

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
CIVIL

COMPÓSITO GEOPOLIMÉRICO REFORÇADO
COM TECIDO DE JUTA

GLEICYANNE PORTELA

MANAUS – AM

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
CIVIL

GLEICYANNE PORTELA

COMPÓSITO GEOPOLIMÉRICO REFORÇADO
COM TECIDO DE JUTA

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia Civil da Faculdade de Tecnologia da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientadores: Lizandro Manzato
João de Almeida Melo Filho

MANAUS – AM

2016

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

P843c Portela, Gleicyanne Oliveira de Souza
Compósito geopolimérico reforçado com tecido de juta /
Gleicyanne Oliveira de Souza Portela. 2016
104 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Lizandro Manzato
Coorientador: João de Almeida Melo
Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade
Federal do Amazonas.

1. Hidróxido de potássio. 2. Fibras naturais. 3. Microscópio
eletrônico de varredura. 4. Compósito geopolímero. I. Manzato,
Lizandro II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

COMPÓSITO GEOPOLIMÉRICO REFORÇADO COM TECIDO DE JUTA

GLEICYANNE PORTELA

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos necessários para à obtenção do grau de Mestre em Ciências em Engenharia Civil.

Banca Examinadora:

Prof. Dércio Luiz, D.Sc.
Fapeam

Prof. Sérgio Michielon de Souza, D.Sc.
Universidade Federal do Amazonas

Prof. Lizandro Manzato, D.Sc.
Instituto Federal do Amazonas

Dedicatória

*Somo todos frutos do querer de uma mulher,
o doce querer, e o amor incondicional de mãe.
Com todo meu amor a minha lady Girlei.*

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, por conduzir os meus passos, pela fé que me dá e por fazer parte de tudo. Que na minha vida seja sempre feita a tua vontade!

Ao meu orientador Lizandro, por toda ajuda, apoio, compreensão e confiança depositadas em mim. Eu torcia muito para que você me escolhesse! Obrigada por ter me aceitado no seu grupo de pesquisa, ser meu amigo e por mesmo de tão longe, estar sempre tão perto.

O meu reconhecimento ao João, por todo o aprendizado, pelos conselhos que sempre vinham acompanhados de histórias e por sua amizade. Sou muito grata a você por dividir seu conhecimento comigo. Sinceramente, eu me sinto mal por todos os alunos que não tiveram o mesmo privilégio que eu pude ter ao receber suas orientações.

Ao PPGEC, tenho uma estima imensa por todos os envolvidos. Agradeço aos professores Vasconcelos e Virgínia, por cuidarem do programa. A Bia e o Diego que sempre atendem a todos e por realizarem com tanto carinho as milhões de solicitações que fiz. Aos amigos Fabrício, Rayane, Wallace, Chintia, Viviane e a Isaura, que tive o prazer de conviver.

Aos técnicos de laboratórios, Wanisson, Lívia, Alfredo, Rosinaldo, Sanley e Nilson, pelo auxílio na realização dos ensaios.

Ao Prof. Sérgio e a Prof. Cristina pelas recomendações no meu trabalho.

Ao Roni, por toda ajuda e orientação na dosagem do geopolímero.

Aos amigos da COPPE, ao Saulo por me mostrar a beleza das minhas fibras, por cada MEV, e por me ajudar de tantas formas. A Rosângela que me recebeu com tanto carinho e atenção. Anderson e Márcio por deixarem eu me divertir na maquina universal. A Daniele e Tamara que se fizeram presentes nos momentos finais. Agradeço também a Renata, ao Mazza, o Mustafa, o Yasim, e a todos aqueles que conheci.

No decorrer do mestrado tive o privilégio de conviver com duas pessoas maravilhosas: Andrezza e Daiana. Obrigada por todos os avisos, os apelidos, os projetos, os ensaios, as apresentações e o companheirismo. Andrezza, não posso esquecer do quanto você me ajudou lendo o meu trabalho, fazendo sugestões e colocando os comentários em balões amarelos para

que tudo fosse mais fácil. Daiana por estar ao meu lado em várias etapas do trabalho. Você me conquistou, se instalou no meu coração e fez morada.

Aos meus parceiros do IFAM, por nossos almoços, os béqueres, o solo e os pequenos gestos. A Lívia que emprestou vidrarias e desligou a mufla inúmeras vezes. Ao Renato, por fazer parecer que nunca estávamos trabalhando, seja na preparação dos corpos de prova ou nas amostras para ensaios. As participações especiais do André, Mateus, Gabriel e Ingrity que com presteza me auxiliaram em alguns ensaios. Um agradecimento especial ao Wanisson, por me ajudar na parte química, na fabricação das placas, ler meus textos e por fazer isso com todo o entusiasmo possível, se tu souber o quanto eu sou grata, tu chora!

Mitsuo, o meu país feliz! Sou grata por toda ajuda durante a pesquisa, por me ensinar a usar o DRX, a estacionar, pela laranja, as fichas no RU e principalmente por sua companhia. Obrigada por cada sorriso que você me deu e por cada um que tirou de mim.

Aos meus amigos de longa data: Junout, Célio, Alexandre, Kátia, Marilene e Charles. Agradeço pelos livros, normas, artigos e ensino.

Ao Renan, por todo apoio no mestrado e na vida. Obrigada pelos momentos felizes, as fotografias de valor inestimável e as palavras atemporais. Sempre correndo atrás do "it's the dream". Ai que saudade d'ocê!

Bruno, Adriel, Loiane e Adriana não compartilhamos apenas o mesmo sobrenome "Portela", é mais que isso, cada um com seu tipo de loucura. Obrigada por toda alegria que vocês trazem a minha vida.

A minha irmã ("soul sister"), você é o meu combustível, sou muito feliz por dividir sonhos, risos e frustrações. É inefável falar o quanto você significa para mim.

Finalmente, todo meu amor ao Rozimar e a Girlei, obrigada por serem minha inspiração, por me incentivarem a ser autêntica, por se orgulharem mesmo com todos os meus defeitos, por todo apoio que eu sempre encontro em vocês e por me amarem exatamente como eu sou.

Epígrafe

“Me entenda. Eu não sou como um mundo comum. Eu tenho a minha loucura, eu vivo em outra dimensão. Não tenho tempo para coisas que não têm alma.”

Charles Bukowski

Resumo

COMPÓSITO GEOPOLIMÉRICO REFORÇADO COM TECIDO DE JUTA

O uso de fibras naturais como reforço em matrizes cimentícias tem sido uma alternativa para substituição das fibras sintéticas. Neste trabalho, as fibras de juta foram caracterizadas e adicionadas a compósitos. Para a produção dos geopolímeros os ativadores foram o hidróxido de potássio e silicato de hidróxido de potássio, misturados a metacaulinita, cimento e areia. Ensaios de caracterização utilizando técnicas de Fluorescência de raio-x (FRX), Difractometria de raio-x (DRX), ensaios químicos e físicos, ensaios de tração e flexão e análise da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizados para a caracterização dos materiais. Os testes de resistência à compressão na matriz foram realizados nas idades de 7, 14 e 28 dias, amostras apresentaram desempenho máximo de resistência à compressão de 58,29 MPa. Os compósitos reforçados com três camadas de tecido de juta foram submetidos aos ensaios mecânicos após 14 dias e apresentaram comportamento à flexão com tensão máxima de 21,4 MPa. Os resultados obtidos indicaram que o uso de fibras naturais aumentou o desempenho mecânico de tração e flexão do compósito geopolímero.

Palavras-chave: Hidróxido de potássio, Fibras naturais, microscópio eletrônico de varredura.

Abstract

GEOPOLYMERIC COMPOSITE REINFORCED WITH JUTE FIBER FABRIC

The usage of natural fibers as reinforcement in cementitious matrices has been an alternative to replacing the synthetic fibers. In this work jute fiber were characterized and added in composite. For the production of geopolymer, the activators were potassium hydroxide and potassium silicate hydroxide mixed with metakaolin, cement and sand. Characterization tests utilizing x-ray fluorescence techniques (XFR), X-ray diffractometry (XRD), chemical and physical tests, tensile and flexural tests and analyzis of the microstructu e by scanning electron microscopy (SEM) were performed for characterization of materials. Compressive strength tests on the matrix were performed at the ages of 7, 14 and 28 days, and the samples had a maximum performance of compressive strength at 58,29 MPa. The composites reinforced with three layers of jute fabric were submitted to mechanical tests after 14days and showed a flexural behavior with maximum stress of 21.4 MPa. The results indicated that the use of natural fibers increased mechanical performance of traction and flexion geopolymer composite.

Keywords: Potassium hydroxide, natural fibers, scanning electron microscope.

Lista de Figuras

Figura 1	Linha do tempo.	5
Figura 2	Aspectos Estruturais.	7
Figura 3	Estrutura da caulinita.	8
Figura 4	Difratograma de uma metacaulinita comercial, os picos agudos constatados na imagem são oriundos de impurezas, enquanto os picos mais largos, como observado entre 15-35°, são característicos da metacaulinita.	10
Figura 5	Linha cronológica de acontecimentos relevantes dos ligantes obtidos por ativação alcalina.	12
Figura 6	Esboço do processo de geopolimerização, incluindo a desconstrução da metacaulinita através da ativação da solução alcalina, a polimerização de espécies de alumina sílica-hidroxi gerados e a estabilização das estruturas formadas frescas.	16
Figura 7	Morfologia densa e homogênea que resulta de um geopolímero a base de metacaulinita com boa resistência à compressão.	18
Figura 8	Quadro das utilizações de geopolímeros.	21
Figura 9	Estrutura da fibra natural	24
Figura 10	Micrografias eletrônicas de varredura de: (a) um fio de juta, (b) um monofilamento.	26
Figura 11	Representação das fibrocélulas, fibrilas, microfibrilas e cristais de celulose de fibra vegetal	27
Figura 12	Ciclo de extração da juta: 1-Colheita; 2-Secagem; 3-	28
Figura 13	Classificação de compósitos.	29
Figura 14	Padrão de deformação na matriz ao redor de uma fibra que está submetida à aplicação de uma carga de tração.	31
Figura 15	Representações esquemáticas de compósitos reforçados com fibras (1) contínuas e alinhadas (2) descontínuas e alinhadas e (3) descontínuas e orientadas aleatoriamente.	32

Figura 16	Representação esquemática de uma fissura em um compósito reforçado com fibras.	33
Figura 17	Localização da jazida de caulim	36
Figura 18	Forno mufla utilizado para calcinação da metacaulinita	37
Figura 19	Curva granulométrica do cimento	39
Figura 20	Difratograma do cimento	39
Figura 21	Difratograma da sílica	40
Figura 22	Difratograma da metacaulinita	40
Figura 23	Fibras a) na forma de fio e b) na forma de tecido	41
Figura 24	Fluxograma de ensaios nas fibras de juta	42
Figura 25	Absorção de água do fio de juta e tecido	44
Figura 26	Difratograma do tecido de juta	45
Figura 27	Esquema ensaio de geometria da fibra (a) Estereoscópio (b) Uso de agulha (c) detalhe da fibra	46
Figura 28	(a) Espessura da fibra (b) Seção transversal da fibra	47
Figura 29	Detalhe da fibra para o ensaio de tração	47
Figura 30	Preparação das amostras de tecido para ensaio de tração	48
Figura 31	Configuração do ensaio de tração segundo a norma ASTM C1557: (a) A máquina de ensaio universal, (b) Detalhes do ensaio do fio de juta	48
Figura 32	Gráfico de tração a) fio de juta e b) tecido de juta	49
Figura 33	Micografias a) fio de juta, b) tecido de juta e c) fio do tecido	50
Figura 34	Esquema do ensaio de teor de extrativos	52
Figura 35	Ensaio de holocelulose do tecido de juta	53
Figura 36	Moldagem dos corpos de prova	57
Figura 37	Esquema de moldagem	58
Figura 38	Processo de moldagem dos compósitos: a) despeja-se a argamassa, b) espalhamento da argamassa; c) colocação do tecido e d) fechamento do molde	59
Figura 39	Detalhe do molde	60

Figura 40	Faceamento do corpo de prova	61
Figura 41	Corpo de prova do ensaio de compressão.	61
Figura 42	a)esquema da garra, b)corpo de prova na garra	62
Figura 43	Ensaio de Flexão	63
Figura 44	Set-up para análise da fissuração durante os ensaios de Flexão	64
Figura 45	Curva tensão na compressão x deformação	65
Figura 46	Curva típica tensão de tração x deformação para ensaio de tração direta no compósito.	67
Figura 47	Curva típica de tensão x deflexão para o compósito geopolimérico com três camadas	69
Figura 48	Curva típica de tensão x deflexão para o compósito geopolimérico com 4 camadas	69
Figura 49	Padrão de fissuração típico dos compósitos pré-fissurados, observados durante os ensaios.	71
Figura 50	Gráfico de tempo x número de Fissuras	71
Figura 51	Micrografia da matriz geopolimérica aos 14 dias	72
Figura 52	Micrografia do compósito geopolimérico	73
Figura 53	Micrografia da superfície da fibra de juta no compósito geopolimérico	73
Figura 54	Micrografia da superfície lateral da fibra de juta no compósito geopolimérico .	74

Lista de Tabelas

Tabela 1	Propriedades mecânicas.	23
Tabela 2	Composição química de fibras.	26
Tabela 3	Classificação de materiais compósitos segundo sua natureza.	30
Tabela 4	Classificação de materiais compósitos.	31
Tabela 5	Composição química dos materiais	38
Tabela 6	Densidade da fibra de juta.	42
Tabela 7	Tensão de tração e deformação para fio e tecido de juta	49
Tabela 8	Normas para ensaios químicos no tecido	51
Tabela 9	Resultados dos ensaios químicos no tecido de juta	55
Tabela 10	Dosagem da matriz	56
Tabela 11	Valores médios de resistência à compressão, deformação na tensão de pico, módulo de elasticidade aos 7, 14 e 28 dias	66
Tabela 12	Resultados do ensaio de tração direta.	67
Tabela 13	Resultados do ensaio de flexão.	70

Sumário

INTRODUÇÃO	1
Objetivos	2
Geral	2
Específicos	2
Estrutura do trabalho	2
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
1.1 Geopolímeros	4
1.1.1 Origem	4
1.1.2 Precursores geopoliméricos: Caulim e Metacaulinita	7
1.1.3 Ativação alcalina	10
1.1.4 Ativadores	13
1.1.5 Geopolimerização	13
1.1.6 Geopolimerização da metacaulinita	15
1.1.7 Efeito da água no processo de geopolimerização	17
1.1.8 Microestrutura dos geopolímeros	17
1.1.9 Mistura e cura	19
1.1.10 Propriedades dos geopolímeros	19
1.1.11 Aplicação	20
1.2 Fibras Vegetais	22
1.2.1 Classificação	22
1.2.2 Propriedades mecânicas	22

1.2.3	Estrutura	23
1.2.4	Composição das fibras lignocelulósicas	24
1.2.5	Propriedades físicas	26
1.2.6	Fibra de juta	27
1.3	Compósitos	29
1.3.1	Classificação dos compósitos	30
1.3.2	Influência da orientação e da concentração das fibras	32
1.3.3	Interface fibra-matriz	33
1.3.4	Compósitos reforçados com fibras naturais	34
1.3.5	Compósitos geopoliméricos	35
2	CARACTERIZAÇÃO DOS CONSTITUINTES DA MATRIZ	36
2.1	Materiais	36
2.2	Produção da metacaulinita	37
2.3	Composição química	37
2.4	Granulometria a laser	38
2.5	Difração de raio-x (DRX)	39
3	CARACTERIZAÇÃO DO REFORÇO	41
3.1	Comportamento físico	42
3.1.1	Determinação da massa específica	42
3.1.2	Teor de umidade	43
3.1.3	Absorção de água	43
3.1.4	Determinação do índice de cristalinidade	44
3.1.5	Geometria da fibra	46
3.1.6	Ensaio de tração direta	47
3.1.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49

3.2	Composição química da fibra	51
3.2.1	Determinação do teor de cinzas	51
3.2.2	Determinação do teor de extrativos	51
3.2.3	Teor de holocelulose	52
3.2.4	Teor de α – <i>celulose</i>	54
3.2.5	Teor de hemicelulose	54
3.2.6	Teor de lignina insolúvel	54
4	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ E DO COMPÓSITO GEO- POLIMÉRICO	56
4.1	Dosagem e processamento da matriz	56
4.2	Preparação dos compósitos	57
4.3	Propriedades mecânicas	59
4.3.1	Produção dos moldes	59
4.3.2	Comportamento da matriz sob compressão	60
4.3.3	Ensaio de tração direta	62
4.3.4	Ensaio de flexão em quatro pontos	62
4.3.5	Análise do processo de fratura dos compósitos	63
4.4	Microestrutural	64
5	RESULTADOS	65
5.1	Comportamento mecânico sob compressão	65
5.2	Comportamento mecânico sob tração direta	67
5.3	Comportamento mecânico sob flexão	68
5.4	Análises microestruturais	72
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	75
6.1	Conclusões	75

6.2 Sugestões para trabalhos futuros	76
--	----

Referências Bibliográficas	77
-----------------------------------	-----------

INTRODUÇÃO

A importância da sustentabilidade associada ao surgimento de novos materiais tem sido o foco das pesquisas atuais. O geopolímero é considerado um material de baixo impacto ambiental, além das altas resistências iniciais, as principais propriedades do geopolímero, que superam os concretos tradicionais, são as resistências às altas temperaturas, ao choque térmico, à corrosão química e à abrasão. O geopolímero não é obtido pela fusão de calcário e argila como o cimento Portland e sim formado pela reação química a temperaturas ordinárias de resíduos e material contendo quantidades suficientes de componentes reativos de alumina e sílica. Possui características especiais, empregando principalmente argilominerais naturais e sintéticos de forma distinta em relação à indústria cimenteira tradicional, que tem como principal fonte matéria calcária para gerar o Clínquer Portland. Essa nova tecnologia contribui amplamente para diminuição do impacto ambiental, já que há queda de 80% de emissão de gás carbônico para a atmosfera. Outra característica relevante é que, apesar de ser à base de água, os produtos de reação não são hidratos cálcicos como nos cimentos convencionais. Isto traz como consequência a formação de uma matriz amorfa, mas estável quimicamente. Assim, possui excelente durabilidade, não sofrendo os processos intensos de degradação que são observados nas estruturas realizadas com cimento convencional. Possui resistência à flexão e também à tração superiores aos convencionais (GEOPOLYMER, 2015).

Associado a preocupação ambiental, podemos destacar também o desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras naturais. Compósitos à base de cimento reforçados com fibras fizeram grandes avanços nos últimos anos. Estudos realizados por Melo Filho (2012) indicam que compósitos reforçados com fibras longas apresentam comportamento mecânico tanto na tração direta quanto na flexão superiores quando utilizados maiores teores de fibras.

Para produzir compósitos cimentícios com fibra vegetal, optou-se pela juta, por seu baixo custo, abundância, maleabilidade e por apresentar, isoladamente, um bom conjunto de propriedades como, por exemplo, elevado módulo de elasticidade e resistência específica. Os compósitos reforçados com essas fibras podem ser usados em telhados de casas populares, painéis, placas para indústria eletrônica, entre outros.

O presente trabalho procura desenvolver a pesquisa de novos materiais que reduzam os impactos ambientais, por isso é necessário o estudo das propriedades físico-químicas e mecânicas destes.

Objetivos

Geral

Desenvolver e caracterizar compósitos de matriz geopolimérica reforçados com tecido de juta.

Específicos

- Caracterizar a metacaulinita utilizada na produção do geopolímero através de (i) Difração de Raio-X, (ii) Fluorescência de Raio-X, (iii) Determinação de massa específica e (iv) Granulometria;
- Caracterizar as fibra de juta utilizando as técnicas: (i) geometria da fibra, (ii) microscopia eletrônica de varredura (MEV), (iii) determinação do teor de umidade, (iv) massa específica, (v) absorção de água, (vi) teor de cinzas, (vii) teor de extrativos solúveis, (viii) teor de celulose, (ix) teor de hemicelulose, (x), teor de lignina insolúvel e (xi) ensaio de tração;
- Caracterizar o geopolímero com técnicas de (i) microscopia eletrônica de varredura (MEV) e (ii) ensaios de compressão;
- Realizar ensaio de flexão em quatro pontos e tração direta nos compósitos geopoliméricos;
- Analisar a interface fibra-matriz dos compósitos geopoliméricos utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV);

Estrutura do trabalho

O Capítulo 1 apresenta uma revisão bibliográfica mostrando a origem, estrutura, características dos geopolímeros, abordando também às fibras naturais, e por fim as características dos compósitos, como as suas propriedades mecânicas e à interface fibra-matriz.

O Capítulo 2 descreve os materiais utilizados para a fabricação da matriz e as suas caracterizações.

O Capítulo 3 aborda a metodologia utilizada para a caracterização das fibra de juta, descrevendo os ensaios realizados e resultados obtidos.

O Capítulo 4 descreve os procedimentos experimentais para produção da matriz, dosagem e fabricação dos compósitos, bem como, a metodologia utilizada nos ensaios mecânicos.

O Capítulo 6 apresenta os resultados da dissertação.

O Capítulo 7 apresenta as considerações finais do trabalho e sugestões futuras.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica é dividida em três partes: a origem, estrutura, propriedades e aplicações dos geopolímeros; a classificação e características das fibras (com ênfase na fibra de juta e malva); a estrutura do compósito reforçado com fibra vegetal, o seu comportamento mecânico e interface fibra matriz.

1.1 Geopolímeros

1.1.1 Origem

O termo “geopolímero” foi introduzido no século XX pelo cientista francês e engenheiro Prof. Joseph Davidovits, e aplicado a uma classe de materiais sólidos sintetizados através da reação de uma solução alcalina com um pó de aluminossilicato reativo. A maior parte da pesquisa em geopolímeros foi publicada na literatura de patentes, portanto contém poucos detalhes científicos. Na figura 1 é apresentada uma linha do tempo acerca das descobertas sobre geopolímeros (LI; SUN, 2010).

No livro “The Pyramids: An Enigma Solved” o Prof. J. Davidovits afirma que as pirâmides do Egito foram erguidas há 4500 anos, com blocos moldados de concreto geopolimérico (e não pedra calcária), obtidos através da mistura de pedregulhos de calcário caulinítico oriundos de Gizé com NaOH, produzido pela mistura de cal ($Ca[OH]_2$), barrilha (Na_2CO_3) e água. Essa hipótese é bem suportada, primeiramente porque os geopolímeros apresentam encolhimento apreciavelmente pequeno, o que possibilitaria moldar os blocos em seu lugar definitivo, e, principalmente, pela caracterização microestrutural dos blocos das pirâmides que apresentou resultados bastante similares aos dos geopolímeros de hoje em dia.

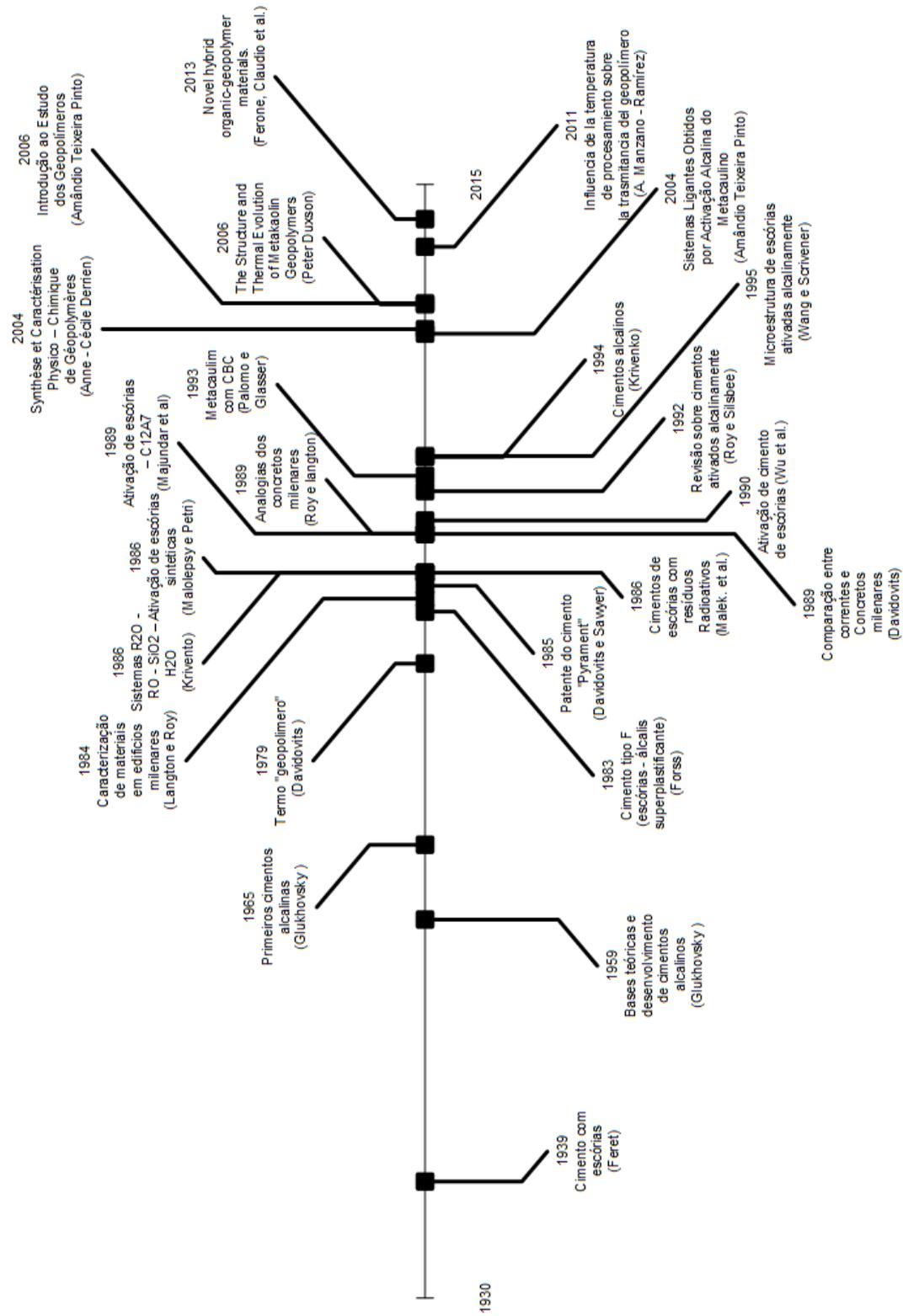


Figura 1: *Linha do tempo.*

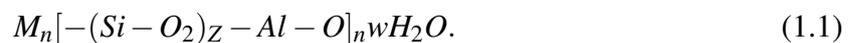
Fonte: Adaptado de Li e Sun (2010).

Uma estrutura geopolimérica pode ser obtida dissolvendo um alumínio-silicato, como o caulim, em um ambiente altamente alcalino. O silício e o alumínio, átomos da matéria-prima, são induzidos pela soluções alcalinas para dissolver e formar um gel (GLUKHOVSKY *et al.*, 1980; KRIVENKO, 1994). O foco da investigação neste campo pode ser resumidos como se segue (MAJIDI, 2009):

1. *Fonte de Al-Si*: Identificação de baixo custo, facilmente disponível, materiais adequados para participarem na geopolimerização. Foi demonstrado que uma grande variedade de materiais naturais e de resíduos industriais, tais como caulim, cinzas, escória de alto forno, podem ser usado para fazer geopolímeros;
2. *Ativação alcalina*: Analisar os efeitos do pH e íons alcalinos sobre a conclusão do processo e da final as propriedades do produto;
3. *Geopolimerização*: Os mecanismos da reação; os parâmetros que afetam o processo microestrutural e a reorganização das matérias-primas.

Os materiais de partida utilizados por Davidovits foram essencialmente os aluminossilicatos. O termo poli-sialato foi introduzido para caracterizar a rede de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 que, ligados alternadamente e compartilhando todos os oxigênios dos vértices, constituem a matriz química dos geopolímeros. Sialato é a abreviatura de silicooxo-aluminato (Si-O-Al-O) (PINTO, 2006). Os arranjos moleculares em alguns quadros geopolimérico são mostrados na figura 2.

