

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

ESTUDO DA ADIÇÃO DE CELULOSE EM COMPÓSITO  
GEOPOLIMÉRICO

FERNANDA CAROLINE LEITE HONORATO

MANAUS  
2019

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

FERNANDA CAROLINE LEITE HONORATO

ESTUDO DA ADIÇÃO DE CELULOSE EM COMPÓSITO  
GEOPOLIMÉRICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Amazonas como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Lizandro Manzato

Coorientador: Prof. Dr. Ruy Alexandre de Sá Ribeiro

MANAUS  
2019



**ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº. 019/2019**

ATA DA DEFESA DA DISSERTAÇÃO AO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL

DATA DO EXAME: 07/11/2019

DISCENTE: Fernanda Caroline Leite Honorato

ORIENTADOR: Prof. Dr. Lizandro Manzato

BANCA EXAMINADORA: (Nome Completo)

Prof. Dr. Lizandro Manzato (Presidente)

Prof. Dr. João de Almeida Melo Filho (Membro Interno)

Prof. Dr. Dércio Luiz Reis (Membro Externo)

TITULO DA PROPOSTA DE DISSERTAÇÃO: **ESTUDO DA ADIÇÃO DE CELULOSE EM COMPÓSITO GEOPOLIMÉRICO**

LOCAL: Sala Multiuso II da Faculdade de Tecnologia

HORA DE INÍCIO: 16h00

De acordo com o Regimento Interno do **Programa Pós – Graduação em Engenharia Civil**, aprovados pelo Conselho de Ensino e Pesquisa/CONSEP/UFAM e CAPES, o (a) aluno (a) submeteu sua dissertação em forma escrita e oral, sendo após exposição de cerca de 35 minutos arguido oralmente pelos membros da banca, tendo tido como resultado:

A aprovação por unanimidade de sua dissertação. O (A) aluno (a) foi considerado aprovado, podendo pleitear o título de Mestre.

Reprovação de sua Dissertação. O (A) aluno (a) não foi considerado aprovado (a) na sua Defesa de Dissertação. Não podendo pleitear o título de Mestre.

Na forma regulamentar foi lavrada a presente ata que será assinada pelos membros da banca e pelo (a) aluno (a).

Observações ACABAR AS CONSIDERAÇÕES DA BANCA

Manaus, 07 de novembro de 2019

Prof. Dr. Lizandro Manzato (Presidente)

Prof. Dr. João de Almeida Melo Filho (Membro Interno)

Prof. Dr. Dércio Luiz Reis (Membro Externo)

Fernanda Caroline Leite Honorato (Discente)

## Ficha Catalográfica

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

H774e Honorato, Fernanda Caroline Leite  
Estudo da adição de celulose em compósito geopolimérico /  
Fernanda Caroline Leite Honorato. 2019  
93 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Lizandro Manzato  
Coorientador: Ruy Alexandre de Sá Ribeiro  
Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade  
Federal do Amazonas.

1. Geopolímero. 2. Compósito. 3. Celulose. 4. Placas. I. Manzato,  
Lizandro II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Dedicado à minha avó Alvina e minha mãe Fabíola, por todo amor e incentivo em todos os momentos da minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela benção da vida e por me conceber saúde e forças em todas as dificuldades desse longo caminho.

A minha família, em especial minha avó Alvina Oliveira e minha mãe Fabíola Leite, por sempre estarem para mim nas melhores e piores horas. Por me incentivarem no caminho dos estudos e a correr atrás dos meus sonhos. Devo tudo que sou a vocês duas.

Ao meu orientador, professor Lizandro Manzato, por todo o conhecimento transmitido, confiança, paciência e auxílio no decorrer do mestrado.

Ao meu coorientador, professor Ruy de Sá Ribeiro, por me acolher no INPA durante os ensaios de compressão e sempre me dar conselhos para a melhoria do trabalho.

A minha amiga de infância Maria Clara Macedo, por me ouvir nas piores horas e sempre me dar uma palavra de incentivo para não desanimar da pesquisa.

Aos meus amigos de batalha do mestrado Luana Oliveira, Raquel Andrade, Erick Oliveira e Kathellen Costa, por toda a ajuda e companheirismo nesses mais de dois anos. Obrigada por tudo, desde o início com a produção de inúmeros corpos de prova de compressão até os ensaios finais vocês me ajudaram.

Aos meus velhos amigos Ariel Praia e Elias Souza, por estarem do meu lado desde o colégio, passando pela graduação e agora no mestrado, em mais uma etapa vencida. E também a minha amiga Ana Claudia Cabrinha, que apesar de não ter prosseguido no mestrado, sempre me apoiou quando precisei.

As empresas Suzano Papel e Celulose e Mizu Cimentos S. A., por fornecerem, respectivamente, a celulose e o cimento, materiais fundamentais para a realização dessa pesquisa.

Aos técnicos do Laboratório de Nanotecnologia do Instituto Federal do Amazonas,

Wanisson Pessoa e Mitsuo Lopes, pelo auxílio prestado no laboratório com a utilização da mufla para calcinação, os ensaios de DRX e produção de geopolímero.

Ao técnico do Laboratório de Materiais de Construção Nilson, pela ajuda no corte dos corpos de prova e ao técnico do Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos, Diogo, pela realização do ensaio de flexão.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, por contribuírem na minha formação repassando conhecimentos e experiências que levarei pra vida.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa que possibilitou minha dedicação ao mestrado.

A Universidade Federal do Amazonas, minha segunda casa por vários anos, por toda oportunidade e conhecimento adquiridos.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

## ***RESUMO***

Placas com matriz geopolimérica reforçadas com celulose foram produzidas e caracterizadas. Na composição do geopolímero foram utilizados o metacaulim produzido a partir da calcinação do caulim, o cimento e a sílica juntamente com o hidróxido de potássio como ativador alcalino. Para a caracterização desses materiais, foram realizados os ensaios de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e Espectroscopia de infravermelhos (FTIR) além do ensaio de absorção de água na celulose. O ensaio de compressão na matriz geopolimérica foi realizado com as idades de 1, 3, 7 e 28 dias para averiguação de sua resistência e determinação da idade a serem realizados os ensaios posteriores. Verificou-se que a resistência final aos 7 dias foi equivalente a 76% da resistência aos 28 dias, que correspondeu a 40,44 MPa. Quanto aos ensaios de flexão a quatro pontos, a matriz apresentou comportamento similar nas idades ensaiadas, apresentando uma resistência média de 1,95 MPa e 2,04 MPa nas idades de 7 e 14 dias, respectivamente, e apresentando fratura frágil. O compósito apresentou aumento de resistência após a tensão de primeira fissura e grande deflexão. Na idade de 7 dias, obteve-se uma resistência de 3,13 MPa com uma deflexão de aproximadamente 3 mm, enquanto a idade de 14 dias apresentou uma resistência média de 4,02 MPa correspondendo a cerca de 21,95% de aumento com uma deflexão por volta de 1,8 mm. A densidade aparente e absorção de água da matriz apresentaram resultados de 1,66 g/cm<sup>3</sup> e 18,45%, contra 1,52 g/cm<sup>3</sup> e 21,32% do compósito, aos 14 dias.

**Palavras-chave:** Geopolímero, celulose, compósito, placas.

## ABSTRACT

Cellulose reinforced geopolymer matrix plates were produced and characterized. In the geopolymer composition, metakaolin produced from kaolin calcination, cement and silica were used together with potassium hydroxide as alkaline activator. For the characterization of these materials, the X ray diffraction (XRD), X ray fluorescence (FRX) and infrared spectroscopy (FTIR) tests were performed, as well as the cellulose water absorption test. The compression test in the geopolymer matrix was performed at the ages of 1, 3, 7 and 28 days to determine its strength and to determine the age to be performed the subsequent tests. The final resistance at 7 days was found to be equivalent to 76% of the resistance at 28 days, which corresponded to 40.44 MPa. Regarding the four-point flexion tests, the matrix presented similar behavior at the tested ages, presenting an average resistance of 1.95 MPa and 2.04 MPa at the ages of 7 and 14 days, respectively, and presenting a fragile fracture. The composite showed increased strength after first crack stress and great deflection. At the age of 7 days, a resistance of 3.13 MPa was obtained with a deflection of approximately 3 mm, while the age of 14 days had an average resistance of 4.02 MPa corresponding to about 21.95% increase with a deflection around 1.8 mm. The apparent density and water absorption of the matrix showed results of 1.66 g / cm<sup>3</sup> and 18.45%, against 1.52 g / cm<sup>3</sup> and 21.32% of the composite at 14 days.

**Key words:** Geopolymer, cellulose, composites, plates.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação das fibras naturais.....	17
Figura 2 - Componentes da fibra de madeira dura.....	19
Figura 3 - Área de árvores plantas no Brasil em 2016.....	20
Figura 4 - Histórico da produção e consumo de celulose no Brasil de 2009 a 2018.....	21
Figura 5 - Distribuição das empresas produtoras de celulose e papel pelo Brasil.....	22
Figura 6- Visão geral do processo de produção da celulose.....	23
Figura 7 - Preparação da madeira.....	25
Figura 8 - Processos de polpação.....	26
Figura 9 - Processos de polpação realizados no Brasil em 2017.....	27
Figura 10 - Esquema dos processos industriais na produção de celulose kraft.....	33
Figura 11 - Ciclo de recuperação química.....	34
Figura 12 - Estruturas dos polissialatos.....	38
Figura 13 - Estrutura do caulim.....	39
Figura 14 - Esboço do processo de geopolimerização.....	45
Figura 15 - Jazida de caulim.....	53
Figura 16 - Placas de celulose.....	54
Figura 17 - Produção do metacaulim: (a) Mufla, (b) Recipiente com metacaulim.....	55
Figura 18 - Espectômetro.....	55
Figura 19 - Difratoômetro.....	56
Figura 20 - Imersão da celulose em água.....	57
Figura 21 – Esquema de preparação do geopolímero.....	58
Figura 22 – Materiais para preparo do silicato de potássio.....	59
Figura 23 – Preparação do silicato de potássio: (a) Adição de KOH, (b) Recipiente em repouso.....	59
Figura 24 – Mistura dos materiais: (a) Manual; (b) Automático com vácuo.....	60
Figura 25 – Moldagem do geopolímero: (a) ensaio de compressão; (b) ensaio de flexão.....	61
Figura 26 - Desmoldagem de corpo de prova de compressão.....	61
Figura 27 - Ensaio de compressão.....	62
Figura 28 - Esquema de moldagem.....	63
Figura 29 - Primeira tentativa de moldagem do compósito.....	64
Figura 30 - Trincas no corpo de prova.....	64
Figura 31 - Demarcação da placa e alicate utilizado.....	65
Figura 32 - Moldagem do compósito.....	65
Figura 33 - Corte dos corpos de prova.....	66
Figura 34 - Ensaio de flexão.....	67
Figura 35 - Aparelhagem utilizada nos ensaios.....	68
Figura 36 - Difratoograma do caulim e do metacaulim.....	71
Figura 37 - Difratoograma da sílica.....	72
Figura 38 - Difratoograma do cimento.....	72
Figura 39 - Espectro do caulim e do metacaulim.....	73
Figura 40 - Gráfico resistência à compressão x deformação.....	75
Figura 41 - Difratoograma do geopolímero.....	76
Figura 42 - Gráfico resistência à tração na flexão x deformação com 7 dias.....	77
Figura 43 - Gráfico resistência à tração na flexão x deformação com 14 dias.....	78
Figura 44 - Modo de fratura da matriz.....	79
Figura 45 - Modo de fratura do compósito.....	80
Figura 46 - Trincas no compósito após os ensaios físicos.....	81

Figura 48 - Curvas de flexão da matriz com 7 dias. ....	92
Figura 49 - Curvas de flexão do compósito com 14 dias. ....	93
Figura 50 - Curvas de flexão da matriz com 14 dias. ....	93
Figura 51 - Curvas de flexão do compósito com 14 dias. ....	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reserva e produção de caulim em 2013.....	40
Tabela 2 - Aplicação dos geopolímeros. ....	47
Tabela 3 - Composição química da fibra de madeira e da celulose. ....	54
Tabela 4 – Quantidades de materiais para produção do geopolímero.....	58
Tabela 5 - Composição química do caulim, do metacaulim, do cimento da Sílica e do KOH. ....	70
Tabela 6 - Absorção de água da celulose. ....	74
Tabela 7 - Resistência média à compressão dos corpos de prova .....	75
Tabela 8 -Valores médios das propriedades mecânicas obtidas no ensaio de flexão.....	79
Tabela 9 - Valores médios da densidade aparente e absorção.....	80

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
<b>GERAL .....</b>	<b>16</b>
<b>ESPECÍFICOS .....</b>	<b>16</b>
<b>ESTRUTURA DO TRABALHO .....</b>	<b>16</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1. FIBRAS DE CELULOSE .....</b>	<b>17</b>
2.1.1. Classificação e estrutura .....	17
2.1.2. Eucalipto .....	18
<b>2.2. INDÚSTRIA DE CELULOSE NO BRASIL .....</b>	<b>20</b>
<b>2.3. PROCESSO DE PRODUÇÃO DA CELULOSE .....</b>	<b>22</b>
2.3.1. Florestamento .....	23
2.3.2. Exploração e preparação da madeira .....	24
2.3.3. Polpação .....	25
2.3.3.1. Processo mecânico .....	27
2.3.3.2. Processo termomecânico .....	27
2.3.3.3. Processo quimitemecânico .....	28
2.3.3.3. Processo semiquímico .....	28
2.3.3.4. Processos químicos .....	29
2.3.4. Lavagem e depuração .....	30
2.3.5. Deslignificação por oxigênio .....	31
2.3.6. Branqueamento .....	32
2.3.7. Preparação do estoque .....	32
2.3.8. Recuperação química .....	33
<b>2.4. GEOPOLÍMEROS .....</b>	<b>35</b>
2.4.1. Introdução .....	35
2.4.2. Estrutura do geopolímero .....	36
2.4.3. Precursores geopoliméricos .....	38
2.4.3.1. Caulim e metacaulim .....	38
2.4.3.2. Cinza volante .....	41
2.4.3.3. Diferenças entre o metacaulim e a cinza volante .....	41
2.4.4. Ativação alcalina .....	42
2.4.5. Geopolimerização .....	43
2.4.6. Propriedades e aplicabilidade dos geopolímeros .....	45
<b>2.5. MATERIAIS COMPÓSITOS .....</b>	<b>47</b>
2.5.1. Introdução .....	47
2.5.2 O uso de materiais compósitos na Engenharia Civil .....	48
2.5.2.1. Compósitos de matriz cimentícia reforçados com fibras de celulose .....	48
2.5.2.2. Compósitos de matriz geopolimérica reforçados com fibras de celulose .....	50
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>53</b>

<b>3.1. MATERIAIS.....</b>	<b>53</b>
<b>3.2. PRODUÇÃO DO METACAULIM.....</b>	<b>54</b>
<b>3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....</b>	<b>55</b>
3.3.1. Composição química .....	55
3.3.2. Difração de raios X (DRX) .....	56
3.3.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	56
3.3.4. Absorção de água da celulose.....	57
<b>3.4. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ .....</b>	<b>58</b>
3.4.1. Dosagem.....	58
3.4.2. Processamento.....	58
3.4.2.1. Preparação do silicato de potássio.....	58
3.4.2.2. Mistura dos materiais.....	59
3.4.2.3. Moldagem.....	60
3.4.2.4. Desmoldagem e cura .....	61
3.4.3. Ensaio.....	62
3.4.3.1. Ensaio de compressão .....	62
3.4.3.2. Ensaio de DRX.....	63
<b>3.5. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO .....</b>	<b>63</b>
3.5.1. Dosagem e moldagem.....	63
3.5.2. Ensaio.....	66
3.5.2.1. Ensaio de flexão em quatro pontos.....	66
3.5.2.2. Ensaio físicos .....	67
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>69</b>
<b>4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....</b>	<b>69</b>
4.1.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA .....	69
4.1.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	70
4.1.3. Espectroscopia de infravermelho (FTIR) .....	73
4.1.4. Absorção de água da celulose.....	74
<b>4.2. CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ .....</b>	<b>74</b>
4.2.1. Ensaio de compressão.....	74
4.2.2. Ensaio de DRX.....	75
<b>4.3. CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO .....</b>	<b>76</b>
4.3.1. Ensaio de flexão a quatro pontos.....	76
4.3.2. Ensaio físicos.....	80
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>82</b>
<b>5.1. CONCLUSÕES .....</b>	<b>82</b>
<b>5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>83</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>85</b>

# 1. INTRODUÇÃO

Os impactos causados pela ação do homem no meio ambiente tiveram grandes avanços no século passado gerando uma preocupação global acerca do assunto. Diante disso, o incentivo à criação de novos materiais e tecnologias vêm ganhando destaque como uma alternativa sustentável, com a criação de materiais compósitos. Segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA, 2019), a indústria da construção civil tem papel fundamental para a realização desse objetivo pois é o setor de atividades humanas onde os recursos naturais são mais consumidos e utilizados de forma intensiva, além de gerar uma grande quantidade de resíduos.

Nesse contexto, a recente tecnologia do geopolímero tem sido considerada uma potencial substituição ao uso do Cimento Portland tradicional. Criado por DAVIDOVITS na segunda metade do século XX, o termo geopolímero é uma adaptação moderna das técnicas utilizadas nos antigos impérios romano e egípcio, onde se produz materiais dotados de características similares a outros que existem na natureza, com boa resistência mecânica e química, baixa permeabilidade, durabilidade e ótima resistência a altas temperaturas (DAVIDOVITS, 1994a).

Até recentemente, grande parte dos compósitos destinados a fabricação de produtos da construção civil, como telhas, divisórias, placas, painéis, entre outros, eram reforçados com fibra de amianto. Contudo, foi comprovado que o uso dessa fibra apresenta riscos à saúde com um potencial cancerígeno sendo, portanto, proibida sua aplicação (SAVASTANO; WARDEN; COUTTS (2000). Alternativas para substituir tais fibras vem sendo pesquisadas já a algum tempo, com ênfase na utilização de fibras vegetais, como os estudos de D'ALMEIDA; MELO FILHO; TOLEDO FILHO (2009), MELO FILHO (2012), ALOMAYRI; SHAIKH; LOW (2013), entre outros.

A presente pesquisa pretende comparar os parâmetros de uma argamassa geopolimérica com um compósito fabricado com a mesma matriz, porém reforçada com celulose.

## **OBJETIVOS**

### **GERAL**

Estudar o comportamento físico e mecânico de compósitos geopoliméricos com adição de celulose.

### **ESPECÍFICOS**

- Caracterizar os materiais precursores do geopolímero, através dos ensaios de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Produzir o geopolímero;
- Analisar o comportamento mecânico da matriz geopolimérica, com os ensaios de compressão e flexão a quatro pontos;
- Produzir compósitos geopoliméricos com adição de celulose;
- Analisar a resistência mecânica dos compósitos com a adição da celulose, através do ensaio de flexão a quatro pontos;
- Analisar fisicamente os compósitos através dos ensaios de densidade aparente e absorção de água.

### **ESTRUTURA DO TRABALHO**

O capítulo 1 apresenta a introdução e os objetivos geral e específicos da dissertação.

O capítulo 2 mostra a revisão bibliográfica, a qual aborda: a classificação e estrutura das fibras vegetais e suas propriedades; a importância da indústria da celulose no Brasil e o processo de fabricação da celulose; a origem, estrutura e características dos geopolímeros; a classificação e características dos materiais compósitos, bem como alguns estudos relacionados.

O capítulo 3 descreve os materiais utilizados na pesquisa, os procedimentos realizados nos ensaios de caracterização dos materiais e os ensaios realizados na matriz geopolimérica e no compósito.

O capítulo 4 mostra os resultados e discussões dos ensaios realizados.

O capítulo 5 apresenta as considerações finais.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Fibras de celulose

#### 2.1.1. Classificação e estrutura

As fibras de celulose, conhecidas também como fibras celulósicas ou vegetais, são classificadas de acordo com sua origem. A Figura 1 apresenta as principais classificações, obtidas por meio do caule, da folha, da semente e da madeira. Para a realização dessa pesquisa utilizou-se como reforço a celulose obtida do eucalipto, classificada em fibra vegetal obtida da madeira dura.

