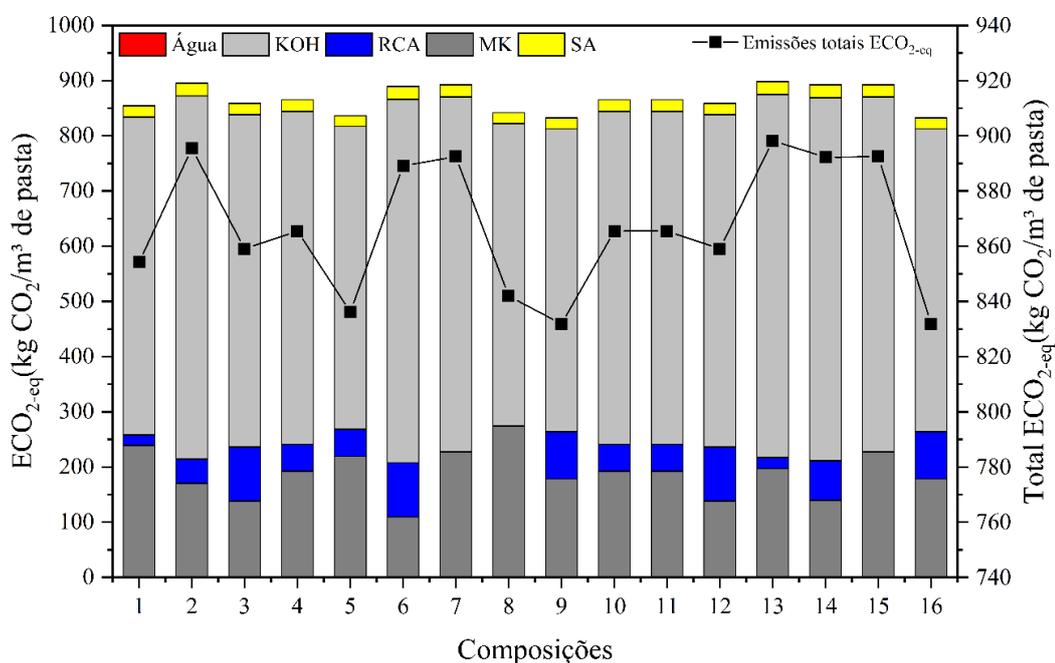
As emissões relacionadas a água foram praticamente insignificantes (0,01-0,02%). A sílica ativa, contribui com 2-3% das $\text{ECO}_{2\text{-eq}}$ totais, pois é um resíduo industrial e necessita de pouco beneficiamento para ser utilizada. Seguindo, quando analisamos os materiais precursores (MC e RCA_T), os percentuais relacionados ao MC variam de 15-38% para o NaOH de 12-33% para o KOH. Para o RCA_T , os valores são de 0-14% e de 0-11%, respectivamente para o ativador NaOH e KOH. Considerando que esses materiais estão presentes em maior quantidade no ligante álcali-ativado, as $\text{ECO}_{2\text{-eq}}$ são inferiores quando comparamos com os ativadores.

Figura 3.19 – Emissões equivalentes para as composições ativadas por NaOH.



Fonte: (O AUTOR).

Figura 3.20 – Emissões equivalentes associadas as composições ativadas por KOH.

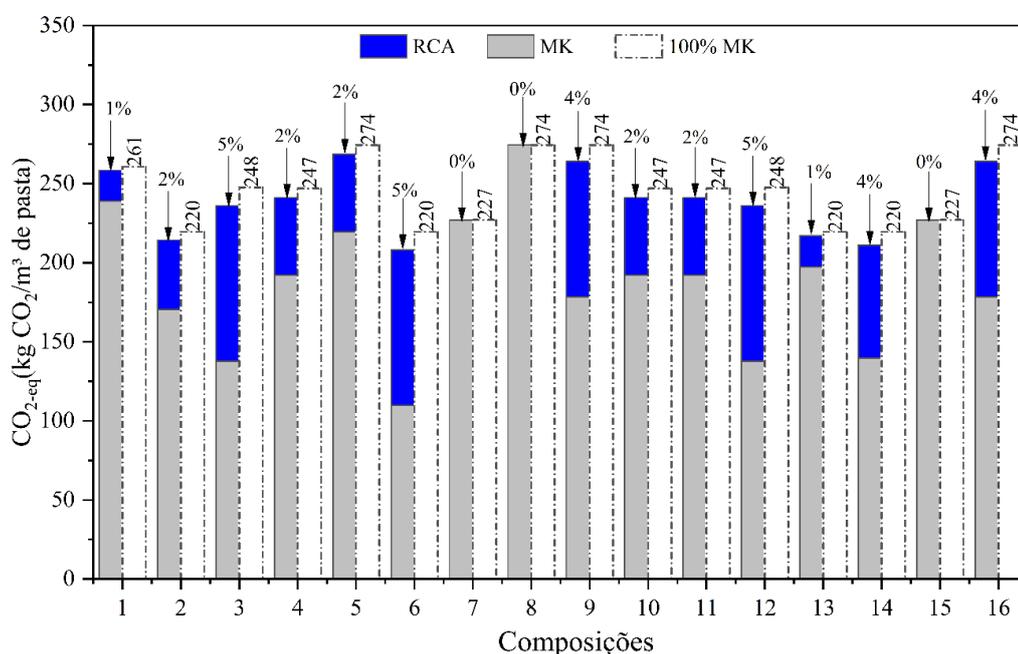


Fonte: (O AUTOR).

Na Figura 3.21, é apresentado um comparativo, das ECO_{2-eq} , caso as misturas fossem realizadas com 100% MC. Em análise a Figura 3.21, nota-se reduções modestas, não ultrapassando 5% das ECO_{2-eq} totais relacionadas aos precursores. O

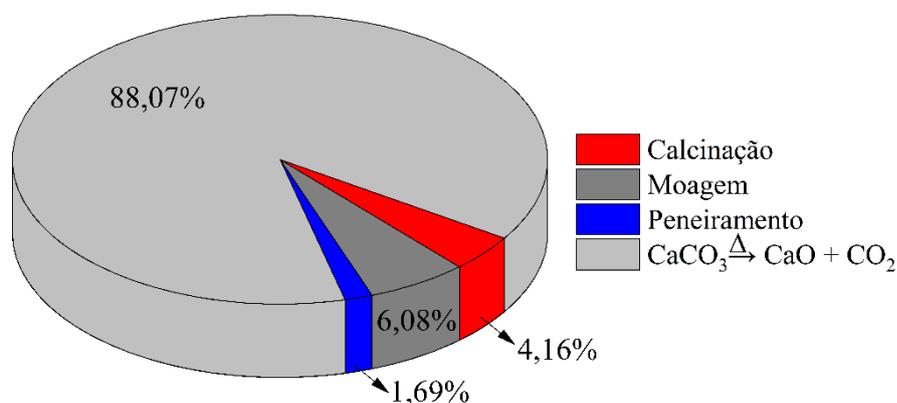
fato se deve, mesmo o RCA_T possuindo ECO_{2-eq} ~15% menores que o MC, como o percentual de substituição é baixo, as reduções acabam não sendo expressivas. Mesmo assim, a incorporação de RCA_T em matrizes álcali-ativadas é de suma importância, pois o amianto contido no RCA_T é um passivo ambiental e social (THIVES *et al.*, 2022). Considerando os processos de beneficiamento do RCA, nota-se que 88,07% das ECO_{2-eq} são oriundas da decomposição da calcita durante o tratamento térmico, conforme apresentado na Figura 3.22.

Figura 3.21 – Comparativo das emissões associadas aos precursores, caso utilizado apenas MC.



Fonte: (O AUTOR).

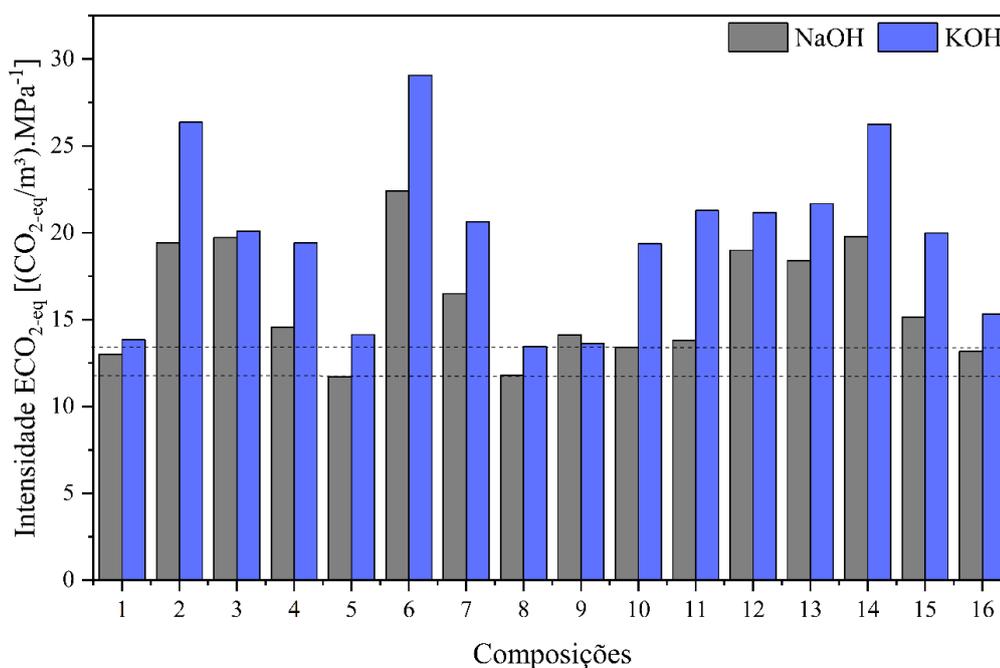
Figura 3.22 – ECO_{2-eq} relacionadas ao tratamento e beneficiamento do RCA.



Fonte: (O AUTOR).

Na Figura 3.23, são apresentados os resultados de intensidade de $\text{ECO}_{2\text{-eq}}$ (IC) das composições avaliadas ativadas por NaOH e KOH. Quanto menor for o IC, mais ecoeficiente é a composição, sendo um bom indicador de ambiental. Dessa forma, para o ativador NaOH a composição com menor IC é a 5 e para o KOH é a 8, com valores de 11,71 e 13,45 ($\text{kg CO}_{2\text{-eq}}/\text{m}^3$). MPa^{-1} . O fato se deve ao bom desempenho mecânico das composições (ver item 3.2.3) e as baixas $\text{ECO}_{2\text{-eq}}$ destas matrizes (Figura 3.19 e Figura 3.20). Conforme já era esperado, as composições com maiores teores de ativadores (2, 6, 13 e 14), apresentaram maiores ICs, devido as maiores emissões de CO_2 dos ativadores, conforme apresentado anteriormente.

Figura 3.23 – Intensidade de $\text{ECO}_{2\text{-eq}}$ para as composições ativadas por NaOH e por KOH.



Fonte: (O AUTOR).

Por fim, com relação análise ambiental relacionadas às emissões de CO_2 , mesmo que as reduções tenham sido pequenas com a substituição parcial de MC por RCA_T , a valorização e inertização de resíduos de materiais que contenham amianto é de grande interesse ambiental e, principalmente, social, uma vez que as fibras de amianto são responsáveis por inúmeras doenças graves, contaminação de solos e águas (MALINCONICO *et al.*, 2022; OBMIŃSKI, 2022). Por outro lado, estimativas apontam que entre 1940 e 2018, no Brasil foram produzidos 100 milhões de toneladas

de produtos manufaturados a base de amianto (USGS, 2021). Assim, após cumprirem sua vida, esses resíduos deverão ser descartados de maneira correta para impedir sinistros sociais e ambientais.

3.2.6 Otimização simultânea e validação dos modelos

Nos procedimentos de dosagem em que é importante considerar diversas respostas experimentais como, por exemplo, na dosagem de concretos autoadensáveis, em que há a necessidade de se obterem valores específicos para os parâmetros reológicos, bem como para a resistência mecânica, os métodos de otimização simultânea tornam-se imprescindíveis. O objetivo da otimização simultânea é obter a proporção ótima entre os ingredientes da mistura para que múltiplos requisitos de comportamento sejam atendidos.

Derringer e Suich (1980) propuseram um método de otimização múltipla baseado na desejabilidade global (D), que consiste na média geométrica das desejabilidades individuais (d_i) obtidas da solução (Equação 3.9). As desejabilidades são notas (pesos ou pontuações) entre 0 a 1, atribuídas ao valor de cada variável através de funções desejabilidade de maximização, de minimização, de alvo ou de faixa. O método de otimização de Derringer e Suich (1980) busca maximizar a desejabilidade global da solução.

$$D = \sqrt[k]{d_1 \times d_2 \times d_3 \times \dots \times d_k} \quad (\text{Eq. 3.17})$$

Em que D é a desejabilidade global, k é o número de variáveis de resposta e fatores, quando necessário, considerados na otimização e d_i é a desejabilidade obtida para a solução referente a i ésima variável.

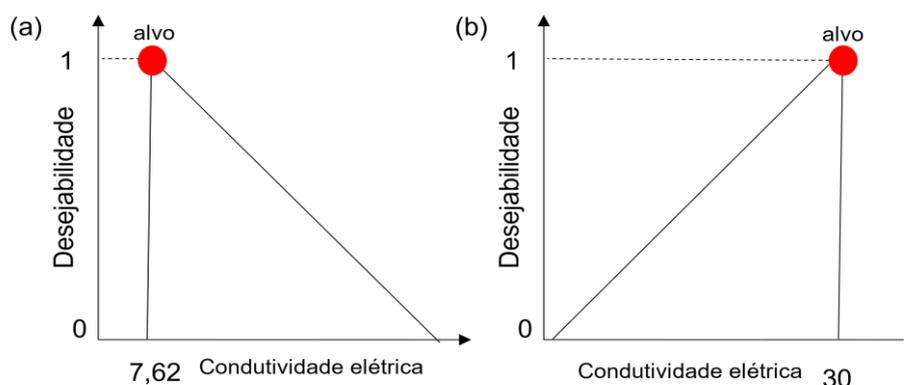
Para este projeto de mistura, a otimização foi realizada utilizando o *software Design-Expert®* com base na função desejabilidade proposta por Derringer e Suich (1980). A desejabilidade considerando a próxima etapa deste trabalho (Cap. 4), em que as fibras vegetais serão expostas em distintas matrizes, também foram otimizadas para cada sistema (SSL e SKL) duas formulações, considerando a agressividade da pasta álcali ativada:

i) A primeira, com desejabilidade igual a 1 para a condutividade elétrica igual a 7,62 mS/cm (ou seja, uma matriz com menor agressividade), denominada de $N_{\text{mín}}$ para as formulações ativadas por silicato de sódio líquido (SSL) e de $K_{\text{mín}}$, para as formulações ativadas por silicato de potássio líquido (SK)L (Figura 3.24a).

ii) A segunda, com condutividade elétrica igual a 30 mS/cm (com maior agressividade), denominada de $N_{\text{máx}}$ para as formulações ativadas por SSL e de $K_{\text{máx}}$, para as formulações ativadas por SKL (Figura 3.24b).

Estes valores foram estabelecidos com base nos resultados experimentais, de forma que sejam valores possíveis de serem obtidos para os dois sistemas, ou seja, as formulações foram determinadas visando obter matrizes com a mesma classe de agressividade para diferentes ativadores.

Figura 3.24 – Desejabilidade para a) matriz com baixa agressividade e b) matriz agressiva, quanto a condutividade elétrica.



Fonte: (O AUTOR).

As demais propriedades não foram incluídas na otimização por já apresentarem fortes correlações lineares com a condutividade elétrica. Por exemplo, a minimização da condutividade elétrica implica em uma matriz com menos álcalis livres e, conseqüentemente, com menor manifestação de eflorescências. De acordo com a simulação realizada no *software Design-Expert*[®], as formulações ótimas que atendem os critérios requeridos são apresentadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Formulações ótimas por meio da função de desejabilidade e com as condições pré-estabelecidas.

| Formulação | MC | RCA _T | SSL ou SKL | Condição de contorno |
|-------------------------|-------|------------------|------------|-----------------------|
| Na _{mín} (SSL) | 0,474 | 0,013 | 0,513 | $\sigma = 7,62$ mS/cm |
| Na _{máx} (SSL) | 0,286 | 0,127 | 0,586 | $\sigma = 30$ mS/cm |
| K _{mín} (SKL) | 0,490 | 0,000 | 0,510 | $\sigma = 7,62$ mS/cm |
| K _{máx} (SKL) | 0,252 | 0,148 | 0,600 | $\sigma = 30$ mS/cm |

Fonte: (O AUTOR).

A resistência à compressão (R_c) e a condutividade elétrica (σ) estabelecidas para estas formulações, bem como os intervalos de confiança, os resultados obtidos experimentalmente e os erros associados são apresentados nas tabelas a seguir:

Tabela 3.8 – Valores previstos e observados para as propriedades da formulação Na_{mín}.

| Propriedade (Na _{mín}) | Previsto pelo modelo | Limite inferior ($\alpha=0.05$) | Limite superior ($\alpha=0.05$) | Resultado experimental | Desvio |
|----------------------------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------|--------|
| R _c (MPa) | 61,26 | 57,52 | 65,01 | 60,35 | 0,90 |
| σ (mS/cm) | 8,07 | 5,87 | 10,26 | 7,88 | 0,19 |

Fonte: (O AUTOR).

Tabela 3.9 – Valores previstos e observados para as propriedades da formulação Na_{máx}.

| Propriedade (Na _{máx}) | Previsto pelo modelo | Limite inferior ($\alpha=0.05$) | Limite superior ($\alpha=0.05$) | Resultado experimental | Desvio |
|----------------------------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------|--------|
| R _c (MPa) | 39,78 | 37,18 | 42,38 | 40,42 | 0,67 |
| σ (mS/cm) | 30,00 | 28,48 | 31,52 | 28,50 | 1,40 |

Fonte: (O AUTOR).

Tabela 3.10 – Valores previstos e observados para as propriedades da formulação K_{mín}.

| Propriedade (K _{mín}) | Previsto pelo modelo | Limite inferior ($\alpha=0.05$) | Limite superior ($\alpha=0.05$) | Resultado experimental | Desvio |
|---------------------------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------|--------|
| R _c (MPa) | 61,71 | 57,91 | 65,50 | 57,36 | 4,35 |
| σ (mS/cm) | 8,00 | 7,01 | 8,98 | 7,58 | 0,42 |

Fonte: (O AUTOR).

Tabela 3.11 – Valores previstos e observados para as propriedades da formulação $K_{m\acute{a}x}$.

| Propriedade ($K_{m\acute{a}x}$) | Previsto pelo modelo | Limite inferior ($\alpha=0.05$) | Limite superior ($\alpha=0.05$) | Resultado experimental | Desvio |
|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------|--------|
| R_c (MPa) | 32,39 | 29,25 | 35,53 | 33,55 | 1,16 |
| σ (mS/cm) | 30,00 | 29,19 | 30,81 | 28,60 | 1,40 |

Fonte: (O AUTOR).

Percebe-se que os valores experimentais não apresentam desvios elevados dos valores previstos com base nos modelos estabelecidos, estando contidos nos intervalos de confiança.

3.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi proposta a avaliação de ligantes álcali-ativados produzidos com metacaulim e com resíduo de cimento-amianto tratado, dosado por meio do Delineamento Estatístico de Experimentos com Misturas. Com base nas análises realizadas foi constatado que:

Para ambos os ativadores utilizados, a relação entre a solução e os materiais particulados governam o comportamento da tensão de escoamento e da viscosidade plástica das formulações. Entretanto, para as formulações ativadas por SKL e com elevada proporção de RCA_T , ocorreu um rápido aumento da consistência das misturas, com formação inicial de aglomerados, seguido de *flash set*. Este comportamento está associado com a maior eficiência da solução SKL em decompor os silicatos e aluminatos do metacaulim, associado à presença da calcita presente no RCA_T , que apresenta uma superfície que favorece a nucleação e crescimento do gel de silicato de cálcio hidratado em idades precoces. Este comportamento atípico foi um empecilho para a determinação de modelos de previsão das propriedades reológicas das matrizes produzidas com SKL.

Embora a calcita esteja agindo como acelerador de pega das formulações, a análise mineralógica mostrou que uma parcela deste composto permanece não reagida no sistema, sendo identificada no difratograma do RCA_T e das formulações com este componente. A movimentação do halo amorfo quando se insere RCA_T nas

formulações indicou que pode estar ocorrendo a formação de novas fases associadas à presença do cálcio como o C-A-S-H e o C-S-H.

A resistência à compressão das matrizes avaliadas também apresentou dependência linear com a proporção da solução ativadora, convergindo com os modelos de álcali-ativação consolidados na literatura, que sugerem que durante a condensação do gel, a água não combinada é liberada, promovendo vazios ou até mesmo retração por secagem das matrizes. A inserção do RCA_T não apresentou correlação linear com a resistência à compressão, indicando que a inserção de até 40% deste resíduo pode não estar comprometendo o desempenho mecânico das matrizes, ou seja, o RCA_T pode estar promovendo a produção de novos produtos (C-S-H e C-A-S-H) para compensar a redução do N-A-S-H, ao ser reduzido o teor de metacaulim.

O método proposto para avaliar o teor de sódio livre das formulações por meio da condutividade elétrica foi eficiente e os modelos estão de acordo com a quantificação da massa de eflorescência formada, com a resistência à compressão e com a análise visual da manifestação de eflorescência. De acordo com esta análise constatou-se que misturas à base de potássio são menos susceptíveis à formação de eflorescência devido à forte ligação do potássio à estrutura de matrizes álcali-ativadas. Além disso, percebeu-se que as razões $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ governam a intensidade de eflorescência e que a presença do RCA_T não influenciou no comportamento deste fenômeno.

De forma geral, os resultados mostram que a produção de matrizes álcali-ativadas pode ser uma alternativa tecnicamente viável para a valorização do RCA_T. Entretanto, para a consolidação deste material para produção de compostos binários em associação ao metacaulim, torna-se necessária uma análise do ciclo de vida para avaliar se os gastos energéticos e a liberação de CO₂ do tratamento térmico do RCA_T são inferiores aos impactos associados à produção do metacaulim. Em conjunto, deve-se considerar que o uso do RCA_T está associado à eliminação de um resíduo perigoso do meio ambiente.

4 EXPOSIÇÃO DIRETA DAS FIBRAS VEGETAIS

Para antepor se essas fibras são duráveis em LAA ou se sofrem os mesmos mecanismos de degradação relacionados ao CP (mineralização e hidrólise-alcálica), foram avaliados o comportamento mecânico, a aderência e o comportamento térmico das fibras de sisal naturais e tratadas, após exposição nas matrizes previamente otimizadas. Foi estudado também, a aderência matriz/fibra por meio de ensaio de *pullout*.

4.1 METODOLOGIA

4.1.1 Materiais

4.1.1.1 Ligante álcali-ativado

Para a produção das matrizes foram utilizados como precursor aluminossilicato o metacaulim (fornecido pela Metacaulim do Brasil) e como precursor rico em cálcio o resíduo de cimento-amianto tratado termicamente (RCA_T). Como soluções ativadoras foram produzidas soluções com sílica ativa, água destilada, hidróxido de sódio (98% de pureza) e hidróxido de potássio (98% de pureza). A Caracterização destes materiais são detalhadas no item 3.1.1.

4.1.1.2 Fibra de sisal

A fibra vegetal avaliada neste estudo foi a fibra de sisal (*Agave Sisalana*), proveniente da cidade de Capim Grosso, Bahia – Brasil (Figura 4.1). As fibras foram lavadas em água destilada (50 °C) e secadas em estufa (80 °C) por 48 horas, removendo os açúcares impregnados superficialmente, denominadas de referência (REF). Após a secagem, as fibras foram divididas em dois grupos, o primeiro submetido a um tratamento físico de hornificação (HORN) e o segundo a um tratamento químico, por imersão em solução de NaOH (ALC):

- i) A hornificação foi realizada colocando as fibras em um recipiente com água (22 ± 2 °C) durante 3 horas. Em seguida, foram secadas à temperatura de 80°C, em estufa, durante 16 h, com posterior resfriamento lento até a temperatura de 22 °C,

para evitar possível choque térmico (FERREIRA et al., 2014). O procedimento foi repetido por 2, 5, 8 e 10 ciclos.

- ii) O tratamento alcalino foi realizado imergindo as fibras em soluções com 0,5%, 1%, 3% e 5% de NaOH à temperatura ambiente e mantendo-as imersas por uma hora. Após a imersão na solução alcalina, as fibras de sisal foram lavadas com água até um pH neutro ser atingido e, finalmente, secas a 80 °C durante 16 horas (KABIR et al., 2012).

Figura 4.1 – Extração e processamento da fibra de sisal (Autor, 2022).



Fonte: (O AUTOR).

De acordo com testes preliminares de laboratório e avaliação das propriedades (capacidade de absorção de água, resistência à tração e grau de cristalinidade), determinou-se que 5 ciclos foi a quantidade de ciclos ótima para a hornificação e solução de 1% de NaOH como teor ótimo de NaOH para o tratamento químico.

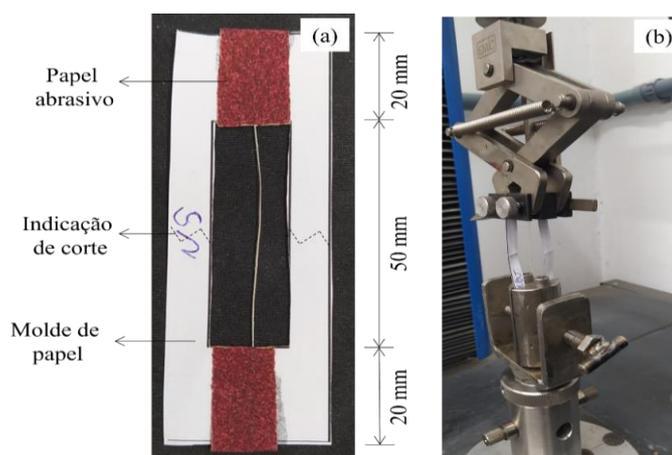
As fibras foram avaliadas por DRX, com espectros de difração obtidos para uma faixa de varredura (2θ) entre 5° e 50°. Para este ensaio, as fibras foram secadas em estufa (40 °C) por 24 horas e cortadas em pequenas partículas com auxílio de uma guilhotina de papel. O índice de cristalinidade (C_{rl}), que é um dos mais importantes parâmetros de avaliação da eficiência do tratamento de uma FV (MARVILA et al., 2021), foi calculado de acordo com a Equação 4.1.

$$C_{rl} = \frac{I_{cr} - I_{am}}{I_{cr}} \times 100 \quad (\text{Eq. 4.1})$$

em que, I_{cr} é a intensidade do pico do maior plano cristalino da celulose, representando a região cristalina (2θ entre 22° e 23°) e I_A é a intensidade de pico da região amorfa mais intensa para celulose (2θ entre 18° e 19°).

As propriedades mecânicas das fibras foram determinadas por meio do método proposto pela ASTM C1557 (2008), possibilitando determinar a resistência à tração, o alongamento na ruptura e o módulo Young. Para as três fibras avaliadas, o ensaio foi realizado em 15 amostras de fibras de sisal com 50 mm de comprimento, utilizando um incremento de deslocamento de 2 mm/min em uma máquina universal de ensaios INSTRON, modelo 23-10, com célula de carga com capacidade de 2 kN (Figura 4.2).

Figura 4.2 – Configuração do ensaio de tração direta: a) fibra fixada no gabarito de papel; b) gabarito de papel fixado nas garras de tração.



Fonte: (O AUTOR).

Para execução do ensaio, as fibras foram fixadas em um gabarito de papel para melhor alinhamento na máquina e o papel abrasivo foi colado nas extremidades do gabarito para garantir a aderência com as garras superior e inferior. A medida de deslocamento foi realizada por meio da medida da movimentação do pórtico do equipamento, sendo impossibilitado o uso de extensômetro devido ao pequeno comprimento da fibra. Foram consideradas apenas as rupturas que ocorreram próximas da seção central, eliminando o efeito da garra na ruptura.

Para o cálculo da área da seção transversal equivalente a uma circunferência, os diâmetros equivalentes das fibras de sisal foram determinados por meio de um

microscópio óptico, sendo definido como a média de leitura de três medidas distribuídas ao longo do comprimento de cada fibra.

Na determinação da capacidade de absorção de água das fibras [$A_{(%)}$] foram utilizados feixes das fibras em comprimentos de 30 mm e aproximadamente 1 g, secos em estufa a 80 °C até alcançar a constância de massa, aferindo-se a massa seca (M_s). Em seguida, as fibras foram imersas em água e secas superficialmente com um pano úmido e pesadas após 3, 24 e 48 horas de imersão (M_u). A absorção de água foi calculada conforme a Equação 4.2.

$$A_{(\%)} = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad (\text{Eq. 4.2})$$

A densidade das fibras obtidas por picnômetro a gás hélio (AccuPyc II 1340 Micromeritics).

4.1.2 Dosagem e produção das matrizes

Um dos principais mecanismos de degradação das fibras vegetais em matrizes a base de CP é a hidrólise alcalina (TOLÊDO FILHO *et al.*, 2000; FERREIRA *et al.*, 2014; CASTOLDI *et al.*, 2022), que pode ser mitigada por meio de alterações na matriz. Neste sentido, para verificar a influência da eficiência da dosagem dos LAA na durabilidade de FV, foram estabelecidas 4 formulações com diferentes ativadores alcalinos e agressividades (Tabela 4.1). A dosagem da matriz foi conduzida por meio do Delineamento Estatístico de Experimentos com Misturas (DEEM), utilizando o *software Design-Expert®*, a ferramenta *i-Optimal Custom Designs* e o algoritmo *Best*, conforme metodologia detalhada por Santana *et al.* (2023) e na seção 3 desta tese. As características das matrizes são apresentadas a seguir:

- i) $N_{\text{mín}}$ – formulação de matriz ativada com solução de silicato de sódio otimizada de forma a minimizar a concentração de íons alcalinos livres na solução dos poros;
- ii) $N_{\text{máx}}$ – formulação de matriz ativada com solução de silicato de sódio otimizada de forma a maximizar a concentração de íons alcalinos livres na solução dos poros.

- iii) K_{\min} – formulação de matriz ativada com solução de silicato de potássio otimizada de forma a minimizar a concentração de íons alcalinos livres na solução dos poros.
- iv) K_{\max} – formulação de matriz ativada com solução de silicato de potássio otimizada de forma a maximizar a concentração de íons alcalinos livres na solução dos poros.

O controle dos íons alcalinos livres na solução dos poros da matriz foi realizado indiretamente por meio da condutividade elétrica da solução residual, obtida após imersão de amostras em água destilada e deionizada. As amostras utilizadas neste ensaio foram previamente submetidas a ensaio de lixiviação dos íons alcalinos livres e detalhes da metodologia podem ser observados no item 3.1.6.