Os geopolímeros são classificados segundo a razão atômica entre o silício (Si) e alumínio (Al) em três grupos: polissialato (M-PS), polissialatossiloxo (M-PSS), polissialatodissiloxo (M-PSDS). A seguinte fórmula empírica foi postulada por Davidovits (1999) para descrever geopolímeros:



Onde:

M - é um metal alcalino

Z - é 1, 2 ou 3

n - é o grau de polimerização

w - é o grau de hidratação

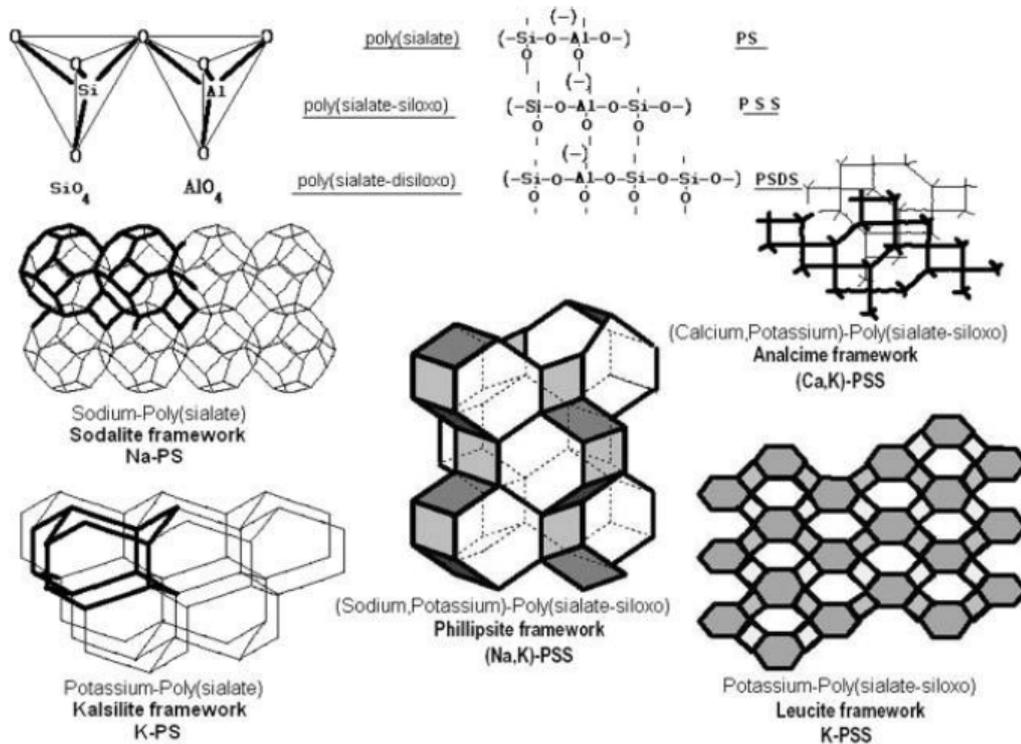
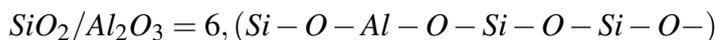
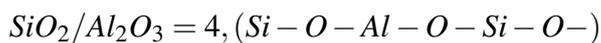
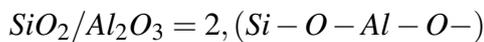


Figura 2: Aspectos Estruturais.

Fonte: Davidovits (1994).

Com base na relação Si/Al, podem ser definidas três unidades monoméricas:



Estas estruturas são compostas por AlO_4^{-4} e SiO_4^{-4} tetraedros. Para balancear a estrutura são obrigatórios os cations de metais alcalino-terrosos ou alcalinos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) e outros são necessários para equilibrar as cargas negativas do Al^{3+} em coordenação IV com o oxigênio, tornando a estrutura neutra (DAVIDOVITS, 1999).

1.1.2 Precursores geopoliméricos: Caulim e Metacaulinita

O termo caulim ou “china clay” deriva da palavra chinesa Kauling (colina alta) e se refere a uma colina de Jauchau Fu, ao norte da China, onde o material é obtido desde a antiguidade (BRISTOW, 1987). O termo é utilizado tanto para denominar a rocha que contém a caulinita como seu principal constituinte, quanto para o produto resultante do seu beneficiamento (KLEIN *et al.*, 1993).

Segundo Grim (1958), define-se caulim como sendo uma rocha constituída de material argiloso, apresentando em geral cor branca ou quase branca, devida ao baixo teor de ferro. Os caulins são silicatos de alumínio hidratado cuja composição química aproxima-se de $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, contendo outros metais como impureza, conforme pode ser visto na figura 3.

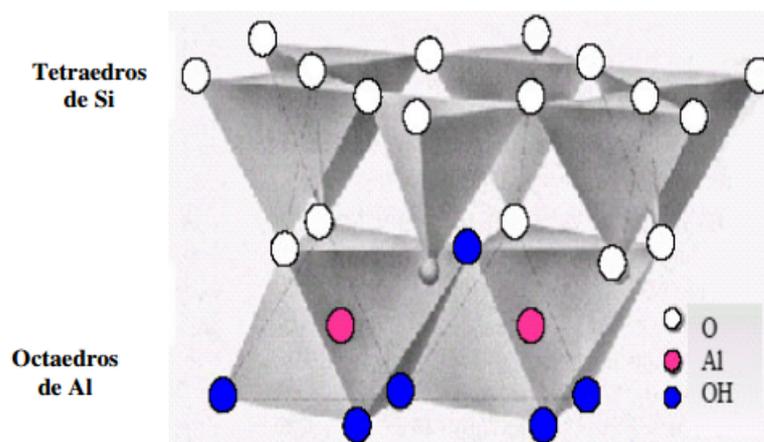


Figura 3: *Estrutura da caulinita.*

Fonte: Sousa (2011)

A primeira utilização industrial do caulim foi na fabricação de artigos cerâmicos e de porcelana. Somente a partir da década de 1920 é que teve início a aplicação do caulim na indústria de papel, sendo precedida pelo uso na indústria da borracha. Posteriormente, o caulim passou a ser utilizado em plásticos, pesticidas, rações, produtos alimentícios e farmacêuticos, fertilizantes e outros, tendo atualmente uma variedade muito grande de aplicações industriais (LUZ; POSSA; ALMEIDA, 1998; SILVA, 2007).

Estudos sobre as funções e comportamento das matérias-primas envolvendo caulinita e outras argilas foram inicialmente utilizados em 1974 e 1975. Davidovits (1984) utilizou principalmente caulim e o caulim calcinado (metacaulinita) como fonte de óxidos de alumino-silicato, de modo a sintetizar geopolímeros. Muitos outros pesquisadores também têm centrado na fabricação de produtos geopoliméricos e suas aplicações industriais utilizando uma caulinita ou metacaulinita como reagente principal (XU; DEVENTER, 2002; BARBOSA; MACKENZIE, 2003; ANDINI *et al.*, 2008)

O pesquisador e especialista em caulim, Murray (1986), considera que o amplo campo de aplicação industrial do caulim deve-se às suas características tecnológicas, quais sejam:

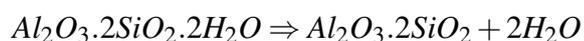
- Único mineral industrial quimicamente inerte em um grande intervalo de pH;
- Branco ou quase branco;

- Capacidade de cobertura quando usado como pigmento e como reforçador para aplicações como carga;
- Fácil dispersão;
- Compatibilidade com praticamente todos os adesivos (proteína, caseína), devido à sua insolubilidade e inércia química;
- Baixa condutividade térmica e elétrica;
- Maciez e pouca abrasividade;
- Competitividade em preço com materiais alternativos.

Em decorrência dessas características, o caulim é uma importante matéria prima para inúmeras indústrias, conforme apresentado acima.

Os materiais calcinados tais como escória, cinzas volantes e metacaulinita que são na maior parte amorfa, normalmente apresentam uma reatividade maior durante a geopolimerização em comparação com materiais não-calcinados. Isto pode ser explicado pelo fato de a calcinação ativar materiais mudando a sua estrutura cristalina para amorfa com subsequente armazenamento da energia extra (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999; XU; DEVENTER, 2002)

Ao aquecer o caulim entre 500 e 900 °C durante um período suficientemente longo, dá-se a desidroxilação (perda das hidroxilas OH, que se agrupam dois a dois, libertando uma molécula de água e deixando no seu lugar um oxigênio) e a concomitante alteração da coordenação do alumínio, que passa a tetraédrica (maioria) e pentaédrica (parcial) (DAVIDOVITS, 1994). A reação básica é a seguinte:



(Caulim)

(Metacaulinita)

As argilas calcinadas (metacaulinita) são utilizadas para síntese de geopolímeros. A metacaulinita como base do geopolímero pode apresentar propriedades mecânicas comparáveis ou superiores ao de cimento portland (DAVIDOVITS, 1994). De um modo geral, o produto que se obtém depende da composição química e mineralógica da metacaulinita, podendo ter maior ou menor grau de finura, maior ou menor superfície específica e apresentar cor branca, creme ou levemente rosada. Em essência a metacaulinita é constituída por camadas alternadas de silicato, alumínio e silício. Onde o silício possui coordenação de ordem 4, enquanto que o alumínio pode variar sua coordenação em 4, 5 e 6 (DAVIDOVITS, 2008).

A difração de raio-x é muito útil para detectar alterações estruturais durante a calcinação do caulim. Picos característicos no padrão de DRX de argilas baseados em caulim correspondem a caulinita, quartzo, mulita e illita. Após calcinação a 500-800°C, picos de DRX ampliadas são observados. Cristais de quartzo geralmente permanecem em argila, mas no caulim calcinado os cristais podem ser completamente discriminados como um silicato de alumínio de fase amorfa. Embora a estrutura da metacaulinita apareça desordenada na análise de raios-X (figura 4), isto se deve porque a metacaulinita é obtida através da remoção de grupos de hidroxila a partir da estrutura em camadas do caulim (ROCHA; KLINOWSKI, 1990).

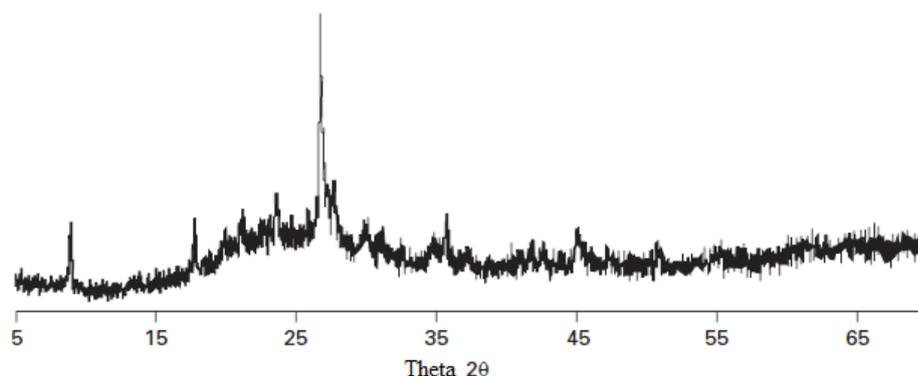


Figura 4: *Difratograma de uma metacaulinita comercial, os picos agudos constatados na imagem são oriundos de impurezas, enquanto os picos mais largos, como observado entre 15-35°, são característicos da metacaulinita.*

Fonte: Provis e Deventer (2009).

Outro fator importante são os grãos, quanto mais finos favorecem melhores taxas de dissolução e formação do gel. No entanto, quanto maior o diâmetro das partículas, maior a ocorrência de poros e massa específica (HARDJITO *et al.*, 2005; JAARSVELD; DEVENTER; LORENZEN, 1997). Na combinação de partículas finas, inferiores a 5µm, e melhor dissolução, obtêm-se resultados semelhantes com quantidades inferiores de materiais precursores (XU; DEVENTER, 2000).

Estudos mostram que a maior polimerização ocorre quando apenas 3 % do material ficaram retidos na peneira de 325 mesh (45µm), o que corresponde a tamanho médio entre 24,5 e 32,2 foram ativadas e houve menor resistência mecânica no material sintetizado (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2003).

1.1.3 Ativação alcalina

Glukhovsky (1959) foi o primeiro investigador a analisar os ligantes utilizados em construções históricas, como nas pirâmides egípcias e nos templos romanos, concluindo serem compostos por aluminossilicatos cálcicos hidratados, à semelhança dos que ocorrem no cimento

Portland e fases cristalinas do tipo analcite, uma rocha natural existente na crosta terrestre e que explicaria a durabilidade daquele tipo de ligantes. Na figura 5 apresenta-se uma relação cronológica de acontecimentos relevantes no domínio dos ligantes obtidos por ativação alcalina. Alguns investigadores afirmam que existem dois modelos distintos de ativação alcalina (TORRALBA; GOMES; JALALI, 2005):

- No primeiro modelo, um bom exemplo é o da ativação de escórias de alto forno, um material com uma elevada percentagem de óxido de cálcio, que ao ser ativado com soluções alcalinas de baixa ou média concentração, origina produtos de reação do tipo silicato de cálcio hidratado (C-S-H).
- No segundo modelo, o material composto quase exclusivamente por sílica e alumina, é ativado por soluções alcalinas bastante concentradas originando-se uma reação de polimerização que foi patenteada por Davidovits.

Segundo Pinto (2006) a ativação alcalina é uma reação de hidratação de alumino-silicatos com substâncias do tipo alcalino ou alcalino-terroso:

- Hidróxidos ($ROH, R(OH)_2$);
- Sais de ácidos fracos (R_2CO_3, R_2S, RF);
- Sais de ácidos fortes ($Na_2SO_4, CaSO_4 \cdot 2H_2O$);
- Sais silicatados do tipo $R_2 \cdot (n)SiO_2$.

Onde R é um íon alcalino do tipo Na, K ou Li , ou alcalino-terroso como o Ca .

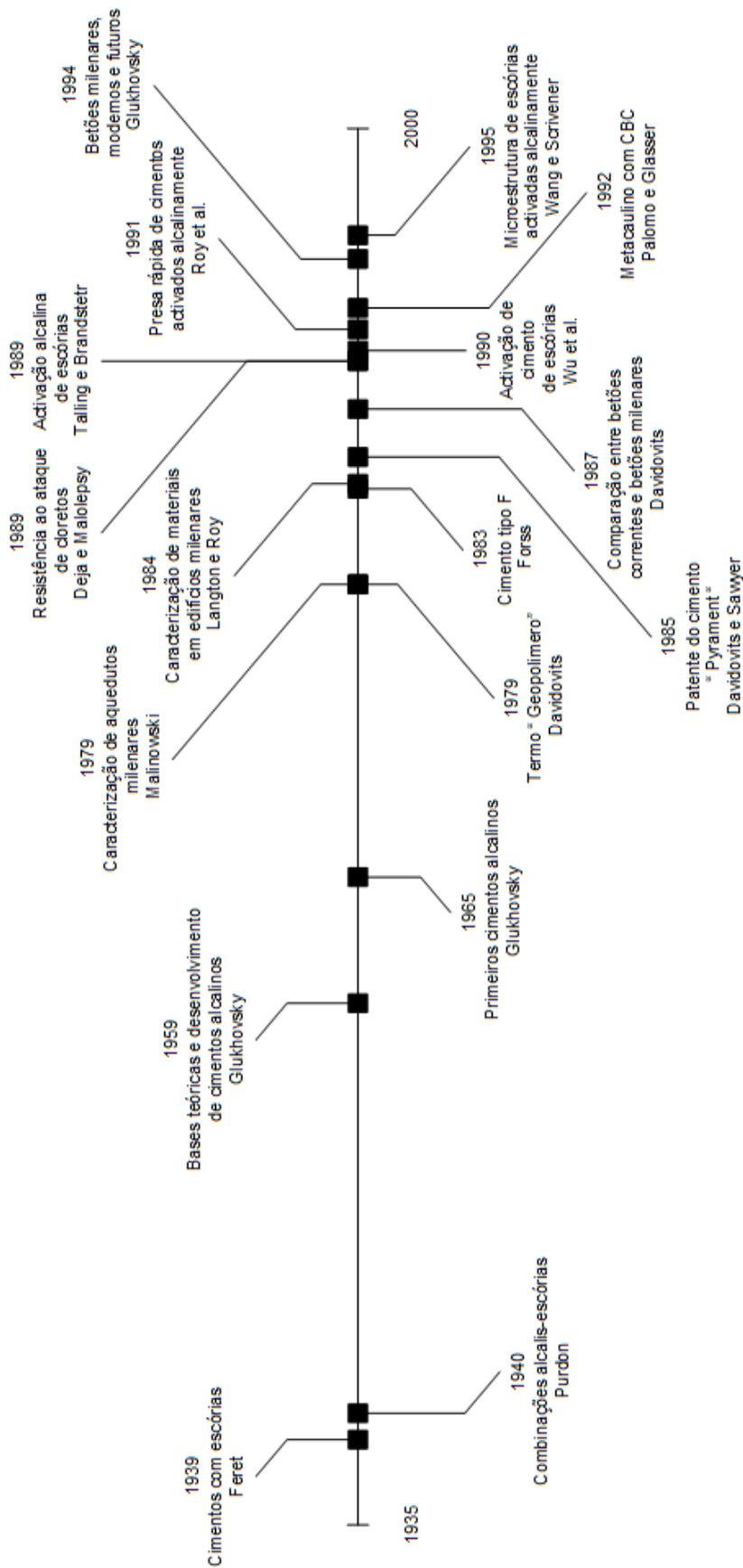


Figura 5: Linha cronológica de acontecimentos relevantes dos ligantes obtidos por ativação alcalina.
 Fonte: Adaptado de Davidovits (1994).

1.1.4 Ativadores

As soluções ativadoras são constituídas de metal alcalino ou alcalino-terroso (ambos representados pela letra M) e classificadas quanto à sua natureza a partir da composição química, em (PINTO, 2006):

- Álcalis cáusticos ou hidróxidos: MOH
- Sais não silicatos fracamente ácidos: M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF;
- Silicatos: $M_2O.nSiO_2$;
- Aluminatos: $M_2O.nAl_2O_3$;
- Aluminossilicatos: $M_2O.Al_2O_3.(2-6)SiO_2$;
- Sais não silicatos fortemente ácidos: M_2SO_4 .

O conhecimento atual sobre ativadores alcalinos mostra que hidróxidos e silicatos solúveis são os mais apropriados para utilização em geopolímeros (PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008).

O líquido alcalino mais comum utilizado na geopolimerização é uma combinação de hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) e silicato de sódio ou silicato de potássio (DAVIDOVITS, 1999; BARBOSA; MACKENZIE, 2003; XU; DEVENTER, 2000; SWANEPOEL; STRYDOM, 2002). Palomo, Grutzeck e Blanco (1999) concluiu que o tipo de líquido alcalino desempenha um papel importante no processo de polimerização. Xu e Deventer (2002) confirmaram que a adição de solução de silicato de sódio à solução de hidróxido de sódio como o líquido alcalino reforçada a reação entre o material de origem e a solução.

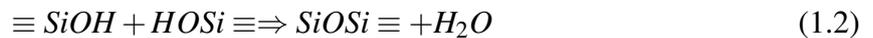
1.1.5 Geopolimerização

Existem fatores que precisam ser analisados ao escolher a matéria-prima para produção de geopolímeros e que são considerados essenciais para o processo de polimerização, entre eles: teor de sílica reativa (amorfa), teor de fase vítrea e distribuição de tamanho de partículas (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2003). As primeiras descobertas vieram com as descobertas de Carman (1940) e Iler (1955) introduzindo a teoria da polimerização de ácido sílico, de acordo com o processo que tem três passos agora bem conhecidos:

- Polimerização de monômeros e formação de partículas;

- Crescimento de partículas;
- Ligação entre partículas formando cadeias ramificadas.

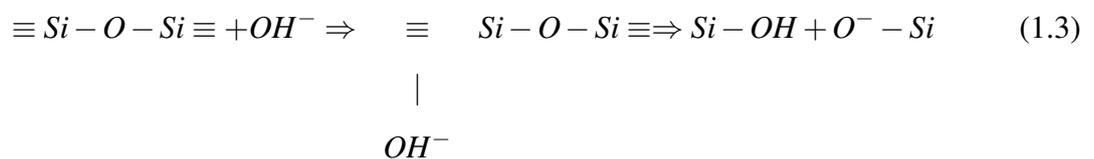
Iler *et al.* (1979) em seu livro *The Chemistry of Silic*, proporcionou uma descrição da sílica, em sistemas aquosos, os aspectos que tratam de solubilidade, os mecanismos de polimerização, e assim por diante. A base para o mecanismo de polimerização proposto por é a tendência dos monômeros de ácido silícico ($Si(OH)_4$), polimerizarem através de pontes de siloxano (Si-O-Si) para formar cadeias cíclicas e as partículas que, dependendo da alcalinidade do meio, evoluem de uma forma ou de outra. Estudos experimentais têm confirmado estes resultados e em geral é um consenso de que a polimerização envolve um aumento no peso molecular da sílica, o que implica na condensação:



Glukhovsky *et al.* (1980) propôs um modelo geral para descrever os mecanismos que regulam a ativação alcalina de materiais aluminossilíciosos. O modelo divide o processo em três fases.

Primeira fase

Esta fase é um processo de desagregação que consiste em quebrar ligações existentes inicialmente como Me-O, Si-O-Si, Al-O-Al e Al-O-Si provenientes do material em seu estado inicial. Como se tratam de ligações covalentes é necessário variar a força iônica através da adição de íons doadores de elétrons, tais como metais alcalinos, afim de aumentar o pH. Os íons OH iniciam a quebra das ligações Si-O-Si.



Com a ação de OH^- ocorre uma redistribuição da densidade de elétrons em torno do átomo de silício, o que facilita a quebra da ligação Si-O-Si. O grau de hidroxilação de silício pode aumentar acima de duas ou três unidades, o que forma complexos intermediários que se decompõem em ácido silícico $Si(OH)_4$

Segunda fase

Fase de coagulação e condensação onde aumenta o contato dos produtos desagregados formando uma estrutura através da policondensação coagulada. A condensabilidade do ácido silícico aumenta com valores de pH elevados, de forma que para um pH superior a 7 a desagregação da ligação Si-O-Si origina um complexo hidroxilado $Si(OH)_4$ que se condensa e forma uma nova ligação Si-O-Si e gera um novo dímero.

Terceira fase

Fase de cristalização onde ocorre o aparecimento de micropartículas resultantes da estrutura condensada além da presença de partículas em fase sólida inicial dependendo da química mineralógica da composição inicial, da natureza do componente alcalino e das condições de endurecimento.

A teoria de Glukhovsky *et al.* (1980) tem sido expandida e desenvolvida por outros autores ao aplicá-la na síntese de zeólitas para explicar a formação de polímeros inorgânicos alcalinos com mais detalhes. Fernández-Jiménez e Palomo (2005) fornecem uma descrição do mecanismo que regula a ativação alcalina de aluminossilicatos, descrevendo detalhes sobre a nanoestrutura dos produtos gerados pela reação durante a ativação alcalina. Este novo modelo descreve duas etapas que regulam a síntese de zeólita:

- Primeira fase: Ocorre a nucleação onde os aluminossilicatos são dissolvidos em um meio alcalino favorecendo a formação dos precursores de zeólitas, esta fase engloba as duas primeiras etapas da teoria de Glukhovsky *et al.* (1980) e depende de parâmetros cinéticos e termodinâmicos.

- Segunda fase: Vários núcleos atingem um tamanho crítico e os cristais começam a se desenvolver.

1.1.6 Geopolimerização da metacaulinita

Inicialmente o contato entre as partículas sólidas e a solução alcalina gera um componente amorfo destas partículas, que libera aluminatos e silicatos como monômeros. Na sequência os monômeros reagem entre si formando dímeros, os dímeros reagem com monômeros formando trímeros e assim sucessivamente, ilustrado na figura 6. Até o momento em que a solução atinge a saturação formando um gel de aluminossilicato rico em alumínio, denominado Gel I.

O teor elevado de alumínio é explicado pela presença de íons Al_3^+ nas primeiras etapas do processo, o alumínio se dissolve mais rápido porque as ligações Si-O são mais fracas que as ligações Si-O. Conforme a reação progride mais grupos Si-O se dissolvem, o que gera um aumento na proporção de silício no gel precursor de zeólito, denominado Gel II. Este processo de

reorganização estrutural determina a composição final do polímero, bem como poros e distribuição microestrutural do material, que são fatores críticos para o desenvolvimento de muitas propriedades físicas do cimento resultante (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2006).

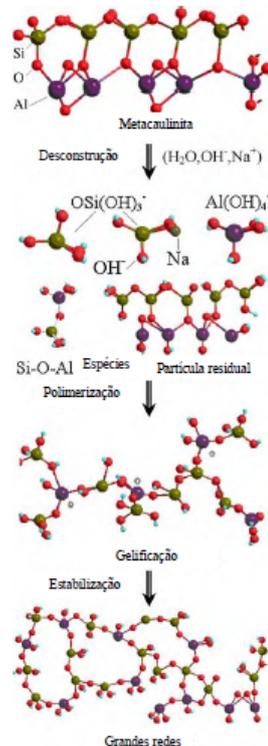


Figura 6: Esboço do processo de geopolimerização, incluindo a desconstrução da metacaulinita através da ativação da solução alcalina, a polimerização de espécies de alumina silica-hidroxi gerados e a estabilização das estruturas formadas frescas.

Fonte: Duxson *et al.* (2007).

O processo de geopolimerização da metacaulinita têm sido estudado por uma variedade de modelagens e técnicas experimentais nas últimas duas décadas. Este processo pode ser resumido em quatro etapas:

- **Primeira etapa:** A estrutura da metacaulinita sofre um ataque alcalino que resulta na liberação de silicato e aluminato. Após a dissolução o alumínio com coordenação de 5 e 6 passa a ter coordenação 4 (DUXSON *et al.*, 2005). A liberação inicial do alumínio é mais rápida que a liberação do silício, isto se deve às camadas adicionais de Al ao comparar com as camadas de Si (KOMNITSAS; ZAHARAKI, 2007). A modelagem do processo produz resultados consistentes com relação à presença parcial de alumínio remanescente nas partículas de metacaulinita na estrutura geopolimérica endurecida.
- **Segunda etapa:** Ocorrem interações entre as pequenas espécies dissolvidas o que gera a formação de aluminossilicatos de oligômeros.

- **Terceira etapa:** O processo de dissolução continua até o ponto em que a concentração de dissolução do aluminato é alta suficiente para desestabilizar a solução de silicato, a precipitação das espécies dissolvidas inicia a formação do gel. Esta etapa é influenciada por fatores como rompimento mecânico da amostra inicial ou presença de agregados na superfície. A dissolução continua conforme ocorre o processo de gelificação, isto significa que o revestimento de gel na superfície das partículas terá impacto no processo de dissolução. Por conta disso os ensaios de lixiviação simples não fornecem uma compreensão completa da cinética de dissolução da metacaulinita
- **Quarta etapa:** O gel polimérico cresce e na sequência ocorre a solidificação. O tempo necessário desta etapa depende da concepção da mistura, da temperatura de cura e da presença de contaminantes. De modo que a solidificação pode ocorrer instantaneamente ou demorar dias.

Duxson *et al.* (2007) modelaram este processo de reação. No caso da metacaulinita, a proporção de metacaulinita que sofre conversão para o gel polimérico é bastante elevada, principalmente se as amostras forem curadas em moldes fechados a uma temperatura ligeiramente elevada. Se o gel polimérico é mantido quente e fechado, eventualmente começa a cristalizar formando zeólitos. Isto é mais notável quanto menor for a proporção Si/Al.

1.1.7 Efeito da água no processo de geopolimerização

Durante a síntese dos geopolímeros, a água desempenha um papel importante, participando da dissolução, da hidrólise e nas reações de policondensação, fornecendo o meio adequado para a dissolução de aluminossilicatos e transferência de vários íons, além da hidrólise do Al^{3+} e de compostos de Si^{4+} . A alta proporção de líquido / sólido poderia acelerar a etapa da dissolução das matérias-primas e a hidrólise de Si^{4+} e Al^{3+} , mas pode dificultar a etapa da policondensação (PAN *et al.*, 2003). No processo de geopolimerização, a água confere plasticidade à mistura e é essencial para o processo de dissolução dos compostos, além de ser o meio onde acontece a policondensação (MAZZA, 2010).