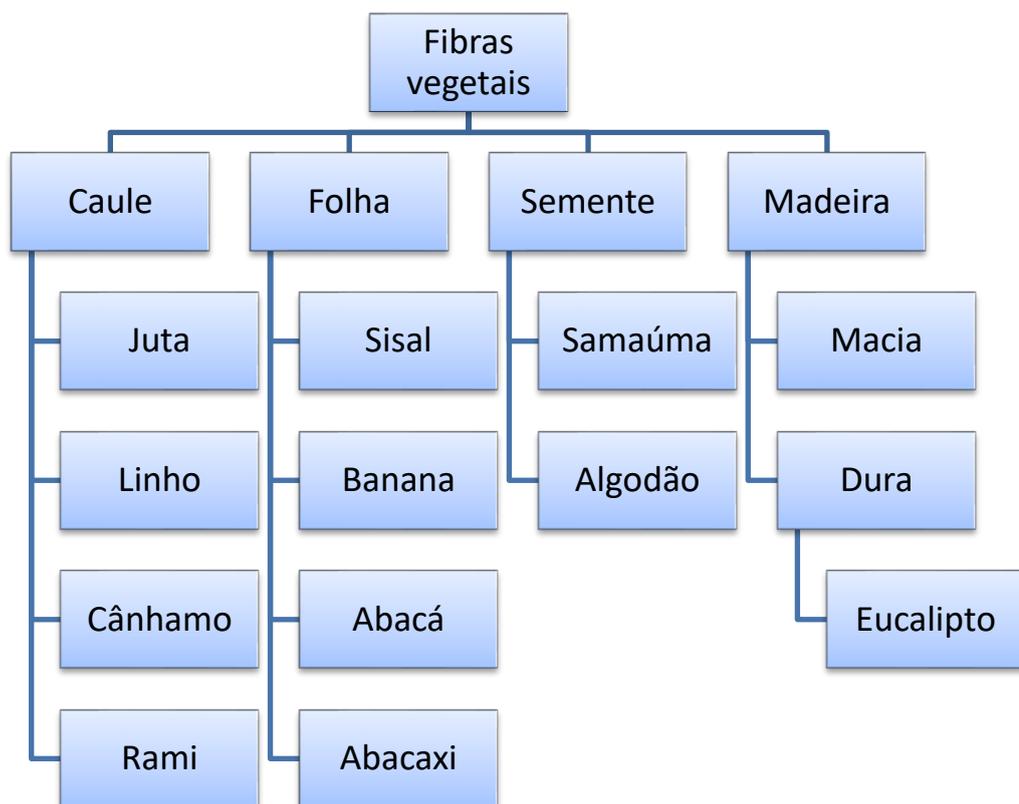


Figura 1 - Classificação das fibras naturais.

Fonte: Adaptado de JAWAID; ABDUL KHALIL (2011).

### 2.1.2. Eucalipto

As árvores do gênero eucalipto (*Eucalyptus*) são originárias da Oceania, com maior incidência na Austrália, com cerca de 600 espécies. Essas espécies apresentam árvores de diferentes composições, comportando árvores altas (que atingem entre trinta e cinquenta metros), árvores baixas (atingindo de dez a vinte e cinco metros) e ainda, arbustos. Essa diversidade deve-se à capacidade adaptativa do eucalipto às condições climáticas e do solo (MORA; GARCIA, 2000). A partir do século XIX, as sementes começaram a se espalhar pelo mundo, sendo o Chile o primeiro país sul-americano a obtê-las. Estipula-se que elas foram introduzidas no Brasil por volta de 1855 a 1868, porém, somente em 1904 deu-se início aos estudos do eucalipto no Brasil por Edmundo Navarro de Andrade, considerado o pai da eucaliptocultura no Brasil. Ao notar que a planta vinha se adaptando positivamente ao ambiente e tendo seu crescimento sobressaído em relação a outras espécies, ele intensificou a cultura da planta, visando fins econômicos (FOELKEL, 2005).

Com o decorrer dos anos o cultivo e o estudo do eucalipto no Brasil foram se intensificando com o surgimento de pequenas empresas de fabricação de celulose e papel. Em 1970, já eram produzidas cerca de 700 mil toneladas anuais de celulose mas, a partir de 1974 esse setor alavancou de vez, quando foi lançado o Programa Nacional de Papel e Celulose (PNPC), que apoiou o crescimento das empresas através de parcerias com o Banco Nacional de Desenvolvimento econômico (FOELKEL, 2005).

A produção de celulose no Brasil tem como matéria-prima a utilização de madeira proveniente de florestas plantadas em sua maioria da madeira do gênero *Eucalyptus*, que vem crescendo a cada ano (DIAS; SIMONELLI, 2013). De acordo com BITTENCOURT (2004), a madeira é a melhor matéria-prima para a produção da celulose e do papel, pois atende aos seguintes requisitos:

- a) Alta disponibilidade, de tal modo que possibilita o funcionamento constante da fábrica;
- b) Não se deteriora rapidamente com o armazenamento;
- c) Não tem custos elevados com a colheita e o transporte;
- d) Tem custos baixo na conversão da matéria-prima, onde o rendimento é alto e a qualidade do produto boa;

- e) Há demanda suficiente do produto a um preço que assegure uma operação lucrativa.

A fibra obtida da madeira do eucalipto é curta, com comprimentos variando entre 0,8 a 1,2 mm e se encontra no grupo de fibras de madeira folhosa ou hardwood (madeira dura) (PIOTTO, 2003). A Figura 2 mostra os componentes presentes nas fibras de madeira dura e suas proporções aproximadas.

De acordo com a Figura 3, em 2016 o plantio de eucalipto ocupou 5,67 milhões de hectares de um total de 7,84 milhões de hectares de área, o que representou 72,32% do total de árvores plantadas em comparação com as do gênero pinus e outras. Isso se deve porque o eucalipto brasileiro apresenta a maior produtividade (medida em volume de madeira produzida por unidade de área ao ano) e a menor rotação do mundo (tempo decorrido entre o plantio e a colheita das árvores), apresentando baixos custos de fabricação de celulose em comparação aos outros países, devido ao rápido crescimento das florestas, às condições climáticas e à eficiência do manejo florestal (VALENÇA; MATTOS, 2001).

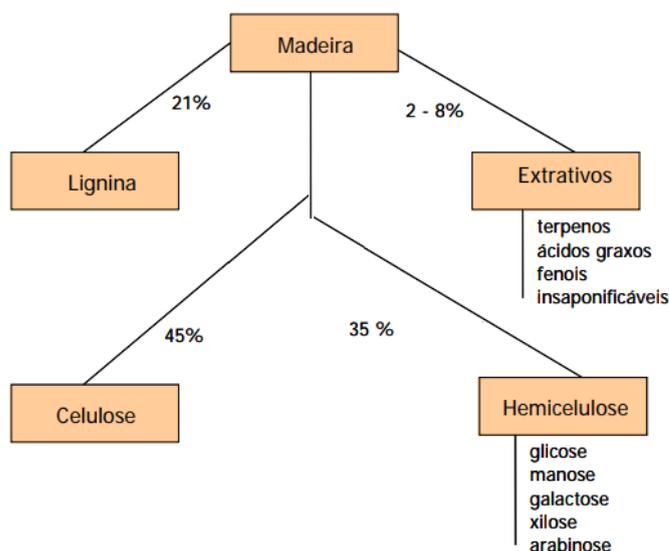


Figura 2 - Componentes da fibra de madeira dura.

Fonte: Adaptado de PIOTTO (2003).

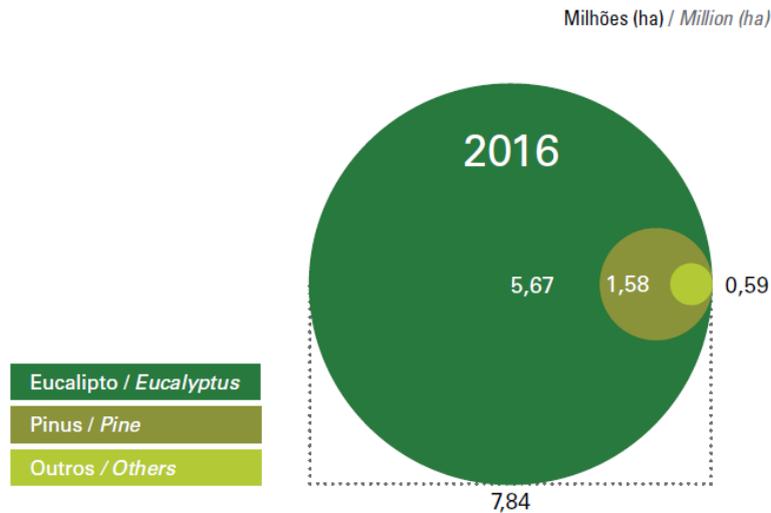


Figura 3 - Área de árvores plantadas no Brasil em 2016.

Fonte: IBA (2017).

## 2.2. Indústria de celulose no Brasil

Atualmente, a indústria brasileira de celulose é a segunda maior do mundo com produção de cerca de 21.000 mil toneladas por ano, perdendo apenas para os EUA, que produzem cerca de 48.500 toneladas por ano. Cerca de 70% do total produzido no Brasil é exportado enquanto 30% é destinado ao mercado interno. De acordo com a Figura 4, de 2009 a 2018 a produção nacional de celulose aumentou em 7.770 mil toneladas, provocado principalmente pelo aumento das exportações para os países da Europa e para a China (IBA, 2019).



Figura 4 - Histórico da produção e consumo de celulose no Brasil de 2009 a 2018.

Fonte: IBA (2019).

A maioria das empresas de celulose e papel estão localizadas nas regiões Sul e Sudeste do país, facilitando a exportação para os principais mercados consumidores. A Figura 5 mostra a distribuição das empresas produtoras de celulose e papel pelo Brasil.

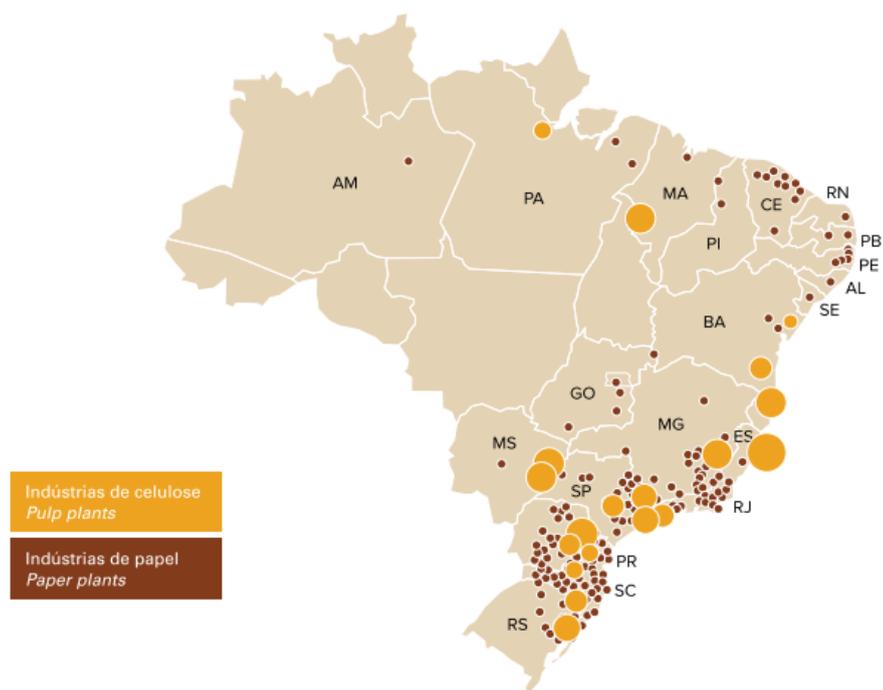


Figura 5 - Distribuição das empresas produtoras de celulose e papel pelo Brasil.

Fonte: IBA (2017).

### 2.3. Processo de produção da celulose

O processo de produção de celulose consiste em várias etapas que englobam desde a captação da matéria prima até a obtenção do produto, a celulose branqueada, como podem ser vistas na Figura 6.



Figura 6- Visão geral do processo de produção da celulose.

### 2.3.1. Florestamento

No Brasil, a madeira utilizada no setor de celulose e papel é proveniente de florestas em sua grande maioria de eucalipto. As árvores são cultivadas em área específicas, com insumos de qualidade e depois colhidas para uso industrial, em um ciclo constante de plantio e colheita, garantindo a sustentabilidade do setor (FANTUZZI NETO, 2012).

A execução da fase do florestamento engloba as seguintes etapas (CAMPOS, 2011):

- a) produção de mudas;
- b) preparo do solo;
- c) sulcamento e marcação do solo;
- d) plantio;
- e) proteção e cuidados posteriores ao plantio;
- f) manejo;
- g) exploração e transporte de matéria-prima.

Os métodos para a produção de mudas são: a semeadura direta em recipientes (germinação de sementes), reprodução vegetativa, estaquia ou macroestaquias (enraizamento de estacas) e micropropagação “in vitro” (microestaquias) (CAMPOS, 2011).

Atualmente, as empresas têm prezado cada vez mais pela qualidade do produto final, sendo que a seleção da matéria-prima tem papel fundamental nesse aspecto. Assim, é utilizado para florestamento um grande número de clones de eucalipto que passaram por melhoramentos de suas características silviculturais. Apenas depois de estudos silviculturais e tecnológicos é que os clones são escolhidos para multiplicação e formação de florestas homogêneas que irão apresentar alta produtividade florestal e alta qualidade tecnológica para produção da polpa de celulose (FANTUZZI NETO, 2012).

No preparo do solo são feitos o nivelamento, a limpeza da superfície e a aração, que tem como objetivo incorporar matéria orgânica superficial ao solo e promover aeração do mesmo. Além disso, é realizado o sulcamento e a demarcação do lugar onde as mudas serão plantadas. Antes do plantio, as mudas são rigorosamente selecionadas nos viveiros e dispostas em tubetes, onde são enviadas para o campo, e plantadas diretamente nas covas de maneira manual ou mecânica. Após isso faz-se o controle das pragas, irrigação e demais cuidados necessários para o crescimento da árvore. O manejo das florestas de eucalipto se caracteriza pelo sistema de talhadia, onde as árvores são cortadas depois de atingirem certa idade, entre 6 a 8 anos. (CAMPOS, 2011).

### 2.3.2. Exploração e preparação da madeira

O sistema de exploração consiste nos trabalhos de manuseio da madeira, desde o seu corte, passando pelo transporte até a chegada na fábrica. Nesse processo estão incluídos diferentes tipos e números de máquinas (colheita mecânica) ou pessoas (colheita manual) que desempenham as seguintes funções (CAMPOS, 2011):

- a) Corte da árvore;
- b) Traçamento (segmentação das árvores em toras);
- c) Derrama (retirada dos ramos);

- d) Descascamento (realizado por máquinas ou na fábrica);
- e) Empilhamento e cubagem;
- f) Carregamento;
- g) Transporte para a fábrica por meio rodoviário, marítimo ou ferroviário.

Ao chegar na fábrica, as toras são pesadas e inspecionadas quanto às suas características como diâmetro, comprimento, etc. No caso das toras onde não houve o descascamento na floresta, esta é levada a um tambor descascador. As toras descascadas são então picadas até virarem cavacos. Os cavacos também são inspecionados e selecionados de acordo com suas especificações de espessura, comprimento e baixo percentual de resíduos, visando o sucesso da etapa de cozimento nos digestores e sua transformação em polpa (CAMPOS, 2011). A Figura 7 mostra uma visão geral desse processo.

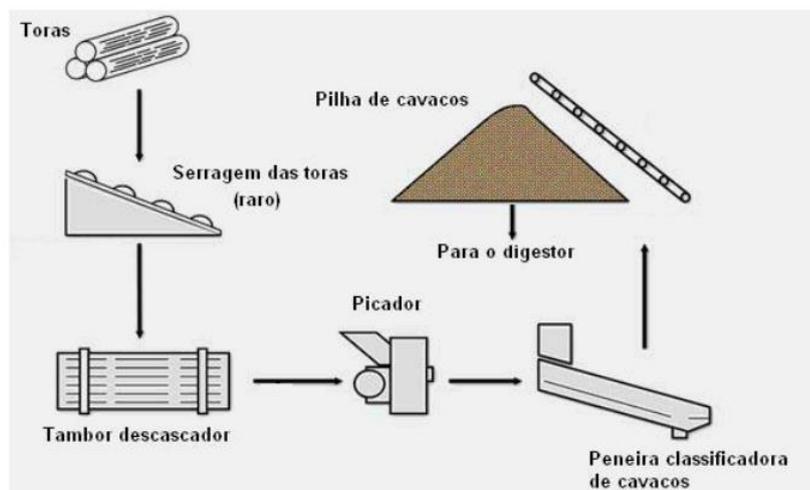


Figura 7 - Preparação da madeira.

Fonte: CAMPOS (2011).

### 2.3.3. Polpação

A polpação consiste na separação das fibras dos demais componentes presentes no organismo vegetal, com ênfase na extração da lignina, que atua como uma liga entre as células, conferindo rigidez à madeira. Existem diversos tipos de processos de polpação, os quais geram pastas com características diferenciadas. Eles são classificados de acordo com seus rendimentos

em polpa ou pH utilizado (IPT, 1998; BITTENCOURT, 2004; NAVARRO et al., 2007). A Figura 8 mostra os tipos de polpação, divididas em processos de alto rendimento e processos químicos. A Figura 9 apresenta os processos de polpação utilizados no Brasil em 2017. Nota-se que o processo de polpação química kraft é amplamente o mais utilizado.

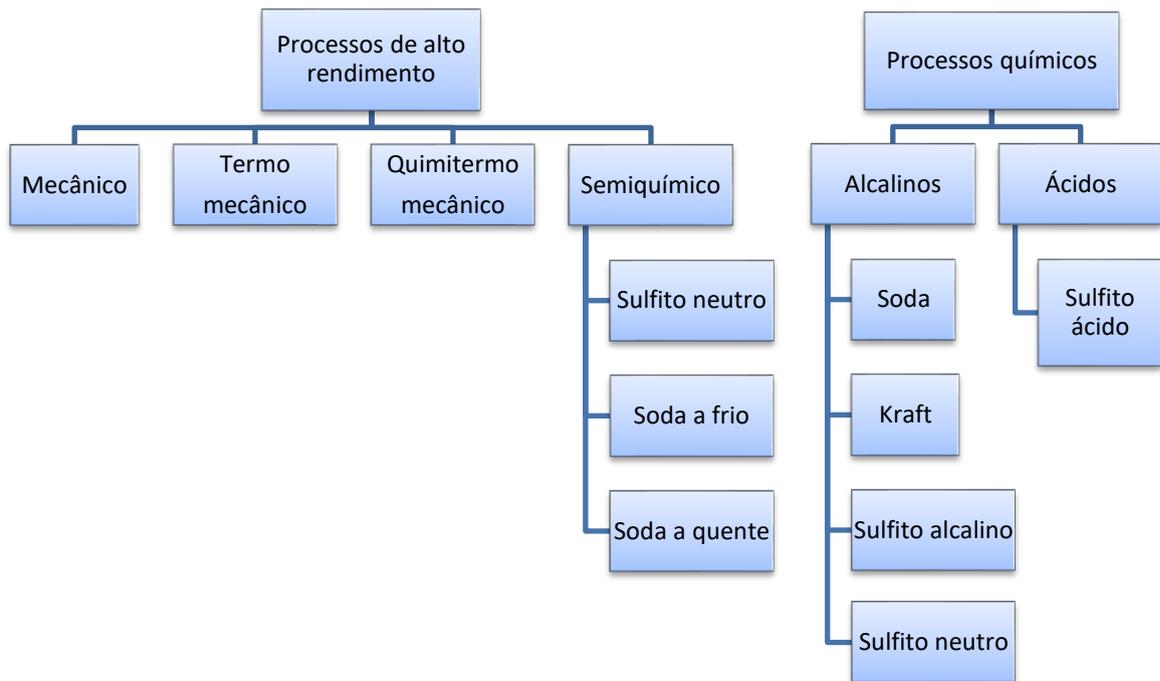


Figura 8 - Processos de polpação.

Fonte: adaptado de CAMPOS (2011).

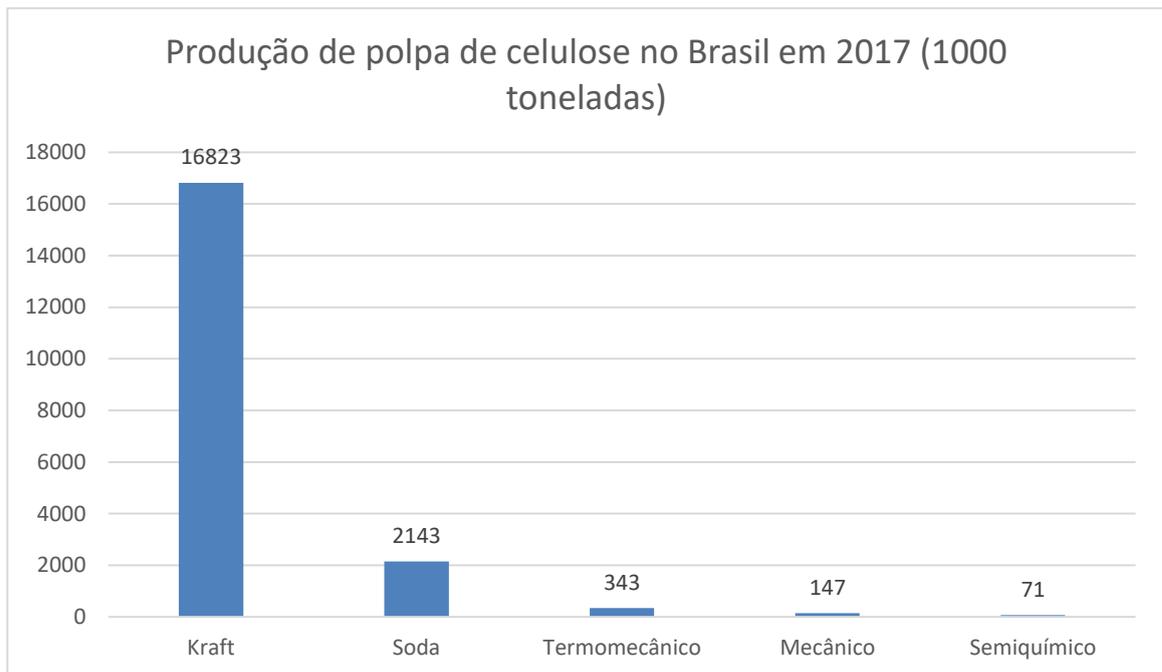


Figura 9 - Processos de polpação realizados no Brasil em 2017.