A Tabela 4.1 apresenta as frações mássicas dos componentes de cada formulação e os valores de resistência à compressão (R_c), densidade (ρ), de corpos de prova produzidos com as formulações N_{\min} , N_{\max} , K_{\min} e K_{\max} , bem como a condutividade elétrica (σ) da solução residual, determinados após 28 dias em cura em ambiente com temperatura de (25 ± 2) °C e umidade relativa de (65 ± 5) %. A composição química da solução residual foi estabelecida por meio de um espectrômetro de absorção atômica com chama (Varian, 220 FS).

Tabela 4.1 – Formulações das matrizes álcali-ativadas utilizadas no ensaio de exposição.

| Formulação | Fração mássica | | | Propriedades | | | Composição química (mg/L) | | | | pH |
|------------------------------|----------------|------------------|-------|----------------------|-----------------------------|------------------|---------------------------|-----|------|------|-------|
| | MC | RCA _T | Sol. | R _c (MPa) | ρ (g/cm ³) | σ (mS/cm) | Ca | Mg | Na | K | |
| N_{min} (SSL) | 0,474 | 0,013 | 0,513 | 60,35 ± 1,81 | 2,35 ± 0,006 | 7,88 | < 2 | < 2 | 301 | 106 | 10,85 |
| N_{max}(SSL) | 0,286 | 0,127 | 0,586 | 40,42 ± 0,55 | 2,14 ± 0,003 | 28,60 | < 2 | < 2 | 2753 | 43 | 10,10 |
| K_{min} (SKL) | 0,490 | 0,000 | 0,510 | 57,36 ± 2,89 | 2,44 ± 0,017 | 7,58 | < 2 | < 2 | 222 | 107 | 10,76 |
| K_{max} (SKL) | 0,252 | 0,148 | 0,600 | 33,55 ± 0,03 | 2,25 ± 0,017 | 28,50 | < 2 | < 2 | 243 | 8802 | 10,04 |

Fonte: (O AUTOR).

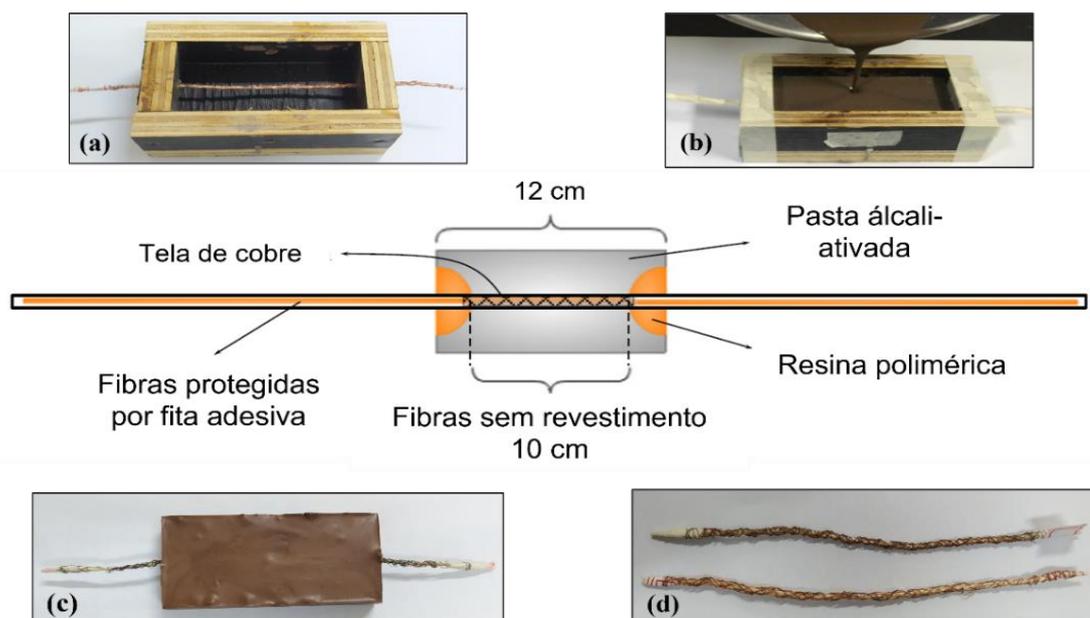
As misturas foram produzidas em misturador planetário com capacidade de 5 L, sendo que o metacaulim e o RCA_T foram misturados por 30 segundos, seguido da

adição da solução ativadora durante 30 segundos e misturado por mais 30 segundos. O misturador foi desligado por 30 s para raspar as laterais e a pá misturadora, sendo religado novamente por mais 30 segundos. Todo o processo foi realizado em baixa velocidade ($62,5 \pm 5$ rpm).

4.1.3 Ensaio de exposição direta

O ensaio de exposição direta foi baseado no trabalho de Wei e Meyer (2015), realizado com fibras vegetais e matriz de CP. No método proposto, um molde com um conjunto com 20 fibras de sisal é preenchido com o ligante. Para facilitar a extração das fibras do bloco, o feixe de fibras dentro da pasta foi envolvido por fios de cobre. Uma resina polimérica foi utilizada para não permitir a perda da pasta pelo orifício lateral da forma. O ensaio foi realizado para as fibras (REF, ALC e HORN) inseridas nas quatro matrizes (N_{\min} , N_{\max} , K_{\min} e K_{\max}) dosadas preliminarmente. A Figura 4.3 apresenta o esquema da metodologia proposta e a preparação das amostras.

Figura 4.3 – Esquema do ensaio de exposição (Adaptado de Wei e Meyer, 2015): a) feixe de fibras envolvidas em fios de cobre, inserido na forma e fixados lateralmente; b) lançamento da mistura álcali-ativada ; d) corpo de prova após desmoldagem; e) feixes de fibras extraídos dos corpos de prova após 28 dias em ambiente com temperatura e umidade controlada.



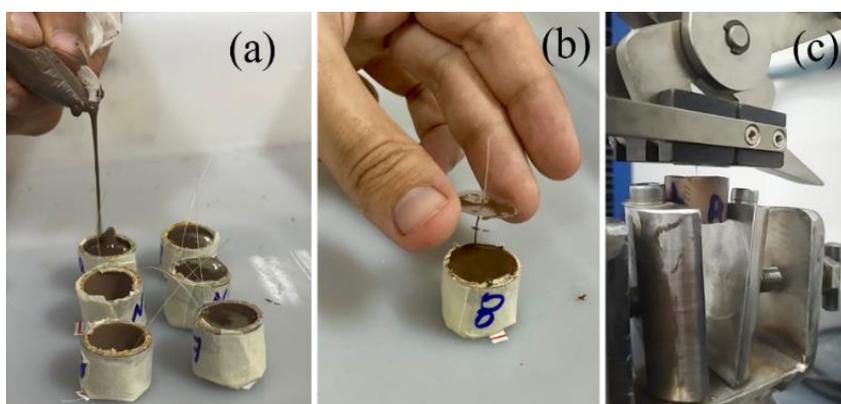
Fonte: (O AUTOR).

As amostras com as fibras envolvidas com as matrizes foram removidas da forma após 24 horas em ambiente com temperatura de $(25 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $(65 \pm 5) \%$. Em seguida as amostras foram confinadas em um recipiente fechado com umidade de $(97 \% \pm 2\%)$ e temperatura de $(22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C})$ até o instante do ensaio de tração direta (28 dias). As fibras foram removidas cuidadosamente após a matriz ser fraturada com auxílio de um alicate. Os diâmetros das fibras foram determinados por meio de microscópio óptico e as propriedades mecânicas das fibras foram determinadas por meio do método proposto pela ASTM C1557 (2008), conforme descrito no item 2.1. Todos os resultados foram analisados de acordo com a análise de variância (ANOVA) de fator único, com nível de significância (α) de 0,05.

4.1.4 Teste de arrancamento (*pullout*) das fibras

Para avaliar o comportamento de aderência das fibras (REF, HORN e ALC) inseridas nas quatro matrizes ($N_{\text{mín}}$, $N_{\text{máx}}$, $K_{\text{mín}}$ e $K_{\text{máx}}$), foi realizado o ensaio de *pullout* adaptado de Ferreira *et al.* (2015). Inicialmente, as fibras foram inseridas em um orifício no centro da superfície inferior dos moldes de policloreto de vinila ($\varnothing = 20$ mm), vedados com fita adesiva (Figura 4.4a). Posteriormente, os moldes com a pasta e com as fibras foram vedados com uma tampa plástica, com um orifício central, para auxiliar na centralização da fibra (Figura 4.4b).

Figura 4.4 – Produção das amostras e ensaio de *pullout*: a) preenchimento das formas com a pasta álcali-ativada, b) centralização da fibra com auxílio de uma tampa plástica e c) ensaio de *pullout* em máquina universal.



Fonte: (O AUTOR).

Durante a confecção dos corpos de prova, as fibras foram cuidadosamente tensionadas para garantir a centralização na matriz. As amostras foram mantidas em um recipiente fechado com umidade de $(97 \% \pm 2\%)$ e temperatura de $(22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C})$ até o instante do ensaio de *pullout* (3 dias e 28 dias).

O ensaio foi realizado em 10 amostras, utilizando uma taxa de deslocamento de 0,2 mm/min em uma máquina universal de ensaios INSTRON, modelo 23-10, com célula de carga de 2 kN (Figura 4.4c). Da mesma forma que nos ensaios de tração das fibras, o deslocamento do pórtico da prensa de ensaios foi tomado como a medida de deslocamento. Foi utilizado para todas as amostras o comprimento de embutimento igual a 12,5 mm, que foi o comprimento crítico de arrancamento para a matriz $N_{\text{mín}}$ com a fibra REF, em 28 dias. O comprimento crítico foi determinado por testes preliminares de laboratório por meio da variação do comprimento embutido obtendo-se o maior comprimento que a fibra foi arrancada sem ruptura. O teste foi interrompido após 3 mm de deslocamento. A resistência de aderência foi calculada por meio da Equação 4.3.

$$\tau = \frac{P}{2\pi r l} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

em que, τ é a resistência de aderência em MPa, P é a carga máxima obtida, r é o raio equivalente da fibra determinado por meio de microscópio óptico e l é o comprimento de embutimento igual a 12,5 mm.

4.1.5 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas das fibras após 28 dias de exposição na matriz foram realizadas usando um Analisador Termogravimétrico Perkin Elmer TGA 4000 a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde a temperatura de 30°C até 900°C em uma atmosfera de N_2 . Foi utilizado uma massa de aproximadamente 7,5 mg de fibras previamente secadas em estufa com uma temperatura de 40°C por 72 horas.

4.1.6 Análise microestrutural

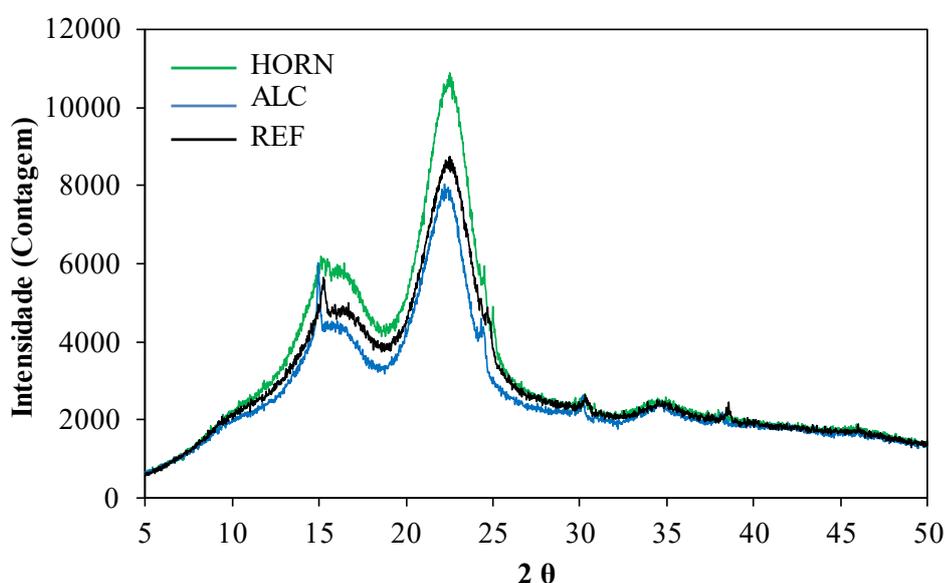
Para avaliar alterações na morfologia das fibras de sisal promovidas por mecanismos de degradação, como por exemplo a hidrólise alcalina e a mineralização, foi utilizado a microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Vega 3 LMU – TESCAN. As imagens de MEV foram obtidas através de detecção por Elétrons Secundários (SE) e tensão de 15 kV. A composição química (pontual) elementar das amostras foi determinada com detectores de elétrons retroespalhados (BSE) e energia dispersiva (EDS). As amostras foram metalizadas com sobreposição de camada de ouro.

4.2 RESULTADOS

4.2.1 Caracterização das fibras

A determinação do índice de cristalinidade (C_{rl}) apresentado na Tabela 4.2. se deu a partir da análise dos difratogramas da Figura 4.5 das fibras REF, ALC e HORN. Conforme observado na literatura (KABIR *et al.*, 2012. FERREIRA *et al.*, 2014), os dois tratamentos utilizados aumentaram o C_{rl} das fibras, provavelmente pela redução da concentração de materiais não cristalinos como a lignina e a hemicelulose.

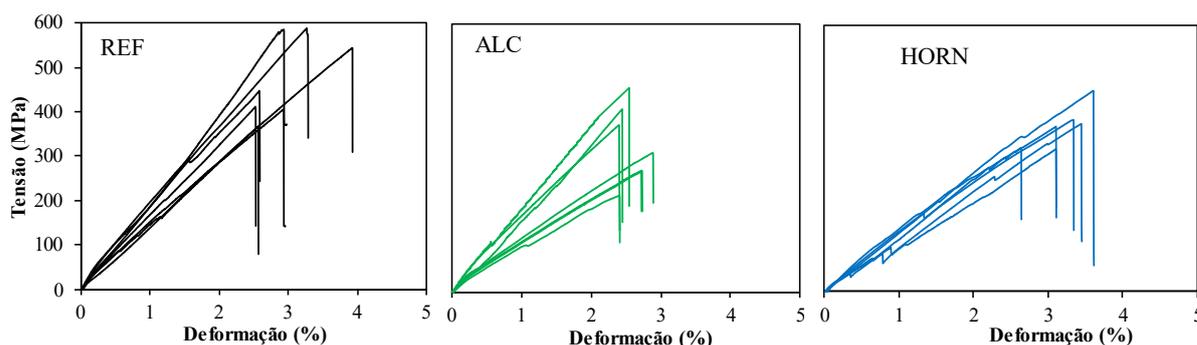
Figura 4.5 – Difratograma de raios-X e índice de cristalinidade determinados para a fibra de sisal na condição natural (REF) e após a hornificação (HORN) e tratamento alcalino (ALC).



Fonte: (O AUTOR).

A Figura 4.6 apresenta as curvas tensão *versus* deformação para as fibras avaliadas. Os valores de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo Young, determinados com os ensaios de tração são apresentados na Tabela 3. Uma análise comparativa de médias mostrou que não há diferença estatisticamente significativa ($\alpha = 0,05$) entre as resistências à tração das fibras na condição natural e das hornificadas e tratadas em solução de hidróxido de sódio. Porém, ocorreu redução do módulo de elasticidade para as fibras hornificadas, o que pode estar associado às alterações na estrutura das fibras devido aos ciclos de molhagem e secagem, causando rearranjos das moléculas e densificação da região cristalina (CASTOLDI *et al.*, 2022). Além disso, a redução da capacidade de deformação para as fibras ALC indica que o tratamento alcalino causou degradação na microestrutura das fibras.

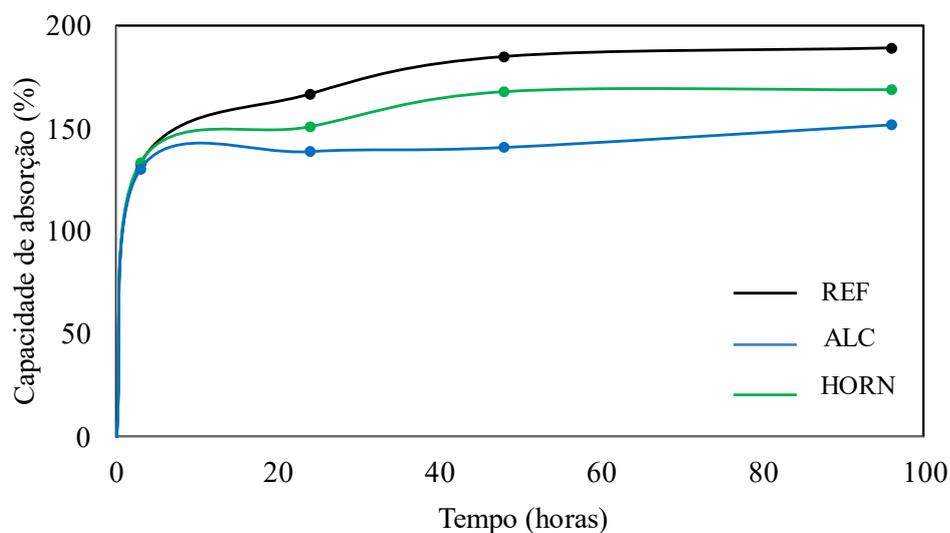
Figura 4.6 – Curvas de tensão x deformação para as fibras avaliadas.



Fonte: (O AUTOR).

A capacidade de absorção de água [A(%)] para as fibras é apresentada na Figura 4.7. Este resultado evidencia que os tratamentos utilizados causaram redução da lignina e da hemicelulose, componentes com maior hidrofiliabilidade. De acordo com Celino *et al.* (2014), a hemicelulose e a lignina constituem a maior parte da fase amorfa nas fibras, proporcionando maior impacto no armazenamento de umidade devido a maior facilidade de estabelecer ligações de hidrogênio com as moléculas de água. Entretanto, a elevada capacidade de absorção de água para todas as fibras avaliadas mostra que, mesmo com a discreta redução causada pelos tratamentos, não é o suficiente para impedir que os álcalis presentes na solução dos poros das matrizes sejam absorvidos pelas fibras.

Figura 4.7 – Capacidade de absorção de água determinada para as fibras REF, ALC e HORN.



Fonte: (O AUTOR).

Os valores de capacidade de absorção de água e da densidade determinada por picnômetro a gás hélio também são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Propriedades físicas, mecânicas e mineralógicas das fibras.

| Fibra | Tensão (MPa) | Alongamento na ruptura (%) | Módulo Young (GPa) | ρ (g/cm ³) | C_{rl} (%) | A (%) |
|-------|----------------|----------------------------|--------------------|-----------------------------|--------------|--------|
| REF | 466,86 ± 95,66 | 2,81 ± 0,29 | 16,55 ± 2,32 | 1,59 ± 0,04 | 69,99 | 189,19 |
| HORN | 372,29 ± 47,82 | 3,21 ± 0,34 | 11,62 ± 0,85 | 1,49 ± 0,01 | 72,47 | 169,37 |
| ALC | 339,37 ± 89,61 | 2,57 ± 0,20 | 13,31 ± 3,84 | 1,46 ± 0,01 | 71,67 | 152,51 |

Fonte: (O AUTOR).

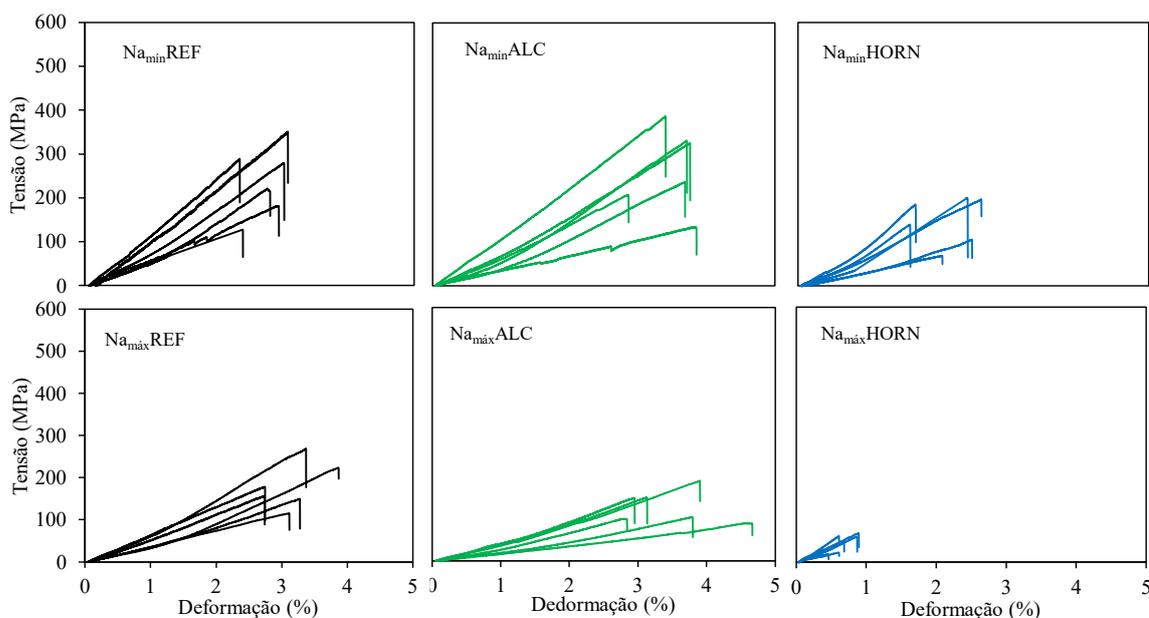
Percebe-se que existe uma variação expressiva dos resultados individuais, entretanto, esta é uma característica particular das fibras vegetais, em que suas propriedades variam em função da região de produção, clima, época de extração, métodos produtivos e de processamento, entre diversos outros fatores externos (YAN *et al.*, 2016). Fibras de feixes distintos também podem apresentar variabilidade.

4.2.2 Ensaio de exposição direta

4.2.2.1 Em misturas ativadas com solução de NaOH (SSL)

A Figura 4.8 apresenta as curvas tensão *versus* deformação para as fibras expostas na matriz Na_{\min} e Na_{\max} por 28 dias. De forma complementar, a Tabela 4.3 apresenta os valores de tensão máxima, alongamento na ruptura e módulo Young. Estes resultados foram analisados em comparação com a Figura 4.6, que apresenta o comportamento tensão *versus* deformação para as Fibras REF, ALC e HORN sem exposição na matriz.

Figura 4.8 – Curvas tensão *versus* deformação para as fibras após exposição direta em matriz produzida a base de NOH.



Fonte: (O AUTOR).

As reduções de 48,29% e 61,0% observadas para as fibras REF expostas nas matrizes Na_{\min} e Na_{\max} (em relação as fibras antes da exposição) foram estatisticamente significantes, ou seja, as fibras sem tratamento sofreram degradação. Este comportamento aponta que a alcalinidade da matriz pode não ter afetado apenas a lignina e a hemicelulose, comprometendo também as microfibrilas de celulose.

Tabela 4.3 – Propriedades mecânicas das fibras de sisal antes e após ensaio de exposição direta em matriz a base de NaOH.

| Amostra | Tensão (MPa) | Alongamento na ruptura (%) | Módulo de Young (GPa) |
|-----------------------------|---------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| REF | 466,86 ± 95,66 | 2,81 ± 0,29 | 16,55 ± 2,32 |
| Na_{mín}REF | 241,41 ± 80,84 | 2,76 ± 0,32 | 8,74 ± 2,79 |
| Na_{máx}REF | 182,06 ± 50,21 | 3,18 ± 0,48 | 5,71 ± 1,25 |
| ALC | 339,37 ± 89,61 | 2,57 ± 0,20 | 13,31 ± 3,84 |
| Na_{mín}ALC | 270,00 ± 93,62 | 3,54 ± 0,36 | 7,68 ± 2,65 |
| Na_{máx}ALC | 130,01 ± 39,04 | 3,52 ± 0,69 | 3,82 ± 1,29 |
| HORN | 372,29 ± 47,82 | 3,21 ± 0,34 | 11,62 ± 0,85 |
| Na_{mín}HORN | 149,61 ± 54,13 | 2,14 ± 0,43 | 7,23 ± 2,91 |
| Na_{máx}HORN | 46,90 ± 20,87 | 0,68 ± 0,17 | 6,67 ± 2,31 |

Fonte: (O AUTOR).

Embora a hidrólise alcalina das fibras vegetais seja um mecanismo de degradação lento em matrizes a base de CP (Tolêdo Filho *et al.*, 2000), a utilização de soluções ativadoras a base de NaOH ou KOH promovem elevada alcalinidade às matrizes álcali-ativadas (SANTANA *et al.*, 2021), podendo acelerar a degradação das fibras vegetais.

Klemm *et al.* (2015) avaliaram fibras vegetais submetidas a imersão em solução de NaOH e constataram que os íons OH⁻ podem quebrar as ligações de hidrogênio intermolecular das regiões amorfas da estrutura das fibras e os íons Na⁺ livres podem reagir com as moléculas de celulose despolimerizadas para formar Na-celulose, composto com rápida decomposição por sorção de CO₂ do ar, além da despolimerização pela ação oxidativa do oxigênio (mecanismo apresentado no item 2.3.3).

Observou-se que as propriedades mecânicas das fibras ALC não foram significativamente comprometidas após a exposição na matriz na matriz Na_{mín}, quando comparadas com o mesmo grupo de fibras, avaliadas sem exposição. De fato, Ferreira *et al.* (2015) indicam que o tratamento alcalino remove os materiais não celulósicos dispersos na região interfibrilar das fibras, diminuindo a absorção de umidade. Após o tratamento alcalino, as fibras arranjam-se mais facilmente ao longo das direções de deformação por tração devido menor densidade da região interfibrilar, causado pela remoção da hemicelulose (FERREIRA *et al.*, 2014). Para as Fibras ALC expostas na

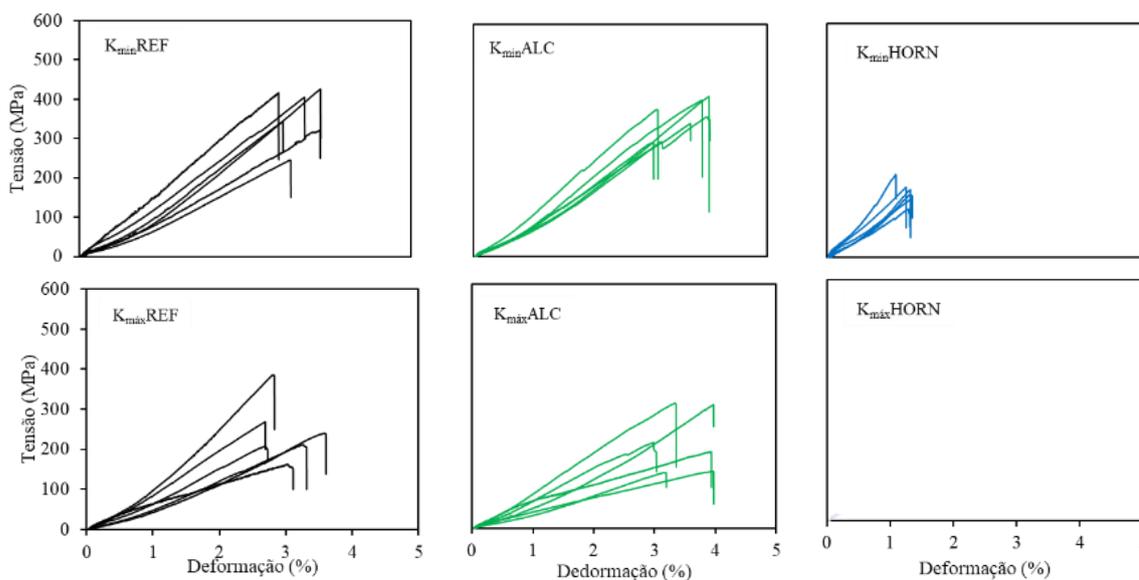
matriz $\text{Na}_{\text{máx}}$ (matriz agressiva), a redução da resistência à tração foi significativa, ou seja, o tratamento não foi efetivo em evitar a hidrólise alcalina.

Para as fibras HORN submetidas em $\text{Na}_{\text{mín}}$ e $\text{Na}_{\text{máx}}$, observou-se uma redução de 59,81% e 87,40%, respectivamente, em relação às fibras HORN que não foram submetidas à exposição nas matrizes. A hornificação não foi efetiva para proteger as fibras em ligantes álcali-ativados, indicando que os íons OH^- e Na^+ livres na solução dos poros das matrizes álcali-ativadas podem ser mais agressivos e numerosos para as fibras hornificadas que o composto $\text{Ca}(\text{OH})_2$, livre nas matrizes de CP.

4.2.2.2 Em misturas ativadas com solução de KOH (SKL)

A Figura 4.9 apresenta as curvas tensão *versus* deformação para as fibras expostas na matriz $\text{K}_{\text{mín}}$ e $\text{K}_{\text{máx}}$ por 28 dias. De forma complementar, a Tabela 4.4 apresenta os valores de tensão máxima, alongamento na ruptura e módulo Young das fibras após exposição.

Figura 4.9 – Curvas tensão *versus* deformação para as fibras após exposição direta em matriz produzida a base de KOH.



Fonte: (O AUTOR).

Tabela 4.4 – Propriedades mecânicas das fibras de sisal antes e após ensaio de exposição direta em matriz a base de KOH.

| Amostra | Tensão (MPa) | Alongamento na ruptura (%) | Módulo de Young (GPa) |
|----------------------------|---------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| REF | 466,86 ± 95,66 | 2,81 ± 0,29 | 16,55 ± 2,32 |
| K_{min}REF | 359,50 ± 71,79 | 3,31 ± 0,26 | 10,89 ± 1,89 |
| K_{máx}REF | 246,43 ± 77,65 | 3,01 ± 0,44 | 8,36 ± 3,15 |
| ALC | 339,37 ± 89,61 | 2,57 ± 0,20 | 13,31 ± 3,84 |
| K_{min}ALC | 366,40 ± 41,66 | 3,62 ± 0,43 | 10,17 ± 1,26 |
| K_{máx}ALC | 214,53 ± 73,56 | 3,55 ± 0,45 | 6,11 ± 2,27 |
| HORN | 372,29 ± 47,82 | 3,21 ± 0,34 | 11,62 ± 0,85 |
| K_{min}HORN | 166,18 ± 28,08 | 1,27 ± 0,11 | 13,27 ± 3,71 |
| K_{máx}HORN | – | – | – |

Fonte: (O AUTOR).