1.1.8 Microestrutura dos geopolímeros

Existem poucas investigações sobre o surgimento das diferentes microestruturas dos geopolímeros, devido principalmente às complexidades envolvidas nas análises dos geopolímeros com fonte de aluminossilicato altamente heterogênea (MELO, 2011). O uso da metacaulinita

como fonte de aluminossilicato pode amenizar esse problema, ao fornecer um material de partida menos impuro e mais fácil de ser caracterizado, facilitando o entendimento da microestrutura que pode ser obtida pela análise dos produtos finais. Geopolímeros baseados na metacaulinita são considerados um modelo, sem as complexidades introduzidas pelo uso de cinzas volantes, escórias e outras matérias primas alternativas devido às diversas fases amorfas e de difícil caracterização. A cinza volante, por exemplo, não é derivada de um material bem definido, e consiste de diversas fases cristalinas (DUXSON *et al.*, 2005).

Silva e Sagoe-Crenstil (2008) relataram que os geopolímeros a base de metacaulinita, isentos de cálcio, que apresentaram maiores resistências à compressão foram formados por uma microestrutura densa e homogênea, conforme análises de MEV (figura 7).

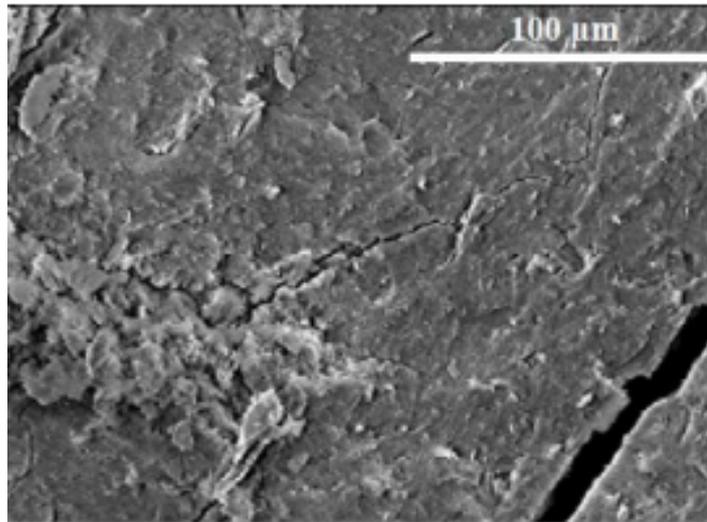


Figura 7: *Morfologia densa e homogênea que resulta de um geopolímero a base de metacaulinita com boa resistência à compressão.*

Fonte: Silva e Sagoe-Crenstil (2008).

A análise detalhada da estrutura do geopolímero a base da metacaulinita foi publicada também por Duxson *et al.* (2005), Schmücker e MacKenzie (2005). Eles observaram que os detalhes microestruturais dos geopolímeros influenciam diretamente a resistência mecânica da pasta que depende da composição dos elementos envolvidos. Ao passo que a rede de poros do ligante geopolimérico terá papel fundamental em sua durabilidade, uma vez que a principal forma de degradação de geopolímeros se dá por ataques de agentes agressivos e esses agentes não conseguem entrar em contato com o material devido à rede de poros.

1.1.9 Mistura e cura

A sílica e a alumina estão naturalmente presentes nos alumino-silicatos, em razões moleculares um pouco acima de 1. A correção das respectivas quantidades pode ser feita sob forma solúvel ou mesmo insolúvel por simples adição. Não é imprescindível que todos os reagentes se encontrem presentes na fase inicial de mistura, mas apenas importante que uma determinada fração se encontre presente na fase de solubilidade e mistura primárias (PALOMO; GLASSER, 1992).

De acordo com o Palomo e Glasser (1992), uma questão que pode afetar significativamente o desenvolvimento de fase do produto final é a ordem de mistura dos reagentes. Tanto do ponto de vista químico, como do ponto de vista físico, há razões de peso para justificar uma ordem determinada de mistura dos componentes. De acordo com os mesmos autores, seria interessante numa primeira fase misturar e deixar maturar os componentes solúveis e só depois, numa fase posterior mais dispersa, adicionar os produtos que são normalmente insolúveis.

A cura acelerada aumenta a resistência mecânica, isso porque a energia necessária para dissolução de cinzas é um processo endotérmico. O aumento da temperatura pode acelerar a velocidade da reação, resultando em maior resistência à compressão (HARDJITO; FUNG, 2009).

1.1.10 Propriedades dos geopolímeros

Segundo estudos realizados, sabe-se que a resistência mecânica de geopolímeros varia da seguinte forma (PINTO, 2004; SEVERO *et al.*, 2013; KRIVENKO; GUZIY, 2007; RODRIGUES, 2014):

- Natureza dos constituintes utilizados (precursores, agregados, ativadores);
- Aumenta com o grau de finura ou superfície específica do material precursor, como referido anteriormente;
- No caso da utilização de ativadores compostos na reação de geopolimerização, quanto maior for a razão $Na_2SiO_3/NaOH$, mais elevada será a resistência;
- Difere com a temperatura de cura;
- Tempo de cura, que é bastante inferior aquele que as argamassas tradicionais necessitam. Verificando-se para condições de temperatura ambiente uma perfeita estabilização entre 7 a 10 dias, e com temperatura adequada a reação de geopolimerização tem o seu término em poucas horas.

Práticas de cura adequada são importantes para alcançar desempenho mecânico e durabilidade por longo período de tempo. A temperatura ideal de cura para o máximo de resistência à compressão obtida, é de 85°C, por um período de 4 a 72 horas (THAKUR; GHOSH, 2009). Para Hardjito *et al.* (2005) a temperatura preferencial deve estar entre 30 e 90 °C de 6 - 96 horas. Palomo, Grutzeck e Blanco (1999) obteve 40 Mpa com cinzas volantes ativadas por 2 horas a 85 °C.

Davidovits (1999) refere resistências à compressão de 20 Mpa, após 4 horas até 70-100 Mpa ao final de 28 dias. Palomo, Grutzeck e Blanco (1999) em um estudo que tinha como objetivo perceber os efeitos da cura juntamente com a razão solução alcalina/precursor no desenvolvimento da resistência mecânica, mostra resistências à compressão de 60 Mpa após uma cura de apenas 5 horas a 85 °C. Comenta também a importância da temperatura da cura como fator importante nas propriedades mecânicas.

Torgal, Gomes e Jalali (2005) no seu estudo sobre geopolímeros produzidos com base nas lamas residuais das Minas da Panasqueira observou entre outras características, uma resistência à compressão máxima de 90 Mpa para 56 dias de cura. Pinto (2006) percebeu que em 7 dias à temperatura ambiente e em uma ou duas horas a temperaturas de 60 a 85 °C, as argamassas geopoliméricas apresentam resistências superiores às que são correntemente obtidas nos betões de cimentos geopoliméricos. Bakharev (2005) constatou que o tipo de ativador alcalino usado influencia significativamente nos valores obtidos para as propriedades mecânicas.

1.1.11 Aplicação

Atualmente, a tecnologia está voltada para a redução de CO_2 na área da construção civil como uma alternativa para o cimento Portland. Varias outras propriedades de geopolímeros proporcionam vantagens sobre os materiais de construção tradicionais (DUXSON; PROVIS, 2008). Portanto, devido ao seu excelente comportamento mecânico e produção ambientalmente, os geopolímeros têm potencial para substituir ou, pelo menos, diminuir a demanda para a produção de cimento Portland. Além, de ser um material ideal para desenvolvimento sustentável, sendo caracterizado por:

- (i) abundantes recursos de matérias-primas;
- (ii) economia de energia e proteção do ambiente;
- (iii) simples técnica de preparação;
- (iv) boa estabilidade de volume;

- (v) tempo de configuração curto;
- (vi) alta durabilidade;
- (vii) alta resistência térmica e baixa fogo condutividade;
- (viii) uma resistência superior ao ataque químico.

Todas essas propriedades fazem dos geopolímeros um bom substituto para materiais comuns em campos da indústria, como (civil engenharia, automotiva e aeroespacial), gestão de resíduos e arte e decoração. Davidovits (1999) resume num quadro ilustrado na figura 8 os tipos possíveis de materiais, em função das razões Si/Al, do campo de aplicação (dependente das características de cada produto) e envolvendo maior ou menor intervenção tecnológica.

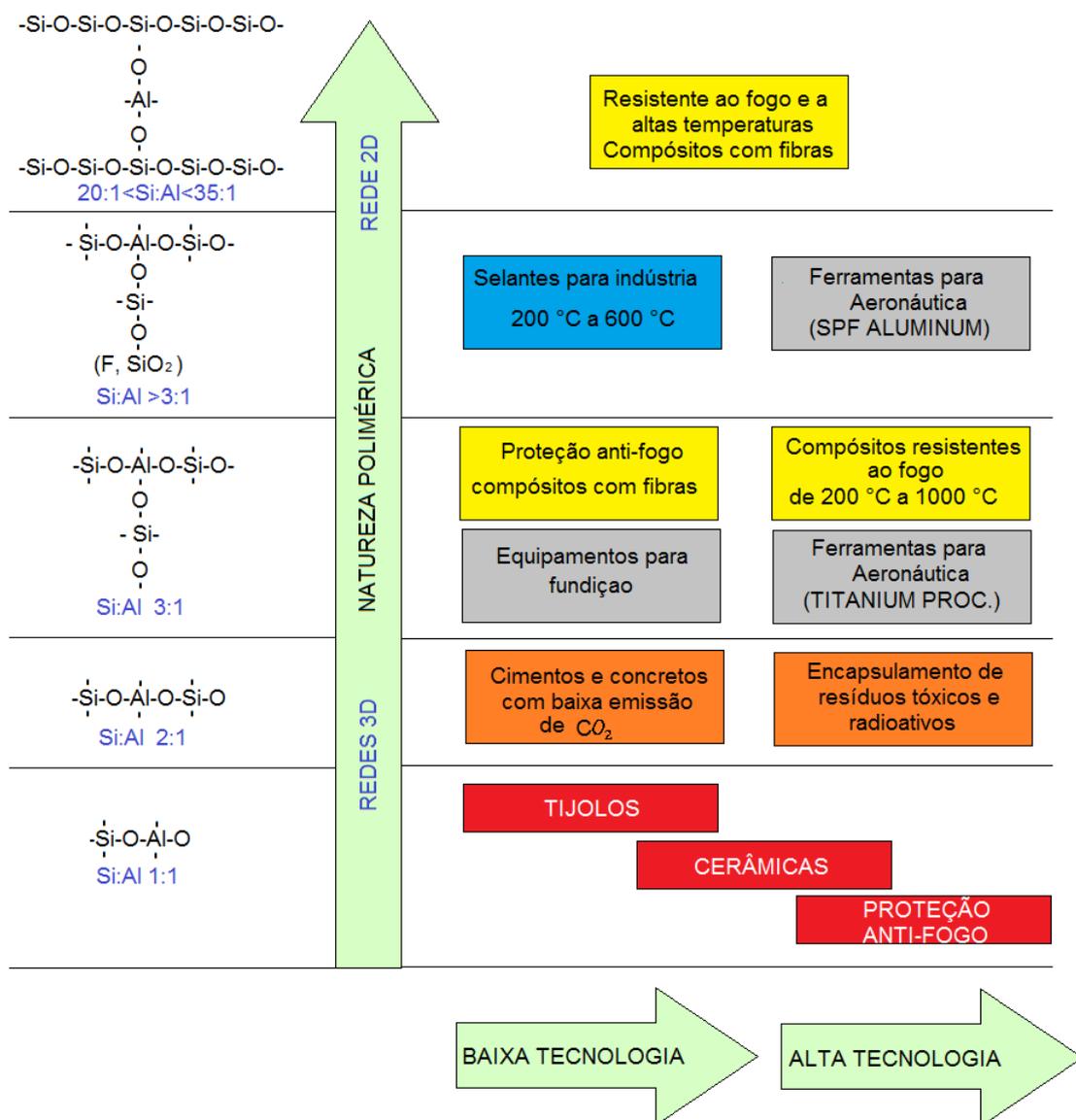


Figura 8: Quadro das utilizações de geopolímeros.

Fonte: Adaptado de Davidovits (1999).

1.2 Fibras Vegetais

1.2.1 Classificação

Segundo Young (1994), as fibras vegetais são agrupadas em cinco tipos, dependendo da parte e do tipo de vegetal do qual foi retirada, e podem ser classificados em:

- **Fibras de Gramíneas:** Retiradas das hastes das plantas monocotiledôneas, tendo como exemplo os cereais (trigo, aveia, cevada, arroz e outros) além do junco, bambu e bagaço de cana.
- **Fibras de folhas:** Retiradas ao longo do comprimento das folhas, exemplos típicos incluem a abacá, sisal e henequém.
- **Fibras de caule:** São de maços retirados do interior da casca (caule) de haste das plantas, tendo como exemplos, linho, juta, cânhamo e kenaf.
- **Fibras de sementes e frutos:** Os exemplos mais comuns são o algodão.
- **Fibras de madeira:** São fibras provenientes do xilema de vegetais (angiospermas e gimnospermas), tendo como exemplos os eucaliptos, abetuos, pinus, entre outros.

1.2.2 Propriedades mecânicas

As características macroscópicas de maior interesse, no estudo das fibras, são aquelas inter-relacionadas com o comportamento dos compósitos resultantes. A resistência a tração e o módulo de elasticidade são propriedades das fibras que exercem influência direta no desempenho do compósito. Segundo Isaias (2007) a elevada resistência das fibras é função da reduzida seção transversal que reduz a possibilidade de ocorrer efeitos de composição; e o elevado módulo de elasticidade das fibras permite que elas atuem como reforço por apresentarem elevado nível de tensão no momento de ruptura da matriz. Assim, costumam ser de interesse as seguintes propriedades físicas e mecânicas de algumas fibras vegetais (AGOPYAN, 1991; NEEDLES, 2001):

- **Densidade:** A densidade refere-se a um certo grau da natureza do empacotamento molecular, cristalinidade, e o alinhamento molecular na fibra.
- **Módulo de elasticidade:** As fibras vegetais por apresentar módulos baixos, mas associados a compósitos servem devido a sua elevada absorção de energia e resistência a esforços dinâmicos.

Na tabela 1 são apresentados alguns dos valores de propriedades mecânicas das fibras em geral.

Tabela 1: *Propriedades mecânicas.*

Fibra	Densidade (g/cm^3)	Alongamento (%)	Resistencia a tracao (MPa)	Modulo de Elasticidade (GPa)
Coco	1,2	30,0	175	4,0 - 6,0
Algodao	1,5 - 1,6	7,0 - 8,0	287 - 597	5,5 - 12,6
Juta	1,3 - 1,5	1,5 - 1,8	393 - 773	26,5
Linho	1,5	2,7 - 3,2	345 - 1035	27,6
Rami	***	3,6 - 3,8	400 - 938	61,4 - 128
Sisal	1,5	2,0 - 2,5	511 - 635	9,4 - 22,0

Fonte: Bledzki e Gassan (1999), Ramesh, Palanikumar e Reddy (2013)

1.2.3 Estrutura

Cada camada das células ou fibras individuais é formada basicamente por microfibrilas de celulose semicristalina, circundadas por uma matriz de hemicelulose e lignina. As microfibrilas têm diâmetro de cerca de 10-30 nm e são responsáveis por dar a resistência mecânica às fibras. A matriz de hemicelulose é ligada por pontes de hidrogênio com as microfibrilas de celulose formando uma rede tridimensional. Já a lignina, forma outra rede que se intercala tridimensionalmente com a rede de hemicelulose e microfibrilas, e ajuda na rigidez da parede da célula (SILVA, 2003; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005; VINCENT, 2000).

As células da fibra tem de $10\mu m$ a $25\mu m$ de diâmetro e, segundo Coutts (1990) são compostas por quatro camadas de microfibrilas conforme a figura 9: parede primaria, mais externa, de estrutura reticulada, (ii) camada secundária S1, de estrutura também reticulada, (iii) camada secundária S2, em que as microfibrilas estão orientadas segundo o ângulo θ , com relação ao eixo longitudinal da célula, em espiral e (iv) camada S3, mais interna, também com as microfibrilas em forma de espiral. A camada S2 é a de maior espessura e também de maior teor de celulose. No interior da célula, há um cavidade central de seção elíptica, com dimensão de $5\mu m$ a $10\mu m$, denominada lúmen.

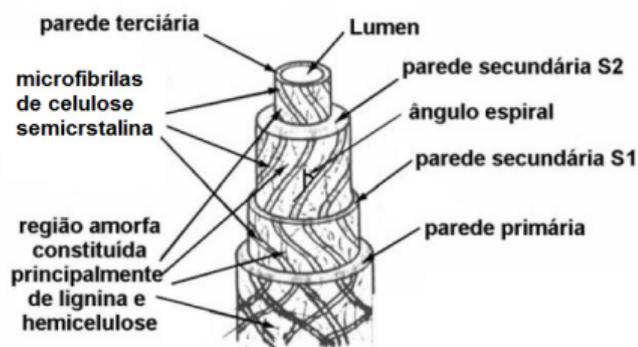


Figura 9: *Estrutura da fibra natural*

Fonte: Coutts (1990).

1.2.4 Composição das fibras lignocelulósicas

As fibras naturais podem ser chamadas também de fibras lignocelulósicas e são ricas em lignina, hemicelulose e celulose e outros materiais em pequenas quantidades, como descrito abaixo (BRÍGIDA *et al.*, 2010; DUXSON *et al.*, 2007).

Celulose é o polissacarídeo mais abundante da natureza, existindo em maior proporção nas plantas, além de ser o principal componente da parede celular da fibra (ROWELL *et al.*, 2005; MENDES, 1992). A celulose pode ser caracterizada como um polímero de alta massa molar, constituído exclusivamente por β -D-glicose dando origem a um polímero linear (FONSECA, 1998; FENGEL, 1984).

As moléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma molécula) e intermoleculares (entre unidades de glicose de moléculas adjacentes). O primeiro tipo de interação é responsável pela rigidez das cadeias unitárias e o segundo pela formação da fibra vegetal (MAGALHÃES, 1980; SJOSTROM, 1993).

A celulose exhibe regiões cristalinas e amorfas. Água, materiais gasosos e outros líquidos podem penetrar facilmente nas fibrilas e nas microfibrilas devido aos inúmeros capilares e pequenos orifícios encontrados nas regiões amorfas da parede celular (TÍMÁR-BALÁZSY; EASTOP, 1998).

A celulose sólida é semicristalina, ou seja, contém na sua maior parte regiões cristalinas intercaladas por regiões amorfas. As microfibrilas das fibras vegetais são formadas por esta celulose, e têm a forma de finos tubos sólidos e cristalinos. Elas são resistentes a soluções alcalinas de até 17,5 por cento peso, mas são facilmente hidrolisadas por ácidos (BLEDZKI; GASSAN, 1999; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005).

Hemicelulose é o termo dado aos polissacarídeos das fibras vegetais. São polímeros de glicose, maltose, xilose, galactose e outras hexoses e pentoses. O teor e a proporção dos diferentes componentes da hemicelulose de madeiras e fibras variam conforme a espécie da árvore. A maior parte das hemiceluloses pode ser extraída por meio de tratamentos com soluções alcalinas e aquosas. A hemicelulose é o componente responsável pela biodegradação, absorção de umidade e degradação térmica da fibra. Ela atua como agente de ligação entre celulose e lignina (BROWNING, 1963; FENGEL, 1984).

A principal diferença entre as hemiceluloses e as celulosas deve-se ao fato de que as hemiceluloses apresentam várias unidades de açúcares diferentes. Assim, o termo hemicelulose não designa um composto químico definido mas sim uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo cada componente, propriedades peculiares (SANTOS *et al.*, 2001; PHILIPP; D'ALMEIDA, 1988).

Lignina é uma substância polimérica amorfa altamente complexa que confere firmeza e rigidez estrutural aos conjuntos de fibras de celulose, cujo polímero é formado por unidades aromáticas de fenilpropano (CHAND; VERMA; ROHATGI, 1987; FENGEL, 1984). É quase impossível separar a lignina das fibras detendo a alteração ou degradação de sua estrutura. Sendo um constituinte cuja abundância na madeira pode variar de 15 a 30 %, dependendo da espécie, sendo depois da celulose o material orgânico de origem vegetal mais abundante (TITA; PAIVA; FROLLINI, 2002). Embora a lignina seja encontrada em muitas plantas do reino vegetal, sua constituição varia pois não é uma substância química definida, mas sim uma classe de compostos correlatos (SJOSTROM, 1993).

Extrativos vegetais são compostos orgânicos (terpenóides, ácidos graxos, flavonóides esteróides e outros compostos aromáticos) que não fazem parte da parede celular lignocelulósica. São substâncias que podem ser extraídas por solventes (BLEDZKI; GASSAN, 1999). Estes constituintes são responsáveis pelas características da planta como: cor, sabor, cheiro e resistência natural ao apodrecimento. O teor de extrativos nas fibras gira em torno de 3 a 10 % (LEWIN; GOLDSTEIN, 1991; ROWELL; HAN; ROWELL, 2000).

A tabela 2 abaixo traz para algumas fibras mais utilizadas, os teores de massa de celulose, lignina e água.

Tabela 2: *Composição química de fibras.*

Fontes de fibra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Água (%)
Casca de coco	36 - 43	0,15 - 0,25	20 -45	10 - 12
Algodao	82,7	5,7	***	10
Juta	64,4	12,0	11,8	10
Linho	64,1	16,7	2,0	10
Rami	68,6	13,1	0,6	10
Sisal	65,8	12,0	9,9	10

Fonte:Khedari, Watsanasathaporn e Hirunlabh (2005), Bledzki e Gassan (1999), Reddy e Yang (2006), Williams e Wool (2000), Bogoeva-Gaceva *et al.* (2007)

1.2.5 Propriedades físicas

A geometria das fibras influencia diretamente na aderência dos compósitos e implica diretamente na forma de ruptura dos mesmos, além de afetar de forma significativa a sua ductilidade (JONES, 1994). A utilização de filamentos de comprimento contínuo é a maneira mais eficaz de se promover o empacotamento adequado das fibras empregadas como reforço em compósitos como mostra a figura 10 (PIRES *et al.*, 2009).

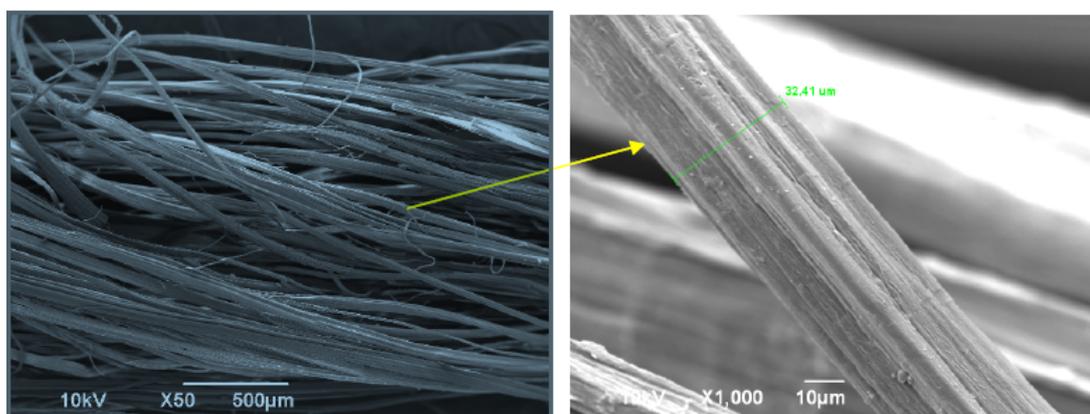


Figura 10: *Micrografias eletrônicas de varredura de: (a) um fio de juta, (b) um monofilamento.*

Fonte: Pires *et al.* (2009)

Segundo Melo Filho (2012) quando uma seção transversal de uma única fibra é observada ao microscópio (MEV), a estrutura da fibrocélula, esquematizada na Figura 11, é vista claramente. Cada fibrocélula tem um diâmetro médio de 10 a 20 μm , com um furo central chamado lúmen, que é responsável pela incidência de poros permeáveis nas fibras, o que acarreta elevada absorção de água e massa específica, este compreende cerca de 10% da área da seção transversal da fibrocélula.

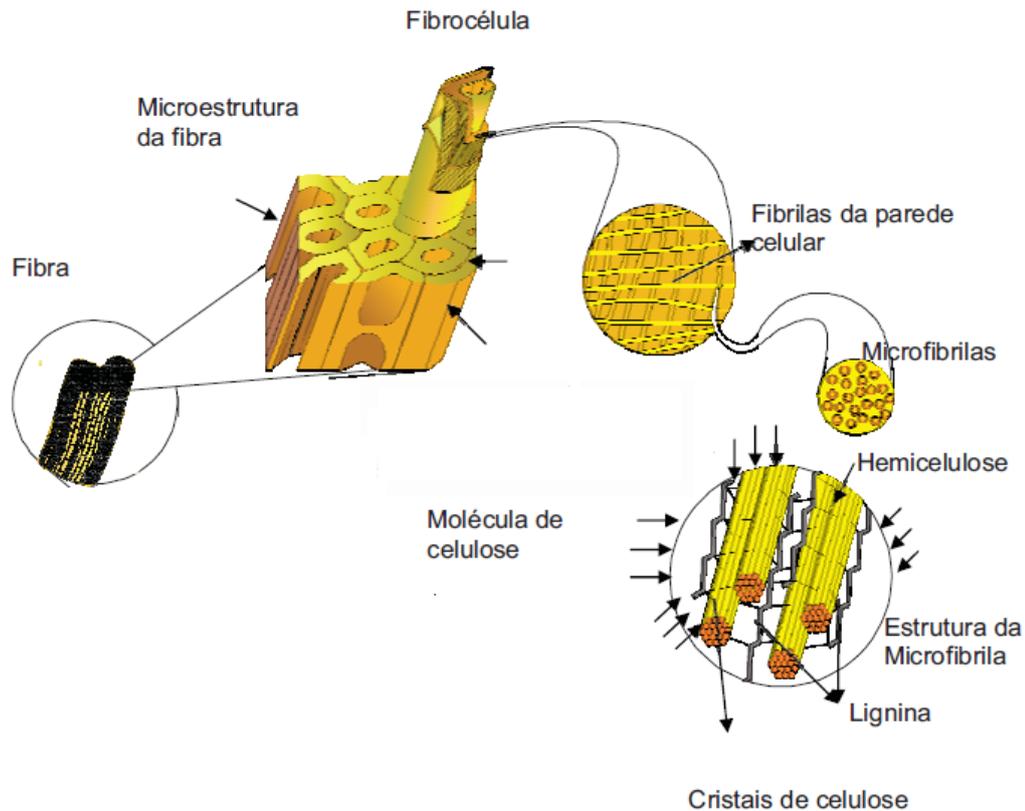


Figura 11: *Representação das fibrocélulas, fibrilas, microfibrilas e cristais de celulose de fibra vegetal*

Fonte: Adaptado de Melo Filho (2012)

1.2.6 Fibra de juta

A juta é uma planta nativa da família das tiliáceas (*Corchorus capsularis*), originária da Índia e de Bangladesh. Outras espécies também são desenvolvidas na Tailândia e na China, podendo algumas delas ser plantadas. No Brasil, ela está concentrada em regiões alagadiças da Amazônia, junto às populações ribeirinhas, sendo uma cultura de subsistência cujos requisitos necessários para o cultivo são a abundância de água e altas temperaturas. Apresentando excelentes propriedades ecológicas, pois é biodegradável e durante seu crescimento controla a erosão, a fibra da juta é utilizada em sacarias, especialmente para armazenamento de produtos agrícolas e bolsas esportivas. No Brasil, são amplamente utilizadas para acondicionamento de batata, café e açúcar, principalmente em produtos que serão exportados, sobretudo para países que adotam criterioso controle ambiental (OLIVEIRA, 1997).

O terreno para o plantio deve estar totalmente limpo, roçado, sem restos, touceiras, etc. Antes do plantio, deve-se realizar uma capina. O plantio deve ser feito no início da estação das chuvas, por se tratar de uma cultura que necessita de grandes quantidades de água. O espaçamento indicado é de 0,30 x 0,10m, sendo plantadas de seis a oito sementes por cova.