Fonte: FAO (2018).

#### 2.3.3.1. Processo mecânico

No processo de polpação mecânico, os cavacos de madeira são prensados a úmido contra um disco giratório cuja superfície é coberta por um material abrasivo, reduzindo-as a uma pasta fibrosa denominada “pasta mecânica”, podendo-se alcançar um rendimento que varia de 93 a 98% (PIOTTO, 2003).

Além da celulose, a polpa mecânica possui uma grande porção de fragmentos da parede da fibra celular e fibras quebradas, as quais são importantes para as propriedades ópticas da polpa mecânica. Nesse processo, não é possível uma separação completa dos demais constituintes do vegetal, obtendo-se então uma pasta barata, de aplicação limitada, pois o papel produzido a partir dela tende a envelhecer com certa rapidez por causa da oxidação da lignina residual, mesmo depois de passar pela etapa de branqueamento. É utilizada principalmente em jornais, revistas, papelão e papéis absorventes (guardanapos, toalha, etc.) (NAVARRO et al., 2007; EK; GELLERSTEDT; HENROKSSON, 2009).

#### 2.3.3.2. Processo termomecânico

No processo termomecânico ou TMP (Thermomechanical pulping), os cavacos são aquecidos com vapor, em torno de 140°C, provocando uma transição do estado rígido para o estado plástico na madeira e seus componentes. Em seguida é realizado o desfibramento mecânico com refinador a disco. A quantidade de fibras é em parte preservada e, conseqüentemente, as resistências físico-mecânicas das pastas produzidas são superiores a anterior. Nesse processo, é possível um rendimento de 92% a 95%, resultando em uma celulose de melhor qualidade do que a obtida pelo processo mecânico (NAVARRO et al., 2007).

#### 2.3.3.3. Processo quimitemomecânico

O processo quimitemomecânico ou CTMP (Chemithermomechanical pulp) é um derivado do método TMP em que uma menor quantidade de energia é requerida na etapa mecânica. Neste processo, após o amolecimento provocado pelo aquecimento, os cavacos são imersos em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) ou sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) por algumas horas. A energia química desses compostos é capaz de romper algumas forças adesivas intercelulares, causando uma separação maior das fibras. Em seguida, como no método TMP, as fibras seguem para o desfibramento mecânico. A polpa gerada pelo processo CTMP apresenta boas propriedades de resistência desde que as condições de reação sejam apropriadas para resultar altos graus de sulfonação (EK; GELLERSTEDT; HENROKSSON, 2009; BAJPAI, 2015; OLIVEIRA, 2016).

#### 2.3.3.3. Processo semiquímico

O processo semiquímico ou quimiomecânico emprega a combinação dos aditivos químicos com a ação mecânica. Os cavacos de madeira são parcialmente amolecidos em um digestor com os produtos químicos, vapor e calor. Geralmente são utilizados como aditivos químicos o sulfito neutro ou não sulfúrico (Nonsulfur or neutral sulfite semichemical - NSSC), os quais causam a dissolução parcial da lignina, de modo que as fibras fiquem enfraquecidas (OLIVEIRA, 2016).

Depois disso, os cavacos são desfibrados em um refinador pressurizado e lavados para remover o resto do cozimento, produtos químicos de licor e compostos orgânicos dissolvidos da madeira. Posteriormente, essa polpa é refinada novamente, com uma quantidade de 20 a 35% de fibra recuperada ou fibra secundária repolpada, a fim de se obter uma melhor resistência e

rigidez (BAJPAI, 2015). A polpa formada a partir do uso de aditivos NSSC é utilizada para produtos não branqueados onde força e rigidez são importantes, como produção de papel corrugado ou ondulado, bem como papéis à prova de graxa e papéis bond. O rendimento nesse processo gira em torno de 60% a 90% (BAJPAI, 2015; NAVARRO et al., 2007).

#### 2.3.3.4. Processos químicos

Segundo WALKER *apud* BITTENCOURT (2004), a polpação química pode ser dividida em duas classes, de acordo com a faixa de pH em que operam, podendo ser processos ácidos ou processos alcalinos. Este processo envolve o “cozimento” dos cavacos de madeira usando soluções químicas aquosas e temperatura elevada e pressão para extrair fibras de polpa (BAJPAI, 2015).

Nos processos químicos que utilizam sulfito os cavacos são cozidos em digestores com um licor, preparado a partir de um composto de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e uma base  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , etc. A pasta obtida tem um rendimento entre 40 e 60 % e apresenta uma coloração clara que permite o seu uso mesmo sem ser branqueada. Esse processo tem sido substituído pelo processo sulfato, devido à dificuldade de regeneração dos produtos químicos e os conseqüentes problemas com a poluição das águas (NAVARRO et al., 2007).

O processo soda é uma alternativa para produção de polpa sem enxofre, onde a madeira é tratada nos digestores com carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Apresenta um rendimento entre 50 e 60%, porém a polpa não tem muita qualidade. Isso é causado pela elevada temperatura empregada nesse método, onde a viscosidade e a resistência da polpa ficam prejudicadas. Para reverter esse efeito, alguns aditivos vêm sendo utilizados, como a antraquinona e o surfactante (PIOTTO, 2003; ALMEIDA, 2014).

Dentre os processos químicos, o processo kraft ou sulfato é o de maior importância em escala mundial e representa cerca de 90% da produção de polpa química no Brasil (CAMPOS, 2011). Segundo o IPT (1988), a grande difusão e rápida expansão do processo kraft ocorreu pela combinação de vários fatores, como: a possibilidade de adaptação a várias espécies de madeira; possuir um sistema eficiente de recuperação dos reagentes do licor negro; a introdução de processo de branqueamento satisfatório.

A polpação kraft foi patenteada por Dahl, em 1884 e nada mais é que uma modificação do processo soda. Os dois processos são similares, diferindo na aplicação do sulfato de sódio

no processo kraft, ao invés da utilização do carbonato de sódio, a fim de corrigir as perdas do ciclo de recuperação dos reagentes do cozimento (CAMPOS, 2011).

Para encontrar um substituto para o carbonato de sódio como o precursor do processo químico soda, Dahl experimentou a adição de sulfato de sódio no ciclo de recuperação. O sulfato foi quimicamente reduzido a sulfeto pela ação da queima do licor na caldeira de recuperação, e então introduzido no sistema de polpação. Posteriormente, Dahl descobriu que o sulfeto no licor de cozimento acelerou acentuadamente as reações de deslignificação com produção de polpa mais resistente. Os novos papéis produzidos a partir dessa polpa foram chamados de papéis kraft, que significa forte em alemão (MARANESI, 2010).

O processo de polpação kraft consiste no uso de licor de cozimento alcalino de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) para digerir os cavacos de madeira em um vaso de pressão, chamado de digestor, por um período de uma a duas horas. O aquecimento no digestor é feito gradualmente durante 50 a 90 minutos até se atingir a temperatura de 170 °C, a qual permite a impregnação do licor nos cavacos (BITTENCOURT, 2004; BAJPAI, 2015).

O ataque alcalino causa a ruptura das moléculas de lignina em fragmentos menores. Sendo assim, são dissolvidos, aproximadamente, 80% da lignina, 50% das hemiceluloses e 10% da celulose, ocasionando baixos rendimentos, em torno de 45 a 50% (BITTENCOURT, 2004).

Após o cozimento, o conteúdo do digestor é constituído da celulose marrom ou polpa marrom e do licor negro. O licor negro contém a parte da madeira dissolvida (lignina), combinada com reagentes químicos utilizados no início do processo e é reaproveitado no processo de recuperação química das indústrias (CAMPOS, 2011).

#### 2.3.4. Lavagem e depuração

A etapa da lavagem tem como objetivo separar a polpa das impurezas solúveis indesejáveis, como areia, pedras, pedaços de cavacos não cozidos, nós, etc. Dependendo do método que a gerou e da fábrica, a polpa pode passar por uma triagem antes da lavagem e passar por outros processos de lavagem até a etapa final (EK; GELLERSTEDT; HENROKSSON, 2009).

A tecnologia de lavagem mais comum é a lavagem rotativa a vácuo, realizada sequencialmente em duas, três ou quatro unidades de lavagem. Outras tecnologias de lavagem

incluem arruelas de difusão, arruelas de pressão rotativas, filtros de correia horizontais, prensas e arruelas de diluição/extração. As águas residuais do processo são enviadas para a etapa da recuperação química. A lavagem da polpa tem como benefícios (BAJPAI, 2015):

- Minimizar a perda química do ciclo de licor de cozimento;
- Maximizar a recuperação de substâncias orgânicas para posterior processamento ou incineração;
- Reduzir o impacto ambiental das operações;
- Maximizar a reutilização de produtos químicos e a conservação de energia em um único estágio de branqueamento;
- Obtenção de um produto de polpa final limpo.

As polpas obtidas pelo processo químico geralmente passam pela etapa de depuração. O material depois da lavagem passa por refinadores ou granuladores, que atuam como uma peneira, exterminando as impurezas remanescentes da polpa com mínima perda de fibras boas (BAJPAI, 2015).

### 2.3.5. Deslignificação por oxigênio

A polpação não permite uma deslignificação completa por razões de rendimento e qualidade da polpa. As quantidades remanescentes de lignina, geralmente da ordem de ~ 2-5% a depender das espécies de madeira e detalhes do processo, conferem às fibras uma cor marrom, sendo necessária uma nova deslignificação e branqueamento das fibras. Isto é conseguido por uma série de tratamentos alternados de oxidação e extração, levando a uma fibra quase isenta de lignina (EK; GELLERSTEDT; HENROKSSON, 2009).

A operação de deslignificação ou pré-branqueamento tem como objetivo remover a lignina residual do cozimento, reduzindo de forma substancial a emissão de poluentes e compostos organoclorados na fase de branqueamento. São feitas duas etapas com aplicação de oxigênio, sendo que após cada etapa a massa passa por um filtro lavador. O material orgânico dissolvido no tratamento com oxigênio é enviado para o ciclo de recuperação, onde é transformado em energia. Esse procedimento causa alterações na polpa, tais como alvura, viscosidade e número Kappa, parâmetro que permite avaliar o grau de deslignificação obtido (CAMPOS, 2011).

O processo nunca deve ser conduzido até a remoção total da lignina, pois isso garante a proteção contra a degradação da celulose e hemicelulose na fibra. Assim, a polpa final apresenta um pequeno percentual de lignina residual, a qual, quando necessária, será removida por processos de branqueamento que não sejam tão agressivos (CAMPOS, 2011).

#### 2.3.6. Branqueamento

O processo de branqueamento busca deixar a polpa de celulose com as características necessárias para o emprego na indústria do papel e seus subprodutos, pois seus critérios de qualidade são rígidos. É necessário que o produto tenha boas propriedades de impressão e isso ocorre devido a brancura, brilho e limpeza proporcionada pelo processo do branqueamento, resultando em uma polpa mais pura, com uma quantidade mínima de partículas e sujeira (EK; GELLERSTEDT; HENROKSSON, 2009; ROBERTO; MANARA et al., 2015).

Branqueamento é então definido como qualquer processo que altera quimicamente a polpa para aumentar seu brilho. Todo tipo de polpa pode ser branqueada, mas o tipo de fibra e o processo de polpação usados, bem como as qualidades desejadas e uso final do produto final, afetam o tipo e o grau de branqueamento da polpa. Por exemplo, as polpas com alto teor de lignina, obtidas pela polpação mecânica ou semiquímica são difíceis de branquearem totalmente e requerem a utilização de produtos químicos pesados, o que provoca a redução de rendimento do método devido a destruição da lignina da fibra (EK; GELLERSTEDT; HENROKSSON, 2009).

Os reagentes químicos utilizados no branqueamento de pastas químicas são em grande parte compostos oxidantes, os quais conferem à pasta alvura mais estável. Também há processos que utilizam compostos químicos redutores, apenas alterando quimicamente os compostos coloridos (cromóforos) da pasta, não afetando o rendimento e modificando seu aspecto visual. Estes são empregados principalmente em pastas de alto rendimento, uma vez que o teor de lignina sendo elevado, não seria incoerente sua remoção mediante agentes de branqueamento. Para medir a eficiência do branqueamento são verificadas as propriedades ópticas da pasta (alvura, brancura, opacidade e estabilidade da alvura) e as relacionadas com a absorção ou reflexão da luz (CAMPOS, 2011).

#### 2.3.7. Preparação do estoque

A preparação de estoque envolve uma série de operações pelas quais as propriedades da celulose são utilizadas para ajustar o produto produzido. O objetivo dos sistemas de preparação de estoque é modificar a celulose obtida de tal forma que o estoque acabado atenda às exigências de qualidade para a produção do papel e seus subprodutos (BAJPAI, 2015).

Após o branqueamento a celulose se encontra bastante diluída em água, então segue para a etapa da secagem. A retirada da água ocorre até que esta atinja o ponto de equilíbrio com a umidade do ambiente, em torno de 10%. Na parte final da secagem se encontra a cortadeira, que reduz a folha contínua em pedaços menores. Essas folhas em conjunto formam os fardos, que são prensados e embalados e seguem para o estoque (CAMPOS, 2011).

### 2.3.8. Recuperação química

A Figura 10 mostra um esboço das etapas realizadas na obtenção de celulose pelo processo kraft. Observa-se a presença do licor negro no processo, que nada mais é do que um subproduto resultante das várias etapas do processo de produção da celulose. Ele consiste na mistura de compostos químicos orgânicos e inorgânicos, resíduos de lignina e outros tipos de matérias-primas separadas da madeira. A queima desse composto é realizada com o objetivo de restaurar os materiais inorgânicos utilizados no cozimento, ou seja, o licor de cozimento com hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, além de gerar energia para a fábrica (BARROS, 2018).

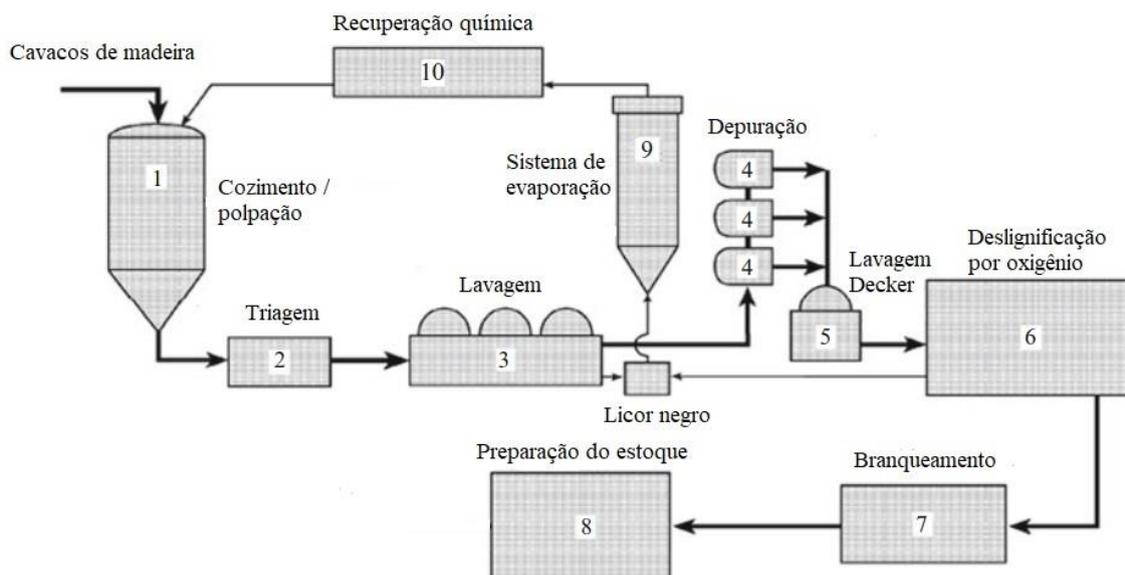


Figura 10 - Esquema dos processos industriais na produção de celulose kraft.

Fonte: Adaptado de (BAJPAI, 2015).

O processo de recuperação química envolve vários passos, que envolvem a concentração de licor negro fraco, a combustão de compostos orgânicos, a redução de compostos inorgânicos e a reconstituição do licor de cozimento, para isso (EK; GELLERSTEDT; HENROKSSON, 2009). A Figura 11 apresenta as etapas do ciclo de recuperação.

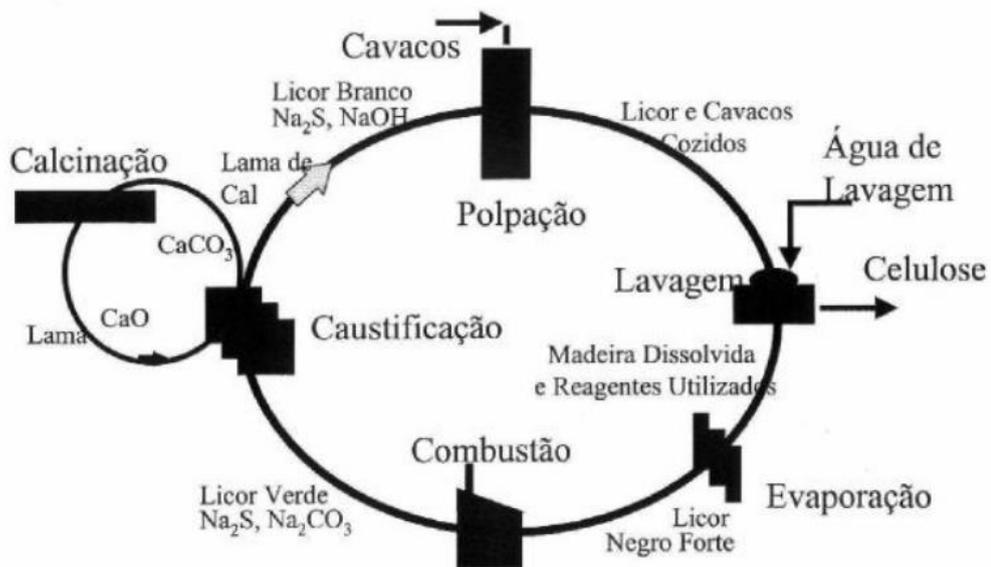


Figura 11 - Ciclo de recuperação química.

Fonte: (CAMPOS, 2011).

O processo tem início com a operação de evaporação, que tem como finalidade concentrar o licor negro a um teor de sólidos, de modo que tenha condições de queima para a próxima etapa. O licor negro ao chegar nos sistemas de evaporação é fraco, pois contém um teor baixo de sólidos dissolvidos, correspondendo de 13 a 17%. Esse valor deve ser aumentado para um percentual de 65 a 82% antes de prosseguir para a combustão, gerando o licor negro forte (PINHEIRO, 2011).

O licor negro forte segue para a caldeira de recuperação, onde tem as seguintes funções: produção de sulfeto de sódio e carbonato de sódio; geração de vapor, devido a combustão do licor preto; destruição da matéria orgânica dissolvida, eliminando o descarte no meio ambiente. A medida em que o licor é queimado, os componentes inorgânicos, vão se acumulando no fundo da fornalha. Também conhecidos como smelt, esses sais inorgânicos são coletados e levados para tanques de dissolução, onde são misturados com licor branco fraco,

gerando uma solução chamada de licor verde, constituído majoritariamente por carbonato de sódio e sulfeto de sódio (BAJPAI, 2015; PINHEIRO, 2011).

O licor verde é enviado para a caustificação, onde o carbonato de sódio é convertido em hidróxido de sódio pela adição de cal (óxido de cálcio). Nesse processo, a cal é dosada ao licor verde e através de reações químicas, regenera o hidróxido de sódio, gerando o licor branco e precipita o carbonato de sódio, sob forma de lama de cal. Esses produtos seguem para a calcinação, onde licor branco é então separado da lama de cal e enviado para o digestor, onde atuará como licor de cozimento. A lama de cal é lavada para reduzir seus componentes químicos e calcinada no forno, para produzir a cal a ser utilizada na caustificação (CAMPOS, 2011; PINHEIRO, 2011; BAJPAI, 2015).

## 2.4. Geopolímeros

### 2.4.1. Introdução

O termo geopolímero foi criado por Joseph Davidovitz na segunda metade do século XX e surgiu através de suas pesquisas em busca de novos materiais resistentes ao calor (DAVIDOVITS, 1994a). Por definição, geopolímeros são polímeros inorgânicos de aluminossilicatos alcalinos formados pela reação de um aluminossilicato sólido com hidróxido alcalino ou silicato alcalino. Essa reação é chamada de geopolimerização (DUXSON et al., 2005).