As fibras REF expostas nas matrizes K_{min} e K_{máx}, a base de potássio, apresentaram comportamento parecido com as fibras REF expostas nas matrizes a base de sódio, com redução respectiva de 22,99% e 47,21% da resistência à tração, sendo também observado a redução do módulo Young. A redução da resistência à tração para as fibras REF foi menos intensa para as matrizes a base de potássio, provavelmente devido a maior capacidade de fixação dos íons K⁺ nas matrizes, quando comparado com os íons Na²⁺ (POULESQUEN, 2011). Para as fibras ALC, a variação da resistência não foi estatisticamente significativa para a fibra após exposição na matriz K_{min}, enquanto na matriz K_{máx}, a resistência tende a reduzir.

Também parecido com o comportamento da fibra HORN na matriz Na_{min}, as fibras expostas em K_{min} apresentaram reduções significativas da tensão e da deformação, indicando intenso processo de degradação dos componentes da fibra. Não foi possível avaliar as propriedades mecânicas das fibras HORN expostas em K_{máx}, devido ao estado de desintegração destas fibras na matriz. Embora a hornificação das fibras seja efetiva para as matrizes a base de CP, este tratamento potencializou a degradação nas matrizes álcali-ativadas, provavelmente devido à eliminação da lignina e da hemicelulose. Embora estes componentes comprometam a aderência entre a matriz e a fibra, a ausência destes componentes pode expor a celulose na solução dos poros da matriz. Destaca-se a menor viscosidade das matrizes a base de KOH (item 3.2.1), que potencializa o contato da fibra com a

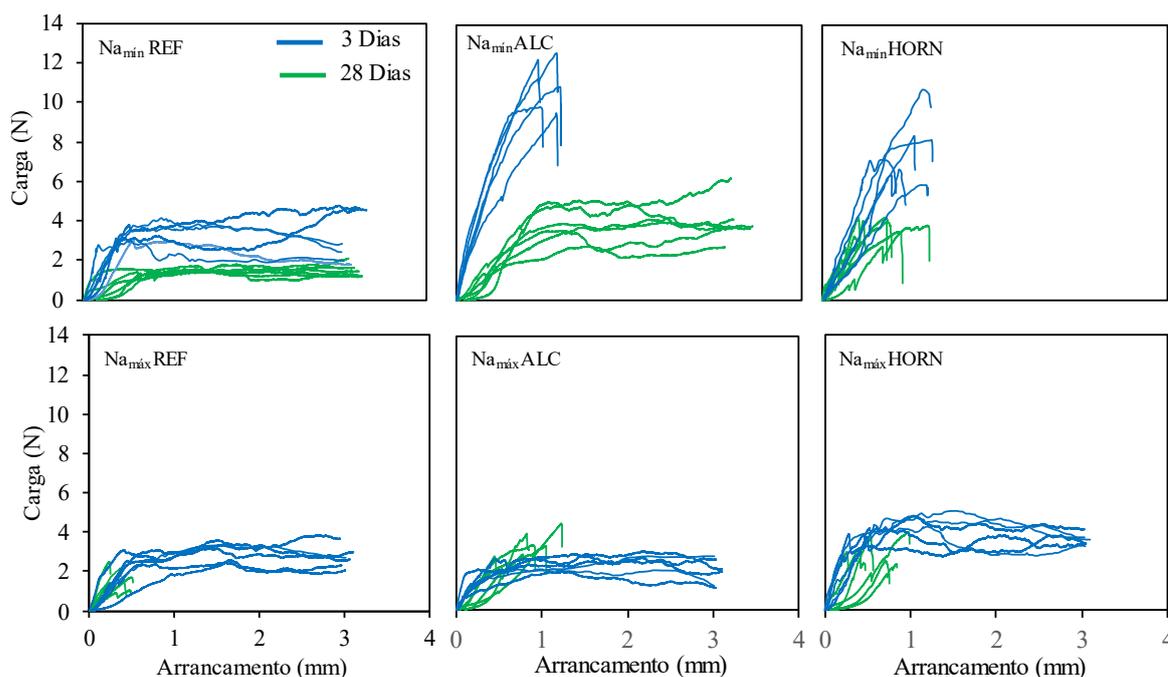
mistura, que apresenta elevada alcalinidade em estado fresco. Ademais, a mistura dos materiais precursores com solução alcalina ativadora libera calor, o aumento instantâneo da temperatura da mistura pode potencializar os mecanismos de degradação das fibras.

4.2.3 Aderência fibra-matriz (*pullout*)

4.2.3.1 Em misturas ativadas com solução e NaOH (SSL)

A Figura 4.10 apresenta as curvas de carga *versus* arrancamento obtidas por meio do ensaio de *pullout* para as matrizes otimizadas, ativadas com solução de NaOH (Na_{min} e $Na_{máx}$) e para as três séries de fibras avaliadas (REF, ALC e HORN). Os resultados mostram os diferentes comportamentos das curvas de *pullout* para as diferentes idades avaliadas, isto é, 3 e 28 dias. Ferreira *et al.* (2017), que investigaram a aderência entre matriz de cimento Portland e fibra de sisal, concluíram também que o tempo de exposição das fibras vegetais às matrizes alcalinas é um fator importante que influencia o comportamento no *pullout*.

Figura 4.10 – Curvas de carga *versus* arrancamento determinadas por meio do ensaio de *pullout* obtidas para a matriz ativada com a solução de NaOH.



Fonte: (O AUTOR).

De acordo com Ferreira *et al.* (2015), a curva característica do teste de *pullout* é constituída inicialmente por uma fase elástico-linear, constituída por um aumento da carga. Na medida em que a carga aumenta, ocorre uma fase não linear com início do deslocamento da fibra, que se torna constante quando a carga de deslocamento atinge o valor máximo. O comportamento de *pullout* após o pico máximo de carga é governado pelo atrito, ou resistência ao cisalhamento friccional entre a fibra e a matriz.

Para $N_{\min RFF}$, percebe-se que a carga necessária para promover o arrancamento das fibras é maior para a idade de 3 dias, indicando que a aderência entre a fibra e a matriz foi afetada ao longo do tempo, ou seja, aos 28 dias ocorreu redução ou perda total da resistência de adesão entre a fibra e a matriz. Quando as fibras REF foram submetidas na matriz N_{\max} , notou-se que aos 28 dias as fibras sofriam ruptura ao invés de serem arrancadas da matriz, com carga de ruptura inferior à carga de *pullout*. O comportamento das fibras REF para a matriz N_{\min} , com redução da resistência de aderência aos 28 dias indica que, embora a matriz N_{\min} tenha sido dosada minimizando-se a concentração de íons alcalinos livres, não foi o suficiente para evitar a decomposição de componentes não celulósicos, comprometendo a aderência entre as fases.

Este comportamento converge com o modelo de degradação das fibras vegetais em meio altamente alcalino, proposto por Wei e Meyer (2015). Segundo os autores, inicialmente são decompostos os componentes amorfos da fibra (lignina e parte de hemicelulose), que podem ter causado redução de contato físico entre a fibra e a matriz, reduzindo a resistência ao arrancamento. Para N_{\max} (maior alcalinidade), a hidrólise alcalina pode ter avançado, ou seja, além da decomposição da lignina e da completa decomposição da hemicelulose, pode ter ocorrido quebra das ligações de ponte de hidrogênio e início da degradação das microfibrilas de celulose.

De acordo com Gram (1988), o mecanismo de decomposição da celulose em meio alcalino ocorre pela reação dos grupos do final da cadeia molecular da celulose (redutores) com os íons hidroxilas OH^- , formando os grupos ácido isossacarínico (CH_2OH), que são liberados da cadeia molecular. Também pode ocorrer a quebra das cadeias de celulose pela ação do OH^- , reduzindo o grau de polimerização e permitindo que os novos grupos nas extremidades das cadeias residuais formem o ácido isossacarínico.

Comportamento diferente foi observado nas fibras ALC testadas na matriz $Na_{mín}$, em que, as fibras não foram arrancadas conforme ocorreu com a fibra REF na mesma matriz, sendo que as fibras ALC romperam com carga superior, indicando a influência do tratamento na aderência entre as fases do compósito. Para a idade de 28 dias, foi observado o arrancamento da fibra com carga superior à necessária para promover o arrancamento das fibras REF. Em $Na_{máx}$, as fibras romperam com carga similar à carga necessária que promoveu o arrancamento aos 3 dias.

O tratamento alcalino foi utilizado para reduzir os componentes não celulósicos e amorfos da superfície das fibras, evitando que estes componentes sejam instantaneamente decompostos e para que não reduzam a aderência entre as fases matriz/fibra. Kundu *et al.* (2012) e Ferreira *et al.* (2015) ressaltam que este tratamento aumenta a rugosidade da superfície da fibra e, conseqüentemente, a aderência com a matriz. De fato, este comportamento foi observado para as fibras inseridas na matriz $Na_{mín}$. Entretanto, análogo ao comportamento observado para a REF, a matriz $Na_{máx}$ pode ter promovido degradação mais intensa nas fibras, aos 28 dias.

A fibra hornificada testada na matriz $Na_{mín}$ ($Na_{mín}HORN$) também se comportou diferente das demais, sendo rompida antes de serem arrancadas para ambas as idades avaliadas. Entretanto, para 28 dias, a carga de ruptura foi inferior que aos 3 dias. Em $Na_{máx}$, as fibras romperam com carga inferior a carga de arrancamento. A hornificação foi empregada para promover aumento do empacotamento das células fibrosas e reduzir o diâmetro do lúmen, para reduzir a capacidade de absorção de água destas fibras. A redução da capacidade de absorção de água reduz a variação dimensional da fibra, que causa a retração, e redução do contato físico entre a fibra e a matriz. A hornificação também foi mais efetiva nas fibras expostas em $Na_{mín}$, com perda de aderência aos 28 dias associada ao ataque alcalino da estrutura da fibra.

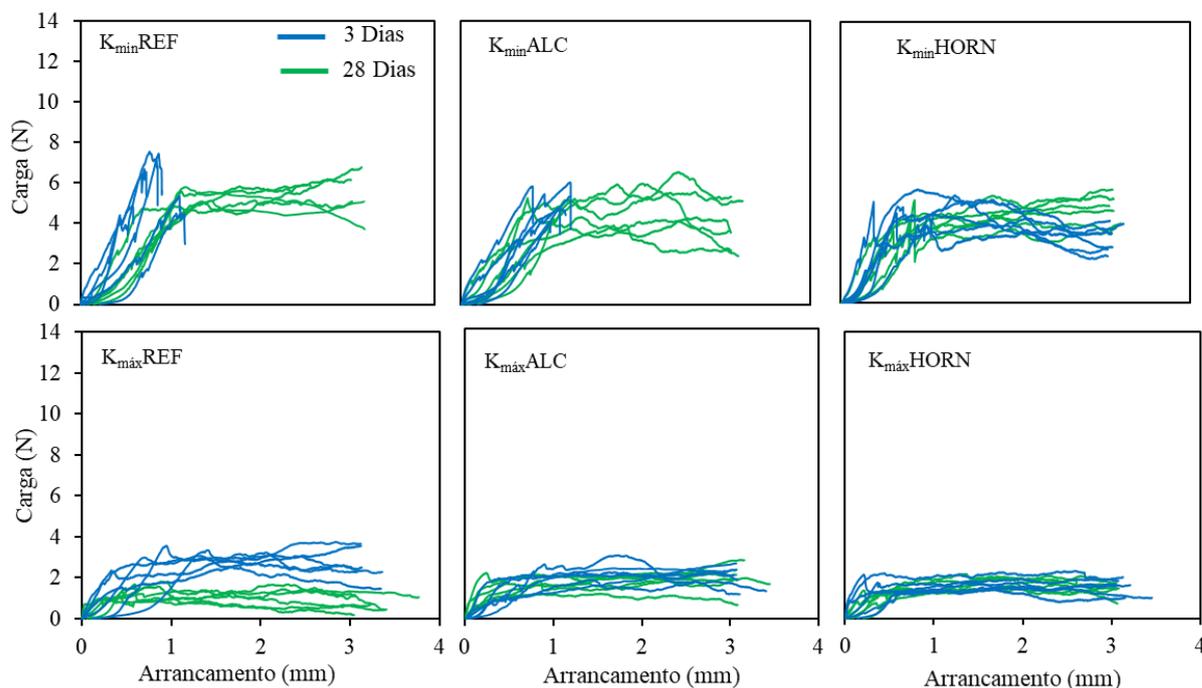
Nos ensaios de *pullout* em matrizes de cimento Portland (água/aglomerante igual a 0,4), realizados por Ferreira *et al.* (2015) e Ferreira *et al.* (2017), utilizando comprimento de embutimento igual a 25 mm, observou-se que: i) fibras sem tratamento apresentaram resistência de aderência igual a $0,30 \pm 0,08$ MPa; ii) fibras tratadas com solução alcalina de $Ca(OH)_2$ apresentaram resistência de aderência igual a $0,45 \pm 0,15$ MPa; e iii) fibras submetidas a 5 ciclos de hornificação apresentaram aderência igual a $0,46 \pm 0,09$ MPa. Percebe-se que os valores são próximos aos resultados apresentados neste trabalho, para a idade de 28 dias.

Entretanto, considerando que foi adotado o comprimento de embutimento igual a 12,5 mm, pode-se presumir que a resistência de aderência da fibra de sisal é maior para a matriz álcali-ativada a base de Na em relação a matriz baseada em CP.

4.2.3.2 Em misturas ativadas com solução de KOH

A Figura 4.11 apresenta as curvas carga *versus* arrancamento obtidas por meio do ensaio de *pullout* para as matrizes ativadas a base de K (K_{\min} e K_{\max}) e para as três séries de fibras avaliadas (REF, ALC e HORN). O comportamento de arrancamento diverge do desempenho observado para as matrizes baseadas em Na. Os testes foram conduzidos com o mesmo comprimento de embutimento estabelecido para $Na_{\min}FR$, ou seja, 12,5 mm.

Figura 4.11 – Curvas carga *versus* arrancamento determinadas por meio do ensaio de *pullout* obtidas para a matriz produzida a base de KOH.



Fonte: (O AUTOR).

Para as idades de 3 e 28 dias, não ocorreram modificações estatisticamente significantes na resistência de aderência entre as fibras REF, ALC e HORN e a matriz K_{\min} . Além disso, para a fibra HORN na matriz K_{\min} , foi possível observar que a tensão

de adesão e a tensão de fricção foram mantidas, comportamento adequado para aplicação em compósitos, pois será capaz de promover ancoragem mecânica, com aumento de tenacidade do material. A primeira hipótese para explicar este comportamento é baseada na capacidade das matrizes produzidas com KOH em fixar os íons K^+ . De acordo com Poulesquen (2011), as soluções ativadas produzidas com potássio apresentam base mais forte que as soluções à base de sódio. Conforme os autores, a taxa de ionização varia com a basicidade do íon alcalino, em que o K^+ é superior ao Na^+ . Avaliando o arrancamento das fibras na matriz $K_{máx}$ (mais agressiva), percebe-se a redução da carga necessária para promover o arrancamento, convergindo com a hipótese da degradação dos componentes amorfos da fibra, promovido pela hidrólise alcalina.

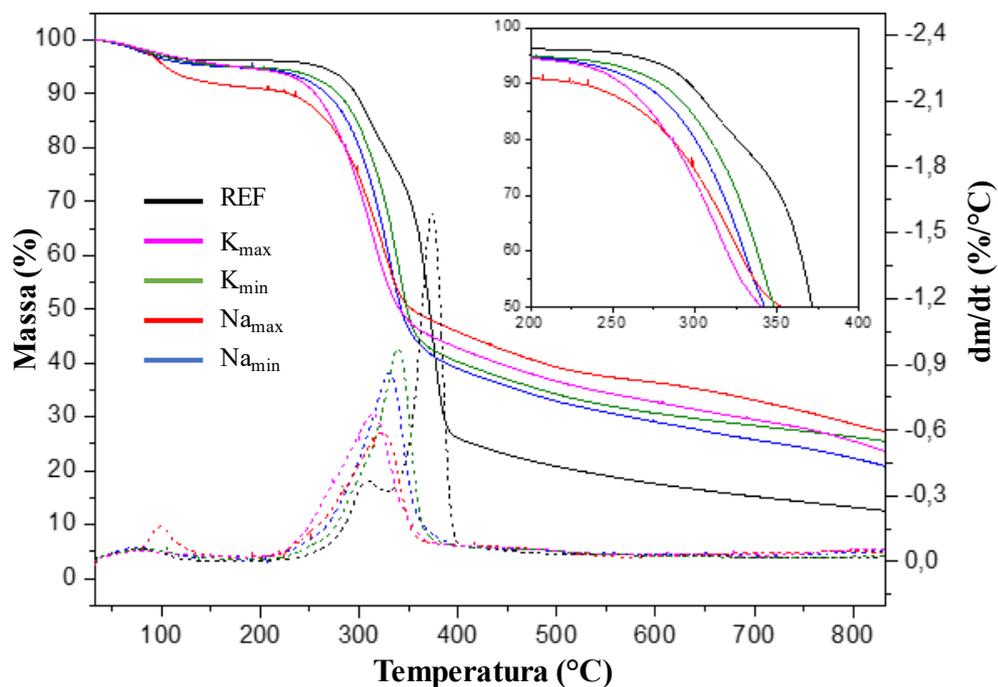
Destaca-se para as matrizes a base de potássio que o efeito dominante na redução da resistência de aderência é a agressividade da matriz. Destaca-se que as fibras REF e ALC, na matriz $K_{mín}$, a resistência à tração da fibra foi inferior a resistência de aderência, ou seja, as fibras romperam antes de serem deslocadas. Este comportamento também foi observado na fibra ALC quando inserida na matriz $Na_{mín}$, indicando que o tratamento alcalino pode aumentar a rugosidade das fibras e melhorar a aderência.

Observa-se para as fibras expostas na matriz $K_{máx}$ a redução ou ausência da resistência de adesão já aos 3 dias. Este comportamento evidencia a rápida degradação das fibras, que provavelmente vai comprometer sua capacidade de reforçar matrizes.

4.2.4 Análise termogravimétrica

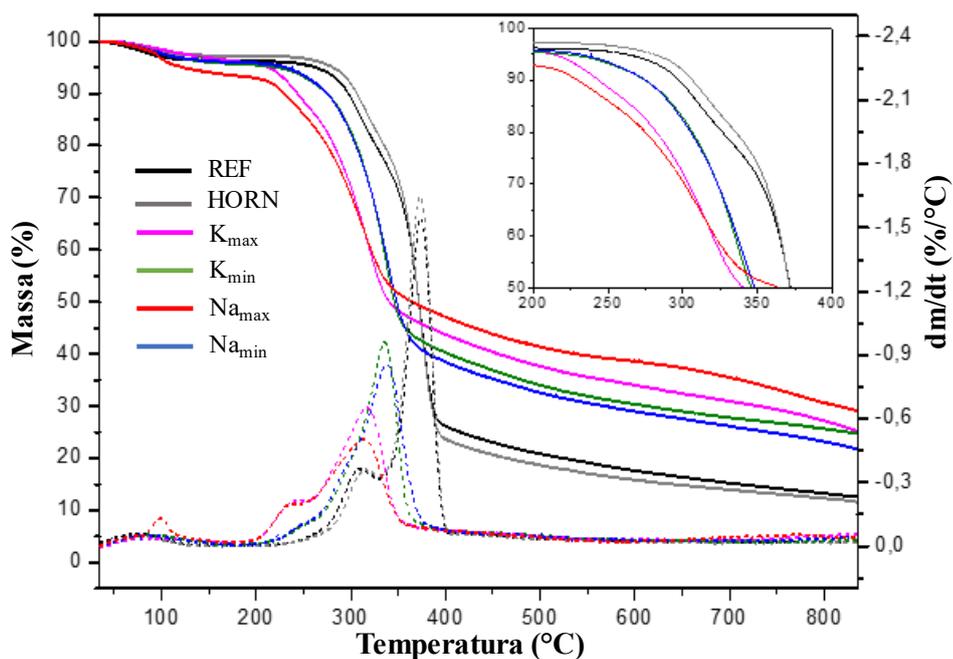
As análises termogravimétricas das fibras de sisal antes e após envelhecimento nas matrizes são apresentadas na Figura 4.12, na Figura 4.13 e na Figura 4.14. A decomposição térmica dos componentes da fibra de sisal ocorre de forma gradual por meio da vaporização da água absorvida pela fibra (40 e 115 °C), decomposição da hemicelulose e das ligações glicosídicas da celulose (220 a 315 °C), decomposição da celulose (315 a 400 °C) e decomposição da lignina que possui estrutura complexa de anéis aromáticos, ocorrendo em ampla faixa de temperatura (FIORE *et al.*, 2016; ZHOU *et al.*, 2014).

Figura 4.12 – Análise termogravimétrica para as fibras de referência (REF) após envelhecimento nas quatro matrizes estudadas (K_{\max} , K_{\min} , Na_{\max} , Na_{\min}).



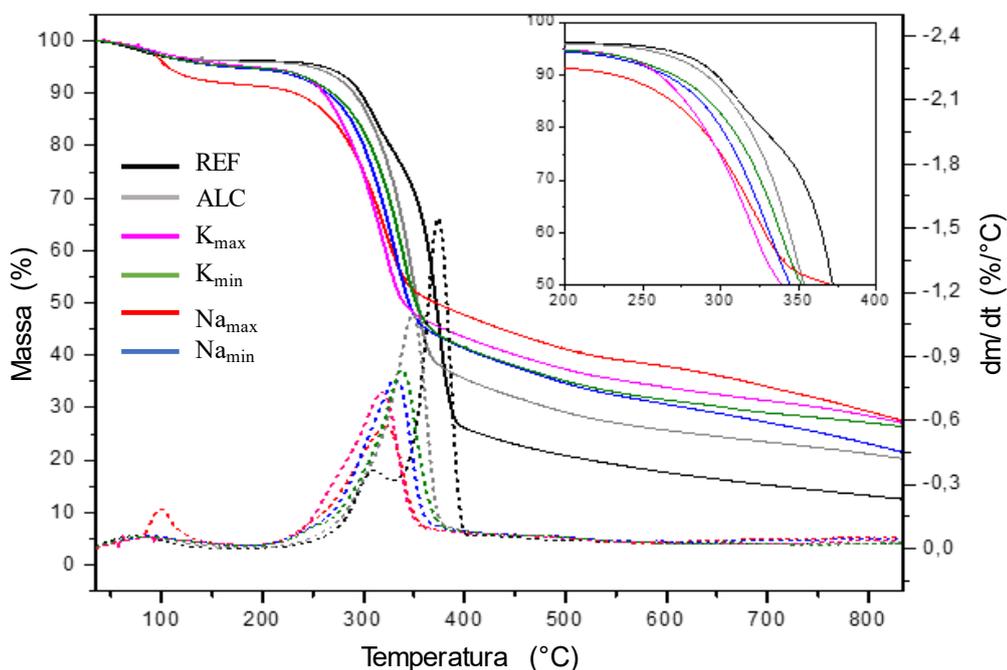
Fonte: (O AUTOR).

Figura 4.13 – Análise termogravimétrica para as fibras hornificadas (HORN) após envelhecimento nas quatro matrizes estudadas (K_{\max} , K_{\min} , Na_{\max} , Na_{\min}).



Fonte: (O AUTOR).

Figura 4.14 – Análise termogravimétrica para as fibras tratadas com imersão em solução alcalino (ALC) após envelhecimento nas quatro matrizes estudadas (K_{max} , K_{min} , Na_{max} , Na_{min}).



Fonte: (O AUTOR).

Com o auxílio da primeira derivada da variação da massa (DTG), nota-se que a fibra de referência apresentou comportamento característico (FIORE *et al.*, 2016; WEI e MEYER, 2016), com faixa de perda de massa entre 257,98 °C até 352,59 °C, referente a decomposição da hemicelulose e entre 331,87 °C e 404,08 °C, referente a decomposição da celulose. Comportamento análogo foi observado para a fibra após hornificação (HORN), antes de ser exposta na matriz.

Para a fibra após tratamento alcalino (ALC), e para todas as fibras expostas nas matrizes, foi observado a redução da faixa de temperatura de decomposição térmica da celulose, conforme observado nas curvas de DTG e na Tabela 4.5. A redução da estabilidade térmica da celulose causa uma sobreposição de pico com a hemicelulose na curva da DTG. Entretanto, vale destacar que a hemicelulose é facilmente decomposta em ambiente alcalino, e provavelmente não exista hemicelulose nas fibras após a exposição nas diferentes matrizes. Fiore *et al.* (2016) observaram a redução do pico referente a hemicelulose após tratamento alcalino das fibras vegetais, o que pode ter ocorrido após exposição nas matrizes em estudo.

Tabela 4.5 – Temperatura de pico da decomposição térmica da celulose para as fibras REF, HORN, e ALC antes e após envelhecimento nas quatro matrizes estudadas (K_{max} , K_{min} , Na_{max} , Na_{min}).

| Amostras | Fibras | Fibras coletadas das matrizes | | | |
|----------|--------|-------------------------------|------------|-----------|-----------|
| | | Na_{min} | Na_{max} | K_{min} | K_{max} |
| REF | 374 | 329 | 321 | 339 | 311 |
| HORN | 371 | 336 | 312 | 336 | 316 |
| ALC | 349 | 337 | 323 | 336 | 317 |

Fonte: (O AUTOR).

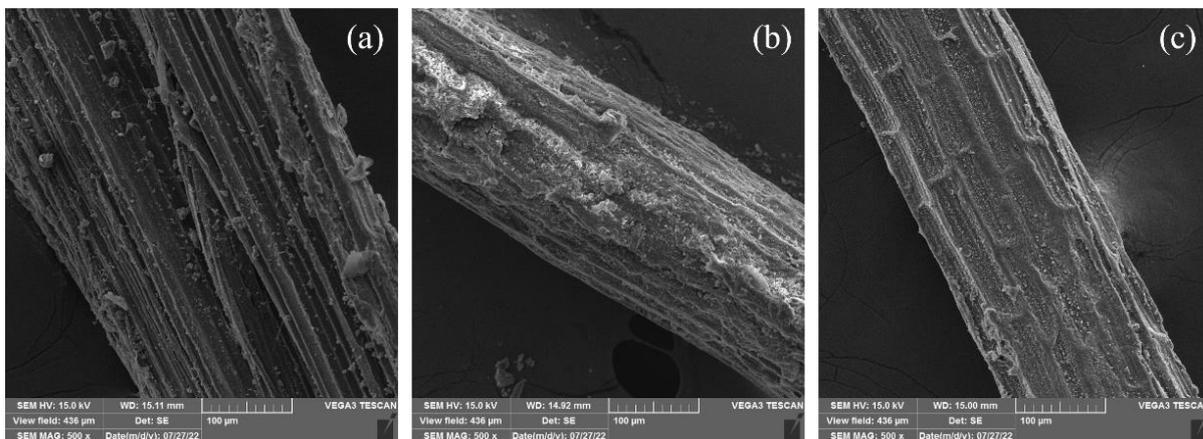
Por outro lado, observa-se que para as matrizes Na_{min} e K_{min} , a temperatura de decomposição térmica da celulose ocorreu em faixa de temperatura maior que nas matrizes com maior alcalinidade (Na_{max} e K_{max}), comportamento que está de acordo com os resultados de tração direta e com o teste de *pullout*. Destaca-se também a perda de massa acentuada entre as temperaturas de 60 e 130 °C para todas as fibras após exposição na matriz Na_{max} . Essa perda de massa provavelmente ocorreu devido as partículas de NaOH fixadas na superfície da fibra, que por ser um componente higroscópico, pode ter absorvido rapidamente a umidade do ambiente mesmo após secagem da fibra para realização da análise termogravimétrica.

4.2.5 Análise microestrutural

4.2.5.1 Fibras expostas em misturas ativadas com solução de NaOH (SSL)

Na Figura 4.15 são apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) para a superfície longitudinal das fibras REF, ALC e HORN, após exposição na matriz Na_{min} . Pode ser observado para as três fibras que as microfibrilas de celulose permanecem unidas paralelamente e envolvidas pela hemicelulose e lignina. As fibras ALC destaca-se por apresentar aspecto rugoso e com aglomerados de partículas em sua superfície. Este resultado está de acordo com o teste de *pullout*, em que aos 28 dias as fibras ALC apresentaram elevada resistência de aderência com a matriz Na_{min} .

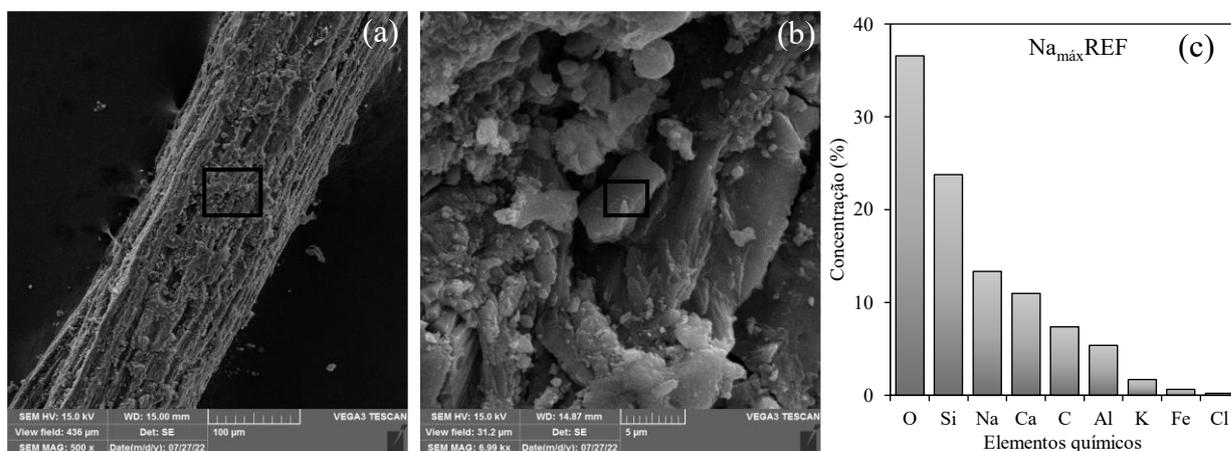
Figura 4.15 – Imagens de MEV obtidas para as fibras a) REF; b) ALC; e c) HORN após 28 dias de exposição na matriz Na_{min} .



Fonte: (O AUTOR).

Na Figura 4.16a e Figura 4.16b são observadas as micrografias das fibras REF após exposição na matriz agressiva Na_{max} por 28 dias. Nota-se que a fibra está superficialmente desintegrada, com aspecto rugoso e com algumas partículas aglomeradas. Com a análise química pontual obtida por EDS das partículas (Figura 4.16c), foram identificados os elementos Si, Na, Ca e Al, que podem ser provenientes dos componentes utilizados na produção da matriz (metacaulim, sílica ativa e RCA_T) e pode indicar a presença de minerais formados durante as reações de ativação, tais como o N-A-S-H e o C-A-S-H.