O plantio pode ser totalmente mecanizado, totalmente manual ou, ainda, pode utilizar uma plantadeira manual. A colheita acontece no período de floração ou no início das frutificação, o que ocorre por volta de 130 a 140 dias após o plantio.

Depois da colheita, os feixes com as hastes devem ser beneficiados e preparados para a produção das fibras, que serão empregadas na indústria. O preparo dessas fibras é longo: primeiro, os feixes ficam imersos em água por 15 a 20 dias. Depois, são lavados e colocados para secar por dois ou três dias, estendidos em varais. Depois desse processo, o produtor terá as fibras secas, prontas para a comercialização em fardos. Na figura 12 é possível observar o ciclo de produção da juta.



Figura 12: *Ciclo de extração da juta: 1-Colheita; 2-Secagem; 3-*

Fonte: Pires *et al.* (2009).

1.3 Compósitos

Materiais compósitos são resultantes da combinação entre dois ou mais materiais de modo a formar um novo produto com características diferentes dos seus constituintes originais. De maneira geral, um compósito pode ser considerado como qualquer material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases constituintes, tal que é obtida a melhor combinação de propriedades (CALLISTER; RETHWISCH, 2013). A figura 13 contém um esquema de classificação para vários tipos de compósitos.

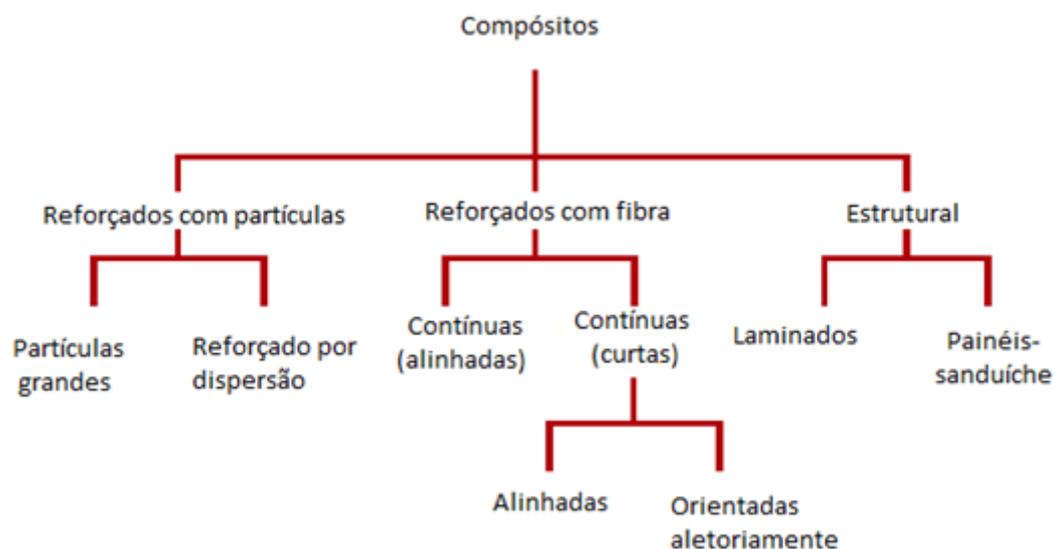


Figura 13: *Classificação de compósitos.*

Fonte: Callister e Rethwisch (2013).

Os compósitos são materiais constituídos por uma fase contínua, denominada matriz que abrange três tipos: cerâmica, polimérica e metálica; e por uma fase descontínua e dispersa, denominada reforço, mantendo-as em sua posição relativa. A matriz também é responsável por transmitir as forças de cisalhamento entre as camadas de reforço e proteger o reforço de danos superficiais. A fase de reforço está distribuída na matriz e é geralmente mais rígida e resistente e por isso atua como um reforço a matriz. Um dos principais objetivos de fabricação de compósitos é incorporar novas propriedades aos materiais, principalmente propriedades mecânicas, como o aumento da resistência aliada a diminuição da densidade (LEÃO, 2008; MOTA, 2010; MESQUITA, 2013).

Dentre os materiais compósitos, o reforço tipo fibra tem despertado grande interesse em engenheiros da indústria de diversos setores como automotiva, da construção mecânica, metalúrgica, farmacêutica, naval, aeronáutica, aeroespacial entre outras. Uma vez que a forma

fibrosa de um material possui elevada resistência à tração e alto módulo de elasticidade, este tipo de material é usado atualmente como material de engenharia em combinação com uma matriz que, além de envolver e proteger a fibra deforma sob a ação de uma força e lhe distribui a tensão, impedindo a propagação de falhas (SCHWARTZ, 1984).

1.3.1 Classificação dos compósitos

Os materiais compósitos são usualmente classificados pela natureza dos materiais que os compõem e estão divididos em duas grandes categoriais: materiais compósitos naturais e sintéticos, conforme apresentado na tabela 3.

Tabela 3: *Classificação de materiais compósitos segundo sua natureza.*

NATUREZA DOS MATERIAIS	EXEMPLOS
Naturais	Madeira Osso Músculos
Sintéticos Microcompósitos	Plástico reforçado
Sintéticos Macrocompósitos	Concreto Armado

Fonte: Hull (1996)

Os materiais compósitos com base no tamanho, forma e distribuição das duas ou uma fases. Contudo, a base deste material (plásticos reforçados), pode existir a combinação da alta resistência aliada à grande flexibilidade, na qual se pode exemplificar a alta resistência da fibra ao ser utilizada numa matriz de baixa rigidez, na qual as fibras estão alinhadas na direção do carregamento. Com o conhecimento básico do comportamento dos materiais de reforço dos compósitos, é possível superar alguns problemas que influenciam no desenvolvimento destes materiais, tais como (HULL, 1996):

- Quebra da fibra quando utilizada em fibras termoplásticas;
- Variação das propriedades devido à umidade e variação de temperatura;
- Volume ideal de fibras para a fabricação do produto;
- Projeto do produto para que o mesmo tenha capacidade de absorver energia;
- Desenvolvimento de materiais com resistência a tração e a corrosão;
- Resistência ao desgaste, entre outras.

Hull (1988) ainda explica que, a mais relevante classificação dos materiais compósitos é quanto ao tamanho, forma e distribuição dos reforços como mostrado na tabela 4

Tabela 4: *Classificação de materiais compósitos.*

Forma	Tamanho	Distribuição
Fibras imersas em matrizes	Contínua	Alinhada
	Curta	Aleatória
Particulados imersos em matrizes	Indefinido	Aleatória
Estrutura Laminar	Indefinido	Ordenada Aleatória
Multicomponentes (híbridos)	Indefinido	Ordenada
		Aleatória

Fonte: Hull (1996).

Tecnologicamente, os compósitos mais importantes são aqueles em que a fase dispersa está na forma de uma fibra. Os objetivos de projeto dos compósitos reforçados com fibras incluem com frequência, alta resistência e ou rigidez em relação ao peso. Essas características são expressas em termos dos parâmetros resistência específica e módulo específico, que correspondem, respectivamente, as razões entre limite de resistência à tração e o peso específico e entre o módulo de elasticidade e o peso específico (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

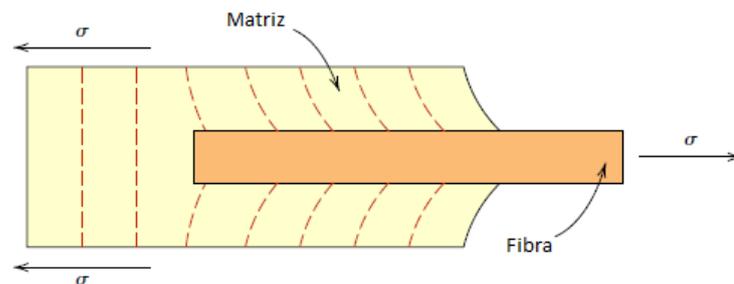


Figura 14: *Padrão de deformação na matriz ao redor de uma fibra que está submetida à aplicação de uma carga de tração.*

Fonte: Callister e Rethwisch (2013).

As características mecânicas de um compósito reforçado com fibras não dependem somente das propriedades da fibra, mas também do grau segundo o qual uma carga é aplicada transmitida para as fibras pela fase matriz. A magnitude da ligação interfacial entre as fases fibra e matriz é importante para extensão dessa transferência de carga. Sob a aplicação de tensão, essa ligação fibra-matriz cessa nas extremidades da fibra, produzindo um padrão de deformação da matriz conforme a figura 14, ou seja, não existe nenhuma transmissão de carga pela matriz em cada uma das extremidades da fibra (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

1.3.2 Influência da orientação e da concentração das fibras

A orientação das fibras também é outro fator significativo nas propriedades mecânicas dos compósitos. As fibras orientadas têm uma resistência à tração ao longo do seu eixo e a transferência de tensão no compósito assim fabricado é favorecida (AGARWAL; BROUTMAN, ; FOLKES; WONG, 1987).

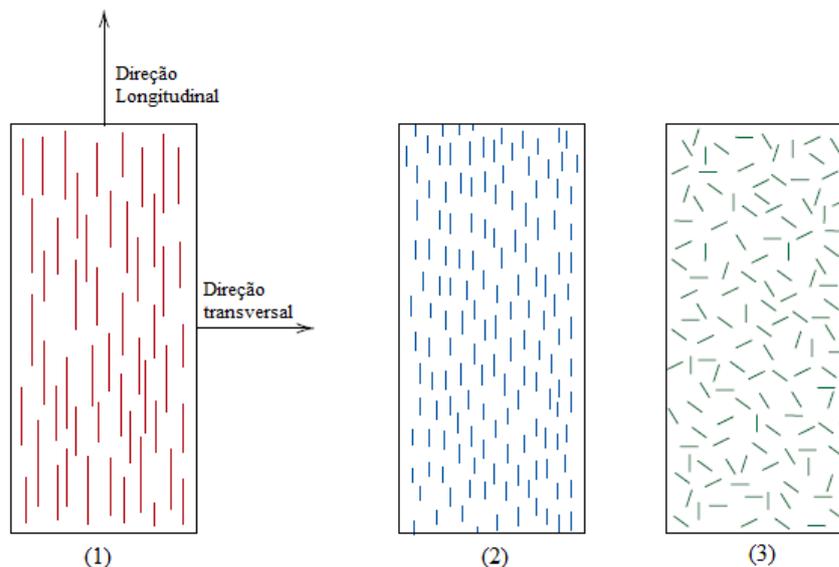


Figura 15: Representações esquemáticas de compósitos reforçados com fibras (1) contínuas e alinhadas (2) descontínuas e alinhadas e (3) descontínuas e orientadas aleatoriamente.

Fonte: Callister e Rethwisch (2013).

O arranjo ou a orientação das fibras umas em relação às outras, a concentração de fibras e sua distribuição apresentam uma influência significativa sobre a resistência e outras propriedades dos compósitos reforçados com fibras. Em relação à orientação, são possíveis dois extremos: (1) um alinhamento paralelo ao eixo longitudinal das fibras em uma única direção e (2) um alinhamento aleatório. Normalmente, as fibras contínuas são alinhadas figura 15(a), enquanto as fibras descontínuas podem ser alinhadas figura 15(b), orientadas aleatoriamente

figura 15(c) ou parcialmente orientadas. As melhores propriedades dos compósitos são quando a distribuição das fibras é uniforme (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

1.3.3 Interface fibra-matriz

A maior aderência pode ser conseguida através da melhora do desempenho da zona de transição entre as fibras e a matriz, fazendo com que as duas fases trabalhem solidariamente. Alguns fatores podem contribuir para o melhor desempenho da zona de transição, destacando-se entre eles a morfologia e rugosidade das fibras, sua absorção e porosidade (SILVA, 2002).

Ao se avaliar a influência da microestrutura nas propriedades mecânicas do compósito com fibras vegetais, o mecanismo de arrancamento da fibra do interior da matriz é mais importante que a ruptura da própria fibra, ou seja, compósitos reforçados com fibras de baixo módulo tendem a se romper devido ao arrancamento das fibras do interior da matriz e não em função da sua ruptura. Isso é explicado pelas altas deformações suportadas por este tipo de fibra antes da ruptura, incompatível com as deformações da matriz, aliada à resistência de aderência fibra-matriz inferior à resistência à tração da fibra (SAVASTANO; WARDEN; COUTTS, 2000).

A figura 16 mostra o esquema de uma fissura em um compósito reforçado com fibras no qual exhibe-se as diversas situações em que as fibras podem atuar, tanto na absorção de energia como no controle de propagação de fissuras: (1) representa uma fibra rompida; o (2) representa uma fibra arrancada; enquanto o (3) representa uma fibra íntegra atravessando a fissura (COUTTS, 1986).

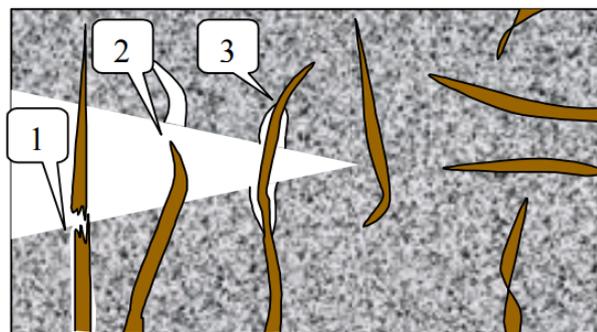


Figura 16: *Representação esquemática de uma fissura em um compósito reforçado com fibras.*

Fonte: Coutts (1986).

Os mecanismos de adesão entre os constituintes de um compósito são importantes para a relação interface fibra matriz, onde destacamos os seguintes (ASHBEE, 1993):

- Interdifusão - para que haja adesão, segundo esta teoria, os parâmetros de solubilidade dos dois componentes devem ser próximos. Isto ocorre porque se formam entrelaçamentos e ligações secundárias entre as moléculas interfaciais das duas superfícies adjacentes em completa molhabilidade, resultado da difusão de segmentos de cadeia ou cadeias terminais presentes nas duas superfícies. Portanto, a adesão em sistemas poliméricos vai depender da semelhança de polaridade, peso molecular, ramificações e temperatura.
- Atração eletrostática - teoria aplicável a sistemas com componentes polares. O mecanismo de adesão na interface se dá inicialmente por forças de atração eletrostática. A difusão entre as fases ocorre com o tempo sob ação da temperatura.
- Ligação química - é a forma mais eficiente de adesão em compósitos. Ocorre geralmente com a aplicação de agentes de acoplamento na superfície da carga, que serve como ponte entre o polímero e a fibra. Estes materiais devem conter uma parte de sua estrutura que interage com a superfície da fibra e outra deve conter grupos orgânicos semelhantes às cadeias da matriz polimérica. A resistência mecânica da interface depende do número e tipo de ligações químicas presentes.
- Adesão mecânica - é o mecanismo de adesão mais comum. Não há ligações químicas entre o substrato e aderente. A junção ocorre através da penetração do adesivo em forma líquida nos poros, rugosidades e fissuras do substrato. Após a evaporação do solvente ou reação química, a resina solidifica, promovendo maior adesão naqueles pontos onde a ancoragem foi mais acentuada.
- Adsorção e molhamento - o molhamento eficiente da fibra pela matriz remove o ar e recobre toda a superfície da fibra com material polimérico. Este mecanismo dependerá das tensões superficiais dos componentes. Quando uma gota de um líquido é colocada sobre uma superfície sólida, dois fenômenos são observados: ou o líquido espalha-se inteiramente sobre a superfície, ou permanece na forma de gota possuindo um ângulo de contato definido entre a fase líquida e a fase sólida.

1.3.4 Compósitos reforçados com fibras naturais

Vários estudos têm sido realizados sobre as aplicações das fibras de sisal, juta e coco em compósitos reforçados, podendo-se citar os de Toledo Filho (1997), Joseph, Thomas e Pavithran (1992), Heitzmann *et al.* (2001), voltados para analisar em especial a melhoria das propriedades físicas e mecânicas dos compósitos, quando reforçados com fibras vegetais.

As fibras de juta, linho, rami e sisal (convencionais) são fibras com percentuais altos de celulose, sendo indicadas para uso como material de reforço em compósitos. Os percentuais elevados de lignina nas fibras de juta e sisal habilitam-nas a terem comportamento adicional de fortalecimento dos compósitos, principalmente daqueles submetidos a processos de aquecimento (SANTOS, 2006)

O comportamento da fratura em compósitos é afetado por muitas variáveis, incluindo a natureza da fibra e da matriz, a interação fibra-matriz, a orientação das fibras, a quantidade de vazios na matriz, a carga e o ambiente a que foram submetidas as amostras. O estudo da fratura através da MEV pode revelar áreas nas quais ocorreram algumas das possíveis falhas em compósitos, tais como trincas na matriz e falha de ligação interfacial entre matriz e fibra comportamento mecânico dos compósitos reforçados com fibras (TITA; PAIVA; FROLLINI, 2002).

1.3.5 Compósitos geopoliméricos

Nos últimos anos, materiais compostos avançados usando matrizes geopoliméricas tem atraído atenção significativa. Lyon (1997), relatou informações sobre fibras de carbono em compósitos geopoliméricos, incluindo resistência ao fogo. Ele utilizou fibras curtas de carbono com diferentes comprimentos para reforçar a matriz geopolimérico.

A influência da adição de fibras de aço nas propriedades mecânicas de concreto de cimento geopolimérico, resistência à compressão, resistência à tração e índice de tenacidade, foi verificada por Pereira, Silva e Thaumaturgo (2005). Souza (2005) ao fabricar argamassas geopoliméricas usou cargas minerais particuladas e fibras minerais e poliméricas para compor o compósito. Observou-se que a combinação de dois tipos de carga foi capaz de eliminar a microfissuração e promover ganhos de resistência na ordem 125%. Além desse resultado, a adição de fibras de polipropileno promoveu melhorias na resistência a compressão. Silva (2002) analisou a adição de microfibras de wollastonita natural, onde ocorreu a estabilização da matriz geopolimérica e melhorou todas as propriedades mecânicas do compósito, destaca-se que a tenacidade a fratura teve um aumento de 26% para um volume de 2% de fibras.

2 CARACTERIZAÇÃO DOS CONSTITUINTES DA MATRIZ

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados, descrevendo a obtenção, o processo de produção dos materiais e a caracterização química e física destes.

2.1 Materiais

Neste trabalho foi usado o cimento do tipo CPIII 40RS fabricado pela empresa Mizu. A sílica utilizada nas misturas é industrial. A areia de rio, obtida no mercado de Manaus, com granulometria passante na peneira 0,297mm. O ativador alcalino foi o hidróxido de potássio (KOH), vendido comercialmente. A metacaulinita utilizada foi obtida da calcinação do caulim, que foi retirado de uma jazida próximo a Manaus, no quilometro 46 da rodovia BR-174 (figura 17).

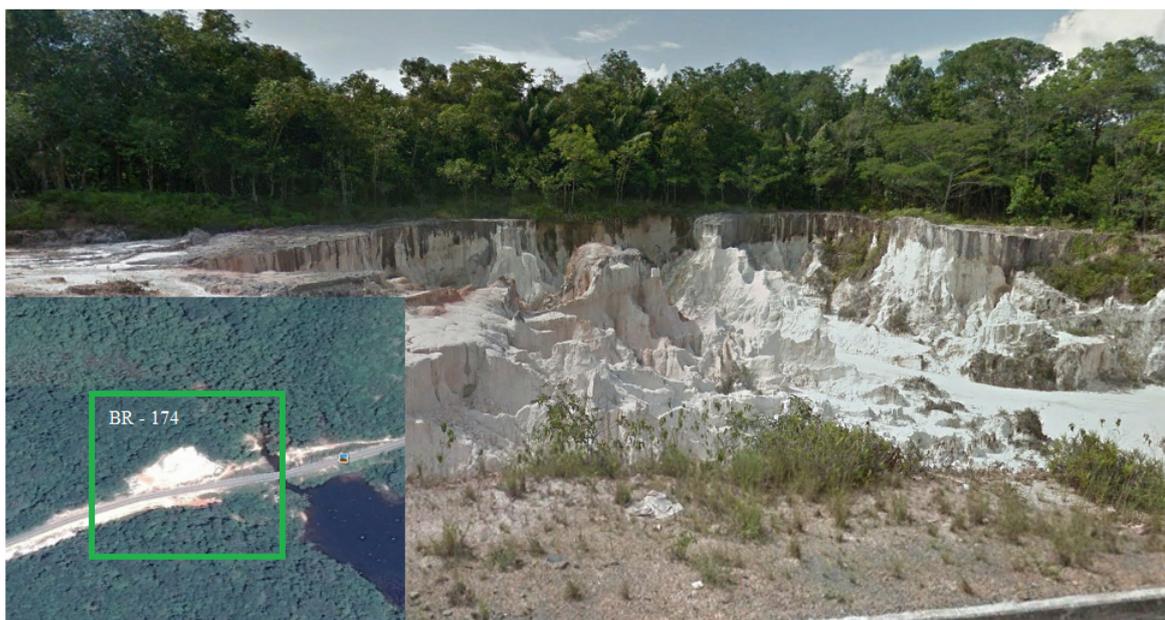


Figura 17: *Localização da jazida de caulim*

Fonte: GoogleEarth (2016).

2.2 Produção da metacaulinita

O caulim *in natura* foi macerado com o auxílio de um bastonete, em uma tigela de porcelana. Após o procedimento foi colocado em uma estufa da marca De Leo por um período de 24 horas a uma temperatura de 100°C para retirada da umidade. O material foi calcinado num forno mufla do fabricante GP Científica, a uma temperatura de 750°C por um período de 6 horas para obtenção de metacaulinita, como demonstra a figura 18. Por fim, foi colocada em moinho de bolas por um período de 6 horas e passado na peneira de 200 mesh.



Figura 18: Forno mufla utilizado para calcinação da metacaulinita

2.3 Composição química

Para se obter a determinação da composição química dos materiais foi utilizado um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS), modelo EDX-720 da Shimadzu. A massa específica foi determinada em picnômetro a gás hélio, da marca Micromeritics, modelo AccuPyc 1340, ambos no Laboratório de Técnicas Analíticas (Labest/COPPE/UFRJ). Para realização do ensaio, a amostra foi seca em estufa a 60 °C por 24 horas. Em seguida é medida a massa da amostra e, quando inserida no equipamento, o valor da massa é registrado. O equipamento fornece a massa específica média do número de leituras solicitado. A tabela 5 apresenta as composições químicas e a massa específica da metacaulinita.

Tabela 5: *Composição química dos materiais*

Composição	Metacaulinita	Cimento CP-IV	Sílica
Al_2O_3	42,1973%	8,348%	2,371%
SiO_2	53,9093%	21,504%	85,449%
K ₂ O	0,3353%	0,843%	2,479%
CaO	0,0833%	61,879%	0,755%
MnO	0,0020%	0,224%	0,112%
Fe_2O_3	1,3417%	2,621%	3,673%
TiO_2	1,6093%	0,451%	-
SO_3	-	3,992%	2,439%
SrO	-	0,120%	0,007%
ZnO	-	0,019%	0,554%
MgO	-	-	2,021%
Massa específica	3,0522	3,1264	2,4679

Na tabela 5 observar-se que todos os materiais são constituídos principalmente por alumínio (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), esses componentes são responsáveis pelo desenvolvimento da resistência da matriz. Os principais elementos contidos são K₂O, CaO, MnO e (Fe_2O_3). No cimento o teor de CaO representa 61,869 %, é um fator importante que afeta a configuração rápida e força final em concreto (POPOVICS, 1992).

2.4 Granulometria a laser

A análise granulométrica consiste na determinação das dimensões das partículas. A curva granulométrica dos materiais utilizados nos experimentos foram obtidas por meio do granulômetro a laser. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Análises Mineraias - LAMIN (CPRM), a determinação do tamanho das partículas foi feito pelo Método Espalhamento de laser.

A figura 19 apresenta a curva granulométrica da metacaulinita onde observa-se que 45% das partículas de metacaulinita são inferiores a 10 mm e 95% inferiores a 100 mm. Observa-se que a metacaulinita e o cimento possuem curvas bem próximas, isso é explicado pela massa específica bem aproximada de ambos materiais. A sílica possui uma massa específica menor e grãos maiores.

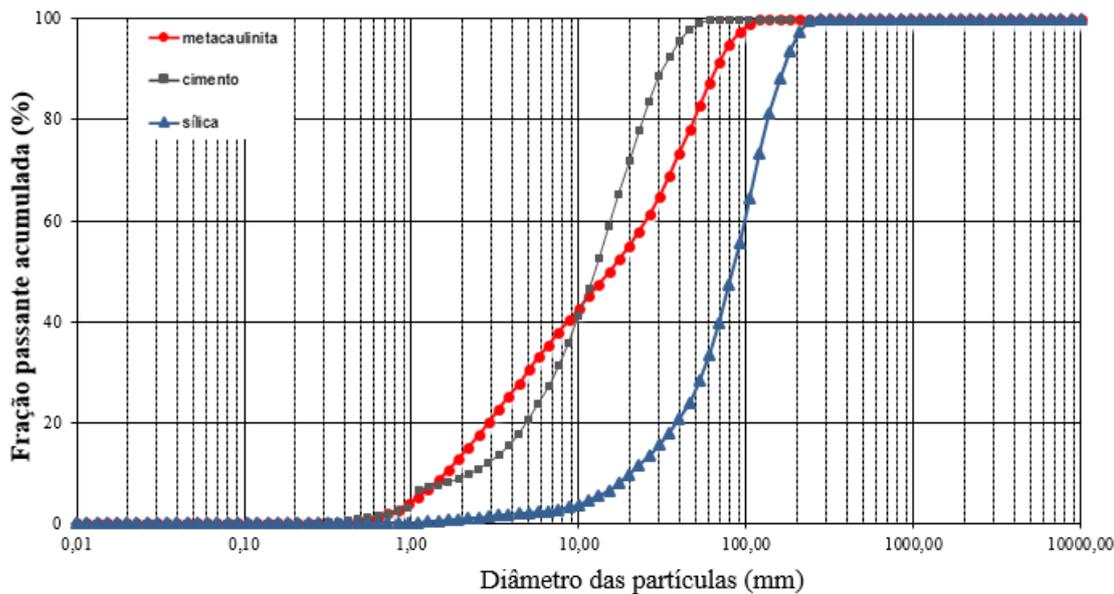


Figura 19: Curva granulométrica do cimento

2.5 Difração de raio-x (DRX)

Para a caracterização das fases dos materiais, foi realizada difratometria de raios X. As medidas de difração de raio-x foram realizadas em um difratômetro da marca Bruker d2 phaser. As amostras foram analisadas em ângulos de varredura de $s-100^{\circ}$ (2θ), com velocidade angular de 0,02. O ensaio foi realizado no Laboratório de Nanotecnologia (IFAM).