Segundo DAVIDOVITS (1988), a tecnologia dos geopolímeros é uma adaptação moderna das técnicas utilizadas nos antigos impérios romano e egípcio. Baseando-se em estudos mineralógicos e químicos, foi constatado que os blocos das pirâmides não são de pedra calcária natural, e sim de um concreto feito a partir da mistura de pedregulhos de calcário caulínico oriundos de Gizé com NaOH, produzido *in situ* pela mistura de cal  $[Ca(OH)_2]$ , barrilha  $[Na_2CO_3]$  e água. As pedras calcárias naturais são compostas por folhas fossilizadas dispostas paralelamente entre si, em camadas sedimentares. Por outro lado, nos blocos das pirâmides as camadas são orientadas aleatoriamente, como ocorre quando pedregulhos de calcário são aglomerados dentro do concreto.

Estudos de difração de raios X de amostras removidas dos blocos das pirâmides de Cheops, Chefren, Teti e Sneferu mostram que a calcita ( $CaCO_3$ ) é a fase cristalina

predominante. Contudo, um material amorfo composto por silicatos, aluminossilicatos complexos e um material criptocristalino (zeólita do tipo analcima,  $\text{Na}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 4\text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ), estão presentes na estrutura, razão pela qual atribui-se a ótima durabilidade dessas estruturas.

O uso de geopolímeros apresenta inúmeras vantagens tais como: boa resistência mecânica e química, baixa permeabilidade, durabilidade e ótima resistência a altas temperaturas. Por esses motivos o geopolímero tem sido considerado como uma potencial alternativa de substituição do cimento Portland tradicional na fabricação de vários materiais de construção (YAN; KASAL; HUANG, 2016).

Sob o ponto de vista ambiental, em comparação com o cimento Portland, a utilização de geopolímero diminui em cerca de 80% a emissão de gás carbônico para a atmosfera. Além disso, emprega argilominerais naturais e sintéticos em sua produção, ao contrário da indústria cimentícia, a qual tem como principal matéria – prima o calcário para a criação do clínquer (PINTO, 2006).

Devido ao recente desenvolvimento da tecnologia dos geopolímeros e da divulgação de pesquisas em sua maioria na forma de patentes, há poucos estudos divulgados de forma detalhada (LI; SUN; LI, 2010).

As etapas da pesquisa utilizando geopolímeros devem compreender (MAJIDI, 2009):

a) origem Al-Si (precursor): identificar materiais de baixo custo e fácil acesso para participar da geopolimerização. Foi comprovado que alguns materiais naturais e resíduos industriais, como caulim, cinzas volantes e escórias de alto forno podem ser usados para fazer geopolímeros;

b) ativação alcalina: analisar os efeitos de pH e íons alcalinos na conclusão do processo e as propriedades finais do produto;

c) geopolimerização: verificar os mecanismos da reação, os parâmetros que afetam o processo e a reestruturação microestrutural dos materiais de origem.

#### 2.4.2. Estrutura do geopolímero

Em 1978, Davidovits constatou as semelhanças das condições hidrotérmicas entre a síntese dos plásticos fenólicos (orgânicos) e dos minerais dos grupos dos feldspatos e zeólitas. Ambos necessitam de elevados valores de pH e concentração alcalina, pressão atmosférica e

temperaturas inferiores a 150°C. Aprofundando-se em sua pesquisa, Davidovits desenvolveu uma formulação de compostos inorgânicos de base polimérica, obtendo produtos com propriedades cimentícias e elevadas condições de estabilidade, criando assim o geopolímero (PINTO, 2006).

A nomenclatura “geopolímeros” foi dada por Davidovits a fim de retratar os processos tecnológicos da polimerização orgânica para os materiais inorgânicos, como as argilas, caulinitas, escórias e aluminossilicatos em geral, produzindo a baixa temperatura materiais dotados de características similares a outros que existem na natureza, em particular os minerais zeolíticos e feldspatóides.

Para a designação química de geopolímeros é utilizado o termo polissialato, retratando sua origem do aluminossilicato. Sialato é uma abreviação de silício-oxo-aluminato, que consiste em tetraedros de SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub> ligados alternadamente e compartilhando todos os oxigênios de seus vértices. Para garantir o balanceamento da estrutura, íons positivos (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup>, NH<sup>4+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) devem estar presente em suas cavidades para equilibrar a carga negativa de Al<sup>3+</sup>, na coordenação IV com o oxigênio (DAVIDOVITS, 1994a).

A fórmula empírica geral dos geopolímeros determinada por Davidovits é:



onde:

M – é o cátion (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, ou Ca<sup>2+</sup>);

n – é o grau de polimerização;

z - é igual a 1, 2 ou 3;

w – é o grau de hidratação.

A estrutura dos geopolímeros é classificada em três tipos conforme a unidade polimérica, como mostrado na Figura 12. Ela se baseia na organização e arranjo espacial do silício (Si) e do alumínio (Al), que podem formar várias unidades de repetição. Pode ser amorfa ou semi-cristalina, dependendo da temperatura de condensação, onde polímeros amorfos são obtidos a 20 – 90°C, enquanto polímeros semicristalinos são obtidos a 150 - 1200°C (MAJIDI, 2009).

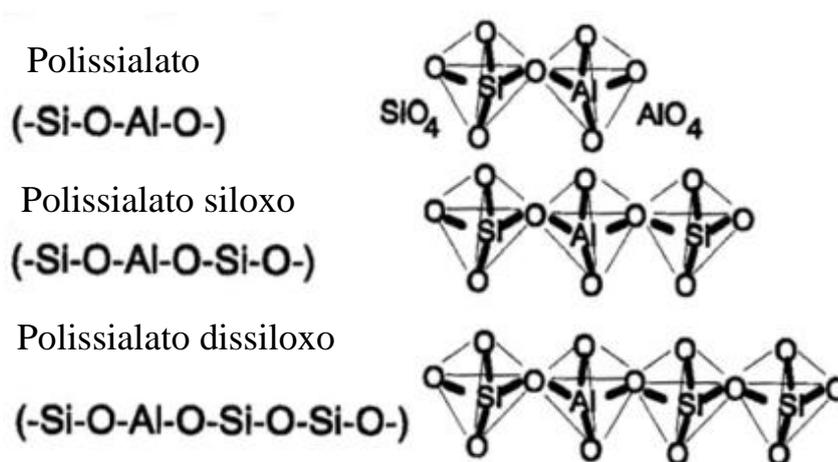


Figura 12 - Estruturas dos polissialatos.

Fonte: Adaptado de DAVIDOVITS (1994).

### 2.4.3. Precursores geopoliméricos

#### 2.4.3.1. Caulim e metacaulim

O caulim, também conhecido como “China Clay”, é uma rocha mineral que possui como seu principal constituinte a caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}$ ). Destaca-se como um dos mais importantes minerais industriais e é um dos seis mais abundantes da crosta terrestre. 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. A fórmula estrutural do caulim é  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  e a sua composição química teórica é:  $\text{SiO}_2$ , 46,54%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 39,50%; e  $\text{H}_2\text{O}$ , 13,96% (FARIAS, 2009).

A estrutura mineral básica do caulim é caracterizada pela justaposição de duas lâminas T-O (tetraédrica de silício e octaédrica de alumínio e/ou magnésio) que se alternam repetidamente. Na lâmina octaédrica, o alumínio apresenta coordenação com 2 átomos de oxigênio e 4 hidroxilas OH e tem um comportamento estável (PINTO, 2006). A representação esquemática da estrutura do caulim é mostrada na Figura 13.

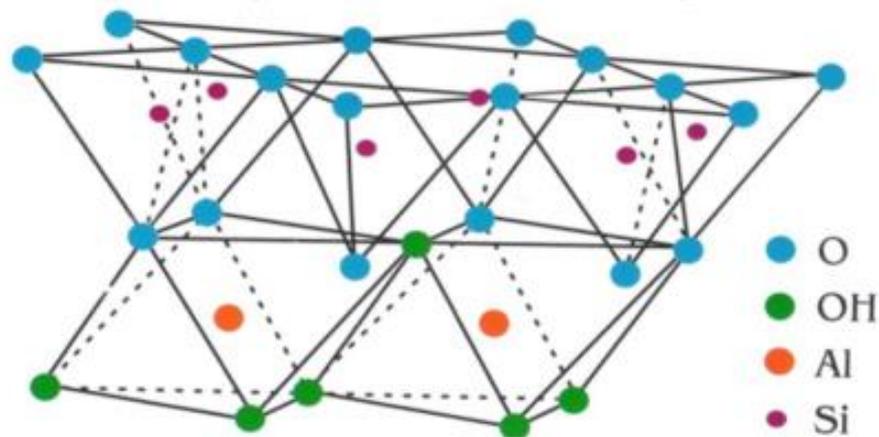


Figura 13 - Estrutura do caulim.

Fonte: SCHACKOW (2015).

O caulim tem muitas aplicações industriais, em sua maioria na indústria do papel e da cerâmica, e novos usos estão sendo constantemente pesquisados e desenvolvidos. É um mineral industrial de características especiais, porque é quimicamente inerte em uma ampla faixa de pH, tem cor branca, apresenta ótimo poder de cobertura quando usado como pigmento ou como extensor em aplicações de cobertura e carga, é macio e pouco abrasivo, possui baixas condutividades de calor e eletricidade e seu custo é mais baixo que a maioria dos materiais concorrentes (MÁRTIRES, 2009).

As reservas de caulim são abundantes em todo o mundo, como pode ser visto na Tabela 1. No Brasil, as reservas são da ordem de 7,0 bilhões de toneladas e concentram-se em sua quase totalidade (93%) nos depósitos sedimentares dos três maiores distritos caulíníferos do país, localizados na região Norte: Rio Capim, no Estado do Pará; Jari, no Estado do Amapá; e em Manaus, no Estado do Amazonas. Neste último distrito se concentram 68% das reservas conhecidas no país (FARIAS, 2009).

O Brasil é um dos maiores exportadores de caulim no mundo. Dos bens primários, o caulim beneficiado atinge 99% da quantidade total exportada com 2,05 milhões de toneladas. (SOEIRO, 2014).

Tabela 1 - Reserva e produção de caulim em 2013.

Fonte: SOEIRO (2014).

Discriminação Países	Reservas (10 <sup>6</sup> t)	Produção 10 <sup>3</sup> (t)			
		2012 <sup>(r)</sup>	2013 <sup>(p)</sup>	%	
<b>Brasil</b>	<b>7.068</b>	<b>2.189</b>	<b>2.139</b>	<b>5,8</b>	
Uzbequistão	Abundantes	7.000	7.000	19,0	
Estados Unidos da América		5.980	5.950	16,0	
Alemanha		4.900	4.500	12,1	
República Tcheca		3.320	3.300	9,0	
Turquia		1.200	2.000	5,4	
Ucrânia		1.300	1.600	4,3	
Reino Unido		900	900	2,4	
Itália		640	640	1,7	
Espanha		303	300	0,8	
México		163	160	0,4	
Outros países		8.540	8.600	23,1	
<b>TOTAL</b>		<b>--</b>	<b>36.435</b>	<b>37.089</b>	<b>100,0</b>

Os caulins são fontes naturais de aluminossilicatos resultantes de alterações químicas das rochas feldspáticas (meteorização). Quando submetidos a um tratamento térmico conveniente a fim de desidroxilação e alteração da coordenação do alumínio, dão lugar ao metacaulim, que pode também ser ativado alcalinamente (DUXSON et al., 2007a).

Ao aquecer o caulim entre 500 °C e 900 °C durante um período suficientemente longo, ocorre 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 ser tetraédrica e pentaédrica (PINTO, 2006). Essa reação ocorre conforme a Equação II:



O caulim calcinado, metacaulim, é utilizado como precursor para síntese de geopolímeros e pode apresentar propriedades mecânicas comparáveis ou superiores ao de cimento Portland (DAVIDOVITS, 1994b).

Os ensaios de espectroscopia de infravermelhos por transformadas de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX) são fundamentais para a análise microestrutural do metacaulim. Kaps e Buchwald *apud* MAJIDI (2009) verificaram através do ensaio FTIR em uma calcinação a 500°C que os picos correspondentes à vibração de ligação OH começam a se alargar e desaparecem completamente após 180 min, além disso, a coordenação do alumínio com as

mudanças de oxigênio e o pico correspondente à vibração Al - O desaparecem. Através da análise de DRX se constatou que os picos antes correspondentes à caulinita se transformaram em fase amorfa.

#### 2.4.3.2. Cinza volante

As cinzas volantes são os resíduos finos de partículas sólidas expulsos da caldeira juntamente com os gases de combustão de centrais de energia elétrica alimentadas a carvão. Geralmente os componentes da cinza volante são  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que existe na forma de óxidos amorfos e cristalinos ou vários minerais, porém dependendo da fonte essa composição pode variar consideravelmente. Além desses, elementos metálicos e tóxicos são frequentemente encontrados, tornando a cinza volante um material perigoso e poluidor do meio ambiente (ZHUANG et al., 2016).

A fim de reverter essa tendência, pesquisas têm sido feitas nas últimas décadas tentando utilizar esse resíduo de forma ambientalmente segura e correta. Recentemente, a cinza volante tem sido utilizada com sucesso como precursor no processo de geopolimerização, tendo seus elementos metálicos tóxicos retidos e fixados na estrutura do geopolímero (LI; CHEN; ZHANG, 2013).

#### 2.4.3.3. Diferenças entre o metacaulim e a cinza volante

DUXSON et al., (2007) enumerou algumas diferenças entre o uso de metacaulim e a cinza volante a partir de patentes de geopolímeros. Constatou que a principal delas ocorre devidos a proveniência e a fabricação.

O metacaulim é idealmente sintetizado por desidroxilação de caulim puro de fase e, embora a temperatura e o tempo de calcinação afetem a área superficial final, o grau de desidroxilação e a reatividade, a estrutura de base é a de um filossilicato contendo apenas silício e alumínio. Embora muitas vezes sejam usados metacaulins comerciais que por acaso contenham impurezas, estas têm um efeito limitado em sua composição, devido tanto a sua baixa dissolução quanto pela incapacidade dos produtos de sua dissolução em afetar o mecanismo de formação. Outra vantagem é que o conhecimento adquirido pela investigação de geopolímeros baseados em metacaulim pode ser aplicado a todas as fontes de metacaulim no mundo, pois podem ser fabricados de forma consistente, com propriedades previsíveis, tanto

durante a preparação como no desenvolvimento das propriedades.

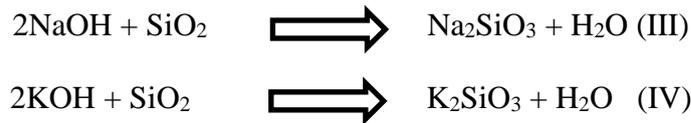
Por outro lado, a cinza volante é um resíduo industrial que não é derivado de um material de partida bem definido. A maior parte das cinzas é composta de silício, alumínio e óxidos de ferro, bem como quantidades significativas de cálcio em cinzas da classe C. As partículas não são homogêneas e compreendem fases vítreas e cristalinas. A distribuição de tamanho de partícula pode ser muito ampla, afetando a composição final do geopolímero e suas propriedades, além de promover características variadas em diferentes estudos.

#### 2.4.4. Ativação alcalina

Os ativadores utilizados para a produção de geopolímeros podem ser de dois tipos: simples e compostos. Os ativadores simples se caracterizam por serem constituídos de uma base alcalina, sendo que os mais utilizados são os hidróxidos de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH), principalmente por apresentarem hidróxidos alcalinos (DAVIDOVITS, 1999)

Também pode ser utilizada uma mistura desses dois ativadores na composição, porém deve-se atentar a porcentagem de cada componente, pois este influencia nas propriedades finais do compósito, existem poucos estudos relacionados ao assunto até então. KRIVEN & BELL (2004) constataram que as composições contendo de 30% a 50% de KOH apresentam maiores valores de resistência à compressão e que quanto maior o acréscimo desse elemento, maior o tamanho dos poros presentes no compósito. DUXSON et al. (2007) concluiu que o efeito na resistência à compressão de diferentes composições contendo NaOH e KOH após 7 dias é muito pequeno, sendo irrelevante, contudo após 28 dias houve ganho de aproximadamente 25 MPa na composição de melhor resultado, a qual continha 75% de KOH e 25% de NaOH. SÁ RIBEIRO et al. (2016) utilizou esta composição binária de silicato (75%  $K_2O$  + 25%  $Na_2O$ ) combinada com metacaulim amazônico para produzir matriz geopolimérica com resistência à compressão média de 56 MPa aos 7 dias.

A natureza altamente corrosiva do NaOH e KOH exige um cuidado especial ao se trabalhar com esses produtos, principalmente com a finalidade de produção em larga escala como ativador geopolimérico. Sendo assim, é preferível trabalhar com ativadores compostos na forma de silicatos (PROVIS; DEVENDER, 2009). Esses ativadores são formados pela associação de uma base alcalina com a sílica, gerando silicatos de sódio ou potássio, segundo as Equações III e IV (DAVIDOVITS, 1999):



A composição química e o grau de finura do ativador afetam a reação de ativação no processo de geopolimerização, sendo assim é importante definir o tipo, a dosagem e a concentração a ser utilizada. A utilização de ativadores compostos gera uma reação mais rápida e mais completa na solução quando comparados aos ativadores simples. Isso ocorre devido à disponibilidade de sílica dissolvida desde o início do processo de geopolimerização, atuando tanto na dissolução do aluminossilicato como na constituição dos núcleos que originam a matriz polimérica (PINTO, 2006).

Segundo PALOMO & GLASSER (1992), o objetivo central da ativação alcalina é obter uma primeira fase de gelificação, sobre a qual ocorre em seguida o processo de polimerização. A separação nítida das duas fases facilita e potencializa o processo de ganho de resistência à custa de uma definição mais clara e completa dos pontos de nucleação.

#### 2.4.5. Geopolimerização

A Figura 14 apresenta um esboço da geopolimerização do metacaulim, mostrando os principais processos que ocorrem na transformação da fonte sólida de aluminossilicato em um aluminossilicato alcalino sintético. Apesar de descritos de forma linear os processos acontecem de forma simultânea e compreendem as seguintes fases (DUXSON et al., 2007a):

- a) dissolução da fonte de aluminossilicato sólido por hidrólise alcalina (consumo de água) produzindo aluminato e silicato;
- b) uma vez em solução, o aluminato e o silicato liberados pela dissolução são incorporados na solução ativadora, a qual já pode conter o silicato de sódio ou potássio. Ocorre uma mistura complexa desses reagentes e forma-se os aluminossilicatos de oligômeros;
- c) a dissolução de aluminatos e silicatos amorfos é rápida a pH elevado, e isso cria rapidamente uma solução de aluminossilicato supersaturada. Essas condições resultam na formação de um gel, uma vez que os oligômeros na fase aquosa formam grandes redes por condensação. Este processo libera a água que foi consumida durante a dissolução, fazendo ela desempenhar o papel de um meio de reação que reside dentro dos poros no gel. Por isso, a

estrutura do gel é chamada de bifásica, com o ligante de aluminossilicato e água formando as duas fases;

d) após a gelificação, o sistema continua a se reorganizar, e à medida que as ligações da rede de gel aumentam ocorre a polimerização final, formando a rede tridimensional de aluminossilicato até seu endurecimento e estabilização.

A água tem papel fundamental no processo de geopolimerização, conferindo plasticidade à mistura e participando da dissolução (fornecendo o meio adequado para a desagregação de aluminossilicatos e transferência de vários íons), da hidrólise de  $Al^{3+}$  e de  $Si^{4+}$  e sendo o meio por onde ocorrem as reações de policondensação. Outros fatores importantes nesse processo são o pH e a concentração de sílica, quanto maiores forem seus valores maior a resistência mecânica final do geopolímero (MAZZA, 2010).

TEMUJIN *et al.* (2009) relataram sobre a influência do cálcio na geopolimerização e concluíram que os compostos desse elemento químico melhoram a dissolução das matérias-primas e conseqüentemente as propriedades mecânicas dos geopolímeros, quando curados à temperatura ambiente. No entanto, ao serem curados em temperaturas elevadas, provocam a redução dessas propriedades, devido ao desenvolvimento insuficiente de rede tridimensional de alumínio causado pela presença de cálcio.