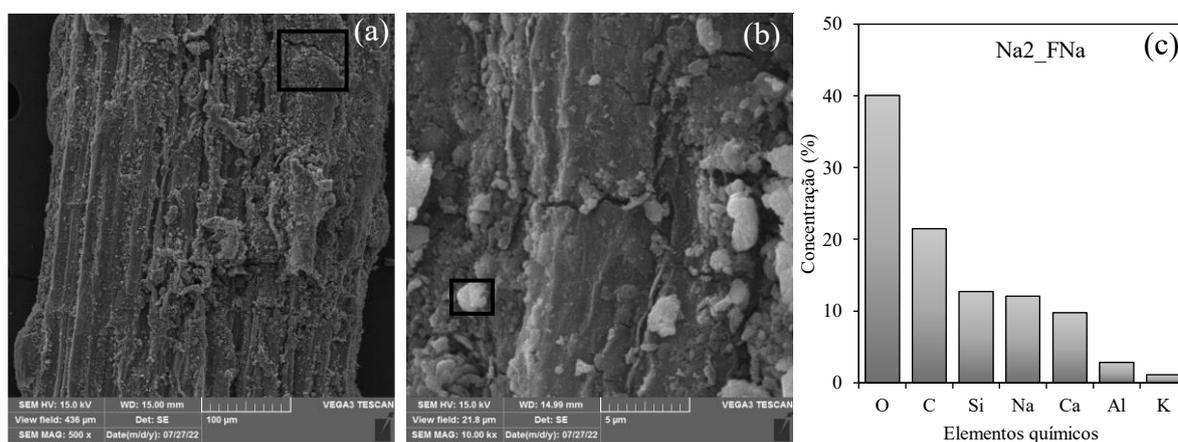
Figura 4.16 – Análise de a) MEV obtidas para a fibra REF exposta em Na_{max} ; b) aproximação da imagem em área intensivamente degradada; e c) composição química pontual.



Fonte: (O AUTOR).

Na Figura 4.17a e na Figura 4.17b são observadas as micrografias das fibras ALC após exposição em na matriz agressiva $\text{Na}_{\text{máx}}$. Destaca-se a presença de fissuras na fibra, que pode ser inerente da metodologia utilizada, devido ao processo de retirada das fibras da matriz, potencializado pelo enfraquecimento da fibra em um meio alcalino agressivo. Com menos intensidade em relação a REF, também foram observadas partículas aglomeradas, que de acordo com a análise por EDS são compostas de Si, Na, Ca e Al (Figura 4.17c), elementos que constituem os produtos da álcali-ativação.

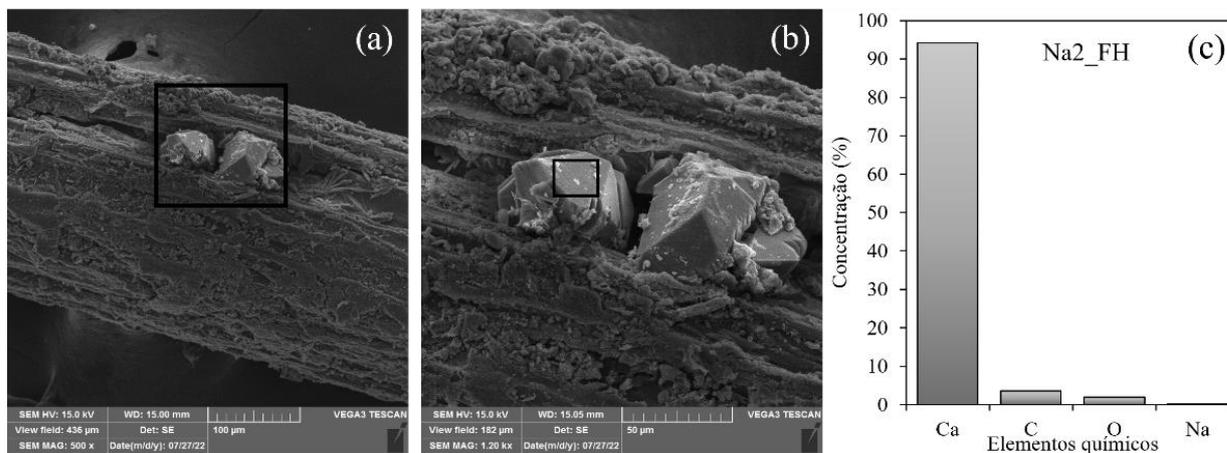
Figura 4.17 – Análise de a) MEV obtidas para a fibra ALC exposta em $\text{Na}_{\text{máx}}$; b) aproximação da imagem em área intensivamente degradada; e c) composição química pontual.



Fonte: (O AUTOR).

Na Figura 4.18a e na Figura 4.18b são observadas as micrografias das fibras HORN após exposição em na matriz agressiva $\text{Na}_{\text{máx}}$. É evidenciado a superfície decomposta da fibra, com morfologia esponjosa, indicando a degradação da lignina, hemicelulose remanescentes do processo de hornificação. Além disso, destaca-se a presença de cristais em uma fenda da fibra. De acordo com a análise química pontual por EDS (Figura 4.18c), observa-se que este cristal é majoritariamente constituído de Ca e provavelmente seja uma calcita (CaCO_3), proveniente do RCA_{T} .

Figura 4.18 – Análise de a) MEV obtidas para a fibra HORN exposta em $\text{Na}_{\text{máx}}$; b) aproximação da imagem em área intensivamente degradada; e c) composição química pontual.



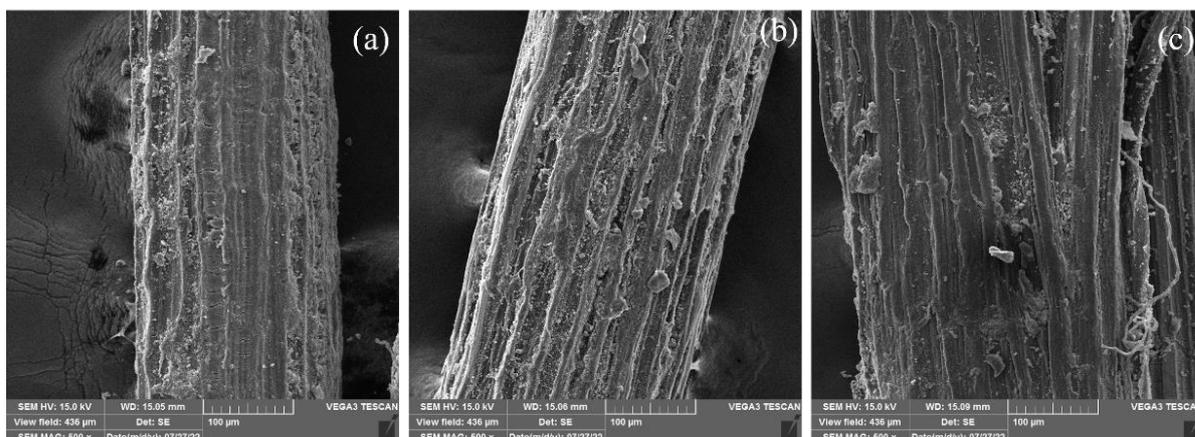
Fonte: (O AUTOR).

A calcita encontrada do resíduo de cimento-amianto tratado é decomposta pela ação da solução alcalina ativadora, liberando CaO no sistema (YIP *et al.*, 2008). O CaO livre no sistema pode reagir e se tornar parte do produto amorfo da matriz, formando C-S-H ou C-A-S-H, ou pode formar $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Entretanto, de acordo com o item 3.2.2, não foram observadas a formação de portlandita para ligantes alcali-ativados produzidos a partir de metacaulim e RCA_T . Neste sentido, outra hipótese consiste na reação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com CO_3^{2+} , formando CaCO_3 nas cavidades das fibras.

4.2.5.2 Fibras expostas em misturas ativadas com solução de KOH (SKL)

Na Figura 4.19 são apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura para a superfície longitudinal das fibras REF, ALC e HORN, após exposição na matriz $\text{K}_{\text{mín}}$. Pode ser observado que as fibras apresentam aspecto esponjoso com pequenos aglomerados de partículas. A similaridade morfológica entre as três fibras converge com o ensaio de *pullout*, em que apresentaram valores próximos de resistência ao arrancamento.

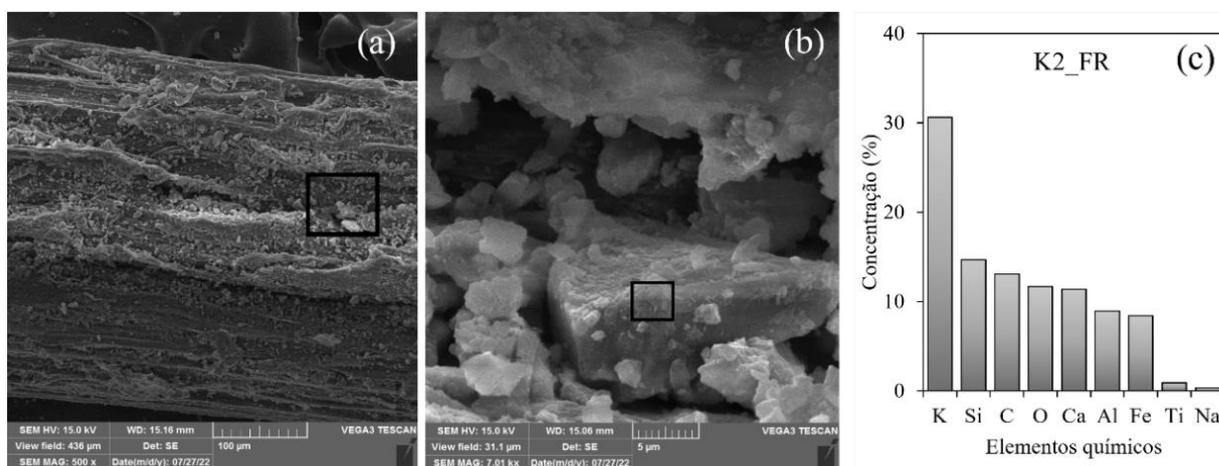
Figura 4.19 – MEV obtidas para as fibras a) REF; b) ALC; e c) HORN após 28 dias de exposição na matriz K_{\min} .



Fonte: (O AUTOR).

Na Figura 4.20a e na Figura 4.20b são observadas as micrografias das fibras REF após exposição na matriz agressiva K_{\max} por 28 dias. Análogo ao comportamento da fibra REF exposta na matriz Na_{\max} , nota-se aspecto rugoso e com algumas partículas aglomeradas. Com a análise química pontual obtida por EDS das partículas observadas na cavidade da fibra (Figura 4.20c), foram identificados os elementos Si, K, Ca e Al, que podem indicar a formação de produtos da álcali-ativação, como o K-A-S-H.

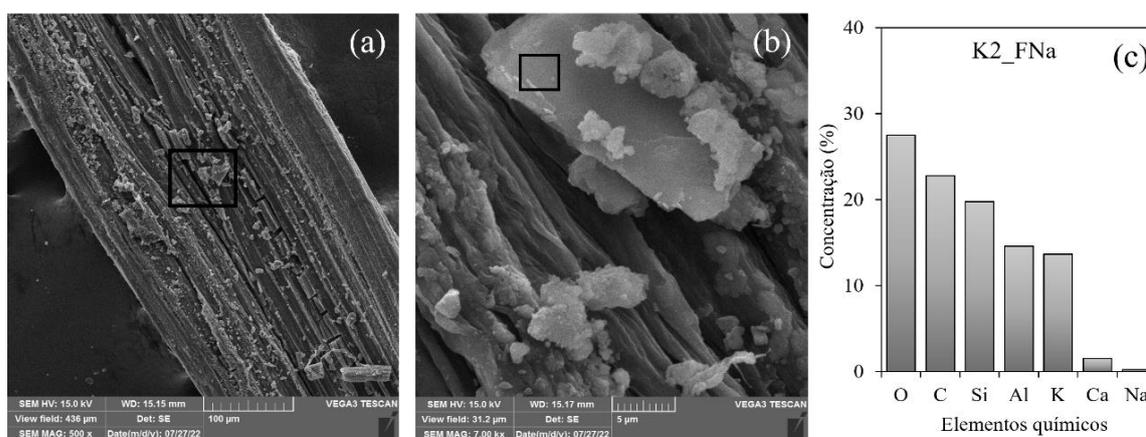
Figura 4.20 – Análise de a) MEV para a fibra REF exposta em K_{\max} ; b) aproximação da imagem em área intensivamente degradada; e c) composição química pontual.



Fonte: (O AUTOR).

A micrografia da fibra ALC exposta em $K_{\text{máx}}$ apresentada na Figura 4.21a e Figura 4.21b mostra que esta fibra não foi intensivamente degradada pela matriz agressiva, convergindo com os resultados observados para resistência à tração. Com a análise química pontual de uma partícula detectada na superfície da fibra, também foram observados os elementos Si, Al, K e Ca (Figura 4.21c).

Figura 4.21 – Análise de a) micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a fibra ALC exposta em $K_{\text{máx}}$; b) aproximação da imagem em área intensivamente degradada; e c) composição química pontual.

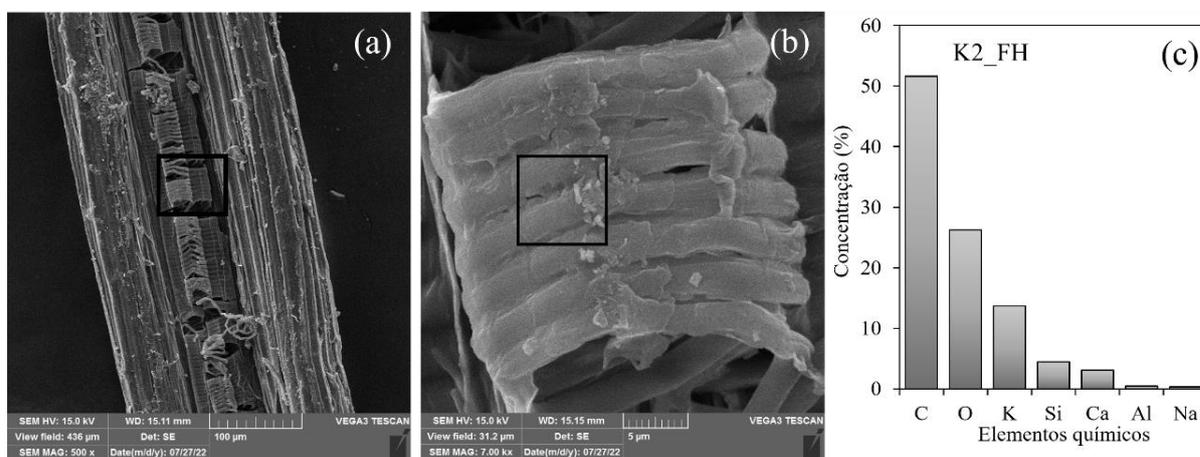


Fonte: (O AUTOR).

A Figura 4.22a e a Figura 4.22b apresentam a morfologia da fibra HORN exposta na matriz $K_{\text{máx}}$. Observa-se que a HORN apresenta processo de desintegração, com exposição das fibrilas de celulose sem o envolvimento dos componentes de ligação, como a lignina e a hemicelulose. Este comportamento caracteriza um processo avançado de hidrólise alcalina, e já era esperado, pois esta fibra apresentou aspecto quebradiço ao ser retirada da matriz. A Figura 4.22c apresenta a análise química pontual, com baixas concentrações de K, Si e Ca, provavelmente dos componentes anidros da mistura impregnados na superfície da fibra.

A morfologia para a fibra HORN também foi observada por Castoldi *et al.* (2022), que expos fibras de sisal em ambiente agressivo, com solução de 5% de NaOH. Os autores descreveram que as barreiras protetoras da fibra constituída por hemicelulose e lignina foram completamente degradadas, expondo as fibrilas e com separação das fibrilas e estrutura helicoidal das microfibrilas de celulose, compostas por espirais em formato de quadrado.

Figura 4.22 – Análise de a) micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a fibra HORN exposta em $K_{m\acute{a}x}$; b) aproximação da imagem em área intensivamente degradada; e c) composição química pontual.



Fonte: (O AUTOR).

As fibras HORN foram degradadas de forma mais intensiva em $K_{m\acute{a}x}$, quando comparadas às submetidas à matriz agressiva a base de sódio $Na_{m\acute{a}x}$. Este comportamento pode ter sido potencializado pelas propriedades reológicas das misturas. De acordo com o item 3.2, nota-se que a matriz agressiva a base de potássio ($K_{m\acute{a}x}$) apresenta menor viscosidade, sendo um comportamento característico de misturas produzidas com silicato de potássio. A matriz menos viscosa pode ter interagido e envolvido as fibras de forma mais intensa, potencializando os mecanismos de degradação.

4.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Todos os conjuntos de fibras analisados demonstraram uma absorção de água superior a 150%, evidenciando que o tratamento não confere impermeabilidade às fibras, e não impede a absorção de solução alcalina de ativação e poros da matriz. Além disso, todas as amostras de fibras mostraram perdas em suas propriedades mecânicas após exposição às matrizes, sugerindo a degradação das microfibrilas de celulose, responsáveis pela resistência das fibras. Notavelmente, as perdas foram mais pronunciadas nas fibras inseridas nas matrizes $Na_{m\acute{a}x}$ e $K_{m\acute{a}x}$, com dosagem de

íons alcalinos maximizados, destacando a importância da dosagem. As fibras hornificadas foram particularmente suscetíveis à hidrólise alcalina.

Os testes de arrancamento revelaram uma diminuição na aderência entre os períodos de 3 e 28 dias em todas as amostras à base de sódio, indicando a progressão da degradação das fibras. Observou-se que, aos 28 dias, as fibras se romperam em vez de serem arrancadas da matriz, com uma carga de ruptura inferior à carga de arrancamento. Entretanto, para as fibras expostas às matrizes K_{min} aos 28 dias, observou-se que a tensão de adesão e a tensão de fricção permaneceram estáveis, indicando um comportamento adequado para aplicação em compósitos, capaz de promover uma ancoragem mecânica eficaz e um aumento na tenacidade do material. Esses resultados são os mais favoráveis observados.

Foi possível observar na morfologia das fibras formação de produtos de alcali-ativação na superfície e nas frestas das fibras, indicando possível mineralização. Também foi observado a desintegração das fibrilas de celulose, em formato helicoidal, apontando mecanismo de hidrólise alcalina avançado.

A principal contribuição deste trabalho é a constatação da importância da dosagem da matriz na durabilidade das fibras. Para as matrizes agressivas, nenhum dos tratamentos das fibras avaliadas apresentou resultado favorável, conforme já é consolidado para as matrizes a base de CP. A melhor situação identificada foi a associação do tratamento alcalino com a matriz dosada com menor agressividade, a base de sódio.

5 EFEITOS DO ENVELHECIMENTO DOS COMPÓSITOS

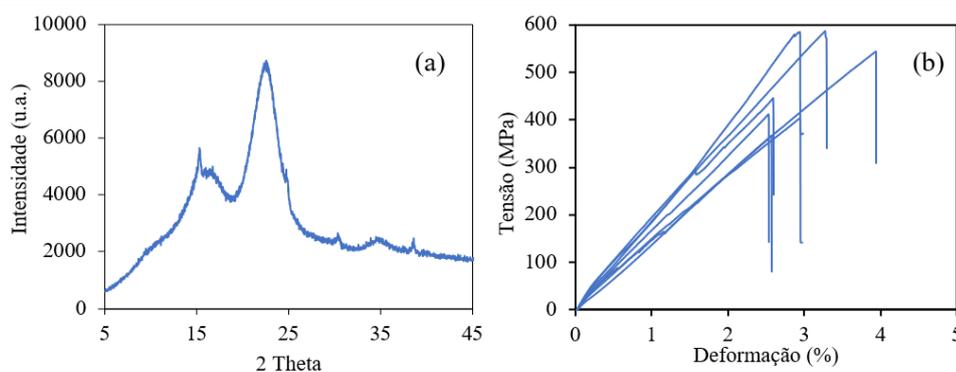
Para o desenvolvimento e consolidação de um material sustentável é necessário ir além da utilização de matérias-primas sustentáveis, de processos produtivos ecologicamente corretos, ou ainda, de produtos que apresentem o desempenho esperado em avaliações laboratoriais. Deve-se considerar a inclusão das condições ambientais e avaliações que possibilitem prever o comportamento do material a longo prazo, observando assim, o desempenho do compósito ao decorrer da vida útil para qual foi desenvolvido. Neste capítulo é realizada uma avaliação da durabilidade das fibras de sisal (*Agave Sisalana*) utilizadas como reforço de ligantes álcali-ativados. Os ligantes foram previamente dosados com diferentes níveis de agressividade e os compósitos foram submetidos em envelhecimento ambientes natural e de laboratório.

5.1 METODOLOGIA

5.1.1 Fibra vegetal

Para esta etapa do trabalho foram utilizadas as fibras de referência (REF), que foram lavadas em água destilada à temperatura de 50 °C e secadas em estufa a 80 °C por 48 horas, visando a remoção dos açúcares impregnados superficialmente. Os métodos de caracterização das fibras foram detalhados no tópico 4.1.1. A Figura 5.1a e a Figura 5.1b apresentam o difratograma obtido por DRX e as curvas tensão *versus* deformação, respectivamente.

Figura 5.1 – (a) Difratograma e (b) curva tensão *versus* deformação das fibras de sisal.



Fonte: (O AUTOR).

Complementarmente, a Tabela 5.1 apresenta os valores obtidos para as propriedades física, mecânica e mineralógica das fibras.

Tabela 5.1 – Caracterização física, mecânica e mineralógica da fibra de sisal.

| C_{rl} (%) | Tensão (MPa) | Alongamento na ruptura (%) | Módulo Young (GPa) | A (%) | ρ (g/cm ³) |
|-----------------|-----------------|-------------------------------|-----------------------|----------|--------------------------------|
| 69,99 | 467 ± 96 | 2,81 ± 0,29 | 16,6 ± 2,3 | 189,19 | 1,59 ± 0,04 |

Fonte: (O AUTOR).

As características determinadas apresentam valores próximos aos observados na literatura (WEI e MEYER, 2016; YAN *et al.*, 2016). Deve-se considerar que por ser um material de origem natural, suas características não podem ser totalmente controladas durante a coleta e o processamento, sendo esperadas amplas variações nas propriedades físicas e mecânicas.

5.1.2 Caracterização da matriz

A caracterização e o procedimento de dosagem das matrizes são detalhados no item 4.1.2. A Tabela 5.2 apresenta as propriedades das quatro formulações utilizadas para a produção dos compósitos.

Tabela 5.2 – Formulações das matrizes álcali-ativadas utilizadas no ensaio de exposição.

| Formulação | Fração mássica | | | Propriedades | | | Composição química – ICP OES | | | |
|-------------------------|----------------|------------------|----------|--------------------|--------------------------------|---------------------|------------------------------|--------------|--------------|-------------|
| | MC | RCA _T | Ativador | Rc (MPa) | ρ (g/cm ³) | σ (mS/cm) | Ca (mg/L) | Mg (mg/L) | Na (mg/L) | K (mg/L) |
| Na_{mín} | 0,474 | 0,013 | 0,513 | 60,35 ± 1,81 | 2,35 ± 0,006 | 7,88 | < 2 | < 2 | 301 | 106 |
| Na_{máx} | 0,286 | 0,127 | 0,586 | 40,42 ± 0,55 | 2,14 ± 0,003 | 28,60 | < 2 | < 2 | 2753 | 43 |
| K_{mín} | 0,490 | 0,000 | 0,510 | 57,36 ± 2,89 | 2,44 ± 0,017 | 7,58 | < 2 | < 2 | 222 | 107 |
| K_{máx} | 0,252 | 0,148 | 0,600 | 33,55 ± 0,03 | 2,25 ± 0,017 | 28,50 | < 2 | < 2 | 243 | 8802 |

Fonte: (O AUTOR).

5.1.3 Produção e envelhecimento dos compósitos

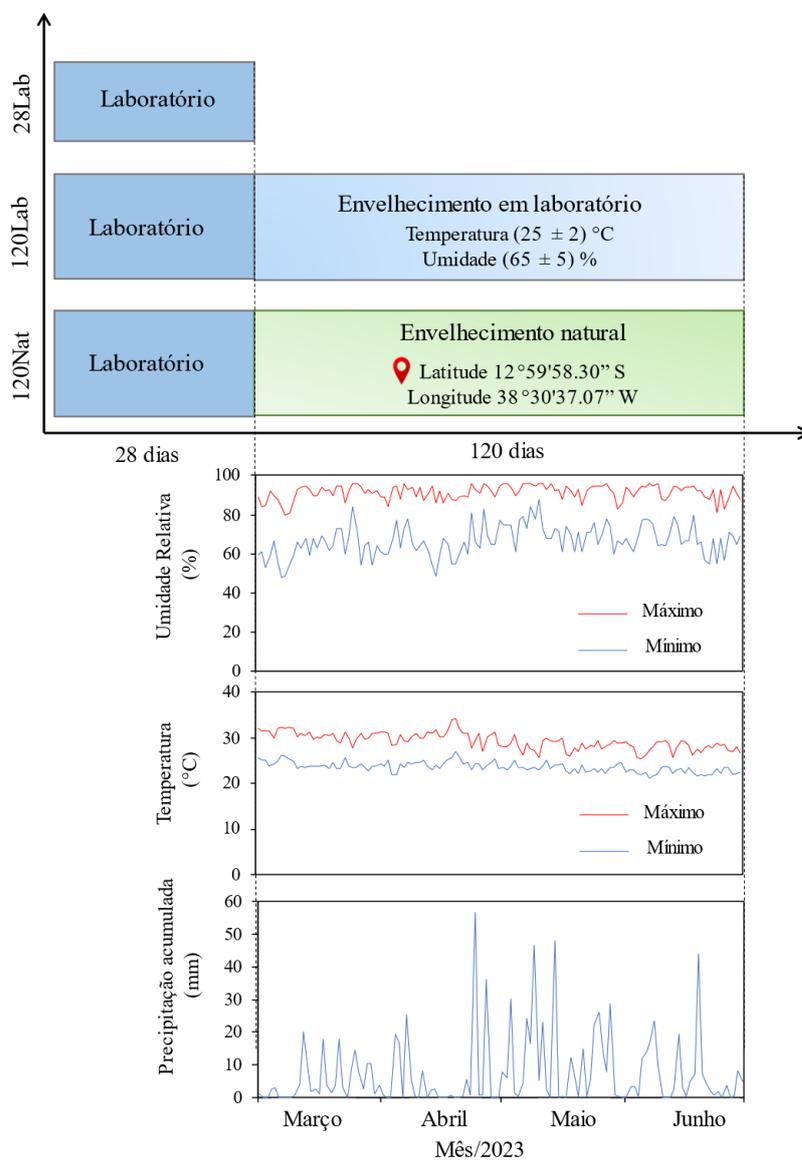
Para a produção dos compósitos, as fibras foram cortadas com comprimento de 25 mm, estabelecidos com base no comprimento crítico (definido como o mínimo comprimento para que ocorra acúmulo de tensão igual a tensão de ruptura), determinado em testes preliminares de laboratório. Foi utilizado o teor de 2,5 % de fibra em relação à massa do precursor, valor determinado com base na máxima proporção que não afetou a trabalhabilidade da mistura.

As quatro pastas previamente dosadas foram produzidas em misturador planetário com capacidade de 5 L. O metacaulim e o RCA_T foram misturados por 30 s, seguido da inserção da solução ativadora durante 30 s e misturado por mais 30 s. Então o misturador foi desligado por 30 s para raspagem das laterais da cuba e da paleta do misturador. Após este período, o misturador foi ligado e as fibras de sisal foram inseridas na mistura e mantido ligado por mais 30 s para homogeneização das fibras com a pasta. Todo o processo foi realizado em baixa velocidade ($62,5 \pm 5$ rpm). Os compósitos foram moldados em formas prismáticas com dimensões internas de 230 mm x 50 mm x 10 mm, com as fibras distribuídas de forma homogênea e dispersa.

Os moldes foram mantidos em ambiente de laboratório com temperatura de (25 ± 2) °C e umidade relativa de (65 ± 5) % por 24 horas, seguido de desmoldagem e posicionamento no ambiente de exposição (Figura 5.2). Três compósitos por grupo foram avaliados após exposição em ambiente de laboratório por 28 dias (série 28Lab), envelhecimento em laboratório até 120 dias (série 120Lab) e envelhecimento em exposição natural até 120 dias (série 120Nat). Todos os grupos permaneceram em laboratório por 28 dias para garantir que todas as reações de álcali-ativação já tenham ocorrido antes da exposição.

As amostras foram expostas no terraço do prédio da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, Brasil, localizado na latitude $12^{\circ}59'58,30''$ S e longitude $38^{\circ}30'37,07''$ W, de acordo com o sistema de referência geodésica WGS 84. Baseado nos trabalhos de Dias (2005), Tanaca *et al.* (2012) e Almeida *et al.* (2013), os corpos de prova foram inseridos em suportes de aço galvanizado, voltados para o norte verdadeiro, com uma inclinação de 45° em relação ao plano horizontal, conforme a Figura 5.3.

Figura 5.2 – Condições de exposição para os três grupos de compósitos em estudo.



Fonte: (O AUTOR).

Figura 5.3 – Amostras posicionadas em suporte e expostas em ambiente natural.



Fonte: (O AUTOR).

Foi escolhido o período de exposição em que ocorrem precipitações diárias e grande amplitude térmica (ver Figura 5.2). As amostras que foram submetidas em exposição natural, foram mantidas por 72 horas em ambiente de laboratório, nas mesmas condições que as demais amostras, para que todos os corpos de prova estivessem com mesma umidade antes do teste.

5.1.4 Avaliação do compósito

5.1.4.1 Análise físico-mecânica

A capacidade de absorção de água dos compósitos após exposição em diferentes ambientes foi determinada por meio da aferição da massa seca (M_s) e da massa saturada em água (M_{sat}) de três corpos de prova por formulação e calculada com a Equação 3.

$$\frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \times 100 \quad (\text{Eq. 5.1})$$

A massa seca dos corpos de prova foi obtida após secagem em estufa por 72 horas, à temperatura de $50 \pm 2^\circ\text{C}$ e a massa saturada foi determinada após 48 horas de imersão em água.

Para a determinação das propriedades mecânicas foi realizado o teste de flexão de 3 pontos, com vão igual a 170 mm, utilizando uma taxa de deslocamento de 0,5 mm/min em uma máquina universal de ensaios INSTRON, modelo 23-10, com célula de carga com capacidade de 2 kN. Por meio da curva carga (N) *versus* deflexão (mm) foram determinadas a resistência à primeira fissura (σ_f) e a resistência à flexão pós-fissuração (σ_p), obtidas com as Eqs. 4 e 5.

$$\sigma_f = \frac{F_f L}{bh^2} \quad (\text{Eq. 5.2})$$

$$\sigma_p = \frac{F_{max} L}{bh^2} \quad (\text{Eq. 5.3})$$

Em que F_f é a carga no ponto da curva carga *versus* deflexão a partir do qual o comportamento se torna não linear, F_{max} é a carga máxima determinada após a primeira fissura, L é o vão (170 mm), b e h são, respectivamente, a largura e a espessura da seção transversal da amostra.