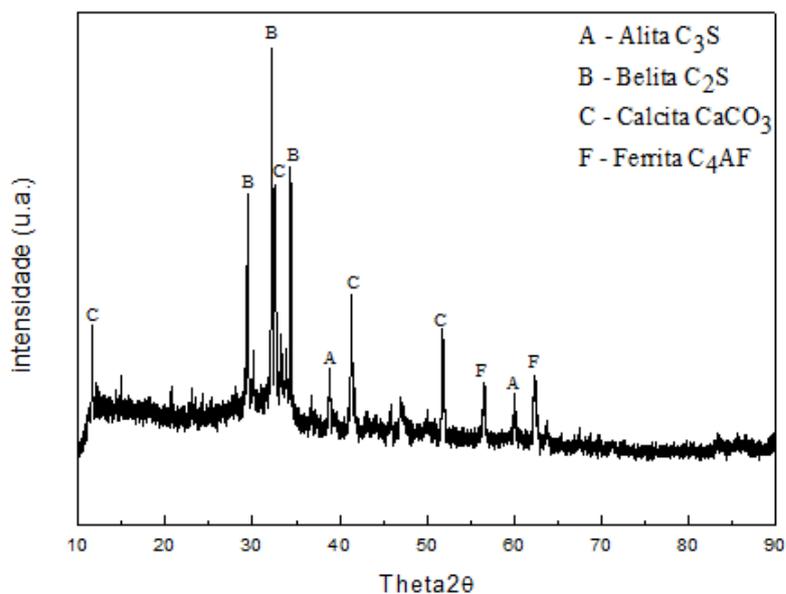


Figura 20: Difratograma do cimento

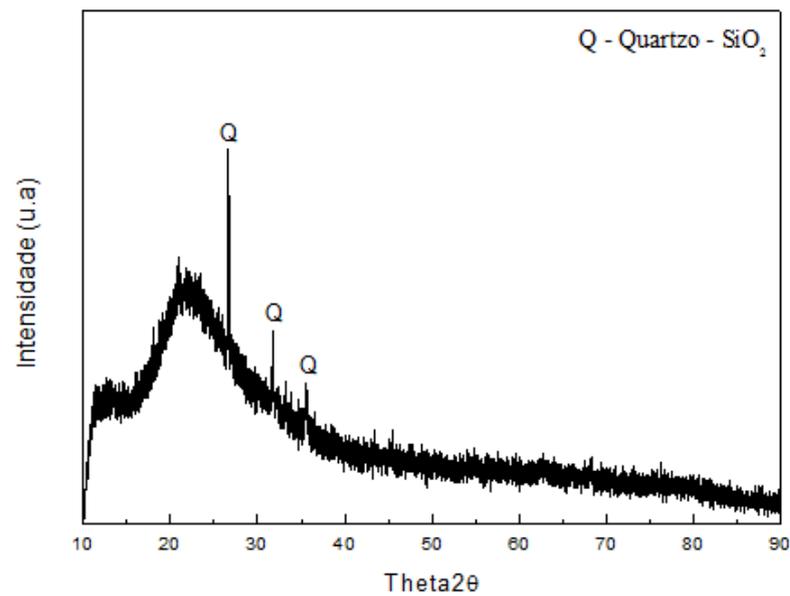


Figura 21: Difratograma da sílica

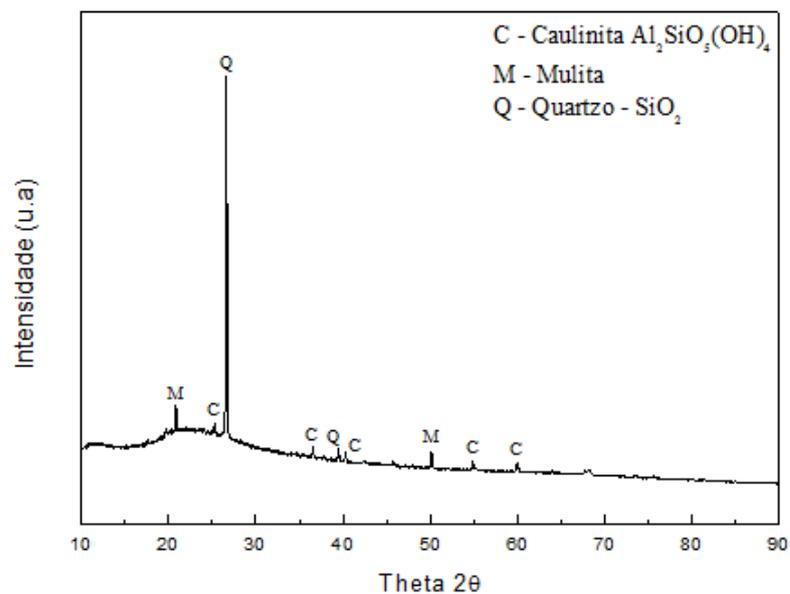


Figura 22: Difratograma da metacaulinita

O difratograma do cimento, figura 20, indica a presença de alita (C_3S), belita (C_2S). A sílica, figura 21 podemos encontrar o quartzo (SiO_2). No difratograma da metacaulinita na figura 22 são observados a presença de quartzo (SiO_2), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e mulita. A presença de altas proporções de outros constituintes (por exemplo, quartzo e mulita) são indesejáveis, visto que, causam o aparecimento de microfissuras e vazios na estrutura, reduzindo as propriedades mecânicas dos geopoliméricos (RICKARD *et al.*, 2011).

3 CARACTERIZAÇÃO DO REFORÇO

Este capítulo destaca o comportamento das fibras de juta, em forma de fio e tecido. Foram caracterizadas através de ensaios químicos e físicos. O objetivo é entender as suas propriedades e analisá-las separadamente.

As fibras de juta (*Corchorus capsularis*) utilizadas no trabalho foram doadas pela empresa COOPERFIBRAS, localizada na Av. Barão do Rio Branco, no município Manacapuru, aproximadamente 84 Km da cidade de Manaus. As fibras de juta (figura 23(a)) foram lavadas e secas a temperatura ambiente por 48 horas para retirar a umidade. O tecido de juta (23(b)) que se apresenta na forma comercial, foi doado pela empresa BrasJuta.



(a)



(b)

Figura 23: Fibras a) na forma de fio e b) na forma de tecido

Diversos métodos estão disponíveis para a caracterização da estrutura, propriedades físicas e químicas das fibras. Os principais métodos disponíveis foram realizados, como indicado na figura 24:

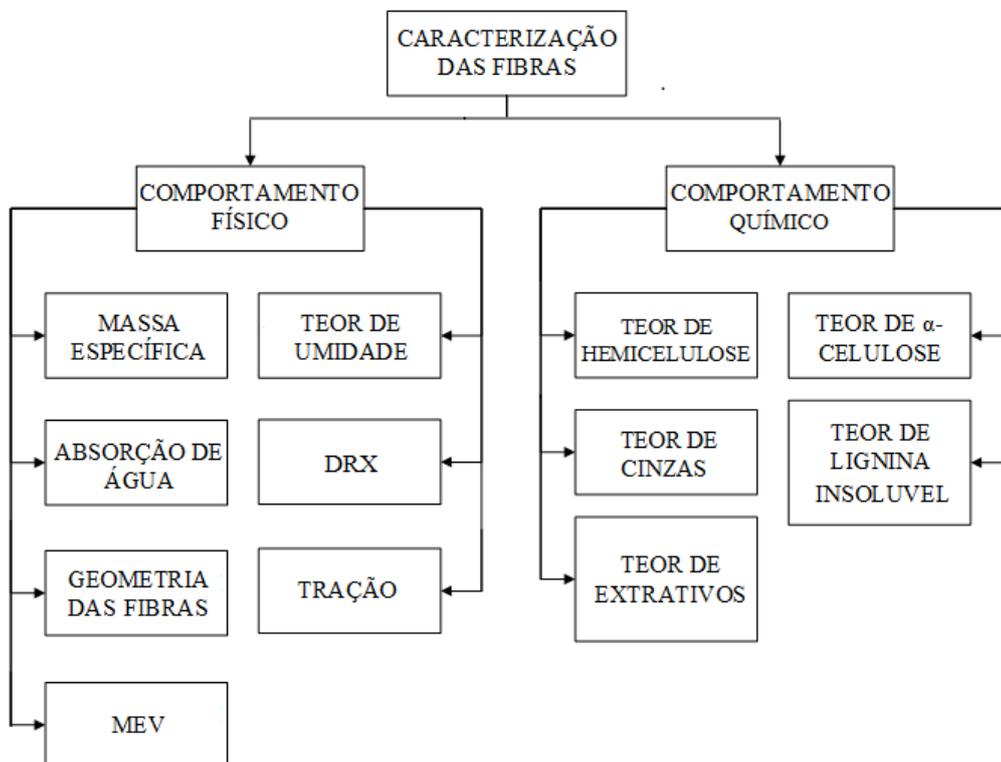


Figura 24: Fluxograma de ensaios nas fibras de juta

3.1 Comportamento físico

3.1.1 Determinação da massa específica

A massa específica foi determinada em picnômetro a gás hélio, da marca Micromeritics, modelo AccuPyc 1340, no Laboratório de Técnicas Análíticas (Labest/COPPE/UFRJ).

Tabela 6: Densidade da fibra de juta.

Fibra	1	2	3	4	5	Média
Densidade	1,576	1,580	1,579	1,576	1,579	1,578
Desvio Padrão	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001

3.1.2 Teor de umidade

A determinação do teor de umidade da fibra foi realizada de acordo com a norma ABNT (NBR9656).

A fibra foi colocada em um cadinho de porcelana e pesada em uma balança de 0,1 mg de precisão, numa quantia de aproximadamente 1,00 g. Em seguida o conjunto material-recipiente foi levado a estufa, onde permaneceu a $105^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$, por um período de 3h. Após a permanência na estufa, o conjunto foi retirado e colocado em um dessecador com agente dessecante (sílica gel) afim de resfriar a temperatura ambiente, por meia hora. Após esse tempo o conjunto foi pesado e o procedimento de resfriamento-pesagem foi repetido por 30 minutos.

Com o conhecimento dos valores foi retirada a média aritmética de três medições e o teor de umidade foi calculado de acordo com a equação 3.1.

$$\% \text{ Umidade} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} 100\% \quad (3.1)$$

Onde:

% Umidade - Quantia relativa da amostra em porcentagem de massa.

m_1 - Massa, em grama, da amostra úmida;

m_2 - Massa, em grama, da amostra seca.

O fio de juta apresentou um teor de umidade de 7,87 e o tecido foi de 8,637.

3.1.3 Absorção de água

Na determinação da absorção de água, as fibras foram secas em estufas a $105^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ até chegar a peso constante. Foram transferidas a um dessecador, resfriadas a temperatura ambiente e determinado o peso da amostra. Em seguida foram imersas em recipientes com água destilada. Ao serem retiradas da água foram secas superficialmente com papel absorvente e pesadas em balanças semi-analíticas após 0,5, 1, 2, 3 e 24 horas do início do teste. Os resultados foram determinados de acordo com a equação 3.2

$$\text{Absorcao de agua (\%)} = \frac{P_1 - P_0}{P_0} \quad (3.2)$$

Em que:

P_0 - Peso inicial, em grama;

P_1 - Peso após imersão em água, em grama.

Observa-se no gráfico 25 que a maior parte da absorção ocorre nas primeiras 3 horas. Após 5 min de imersão o fio de juta absorveu 153% enquanto o tecido absorveu 120%. Após 24h tanto o fio de juta como o tecido absorveram 159% até a completa saturação.

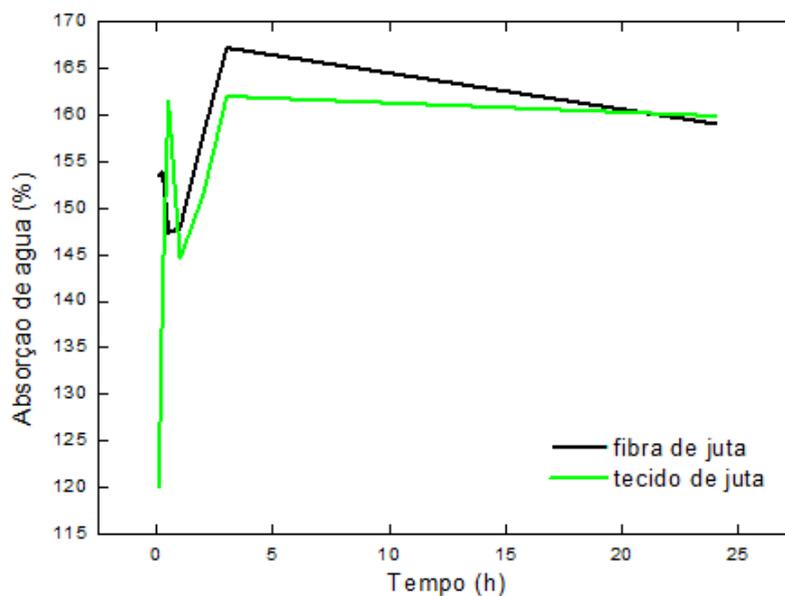


Figura 25: Absorção de água do fio de juta e tecido

3.1.4 Determinação do índice de cristalinidade

Foi realizado difração de raio-x no tecido de juta. As amostras foram analisadas em ângulos de varredura de 10-40 °(2θ), com velocidade angular de 0,05. Os difratogramas podem ser vistos na figura 26:

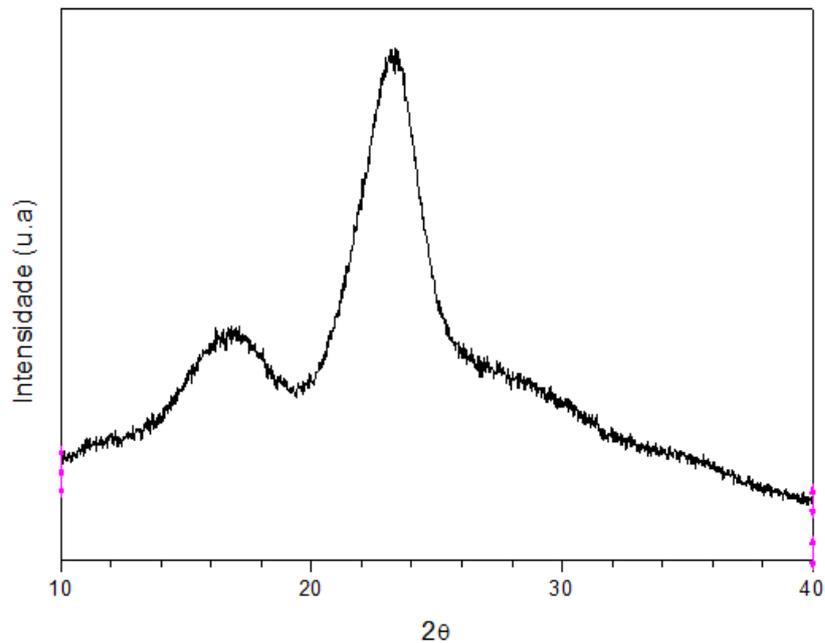


Figura 26: Difratograma do tecido de juta

Pode-se notar que celulose estava presente sob a forma de celulose do tipo I. (BHATNAGAR; SAIN, 2005; DERAMAN; ZAKARIA; MURSHIDI, 2001). O método utilizado para determinação do índice da cristalinidade (%) de celulose é o da altura de pico. ??) desenvolveu o método empírico para determinar o grau de cristalinidade.

$$IC = 100 \cdot \frac{A_{obs} - A_{bck}}{A_{obs}} \times [\%] \quad (3.3)$$

Onde:

IC = Índice de cristalinidade;

A_{obs} = Área observada;

A_{bck} = Área do background.

O índice de cristalinidade do tecido de juta foi de 35% enquanto o fio de juta apresentou 61% de cristalinidade. Os valores do fio juta foram diferentes dos encontrados por Roy *et al.* (2012) (50,4%). Essa divergência pode ser devido o método utilizado para o calculo do índice de cristalinidade, onde ele utilizou a metodologia dos picos que consiste na diferença entre a razão dos picos, enquanto a metodologia abordada foi pela diferença de áreas.

3.1.5 Geometria da fibra

A microscopia óptica tem sido utilizada para determinar a morfologia de uma fibra no sentido longitudinal, bem como vistas transversais. A presença de características morfológicas tais como a forma e o tamanho da fibra e a natureza da superfície podem ser prontamente detectadas. O ensaio foi realizado em um fissurometro conforme figura 27(a), as fibras foram colocadas em uma agulha e inseridas na borracha, figura 27(b), com isso a fibra fica na posição vertical e podemos observar a sua a secção transversal, depois a mesma é cortada com auxílio de uma lamina afiada para observamos a superfície, o detalhe pode ser visto na figura 27(c). O mesmo procedimento foi realizado para o cordão do tecido de juta.

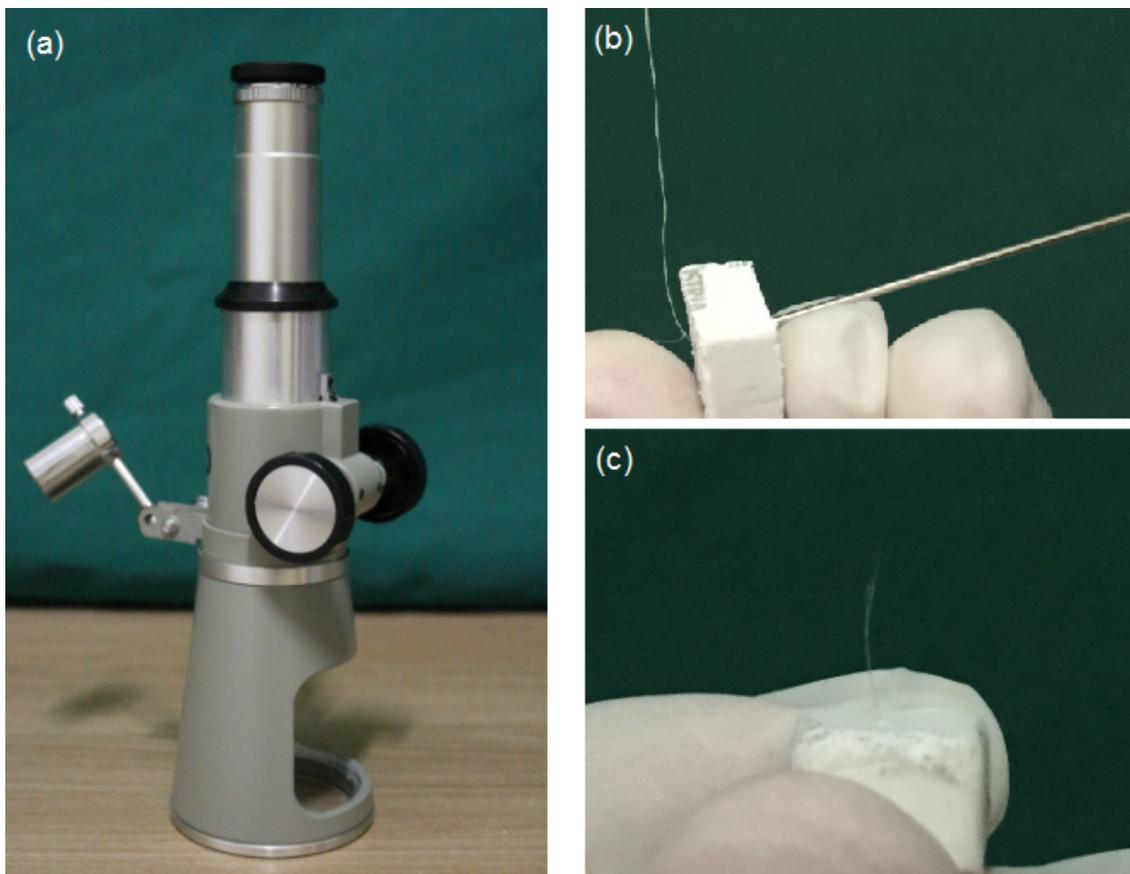


Figura 27: *Esquema ensaio de geometria da fibra (a) Estereoscópio (b) Uso de agulha (c) detalhe da fibra*

As imagens das fibras foram obtidas com o uso de uma câmera (modelo Iphone 6), com resolução de 12 Megapixels. Os imagens podem ser vistas na figura 28, as medidas foram determinadas através do programa Image J. Essas medidas foram necessárias para o cálculo da área do fio e cordão do tecido.

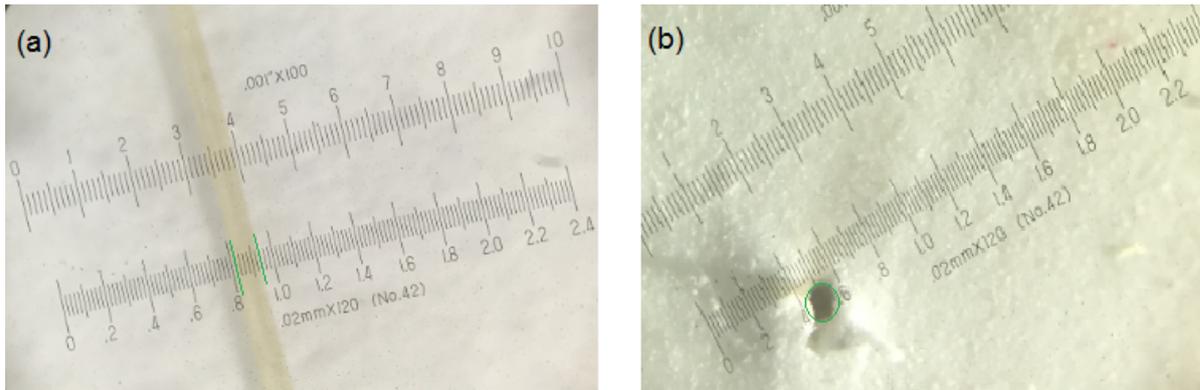


Figura 28: (a) Espessura da fibra (b) Seção transversal da fibra

Para o cálculo dos valores de tensão suportados pelo fio e tecido, foi necessário o cálculo da área da seção transversal. Para o fio de juta foi realizada a média de 15 amostras, o resultado foi de 0,035. A área do tecido foi calculada através da contagem de fios do cordão x área do filamento x quantidades de cordões ($152 \times 0,035 \times 28$)

3.1.6 Ensaio de tração direta

Para o ensaio de tração no fio de juta foi necessário preparação da amostra. Foram utilizados na preparação dos corpos de prova: papel, durepox e tesoura. A preparação do corpo de prova foi feita conforme a norma ASTM C1557, conforme a Figura 29.

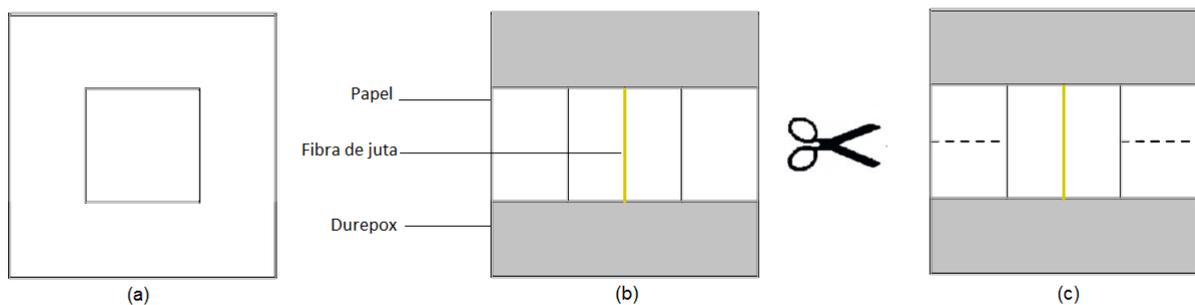


Figura 29: Detalhe da fibra para o ensaio de tração

Fonte: Adaptado de Fidelis *et al.* (2013)

Para o ensaio no tecido as amostras foram cortadas em tamanhos de 60 x 250 mm (largura x comprimento), figura 30. Uma fita adesiva metálica foi colocada nas extremidades para fixação das garras.



Figura 30: Preparação das amostras de tecido para ensaio de tração

Os testes de tração foram realizados em uma máquina universal modelo Shimadzu AGX 100 kN, no Laboratório de (Labest/COPPE/UFRJ). Os ensaios foram conduzidos por controle do deslocamento a uma taxa de deformação de 0,003 mm/min. O ensaio foi realizado com 30 amostras de fibra de juta e 15 amostras do tecido. Foi utilizada célula de carga de 1 kN para o fio de juta e de 5 kN para o tecido. A Figura 31 mostra as garras utilizadas e o detalhe do corpo de prova. O mesmo procedimento foi realizado no tecido.

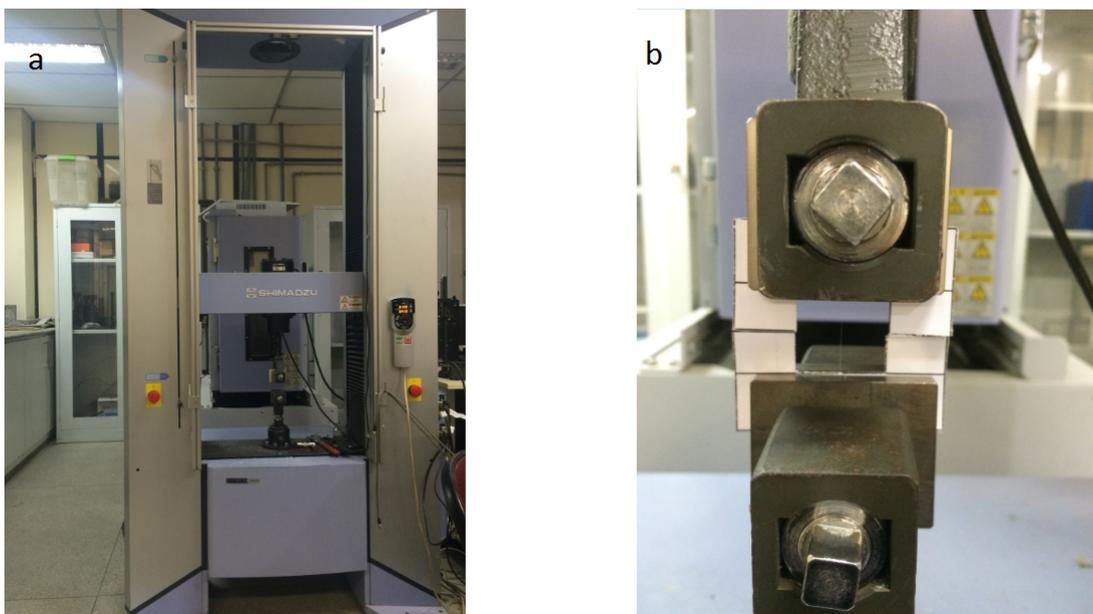


Figura 31: Configuração do ensaio de tração segundo a norma ASTM C1557: (a) A máquina de ensaio universal, (b) Detalhes do ensaio do fio de juta

Na figura 32 observa-se o gráfico tensão x deformação do fio de juta e do tecido.

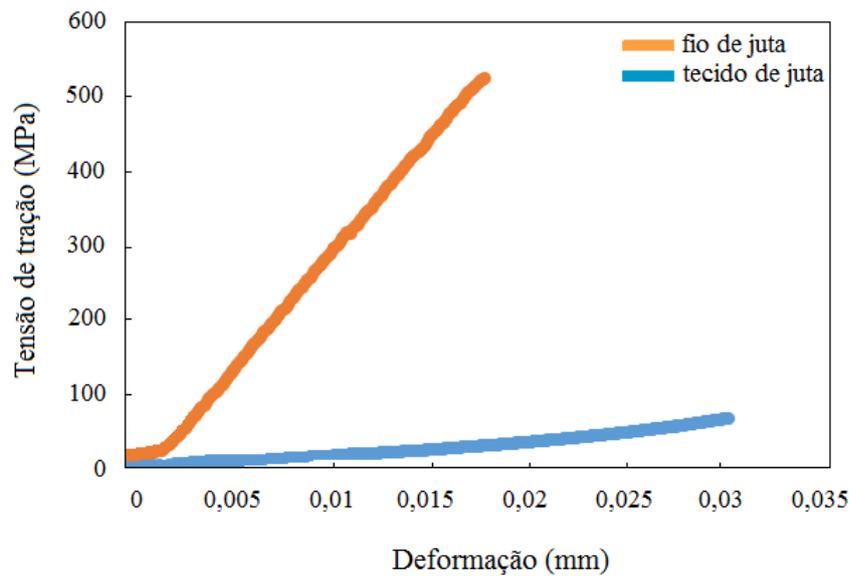


Figura 32: Gráfico de tração a) fio de juta e b) tecido de juta

A tabela 7 mostra os valores de tensão de tração e deformação do fio e do tecido de juta.

Tabela 7: Tensão de tração e deformação para fio e tecido de juta

	Tensão de tração (MPa)	Deformação (mm)
Fio de juta	523,85	0,018
Tecido de juta	69,81	0,032

O comportamento à tração da fibra de juta foi similar ao encontrado por Fidelis *et al.* (2013), onde percebeu-se que a fibra de juta apresenta alto desempenho comparado a outras fibras naturais.

3.1.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As superfícies da fibra de juta foram observadas por microscopia (MEV), utilizando um equipamento de pressão variada. Com isso, dispensou-se o processo de metalização das amostras, que pode mascarar detalhes da superfície da fibra. A análise foi realizada no Laboratório de Técnicas Analíticas (Labest/COPPE/UFRJ).