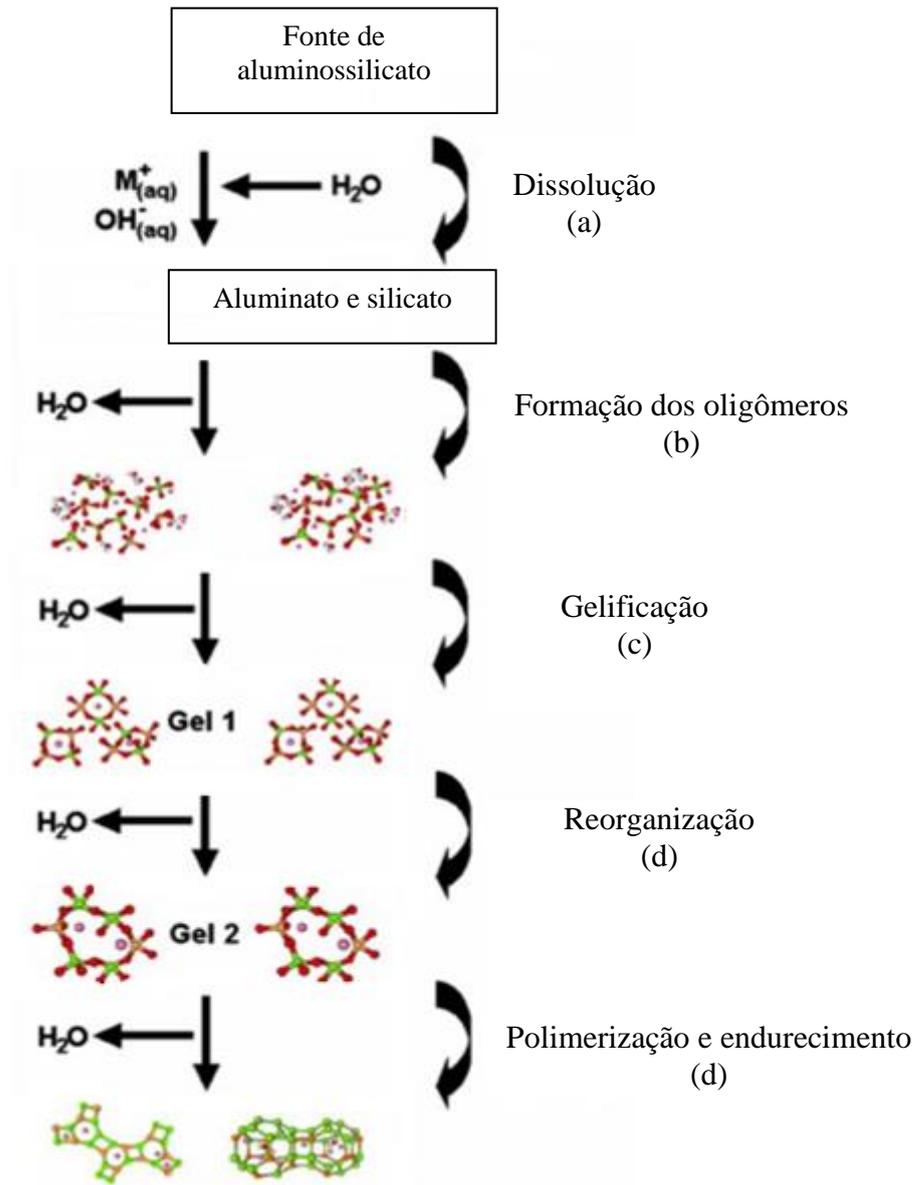


Figura 14 - Esboço do processo de geopolimerização

Fonte: Adaptado de DUXSON et al. (2007).

#### 2.4.6. Propriedades e aplicabilidade dos geopolímeros

Para expandir a utilização do geopolímero e torná-lo um possível substituidor do Cimento Portland, é necessário ampliar o estudo acerca de suas propriedades mecânicas. Desde a sua criação, o geopolímero vem apresentando bons resultados em relação a esse aspecto, porém, se tem visto um resultado variável quanto a resistência à compressão, devido aos materiais utilizados e ao modo de preparo. Para obter um geopolímero com alta resistência à compressão, é necessária uma fase de gel de alta resistência e uma alta proporção de gel para

fases não poliméricas. Esses fatores estão diretamente relacionados ao tipo e proporção molares de óxidos do precursor de Al-Si, tipo e pH da solução alcalina e solubilidade das matérias-primas na solução ativadora (MAJIDI, 2009).

O teor de água no precursor geopolimérico também altera a resistência à compressão, que cresce com o aumento da temperatura de calcinação do caulim. Isso ocorre devido à maior atividade da argila calcinada a alta temperatura e a um menor teor de água estrutural (ZUHUA et al., 2009).

As características da solução alcalina também podem afetar as propriedades finais do produto, WANG; LI; YAN (2005) mostraram que uma solução de NaOH com maior concentração proporciona melhor capacidade de dissolução das partículas de metacaulinita e produz uma ligação mais reativa para o monômero, o que provoca um aumento da força de ligação inter-molecular do geopolímero. Porém, ao aumentar a concentração da solução alcalina deve-se ter cuidado, pois quantidades excessivas de NaOH ou KOH na fase aquosa diminuem a razão  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  e, portanto, inibem a condensação do polímero (MAJIDI, 2009).

ALEEM; ARUMAIRAJ (2012) enumeraram algumas limitações e dificuldades na aplicação do geopolímero sendo:

- a) levar o material precursor (metacaulim ou cinza volante) até o local de produção do geopolímero;
- b) o alto custo da solução alcalina;
- c) risco de segurança devido à alta alcalinidade da solução ativadora;
- d) dificuldades práticas no processo de cura.

A Tabela 2 resume os possíveis tipos de materiais para aplicação de geopolímeros, conforme a razão Si / Al e seguem, segundo DAVIDOVITS (1999), duas principais vertentes:

1) A obtenção de materiais de baixo custo, para utilização em grandes quantidades, como materiais de construção. Para essa finalidade, as matérias-primas de base podem ser, além dos metacaulins, as escórias granuladas, as cinzas volantes e, em termos gerais, todos os aluminossilicatos em que a razão atômica Si/Al varie de 1 a 3 (escombros de pedreira, de demolição, cinzas de queima ou de incineração, restos de concreto corrente de cimento Portland, etc.).

2) A obtenção de materiais mais sofisticados, ainda que mais caros, em que a razão atômica referida pode alcançar valores até 35, podendo inclusivamente admitir-se a incorporação de fibras de vários tipos (amianto, carbono, vidro, etc.). Nesta linha de atuação, o

precursor é o metacaulim, e há a possibilidade destes materiais virem a substituir com vantagem os plásticos, certos metais e até produtos cerâmicos.

Tabela 2 - Aplicação dos geopolímeros.

Relação Si:Al		Aplicações	
		Baixa tecnologia	Alta Tecnologia
Si:Al = 1:1	Rede 3D	- Tijolos - Proteção anti - fogo	- Cerâmicas
Si:Al = 2:1		- Cerâmicas e concretos com baixa emissão de CO <sub>2</sub>	- Encapsulamento de resíduos tóxicos e radioativos
Si:Al = 3:1	Natureza polimérica	- Proteção anti – fogo em compósitos com fibras  - Equipamentos para fundição	- Compósitos resistentes ao calor de 200°C a 1000°C  - Ferramentas para aeronáutica (Titanium proc.)
Si:Al > 3:1		- Selantes para indústria de 200° C a 600 °C	- Ferramentas para aeronáutica (SPF aluminium)
20:1 < Si:Al < 35:1	Rede 2D	- Resistência ao fogo e a altas temperaturas de compósitos com fibras	

Fonte: Adaptado de BOCA SANTA (2012)

## 2.5. Materiais compósitos

### 2.5.1. Introdução

Os compósitos são tipos de materiais multifásicos, que reúnem dois ou mais materiais, com o propósito de se obter a melhor combinação de suas propriedades, tais como resistência, rigidez, tenacidade, entre outras. As fases dos compósitos são chamadas de matriz, que é a parte contínua e, a dispersa ou reforço. As propriedades do compósito são determinadas em função do tipo de fibra e da matriz, da sua fabricação, da quantidade das fases constituintes e da geometria do reforço, que envolve os parâmetros de tamanho, distribuição e orientação de suas

partículas (PICKERING; EFENDY; LE, 2016).

As matrizes podem ser de material cerâmico, polimérico ou metálico e sua principal função é garantir a transmissão e distribuição de tensões externas até o reforço, além de protegê-lo contra danos superficiais (BARBERO, 2011). No que se refere à fase dispersa, os compósitos podem ser reforçados com partículas, reforçados com fibras ou estruturais (CALLISTER; D., 1940).

Um importante fator que afeta o desempenho final do compósito é o processo de fabricação. Os principais objetivos a serem alcançados para desenvolver compósitos com propriedades mecânicas bem equilibradas são (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015):

- 1) Uma dispersão homogênea das fibras na matriz;
- 2) Uma interação equilibrada entre a matriz e as fibras;
- 3) Uma baixa porosidade da matriz;
- 4) Uma porcentagem otimizada de fibras, a qual seja suficiente para reforçar o material, permitindo uma continuidade da matriz.

## 2.5.2 O uso de materiais compósitos na Engenharia Civil

Nos últimos anos, vários estudos com materiais reforçados com fibras de celulose vêm sendo desenvolvidos no âmbito da engenharia civil, com a finalidade de melhoria nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos. Outro aspecto relevante é a degradação e durabilidade do material para que se tenha aplicação viável. A seguir são citados alguns desses estudos, desenvolvidos em matrizes cimentícias e geopoliméricas.

### 2.5.2.1. Compósitos de matriz cimentícia reforçados com fibras de celulose

SAVASTANO; WARDEN; COUTTS, (2000) estudaram a adição das fibras de sisal, de banana e de eucalyptus grandis como reforço para o cimento Portland. As porcentagens de adição na matriz variaram entre 4 e 12%. Como efeito de comparação, os autores usaram a pesquisa realizada por CAMPBELL; COUTTS, (1980) como referência, onde foi utilizada a

fibra da Nova Zelândia *Pinus radiata* como reforço. Os resultados mostraram que a adição de 8% das fibras, em todos os casos, promoveu um aumento de pelo menos 65% da resistência à flexão em comparação com a matriz sem reforço. Com exceção da fibra de sisal, as outras continuam ganhando acréscimo de resistência com 12% de incremento. Quanto à resistência ao impacto, observa-se que a incorporação de 12% de reforço acarreta em um aumento de 25 vezes na absorção de energia sobre o valor do material de matriz.

SAVASTANO; WARDEN; COUTTS, (2003) realizaram outro estudo com a fibra de sisal, dessa vez realizando uma comparação entre o cimento e a escória de alto forno como aglutinante. Com reforço de 8% de fibra, as resistências à flexão dos compósitos tiveram comportamento semelhante aos 28 dias e variaram entre 18 a 22 MPa. Com esse mesmo teor, o módulo de elasticidade do compósito cimentício foi de aproximadamente 11 GPa e a absorção de água em torno de 22% em massa. Por outro lado, o compósito baseado em escória apresentou resultado de cerca de 7 GPa, e a absorção de água em 30% em massa, independentemente do teor de fibra aplicado na mistura. A microestrutura dos compósitos apresentou uma boa adesão entre as fases, além de se constatar a ausência de áreas interfaciais espessas e porosas.

A fim de investigar o comportamento do cânhamo da Austrália como reforço no concreto, LI; WANG; WANG (2004) usaram dois tipos de mistura na fabricação do compósito: seca e úmida. No método de mistura úmida, utilizou-se o cânhamo na quantidade de 0,36% de fibra por peso, 20 mm de comprimento da fibra e agregado de 20 mm. Constatou-se que em comparação com o concreto simples, este compósito apresentou melhorias em todas as propriedades estudadas: resistência à compressão em 4%, resistência à flexão em 9% e tenacidade em 144%. O compósito moldado no método de mistura seca foi feito com cerca de 0,60% do teor de fibra por peso, comprimento de fibra de 10 mm e tamanho de agregado de 7 mm, esta mistura produziu uma fraca resistência à compressão e menor resistência à flexão em comparação com a anterior, porém gerou um aumento em torno de 57% e tenacidade de 127% quando comparado com o concreto sem reforço. Concluiu-se que o teor de fibra pelo peso é o principal fator que afeta as propriedades compressivas e de flexão do compósito, independentemente do método de mistura utilizado.

D'ALMEIDA; MELO FILHO; TOLEDO FILHO (2009) produziram compósitos cimentícios reforçados com 6% de adição de fibra de sisal em forma de tecido, contendo fibras de 39 mm de comprimento. Foi testado o efeito da compressão das camadas na fase final de fabricação dos compósitos, sendo assim realizou-se um ensaio de flexão a quatro pontos após

28 dias para averiguar se existiam diferenças no comportamento mecânico destes. O resultado mostrou uma redução na resistência à flexão no compósito em que se realizou pressão, concluindo-se então que não é necessária a realização da parte final, a de compressão das camadas.

SILVA et al., (2010) investigaram a adição de 10% de fibras longas unidirecionais de sisal em dois tipos de matrizes cimentícias, uma livre de hidróxido de cálcio (CH) e a outra sem nenhum tipo de tratamento, a fim de melhorar a durabilidade do produto. Realizaram-se testes de tração e flexão para avaliar o comportamento mecânico do compósito, onde constatou-se que o material apresentou um processo de fissuração múltipla com um comportamento de endurecimento tanto em tensão como em flexão. A falha dos compósitos sob flexão ocorreu em uma tensão de ruptura de 21 MPa e deflexão em torno de 13 mm na matriz sem tratamento e de 21 MPa e 20 mm na matriz livre de CH.

#### 2.5.2.2. Compósitos de matriz geopolimérica reforçados com fibras de celulose

Os geopolímeros apresentam fratura frágil e por essa razão estudos referentes ao formato da fibra têm sido realizados a fim de melhorar esse aspecto nos materiais compósitos. Fibras com forma em monofilamento em geopolímeros mostraram uma melhora nas propriedades físicas e mecânicas do compósito, porém seu emprego é limitado devido à aglomeração das fibras e à geração de vazios, os quais comprometem o compósito (ALOMAYRI; SHAIKH; LOW, 2013a; CORREIA et al., 2013).

Usualmente, a fabricação de compósitos geopoliméricos de tecido celulósico inclui as seguintes etapas (ALOMAYRI; SHAIKH; LOW, 2014; YAN; KASAL; HUANG, 2016):

- a) preparação do molde;
- b) pré-secagem da fibra;
- c) mistura do geopolímero;
- d) aplicação da primeira camada de geopolímero;
- e) aplicação do tecido celulósico;
- f) repetição da aplicação de camada de geopolímero e camada de tecido até a espessura desejada;

g) cura do compósito.

Pesquisas de compósitos geopoliméricos com fibras vegetais também vem aumentando nos últimos anos, como os estudos de

ALZEER; MACKENZIE, (2013) estudaram compósitos geopoliméricos à base de metacaulinita com adição de fibras de linho da Nova Zelândia. Os teores adicionados foram de 0%, 4%, 7% e 10%. Dentre os resultados de resistência à flexão encontrados, o maior valor foi obtido com o percentual de acréscimo de 10%, apresentando uma significativa melhora em comparação com a matriz sem reforço. Também foi analisado o comportamento térmico dos compósitos, onde averigou-se que apesar da formação de microfissuras até 400° C, as fibras encontraram-se termicamente protegidas pela matriz, certificando a potencialidade desse material para utilização a altas temperaturas.

ALOMAYRI; SHAIKH; LOW, (2013), pesquisaram os efeitos nas propriedades mecânicas e térmicas de compósitos geopoliméricos à base de cinzas volantes reforçados com fibras de algodão. As porcentagens da adição da fibra estudada foram de 0%, 1,4%, 2,1%, 2,8% e 4,1%. Os resultados mostraram que a resistência à flexão e a resistência ao impacto aumentaram até o teor de 2,1% de incorporação da fibra. Para maiores acréscimos houve uma redução no valor dessas propriedades mecânicas causado pela fraca ligação entre a fibra e a matriz. O estudo também constatou que o geopolímero melhora a resistência quanto à degradação térmica, atuando como uma barreira contra a entrada de ar no compósito.

Compósitos geopoliméricos à base de metacaulim reforçados com fibras de sisal e fibras de abacaxi (também chamada de PALF) foram estudados por CORREIA et al. (2013). Os teores estudados foram de 0% (somente geopolímero) e 3% de adição para ambas as fibras. Os resultados demonstraram que a resistência à compressão e a resistência ao impacto melhoraram com a adição dos dois tipos de fibra, sendo que o reforço com sisal apresentou resultados mais significativos

PORTELA (2016) estudou a adição de tecido de juta em um compósito geopolimérico. Para avaliar a resistência à compressão do compósito foram rompidos corpos aos 7, 14 e 21 dias, onde apresentaram resultados de, respectivamente, 38,99 MPa, 46,51 MPa e 58,29 MPa. Assim, constatou-se que a resistência aumentou conforme o tempo de cura. O ensaio de flexão a quatro pontos com o compósito fabricado em três camadas apresentou valor de tensão máxima de 21,4 MPa, enquanto o de quatro camadas, 19,5 MPa. Percebe-se que a resistência à flexão dos compósitos diminuiu quando o teor de fibras aumentou, colocando-se mais uma camada de

tecido. Esse comportamento indica que ao se incorporar mais camadas no compósito, a região interfacial entre a fibra e a matriz pode ter sido afetada pela formação de vazios e propagação de fissuras, além de uma dispersão menos uniforme da matriz no reforço.

ASSAEDI; SHAIKH; LOW (2017), pesquisaram a adição de tecido de linho em compósitos geopoliméricos à base de cinzas volantes. Os teores adicionados foram de 2,4%, 3% e 4,1%. Constatou-se um aumento nas propriedades de resistência à flexão, resistência à compressão, dureza e resistência à fratura à medida que a porcentagem da fibra era inserida ao compósito. O estudo também mostrou que o mecanismo de falha do compósito é dado pelos seguintes fatores: ruptura, desmoldagem e impressão das fibras, e a retirada e fratura da matriz geopolimérica.

Em relação aos mecanismos de degradação e durabilidade de compósitos geopoliméricos com fibras vegetais, não foram encontrados estudos na literatura. Porém, como citado anteriormente em algumas pesquisas, esses compósitos apresentam boa resistência quanto à degradação térmica, pois o geopolímero atua como uma barreira de proteção quanto à entrada de ar e oxidação da fibra.

Diante dos estudos relatados constata-se a eficiência dos compósitos fabricados com base geopolimérica, pois além de terem ótimas propriedades mecânicas e boa durabilidade, esse material é considerado ecológico e sustentável, apresentando-se como uma tendência de estudos futuros para aprofundamento no assunto. O Brasil, por apresentar inúmeras reservas de matérias-primas contendo os materiais precursores do geopolímero e diferentes tipos de fibras e recursos nativos de cada região, se destaca e tem potencial de aplicação dessa tecnologia.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

Para a produção da matriz geopolimérica, utilizou-se: o metacaulim produzido com o caulim proveniente de uma jazida localizada no 45 km da rodovia BR 174 (Figura 15); o cimento CII-Z 40 RS fabricado pela Mizu; a sílica comercial da Elken, Microsilica 920; o hidróxido de potássio (KOH) da marca Mawin.



Figura 15 - Jazida de caulim

Fonte: Google Earth.

O material de reforço utilizado para a fabricação do compósito foi a celulose microfibrilar de eucalipto fornecido pela empresa Suzano. A celulose vem embalada em formato de placas dobradas, como mostrado na Figura 16, nas dimensões 500 x 250 x 25 mm. A composição química da fibra da madeira e da celulose, após todos os processos de produção, é apresentada na Tabela 3.



Figura 16 - Placas de celulose.

Tabela 3 - Composição química da fibra de madeira e da celulose.

<b>% Composição química</b>	<b>Madeira (sem casca)</b>	<b>Celulose/Polpa (produto)</b>
Celulose	40 – 55	~ 85
Hemicelulose	20 - 40	15 - 18
Lignina	15 - 25	< 1
Extrativos	1 - 5	< 0,1
Inorgânicos	< 1	< 1

Fonte: PEREIRA & NETO (2009).

### **3.2. Produção do metacaulim**

O caulim foi peneirado manualmente com o auxílio de um pincel na peneira de nº100 da ABNT (0,149 mm) para a remoção das partículas com maior granulometria. Em seguida, o material passante foi levado para a calcinação, procedimento que foi realizado no forno mufla da marca GP Científica (Figura 17a) do Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais do Instituto Federal do Amazonas (LSCN-IFAM).

O material permaneceu em um recipiente cerâmico a uma temperatura de 750 °C por um período de 6 h (Figura 17b), obtendo-se assim o metacaulim. Esses parâmetros foram escolhidos com base nos estudos de PORTELA (2016), onde se constatou a eficiência do

metacaulim produzido nessas condições.



Figura 17 - Produção do metacaulim: (a) Mufla, (b) Recipiente com metacaulim.

### 3.3. Caracterização dos materiais

#### 3.3.1. Composição química

Os componentes químicos do caulim, do metacaulim, do cimento, da sílica e do KOH, foram obtidos por Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX). O ensaio foi realizado em um equipamento da marca Panalytical modelo Epsilon 3-XL (Figura 18), com tensão máxima de 50 kV e corrente máxima de 3 mA, no Laboratório de Ensaio Físico-Químicos (LEM) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM).



Figura 18 - Espectômetro.

### 3.3.2. Difração de raios X (DRX)

A fim de se obter a identificação dos minerais presentes nos materiais, foi realizada o DRX. O ensaio foi realizado no difratômetro da marca Bruker D2 Phaser (Figura 19) do Laboratório de Nanotecnologia do Instituto Federal do Amazonas (IFAM), equipado com fenda de 0,6 mm, fenda de 3 mm, tubo de radiação de Cu, com tensão de 30 kV e corrente de 10 mA. O ângulo de varredura abrangido foi de 5° a 100° com passo de varredura de 0,02° e velocidade de 0,02°/s. Para análise dos resultados e confecção dos gráficos utilizou-se, respectivamente, os softwares computacionais X'Pert Highscore, através da base de dados PDF 2, e Origin Pro.