A energia absorvida durante o teste foi determinada integrando-se a curva carga *versus* deflexão até o ponto de deflexão de 20 mm. A energia específica (ES) foi determinada pela razão entre a energia absorvida e a área da seção transversal dos corpos de prova.

5.1.4.2 Análise química por FITR

As modificações químicas na estrutura das fibras foram analisadas por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). As amostras de fibras retiradas da matriz foram reduzidas em comprimentos de aproximadamente 1 mm e a massa de aproximadamente 2 gramas foi analisada por meio de Refletância Total Atenuada (ATR). Os dados foram coletados na faixa de número de onda entre 400 a 4000 cm^{-1} utilizando um espectrômetro FTIR Thermo Fisher Nicolet iS5 equipado com Specac Golden Gate Single Reflection Diamond ATR System. Cada espectro apresenta uma média de 64 varreduras com resolução espectral de 2 cm^{-1} .

5.1.4.3 Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas das fibras de sisal antes e após o envelhecimento foram realizadas em uma termobalança Perkin Elmer TGA 4000 empregando-se uma atmosfera de N_2 , e taxa de aquecimento igual a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ à partir de 30 $^{\circ}\text{C}$ até 900 $^{\circ}\text{C}$. Foi utilizada uma massa de aproximadamente 7,5 mg de fibras para cada teste.

5.1.4.4 Análise microestrutural

A microestrutura das seções fraturadas dos compósitos foi investigada utilizando um microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM3030. O microscópio foi operado sob uma tensão de aceleração de 15 kV. Uma fina camada de carbono foi aplicada

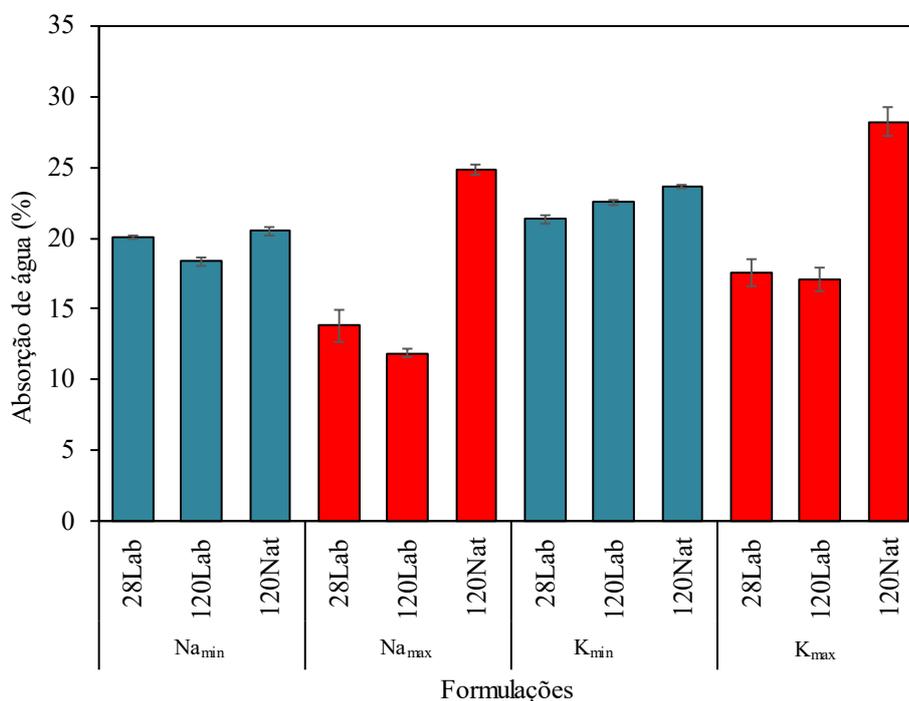
sobre as amostras para tornar a amostra condutora e adequada para análise. Adicionalmente foi realizada a análise da seção polida, após embutimento em resina polimérica, facilitando a observação da zona de interface entre a matriz e a fibra.

5.2 RESULTADOS

5.2.1 Capacidade de absorção de água

A Figura 5.4 apresenta a capacidade de absorção de água dos compósitos produzidos com as formulações da Tabela 5.2, reforçadas com fibras de sisal dispersas.

Figura 5.4 – Capacidade de absorção de água para (a) os compósitos produzidos com as formulações Na_{min} e Na_{max} e (b) para os compósitos produzidos com as formulações K_{min} e K_{max}



Fonte: (O AUTOR).

É conhecido que compósitos produzidos com matrizes cimentícias e fibras vegetais apresentam maior absorção de água que a matriz (PAGE *et al.*, 2019), justificado pela maior capacidade de absorção de água das fibras. O aumento da

capacidade de absorção de água é um indicativo do incremento dos poros acessíveis da matriz, que em compósitos pode ser causado por decomposição e lixiviação das fibras na solução alcalina dos poros da matriz ou lixiviação de produtos da matriz devido ciclos de variações ambientais.

Nota-se que os compósitos produzidos com as matrizes com maior agressividade alcalina (N_{max} e k_{max}), após exposição em ambiente de laboratório (28Lab e 120Lab), apresentaram menor capacidade de absorção de água que os compósitos produzidos com as matrizes N_{min} e K_{min} . Este comportamento pode ser justificado pela menor proporção de solução ativadora nas matrizes N_{min} e K_{min} , e conseqüentemente maior viscosidade da pasta, favorecendo a formação de vazios durante a mistura com as fibras.

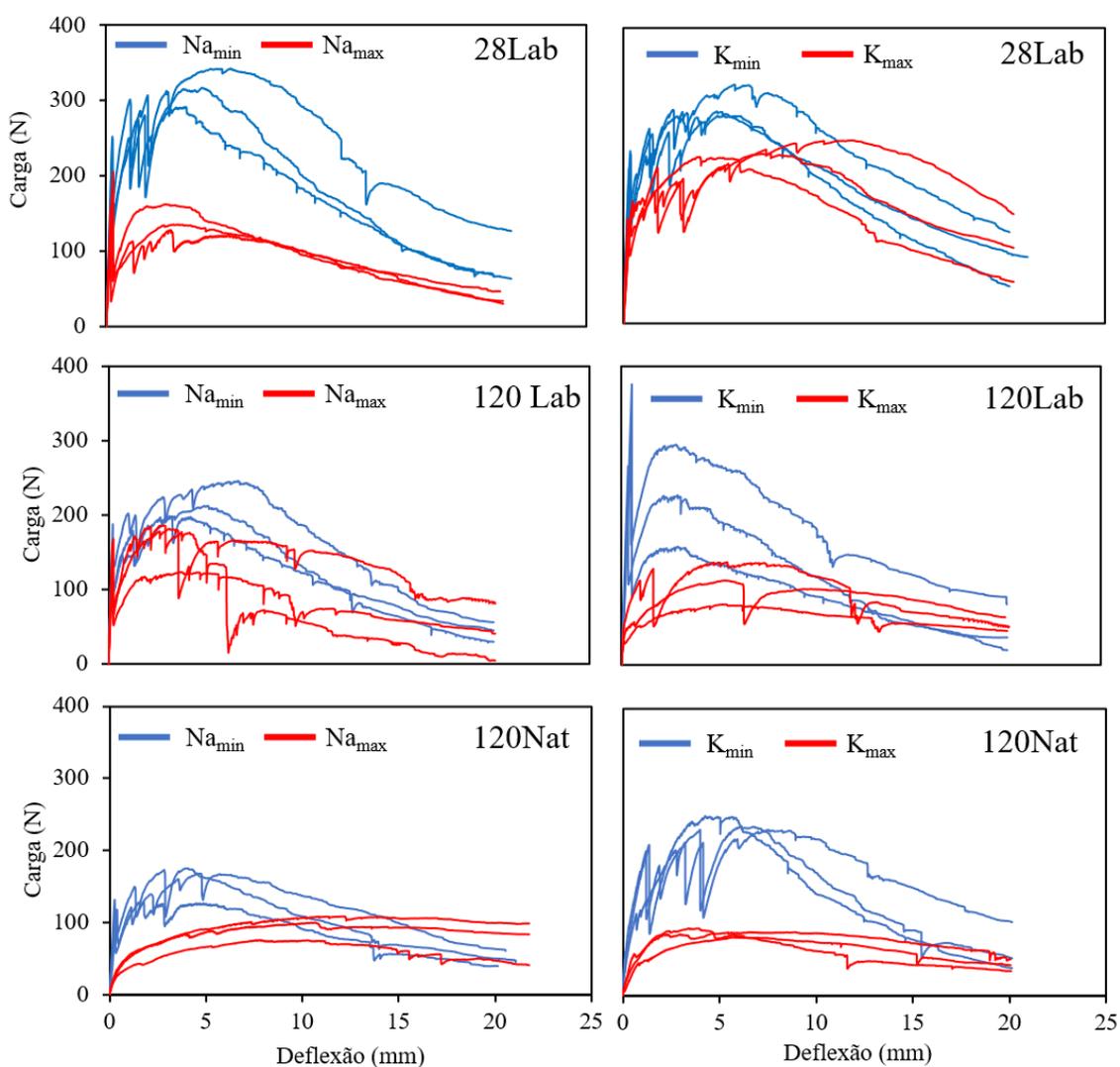
Em contraste, para os compósitos produzidos com N_{max} e k_{max} após exposição em ambiente natural (120Nat), é evidenciado a influência das condições climáticas e intemperismos no incremento da capacidade de absorção de água. Ocorreram aumentos de 79,6% e 70,6% para N_{max} e k_{max} em relação aos mesmos grupos de compósitos que permaneceram 28 dias em laboratório e aumento de 109,5% e 60,1% em relação aos compósitos que permaneceram os 120 dias em laboratório. De acordo com Juarez *et al.* (2007), variações de umidade e temperatura podem provocar fissuras e microfissuras devido ao processo de retração por secagem da matriz. Essas fissuras são facilitadoras do fluxo de transporte de umidade do ambiente externo, lixiviando produtos com fraca ligação na estrutura da matriz. Além disso, o fluxo de transporte de umidade na matriz pode causar a dissolução dos íons alcalinos livres, aumentando a alcalinidade da solução da água dos poros em contato com as fibras vegetais.

Kani *et al.* (2012) destacaram que os geopolímeros à base de potássio são menos suscetíveis à formação de eflorescências devido à forte ligação do potássio à estrutura geopoliméricas, convergindo com o resultado observado, em que os compósitos produzidos com matriz a base de sódio apresentaram maior capacidade de absorção de água. De fato, a maior parte da massa das amostras pode ter reduzido após a lixiviação do sódio mediante a ação dos intemperismos.

5.2.2 Comportamento mecânico

A Figura 5.5 apresenta as curvas carga *versus* deflexão dos compósitos após exposição em ambiente de laboratório por 28 dias (28Lab) e 120 dias (120Lab), e após exposição em ambiente natural por 120 dias (120Nat).

Figura 5.5 – Comportamento carga *versus* deflexão para os compósitos expostos nas três diferentes condições de exposição (28Lab, 120Lab e 120Nat).



Fonte: (O AUTOR).

Por meio das curvas obtidas no ensaio de flexão 3-pontos, foi possível determinar a tensão de pico (σ_p), a tensão na primeira fissura (σ_f) e a Energia Específica (EE) das amostras avaliadas, conforme apresentado na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Propriedades mecânicas obtidas a partir das curvas carga *versus* deflexão

| Amostras | | σ_p (MPa) | σ_f (MPa) | EE (kJ/m ²) |
|----------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------|
| 28Lab | Na _{mín} | 7,48 ± 0,60 | 5,58 ± 0,58 | 6,79 ± 1,27 |
| | Na _{máx} | 4,27 ± 0,57 | 4,27 ± 0,57 | 3,04 ± 0,21 |
| | K _{mín} | 7,03 ± 0,54 | 5,28 ± 0,30 | 6,70 ± 0,96 |
| | K _{máx} | 5,54 ± 0,28 | 3,59 ± 0,30 | 5,82 ± 0,96 |
| 120Lab | Na _{mín} | 5,16 ± 0,57 | 4,15 ± 0,65 | 4,42 ± 0,74 |
| | Na _{máx} | 4,08 ± 0,44 | 3,79 ± 0,19 | 3,17 ± 1,09 |
| | K _{mín} | 7,49 ± 1,30 | 7,49 ± 1,30 | 4,27 ± 1,52 |
| | K _{máx} | 2,60 ± 0,67 | 2,29 ± 1,18 | 2,71 ± 0,56 |
| 120Nat | Na _{mín} | 3,72 ± 0,59 | 2,90 ± 0,18 | 3,44 ± 0,58 |
| | Na _{máx} | 2,24 ± 0,40 | 1,83 ± 0,78 | 1,95 ± 0,68 |
| | K _{mín} | 5,66 ± 0,24 | 4,61 ± 0,46 | 4,86 ± 0,64 |
| | K _{máx} | 2,08 ± 0,15 | 1,74 ± 0,57 | 2,15 ± 0,35 |

Fonte: (O AUTOR).

Os LAA reforçados com fibras vegetais apresentaram comportamento característico de um compósito a base de cimento Portland reforçado por fibra vegetal, conforme apresentado por Melo Filho *et al.* (2023). Na primeira região da curva carga *versus* deflexão, antes de ocorrer qualquer fissuração, a transferência de tensão elástica é o mecanismo dominante e os deslocamentos longitudinais da fibra e da matriz na interface são geometricamente compatíveis (BENTUR E MINDESS, 2006). A segunda região da curva é caracterizada pelo aparecimento de múltiplas fissuras sustentadas pela ancoragem das fibras. Após o surgimento de múltiplas fissuras ocorre a abertura das fissuras existentes, sustentadas pelo comprimento da fibra. Este alargamento geralmente é intensificado na fissura central, na direção da aplicação da carga de flexão. Na medida em que as ligações entre as fibras e a matriz são quebradas, ocorre redução de carga com aumento da deflexão dos compósitos.

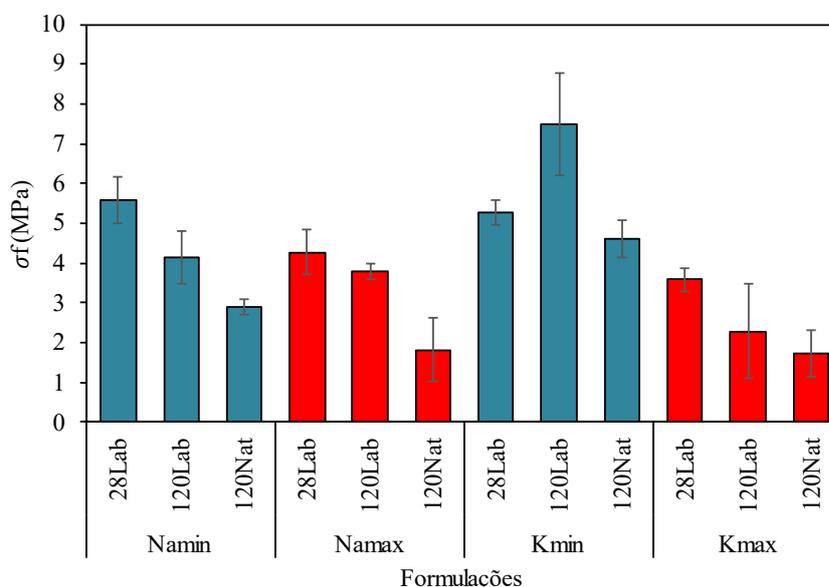
5.2.2.1 Tensão de primeira fissura

Analisando isoladamente a tensão onde ocorreu a primeira fissura, ao final da fase elástico-linear, nota-se a influência da resistência da matriz, em que os compósitos com menor σ_f foram produzidos com as matrizes Na_{max} e K_{max}, dosadas com menor resistência, maior porosidade e com maior concentração de íons alcalinos

livres. Entretanto, as matrizes N_{max} e K_{max} submetidas em ambiente natural não apresentaram picos definidos de σ_f . Na Figura 5.2, pode ser observado que os compósitos foram submetidos a intensos ciclos diários de molhagem e secagem, por meio das precipitações recorrentes durante o tempo de exposição. Conforme discutido por Juarez *et al.* (2007), variações de umidade e temperatura podem provocar fissuras e microfissuras em decorrência de variações dimensionais do compósito, ou seja, as matrizes já estavam fissuradas no início do teste e as fibras suportaram momentaneamente a carga aplicada no compósito. Além disso, durante a pega das pastas cimentícias, as fibras vegetais podem absorver água e contribuir com a retração da matriz que conseqüentemente compromete a adesão entre as fases do compósito (FERREIRA *et al.*, 2020), fator preponderante para N_{max} e K_{max} , que possuem maior proporção de líquido em suas composições.

Nota-se que para as matrizes a base de sódio, o ambiente e o tempo de exposição também foram variáveis efetivas na tensão de primeira fissura dos compósitos. Pode ser observado na Figura 5.6 que a tensão de primeira fissura se comportou na seguinte ordem de intensidade 28Lab>120Lab>120Nat.

Figura 5.6 – Tensões de primeira fissura obtidas a partir das curvas carga *versus* deflexão.



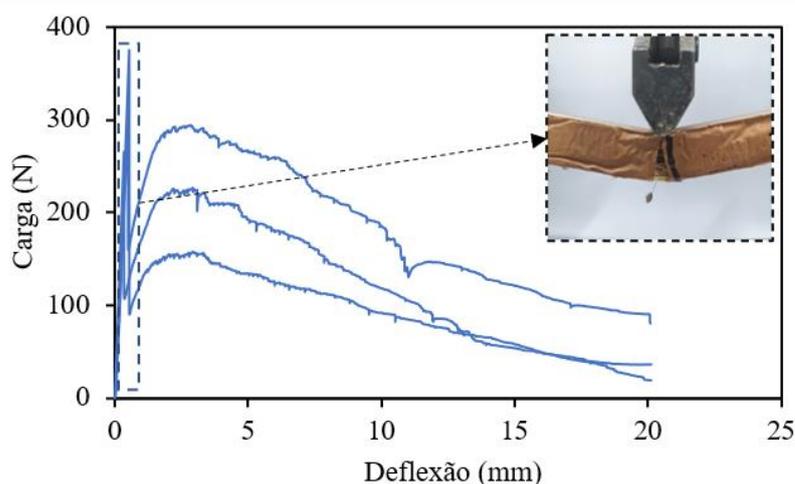
Fonte: (O AUTOR).

Este comportamento pode ser explicado por duas hipóteses: (i) enfraquecimento da matriz provocado pela ação da retração por secagem ao longo do tempo, descrita

na literatura como um problema frequente em matrizes geopoliméricas (AMORIM JUNIOR *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2022) e que pode ser potencializada pela variação climática ou (ii) enfraquecimento da fibra vegetal por meio da hidrólise alcalina (WEI E MEYER, 2015) potencializada pela presença de umidade em ambiente natural e variações dimensionais nas fibras (MELO FILHO *et al.*, 2013), que pode provocar tensões internas na matriz ou descontinuidades após degradação.

Os compósitos produzidos com a matriz K_{max} após 128 dias em laboratório apresentaram picos de cargas de primeira fissura bem definidos, com abertura de fissura única no centro do compósito e com transferência de carga brusca da matriz para as fibras nessa região (Figura 5.7). Antes da fissuração, a ligação entre a fibra e a matriz é sustentada por adesão química e pela fricção, que podem ter promovido o pico de carga. Em seguida, a elevada tensão transferida bruscamente da matriz para a fibra pode ter superado a tensão de cisalhamento entre estes dois materiais, provocando a redução brusca da carga.

Figura 5.7 – Detalhe da fratura dos compósitos produzidos com a matriz K_{max} após 128 dias em laboratório.



Fonte: (O AUTOR).

Em comparação entre os ativadores alcalinos, percebe-se que apenas em 28Lab os valores de σ_f para as matrizes a base de sódio são superiores aos valores de σ_f para as matrizes a base de potássio. Uma hipótese para a modificação deste comportamento para 120Lab e 120Nat consiste na maior liberação de íons nas

matrizes a base de sódio, que pode ter comprometido a adesão entre as fases, ou seja, a tensão de cisalhamento entre a fibra e a matriz foi reduzida com o tempo de exposição devido ao efeito de possíveis reações entre os íons sódios livres e a estrutura da celulose. Este mecanismo é explicado no item 2.3.3.4, em que inicialmente, a ação dos íons OH^- quebram as ligações de hidrogênio intermoleculares nas regiões menos ordenadas. Simultaneamente, ocorre uma expansão lateral da fibra vegetal e uma diminuição na concentração de NaOH ao redor das fibras, com alterações na sua estrutura cristalina. Além disso, os íons Na^+ livres reagem com as moléculas de celulose despolimerizadas para formar celulose sódica (Na-celulose), composto com rápida decomposição pela sorção de CO_2 do ar, além da despolimerização pela ação oxidativa do oxigênio. Ressalta-se que durante as misturas dos componentes da matriz, a temperatura da mistura se aproxima dos 80°C , potencializando este mecanismo.

5.2.2.2 Tensão de pico

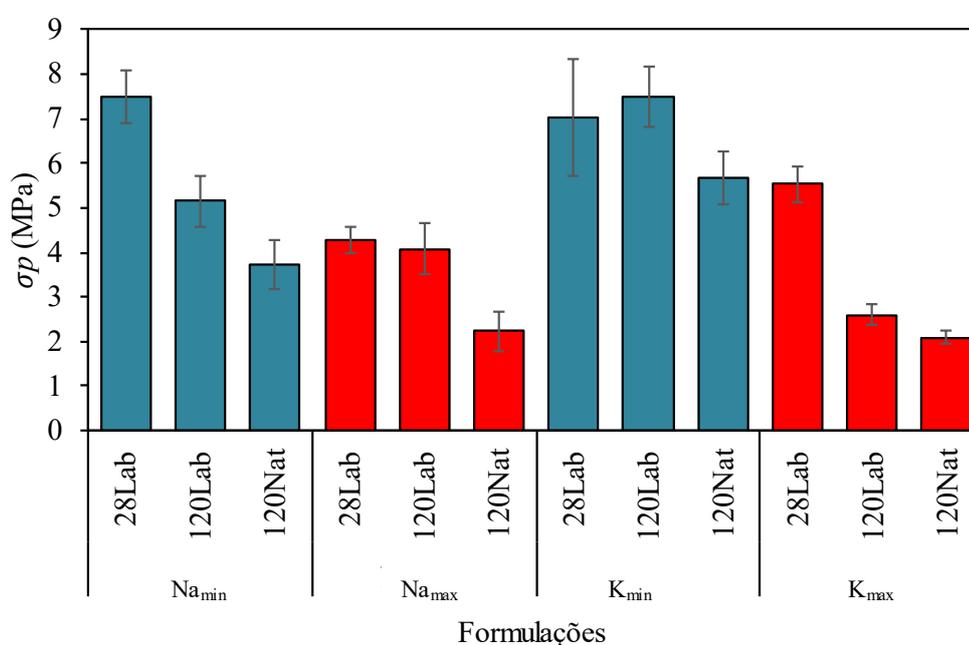
Para alguns grupos de compósitos avaliados, a tensão de pico (Figura 8) é maior que a primeira fissura ($\sigma_p > \sigma_f$), indicando que a resistência de aderência entre a fibra e a matriz associada com a resistência à tração das fibras na região da fratura suportou momentaneamente a carga aplicada no compósito. As exceções ocorreram para Na_{min} após 28 dias em laboratório e para K_{max} após 120 dias em laboratório, que apresentaram maiores cargas de primeira fissura, com única fissura centralizada nos compósitos.

Análogo ao comportamento da primeira fissura, os compósitos após exposição em ambiente natural apresentaram reduções na tensão de pico, provavelmente causadas pelos mesmos mecanismos de variação dimensional da matriz e degradação da fibra, que comprometeu a aderência entre estes componentes. As variações nas condições climáticas que potencializam estes processos nos compósitos são observadas na Figura 5.9 e Figura 5.8. Segundo Gram *et al.* (1988), os transportes dos íons alcalinos nos poros da matriz são lentos em ambiente estável, reduzindo a degradação da fibra.

É importante ressaltar que independente do período e do ambiente de exposição, as matrizes com menor agressividade apresentaram maior tensão de pico. De fato,

de acordo com os mecanismos de degradação das fibras vegetais em matrizes a base de cimento Portland propostos por Wei e Meyer (2015), a elevada alcalinidade pode provocar a quebra das microfibrilas de celulose, afetadas pela hidrólise alcalina em regiões amorfas, comprometendo totalmente a capacidade das fibras de reforçar o compósito. Além disso, Ballesteros *et al.* (2019) ressaltam que as fibras vegetais apresentam desempenho hidrofílico, o que gera uma incompatibilidade e perda de aderência na interface entre a fibra e a matriz, que pode estar sendo potencializado pela maior porosidade das matrizes N_{max} e K_{max} .

Figura 5.8 – Tensões de pico obtidas a partir das curvas carga *versus* deflexão.

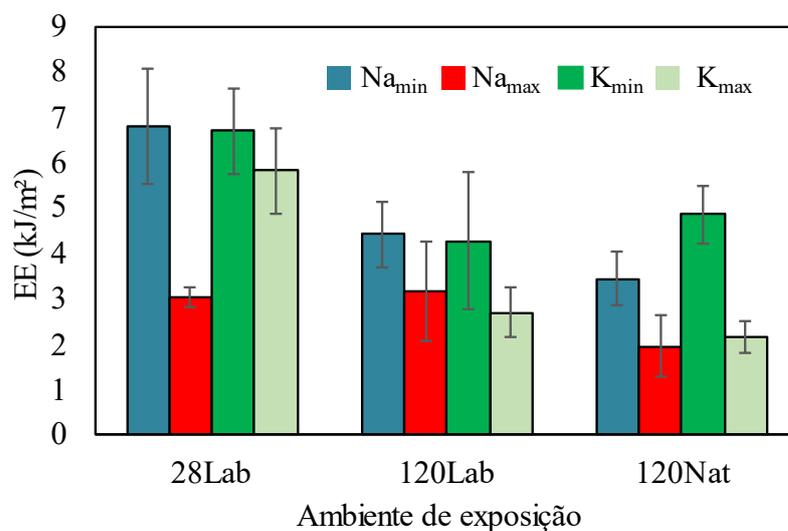


Fonte: (O AUTOR).

5.2.2.3 Energia específica

A Energia específica (EE) foi determinada por meio da área sob a curva carga *versus* deflexão obtida no ensaio de flexão 3-pontos. Nota-se que a eficiência da dosagem da matriz proporciona maior SE dos compósitos independente do tempo e do ambiente de exposição (Figura 5.9).

Figura 5.9 – Energia específica determinada para os grupos de compósitos avaliados.



Fonte: (O AUTOR).

Ao comparar os resultados obtidos entre as matrizes Na_{min} e Na_{max}, ocorreram reduções de 55,22%, 28,18% e 43,26% para 28Lab, 120Lab e 120Nat, respectivamente. Em contraste, quando comparado os resultados entre K_{min} e K_{max} para 28Lab, 120Lab e 120Lab, observa-se um comportamento diferente, com reduções de 13,08%, 36,70% e 55,83% respectivamente. De acordo com a análise de variância ANOVA (alpha 5%), a redução da energia específica entre as matrizes a base de potássio, em 28Lab não foi estatisticamente significativa, indicando que os íons potássio podem ter maior fixação na matriz nas primeiras idades quando comparado com as matrizes a base de sódio, que apresentaram 55,22% de redução para entre Na_{min} e Na_{max}. Entretanto, nota-se que em 120Nat, ambiente mais severo de exposição, Na_{max} e K_{max} apresentam o mesmo desempenho.

Para entender o comportamento dos compósitos é necessário antepor que as fibras são mais efetivas na zona pós fissuração, agindo como ligações nas regiões fissuradas. Nessas regiões, as fibras podem causar dois efeitos na matriz (BENTUR E MINDESS, 2006): i) *deflection hardening*, caracterizado por aumento da resistência do compósito para valores maiores que a resistência da matriz, por meio de transferência de tensões para as fibras; ii) *deflection softening* incremento da tenacidade do compósito por meio da absorção de energia promovido pelo arrancamento da fibra, mesmo com curva carga *versus* deflexão decrescente após a fissuração.

Estes comportamentos são correlacionados com um determinado volume crítico de fibras no compósito, sendo que quando o volume de fibras é igual ou superior ao volume crítico, é esperado um comportamento *deflection hardening*, predominante nos resultados observados na Figura 6. Neste sentido, além do comportamento das fibras, o volume da fibra também governa a energia específica do compósito. O volume de fibras utilizado neste trabalho (2,5%) é superior aos índices que geralmente são observados na literatura para matrizes a base de cimento Portland. As amostras K_{min} que apresentaram comportamento *deflection softening* em 120Lab, provavelmente foram influenciadas pelo incremento de carga da matriz e transferência brusca para as fibras após a primeira fissura.

Outro fator preponderante na energia específica do compósito é o comprimento crítico das fibras. De acordo com Bentur e Mindess (2006), quando o comprimento da fibra é menor que o crítico, não há comprimento suficiente para gerar uma tensão igual a resistência da fibra, ou seja, a fibra não está sendo completamente eficiente. No entanto, se o comprimento da fibra for superior ao comprimento crítico, a tensão ao longo da fibra atingirá a sua resistência à tração, ou seja, aproveitando a maior parte do potencial da fibra.