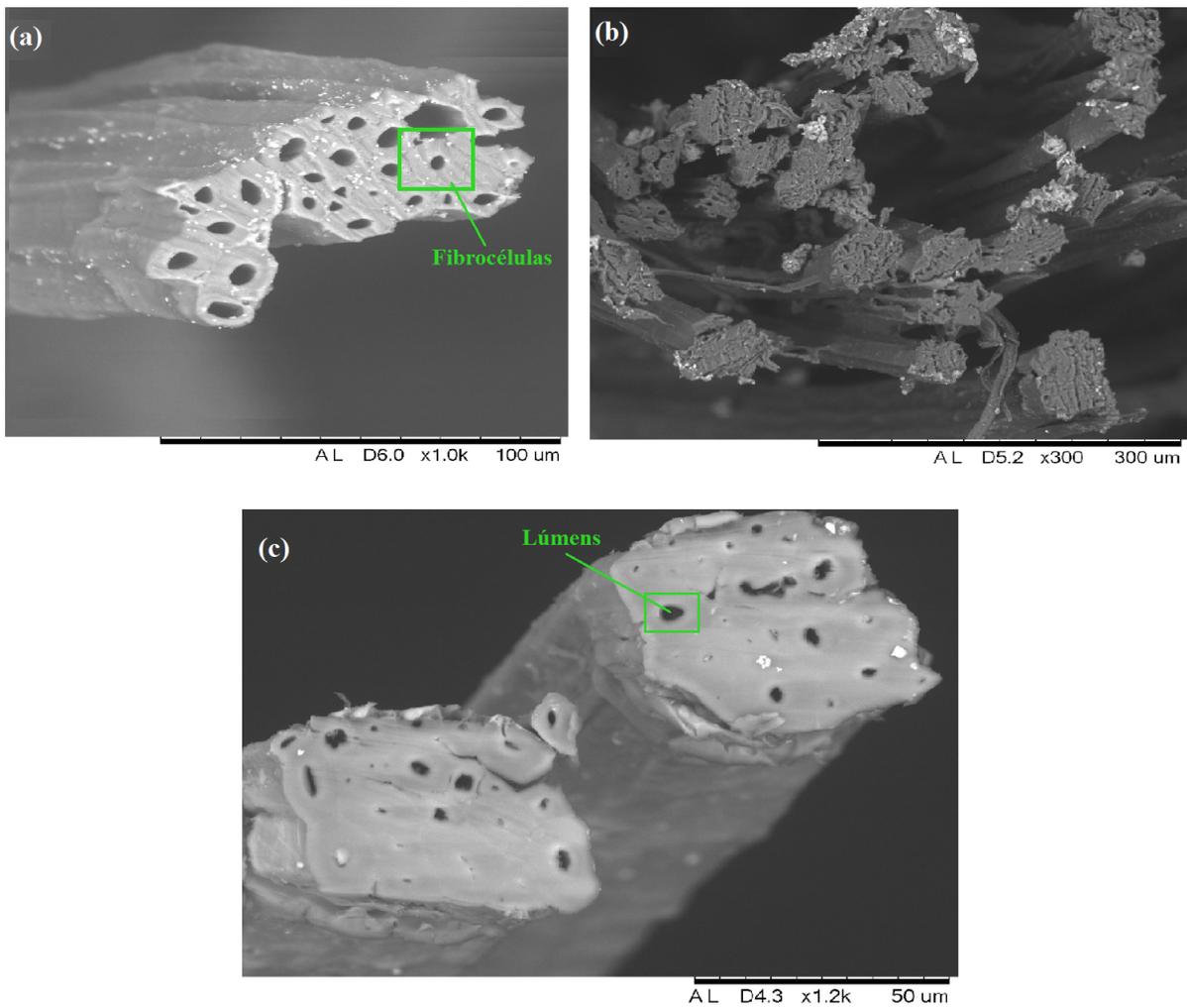


Figura 33: *Micografias a) fio de juta, b) tecido de juta e c) fio do tecido*

Através do MEV pode-se observar a morfologia do fio de juta (figura 33(a)), onde percebe-se que apresenta um formato de seção transversal elíptico, é interessante notar que os lúmens aparecem mais abertos do que o fio de juta retirado do tecido (figura 33(c)), acredita-se que isto se deve ao processo de produção do tecido, onde os lúmens ficam mais fechados pela ação mecânica envolvida no processo de tecelagem. Na figura (figura 33(b)) observa-se a micrografia do cordão retirado do tecido, nela percebemos os fios de juta com lúmens fechados e a diminuição de fibrocélulas.

3.2 Composição química da fibra

Os ensaios de composição química das fibras foram realizados utilizando as normas descritas na tabela 8:

Tabela 8: Normas para ensaios químicos no tecido

ANÁLISE	NORMA
Teor de cinzas	Rao e Xiang (2009)
Teor de extrativos	Zhang <i>et al.</i> (2007); Silvério <i>et al.</i> (2006)
Teor de α – celulose	TAPPI-T222om-88 (1988)
Teor de holocelulose	TAPPI-T257om-85 ()
Teor de lignina Klason insolúvel	TAPPI-T222om-02 (2006)

3.2.1 Determinação do teor de cinzas

Foi utilizado 1,50 g da fibra natural úmida. Foi colocada em um cadinho previamente calcinado a 600 °C por 30 minutos, e resfriado em dessecador. O conjunto posto em um forno mufla à temperatura ambiente, e deve-se utilizar uma rampa de aquecimento de aproximadamente 9,6 °C/min, para que a temperatura de trabalho de 600 °C seja atingida após 60 minutos de aquecimento. A temperatura foi mantida por três horas, e, ao final desse tempo, deve decair para 200 °C por uma hora. Depois foi removido o conjunto cadinho-amostra calcinada e colocado em um dessecador por 30 minutos, para à medida da massa de cinzas.

3.2.2 Determinação do teor de extrativos

Para a extração por Soxhlet foi colocado uma quantidade de 4,00 g de fibra de juta seca. No balão de vidro foi adicionado 150 ml do solvente. O conjunto balão-extrator foi colocado em uma manta aquecedora e conectado ao condensador, figura 34. Foram realizados 24 refluxos no período de quatro horas de extração. Após esse tempo, o balão com solventes e extrativos foi removido, e o solvente foi recuperado até que o volume final do balão ficou em 20 ml. O extrato foi transferido para um recipiente de pesagem. O recipiente foi posto em uma estufa a 105 ± 2 °C por uma hora exatamente. Após este tempo, foi retirado o material da estufa para o dessecador, onde ficou por pelo menos 30 minutos, até resfriar à temperatura ambiente, e foi medida a massa final.



Figura 34: Esquema do ensaio de teor de extrativos

O teor de extrativos foi calculado com a equação 3.4, após a média aritmética de três medições.

$$\%Text = \frac{m_1 - m_2}{m_2} 100 \quad (3.4)$$

Onde:

m_1 - Massa, em grama, da amostra de fibras umidas;

m_2 - Massa, em grama, da amostra de fibras secas.

3.2.3 Teor de holocelulose

O teor de holocelulose foi determinado pela norma TAPPI T257 om-85.

Em um erlenmeyer de 500 ml foi adicionado cerca de 3,000g da fibra sem umidade e tritura. A seguir foram adicionados 120 ml de água destilada. O recipiente foi colocado sobre um banho-maria a uma temperatura constante de $70^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ e acrescido de 2,5 g de clorito de sódio (NaClO_2), com pureza de aproximadamente 80%, e 1 ml de ácido acético glacial, com pureza

$\geq 99,85\%$. A mistura foi mantida sobre agitação constante durante a reação e após uma hora realizou-se uma nova adição de 2,5 g de clorito de sódio e 1 ml de ácido acético, realizando este procedimento novamente por mais 3 horas.

Em seguida a mistura foi resfriada abaixo de 10°C em banho de gelo por trinta minutos e filtrada em um cadinho. O precipitado foi lavado com cerca de 500ml de (H_2O) destilada, 20ml de acetona e novamente 500ml de (H_2O) destilada. O funil então foi levado para uma estufa a $105^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e resfriado em dessecador com sílica em gel até obter massa constante. As etapas do ensaio podem ser vistas na figura 35



Figura 35: *Ensaio de holocelulose do tecido de juta*

O percentual de holocelulose foi obtido através da equação 3.5, após a média aritmética das três medições.

$$\%holocelulose = \frac{m_1}{m_2} 100\% \quad (3.5)$$

Onde:

m_1 - Massa, em grama, da holocelulose seca;

m_2 - Massa, em grama, de fibras secas.

3.2.4 Teor de α – celulose

Foram pesadas cerca de 1,000g da holocelulose seca, a temperatura ambiente, depois colocada em béqueres de 100ml onde adicionou-se 10ml de solução de NaOH a 17,5% e aguardou-se dois minutos de contato entre a solução e a celulose e então foram trituradas por oito minutos.

Transcorrido esse tempo acrescentou-se novamente 10 ml da solução de NaOH a 17,5% e deixou-se em repouso por 20 minutos. Em seguida foram acrescentados 40 ml de água destilada e realizou-se a filtração a vácuo repetidamente em um cadinho. O resíduo foi lavado imediatamente com aproximadamente 500ml de (H_2O) destilada. O cadinho então, foi levado para estufa a $105^{\circ} \pm 2^{\circ}C$ por 24h. O teor de α – celulose foi determinado pela equação 3.6.

$$\alpha - \text{celulose} = \frac{m_1}{m_2} 100\% \quad (3.6)$$

Onde:

m_1 - Massa, em grama, de α -celulose seca;

m_2 - Massa, em grama, de holocelulose seca.

3.2.5 Teor de hemicelulose

Considerou-se como teor de hemicelulose a diferença entre os valores de teor de holocelulose e teor de alfa celulose.

3.2.6 Teor de lignina insolúvel

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado segundo a norma T13M-S4.

Inicialmente foi pesado 1,000 g de amostra moída, sem umidade e triturada. Essa amostra foi transferida a um almofariz de 300 ml, e adicionado 17,0 ml de ácido sulfúrico 72 % (m/m) resfriado em geladeira de $10^{\circ}C$ a $15^{\circ}C$. Após quinze minutos de agitação até não haver mais partículas visíveis não solubilizadas, começou a contar 24 horas de espera para o início da próxima etapa. Após as 24 horas a mistura foi transferida para um balão de 500 ml, onde foi adicionado 306 ml de água destilada para diluir o ácido sulfúrico a 4% e aquecido sob refluxo por 4 horas. A lignina insolúvel foi filtrada em um cadinho de vidro sintetizado com H_2O destilada até que o pH do filtrado tivesse um pH próximo ao da H_2O utilizada. A lignina insolúvel retirada do cadinho sintetizado foi previamente seca em estufa a $105^{\circ} \pm 2^{\circ}C$ por um

período de 3 horas. Sendo resfriada em dessecador com sílica gel e pesada em uma balança até obter massa constante.

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado de acordo com a equação 3.7.

$$\% \text{ lignina Klason insolúvel} = \frac{m_1}{m_2} 100\% \quad (3.7)$$

Onde:

m_1 - Massa, em grama, de lignina Klason insolúvel seca;

m_2 - Massa, em grama, da amostra seca.

Na Tabela 9 são apresentados os valores dos constituintes químicos do tecido de juta.

Tabela 9: *Resultados dos ensaios químicos no tecido de juta*

ANÁLISE	RESULTADOS
Teor de extrativos	0,971
Teor de cinzas	1,090
Teor de lignina insolúvel	12,656
Teor de holocelulose	75,55
Teor de alfacelulose	51,677
Teor de hemicelulose	23,880

A quantidade de celulose e lignina está diretamente relacionada às propriedades mecânicas da fibra. A alfacelulose e hemicelulose foram respectivamente, 51,67 e 23,88. Mendes (2013) encontrou resultados de 66,33 e 24,83 e Fidelis *et al.* (2013) já encontrou resultados de 72,00 e 12,80. Nos seus resultados apresentou também teor e extrativos de 3,2 enquanto o da tabela indica 0,971.

4 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ E DO COMPÓSITO GEOPOLIMÉRICO

Para a fabricação do compósito é necessário analisar a resistência da matriz. Neste capítulo é apresentado a produção da matriz e do compósito geopolimérico. A metodologia utilizada para caracterização é demonstrada.

4.1 Dosagem e processamento da matriz

A proporção de mistura de argamassa geopolimérica foi determinada através de tentativas de misturas de forma que, a argamassa tenha boas propriedades mecânicas, tempo de endurecimento moderado e reologia adequada para dispersão da fibras. A tabela 10 mostra a proporção dos materiais utilizados para fabricação da matriz.

Tabela 10: *Dosagem da matriz*

Metacaulinita	Cimento	Areia	Sílica	NaOH	Água
0,228	0,134	0,142	0,128	0,193	0,172

A preparação das misturas foi realizada na seguinte sequência:

- Produção do silicato de hidróxido de potássio com a mistura da sílica, água e hidróxido de potássio;
- Após 24 horas, mistura dos pós: metacaulinita, cimento e areia por 3 min de forma manual;
- Adição no misturador do silicato;
- Lançamento, aos poucos dos pós;
- Mistura por 3 minutos;

- Parada de 1 minuto para retirada de material retido na argamassadeira;
- Mistura por 1 minutos.

A Figura 36 ilustra o processo de moldagem, na figura 36(a) o molde é preenchido e a figura 36(b) mostra a compactação da argamassa, na figura 36(c) a colocação do tecido e por fim na figura 36(d) o molde [e colocado em na vertical para a cura. A desmoldagem ocorreu 24h depois, os corpos de prova foram colocados em sacos para a cura completa, de forma a evitar o aparecimento de microfissuras.



Figura 36: *Moldagem dos corpos de prova*

4.2 Preparação dos compósitos

Em um primeiro momento foi estudado o uso da fibra em forma de fios a serem dispostos de forma contínua, mas o método de fabricação e a forma que os fios ficaram dispostos indicaram que o uso da fibra em forma de tecido apresentaria melhor produtividade, por isso todos os compósitos foram feitos com tecido de juta. A Figura 37 demonstra o esquema para fabricação das placas com as camadas de tecido.

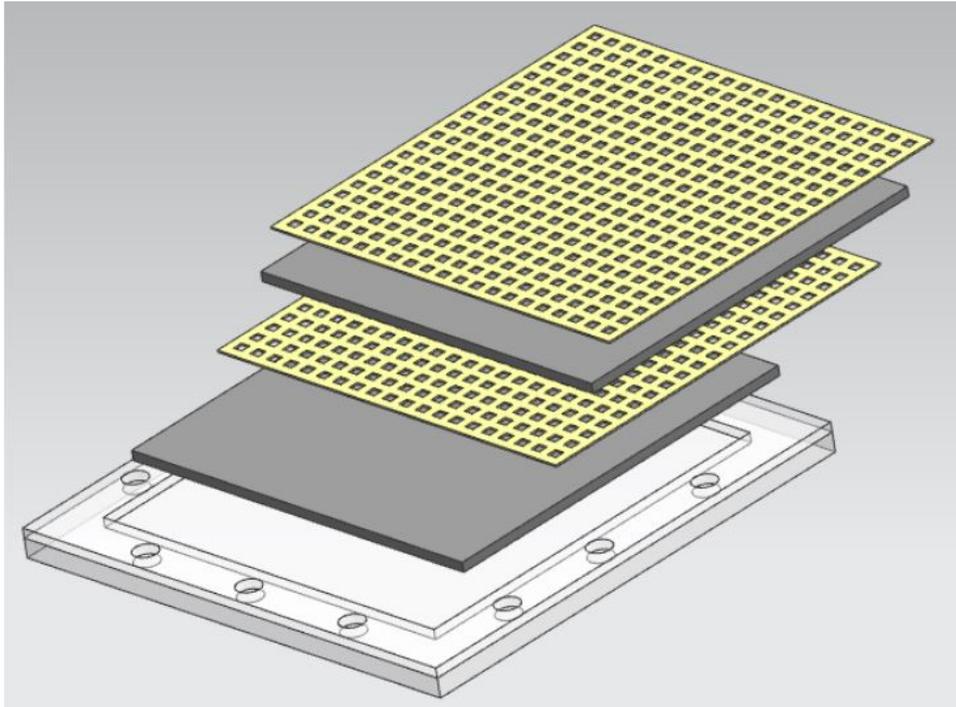


Figura 37: *Esquema de moldagem*

A Figura 38 ilustra o processo de produção dos compósitos. O processo consiste em colocar-se uma camada de argamassa (dosagem apresentada no item 4.1), e depois, colocado uma camada de tecido e repetido até atingirmos o número de três camadas. A desmoldagem foi realizada 24h após a moldagem. A placa foi mantida a uma temperatura ambiente. Antes dos ensaios, as placas foram submetidas a corte ficando com dimensões de 80 mm x 350 mm x 11 mm (largura x comprimento x espessura), para ensaios de flexão e em dimensões de 50 mm x 350 mm x 11 mm para o ensaio de tração.

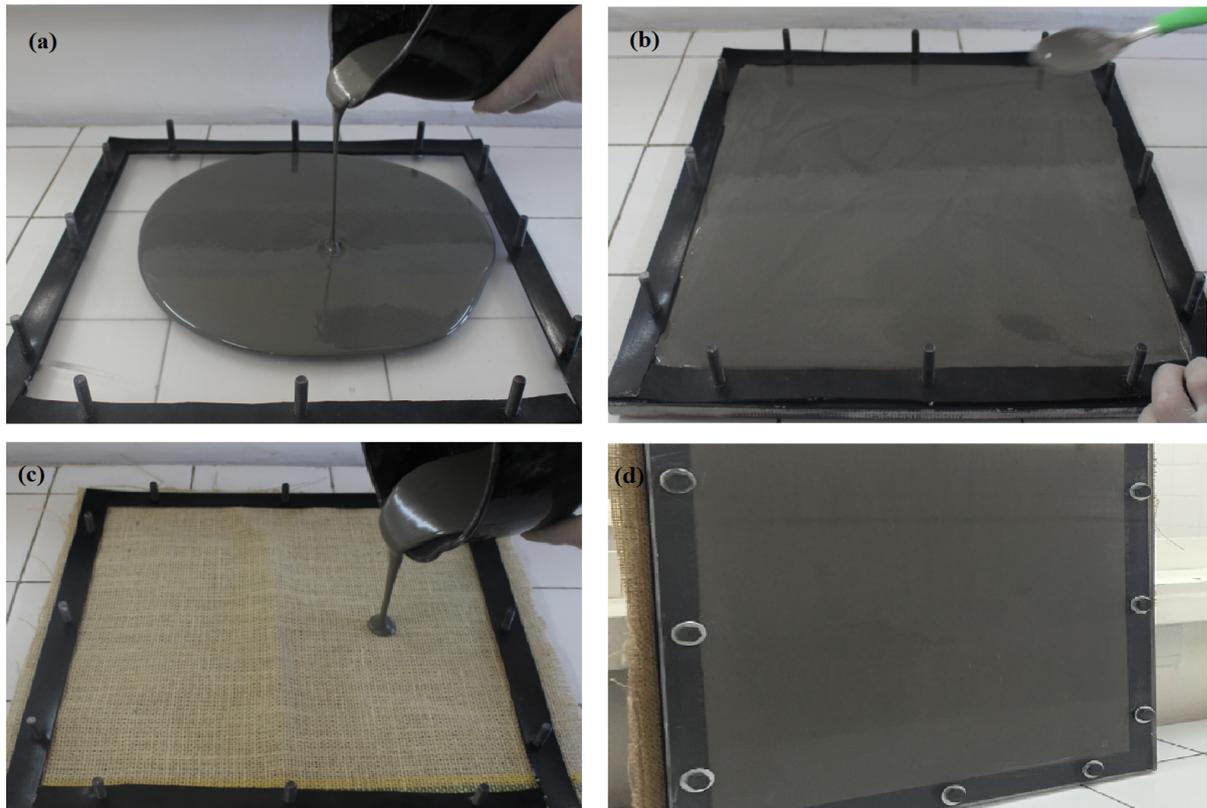
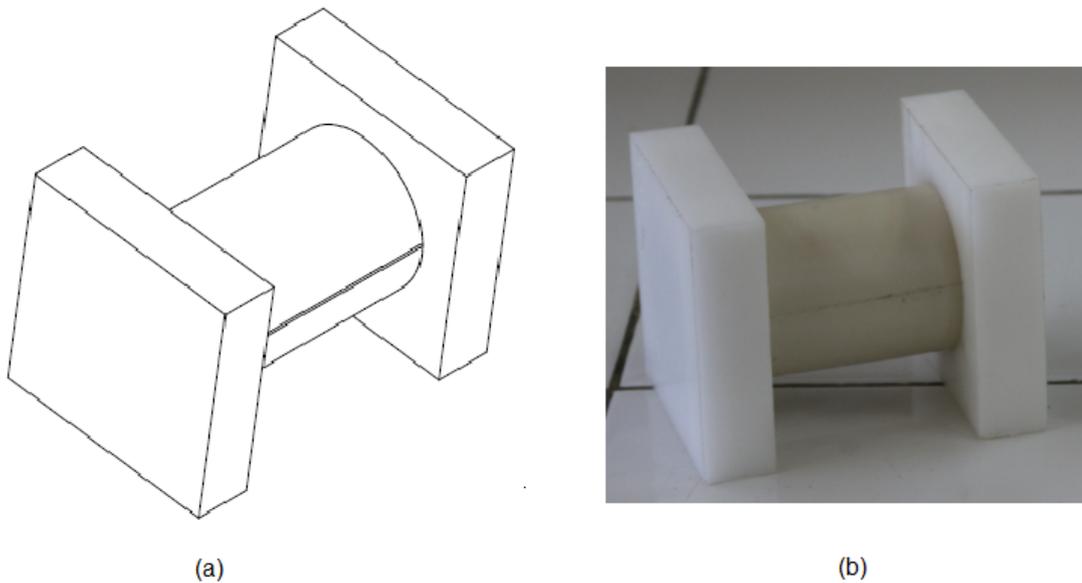


Figura 38: *Processo de moldagem dos compósitos: a) despeja-se a argamassa, b)espalhamento da argamassa; c)colocação do tecido e d) fechamento do molde*

4.3 Propriedades mecânicas

4.3.1 Produção dos moldes

Devido os geopolímeros terem elevada aderência a moldes metálicos, foram confeccionados moldes com bases de poliacetal e o tubo de Policloreto de vinila (PVC), demonstrado na figura 39.

Figura 39: *Detalhe do molde*

As bases foram usinadas em uma fresadora convencional até alcançar as dimensões especificadas (70 x 70 x 20 mm). O furo para encaixe do tubo possui diâmetro de 50 mm e profundidade de 10 mm, para fabricação deste foi utilizado o centro de usinagem vertical ROMI D800 que possui precisão de 0,001 mm, do laboratório de Usinagem (UFAM). O tubo com dimensões de 50x100 mm, foi cortado no torno mecânico.

4.3.2 Comportamento da matriz sob compressão

A resistência à compressão foi determinada de acordo com a norma ABNT (NBR5739). Para cada idade, foram moldados três corpos-de-prova cilíndricos de diâmetro 50 mm e altura 100 mm. Para a realização do ensaio de compressão é necessário que as faces do corpo de prova estejam livres de imperfeições e sejam planas. No processo de desmoldagem os corpos de prova não apresentaram uma superfície regular, afim de corrigir essas falhas foi realizado capeamento nas faces no corpo de prova, seguindo a norma ABNT (NBR5738), o capeamento consiste no revestimento dos topos dos corpos-de-prova com uma fina camada de enxofre (figura 40).



Figura 40: *Faceamento do corpo de prova*

O ensaio de compressão foi realizado em uma máquina de ensaios universais Emic, com capacidade de carga de 300 kN, nas idades de 7, 14 e 28 dias. O ensaio foi executado a uma taxa de 0,2 mm/min. A Figura 41 ilustra o esquema do ensaio.

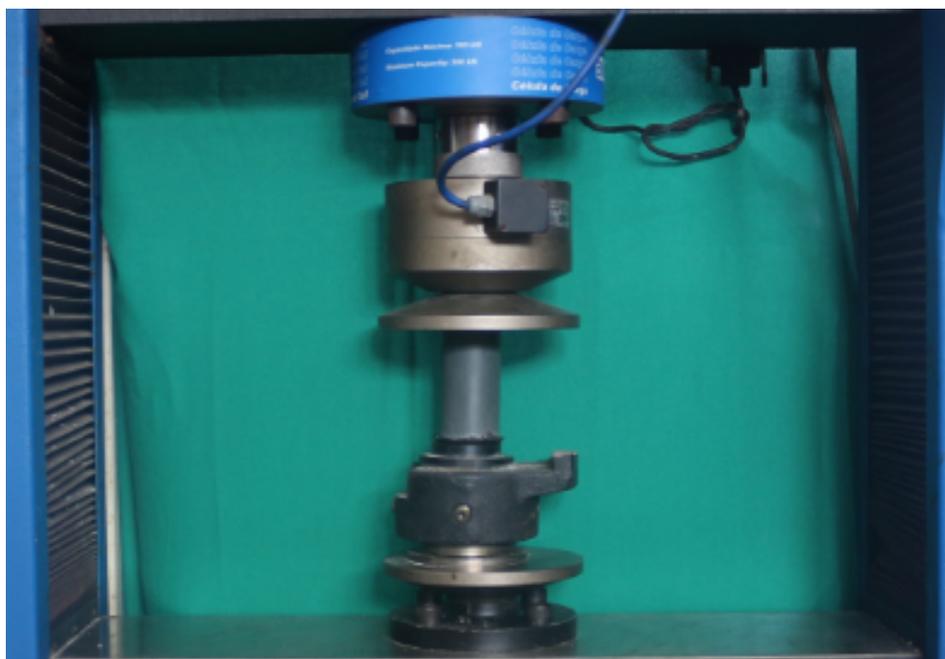


Figura 41: *Corpo de prova do ensaio de compressão.*

4.3.3 Ensaio de tração direta

O ensaio de tração consiste na aplicação de carga de tração em um corpo de prova até a ruptura. Para realização do ensaio foram preparadas as placas segundo a norma ABNT (NBR6892), as placas possuíam dimensões de 350 mm x 80 mm x 10 mm (comprimento x largura x espessura) e o compósito O ensaio foi realizado na maquina universal, demonstrado na figura 42.