Figura 19 - Difratômetro.

### 3.3.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O ensaio de espectroscopia de infravermelho foi realizado nas amostras de caulim e metacaulim com a finalidade de verificação das mudanças nas ligações químicas após a calcinação. O ensaio foi realizado na Central Analítica da Escola Superior de Tecnologia (EST) da Universidade do Estado do Amazonas (UEA), onde utilizou-se para análise um espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo IRAffinity – 1S com atenuador de reflexão total (ATR). O intervalo de comprimento de onda foi de 4000  $\text{cm}^{-1}$  até 400  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . O gráfico foi obtido com o software Origin Pro.

### 3.3.4. Absorção de água da celulose

Para a determinação da absorção de água da celulose foram cortadas amostras de 70 x 50 mm. O ensaio foi realizado no Laboratório de Pavimentação da Universidade Federal do Amazonas (UFAM). As amostras foram deixadas imersas em água em uma vasilha de alumínio (Figura 20) por 24 horas. Após esse período elas foram enxugadas superficialmente com pano úmido para a determinação da massa saturada ( $m_i$ ). Em seguida, foram levadas à estufa na temperatura de 100° C por 24 horas para a obtenção da massa seca ( $m_f$ ). A absorção de água foi determinada pela equação V.



Figura 20 - Imersão da celulose em água.

$$\text{abs} = \frac{(m_i - m_f)}{m_f} \times 100 \text{ (V)}$$

onde:

abs – absorção de água, em %;

$m_i$  – massa inicial, em g;

$m_f$  – massa final, em g.

### 3.4. Produção e caracterização da matriz

#### 3.4.1. Dosagem

A porcentagem de cada material utilizado para a produção da matriz geopolimérica encontra-se na Tabela 4 e seguiu as proporções já trabalhadas no grupo de pesquisa do Laboratório de Nanotecnologia do IFAM.

Tabela 4 – Quantidades de materiais para produção do geopolímero.

	<b>Metacaulim</b>	<b>Cimento</b>	<b>Sílica</b>	<b>KOH</b>	<b>Água</b>
<b>Proporção (%)</b>	29,33	12,67	16,00	20,00	22,00

#### 3.4.2. Processamento

Com a definição da dosagem partiu-se para a preparação das misturas, seguindo as etapas descritas na Figura 21.

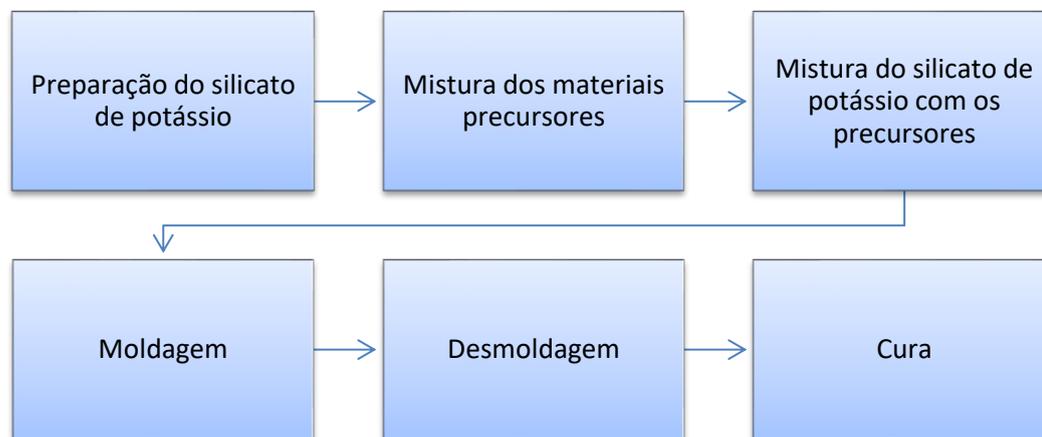


Figura 21 – Esquema de preparação do geopolímero.

##### 3.4.2.1. Preparação do silicato de potássio

Para essa etapa utilizou-se a sílica, o KOH e a água (Figura 22). Primeiramente, pesou-se individualmente cada material de acordo com o ensaio a ser realizado. Em seguida, misturou-se em um recipiente a sílica com a água, até ocorrer a total dissolução. Após isso, adicionou-se gradativamente o KOH nessa solução (Figura 23a), até a total homogeneidade da mistura. A adição do KOH provoca uma reação exotérmica na mistura, aumentando sua temperatura. Após

o resfriamento, o recipiente é vedado com papel alumínio e mantido em repouso por 24 horas (Figura 23b).

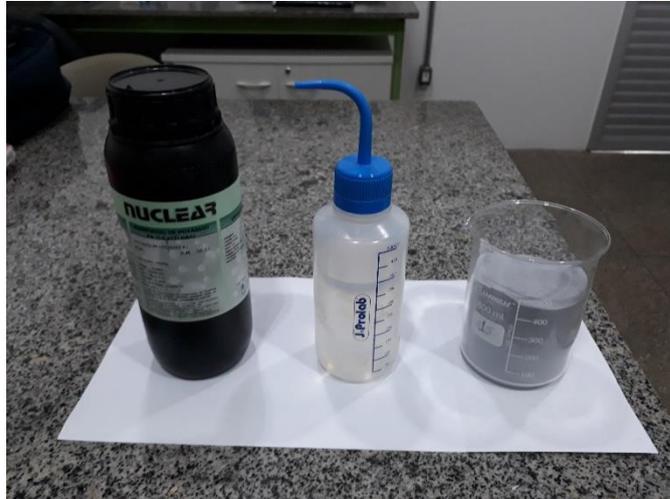
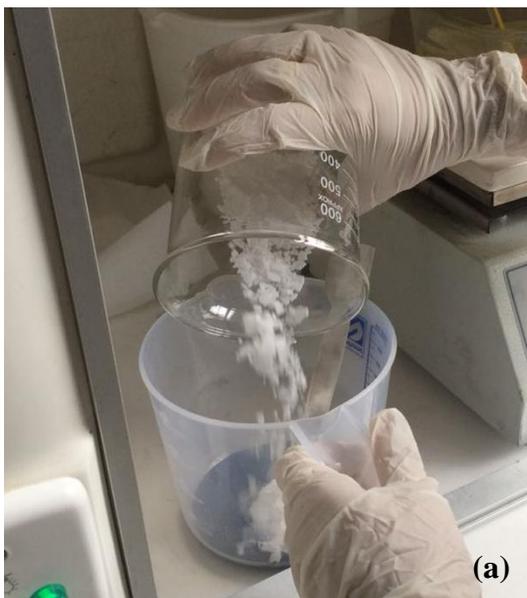


Figura 22 – Materiais para preparo do silicato de potássio.



(a)



(b)

Figura 23 – Preparação do silicato de potássio: (a) Adição de KOH, (b) Recipiente em repouso.

#### 3.4.2.2. Mistura dos materiais

Inicialmente, de maneira manual foi misturada a quantidade necessária de metacaulim e cimento até total homogeneização desse material seco. Em seguida, este material é misturado à solução de silicato de potássio previamente preparada e misturado por 5 minutos. A mistura com a quantidade destinada ao ensaio de compressão foi batida manualmente (Figura 24a), enquanto a mistura do ensaio de flexão foi levada até misturador automático à vácuo (Figura

24b). Na mistura manual, notou-se que os corpos de prova apresentavam muitos poros e, com isso, posteriormente adquiriu-se o misturador automático que, utilizado à vácuo, solucionou esse problema.

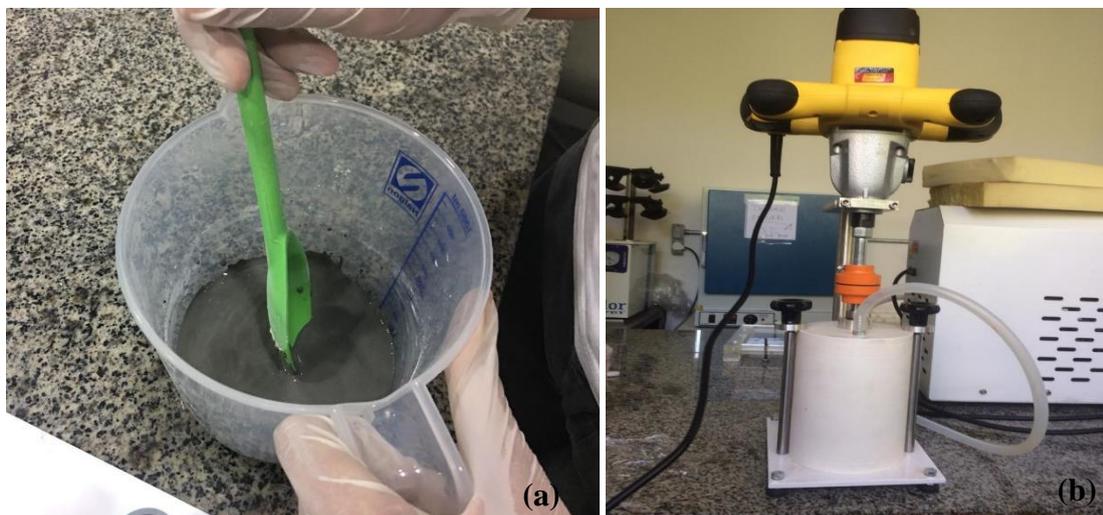


Figura 24 – Mistura dos materiais: (a) Manual; (b) Automático com vácuo.

#### 3.4.2.3. Moldagem

Para a moldagem visando o ensaio de compressão utilizou-se moldes cilíndricos feitos de tubo de PVC, com as medidas de 21 mm x 42 mm (diâmetro x altura). Os moldes foram previamente vedados com papel filme na parte inferior, impedindo o vazamento do geopolímero. O enchimento do molde foi realizado com o auxílio de uma colher de plástico e funil (Figura 25a), e após o preenchimento total foi feita a rasadura da superfície dos corpos de prova.

Na moldagem para o ensaio de flexão utilizou-se moldes de acrílico com as medidas de 220 mm x 100 mm x 10 mm (comprimento x largura x altura). Inicialmente, foi aplicada uma fina camada de vaselina na borda da moldura do molde para facilitar no processo de desmoldagem. Após isso, o geopolímero foi depositado no molde com o auxílio de uma colher de plástico até seu total preenchimento (Figura 25b). Em seguida foi feito o nivelamento com espátula para a regularização da superfície da placa e colocação da tampa do molde.

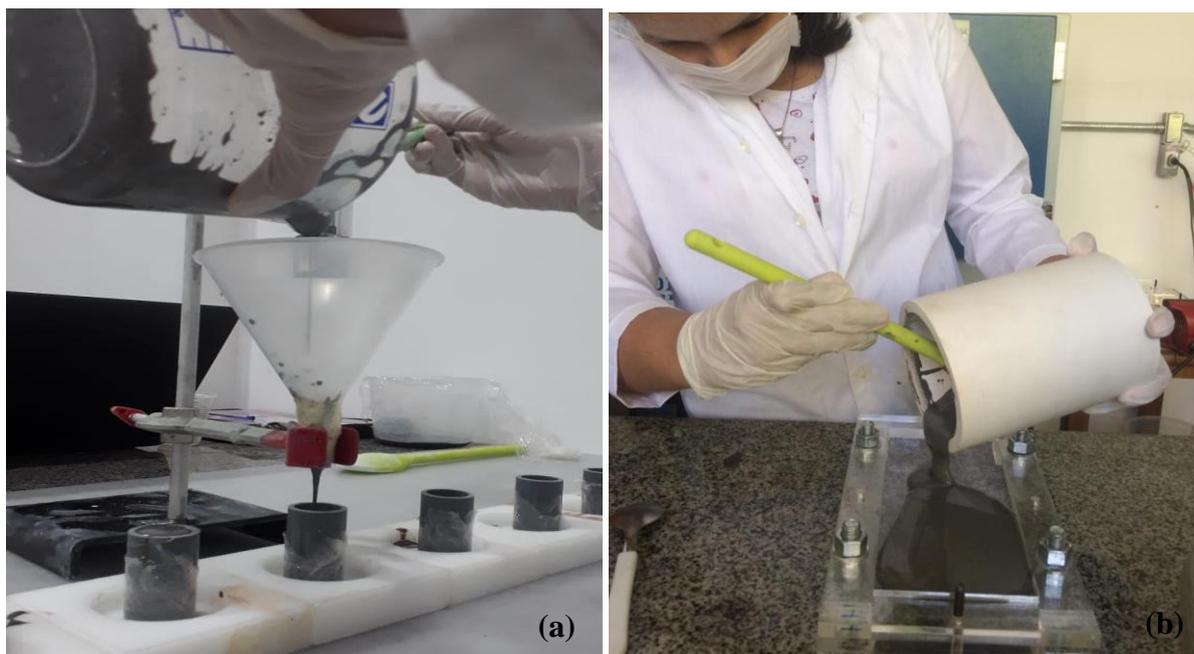


Figura 25 – Moldagem do geopolímero: (a) ensaio de compressão; (b) ensaio de flexão.

#### 3.4.2.4. Desmoldagem e cura

Após 24 horas procedeu-se a desmoldagem dos corpos de prova. Para os moldes de compressão esse procedimento foi realizado com o auxílio da prensa hidráulica de 15 ton da marca Bovenau (Figura 26). Os corpos de prova para flexão foram desmoldados retirando-se a tampa e base do molde e, devido à aplicação da vaselina anteriormente à moldagem, o corpo de prova foi extraído com facilidade.



Figura 26 - Desmoldagem de corpo de prova de compressão.

Após a extração, os corpos de prova de compressão foram colocados dentro de sacos de plástico e os de flexão, envoltos com papel filme, a fim de se evitar a perda da umidade, permanecendo em repouso até o dia da realização dos ensaios.

### 3.4.3. Ensaios

#### 3.4.3.1. Ensaio de compressão

Para este ensaio utilizou-se os procedimentos recomendados na norma ABNT NBR 5739 – Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Foram realizados ensaios de compressão nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias na matriz geopolimérica para avaliar o ganho de resistência com o tempo. Ao todo foram feitos 10 corpos de prova para cada idade, a fim de se realizar uma análise estatística eliminando os corpos de prova com maior variação, até se chegar no valor de resistência à compressão médio para cada idade.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia da Madeira do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) por meio do equipamento de ensaios mecânicos da marca Tinius Olsen (Figura 27) com célula de carga de 300 kN, adotando-se a velocidade de 0,6 mm/min.



Figura 27 - Ensaio de compressão.

### 3.4.3.2. Ensaio de DRX

O ensaio de DRX foi realizado com o objetivo de confirmar se o material produzido foi realmente um geopolímero e foi feito com os mesmos parâmetros citados acima na caracterização dos materiais. A amostra para a realização do ensaio foi extraída de partes oriundas do ensaio de compressão, onde estas foram trituradas até se obter pó em quantidade suficiente para se levar ao equipamento de DRX.

## 3.5. Produção e caracterização do compósito

### 3.5.1. Dosagem e moldagem

As placas de celulose foram cortadas nas dimensões de 220 x 100 x 2,5 mm, correspondente às medidas dos moldes de flexão, apresentando massa de aproximadamente 22,97 g e densidade de 0,042 g/cm<sup>3</sup>.

Utilizou-se a composição com uma camada de adição intercalado com a matriz geopolimérica (Figura 28), com as seguintes espessuras: 2,5 mm para a primeira camada de geopolímero, 2,5 mm da camada de celulose e 5,0 mm da segunda camada de geopolímero. Essas medidas foram escolhidas para que o reforço ficasse abaixo da linha neutra de tensões, na parte correspondente à tração.

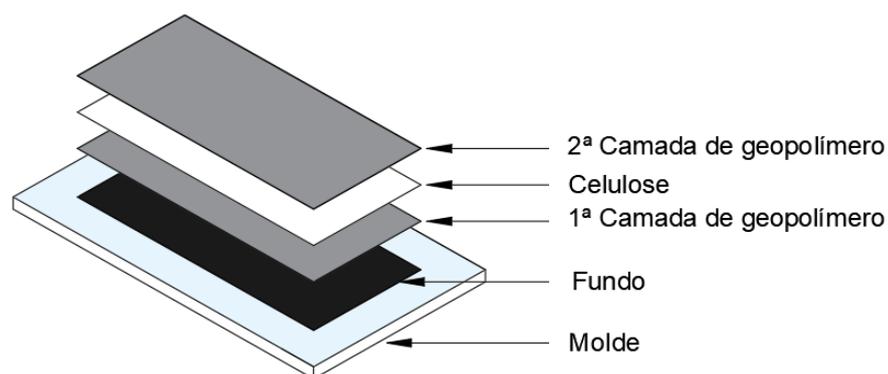


Figura 28 - Esquema de moldagem.

Inicialmente, iria ser feita também a composição com duas camadas, porém como a celulose tem uma espessura grossa e devido à dificuldade de controle da altura da adição e da matriz, não foi possível a realização desta.

Nos primeiros corpos de prova moldados (Figura 29) observou-se baixa aderência

entre a matriz e a adição, além de trincas logo ao desmoldar os corpos de prova (Figura 30).



Figura 29 - Primeira tentativa de moldagem do compósito.

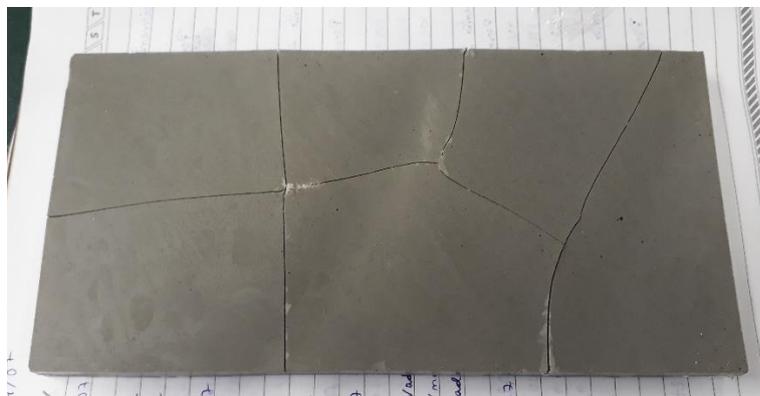


Figura 30 - Trincas no corpo de prova.

A fim de possibilitar uma melhor interação entre as camadas e melhorar a aderência, foram feitos furos na placa de celulose. No total foram feitos 32 furos, causando uma redução de massa de 3,4% e de 2,9% de volume em comparação à placa originalmente. Eles foram distribuídos em 4 colunas e 8 linhas dispostos de maneira homogênea na placa, já se considerando o posterior corte no meio do corpo de prova. Para realizar o furo utilizou-se um alicate vazador de costura no diâmetro de 5 mm em cada espaço previamente demarcado (Figura 31). Ao final, a placa furada apresentou massa de aproximadamente 22,18 g e densidade de 0,0415 g/ cm<sup>3</sup>.

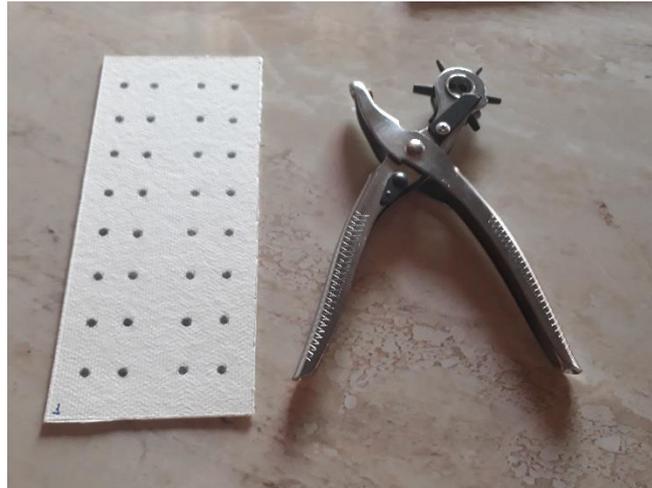


Figura 31 - Demarcação da placa e alicate utilizado.

A matriz é preparada de acordo com os procedimentos descritos no item 3.4.2. Antes de iniciar a moldagem, a altura onde ocorreria a adição foi marcada no molde com um pincel. Em seguida, procede-se a moldagem, com a colocação da camada de geopolímero, da placa de celulose e finaliza-se com uma nova camada de geopolímero (Figura 32).



Figura 32 - Moldagem do compósito.

A desmoldagem foi realizada após 24h e as placas permaneceram em repouso envoltos por papel filme até a véspera da realização do ensaio de flexão. Antes do ensaio, os corpos de

prova tanto da matriz quanto do compósito foram cortados ao meio com o auxílio da serra (Figura 33), ficando nas dimensões de 220 x 50 x 2,5 mm.



Figura 33 - Corte dos corpos de prova.