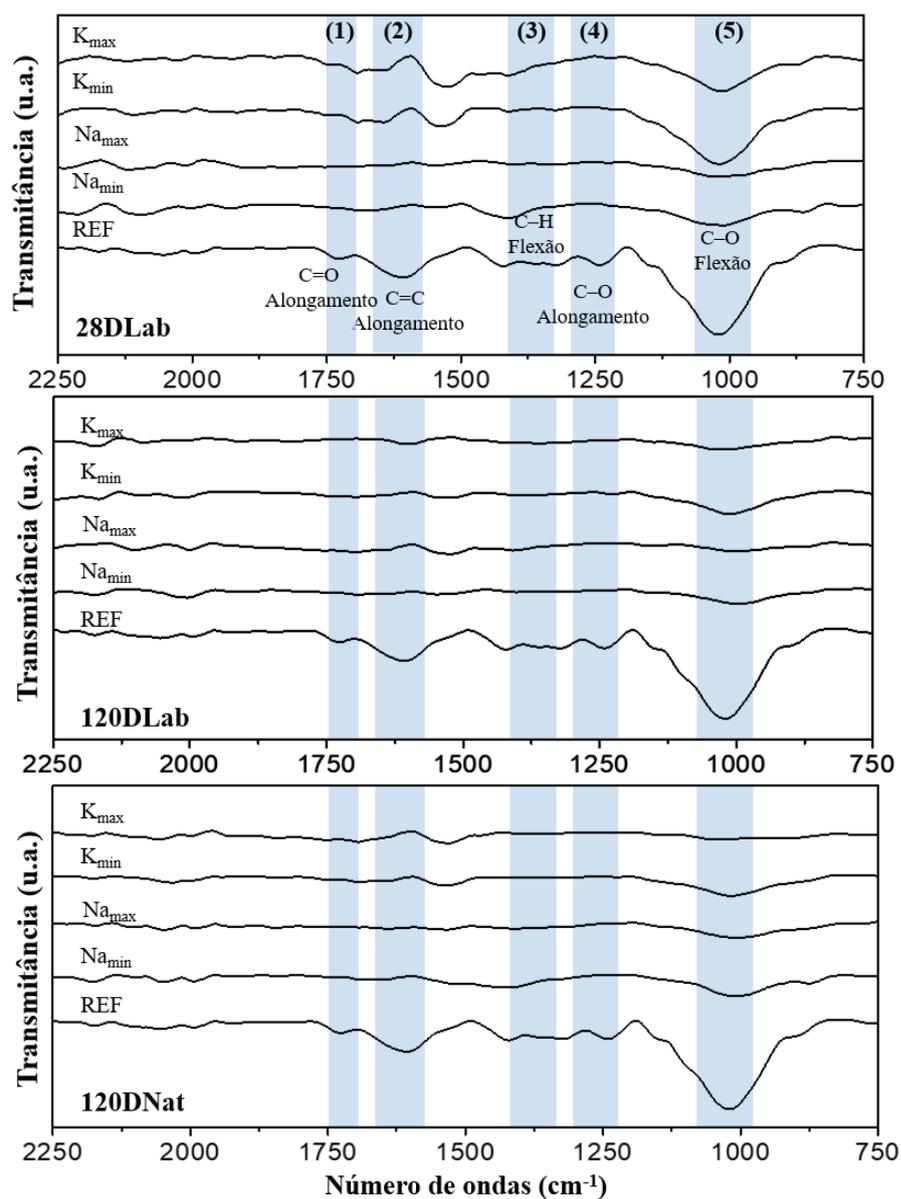
De acordo com as curvas carga *versus* deflexão dos compósitos avaliados, o comprimento crítico pode variar de acordo com as propriedades da matriz e do ambiente de exposição. Neste trabalho, o comprimento crítico foi determinado para a matriz Na_{min} , por meio de ensaio de arrancamento, e adotado para os demais compósitos. Basta observar o comportamento do compósito produzido com a mesma matriz Na_{min} , após 120Nat, em que provavelmente seja demandado um maior comprimento da fibra para compensar a perda de energia específica causada pela perda de aderência entre as fases do compósito.

5.2.3 Análise química por FTIR

Oudiani e Sakli (2017) dividiram o espectro de uma fibra vegetal em duas grandes zonas, a primeira contemplando as bandas entre 3800 e 2800 cm^{-1} , referente as ligações de hidrogênio e a segunda região inferior a 2000 cm^{-1} , apresentada na Figura 5.10, denominada de “região de impressão digital”. A segunda região é bastante complexa e constituídas por muitos picos que fornecem informações

importantes sobre os três principais componentes da fibra: lignina, hemicelulose e celulose.

Figura 5.10 – Análises de FTIR para as fibras após exposição nas matrizes e ambientes em estudo.



Fonte: (O AUTOR).

Na região denominada de impressão digital, foram identificadas bandas em 1736 cm⁻¹ (região 1), que indicam as vibrações de alongamento das ligações C=O da hemicelulose (ZHOU et al., 2014), em 1600 cm⁻¹ (região 2), associada com o

alongamento C=C do anel aromático da lignina (MOHAN *et al.*, 2012, KAMARUDIN *et al.*, 2020), entre 1460 e 1260 cm^{-1} (região 3), correspondem a flexão C-H da hemicelulose (BEKELE *et al.*, 2022), em 1242 cm^{-1} (região 4), correspondente ao alongamento C-O do grupo acetil da lignina (BEKELE *et al.*, 2022) e em 1018 cm^{-1} (região 5), indicando o alongamento C-O dos grupos hidroxila e éter na celulose (FERREIRA *et al.*, 2017; FIORE *et al.*, 2016). Além disso, a banda entre 1650 e 1630 cm^{-1} , sobreposta com a região que indica o alongamento C=C do anel aromático da lignina, é atribuída à água absorvida na celulose (ALVAREZ *et al.*, 2006).

A redução das intensidades das bandas em relação a fibra de referência é um indício que a estrutura química foi modificada pela ação da alcalinidade da matriz. Observa-se que independente do ambiente de exposição e da agressividade da matriz, ocorreram reduções ou desaparecimentos das principais bandas identificadas. Em 28D Lab destaca-se que para as matrizes a base de potássio, a banda centrada em 1018 cm^{-1} , correspondente a celulose manteve-se bem definida. De fato, os íons potássio apresentam forte ligação nos produtos da álcali-ativação, sendo inicialmente menos agressivo que o sódio (KANI *et al.*, 2012). Nota-se que os melhores resultados foram obtidos para as fibras extraídas dos compósitos produzidos com a matriz K_{\min} , convergindo com os resultados de flexão, em que estes compósitos apresentaram os maiores níveis de tenacidade, mesmo após exposição em ambiente natural.

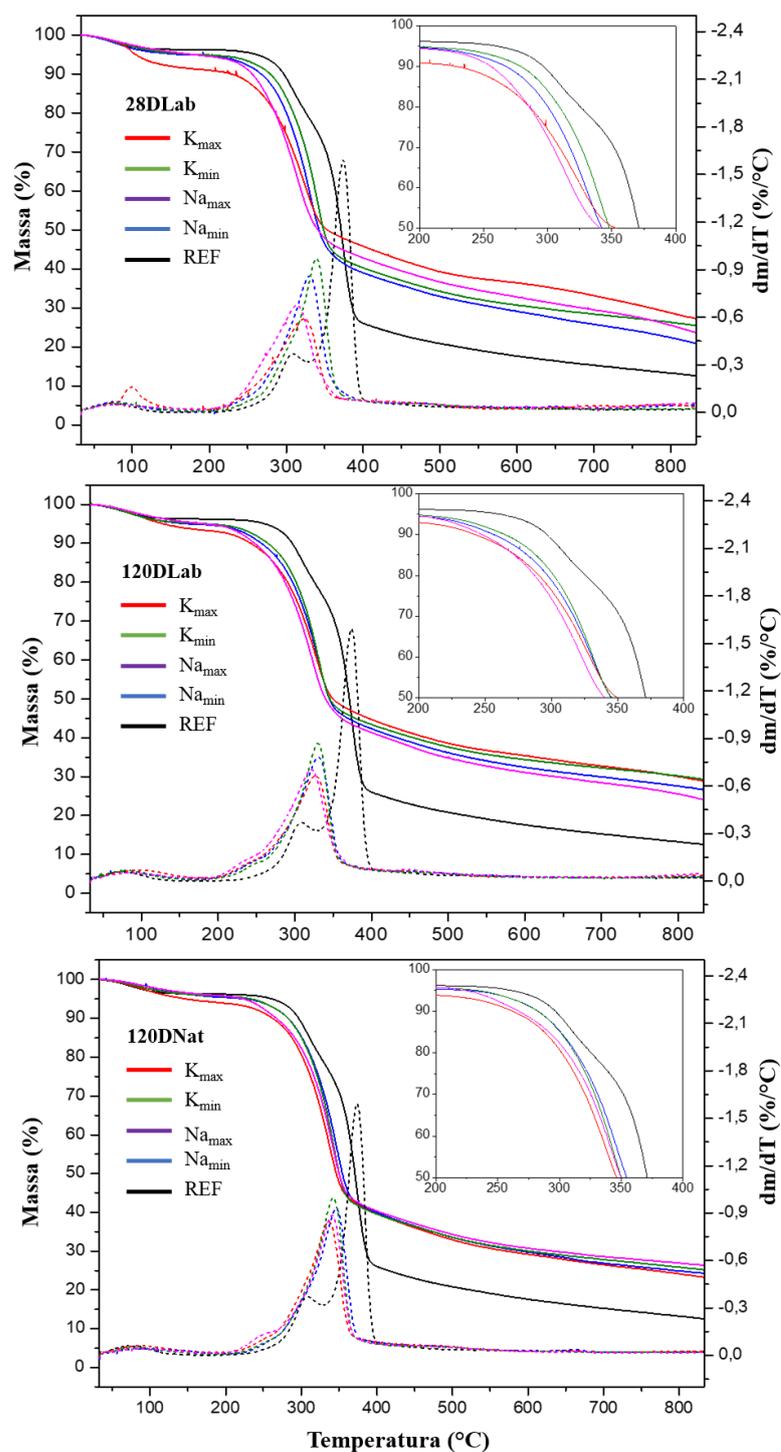
Para todos os ambientes estudados, a redução da intensidade das bandas foram mais intensas para as fibras expostas nas matrizes consideradas como mais agressivas, mostrando a influência da dosagem na degradação das fibras. Estes resultados convergem com a análise mecânica dos compósitos em que ocorreu redução da energia específica para os compósitos produzidos com as matrizes com maximização de íons livres.

5.2.4 Análise termogravimétrica por TG

A Figura 5.11 apresenta os resultados da análise termogravimétrica para as fibras extraídas da matriz após envelhecimento em diferentes ambientes. A decomposição térmica dos componentes da fibra de sisal ocorre de forma gradual por meio da vaporização da água absorvida pela fibra (40 e 115 °C), decomposição da hemicelulose e das ligações glicosídicas da celulose (220 a 315 °C), decomposição

da celulose (315 a 400 °C) e decomposição da lignina que possui estrutura complexa de anéis aromáticos, ocorrendo em ampla faixa de temperatura (FIORE *et al.*, 2016; ZHOU *et al.*, 2014).

Figura 5.11 – Análises termogravimétrica para fibras extraídas dos compósitos.



Fonte: (O AUTOR).

A fibra de referência apresentou comportamento característico (FIORE *et al.*, 2016; WEI e MEYER, 2016), com faixa de perda de massa entre 258 °C até 353 °C, referente a decomposição da hemicelulose e entre e 332 °C e 404 °C, referente a decomposição da celulose. A redução da estabilidade térmica da celulose causa uma sobreposição de pico com a hemicelulose na curva DTG. Entretanto, vale destacar que a hemicelulose é facilmente decomposta em ambiente alcalino, e provavelmente não exista hemicelulose nas fibras após a exposição nas diferentes matrizes. Fiore *et al.* (2016) observaram a redução do pico referente a hemicelulose após tratamento alcalino de fibras vegetais, o que pode ter ocorrido após exposição das fibras nos LAA neste trabalho. Além disso, Wei e Meyer (2016) mostraram que ciclos de umedecimento e secagem também provocam a decomposição da hemicelulose e o desaparecimento deste pico na curva da DTG, processo que ocorreu durante o envelhecimento natural dos compósitos.

Com o auxílio da curva referente a primeira derivada da variação da massa (DTG), foi obtida a Tabela 5.4, com os valores das temperaturas de início (T_i), final (T_f) e de pico (T_p) da região de decomposição térmica da celulose.

Tabela 5.4 – Temperaturas inicial, final e de pico da decomposição térmica da celulose obtidas na curva da DTG.

| Ambientes de exposição | Temperatura (°C) | Matrizes | | | |
|-----------------------------|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | N_{min} | N_{max} | K_{min} | K_{max} |
| 28Lab | T_i | 250,13 | 237,42 | 260,66 | 230,07 |
| | T_f | 356,27 | 354,27 | 366,30 | 353,60 |
| | T_p | 329,69 | 324,55 | 338,39 | 314,48 |
| 120Lab | T_i | 247,96 | 243,81 | 252,13 | 246,28 |
| | T_f | 359,11 | 355,94 | 356,77 | 352,99 |
| | T_p | 331,87 | 326,02 | 331,03 | 321,89 |
| 120Nat | T_i | 272,86 | 261,33 | 268,85 | 268,01 |
| | T_f | 374,16 | 362,62 | 369,98 | 367,47 |
| | T_p | 347,58 | 337,72 | 342,57 | 341,90 |
| REF (<i>in natura</i>) | T_i | 331,87 | | | |
| | T_f | 404,08 | | | |
| | T_p | 374,16 | | | |

Fonte: (O AUTOR).

Para todas as fibras extraídas das matrizes, ocorreu uma redução da temperatura de decomposição térmica da celulose em relação a fibra de referência, indicando redução da estabilidade térmica deste componente. Este comportamento também foi identificado por Zhou *et al.* (2014) durante o estudo de tratamento alcalino de fibras vegetais, destacando que o ambiente alcalino reduz a temperatura de decomposição térmica da celulose. Além disso, as temperaturas de decomposição térmica referentes a celulose foram inferiores para as fibras expostas nas matrizes com maximização dos íons livres (Na_{max} e K_{max}), independente do ambiente de exposição. Wei e Meyer (2016) ressaltam que a redução da temperatura de decomposição térmica da celulose pode ser causada pela degradação por hidrólise alcalina da lignina e da hemicelulose, que pode ter ocorrido com maior intensidade nas fibras expostas em Na_{max} e K_{max} .

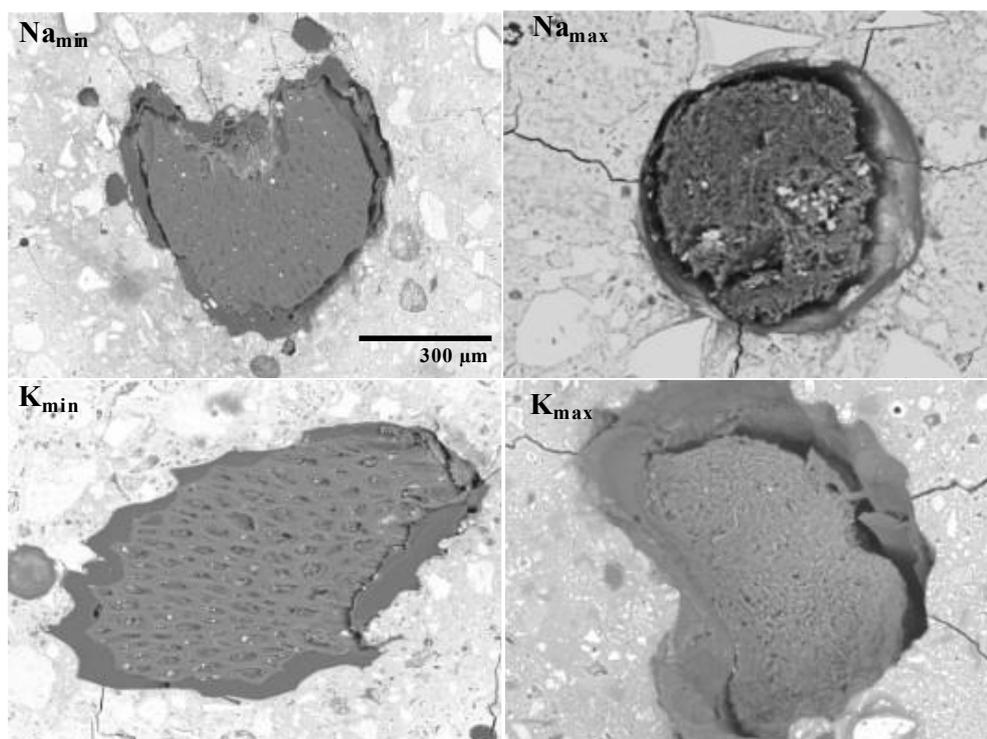
Em relação a lignina, a decomposição térmica deste componente ocorre em toda a faixa de temperatura estudada, não sendo possível identificar e quantificar a influência da matriz e do ambiente de envelhecimento na decomposição deste componente.

5.2.5 Análise microestrutural por MEV

A Figura 5.12 e a Figura 5.13 apresentam as análises das seções polidas dos compósitos após envelhecimento em laboratório e em ambiente natural, respectivamente. Nota-se que para todos os compósitos existem vazios na zona de interface matriz-fibra, provavelmente motivados pelo ensaio de flexão, em que as fibras foram parcialmente arrancadas após a tensão aplicada no compósito superar a resistência de aderência da fibra com matriz.

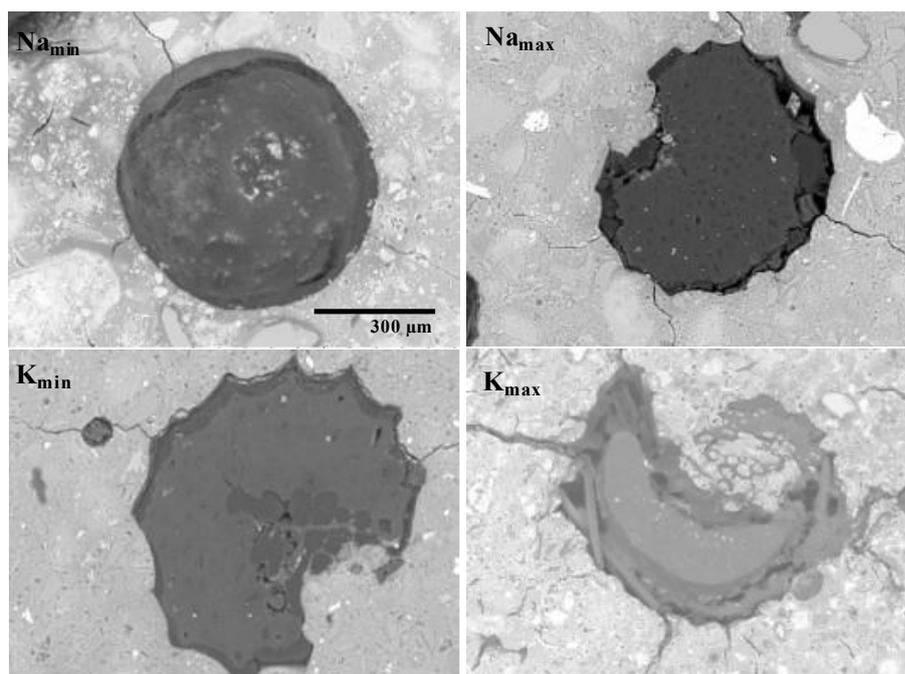
As dimensões dos vazios podem ser tratadas como indicativos da intensidade da degradação das fibras. Observa-se a decomposição das camadas mais externas constituídas majoritariamente por componentes amorfos e sensíveis em ambientes alcalinos, como a lignina e a hemicelulose, conforme observado por Wei e Meyer (2015) em análises de seções fraturadas de compósitos a base de cimento Portland reforçados por fibras vegetais. Os lúmens das fibras não são evidenciados nas imagens, provavelmente devido ao polimento das amostras.

Figura 5.12 – Análise microestrutural das seções fraturadas polidas dos compósitos envelhecidos por 120 dias em ambiente de laboratório.



Fonte: (O AUTOR).

Figura 5.13 – Análise microestrutural das seções fraturadas polidas dos compósitos envelhecidos por 120 dias em ambiente natural.



Fonte: (O AUTOR).

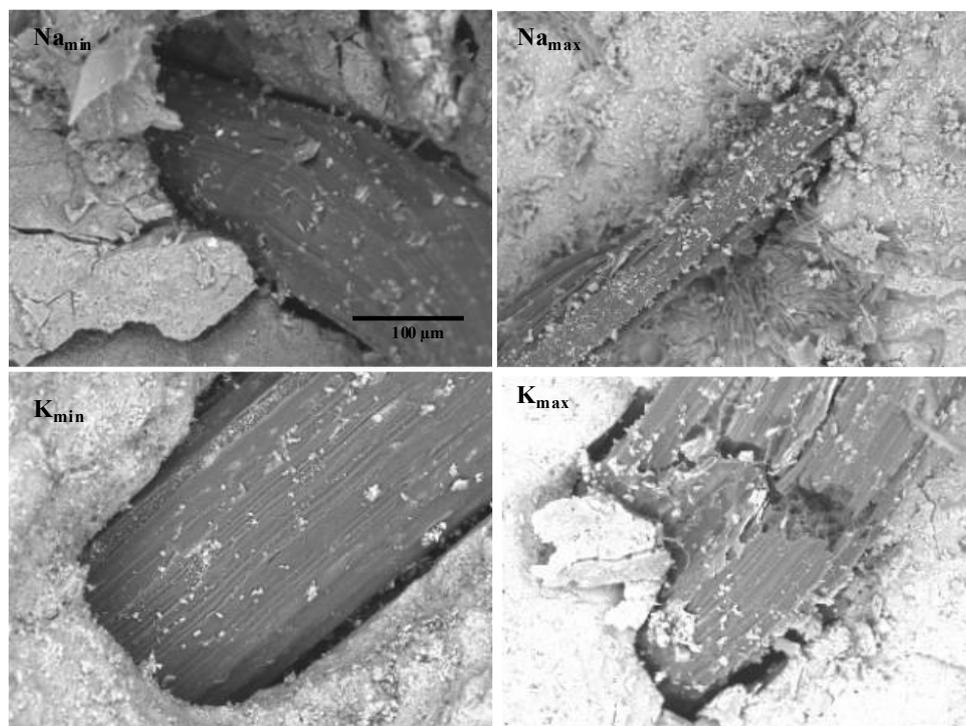
Para os dois ambientes avaliados, nota-se que nos compósitos produzidos com matrizes otimizadas com maximização dos íons alcalinos livres (Na_{max} e K_{max}), o espaço entre a matriz e a fibra é maior, provavelmente pela maior intensidade do processo de hidrólise alcalina. Além disso, os resultados convergem com os testes de flexão realizados no compósito, em que, para as matrizes dosadas com minimização dos íons alcalinos livres (Na_{min} e K_{min}), não ocorreram perdas acentuadas de tenacidade após envelhecimento do compósito.

Destaca-se também que para os compósitos expostos em ambiente natural e produzidos com as matrizes Na_{min} e K_{min} , as fibras parecem mais íntegras em comparação com os compósitos expostos em ambiente de laboratório. Embora os intemperes no ambiente natural possam agir de forma negativa, promovendo a variação dimensional das fibras e potencializando a formação de vazios na zona de interface, também podem agir positivamente, lixiviando os álcalis livres ou promovendo hornificação involuntária das fibras por meio dos ciclos de molhagem e secagem observados na Figura 5.3.

A Figura 5.14 e a Figura 5.15 apresentam as análises microestruturais para a seção fraturada dos compósitos expostos em ambiente de laboratório e natural, respectivamente. Nota-se que as fibras utilizadas como reforço das matrizes Na_{min} e K_{min} apresentam integridade em sua estrutura física, com poucos pontos de degradação em sua superfície, provavelmente provocados pelo arrancamento durante o ensaio de flexão.

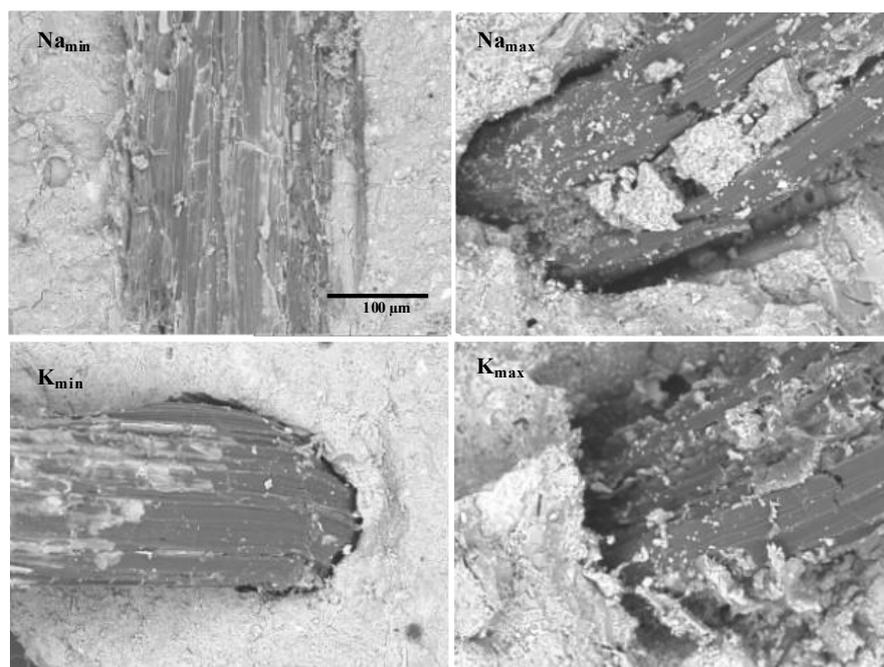
Por outro lado, convergindo com todas as propriedades avaliadas anteriormente, as imagens das fibras em Na_{max} e K_{max} retratam processo avançado de degradação superficial e com fissuras que indicam a fragilidade do material. A ruptura observada está de acordo com o resultado de pullout (item 4.2.3.1), em que as fibras passaram a sofrer ruptura com uma baixa resistência à tração, antes de ocorrer o arrancamento. A redução da resistência à tração da fibra indica que a celulose também foi comprometida, de fato, as análises de TG e de FTIR apontam que ocorreram modificações químicas na estrutura das fibras.

Figura 5.14 – Análise microestrutural para fibras extraídas dos compósitos expostos em ambiente de laboratório.



Fonte: (O AUTOR).

Figura 5.15 – Análise microestrutural para fibras extraídas dos compósitos expostos em ambiente natural.



Fonte: (O AUTOR).

5.3 MECANISMOS E ESTRATÉGIA PARA EVITAR A DEGRADAÇÃO

Para introduzir a hipótese do mecanismo de degradação de fibras vegetais em uma matriz alcalina e propor uma solução plausível baseada no mecanismo de dosagem, é necessário retornar rapidamente para as reações de álcali-ativação. Estas reações, segundo o modelo conceitual de Glukhosvky (1959), podem ser divididas em três etapas básicas: dissolução-coagulação, coagulação-condensação e condensação-cristalização.

A polimerização ocorre quando os aluminossilicatos reativos são rapidamente dissolvidos por meio da ação dos ânions OH^- da solução ativadora, liberando unidades tetraédricas de $[\text{SiO}_4^-]$ e $[\text{AlO}_4^-]$ na solução (primeira etapa). As unidades tetraédricas são ligadas, compartilhando átomos de oxigênio e formando, assim, ligações de Si-O-Al-O poliméricas. A presença de aluminossilicatos dissolvidos na solução resultará na formação de um gel (condensação - segunda etapa), que posteriormente formará ligações em rede, resultando na formação de estruturas bi e tridimensionais, por meio de pontes de hidrogênio.

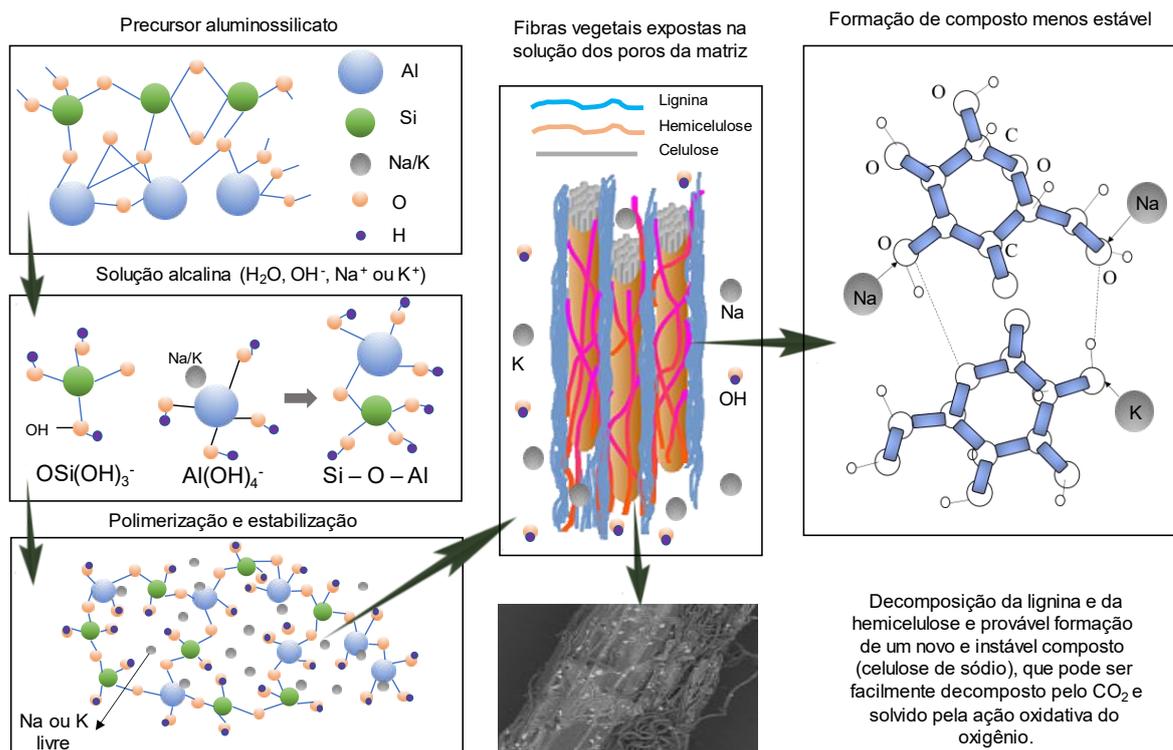
Enquanto isso, a carga negativa do Al é equilibrada com espécies catiônicas como Na^+ e K^+ . Neste sentido, considerando uma situação hipotética em que toda alumina (Al_2O_3) presente no precursor é reativa, a relação molar (Na_2O ou K_2O)/ Al_2O_3 necessária para que não haja cátions alcalinos livres seria igual a 1. Quando essa relação é excedida, haverá íons alcalinos livres na solução dos poros da matriz. Paralelamente, o excesso de íons OH^- proveniente da solução alcalina e remanescente na solução dos poros também exerce influência no mecanismo de degradação das fibras vegetais.

Baseado no modelo de geopolimerização apresentado por Glukhosvky (1959), nos mecanismos de degradação das fibras detalhado por Wei e Meyer (2015) e na teoria da formação da celulose de sódio apresentado por Klemm *et al.* (1998), a Figura 5.16 descreve o provável mecanismo de degradação das fibras vegetais expostas em ligantes alcalinos.

Este mecanismo converge com os resultados observados nas análises termogravimétrica (item 5.2.4), onde foi observado que as fibras extraídas da matriz são menos estáveis que a fibras de referência, provavelmente pela formação de uma nova estrutura que é decomposta termicamente com maior facilidade. Também foram

observadas na análise química por FTIR, modificações químicas na estrutura das fibras, que possivelmente foram causadas pelas ações dos íons alcalinos livres na matriz.

Figura 5.16 – Descrição do provável mecanismo de degradação das fibras vegetais em ligantes álcali-ativados.



Fonte: (O AUTOR).