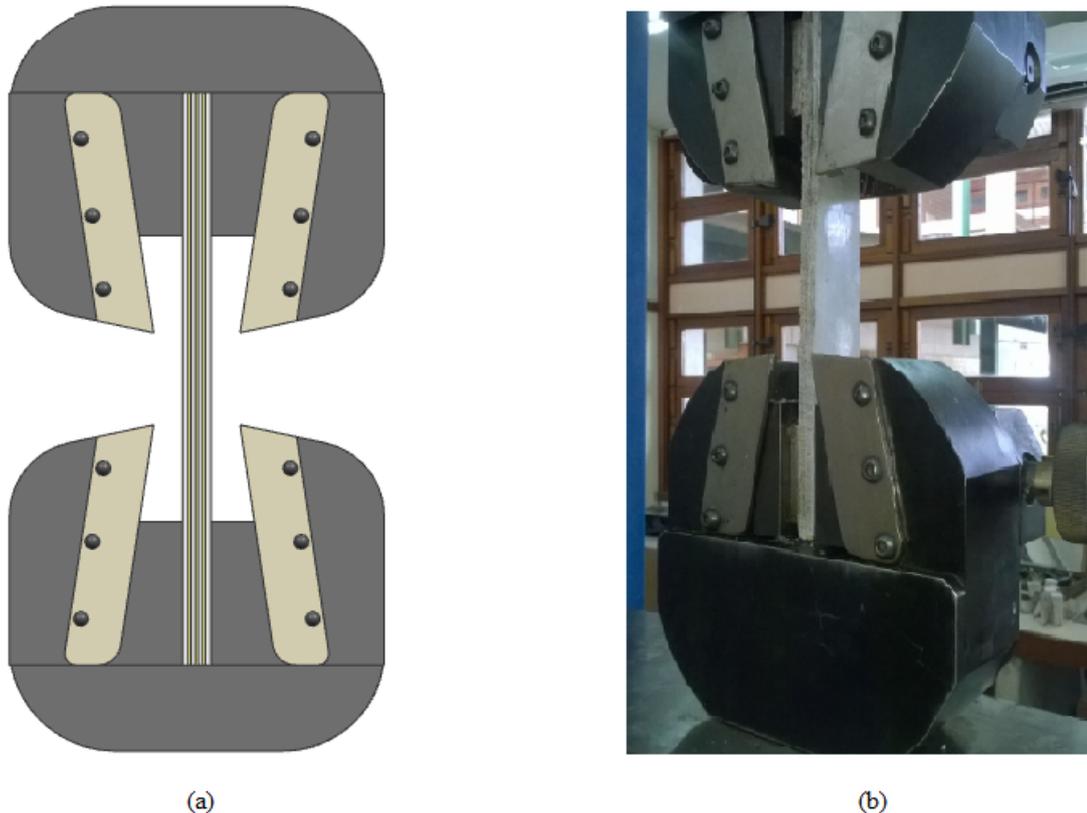
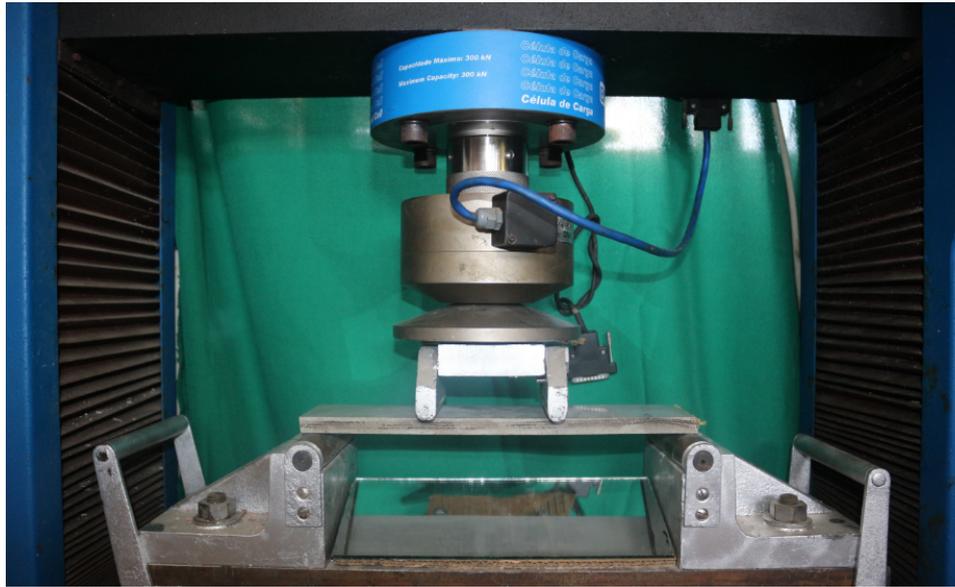


Figura 42: a)esquema da garra, b)corpo de prova na garra

4.3.4 Ensaio de flexão em quatro pontos

O ensaio de flexão em quatro pontos consiste na aplicação de duas cargas $P/2$ no centro do corpo de prova apoiado em dois pontos, durante o ensaio ocorrem esforços normais e tangenciais, gerando um estado de tensões em seu interior. Os corpos de prova apresentam espessuras de 10 mm e 350 mm x 80 mm (comprimento x largura), o ensaio foi realizado em uma maquina universal. A velocidade utilizada no ensaio foi de 0,5 mm/min, padronizada para todos os ensaios de flexão. Os pontos de carga distavam 100 mm e o vão entre apoios distava 300 mm.

Figura 43: *Ensaio de Flexão*

Os resultados foram expressos em tensão de tração na flexão, onde foi utilizada a equação 4.1 para o cálculo da mesma.

$$\sigma = \frac{6M}{bd^2} \quad (4.1)$$

Onde:

σ = tensão de tração na flexão;

M = momento de inércia;

b = largura da amostra;

d = espessura da amostra;

4.3.5 Análise do processo de fratura dos compósitos

Durante o ensaio de flexão, a região tracionada das amostras foi monitorada utilizando-se de uma máquina fotográfica digital com a resolução de 18 megapixels. As imagens foram usadas para medir a quantidade e abertura de fissuras. As fotografias registradas no ensaio de flexão foram feitas utilizando-se um espelho posicionado a 45° em relação à amostra, figura 44. Fotografias foram tiradas a cada 5 minutos durante os ensaios e, em seguida, foi utilizado o programa ImageJ, de análise de imagens, para medir a evolução da abertura das fissuras.



Figura 44: *Set-up para análise da fissuração durante os ensaios de Flexão*

4.4 Microestrutural

A interface fibra-matriz foi observada por microscopia, as amostras foram retiradas dos compósitos após a realização do ensaio de tração, onde foram extraídos cubos com dimensões de no máximo 1cm de lado, de trechos que haviam sofrido maior influência e ruptura ao ensaio. Para preparação da amostra foi necessário mergulhar o cubo em resina e deixar secar por 24h. Após este período a amostra foi lixada até chegar na superfície do compósito. A análise foi realizada utilizando-se um microscópio de varredura, Hitachi, tm 3000, no Laboratório de Técnicas Analíticas (Labest/COPPE/UFRJ).

5 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados dos ensaios mecânicos realizados na matriz geopolimérica e no compósito, e análise da microestrutura.

5.1 Comportamento mecânico sob compressão

Na figura 45 é apresentado o gráfico de compressão da matriz geopolimérica nas idades de 7, 14 e 28 dias.

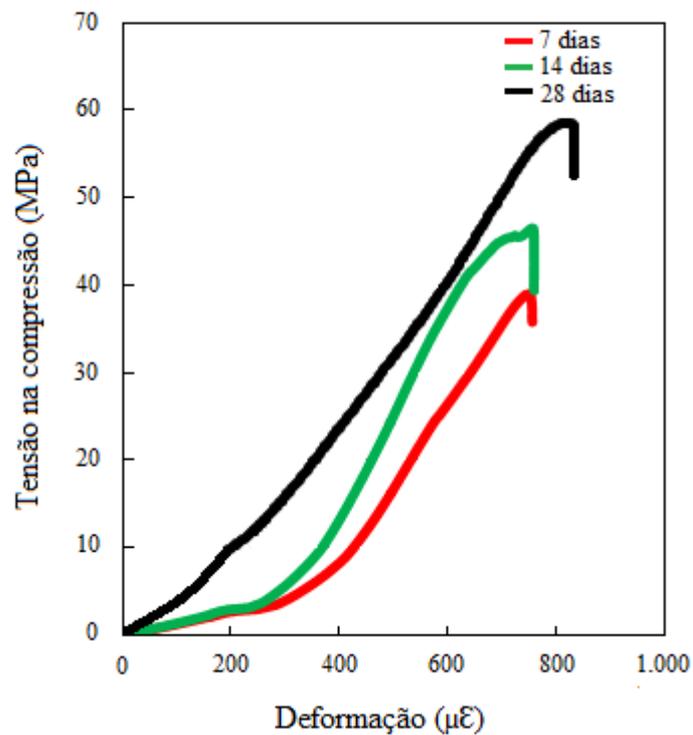


Figura 45: Curva tensão na compressão x deformação

A partir das curvas tensão x deformação foram calculados os valores médios da tensão máxima de compressão (σ_{max}) e deformação axial na tensão máxima (ϵ_{max}). Os resultados são apresentados na tabela 11.

Tabela 11: *Valores médios de resistência à compressão, deformação na tensão de pico, módulo de elasticidade aos 7, 14 e 28 dias*

Idade	Tensão máxima (MPa)	ϵ_{max} ($\mu\epsilon$)
7 dias	38,99 MPa	754,53
14 dias	46,51 MPa	758,05
28 dias	58,29 MPa	832,00

A partir dos dados obtidos verifica-se que a resistência a compressão aumentou conforme o tempo de cura. Aos 28 dias apresentou tensão máxima de 58,29 MPa, ao comparar os resultados com Arioiz e Kockar (2012) onde obteve em suas amostras 33,07 MPa e 34,7 Mpa a 7 e 28 dias respectivamente, percebemos que o uso do hidróxido de potássio aumenta a resistência. Rodrigues (2014) encontrou valores muito semelhantes para o ensaio a 28 dias, apresentando o valor máximo de 57 MPa, no estudo de Demie, Nuruddin e Shafiq (2013), obtiveram uma resistência à compressão de 53,8 MPa, enquanto Soutsos *et al.* (2015) obteve um valor máximo de resistência de compressão de 60,9 MPa, isso se deve ao fato do seu precursor possuir alto valor de ferro, uma vez que no cimento convencional o ferro contribui para a resistência elevada conforme o tempo de cura, acredita-se que o mesmo possa acontecer com o geopolímero, mas ainda não existem estudos analisando essa influencia.

Os resultados experimentais foram próximos aos obtidos por outros autores, no entanto, existem diversos ativadores e precursores diferentes que podem ser utilizados na síntese de geopolímeros, por isso, haverá na literatura valores divergentes de resistência à compressão devido aos diferentes tipos geopolímeros estudados.

Foi necessário a análise da matriz para determinarmos o tempo ideal para ensaiar as placas. Percebemos que aos 14 dias suportou 46,51 MPa, assim, optou-se por realizar os ensaios de tração e flexão aos 14 dias, visto que a matriz apresentou uma boa resistência.

5.2 Comportamento mecânico sob tração direta

Para a análise do comportamento na tração direta as curvas tensão x deslocamento foram divididas em quatro regiões como mostra a figura 46

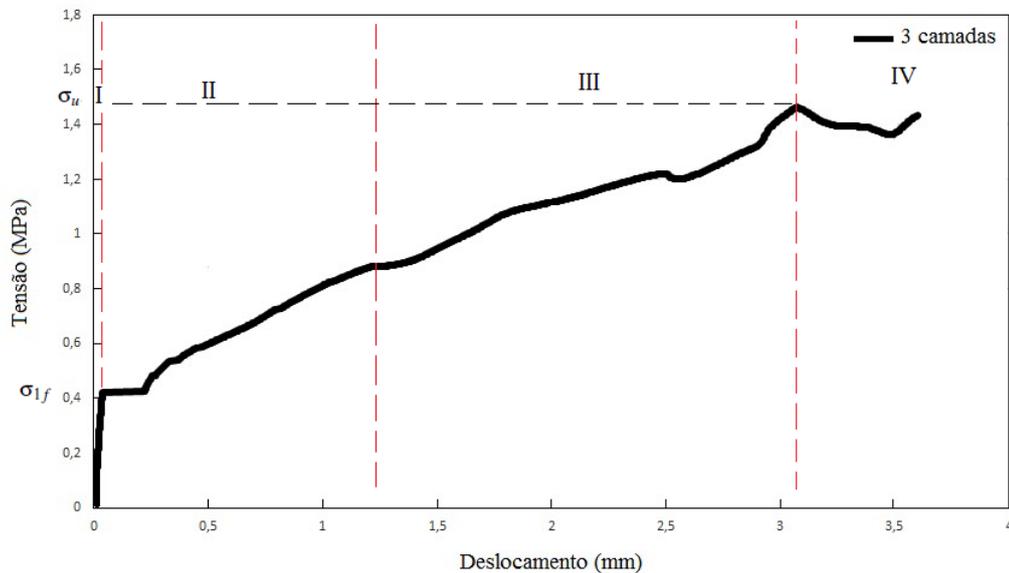


Figura 46: Curva típica tensão de tração x deformação para ensaio de tração direta no compósito.

Região I - Apresenta um comportamento elástico. Obtém-se a tensão de primeira fissura σ_{1f} , este valor é influenciado pela matriz;

Região II - Inicia a partir da primeira fissura e é caracterizada pelo aparecimento gradual de múltiplas fissuras;

Região III - Caracterizada pela abertura progressiva das fissuras;

Região IV - Nesta região encontra-se a resistência à tração máxima do compósito σ_u , a partir daí há o declínio da curva tensão x deslocamento.

A tabela 12 contém os valores encontrados para tensão de primeira fissura, σ_{1f} , e tensão máxima σ_u .

Tabela 12: Resultados do ensaio de tração direta.

Tensão de primeira fissura (σ_{1f})	0,42 MPa
Tensão máxima (σ_u)	1,53 MPa

Os resultados de resistência à tração foram comparados com o de Fidelis *et al.* (2014), a tensão de primeira fissura do compósito geopolimérico de três camadas apresentou valor de 0,42

MPa, enquanto os resultados encontrados por Fidelis *et al.* (2014) para compósitos cimentícios com três camadas foi de 2,39 MPa.

5.3 Comportamento mecânico sob flexão

O ensaio de flexão foi realizado para placas com teor de 3 e 4 camadas, as curvas tensão x deflexão foram divididas em cinco regiões identificadas por números romanos.

Região I - Corresponde ao trecho onde o material apresenta um comportamento linear elástico. Nesta região obtém-se a tensão de primeira fissura σ_{1f} e a deflexão de primeira fissura d_{1f} , que são influenciados pela matriz;

Região II - Inicia a partir do aparecimento da primeira fissura e é caracterizada pelo aparecimento gradual de múltiplas fissuras;

Região III - Caracterizada pela abertura progressiva das fissuras, a rigidez desta região é influenciada pelo reforço da fibra. É possível perceber um comportamento muito próximo da linearidade;

Região IV - Nesta região ocorre a máxima tensão, ela inicia com uma acentuada não-linearidade e termina quando o compósito atinge sua capacidade máxima;

Região V - Inicia a partir da máxima tensão obtida e é caracterizada pelo declínio da curva tensão x deformação, há um expressivo aumento das aberturas de fissuras até que uma delas abra predominantemente até o final do ensaio.

A curva tensão x deflexão para o compósito geopolimérico com três camadas é apresentada na figura 47.

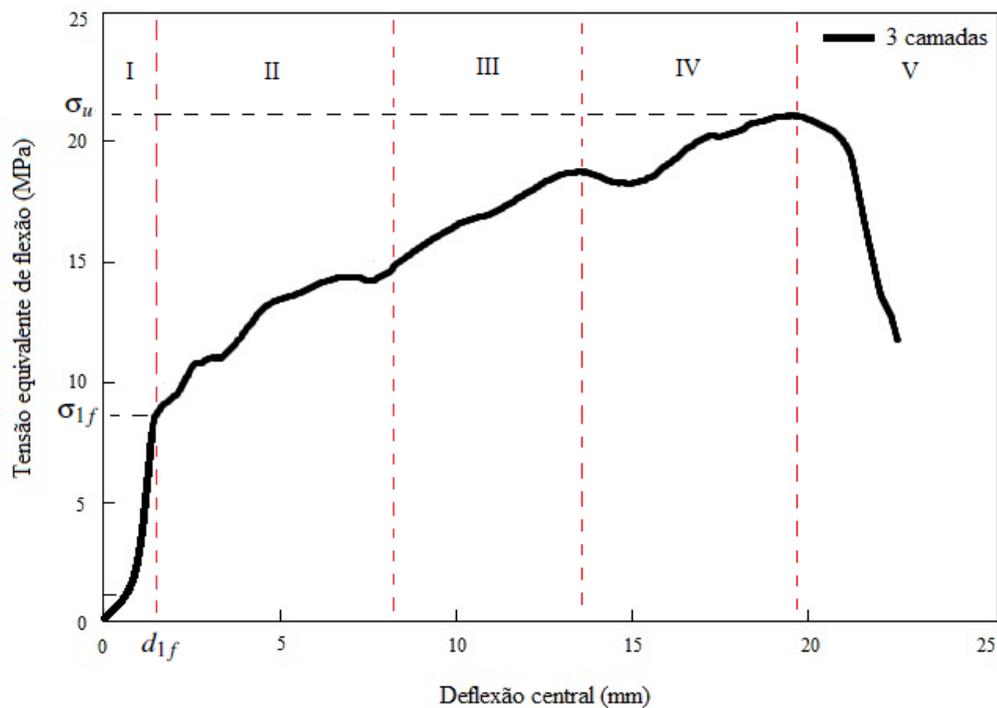


Figura 47: Curva típica de tensão \times deflexão para o compósito geopolimérico com três camadas

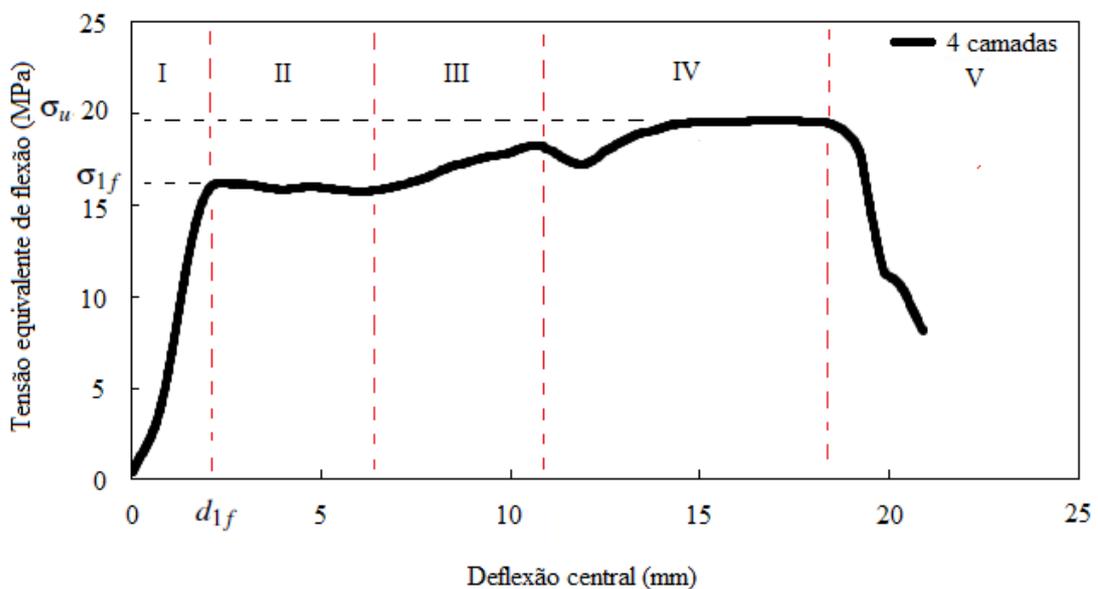


Figura 48: Curva típica de tensão \times deflexão para o compósito geopolimérico com 4 camadas

A partir deste ponto o compósito com três camadas continuou a ter um aumento de tensão, conforme o aparecimento de múltiplas fissuras até chegar na fase três onde apresentou um comportamento linear. O compósito com quatro camadas por sua vez apresentou uma leve redução na tensão após o aparecimento da primeira fissura, mas que voltou a aumentar na fase três onde também apresentou um comportamento linear.

Melo Filho (2012) realizou um trabalho com matriz cimentícia livre de hidróxido de cálcio reforçada com fibra de sisal, ao variar o traço da matriz de 1:1 para 1:2 obteve valores diferentes para o ensaio de flexão. Para a compósito de traço 1:1 obteve tensão de primeira fissura de 6,60 MPa a uma deflexão de 0,54 mm e tensão máxima de 22,27 MPa. Ao passo que para o compósito de traço 1:2 obteve tensão de primeira fissura de 6,72 a uma deflexão de 0,47 mm e tensão última de 21,15 MPa.

Os compósitos apresentaram um valor próximo de tensão máxima, sendo de 21,4 MPa para o compósito de três camadas e 19,5 MPa para o de quatro camadas. A resistência à flexão dos compósitos diminuiu quando o teor de fibras aumentou, colocando-se mais uma camada de tecido. No gráfico de tensão x deflexão para o compósito geopolimérico com 4 camadas figura 48, observa-se que a tensão máxima diminuiu comparado aos resultados alcançados pelo compósito de três camadas. Esses resultados indicaram que ao se colocar mais camadas no compósito pode-se ter afetado a região interfacial entre a fibra e a matriz. Um numero maior de camadas pode ter causado a formação de vazios, e propagação de fissuras além de uma dispersão menos uniforme da matriz no reforço.

A tabela 13 contém os valores encontrados para tensão de primeira fissura, σ_{1f} , deflexão de primeira fissura, d_{1f} , e tensão máxima σ_u para compósitos com 3 camadas e 4 camadas.

Tabela 13: Resultados do ensaio de flexão.

	Três camadas	Quatro camadas
Tensão de primeira fissura (σ_{1f})	8 MPa	16,5 MPa
Deflexão de primeira fissura (d_{1f})	1,5 mm	2 mm
Tensão máxima (σ_u)	21,4 MPa	19,5 MPa

Ao analisar os gráficos percebe-se que houve um aumento de tensão após o aparecimento da primeira fissura. A principal diferença entre os dois compósitos está na primeira fase, onde percebe-se um aumento na tensão de primeira fissura, indo de 8 MPa para 16,5 MPa.

O aumento na resistência à flexão em geopolímeros foi possível através da adição das fibras. O uso do tecido proporcionou a abertura de fissuras antes do rompimento da placa. Na figura 49 são apresentadas imagens da propagação de fissuras no compósito geopolimérico. Nota-se que a placa sofreu alta deformação até a ruptura total.



Figura 49: Padrão de fissuração típico dos compósitos pré-fissurados, observados durante os ensaios.

Foram medidos os números de fissuras durante o tempo, na figura 50 o gráfico mostra que o compósito apresentou um total de 22 fissuras.

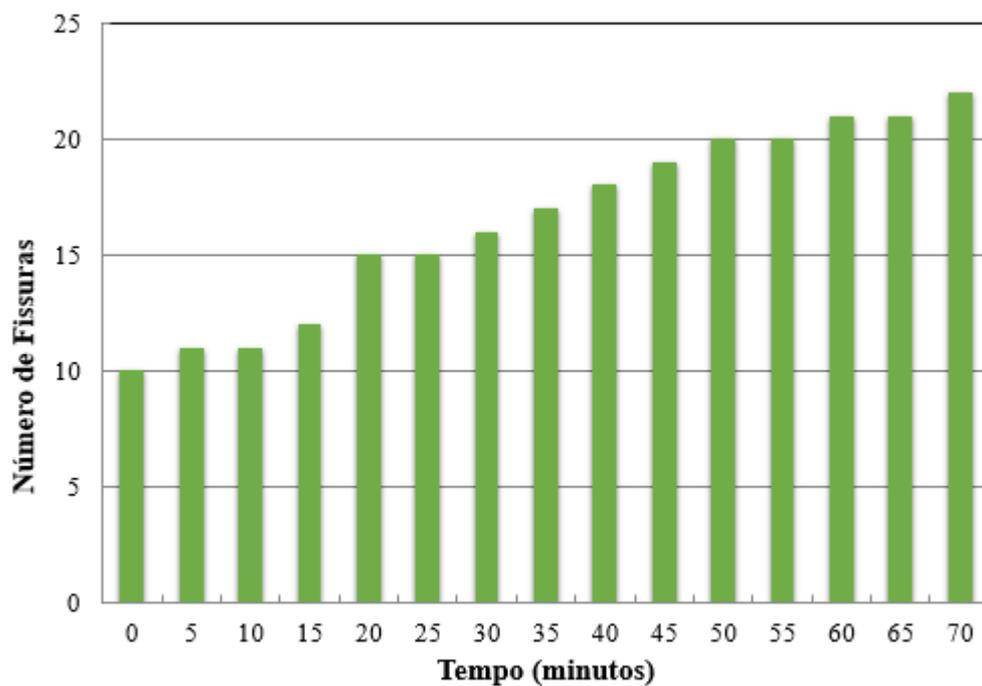


Figura 50: Gráfico de tempo x número de Fissuras

5.4 Análises microestruturais

Na maioria dos materiais cimentícios o mais fraco é o aparecimento de microfissuras (MONTEIRO, 2006). Ao fabricar o geopolímero surgiram inúmeras microfissuras, afim de eliminá-las foi adicionado areia a mistura. Isso tornou a matriz com uma estrutura mais densa, como podemos observar na figura 51, além de aumentar a resistência e durabilidade da pasta geopolimérica. Podemos ressaltar o papel da sílica solúvel para a ativação alcalina, ela foi responsável pelo desenvolvimento da microestrutura do material, o que também foi encontrado por Palomo *et al.* (2004).

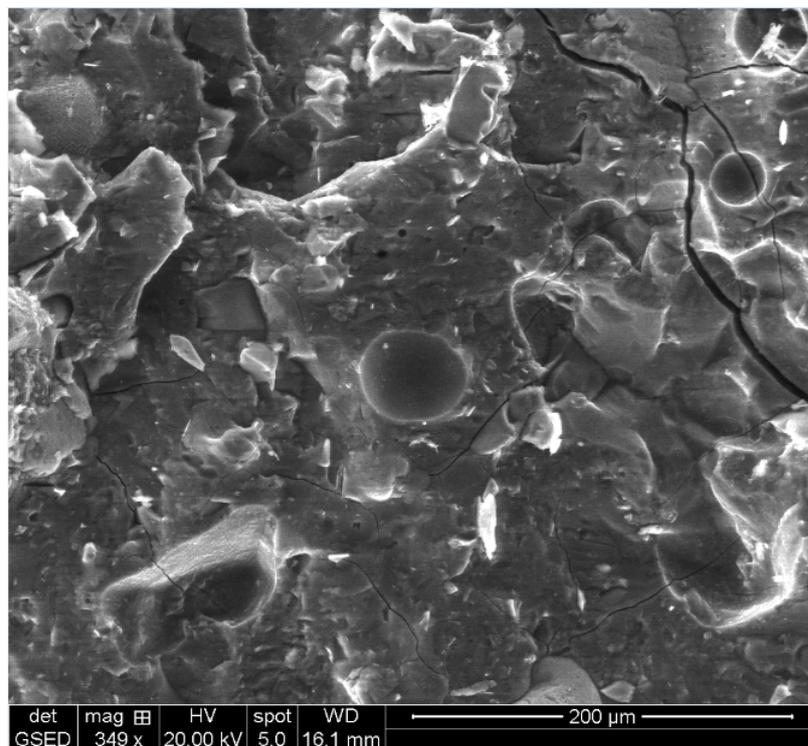


Figura 51: Micrografia da matriz geopolimérica aos 14 dias

Na figura 52 podemos observar a micrografia do compósito geopolimérico.

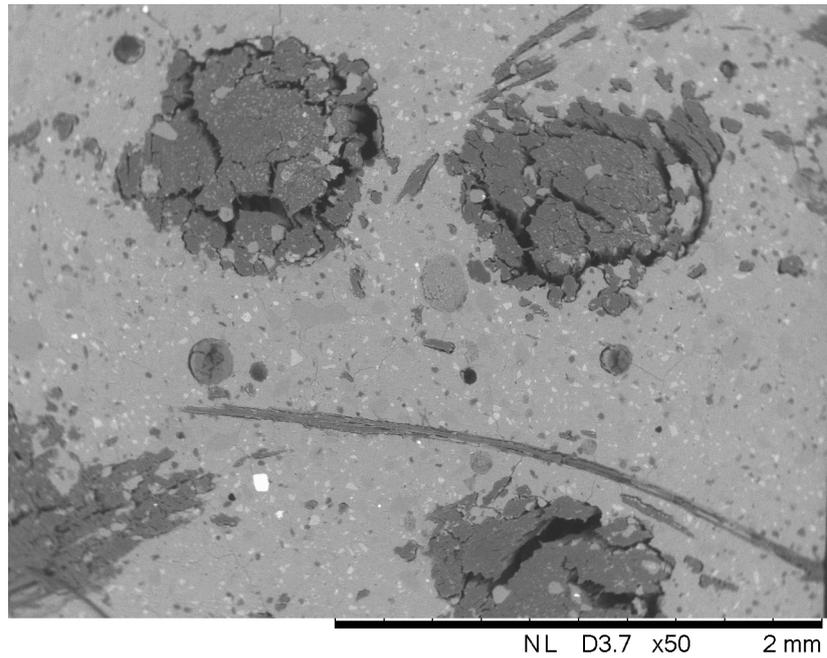


Figura 52: *Micrografia do compósito geopolimérico*

Imagens de MEV na superfície das fibras no compósito (Figura 53).