### 3.5.2. Ensaios

#### 3.5.2.1. Ensaio de flexão em quatro pontos

Foram avaliados para esse ensaio 3 corpos de prova para a matriz geopolimérica e para o compósito, a fim de comparação, com as idades de 7 e 14 dias. As idades foram escolhidas com base no ganho de resistência obtido no ensaio de compressão. Segundo (SÁ RIBEIRO; SÁ RIBEIRO; KRIVEN, 2017), estudos indicam que os geopolímeros adquirem cerca de 70% de sua resistência final à compressão em 4 horas. No presente estudo, esse patamar só foi alcançado aos 7 dias onde correspondeu à mais de 76% da resistência aos 28 dias. A idade de 14 dias foi acrescentada ao estudo para verificar se houve incremento de resistência.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos (LAMAC) com a máquina Oswaldo Filizola, com capacidade de carga de 5 kN, velocidade de deslocamento de 0,5 mm/min e distância entre os vãos de 180 mm (Figura 34).

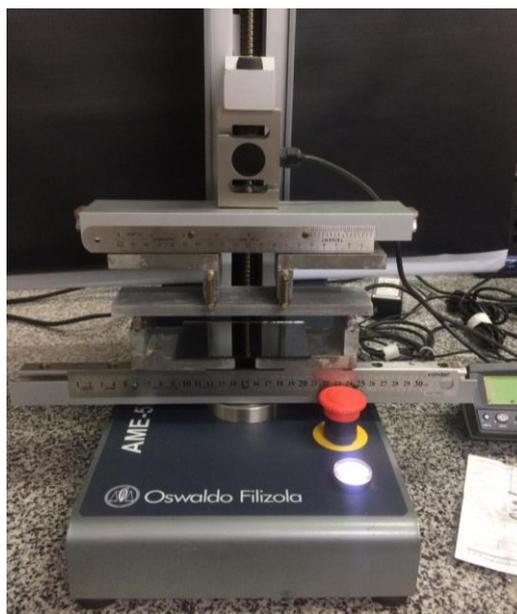


Figura 34 - Ensaio de flexão.

Os resultados foram expressos em tensão equivalente de tração na flexão, obtidos através da Equação VI.

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

onde:

$\sigma$  – tensão de tração na flexão, em MPa;

M – momento;

b – largura da amostra;

d – espessura da amostra.

### 3.5.2.2. Ensaio físicos

Para a realização dos ensaios de densidade aparente e absorção de água utilizou-se 3 corpos de prova de cada composição oriundos do ensaio de flexão, todos com mais de 20 cm<sup>2</sup> de área, exigência da norma ABNT NBR 15498: Placa de fibrocimento sem amianto – Requisitos e métodos de ensaio. Os procedimentos foram seguidos conforme a referida norma, onde determinou-se a massa saturada ( $m_u$ ), massa imersa ( $m_i$ ) e massa seca ( $M_f$ ) do material. A Figura 35 mostra a aparelhagem utilizada nos ensaios.



Figura 35 - Aparelhagem utilizada nos ensaios.

A densidade aparente é determinada conforme a Equação VII:

$$\rho = \frac{m_f}{V} \quad (\text{VII})$$

onde:

$\rho$  – densidade aparente, em  $\text{g/cm}^3$ ;

$m_f$  – massa do corpo de prova após secagem, em g;

$V$  – volume do corpo de prova, em  $\text{cm}^3$ , dado pela diferença entre  $m_u$  e  $m_i$ .

O valor da absorção de água é determinado através da Equação VIII:

$$\text{abs} = \frac{(m_u - m_f)}{m_f} \times 100 \quad (\text{VIII})$$

onde:

abs – absorção de água, em %;

$m_u$  – massa inicial, em g;

$m_f$  – massa final, em g.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Caracterização dos materiais

#### 4.1.1. Composição química

A Tabela 5 apresenta as composições químicas dos materiais. A análise mostrou resultados semelhantes entre o caulim e o metacaulim, sendo compostos majoritariamente por dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), com teor em torno de 55% e, com óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), contendo aproximadamente 41%.

No metacaulim, a somatória dos teores de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  correspondeu a 98,05% da composição total. Segundo VASSALO (2013), quando esse somatório tem resultado superior a 90%, pode-se pré-classificar a amostra como material de alta reatividade. Porém, essa classificação pode não representar a real condição do material, tendo em vista que a quantificação dos óxidos obtidos por FRX não é um parâmetro de cristalinidade, ou seja, nem todo o conteúdo de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estão de fato disponíveis para reagir no sistema.

De acordo com as normas ABNT NBR 12653: Materiais pozolâmicos – Requisitos e ASTM C-618- Standard Specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete, os materiais podem ser classificados como pozolana quando tem-se um somatório de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  maior que 70%, um teor de  $\text{SiO}_2$  maior que 40% e ao mesmo tempo, um teor de  $\text{CaO}$  menor que 10%. A norma ABNT NBR 15894-1: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta - requisitos, define que o metacaulim deve atender aos seguintes requisitos:  $\text{SiO}_2$  entre 44 e 65%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 32 e 46%;  $\text{CaO} + \text{MgO}$  menor ou igual a 1,5%;  $\text{SO}_3$  menor ou igual a 1%;  $\text{Na}_2\text{O}$  menor ou igual a 0,5%. O metacaulim obtido nessa pesquisa atendeu a todos esses parâmetros, sendo considerado, portanto, um material pozolâmico, podendo ser utilizado então como precursor geopolimérico.

O cimento apresentou em sua composição química predominância de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), com teores respectivos de 57,41%, 26,22% e 6,72%. A taxa de cálcio possibilita o uso do cimento na composição do geopolímero a fim de aumentar a resistência deste.

A sílica, além de apresentar  $\text{SiO}_2$ , também tem outros óxidos em menores concentrações como o óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) e óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), entre outros. O KOH é constituído quase que totalmente por  $\text{K}_2\text{O}$ , com 99,62%, possibilitando seu uso como ativador alcalino.

Tabela 5 - Composição química do caulim, do metacaulim, do cimento da Sílica e do KOH.

<b>Componente</b>	<b>Caulim</b>	<b>Metacaulim</b>	<b>Cimento</b>	<b>Sílica</b>	<b>KOH</b>
MgO	-	-	1,29%	2,63%	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,97%	41,77%	6,72%	0,60%	-
SiO <sub>2</sub>	55,59%	54,93%	26,22%	87,37%	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,42%	0,39%	0,26%	0,38%	0,27%
K <sub>2</sub> O	0,34%	0,34%	0,62%	2,71%	99,62%
SO <sub>3</sub>	-	-	3,11%	1,17%	-
CaO	0,09%	0,09%	57,41%	0,72%	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,43%	1,35%	3,66%	3,00%	-
Outros	1,16%	1,13%	0,71%	1,42%	0,11%

#### 4.1.2. Difração de raios X (DRX)

A Figura 36 apresenta os difratogramas de DRX do caulim e metacaulim. No caulim observa-se a presença de minerais dos grupos caulinita (ref: 01-083-0971) de formulação química  $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$  e, de quartzo (ref: 00-046-1042) de formulação  $SiO_2$ . No metacaulim os minerais encontrados foram o quartzo ( $SiO_2$ ) (ref: 01-086-1629) e Anatásio ( $TiO_2$ ) (ref: 01-073-1764).

Nota-se que as fases anteriormente correspondentes ao mineral caulinita sofreram mudanças após a calcinação, mudando para a fase anatásio em sua maioria ou desaparecendo, como pode ser visto em relação ao pico de maior intensidade em  $12,40^\circ$ . Também houve queda da intensidade dos maiores picos de quartzo, correspondentes aos ângulos de  $20,88^\circ$  e  $25,65^\circ$ . Esses resultados são similares aos encontrados por MAIA et al. (2007) e PAZ et. al. (2010) ao analisarem um rejeito de caulim de uma mineradora do Pará e o metacaulim formado após a calcinação a  $700^\circ C$  por 2 horas. Com isso, verificou-se que realmente houve a transformação do caulim em metacaulim após calcinação, cabendo o ensaio de FTIR a confirmação.

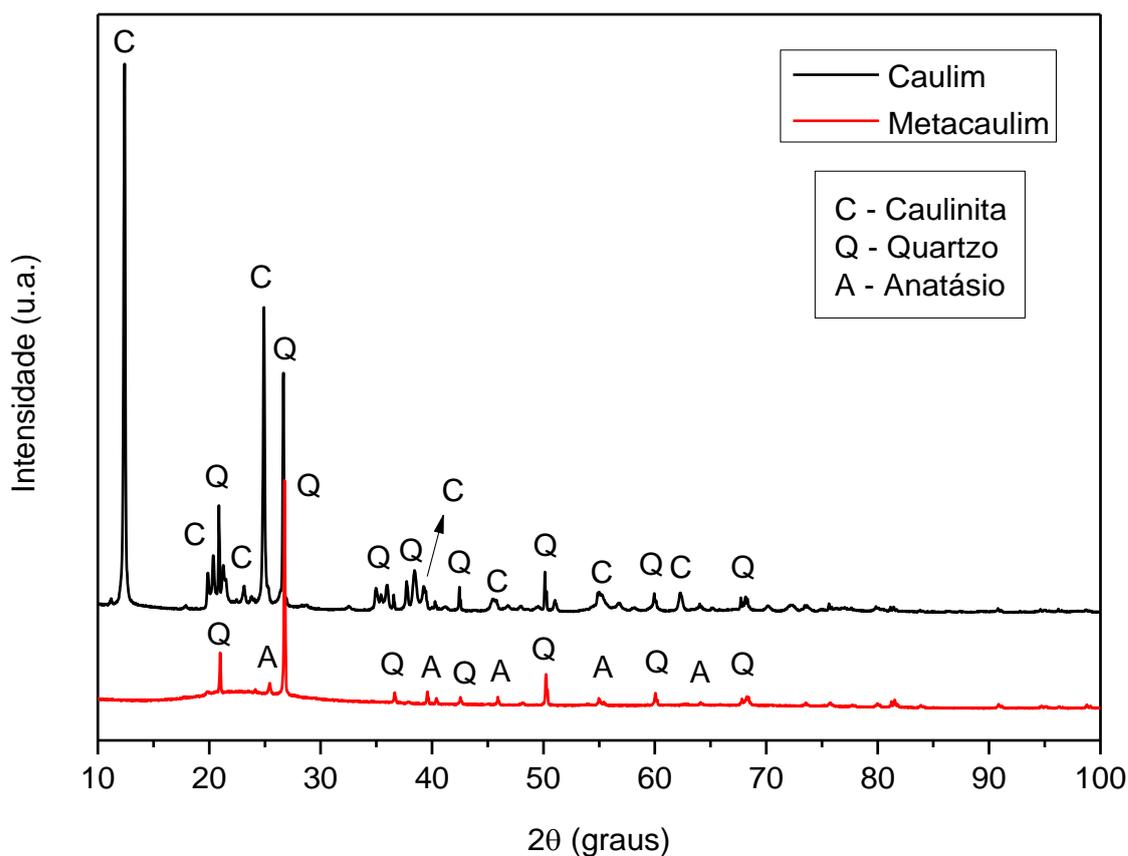


Figura 36 - Difratograma do caulim e do metacaulim.

Os difratogramas da sílica e do cimento são apresentados, respectivamente, nas Figuras 37 e 38. As fases identificadas na sílica foram o quartzo, de  $\text{SiO}_2$  (ref: 03-065-0466), a halita, de  $\text{NaCl}$  (ref: 01-075-0306) e a hematita, de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ref: 01-073-0603). No cimento, constatou-se a presença majoritária dos elementos de formulação química  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (ref: 00-032-0150),  $\text{SiO}_2$  (ref: 00-046-1045) e  $\text{Ca}_54\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$  (ref: 00-013-0272), resultados em concordância as composições químicas encontradas pelo ensaio de FRX.

Os resultados de DRX dos materiais indicam que os mesmos são semicristalinos. O metacaulim contém impurezas cristalinas de quartzo e anatásio, o cimento apresenta impurezas de quartzo e alumínio e a sílica de sódio e ferro. Esses fatores alteram a resistência final do geopolímero, devido aos seus constituintes não serem totalmente puros.

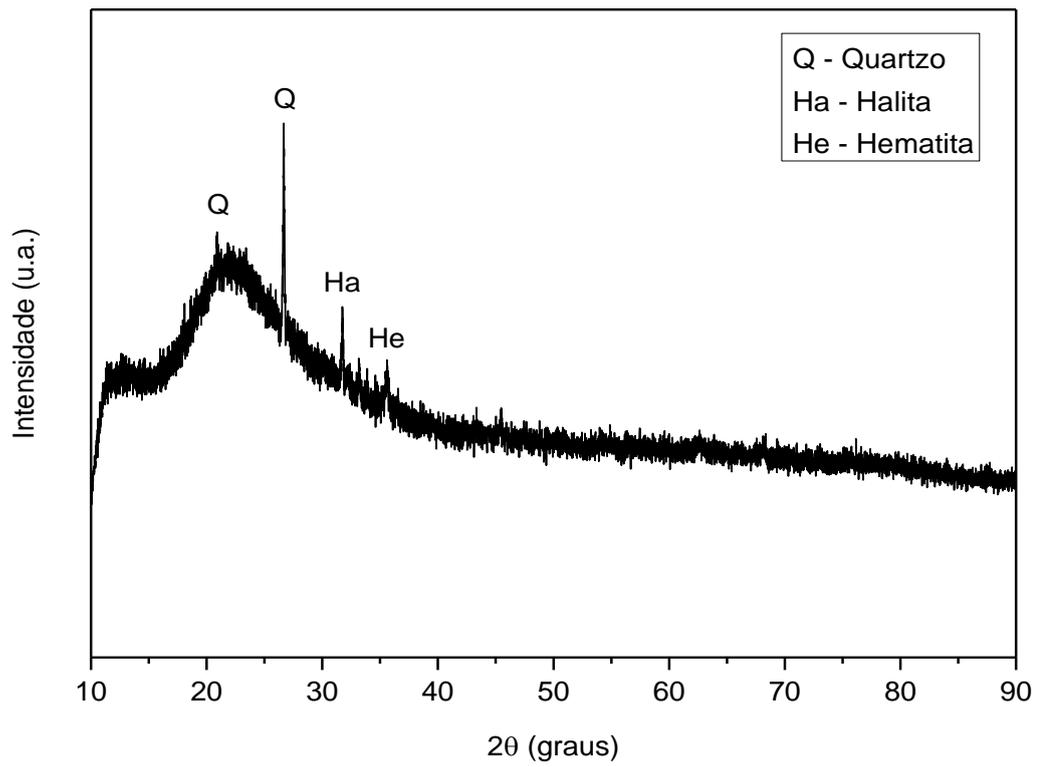


Figura 37 - Difratoograma da sílica.

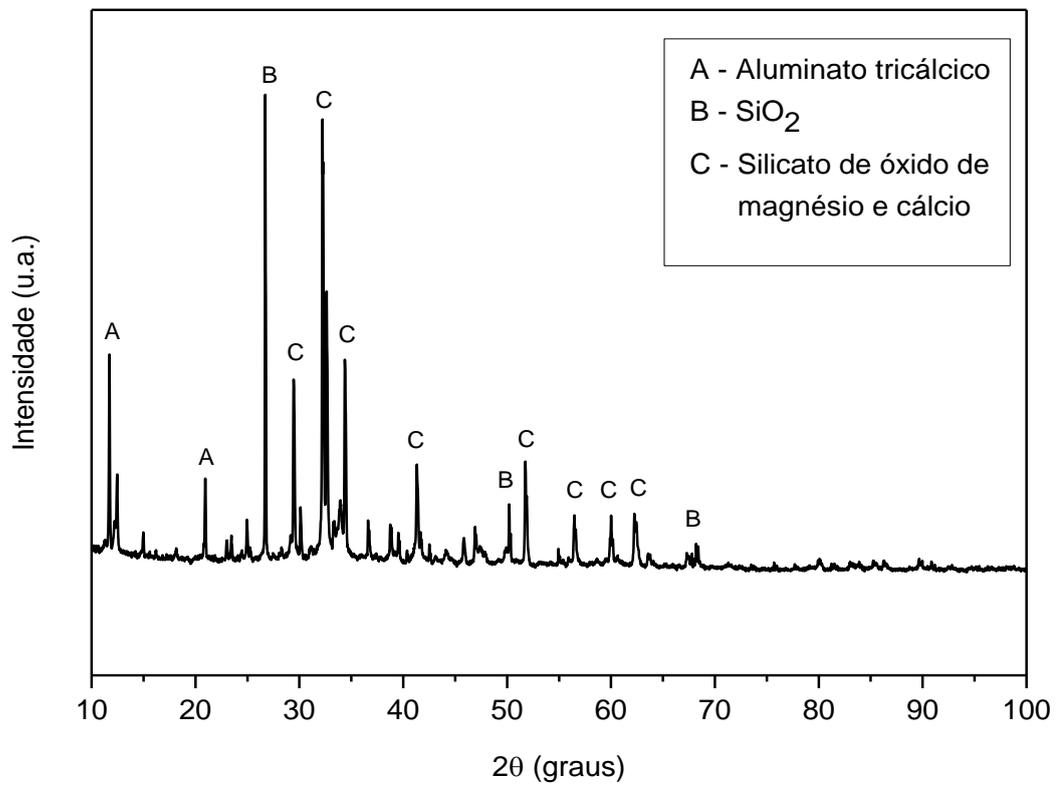


Figura 38 - Difratoograma do cimento.

#### 4.1.3. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A Figura 39 mostra o espectro do caulim e do metacaulim. Os resultados foram analisados conforme a interpretação proposta por PAVIA et al. e LOPES; FASCIO (2004) onde: a frequência de absorção de deformação do grupo funcional da hidroxila (OH) ou álcool compreende a faixa de  $3650 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ ; a banda de vibração da ligação Si - O está entre  $1100$  e  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ; a banda de deformação Al - OH localizada em aproximadamente  $910 \text{ cm}^{-1}$ ; a banda de vibração da ligação Al-O-Si entre  $800$  e  $700 \text{ cm}^{-1}$ .

Ao compararmos os dois espectros nota-se: a presença de picos no caulim na região compreendida entre  $3618,4 \text{ cm}^{-1}$  a  $3687,8 \text{ cm}^{-1}$ , caracterizando a presença da hidroxila; o desaparecimento do pico em  $914,2 \text{ cm}^{-1}$  no metacaulim, indicando a perda da ligação Al-OH; desaparecimento dos picos das bandas de estiramento Si-O em  $1004,2 \text{ cm}^{-1}$  e mudanças na banda de Al-O-Si no metacaulim, representando distorções nas camadas tetraédricas e octaédricas. De acordo com esses resultados, é confirmada a constatação feita no ensaio de DRX, onde houve a transformação do caulim em metacaulim, assim, o material atendeu às especificações para uso como precursor geopolimérico.

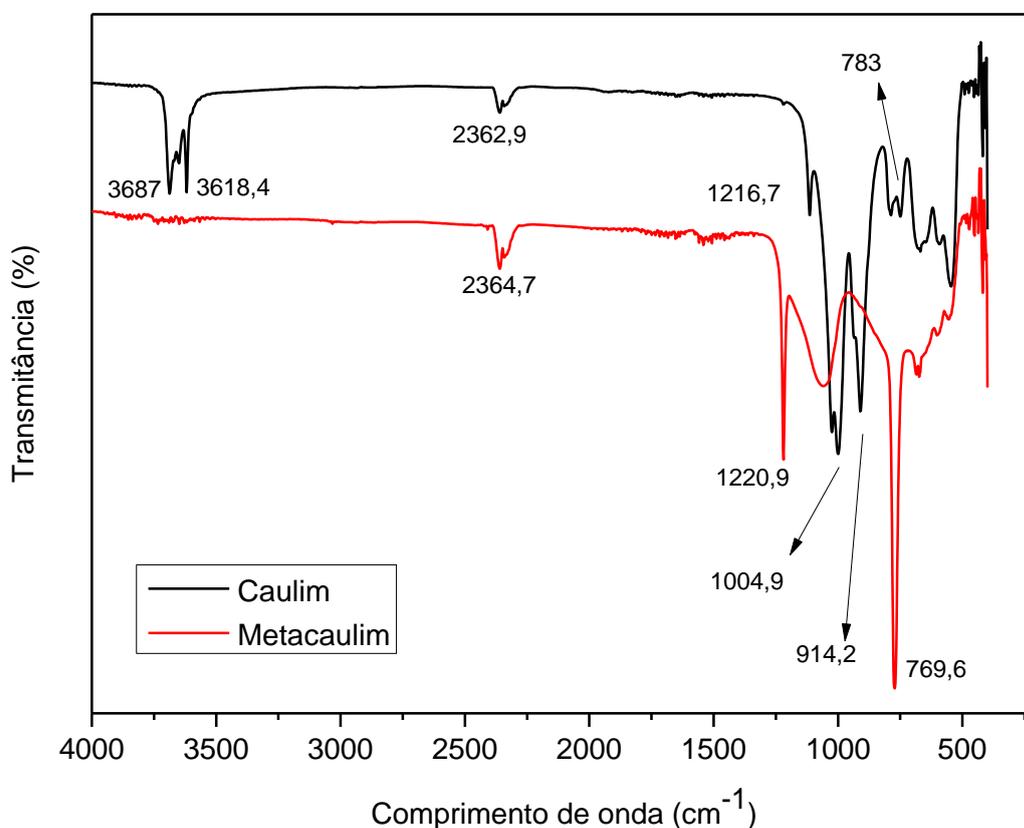


Figura 39 - Espectro do caulim e do metacaulim.