Conforme evidenciado em todas as propriedades avaliadas, a degradação das fibras retiradas das matrizes com minimização dos íons alcalinos livres (Na_{min} e K_{min}) foi menos intensa que as fibras produzidas com as matrizes com maximização dos íons alcalinos livres (Na_{max} e K_{max}). Conforme já mencionado, a relação que governa a fixação dos íons alcalinos é $(Na_2O$ ou $K_2O)/Al_2O_3$, que considerando a completa reatividade do metacaulim, seria $Na_{min} = 0,67$, $K_{min} = 0,80$, $Na_{max} = 1,23$, $K_{max} = 1,74$. Corrigindo estes valores com base na reatividade por meio do teor de amorfo determinado na análise de DRX, seria $Na_{min} = 0,84$, $K_{min} = 0,94$, $Na_{max} = 1,39$, $K_{max} = 1,86$. Neste sentido, mesmo as formulações otimizadas podem ser ajustadas visando a completa fixação dos íons alcalinos livres. Outra solução plausível é a utilização de

precursores com maior grau de pureza, que conseqüentemente auxiliaram na fixação de íons Na^+ ou K^+ .

Quanto aos íons OH^- , estes são incorporados nas misturas por meio do hidróxido alcalino (NaOH ou KOH), e embora sejam fundamentais na diluição do precursor, são diretamente controlados pela proporção de sódio ou potássio na dosagem do ligante, ou seja, a minimização ou maximização destes elementos afetam diretamente a minimização ou maximização da concentração de íons hidroxilas disponíveis na água dos poros dos compósitos.

5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O ambiente natural de exposição provocou aumento de absorção de água dos compósitos produzidos com Na_{max} e K_{max} , indicando a decomposição e lixiviação das fibras em ambiente com elevada alcalinidade ou lixiviação da matriz devido aos ciclos de molhagem e secagem provocados pelos intemperismos ambientais. Com a análise das curvas carga *versus* deflexão, observou-se que a fibra vegetal proporciona comportamento dúctil nos LAA, com absorção de energia após a primeira fissura.

Em relação à tensão de primeira fissura, observa-se que o ambiente natural de exposição também afeta negativamente esta propriedade, que é majoritariamente governada pela resistência à tração da matriz. Por meio da análise da tensão de pico foi observado que a fibra vegetal pode proporcionar manutenção e aumento da resistência do compósito, desde que a alcalinidade da matriz não comprometa a estabilidade química e física. A análise da energia específica converge com o comportamento da tensão de pico, em que os maiores valores foram obtidos para os compósitos produzidos com matriz otimizada com minimização de íons livres.

De forma geral, os compósitos produzidos com a matriz K_{min} foram capazes de recuperar e incrementar a carga suportada após a primeira fissura, indicando que, nesta matriz, independentemente do ambiente e do tempo de exposição, a degradação da fibra não comprometeu sua capacidade de atuar como elemento de ancoragem da matriz. Convergindo com os resultados da resistência à tração direta da fibra e do teste de aderência, a matriz K_{min} parece ser o ambiente menos severo para as fibras vegetais.

A análise química por FTIR está de acordo com os resultados físicos e mecânicos, em que é destacado a ausência de bandas referentes a lignina e hemicelulose, compostos facilmente decompostos em meios alcalinos e a redução de bandas referentes a celulose, sendo mais intensa para as matrizes Na_{max} e K_{max}. A análise termogravimétrica também está de acordo com os resultados anteriores, sendo notado o desaparecimento dos picos de decomposição da hemicelulose e redução da temperatura em que a celulose começa ser decomposta termicamente. A análise microestrutural retrata os vazios na zona de interface e destaca o processo de degradação observado nas fibras expostas em Na_{max} e K_{max}.

Com a análise conjunta dos resultados, é possível que após a degradação da lignina e da hemicelulose ocorram reações entre a celulose e os íons alcalinos livres (Na ou K), formando um composto menos instável e menos resistente. Estes resultados divergem de vários trabalhos publicados anteriormente que apontam a fibra vegetal como solução para o comportamento frágil de LAA. Entretanto, foi mostrado aqui que o controle da agressividade da matriz é um caminho viável para possibilitar a associação destes dois materiais. Provavelmente uma formulação com maior eficiência de fixação de íons livres e otimização da relação Na₂O/Al₂O₃ proporcionara melhores resultados.

6 CONCLUSÕES

O ponto de partida deste trabalho foi uma detalhada revisão de literatura sobre o comportamento das fibras vegetais em ligantes álcali-ativados. O estudo mostrou que, até então, não existem informações precisas sobre o comportamento destas fibras quando expostas em ligantes álcali-ativados. A maioria dos estudos apresentaram apenas testes mecânicos que não possibilitaram determinar a contribuição das fibras na tenacidade do compósito. Neste sentido, este trabalho propõe a avaliação da durabilidade das fibras vegetais em ligantes álcali-ativados, por meio do estudo isolado dos elementos do compósito e posteriormente o estudo do compósito submetido ao envelhecimento natural.

A dosagem da matriz, realizada com o Delineamento Estatístico de Experimentos com Misturas, foi conduzida utilizando o metacaulim e o RCA_T como precursores, ativados por solução de silicato de sódio ou de potássio. Os resultados estabeleceram que a solução ativadora e o material precursor governam as propriedades da matriz, além disso, o silicato de potássio apresenta maior eficiência na dissolução dos componentes dos precursores, fato evidenciado na determinação dos parâmetros reológicos da mistura. O silicato de potássio também foi mais efetivo em fixar os íons alcalinos livres, reduzindo a eflorescência da matriz. O método proposto para avaliar o teor de sódio livre das formulações por meio da condutividade elétrica foi eficiente, apresentando forte correlação linear com a resistência à compressão e com a massa de eflorescência. Este método, associado com a otimização simultânea, possibilitou o controle da agressividade da matriz.

Utilizando as matrizes dosadas com diferentes níveis de agressividade, foi realizado os testes de *pullout* e de exposição direta das fibras na matriz. Os resultados mostraram que as fibras podem ser intensivamente degradadas, desde que a matriz não seja adequadamente dosada, comportamento observado nos dois testes realizados. O tratamento de hornificação não foi efetivo em proteger a fibra dos mecanismos de degradação, enquanto o tratamento alcalino pode ser adequado, desde que a matriz seja adequadamente dosada, evitando-se a íons alcalinos livres e consequentemente a hidrólise alcalina.

Foi analisado os compósitos após envelhecimento em ambiente natural e de laboratório. Os resultados indicaram aumento na absorção de água dos compósitos,

sugerindo decomposição das fibras em ambientes alcalinos ou lixiviação da matriz devido a ciclos de molhagem e secagem. A análise das curvas carga vs. deflexão mostrou o comportamento dúctil dos compósitos avaliados, com absorção de energia após a primeira fissura, desde que a alcalinidade da matriz seja controlada. As análises químicas, termogravimétricas e microestruturais indicaram a degradação da lignina e hemicelulose, sugerindo reações entre celulose e íons alcalinos livres. Contrariando estudos anteriores, este trabalho destaca que as fibras podem ser facilmente degradadas em ligantes álcali-ativados, ressaltando a importância do controle da agressividade da matriz para a associação bem-sucedida de fibras vegetais em LAA, sugerindo a necessidade de otimização na formulação para obter melhores resultados.

Com base em todos os resultados avaliados, percebe-se que a K_{min} foi mais efetiva em fixar os íons alcalinos, comportamento evidenciado tanto no teste de tração direta quanto no teste de aderência (*pullout*), quando as fibras sem tratamento (REF) foram expostas a esta matriz. Este comportamento foi refletido nos compósitos produzidos com a matriz K_{min} , onde, independentemente do ambiente e do tempo de exposição, as fibras foram capazes de suportar as cargas de flexão, atuando como elemento de tenacificação, mesmo após o rompimento da matriz.

Como continuidade desses estudos, recomenda-se a avaliação de outros tratamentos diretos nas fibras, visando diminuir sua capacidade de absorção de água e impedir a penetração de íons alcalinos em sua estrutura. Além disso, é fundamental a análise de compósitos em idades superiores a 120 dias, a fim de compreender mais detalhadamente a durabilidade tanto dos compósitos quanto das fibras vegetais.

REFERÊNCIAS

- ABDUL KHALIL, H. P. S.; ROZMAN, H. D. Gentian dan komposit lignoselulosik. **Pulau Pinang: Penerbit Universiti Sains Malaysia**, 2004.
- AGOPYAN, V.; SAVASTANO JR, H.; JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A. Developments on vegetable fiber–cement based materials in São Paulo, Brazil: an overview. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 5, p. 527-536, 2005.
- ALMEIDA, A. E. F. D. S.; TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F. D.; SAVASTANO JR, H. Improved durability of vegetable fiber reinforced cement composite subject to accelerated carbonation at early age. **Cement and Concrete Composites**, v. 42, p. 49-58, 2013.
- ALMEIDA, A. E. F. D. S.; TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F. D.; SAVASTANO JR, H. Improved durability of vegetable fiber reinforced cement composite subject to accelerated carbonation at early age. **Cement and Concrete Composites**, v. 42, p. 49-58, 2013.
- ALOMAYRI, T., SHAIKH, F. U. A., & LOW, I. M. Thermal and mechanical properties of cotton fabric-reinforced geopolymer composites. **Journal of materials science**, v. 48, n. 19, p. 6746-6752, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7479-2>
- ALOMAYRI, T.; ASSAEDI, H.; SHAIKH, F. U. A.; LOW, I. M. Effect of water absorption on the mechanical properties of cotton fabric-reinforced geopolymer composites. **Journal of Asian ceramic societies**, v. 2, n. 3, p. 223-230, 2014a.
- ALOMAYRI, T.; SHAIKH, F. U. A.; LOW, I. M. Mechanical and thermal properties of ambient cured cotton fabric-reinforced fly ash-based geopolymer composites. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, p. 14019-14028, 2014b.
- ALOMAYRI, T.; SHAIKH, F. U. A.; LOW, I. M. Thermal and mechanical properties of cotton fabric-reinforced geopolymer composites. **Journal of materials science**, v. 48, n. 19, p. 6746-6752, 2013.
- ALONSO, M. M., GISMERA, S., BLANCO, M. T., LANZÓN, M., & PUERTAS, F. Alkali-activated mortars: Workability and rheological behaviour. *Construction and Building Materials*, v. 145, p. 576-587, 2017.
- AL-ORAIMI, S. K.; SEIBI, A. C. Mechanical characterisation and impact behaviour of concrete reinforced with natural fibres. *Composite Structures*, v. 32, n. 1-4, p. 165-171, 1995.
- ALSHAAER, M.; MALLOUH, S. A.; AL-FAIYZ, Y.; FAHMY, T.; KALLEL, A.; ROCHA, F. Fabrication, microstructural and mechanical characterization of Luffa Cylindrical Fibre-Reinforced geopolymer composite. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 125-133, 2017.
- ALVAREZ, V. A.; VÁZQUEZ, A. Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of MaterBi-Y/sisal fiber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 10, p. 1672-1680, 2006.
- ALVES, É. D.; PINHEIRO, O. S.; DA COSTA, A. O. S.; DA COSTA JUNIOR, E. F. Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal. **Revista Liberato**, v. 16, n. 26, p. 205-218, 2015.

ALVES, L. C. S., DOS REIS FERREIRA, R. A., MACHADO, L. B., & DE CASTRO MOTTA, L. A. Optimization of metakaolin-based geopolymer reinforced with sisal fibers using response surface methodology. **Industrial Crops and Products**, v. 139, p. 111551, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111551>

ALZEER, M., & MACKENZIE, K. Synthesis and mechanical properties of novel composites of inorganic polymers (geopolymers) with unidirectional natural flax fibres (phormium tenax). **Applied Clay Science**, v. 75, p. 148-152, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.03.010>

ALZEER, M.; MACKENZIE, K. J.D. Synthesis and mechanical properties of new fibre-reinforced composites of inorganic polymers with natural wool fibres. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 19, p. 6958-6965, 2012.

AMALIA, F.; AKIFAH, N. Development of Coconut Trunk Fiber Geopolymer Hybrid Composite for Structural Engineering Materials. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, p. 012014, 2017a.

AMALIA, N.; HIDAYATULLAH, S. The Mechanical Properties and Microstructure Characters of Hybrid Composite Geopolymers-Pineapple Fiber Leaves (PFL). In: IOP Conference Series: **Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, p. 012012, 2017b.

AMORIM JUNIOR, N. S. **Avaliação da durabilidade de concretos geopoliméricos obtidos a partir de metacaulim**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2020.

ANDERSON, M.J.; WHITCOMB, P.J.; BEZENER, M.A. **Formulation simplified: finding the sweet spot through design and analysis of experiments with mixtures**. 1^a ed. New York: Taylor & Francis, 2018. 189 p.

ARDANUY, M., CLARAMUNT, J., GARCÍA-HORTAL, J. A., BARRA, M. Fiber-matrix interactions in cement mortar composites reinforced with cellulosic fibers. *Cellulose*, v. 18, n. 2, p. 281-289, 2011.

ARDANUY, MÓNICA; CLARAMUNT, JOSEP; TOLEDO FILHO, ROMILDO DIAS. Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: A review of recent research. **Construction and building materials**, v. 79, p. 115-128, 2015.

ASSAEDI, H., SHAIKH, F. U. A., & LOW, I. M. Effect of nanoclay on durability and mechanical properties of flax fabric reinforced geopolymer composites. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 5, n. 1, p. 62-70, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2017.01.003>

ASTM C1557, Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus of Fibers. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials; 2008.

AYGÖRMEZ, Y.; CANPOLAT, O.; AL-MASHHADANI, M. M.; UYSAL, M. Elevated temperature, freezing-thawing and wetting-drying effects on polypropylene fiber reinforced metakaolin based geopolymer composites. **Construction and Building Materials**, v. 235, p. 117502, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117502>

AZIZ, M. A.; PARAMASIVAM, P.; LEE, S. L. Concrete reinforced with natural fibres- New reinforced concretes (ed) RN Swamy, Surrey. 1984.

AZWA, Z. N.; YOUSIF, B. F.; MANALO, A. C.; KARUNASENA, W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. **Materials & Design**, v. 47, p. 424-442, 2013.

BAJPAI, R., CHOUDHARY, K., SRIVASTAVA, A., SANGWAN, K.S., SINGH, M. Environmental impact assessment of fly ash and silica fume based geopolymer concrete. **J. Clean. Prod.** 254, 120147, 2020. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.120147>

BALLESTEROS, J. E. M., MÁRMOL, G., FILOMENO, R., RODIER, L., SAVASTANO JR, H., & FIORELLI, J. Synergic effect of fiber and matrix treatments for vegetable fiber reinforced cement of improved performance. **Construction and Building Materials**, v. 205, p. 52-60, 2019.

BEKELE, A. E.; LEMU, H. G.; JIRU, M. G. Experimental study of physical, chemical and mechanical properties of enset and sisal fibers. **Polymer testing**, v. 106, p. 107453, 2022.

BENTCHIKOU, M.; GUIDOUM, A.; SCRIVENER, K.; SILHADI, K.; HANINI, S. Effect of recycled cellulose fibres on the properties of lightweight cement composite matrix. **Construction and Building Materials**, v. 34, p. 451-456, 2012.

BENTUR, A.; MINDESS, S. Fibre reinforced cementitious composites. Crc Press, 2006.

BIAGIOTTI, J.; PUGLIA, D.; KENNY, Jose M. A review on natural fibre-based composites-part I: structure, processing and properties of vegetable fibres. **Journal of Natural Fibers**, v. 1, n. 2, p. 37-68, 2004.

BILBA, K.; ARSENE, M. A. Silane treatment of bagasse fiber for reinforcement of cementitious composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 39, n. 9, p. 1488-1495, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.05.013>

BLEDZKI, A. K.; JAKIEWICZ, A. Biobased polyster biocomposites reinforced with cellulose fibers. In: **XIV Congreso Internacional de la SOMIM**. 2008.

CÉLINO, A., FRÉOUR, S., JACQUEMIN, F., CASARI, P. The hygroscopic behavior of plant fibers: a review. **Frontiers in chemistry**, v. 1, p. 43, 2014.

CHEN, R.; AHMARI, S.; ZHANG, L. Utilization of sweet sorghum fiber to reinforce fly ash-based geopolymer. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 6, p. 2548-2558, 2014.

CLARINGBOLD, P.J. Use of the simplex design in the study of joint action of related hormones. **Biometrics**, v. 11, n.2, p. 174-185, 1955.

COOK, D. J.; PAMA, R. P.; WEERASINGHE, H. L. S. D. Coir fibre reinforced cement as a low cost roofing material. **Building and environment**, v. 13, n. 3, p. 193-198, 1978.

CORNELL, J.A. Experiments with mixtures: a review. **Technometrics**, v. 15, n.3, p. 437-455, 1973.

CORNELL, J.A. **Experiments with mixtures**: designs, models, and the analysis of mixture data. 3^a ed. New York: Wiley, 2002. 649p.

CORREIA, E. A. S., TORRES, S. M., DE OLIVEIRA ALEXANDRE, M. E., GOMES, K. C., P. BARBOSA, N., & DE BARROS, S. R. Mechanical performance of natural fibers reinforced geopolymer composites. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech

Publications Ltd, 2013. p. 139-145.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.758.139>

CURTIN, W. A. Tensile strength of fiber-reinforced composites: III. Beyond the traditional Weibull model for fiber strengths. **Journal of composite materials**, v. 34, n. 15, p. 1301-1332, 2000.

DAMINELI, B.L., KEMEID, F.M., AGUIAR, P.S., JOHN, V.M. Measuring the eco-efficiency of cement use. **Cem. Concr. Compos.** 32, 555–562, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.07.009>

DAVIDOVITS, J. Geopolymer - Chemistry and Applications, Institut Géopolymère, Saint-Quentin, 2008.

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

DE MATOS, P.R., SAKATA, R.D., GLEIZE, P.J.P., DE BRITO, J., REPETTE, W.L. Eco-friendly ultra-high performance cement pastes produced with quarry wastes as alternative fillers. **J. Clean. Prod.** 269, 122308, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122308>

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., CINCOTTO, M. A., SAVASTANO JR, H., & JOHN, V. M. Long-term aging of fiber-cement corrugated sheets–The effect of carbonation, leaching and acid rain. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 4, p. 255-265, 2008.

DIAS, C. M. R.; SAVASTANO JR, H.; JOHN, V. M. Functionally graded fiber-cement: extrudable mixtures for gradation of hatschek-made corrugated sheets. **Proceedings IIBCC**, 2018.

DIAS, C.M.R. **Fibrocimentos com gradação funcional**. 2011. 156 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2011.

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.

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.; MALLICOAT, S. W.; KRIVEN, W. M.; VAN DEVENTER, J. S. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, n. 1-3, p. 47-58, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>

EL OUDIANI, A.; MSAHLI, S.; SAKLI, F. In-depth study of agave fiber structure using Fourier transform infrared spectroscopy. **Carbohydrate polymers**, v. 164, p. 242-248, 2017.

FERREIRA, S. R., DE ANDRADE SILVA, F., LIMA, P. R. L., & TOLEDO FILHO, R. D. Effect of fiber treatments on the sisal fiber properties and fiber–matrix bond in cement based systems. **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 730-740, 2015.

FERREIRA, S. R., DE ANDRADE SILVA, F., LIMA, P. R. L., & TOLEDO FILHO, R. D. Effect of hornification on the structure, tensile behavior and fiber matrix bond of sisal, jute and curauá fiber cement based composite systems. **Construction and Building Materials**, v. 139, p. 551-561, 2017.

FERREIRA, S. R., NETO, A. R. S., DE ANDRADE SILVA, F., DE SOUZA JR, F. G., & TOLEDO FILHO, R. D. The influence of carboxylated styrene butadiene rubber coating on the mechanical performance of vegetable fibers and on their interface with a cement matrix. **Construction and Building Materials**, v. 262, p. 120770, 2020.

FERREIRA, S. R.; LIMA, P. R. L.; SILVA, F. A.; TOLEDO FILHO, R. D. Effect of sisal fiber hornification on the fiber-matrix bonding characteristics and bending behavior of cement based composites. In: **Key Engineering Materials**. Trans Tech Publications, 2014. p. 421-432.

FIGLIORE, V., SCALICI, T., NICOLETTI, F., VITALE, G., PRESTIPINO, M., & VALENZA, A. A new eco-friendly chemical treatment of natural fibres: Effect of sodium bicarbonate on properties of sisal fibre and its epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 85, p. 150-160, 2016.

GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K. Crystallisation of calcium hydroxide in early age model and ordinary cementitious systems. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 492-501, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.001>

GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K. Crystallisation of calcium hydroxide in early age model and ordinary cementitious systems. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 492-501, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.001>

GAO, K.; LIN, K. L.; WANG, D.; HWANG, C. L.; SHIU, H. S.; CHANG, Y. M.; CHENG, T. W. Effects SiO₂/Na₂O molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano-SiO₂ metakaolin-based geopolymers. **Construction and building materials**, v. 53, p. 503-510, 2014.

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. In: PACHECO-TORGAL, F.; LABRINCHA, J.; LEONELLI, C.; PALOMO, A.; CHINDAPRASIT, P. **Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes**. 1^a ed. Cambridge (UK): Elsevier, 2014, p. 19-47.

GASSAN, J.; BLEDZKI, A. K. Modification methods on nature fibers and their influence on the properties of the composites. In: **Technical Papers of the Annual Technical Conference-Society of Plastics Engineers Incorporated**. SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS INC, 1996. p. 2552-2557.

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.

GLUKHOVSKY, V. D. Soil silicates (Gruntosilikaty). Budivel'nik Publisher, Kiev, 1959.

GOOS, P.; JONES, B.; SYAFITRI, U. I-optimal design of mixture experiments. *Journal of the American Statistical Association*, v. 111, n. 514, p. 899-911, 2016.

Gram H.E. Natural fibre concrete roofing. *Concrete technology and design*, vol. 5: natural fibre reinforced cement and concrete. London: Blackie and Son Ltd.; 1988. p. 256-84.

GRAM, H. E. Durability of natural fiber in concrete [Research Report]. **Stockholm, Sweden: Swedish Cement and Concrete Research Institute**, 1983.

GRAM, H. E. Durability of natural fibres in concrete. In: SWAMY, R.N., (Ed.). Natural fibre reinforced cement and concrete. Glasgow: Blackie, 1988. p.143-72.

GRUSKOVNJAK, A.; LOTHENBACH, B.; HOLZER, L.; FIGI, R.; WINNEFELD, F. Hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary Portland cement. **Advances in cement research**, v. 18, n. 3, p. 119-128, 2006.

GRUSKOVNJAK, A.; LOTHENBACH, B.; HOLZER, L.; FIGI, R.; WINNEFELD, F. Sustainable geopolymer composites reinforced with flax tows. **Ceramics International**, 2020.

HAJIMOHAMMADI, A.; NGO, T.; MENDIS, P.; NGUYEN, T.; KASHANI, A.; VAN DEVENTER, J. S. Pore characteristics in one-part mix geopolymers foamed by H₂O₂: the impact of mix design. **Materials & Design**, v. 130, p. 381-391, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.05.084>

HE, Z.; JIA, Y.; WANG, S.; MAHOUTIAN, M.; SHAO, Y. Maximizing CO₂ sequestration in cement-bonded fiberboards through carbonation curing. **Construction and Building Materials**, v. 213, p. 51-60, 2019.

HONG, J., CHEN, W., WANG, Y., XU, C., XU, X. Life cycle assessment of caustic soda production: a case study in China. **J. Clean. Prod.** 66, 113–120, 2014. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2013.10.009>

HUANG, L.; KRIGSVOLL, G.; JOHANSEN, F.; LIU, Y.; ZHANG, X. Carbon emission of global construction sector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1906-1916, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.06.001>

JAWAID, M.; KHALIL, H.P.S A. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review. **Carbohydrate polymers**, v. 86, n. 1, p. 1-18, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.043>

JO, B. W.; CHAKRABORTY, S.; KIM, H.. Efficacy of alkali-treated jute as fibre reinforcement in enhancing the mechanical properties of cement mortar. **Materials and Structures**, v. 49, n. 3, p. 1093-1104, 2016.

JOHN, V.M. **Avaliação da durabilidade de materiais, componentes e edificações** [Dissertação de mestrado]. Porto Alegre, 1987.

JUÁREZ, C., GUEVARA, B., VALDEZ, P., & DURÁN-HERRERA, A. (2010). Mechanical properties of natural fibers reinforced sustainable masonry. *Construction and Building Materials*, 24(8), 1536-1541. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.12.005>

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

JÚNIOR, N. S. A., NETO, J. S. A., SANTANA, H. A., CILLA, M. S., & RIBEIRO, D. V. Durability and service life analysis of metakaolin-based geopolymer concretes with respect to chloride penetration using chloride migration test and corrosion potential. **Construction and Building Materials**, v. 287, p. 122970, 2021.

KABIR, M. M., WANG, H., LAU, K. T., & CARDONA, F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: **An overview. Composites: Part B**, v. 43, pg. 2883-2892, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.053>

KABIR, M. M.; WANG, H.; LAU, K. T.; CARDONAM F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: **An overview. Composites: Part B**, v. 43, pg. 2883-2892, 2012.

KAMARUDIN, S. H., ABDULLAH, L. C., AUNG, M. M., & RATNAM, C. T. Thermal and structural analysis of epoxidized jatropha oil and alkaline treated kenaf fiber reinforced poly (Lactic acid) biocomposites. **Polymers**, v. 12, n. 11, p. 2604, 2020.

KANI, E. N.; ALLAHVERDI, A.; PROVIS, J. L. Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan. *Cement and Concrete Composites*, v. 34, n. 1, p. 25-33, 2012. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2011.07.007>

KHALIFA, A. Z.; CIZER, Ö.; PONTIKES, Y.; HEATH, A.; PATUREAU, P.; BERNAL, S. A.; MARSH, A. T. Advances in alkali-activation of clay minerals. **Cement and Concrete Research**, v. 132, p. 106050, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106050>

KLEMM, D., PHILPP, B., HEINZE, T., HEWINZE, U., & WAGENKNECHT, W. **Comprehensive cellulose chemistry. Volume 2: Functionalization of cellulose**. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998.

KLERK, M. D.; KAYONDO, M.; MOELICH, G. M.; DE VILLIERS, W. I.; COMBRINCK, R.; BOSHOFF, W. P. Durability of chemically modified sisal fibre in cement-based composites. **Construction and Building Materials**, v. 241, p. 117835, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117835>

KOCHOVA, K.; GAUVIN, F.; SCHOLLBACH, K.; BROUWERS, H. J. H. Using alternative waste coir fibres as a reinforcement in cement-fibre composites. **Construction and Building Materials**, v. 231, p. 117121, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117121>

KONG, Y.K., KURUMISAWA, K., CHU, S.H. Infilled cementitious composites (ICC) – A comparative life cycle assessment with UHPC. **J. Clean. Prod.** 377, 134051, 2022. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.134051>

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

KORNIEJENKO, K.; MICHAŁ, Ł. A. C. H.; SAĞLAMTİMUR, N. D.; FURTOS, G.; MIKUŁA, J. The overview of mechanical properties of short natural fiber reinforced geopolymer composites. **Environmental Research and Technology**, v. 3, n. 1, p. 28-39, 2020.

KUSIOROWSKI, R., ZAREMBA, T., PIOTROWSKI, J., ADAMEK, J. Thermal decomposition of different types of asbestos. **J. Therm. Anal. Calorim.** 109, 693–704, 2012. <https://doi.org/10.1007/S10973-012-2222-9>

KUSIOROWSKI, R.; ZAREMBA, T.; PIOTROWSKI, J. Influence of the type of pre-calcined asbestos containing wastes on the properties of sintered ceramics. **Construction and Building Materials**, v. 106, p. 422–429, 2016.

- 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.
- LASKAR, A. I.; BHATTACHARJEE, R. Effect of Plasticizer and Superplasticizer on Rheology of Fly-Ash-Based Geopolymer Concrete. **ACI materials journal**, v. 110, n. 5, 2013.
- 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 \approx 2 and Na/Al \approx 1. *Journal of materials science*, v. 43, p. 2693-2699, 2008.
- LAZORENKO, G., KASPRZHITSKII, A., KRUGLIKOV, A., MISCHINENKO, V., & YAVNA, V. Sustainable geopolymer composites reinforced with flax tows. **Ceramics International**, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.184>
- LI, Z.; WANG, L.; WANG, X. Compressive and flexural properties of hemp fiber reinforced concrete. **Fibers and polymers**, v. 5, n. 3, p. 187-197, 2004. <https://doi.org/10.1007/BF02902998>
- 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.
- LIMA, P. R. L.; TOLEDO FILHO, R. D. Use of metakaolin to improve the durability of sisal fiber-cement based composites. *Ambiente Construído*, v. 8, n. 4, p. 7-19, 2008.
- LIMA, P. R.; SANTOS, R. J.; FERREIRA, S. R.; TOLEDO FILHO, R. D. Characterization and treatment of sisal fiber residues for cement-based composite application. **Engenharia Agrícola**, v. 34, p. 812-825, 2014.
- LIPPMANN, M. Toxicological and epidemiological studies on effects of airborne fibers: Coherence and public health implications. **Crit. Rev. Toxicol.** 44, 643–695, 2014. <https://doi.org/10.3109/10408444.2014.928266>
- LONG, W.J., WU, Z., KHAYAT, K.H., WEI, J., DONG, B., XING, F., ZHANG, J. Design, dynamic performance and ecological efficiency of fiber-reinforced mortars with different binder systems: Ordinary Portland cement, limestone calcined clay cement and alkali-activated slag. **J. Clean. Prod.** 337, 130478, 2022. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.130478>
- 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.; 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.
- LOPES, F. F. M.; ARAUJO, G. T.; NASCIMENTO, J. W. B.; GADELHA, T. S.; SILVA, V. R. Estudo dos efeitos da acetilação em fibras de sisal. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n.7, pg. 783-788, 2010.
- LUO, S.; NETRAVALI, A. N. Interfacial and mechanical properties of environment-friendly “green” composites made from pineapple fibers and poly (hydroxybutyrate-co-valerate) resin. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 15, p. 3709-3719, 1999.

MAGALHÃES, M.N.; DE LIMA, A.C.P. **Noções de probabilidade e estatística**. 6ª ed. São Paulo: EDUSP, 2011. 424 p.

MALENAB, R. A. J.; NGO, J. P. S.; PROMENTILLA, M. A. B. Chemical treatment of waste abaca for natural fiber-reinforced geopolymer composite. *Materials*, v. 10, n. 6, p. 579, 2017.

MALINCONICO, S., PAGLIETTI, F., SERRANTI, S., BONIFAZI, G., LONIGRO, I. Asbestos in soil and water: A review of analytical techniques and methods. *J. Hazard. Mater.* 436, 129083, 2022. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2022.129083>

MANUAHE, R.; SUMAJOUW, M. D. J.; WINDAH, Reky S. Kuat Tekan Beton Geopolymer Berbahan Dasar Abu Terbang (Fly Ash). *Jurnal Sipil Statik*, v. 2, n. 6, 2014.