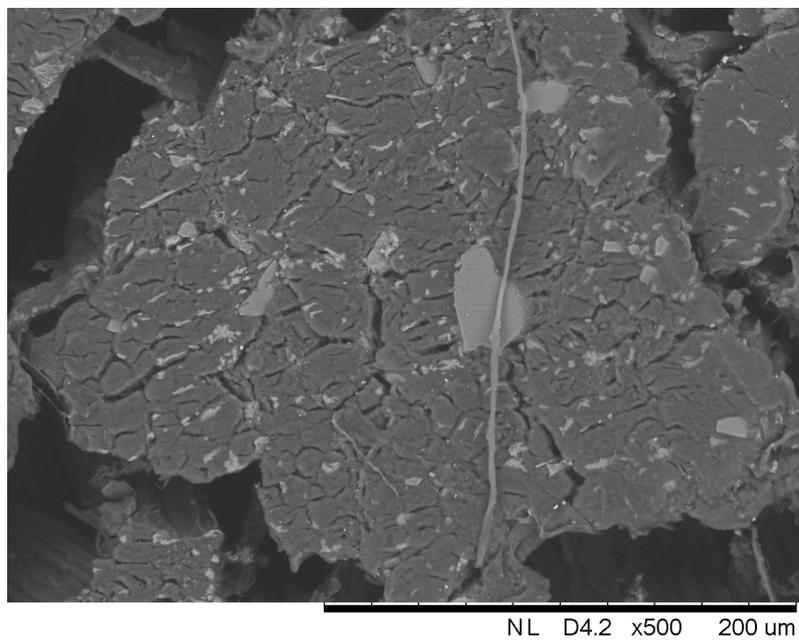


Figura 53: *Micrografia da superfície da fibra de juta no compósito geopolimérico*

Imagens de MEV foram realizadas na superfície lateral das fibras no compósito (Figura 54).

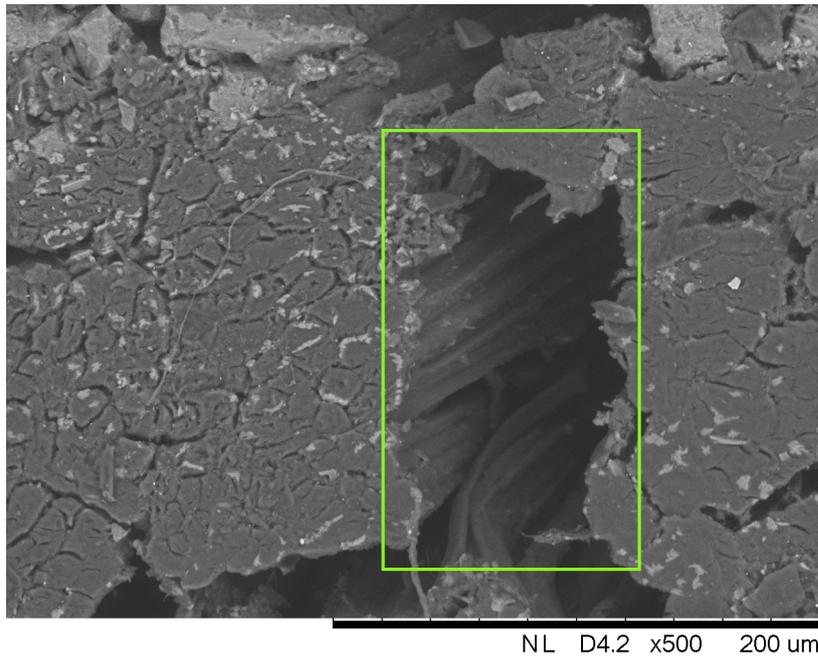


Figura 54: *Micrografia da superfície lateral da fibra de juta no compósito geopolimérico*

Analisando-se as micrografias do compósito verifica-se que as fibras foram envolvidas na matriz, a zona de transição do compósito pode ser visto na figura 52. Na imagem 53, a superfície da fibra indica o molhamento eficiente da fibra pela matriz, onde nota-se que os lúmens foram encharcados e houve o espalhamento da fase matriz. A lateral da fibra (Figura 54), mostra que a superfície lateral da fibra ainda apresenta a mesma estrutura antes de ser colocada no compósito, observa-se que a fibra não sofreu degradação no meio alcalino.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 Conclusões

A caracterização dos materiais é uma ferramenta importante para entendermos a matriz e o reforço, bem como cada componente se comporta separadamente. Neste trabalho foram realizados ensaios afim de entender as propriedades dos materiais. As principais conclusões estão listadas abaixo:

- Na caracterização dos materiais constituintes da matriz observou-se que a metacaulinita e cimento possuíam massas específicas e granulometria aproximadas. A composição química apresentou Al e SiO em todos os constituintes que são responsáveis pela geopolimerização. Os difratogramas indicaram a presença de quartzo na metacaulinita e sílica.
- Na caracterização do reforço os ensaios físicos indicaram índice de cristalinidade de 35% para o tecido de juta e 61% para o fio. Os dois apresentaram absorção e teor de umidade bem próximos. Os ensaios de tração que foram realizados no fio e no tecido mostraram resultados com alongamento na deformação, as micrografias mostraram a morfologia da fibra que ao ser submetida a processos de tecelagem sofrem alterações na micro estrutura. O comportamento químico indicou teor de 51,67% de celulose indica que a fibra possui uma boa resistência mecânica se relacionarmos com o índice de cristalinidade e tensão na deformação.
- Na produção da matriz e do compósito observou-se o aparecimento de micro-fissuras, para a eliminação dessas, foi adicionado areia a mistura. Isso proporcionou um melhor espalhamento dos grãos e aumento nas propriedades mecânicas.
- A resistência de tensão na compressão da matriz geopolimérica foi encontrado valores de 58,29 Mpa aos 28 dias. Esse resultado foi obtido a cura na temperatura ambiente. A natureza dos constituintes utilizados (granulometria, composição) foram responsáveis pelas resistências apresentadas.

- No ensaio de tração direta, observou-se que os valores de tensão de primeira fissuração e o de tensão máxima, apresentaram resultados de 0,42 MPa e 1,53 MPa, respectivamente. Ao utilizar-se as fibras no compósito geopolimérico pode-se aumentar a resistência à tração, controlando a propagação de fissuras e aumentar a deformação suportada.
- Os ensaios de resistência a flexão foram realizados em compósitos geopoliméricos com 3 e 4 camadas, apresentaram tensão de primeira fissura de 8,0 e 16,5 MPa, e tensões máximas de 21,4 e 19,5 MPa, respectivamente. Percebeu-se que ao aumentar a quantidade de camadas houve uma redução na resistência a flexão.
- A micrografia da matriz e do compósito geopolimérico indicou uma estrutura densa e aparecimentos de vazios, alguns grãos podem ser vistos isso decorre do fato que não houve completa dissolução da sílica na mistura. Nas micrografias do compósito observou-se alta aderência na zona de transição entre a fibra e a matriz onde percebeu-se que as duas fases trabalharam conjuntamente.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

Para as futuras pesquisas em compósitos geopoliméricos reforçados com fibras naturais, as sugestões são:

- Realizar ensaios de absorção na matriz e compósito geopolimérico;
- Estudar o uso de aditivos na dosagem como super plastificantes;
- Analisar comportamento reológico e térmico da matriz da matriz geopolimérica;
- Comparar o uso de ativadores com o uso de hidróxido de sódio e hidróxido de potássio;
- Fabricar compósitos geopoliméricos com outro tipo de fibras naturais, variando comprimento e concentração das fibras;
- Estudar varias dosagens para obter uma matriz mais resistente e densa para utilização em compósitos com fibras naturais;
- Realizar tratamento nas fibras naturais afim de melhorar as propriedades mecânicas;
- Executar ensaios de arrancamento para melhor entender o comportamento fibra-matriz;
- Avaliar a durabilidade dos compósitos geopoliméricos, tanto para envelhecimento natural como para envelhecimento acelerado.

Referências Bibliográficas

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova**. [S.l.]: 2003, NBR5738.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos**. [S.l.]: 2007, NBR5739.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Ensaio metálicos - Ensaio de tração à temperatura ambiente**. [S.l.]: 2002, NBR6892.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Determinação de Umidade por Secagem em Estufa**. [S.l.]: 1986, NBR9656.

AGARWAL, B.; BROUTMAN, L. **Analysis and performance of fiber composites, 1980**. [S.l.]: John Wiley, New York.

AGOPYAN, V. **Materiais Reforçados com Fibras para a Construção Civil nos Países em Desenvolvimento: o uso de Fibras Vegetais**. Tese (Doutorado) — Tese (Livre-Docência) Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, 1991.

ANDINI, S.; CIOFFI, R.; COLANGELO, F.; GRIECO, T.; MONTAGNARO, F.; SANTORO, L. Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products. **Waste management**, Elsevier, v. 28, n. 2, p. 416–423, 2008.

ARIOZ, O.; KOCKAR, O. M. An experimental study on the mechanical and microstructural properties of geopolymers. **Procedia Engineering**, Elsevier, v. 42, p. 100–105, 2012.

ASHBEE, K. H. **Fundamental principles of fiber reinforced composites**. [S.l.]: CRC Press, 1993.

BAKHAREV, T. Geopolymeric materials prepared using class f fly ash and elevated temperature curing. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 35, n. 6, p. 1224–1232, 2005.

BARBOSA, V. F.; MACKENZIE, K. J. Synthesis and thermal behaviour of potassium silicate geopolymers. **Materials Letters**, Elsevier, v. 57, n. 9, p. 1477–1482, 2003.

- BHATNAGAR, A.; SAIN, M. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, SAGE Publications, v. 24, n. 12, p. 1259–1268, 2005.
- BLEDZKI, A.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in polymer science**, Elsevier, v. 24, n. 2, p. 221–274, 1999.
- BOGOEVA-GACEVA, G.; AVELLA, M.; MALINCONICO, M.; BUZAROVSKA, A.; GROZ-DANOV, A.; GENTILE, G.; ERRICO, M. E. Natural fiber eco-composites. **Polymer composites**, Wiley Online Library, v. 28, n. 1, p. 98–107, 2007.
- BRÍGIDA, A.; CALADO, V.; GONÇALVES, L.; COELHO, M. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier, v. 79, n. 4, p. 832–838, 2010.
- BRISTOW, C. S. Brahmaputra river: channel migration and deposition. Special Publications of SEPM, 1987.
- BROWNING, B. L. The chemistry of wood. Interscience (Wiley), 1963.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentals of materials science and engineering**. [S.l.]: Wiley, 2013.
- CARMAN, P. Constitution of colloidal silica. **Transactions of the Faraday Society**, Royal Society of Chemistry, v. 36, p. 964–973, 1940.
- CHAND, N.; VERMA, S.; ROHATGI, P. Tensile, impact and moisture studies of sisal-polyester composites. **Tropical science**, 1987.
- COUTTS, R. Wood-fibre reinforced plaster. **Journal of materials science**, Springer, v. 21, n. 8, p. 2959–2964, 1986.
- COUTTS, R. Banana fibres as reinforcement for building products. **Journal of Materials Science Letters**, Springer, v. 9, n. 10, p. 1235–1236, 1990.
- DAVIDOVITS, J. **Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process**. [S.l.]: Google Patents, set. 18 1984. US Patent 4,472,199.
- DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements. In: **First international conference on alkaline cements and concretes**. [S.l.: s.n.], 1994. v. 1, p. 131–149.
- DAVIDOVITS, J. Chemistry of geopolymeric systems, terminology. In: **Geopolymer**. [S.l.: s.n.], 1999. v. 99, p. 9–40.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Chemistry and Applications. Institut Géopolymère (Geopolymer Institute): Saint-Quentin, France, 2008.** [S.l.], 2008.

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

DERAMAN, M.; ZAKARIA, S.; MURSHIDI, J. A. Estimation of crystallinity and crystallite size of cellulose in benzylated fibres of oil palm empty fruit bunches by x-ray diffraction. **Japanese Journal of Applied Physics**, IOP Publishing, v. 40, n. 5R, p. 3311, 2001.

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

DUXSON, P.; PROVIS, J. L. Designing precursors for geopolymer cements. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 91, n. 12, p. 3864–3869, 2008.

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

FENGEL, D. Wegener g. wood chemistry, ultrastructure. **Reactions. New York: Walter de Gruyter & Co**, p. 337–338, 1984.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Characterisation of fly ashes. potential reactivity as alkaline cements? **Fuel**, Elsevier, v. 82, n. 18, p. 2259–2265, 2003.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: effect of the activator. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 35, n. 10, p. 1984–1992, 2005.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. **Microporous and Mesoporous materials**, Elsevier, v. 91, n. 1, p. 111–119, 2006.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PUERTAS, F.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: influence of the type of alkaline activator. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 86, n. 8, p. 1389–1394, 2003.

FIDELIS, M. E. A. *et al.* The influence of fiber treatment on the mechanical behavior of jute textile reinforced concrete. In: TRANS TECH PUBL. **Key Engineering Materials**. [S.l.], 2014. v. 600, p. 469–474.

FIDELIS, M. E. A.; PEREIRA, T. V. C.; GOMES, O. d. F. M.; SILVA, F. de A.; FILHO, R. D. T. The effect of fiber morphology on the tensile strength of natural fibers. **Journal of Materials Research and Technology**, Elsevier, v. 2, n. 2, p. 149–157, 2013.

FOLKES, M.; WONG, W. Determination of interfacial shear strength in fibre-reinforced thermoplastic composites. **Polymer**, Elsevier, v. 28, n. 8, p. 1309–1314, 1987.

FONSECA, V. **Estudo comparativo das propriedades mecânicas em compósitos poliéster/sisal quimicamente tratados**. Tese (Doutorado) — Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 1998.

GEOPOLYMER. Out. 2015. <http://www.geopolymer.com.br>. Julho 22, 2015. Disponível em: <<http://www.geopolymere.com.br>>.

GLUKHOVSKY, V. Soil silicates, 1959. **Gosstroizdat Publish, Kiev, USSR**, 1959.

GLUKHOVSKY, V. *et al.* High strength slag-alkaline cements. In: **Proceedings of the 7th international congress on the chemistry of cement, Paris**. [S.l.: s.n.], 1980.

GOOGLEEARTH. Fev. 2016. <http://www.googleearth.com.br>. Fevereiro 06, 2016. Disponível em: <<http://www.googleearth.com.br>>.

GRIM, R. E. Concept of diagenesis in argillaceous sediments. **AAPG Bulletin**, American Association of Petroleum Geologists, v. 42, n. 2, p. 246–253, 1958.

HARDJITO, D.; FUNG, S. S. Fly ash-based geopolymer mortar incorporating bottom ash. **Modern Applied Science**, v. 4, n. 1, p. p44, 2009.

HARDJITO, D.; SUMAJOUW, D. M.; WALLAH, S.; RANGAN, B. *et al.* Fly ash-based geopolymer concrete. **Australian Journal of Structural Engineering**, v. 6, n. 1, p. 77, 2005.

HEITZMANN, L. *et al.* **Aplicação de materiais de fontes renováveis na indústria automobilística–Daimler Chrysler do Brasil Ltda**. [S.l.]: SIMEA, 2001.

HULL. **An introduction to composite materials**. [S.l.]: Cambridge university press, 1996.

ILER, R. K. The colloid chemistry of silica and silicates. **Soil Science**, LWW, v. 80, n. 1, p. 86, 1955.

- ILER, R. K. *et al.* **The chemistry of silica**. [S.l.]: Wiley, New York, 1979.
- ISAIAS, G. Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia dos materiais. **São Paulo: IBRACON**, 2007.
- JAARSVELD, J. V.; DEVENTER, J. V.; LORENZEN, L. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part i. theory and applications. **Minerals Engineering**, Elsevier, v. 10, n. 7, p. 659–669, 1997.
- JONES, F. R. **Handbook of polymer-fibre composites**. [S.l.]: Longman, 1994.
- JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PAVITHRAN, C. Viscoelastic properties of short-sisal-fiber-filled low-density polyethylene composites: Effect of fiber length and orientation. **Materials Letters**, Elsevier, v. 15, n. 3, p. 224–228, 1992.
- KHEDARI, J.; WATSANASATHAPORN, P.; HIRUNLABH, J. Development of fibre-based soil–cement block with low thermal conductivity. **Cement and concrete composites**, Elsevier, v. 27, n. 1, p. 111–116, 2005.
- KLEIN, C.; HURLBUT, C. S.; DANA, J. D.; MINERALOGUE, G. **Manual of mineralogy**. [S.l.]: Wiley New York, 1993.
- KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: a review and prospects for the minerals industry. **Minerals Engineering**, Elsevier, v. 20, n. 14, p. 1261–1277, 2007.
- KRIVENKO, P.; GUZIY, S. Fire resistant alkaline portland cements. In: **Alkali activated materials? research, production and utilization 3rd conference, Prague, Czech Republic**. [S.l.: s.n.], 2007. p. 333–347.
- KRIVENKO, P. V. Alkaline cements. In: **International conference on alkaline cements and concretes**. [S.l.: s.n.], 1994. v. 1, p. 11–130.
- LEÃO, M. A. **Fibras de licuri: um reforço alternativo de compósitos poliméricos**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.
- LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I. S. **Wood structure and composition**. [S.l.]: M. Dekker, 1991.
- LI, C.; SUN, H. A review: The comparison between alkali-activated slag (si+ ca) and meta-kaolin (si+ al) cements. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 40, n. 9, p. 1341–1349, 2010.
- LUZ, A. B. d.; POSSA, M. V.; ALMEIDA, S. L. d. Tratamento de minérios. In: **Tratamento de minérios**. [S.l.]: CETEM, 1998.

LYON, R. E. **Fire-resistant materials: research overview**. [S.l.], 1997.

MAGALHÃES, J. Tecnologia de obtenção da madeira. **PENEDO, WR Uso da madeira para fins energéticos. Belo Horizonte, MG, CETEC-Centro Tecnológico de Minas Gerais**, p. 55–66, 1980.

MAJIDI, B. Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: a review. **Materials Science and Technology**, Maney Publishing, v. 24, n. 2, p. 79–87, 2009.

MAZZA, S. d. S. Estudo das propriedades mecânicas da aderência do sistema argamassa de reparo com cimento geopolimérico substrato de concreto com cimento portland. 2010.

MELO FILHO, J. Durabilidade química e térmica e comportamento mecânico de compósitos de alto desempenho reforçados com fibras de sisal. **Universidade Federal do Rio de Janeiro**, 2012.

MELO, L. G. D. A. Síntese e caracterização de geopolímeros contendo filitos. **INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**, 2011.

MENDES, T. Propriedades de resistência à tração e ao impacto de compósitos poliéster/sisal. um estudo comparativo. **Mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN, Natal, RN**, 1992.

MENDES, T. Propriedades mecânicas, físicas e químicas de compósitos cimentícios reforçados com fibras longas de juta e malva. **Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal do Amazonas**, 2013.

MESQUITA, R. G. d. A. Inclusão de materiais lignocelulósicos na produção de compósitos plásticos. 2013.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. [S.l.]: CRC Press, 2005.

MONTEIRO, P. **Concrete: Microstructure, Properties, and Materials**. [S.l.]: McGraw-Hill Publishing, 2006.

MOTA, R. C. d. S. Análise de viabilidade técnica de utilização da fibra de bananeira com resina sintética em compósitos. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

MURRAY, H. H. Clays. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Wiley Online Library, 1986.

NEEDLES, H. L. **Textile fibers, dyes, finishes, and processes**. [S.l.]: Standard Publishers Distributors, 2001.

OLIVEIRA, M. H. Principais matérias-primas utilizadas na indústria têxtil. **BNDES Setorial**, n. 5, p. 1–47, 1997.

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: a review. part 2. about materials and binders manufacture. **Construction and Building Materials**, Elsevier, v. 22, n. 7, p. 1315–1322, 2008.

PALOMO, A.; ALONSO, S.; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, A.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. Alkaline activation of fly ashes: Nmr study of the reaction products. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 87, n. 6, p. 1141–1145, 2004.

PALOMO, A.; GLASSER, F. Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin. **British ceramic. Transactions and journal**, Institute of Materials, v. 91, n. 4, p. 107–112, 1992.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M.; BLANCO, M. Alkali-activated fly ashes: a cement for the future. **Cement and concrete research**, Elsevier, v. 29, n. 8, p. 1323–1329, 1999.

PAN, Z.; LI, D.; YU, J.; YANG, N. Properties and microstructure of the hardened alkali-activated red mud–slag cementitious material. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 33, n. 9, p. 1437–1441, 2003.

PEREIRA, D.; SILVA, F.; THAUMATURGO, C. Concreto de cimento geopolimérico reforçado com fibras de aço. **IME. RJ, Brasil**, 2005.

PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M. Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. **São Paulo, IPT**, 1988.

PINTO, A. T. Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina do metacaulino. 2004.

PINTO, A. T. **Introdução ao estudo dos geopollímeros**. [S.l.: s.n.], 2006.

PIRES, E. N. *et al.* Efeito do tratamento de superfície em fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi. Florianópolis, SC, 2009.

POPOVICS, S. **Concrete materials: properties, specifications, and testing**. [S.l.]: William Andrew, 1992.

PROVIS, J. L.; DEVENTER, J. S. J. V. **Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications**. [S.l.]: Elsevier, 2009.

RAMESH, M.; PALANIKUMAR, K.; REDDY, K. H. Mechanical property evaluation of sisal–jute–glass fiber reinforced polyester composites. **Composites Part B: Engineering**, Elsevier, v. 48, p. 1–9, 2013.

RAO, Y.; XIANG, B. Determination of total ash and acid-insoluble ash of chinese herbal medicine *prunellae spica* by near infrared spectroscopy. **Yakugaku Zasshi**, v. 129, n. 7, p. 881–886, 2009.

REDDY, N.; YANG, Y. Properties of high-quality long natural cellulose fibers from rice straw. **Journal of agricultural and food chemistry**, ACS Publications, v. 54, n. 21, p. 8077–8081, 2006.

RICKARD, W. D.; WILLIAMS, R.; TEMUJIN, J.; RIESSEN, A. V. Assessing the suitability of three australian fly ashes as an aluminosilicate source for geopolymers in high temperature applications. **Materials Science and Engineering: A**, Elsevier, v. 528, n. 9, p. 3390–3397, 2011.

ROCHA, J.; KLINOWSKI, J. ^{29}Si and ^{27}Al magic-angle-spinning nmr studies of the thermal transformation of kaolinite. **Physics and Chemistry of Minerals**, Springer, v. 17, n. 2, p. 179–186, 1990.

RODRIGUES, T. M. C. G. **Argamassas e betões geopoliméricos: estado da arte e potencial de industrialização em Portugal**. Tese (Doutorado) — INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA, 2014.

ROWELL, R. M.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S. Characterization and factors effecting fiber properties. **Natural Polymers and Agrofibers Bases Composites. Embrapa Instrumentacao Agropecuaria, P. O. Box 741, Sao Carlos, 13560-970 SP, Brazil, 2000.**, p. 115–134, 2000.

ROWELL, R. M.; PETERSEN, R.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M. A. *et al.* Cell wall chemistry. **Handbook of wood chemistry and wood composites**, CRC Press, Boca Raton, p. 35–74, 2005.

ROY, A.; CHAKRABORTY, S.; KUNDU, S. P.; BASAK, R. K.; MAJUMDER, S. B.; ADHIKARI, B. Improvement in mechanical properties of jute fibres through mild alkali treatment as demonstrated by utilisation of the weibull distribution model. **Bioresource technology**, Elsevier, v. 107, p. 222–228, 2012.

SANTOS, A. M. **Estudo de Compósitos Híbridos Polipropileno/Fibras de Vidro e Coco Para Aplicações em Engenharia. 2006. 76f.** Tese (Doutorado) — Dissertação (mestrado)–Universidade Federal do Paraná, 2006.

- SANTOS, C. P.; REIS, I.; MOREIRA, J.; BRASILEIRO, L. Papel: como se fabrica. **Química nova na escola**, v. 14, p. 36–39, 2001.
- SAVASTANO, H.; WARDEN, P.; COUTTS, R. Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites. **Cement and Concrete Composites**, Elsevier, v. 22, n. 5, p. 379–384, 2000.
- SCHMÜCKER, M.; MACKENZIE, K. J. Microstructure of sodium polysialate siloxo geopolymer. **Ceramics International**, Elsevier, v. 31, n. 3, p. 433–437, 2005.
- SCHWARTZ, M. M. **Composite materials handbook**. [S.l.]: McGraw-Hill, 1984.
- SEVERO, C.; COSTA, D.; BEZERRA, I.; MENEZES, R.; NEVES, G. Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativado alcalinamente. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, n. 2, 2013.
- SILVA, A. C. E. **Estudo da durabilidade de compósitos reforçados com fibras de celulose**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2002.
- SILVA, F. A. N. G. da. **Estudos de caracterização tecnológica e beneficiamento do caulim da região Borborema-Seridó (RN)**. Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, 2007.
- SILVA, P. D.; SAGOE-CRENSTIL, K. Medium-term phase stability of Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O geopolymer systems. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 38, n. 6, p. 870–876, 2008.
- SILVA, R. V. da. **Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2003.
- SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. d. A.; GOMIDE, J. L.; REIS, F. P.; PILÓ-VELOSO, D. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. **Revista Árvore, Viçosa, MG**, SciELO Brasil, v. 30, n. 6, p. 1009–1016, 2006.
- SJOSTROM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. [S.l.]: Elsevier, 1993.
- SOUSA, S. M. T. de. **Efeito da ativação alcalina dos aluminossilicatos nas propriedades mecânicas e microestruturais de compósitos argilosos prensados**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal da Paraíba, 2011.
- SOUTSOS, M.; BOYLE, A. P.; VINAI, R.; HADJIERAKLEOUS, A.; BARNETT, S. J. Factors influencing the compressive strength of fly ash based geopolymers. **Construction and Building Materials**, 2015.

- SWANEPOEL, J.; STRYDOM, C. Utilisation of fly ash in a geopolymeric material. **Applied Geochemistry**, Elsevier, v. 17, n. 8, p. 1143–1148, 2002.
- TAPPI-T222OM-02. **Acid - insoluble lignin in wood and pulp**. [S.l.: s.n.], 2006.
- TAPPI-T222OM-88. **Acid - insoluble lignin in wood and pulp**. [S.l.: s.n.], 1988.
- TAPPI-T257OM-85. **Sampling and preparing wood for analysis**. [S.l.: s.n.].
- THAKUR, R. N.; GHOSH, S. Effect of mix composition on compressive strength and microstructure of fly ash based geopolymer composites. **ARPN Journal of engineering and applied sciences**, v. 4, n. 4, p. 68–74, 2009.
- TÍMÁR-BALÁZSY, Á.; EASTOP, D. **Chemical principles of textile conservation**. [S.l.]: Routledge, 1998.
- TITA, S. P.; PAIVA, J. d.; FROLLINI, E. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos: matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, SciELO Brasil, v. 12, n. 4, p. 228–239, 2002.
- TOLEDO FILHO, R. Materiais compósitos reforçados com fibras naturais: caracterização experimental. **DEC-PUC-Rio/DEC-Imperial College-Londres, UK**, 1997.
- TORGAL, F. P.; GOMES, J.; JALALI, S. Cimento portland versus ligantes geoplíméricos: considerações económicas sobre as implicações do mercado do carbono no custo do betão. Universidade da Beira Interior, 2005.
- VINCENT, J. F. A unified nomenclature for plant fibres for industrial use. **Applied Composite Materials**, Springer, v. 7, n. 5-6, p. 269–271, 2000.
- WILLIAMS, G. I.; WOOL, R. P. Composites from natural fibers and soy oil resins. **Applied Composite Materials**, Springer, v. 7, n. 5-6, p. 421–432, 2000.
- XU, H.; DEVENTER, J. S. V. Geopolymerisation of multiple minerals. **Minerals Engineering**, Elsevier, v. 15, n. 12, p. 1131–1139, 2002.
- XU, H.; DEVENTER, J. V. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. **International Journal of Mineral Processing**, Elsevier, v. 59, n. 3, p. 247–266, 2000.
- YOUNG, R. **Fibers (Vegetable)**. **Kirk-Otthmer encyclopedia of chemical Technology 4 th. Ed. Volume 10. J.** [S.l.]: Wiley & Sons, Inc, 1994.

ZHANG, X.; NGUYEN, D.; PAICE, M. G.; TSANG, A.; RENAUD, S. Degradation of wood extractives in thermo-mechanical pulp by soybean lipoxygenase. **Enzyme and microbial technology**, Elsevier, v. 40, n. 4, p. 866–873, 2007.