MARTINS, M. A.; JOEKES, I. Tire rubber–sisal composites: Effect of mercerization and acetylation on reinforcement. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, n. 9, p. 2507-2515, 2003.

MARTYS, N.S.; FERRARIS, C.F. Capillary transport in mortars and concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 27, n. 5, p. 747-760, 1997.

MARVILA, M. T., ROCHA, H. A., DE AZEVEDO, A. R. G., COLORADO, H. A., ZAPATA, J. F., & VIEIRA, C. M. F. Use of natural vegetable fibers in cementitious composites: Concepts and applications. *Innovative Infrastructure Solutions*, v. 6, p. 1-24, 2021.

MASTALI, M.; ABDOLLAHNEJAD, Z.; PACHECO-TORGAL, F. Carbon dioxide sequestration of fly ash alkaline-based mortars containing recycled aggregates and reinforced by hemp fibres. *Construction and Building Materials*, v. 160, p. 48-56, 2018.

MEHTA, A.; SIDDIQUE, R. An overview of geopolymers derived from industrial by-products. *Construction and building materials*, v. 127, p. 183-198, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.136>

MEHTA, P.K., MONTEIRO, P.J. *Concrete: Microstructures, Properties, and Materials*. McGraw-Hill, 2014.

MELO FILHO, J. A.; DE ANDRADE SILVA, F.; 'HO, R. D. Degradation kinetics and aging mechanisms on sisal fiber cement composite systems. *Cement and Concrete Composites*, v. 40, p. 30-39, 2013.

MENG, Q.; WU, C.; HAO, H.; LI, J.; WU, P.; YANG, Y.; WANG, Z. Steel fibre reinforced alkali-activated geopolymer concrete slabs subjected to natural gas explosion in buried utility tunnel. *Construction and Building Materials*, v. 246, p. 118447, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118447>

MIRANDA, C. S.; FIUZA, R. P.; CARVALHO, R. F.; JOSÉ, N. M. Effect of surface treatment on properties of bagasse piassava fiber *Attalea funifera* Martius. *Química Nova*, v. 38, n. 2, p. 161-165, 2015.

MISHRA, S.; MOHANTY, A. K.; DRZAL, L. T.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. A review on pineapple leaf fibers, sisal fibers and their biocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 289, n. 11, p. 955-974, 2004.

MOHAJERANI, A., SUTER, D., JEFFREY-BAILEY, T., SONG, T., ARULRAJAH, A., HORPIBULSUK, S., & LAW, D. Recycling waste materials in geopolymer concrete.

Clean Technol. Environ. Policy, v. 21, n. 3, p. 493-515, 2019.
<https://doi.org/10.1007/s10098-018-01660-2>

MOHAN, T. P.; KANNY, Krishnan. Chemical treatment of sisal fiber using alkali and clay method. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 11, p. 1989-1998, 2012.

MOHR, B. J.; BIERNACKI, J. J.; KURTIS, K. E. Supplementary cementitious materials for mitigating degradation of kraft pulp fiber-cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 11, p. 1531-1543, 2007.

MOHR, B. J.; NANKO, H.; KURTIS, K. E. Durability of kraft pulp fiber–cement composites to wet/dry cycling. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 4, p. 435-448, 2005.

MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments. John Wiley & Sons, 2017.

NEITHALATH, N.; WEISS, J.; OLEK, J.. Acoustic performance and damping behavior of cellulose–cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 4, p. 359-370, 2004.

NETO, B.B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 413 p.

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

NKWAJU, R. Y.; DJOBO, J. N. Y.; NOUPING, J. N. F.; HUISKEN, P. W. M.; DEUTOU, J. G. N.; COURARD, L. Iron-rich laterite-bagasse fibers based geopolymer composite: Mechanical, durability and insulating properties. **Applied Clay Science**, v. 183, p. 105333, 2019.

NOVAIS, R. M.; CARVALHEIRAS, J.; CAPELA, M. N.; SEABRA, M. P.; PULLAR, R. C.; LABRINCHA, J. A. Incorporation of glass fibre fabrics waste into geopolymer matrices: An eco-friendly solution for off-cuts coming from wind turbine blade production. **Construction and Building Materials**, v. 187, p. 876-883, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.004>

OBMIŃSKI, A. Asbestos cement products and their impact on soil contamination in relation to various sources of anthropogenic and natural asbestos pollution. **Sci. Total Environ.** 848, 157275, 2022. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.157275>

PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S. Cementitious building materials reinforced with vegetable fibres: A review. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 2, p. 575-581, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.07.024>

PAGE, J., KHADRAOUI, F., GOMINA, M., & BOUTOUIL, M. (2019). Influence of different surface treatments on the water absorption capacity of flax fibres: Rheology of fresh reinforced-mortars and mechanical properties in the hardened state. **Construction and Building Materials**, 199, 424-434.

PANESAR, D.K., SETO, K.E., CHURCHILL, C.J. Impact of the selection of functional unit on the life cycle assessment of green concrete. **Int. J. Life Cycle Assess.** 22, 1969–1986, 2017. <https://doi.org/10.1007/S11367-017-1284-0/TABLES/8>

PATEL, B.; GUO, M.; IZADPANAH, A.; SHAH, N.; HELLGARDT, K. A review on hydrothermal pre-treatment technologies and environmental profiles of algal biomass processing. **Bioresource Technology**, 2016.

PERVEZ, H., ALI, Y., PETRILLO, A. A quantitative assessment of greenhouse gas (GHG) emissions from conventional and modular construction: A case of developing country. **J. Clean. Prod.** 294, 126210, 2021. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.126210>

PIZZOL, V. D.; MENDES, L. M.; FREZZATTI, L.; SAVASTANO JR, H.; TONOLI, G. H. D. Effect of accelerated carbonation on the microstructure and physical properties of hybrid fiber-cement composites. **Minerals Engineering**, v. 59, p. 101-106, 2014.

POUHET, Raphaëlle; CYR, Martin. Alkali-silica reaction in metakaolin-based geopolymer mortar. **Materials and Structures**, v. 48, n. 3, p. 571-583, 2015. <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0445-x>

PROVIS, J. L., & BERNAL, S. A. Geopolymers and related alkali-activated materials. **Annu. Rev. Mater. Res.**, v. 44, p. 299-327, 2014. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113515>

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

PUGLIA, D.; BIAGIOTTI, J.; KENNY, J. M. A review on natural fibre-based composites—Part II: Application of natural reinforcements in composite materials for automotive industry. **Journal of natural fibers**, v. 1, n. 3, p. 23-65, 2005.

RAJAOKARIVONY-ANDRIAMBOLOLONA, Z.; THOMASSIN, J. H.; BAILLIF, P.; TOURAY, J. C. Experimental hydration of two synthetic glassy blast furnace slags in water and alkaline solutions (NaOH and KOH 0.1 N) at 40 C: structure, composition and origin of the hydrated layer. **Journal of materials science**, v. 25, n. 5, p. 2399-2410, 1990. <https://doi.org/10.1007/BF00638034>

RAMUJEE, K.; POTHARAJU, M. Abrasion resistance of geopolymer composites. **Procedia materials science**, v. 6, p. 1961-1966, 2014.

RANJBAR, N.; ZHANG, M. Fiber-reinforced geopolymer composites: A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 107, p. 103498, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103498>

RÄSÄNEN V.; PENTTALA, V. The pH measurement of concrete and smoothing mortar using a concrete powder suspension. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 5, p. 813-820, 2004.

RASHAD, A. M. Effect of steel fibers on geopolymer properties—The best synopsis for civil engineer. **Construction and Building Materials**, v. 246, p. 118534, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118534>

RIBEIRO, R. A. S.; RIBEIRO, M. G. S.; SANKAR, K.; KRIVEN, W. M. Geopolymer-bamboo composite—A novel sustainable construction material. **Construction and Building Materials**, v. 123, p. 501-507, 2016.

ROMAGNOLI, M., SASSATELLI, P., GUALTIERI, M. L., & TARI, G. Rheological characterization of fly ash-based suspensions, *Constr. Build. Mater.* 65 (2014) 526–534. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2014.04.130>.

- RUVIARO, A.S., LIMA, G.T.D.S., TABORDA-BARRAZA, M., SILVESTRO, L., ROCHA, J.C., DE BRITO, J., GLEIZE, P.J.P., PELISSER, F. Characterization and investigation of the use of oat husk ash as supplementary cementitious material as partial replacement of Portland cement: Analysis of fresh and hardened properties and environmental assessment. **Constr. Build. Mater.** 363, (In press), 2023. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129762>
- SAGOE-CRENTSIL, K.; SILVA, P. Alkali-activated binders: Early Age Nucleation Reactions, Chemical Phase Evolution and Their Implications on System Properties. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, v. 43, n. 10, p. 1449-1457, 2015.
- SANTANA, H. A., JÚNIOR, N. S. A., CARNEIRO, G. O., RIBEIRO, D. V., CILLA, M. S., & DIAS, C. M. Asbestos-cement wastes as supplementary precursors of NaOH-activated binders. **Construction and Building Materials**, v. 364, p. 129921, 2023.
- SANTANA, H. A., JÚNIOR, N. S. A., RIBEIRO, D. V., CILLA, M. S., & DIAS, C. M. Vegetable fibers behavior in geopolymers and alkali-activated cement based matrices: A review. **Journal of Building Engineering**, v. 44, p. 103291, 2021.
- SANTANA, H. A., NETO, J. S. A., JÚNIOR, N. S. A., RIBEIRO, D. V., CILLA, M. S., & DIAS, C. M. Self-compacting geopolymer mixture: Dosing based on statistical mixture design and simultaneous optimization. **Construction and Building Materials**, v. 249, p. 118677, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118677>
- SANTOS, H.M.C. **Tratamento da fibra de sisal com polímeros de fontes renováveis para uso em compósitos à base de cimento**. 2015. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, 2015.
- SANTOS, V.; TONOLI, G. H. D.; MÁRMOL, G.; SAVASTANO JR, H. Fiber-cement composites hydrated with carbonated water: Effect on physical-mechanical properties. **Cement and Concrete Research**, v. 124, p. 105812, 2019.
- SAVASTANO JR, H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. Microstructure and mechanical properties of waste fibre–cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 5, p. 583-592, 2005.
- SAWSEN, C.; FOUZIA, K.; MOHAMED, B.; MOUSSA, G. Optimizing the formulation of flax fiber-reinforced cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 54, p. 659-664, 2014.
- SCHEFFÉ, H. Experiments with mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society B** 20. 344-360. 1958.
- SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and concrete research**, v. 41, n. 7, p. 651-665, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.026>
- SCRIVENER, K., SNELLINGS, R., LOTHENBACH, B. *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials, 20218. <https://doi.org/10.1201/b19074>
- SENFF, L., NOVAIS, R. M.; CARVALHEIRAS, J.; LABRINCHA, J. A. Eco-friendly approach to enhance the mechanical performance of geopolymer foams: Using glass fibre waste coming from wind blade production. **Construction and Building Materials**, v. 239, p. 117805, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117805>

- SHAIKH, F. U. A. Tensile and flexural behaviour of recycled polyethylene terephthalate (PET) fibre reinforced geopolymer composites. **Construction and Building Materials**, v. 245, p. 118438, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118438>
- 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.
- SHEA, A.; LAWRENCE, M.; WALKER, P. Hygrothermal performance of an experimental hemp–lime building. *Construction and Building Materials*, v. 36, p. 270-275, 2012.
- SIDDHARTH, K., DINAKAR, D., SURESH, V., BALAJI, C., & KUMAR, M. D. Strength Studies on Silica Fume Based Geopolymer Mortar with Coir Fibre, **International Research Journal of Engineering and Technology**, Vol. 3(12), pp. 359-363, 2016.
- SIDDHARTH, K.; DINAKAR, D.; SURESH, V.; BALAJI, C.; KUMAR, M. D. Strength Studies on Silica Fume Based Geopolymer Mortar with Coir Fibre, *International Research Journal of Engineering and Technology*, Vol. 3(12), pp. 359-363, 2016.
- SILVA, F.A.; TOLEDO FILHO, R.D.; MELHO FILHO, J.A.; FAIRBAIRN, E.M.R. Physical and mechanical properties of durable sisal fiber –cement composites. **Construction and Building Materials**, v.24, pg. 777-785, 2010.
- SILVA, G.; KIM DE AGUILAR, S.; CASTAÑEDA, A.; DONAYRE, R.; NAKAMATSU, J.; AGUILAR, R.; KORNIEJENKO, K.; ŁACH, M.; MIKUŁA, J. A comparative study of linen (Flax) fibers as reinforcement of fly ash and Fired clay brick powder based geopolymers. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2018.
- SILVA, G.; KIM, S.; BERTOLOTTI, B.; NAKAMATSU, J.; AGUILAR, R. Optimization of a reinforced geopolymer composite using natural fibers and construction wastes. **Construction and Building Materials**, v. 258, p. 119697, 2020.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.036>
- 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.
- SLISERIS, J.; YAN, L.; KASAL, B. Numerical modelling of flax short fibre reinforced and flax fibre fabric reinforced polymer composites. **Composites part B: engineering**, v. 89, p. 143-154, 2016.
- SPINACÉ, M. A. S.; FERMOSELI, K. K. G; DE PAOLI, M. A. Recycled polypropylene reinforced with curaua fibers by extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 6, p. 3686-3694, 2009.
- STENGEL, T., SCHIEßL, P. Life cycle assessment (LCA) of ultra high performance concrete (UHPC) structures. *Eco-Efficient Constr. Build. Mater. Life Cycle Assess. (LCA)*, **Eco-Labeling Case Stud.** 528–564, 2014. <https://doi.org/10.1533/9780857097729.3.528>
- TAN H.; YAN L.; HUANG L.; WANG Y. Behavior of sisal fiber concrete cylinders externally wrapped with jute FRP. **Polymer Composites**, v. 38, n. 9, p. 1910-1917, 2017.

TANACA, H. K.; DIAS, C. M. R.; GAYLARDE, C. C.; JOHN, V. M.; SHIRAKAWA, M. A. Discoloration and fungal growth on three fiber cement formulations exposed in urban, rural and coastal zones. **Building and Environment**, v. 46, n. 2, p. 324-330, 2011.

TEOREANU, I. The interaction mechanism of blast-furnace slags with water. The role of the activating agents. **IL cemento**, v. 8, n. 2, p. 91-7, 1991.

THIVES, L.P., GHISI, E., THIVES JÚNIOR, J.J., VIEIRA, A.S. Is asbestos still a problem in the world? A current review. **J. Environ. Manage.** 319, 115716, 2022. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2022.115716>

TOLEDO FILHO, R. D., DE ANDRADE SILVA, F., FAIRBAIRN, E. M. R., & DE ALMEIDA MELO FILHO, J. Durability of compression molded sisal fiber reinforced mortar laminates. **Construction and building materials**, v. 23, n. 6, p. 2409-2420, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.10.012>

TOLEDO FILHO, R. D.; GHAVAMI, K.; ENGLAND, G. L.; SCRIVENER, K. Development of vegetable fibre-mortar composites of improved durability. **Cement and Concrete Composites**, v.25, pg. 185-196, 2003.

TOLEDO FILHO, R. D.; GHAVAMI, K.; SANJUÁN, M. A.; ENGLAND, G. L. Free, restrained and drying shrinkage of cement mortar composites reinforced with vegetable fibres. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 5, p. 537-546, 2005.

TOLEDO FILHO, R. D.; SCRIVENER, K.; ENGLAND, G. L.; GHAVAMI, K. Durability of alkali-sensitive sisal and coconut fibres in cement mortar composites. **Cement and concrete composites**, v. 22, n. 2, p. 127-143, 2000.

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.

TONOLI, G. H. D., RODRIGUES FILHO, U. P., SAVASTANO JR, H., BRAS, J., BELGACEM, M. N., & LAHR, F. R. Cellulose modified fibres in cement based composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 12, p. 2046-2053, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.09.016>

TURNER, L.K., COLLINS, F.G. Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymers and OPC cement concrete. **Constr. Build. Mater.** 43, 125–130, 2013. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2013.01.023>

USGS, 2021. Asbestos Statistics and Information | U.S. Geological Survey.

VAN DE WEYENBERG, I.; TRUONG, T. C.; VANGRIMDE, B.; VERPOEST, I. Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 9, p. 1368-1376, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117121>

VAN LOON, L. R.; GLAUS, M. A. Review of the kinetics of alkaline degradation of cellulose in view of its relevance for safety assessment of radioactive waste repositories. **Journal of environmental polymer degradation**, v. 5, n. 2, p. 97-109, 1997.

VILLAQUIRÁN-CAICEDO, M.A., DE GUTIÉRREZ, R.M. Synthesis of ceramic materials from ecofriendly geopolymer precursors. **Mater. Lett.** 230, 300–304, 2018. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2018.07.128>

WEI, J.; MEYER, C. Degradation mechanisms of natural fiber in the matrix of cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 73, p. 1-16, 2015.

WEI, J.; MEYER, C. Degradation rate of natural fiber in cement composites exposed to various accelerated aging environment conditions. *Corrosion science*, v. 88, p. 118-132, 2014.

WONGSA, A., KUNTHAWATWONG, R., NAENUDON, S., SATA, V., & CHINDAPRASIRT, P. Natural fiber reinforced high calcium fly ash geopolymer mortar. **Construction and Building Materials**, v. 241, p. 118143, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118143>

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.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.02.002>

YAN, L.; CHOUW, N. Behavior and analytical modeling of natural flax fibre-reinforced polymer tube confined plain concrete and coir fibre-reinforced concrete. **Journal of Composite Materials**, v. 47, n. 17, p. 2133-2148, 2013.

YAN, L.; CHOUW, N.; JAYARAMAN, K. Flax fibre and its composites—A review. **Composites Part B: Engineering**, v. 56, p. 296-317, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.08.014>

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.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.02.002>

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.

YE, H.; ZHANG, Y.; YU, Z.; MU, J. Effects of cellulose, hemicellulose, and lignin on the morphology and mechanical properties of metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 173, p. 10-16, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.028>

ZHANG, B., ZHU, H., FENG, P. E ZHANG, P. A review on shrinkage-reducing methods and mechanisms of alkali-activated/geopolymer systems: Effects of chemical additives. **Journal of Building Engineering**, v. 49, p. 104056, 2022.

ZHOU, F.; CHENG, G.; JIANG, B. Effect of silane treatment on microstructure of sisal fibers. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 806-812, 2014.

ZHU, H. X.; YAN, L. B.; ZHANG, R.; QIU, X. M. Size-dependent and tunable elastic properties of hierarchical honeycombs with regular square and equilateral triangular cells. **Acta Materialia**, v. 60, n. 12, p. 4927-4939, 2012.

ANEXO A

Tabela A.1 - Pesquisas sobre matrizes álcali-ativadas reforçadas com fibras vegetais e principais parâmetros a influenciar na durabilidade dos compósitos.

| Referência | Fibra | | | Matriz | | | Compósito | | | | |
|----------------------------------|-------------|--|--|------------------------------|--|--|---|--|--------------------|---|--|
| | Tipo | Teor de fibras | Tratamento das fibras | Precursor | Ativador | Razões molares | Tipo de Cura | Metodologia utilizada | Tempo de avaliação | Flexão máxima (MPa) | Indícios de degradação |
| Alzeer <i>et al.</i> (2013) | Linho | 4%, 7% e 10 % do peso total da mistura | - | Argila caulínica calcinada | Solução de silicato de sódio e solução de NaOH | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.82$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.32$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 10.65$ | 40°C por 48h e 14 dias em temperatura ambiente. | Resistência à flexão, MEV, TGA e retração térmica | 16 dias | 70 MPa, aumento de 1110% (10% de fibras) | Não ocorreu |
| Korniejenko <i>et al.</i> (2016) | Algodão | 1 % do peso total da mistura | - | Cinza volante (baixo cálcio) | Solução NaOH (8M) e Solução de silicato de sódio | - | 75 ° C por 24h e 28 dias em temperatura ambiente. | Resistência à compressão, resistência à flexão e MEV | 28 dias | 5.8 MPa, aumento de 6.4% | Vazios na interface matriz-fibra |
| | Sisal | | | | | | | | | 5.9 MPa, aumento de 7.3% | |
| | Ráfia | | | | | | | | | Redução (44.5%) | |
| | Coco | | | | | | | | | Redução (4.5%) | |
| Alomayri <i>et al.</i> (2013) | Algodão | 1.4%-4.1% do peso total da mistura | - | Cinza volante (baixo cálcio) | Solução NaOH (8M) e Solução de silicato de sódio | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.45$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.10$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 11.80$ | 105°C por 3h e 28 dias em temperatura ambiente. | TGA, resistência à flexão, tenacidade à fratura, e resistência ao impacto. | 28 dias | 13 MPa, aumento de 62.5% (2.1% de fibras) | Fraca ligação interfacial matriz-fibra |
| Alzeer <i>et al.</i> (2012) | Lã de relva | 5% em peso de precursor | Limpeza com mistura de clorofórmio e metanol e | Argila caulínica calcinada | Solução de silicato de sódio e | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.82$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.32$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 10.65$ | 40°C por 48 h e 14 dias em | Resistência à flexão, MEV e TGA | 16 dias | 8.7 MPa, aumento de 22.4% (Fibras limpa) | Não ocorreu |

| | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|---------------------|---|---|---|--|--|----------------------------------|---|----------|--|---|
| | Lã merino | | solução etanólica/ Tratamento com solução de formaldeído | | solução de NaOH | | temperatura ambiente. | | | 9.1 MPa, aumento de 50% (fibras tratadas) | |
| Chen <i>et al.</i> (2014) | Sweet sorghum fiber | 1%, 2% e 3% em peso do precursor | Limpeza com NaOH | Cinza volante (baixo cálcio) | Solução de NaOH (10M) | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.34$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.135$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 11.1$ | 60°C por 7 dias | Tração por compressão diametral, resistência à compressão, resistência à flexão e MEV | 7 dias | 5.5 MPa, aumento de 19.6% (2% fibra) | Fraca ligação interfacial matriz-fibra |
| Alomayri <i>et al.</i> (2014) | Tecido de algodão | 17.5 % em peso total da mistura. | - | Cinza volante (baixo cálcio) mais 5%, 8% e 10 % de cimento Portland em peso | Solução NaOH (8M) e solução de silicato de sódio | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.45$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.10$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 11.80$ | Condições ambientais por 28 dias | DRX, resistência à flexão, impacto, tenacidade à fratura, MEV e TGA. | 28 dias | 17 MPa, aumento de 61.9% | Redução da interface matriz-fibra |
| Alomayri <i>et al.</i> (2014) | Tecido de algodão | 4.5%, 6.2% e 8.3% em peso total da mistura. | - | Cinza volante (baixo cálcio) | Solução NaOH (8M) e solução de silicato de sódio | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.45$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.10$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 11.80$ | 80 ° C por 24 horas | Abs. de água, resistência à flexão, impacto, tenacidade à fratura, MEV e TGA | 24 horas | 28.1 MPa, aumento de 238.5% (8.3% de tecido) | Redução da aderência fibra-matriz como resultado da absorção de água. |

| | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|---------|---|--|---|---|--|---|---|----------|--|--|
| Malenab (2017) | Abacá | - | Pré-tratamento alcalino com solução de NaOH e tratamento com sulfato de alumínio | Cinza volante (baixo cálcio) | Solução NaOH (12M) e solução de silicato de sódio | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.64$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.11$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 10,08$ | 75°C por 24 horas e 28 dias em condições ambientes | Resistências à tração, MEV, DRX, FTIR (fibras). TGA, resistência à compressão e à flexão. | 28 dias | 7.3 MPa, aumento de 160.7% | Não ocorreu |
| Correia <i>et al.</i> (2013) | Sisal | 3% do volume total | - | Argila caulinitica calcinada | Silicato de sódio | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.70$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.30$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 10$ | 55°C por 24 horas. | Resistência à flexão, à compressão, ao impacto e à tração por compressão diametral | 24 horas | 6.9 MPa, redução de 13% | Redução da flexão |
| | Abacaxi | | | | | | | | | 3.3 MPa, redução de 52.2% | |
| Amalia <i>et al.</i> , (2017) | Abacaxi | 0.2%, 0.4%, e 1.2% do peso do precursor | - | Cinza volante (baixo cálcio) | Solução alcalina | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.00$ $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.20$ $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 10.0$ | 60°C por 1h e 28 dias em temperatura ambiente | Resistência à compressão, à flexão, a elevadas T e ao ataque ácido | 28 dias | 7.1 MPa, aumento de 17.8% | Vazios na interface matriz-fibra (redução da resistência mecânica) |
| Mastali <i>et al.</i> (2018) | Cânhamo | 4.0%, 6.0% e 8.0% do peso do precursor | - | Cinza volante (baixo cálcio), hidróxido de cálcio, resíduo de vidro e OPC | solução de hidróxido de sódio (8M) | - | câmara de carbonatação (4,2% de CO_2 e 40% UR) por 7 dias e condições ambiente até 28 dias | Resistência à compressão, à flexão, ao gelo-degelo, e retenção de CO_2 | 28 dias | 2.5 MPa, redução de 24.5% (4% de fibras) | Redução da flexão |

| | | | | | | | | | | | |
|---|--------------------------------|---|----------------------------------|---|---|---|---|--|--|---|---|
| Siddharth <i>et al.</i> (2016) | Coco | 0,25%, 0,5%, 0,75% e 1% | - | Cinza volante (baixo cálcio) e Sílica ativa | Solução de Silicato de sódio e solução de NaOH (16M) | - | 85°C por 24h e temperatura ambiente até 28 dias | Resistência à compressão e resistência à flexão | 28 dias | 51.2 MPa, aumento de 12.5 % (0.75% fibras) | Redução da flexão (1% de fibras) |
| Amalia <i>et al.</i> (2017) | Fibra do Tronco do coco | 0,25%, 0,5%, 0,75% e 1% | Imersão em solução de NaOH | Cinza Volante (alto cálcio) | Solução de NaOH e Silicato de sódio | - | 70°C por 1h e 28 dias em temperatura ambiente | Resistência à compressão, resistência à flexão, MEV e DRX | 28dias | 76.4 MPa, aumento de 2.7% (0.50 % de fibras) | Não ocorreu |
| Ribeiro <i>et al.</i> (2016) | Bambu | 5% em peso do precursor | - | Argila caulinítica calcificada | Solução com KOH, NaOH, H ₂ O e sílica ativa | - | 50°C por 24h e 7 dias em temperatura ambiente | Resistência à compressão, resistência à flexão, MEV, DRX e TGA | 8 dias | 27.6 MPa, aumento de 513.3 % | Redução de resistência à compressão |
| Da Silva Alves <i>et al.</i> (2019) | Sisal | 0.85%. 3.0%. 5.15% e 6.0% em peso do precursor | - | Metacaulim | Silicato de sódio (3,5- 12M) e Solução de NaOH (5-15M) | - | | Resistência à flexão e MEV | 28 dias | - | Aumento da porosidade e redução da aderência |
| Lazorenko <i>et al.</i> (2020) | Linho | 0.25%, 0.5%, 0.75% e 1.0% | - | Cinza volante (baixo cálcio) | Solução de NaOH (8 M) e silicato de sódio | - | 75°C por 24h e 20 ± 2°C por 28 dias | Resistência à flexão, resistência à tração, resistência à compressão e MEV | 28 dias | 4.9 MPa, aumento de 22% (1.0 % de fibras) | Baixa adesão entre as fases |
| Nkwaju <i>et al.</i> (2019) | Bagaço de cana de açúcar | 1.5%, a 7,5% em peso do precursor | - | Laterita calcificada | Solução NaOH (9 M) e silicato de sódio | - | 28 dias em temperatura ambiente | MEV, resistência à flexão, abs. capilar e ciclos úmido e seco | 28 dias mais 20 ciclos x 48 horas | 7.8 MPa, aumento de 23.8% (7.5% de fibras) | Aumento de absorção de água do compósito |

| | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|-----------------|---------------------------------------|---|---|---|---|--|--|----------|---|--|
| Ye <i>et al.</i> (2018) | Celulose | 5%, 10% e 20% em peso do precursor | - | Metacaulim | Solução de NaOH e silicato de sódio | - | 80°C por 48h. temperatura ambiente por 7 dias | MEV, resistência à flexão, FTIR e resistência à compressão | 8 dias | 9.58 MPa aumento de 18.7 % (5% de fibras) | Degradação alcalina da hemicelulose |
| Assaedi <i>et al.</i> (2017) | Tecido de Linho | 23% do peso total da mistura | - | Cinza volante (baixo cálcio) com 1, 2 e 3% de Nano argila | Solução de NaOH (8M) e silicato de sódio | - | 80°C por 24h e 28 dias em temperatura ambientais | Densidade, porosidade, DRX, FTIR, resistência à flexão e MEV | 224 dias | 6.1 MPa, aumento de 8.9% | Deterioração da lignina e da hemicelulose na matriz pelo ataque de íons Na ⁺ e fragilidade das fibras devido à mineralização da parede celular. |
| Wongsa (2020) | Sisal | 0.5%, 0.75% e 1% do peso do precursor | - | Cinza volante (alto cálcio) | Solução de NaOH (10M) e silicato de sódio | - | 60°C por 48h e 25°C por 7 dias | Resistência à flexão, resistência à compressão, resistência à tração, porosidade, densidade, condutividade térmica e MEV | 7 dias | 6.5 MPa, aumento de 109.7% (1% de fibras) | Não ocorreu |
| | Coco | | | | | | | | | 6.6 MPa, aumento de 112.9% (1% de fibras) | |
| Silva <i>et al.</i> (2020) | Juta | 0,5% a 2,0% em peso do precursor | - | Fired Clay Brick Powder | Solução de NaOH e silicato de sódio | - | 65 ° C por 3 dias e 3 dias em temperatura ambiente | Flow teste, densidade aparente, resistência à compressão, à tração e à flexão, absorção de água e ângulo de contato das fibras | 6 dias | 3,3 MPa, aumento de 329% (2% de fibras) | Não ocorreu |
| | Sisal | 0,5% a 3,0 % em peso do precursor | - | | | | | | | 3,5 MPa, aumento de 360% (3% de fibras) | |

| | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------------------------|---|------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|----------|--------------------------|-------------|
| Alshaaer <i>et al.</i> (2017) | Luffa | 10% em volume | - | Metacaulim | Solução de NaOH e silicato de sódio | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.00$ $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 13.0$ | 40 ° C por um dia | DRX, EDX, densidade aparente, resistência à flexão e à compressão | 600 dias | 14 MPa | Não ocorreu |
| Silva <i>et al.</i> (2018) | Linho | 1% em peso do precursor | - | Cinza volante (baixo cálcio) | Solução de NaOH e silicato de sódio | - | 70 ° C por 24 horas e 28 dias em temperatura ambiente | MEC, resistência à compressão e a flexão | 29 dias | 8,39 MPa, aumento de 61% | Não ocorreu |