#### 4.1.4. Absorção de água da celulose

A absorção da celulose apresentou um alto índice, de aproximadamente 330% de média. Os resultados obtidos através do ensaio de absorção encontram-se expressos na Tabela 6, juntamente com o resultado médio e o desvio padrão das amostras. Esse valor pode comprometer na absorção de água do compósito, restringindo seu uso, cabendo a realização do ensaio para verificação do mesmo.

Tabela 6 - Absorção de água da celulose.

<b>Amostra</b>	<b>Absorção (%)</b>	<b>Média (%)</b>
1	332,29	330,48 ± 1,375
2	329,48	
3	329,67	

## 4.2. Caracterização da matriz

### 4.2.1. Ensaio de compressão

A Figura 40 apresenta as curvas típicas de resistência à compressão x deformação nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.

Os gráficos correspondentes às idades de 1 e 3 dias tiveram comportamento semelhante. As curvas de 7 e 28 dias apresentaram tensão de ruptura com uma deformação menor do que de 1 e 3 dias. Além disso, foi notado que ao passar das idades as curvas apresentaram maior inclinação do gráfico, ou seja, apresentaram um maior módulo de elasticidade do material.

Quanto aos valores de resistência à compressão, observa-se que nas primeiras 24 horas o geopolímero atingiu 23,65 MPa, cerca de 58% da sua resistência aos 28 dias. Esse resultado foi menor do que o indicado por SÁ RIBEIRO; SÁ RIBEIRO; KRIVEN (2017) em seu estudo, onde é constatado que os geopolímeros sem adição de cimento adquirem cerca de 70% de sua resistência final à compressão em 4 horas. Após 3 dias, esse valor chega a 26,56 MPa, aumento de aproximadamente 65% e em 7 dias, 30,75 MPa, aproximadamente 76% da resistência final, que correspondeu a 40,44 MPa. Esses resultados foram menores aos valores encontrados por PORTELA (2016), onde a mesma utilizou em sua composição o cimento tipo CPIII, que contém

um maior teor de CaO, e também areia, materiais que acarretaram em maior resistência do geopolímero.

Os valores médios da resistência e seus respectivos valores de desvio padrão encontram-se na Tabela 7.

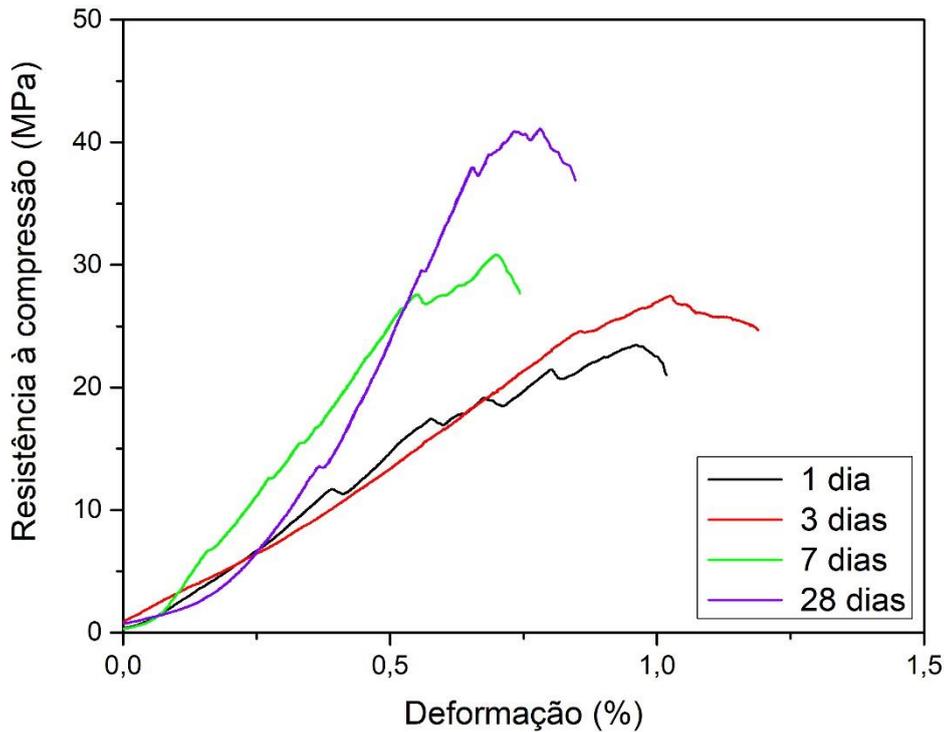


Figura 40 - Gráfico resistência à compressão x deformação.

Tabela 7 - Resistência média à compressão dos corpos de prova

<b>Idade (dias)</b>	<b>Resistência média (MPa)</b>
1	23,65 ± 0,71
3	26,56 ± 1,66
7	30,75 ± 2,70
28	40,44 ± 1,91

#### 4.2.2. Ensaio de DRX

O difratograma do geopolímero é apresentado na Figura 41. Constata-se que os picos referentes ao quartzo (ref: 01-089-8935) presentes no difratograma do metacaulim foram

também encontrados no geopolímero, porém com menores intensidades. Segundo SILVA (2019) esse resultado indica que houve um consumo parcial das fases cristalinas, sendo a intensidade residual do pico a parcela que não foi reagida pela ativação alcalina.

Para verificar se ocorreu a reação de geopolimerização, deve-se observar se o material apresenta um pico centralizado em torno de  $28^\circ$ , tendo um pequeno deslocamento para um maior ângulo em comparação ao difratograma do metacaulim (PROVIS; DEVENDER, 2009; SILVA, 2019).

No metacaulim utilizado nessa pesquisa, observou-se que o pico de maior intensidade correspondente ao quartzo foi verificado no ângulo de  $25,65^\circ$ . A partir da Figura 41, verificou-se que esse pico correspondeu ao ângulo de  $27,40^\circ$  no geopolímero. Esse resultado indica que houve a reação de geopolimerização, portanto foi realmente produzido um material geopolimérico.

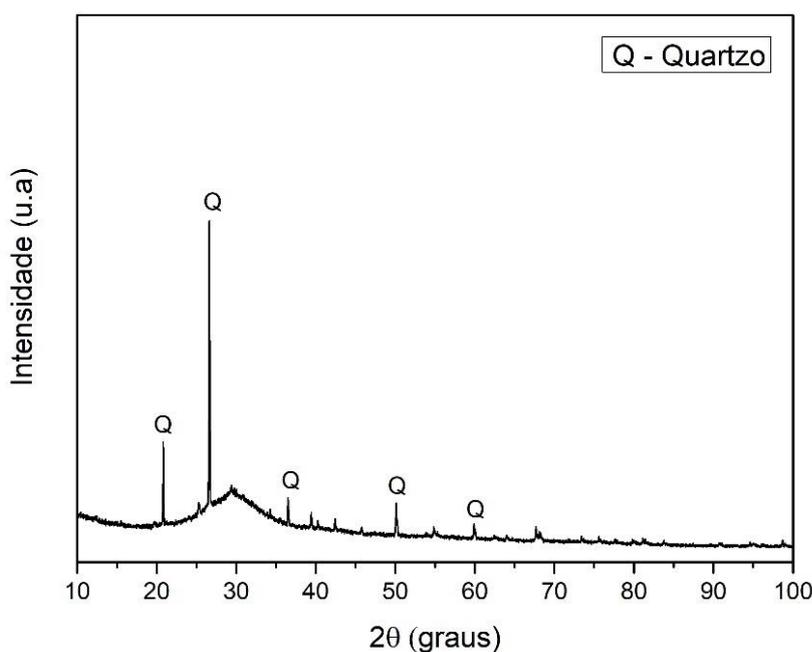


Figura 41 - Difratograma do geopolímero.

### 4.3. Caracterização do compósito

#### 4.3.1. Ensaio de flexão a quatro pontos

As Figuras 42 e 43 apresentam as curvas típicas do ensaio de flexão da matriz geopolimérica e do compósito aos 7 e 14 dias, respectivamente. As demais curvas obtidas no ensaio encontram-se nos Anexos A e B.

Observa-se pelos dois gráficos que o compósito apresentou melhores resultados em comparação aos da matriz em ambas as idades. Aos 7 dias, referente à resistência de tração na flexão, a matriz apresentou resultados médios de 1,95 MPa, enquanto os compósitos, de 3,13 MPa, valor cerca de 62% maior. Aos 14 dias, a resistência da matriz chega a 2,04 MPa e a do compósito à 4,01 MPa, valor aproximadamente 97% maior. Quanto à deformação, o compósito tem comportamento dúctil, atingindo altas deformações, enquanto a matriz se rompe com pouca deflexão.

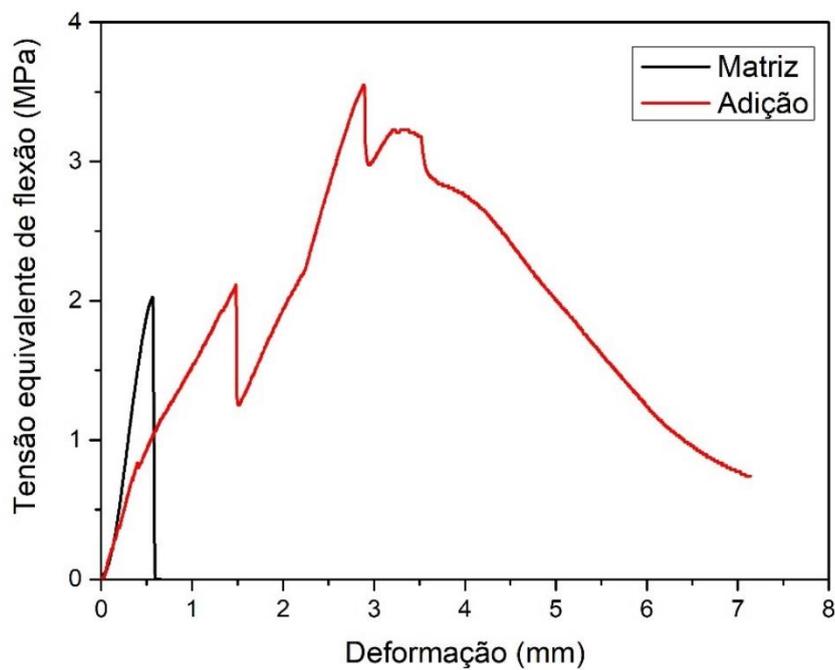


Figura 42 - Gráfico resistência à tração na flexão x deformação com 7 dias.

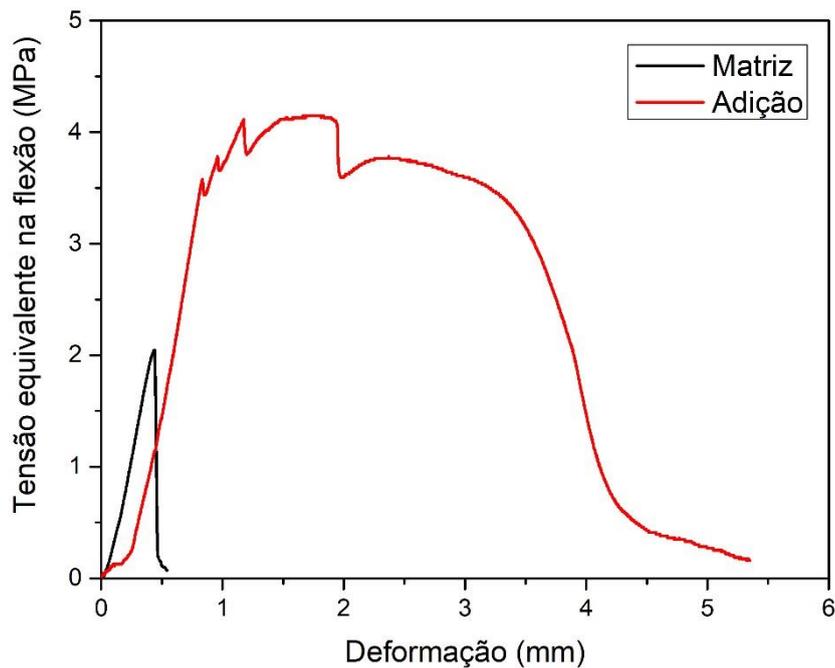


Figura 43 - Gráfico resistência à tração na flexão x deformação com 14 dias.

Analisando a diferença de comportamento de cada material com a idade, tem-se que as curvas referentes à matriz geopolimérica tiveram comportamento similar não tendo praticamente nenhum ganho de resistência significativo, sendo a média para 7 dias de 1,95 MPa e de 2,04 MPa para 14 dias, ambos em cerca de 0,5 mm de deformação. Além disso, após a tensão máxima ser atingida, o material se rompe, apresentando fratura frágil, característica de um material cerâmico.

Por outro lado, as curvas referentes ao compósito são caracterizadas por apresentarem aumento de resistência após a tensão de primeira fissura e grande deformabilidade. Na curva referente à idade de 7 dias, têm-se uma resistência máxima média de 3,13 MPa com uma deformação de aproximadamente 3 mm, enquanto na idade de 14 dias têm-se uma resistência média maior, de 4,02 MPa correspondendo a cerca de 21,95% de aumento com uma deformação por volta de 1,8 mm. Após atingir a tensão de primeira fissura, o compósito apresentou aumento de resistência até atingir o seu valor máximo de 58,08% em 7 dias e 8,94% em 14 dias. Os gráficos apresentaram arranjos diferentes, notando-se que além de ganhar maior resistência com menor deformação, o de 14 dias apresenta uma maior área de curva, ou seja, absorção de energia, caracterizando maior tenacidade.

A Tabela 8 apresenta os dados obtidos das propriedades mecânicas dos corpos de prova, com seus respectivos valores de desvio padrão: resistência da primeira fissura ( $\sigma_1$ ),

deslocamento da primeira fissura ( $d_1$ ) resistência máxima ( $\sigma_{m\acute{a}x}$ ), deslocamento na resistência máxima ( $d_2$ ).

Tabela 8 -Valores médios das propriedades mecânicas obtidas no ensaio de flexão.

Material	Idade	$\sigma_1$ (MPa)	$d_1$ (mm)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)	$d_2$ (mm)
Matriz geopolimérica	7 dias	-	-	$1,95 \pm 0,20$	$0,50 \pm 0,1$
	14 dias	-	-	$2,04 \pm 0,31$	$0,44 \pm 0,06$
Compósito	7 dias	$1,98 \pm 0,18$	$1,36 \pm 0,17$	$3,13 \pm 0,58$	$2,81 \pm 0,11$
	14 dias	$3,69 \pm 0,16$	$0,77 \pm 0,01$	$4,02 \pm 0,41$	$1,05 \pm 0,19$

As Figuras 44 e 45 mostram o modo de fratura, respectivamente, da matriz geopolimérica e do compósito. No primeiro, observou-se uma única fissura, local onde ocorreu o rompimento do corpo de prova. No caso dos compósitos, a maioria deles apresentou também uma única fissura, tendo apenas um corpo de prova com duas fissuras. Esse resultado mostra que a ruptura ocorreu com o alargamento dessa única fissura, tendo a adição de celulose promovido a sustentação do compósito, retendo o aumento de fissuras com a deformação.

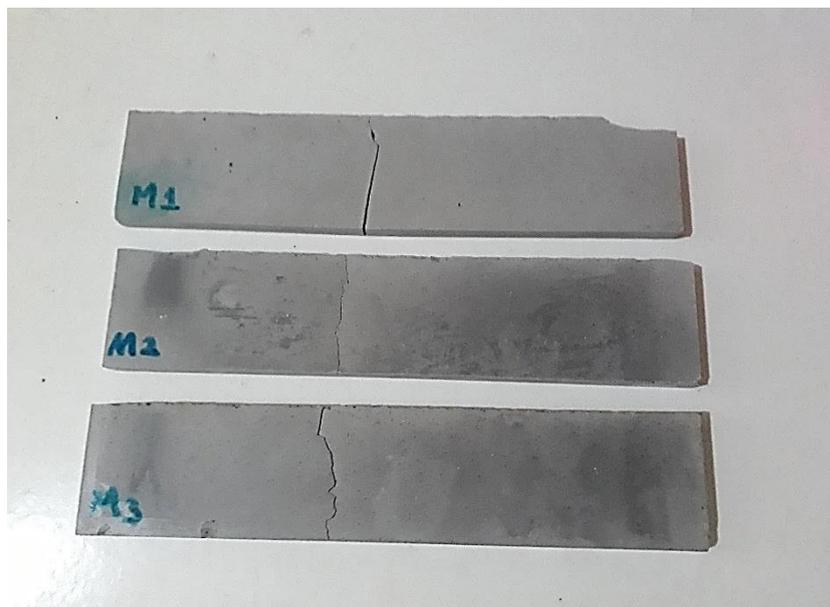


Figura 44 - Modo de fratura da matriz.

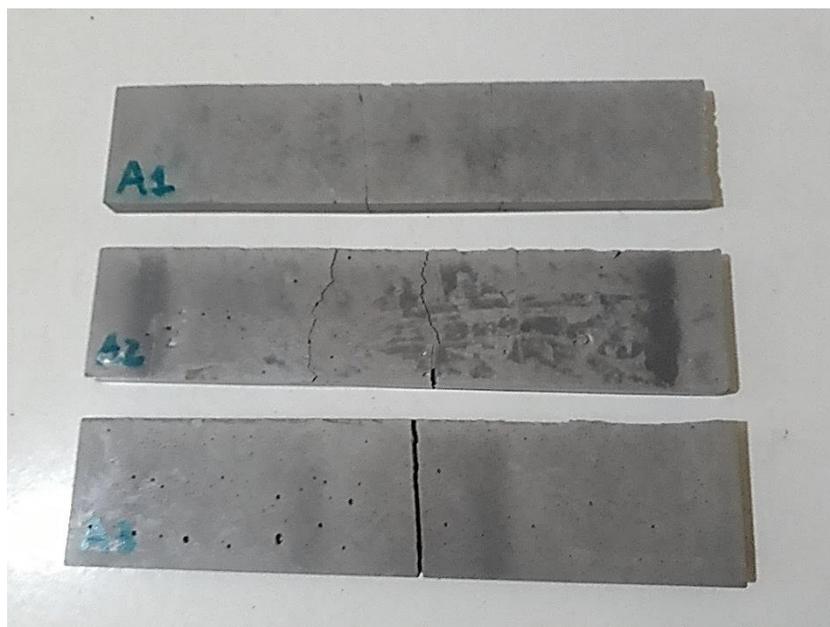


Figura 45 - Modo de fratura do compósito.

#### 4.3.2. Ensaio físicos

Os valores médios da densidade aparente e da absorção de água da matriz geopolimérica e do compósito estão expressos na Tabela 9, bem como seus valores de desvio padrão.

Tabela 9 - Valores médios da densidade aparente e absorção.

<b>Material</b>	<b>Densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Absorção (%)</b>
Matriz	1,66 ± 0,04	18,45 ± 2,72
Compósito	1,52 ± 0,023	21,32 ± 1,35

O resultado obtido da densidade aparente da matriz foi de 1,66 g/cm<sup>3</sup>, valor superior ao do compósito em 8,43%, o qual apresentou 1,52 g/cm<sup>3</sup>. Esse índice mostra a influência da adição da celulose na diminuição do peso da placa, sendo esperado que quanto mais camadas sejam adicionadas no compósito, menor o valor da densidade aparente.

Por outro lado, o valor da absorção de água do compósito foi maior do que o da matriz, em 13,46%, apresentando 21,32% de absorção contra 18,45%. Esse resultado já era esperado devido à alta taxa de absorção da celulose, porém, vazios ou bolhas no interstício entre matriz e adição também podem ter contribuído para esse aumento.

Após a realização desses ensaios, os corpos de prova apresentaram várias trincas

(Figura 46), mostrando a inviabilidade do compósito em ser aplicado em locais sujeitos à ação de chuva e sol sem um devido tratamento.



Figura 46 - Trincas no compósito após os ensaios físicos.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1. Conclusões

Os resultados obtidos mostraram a influência positiva que a adição de celulose proporcionou ao geopolímero quanto à resistência à tração na flexão e à deformação, o que mostra um possível meio de aplicação na engenharia. Como essa pesquisa se tratou de um estudo preliminar, cabe a realização de mais testes na formulação do geopolímero e na disposição do material adicionado na matriz, a fim de melhorar as propriedades aqui estudadas, bem como a realização de ensaios para averiguação de outras propriedades para então definir a aplicabilidade do produto.

Os objetivos específicos foram realizados e as principais conclusões alcançadas foram:

- A caracterização dos materiais foi realizada a partir da produção do metacaulim, que teve sua eficiência confirmada através dos ensaios de DRX e FTIR. O DRX mostrou que o mineral caulinita se transformou em anatásio após a calcinação do caulim e os picos com maior intensidade de quartzo tiveram queda. O ensaio de FTIR mostrou a eliminação das ligações OH e Al-O no metacaulim.
- A composição química dos materiais foi definida pelo ensaio de FRX, onde foi mostrado que o caulim e o metacaulim tiveram dados são semelhantes, constituídas em sua maioria por  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O cimento apresentou predominância de CaO e  $\text{SiO}_2$ , como também pôde ser confirmado pelo ensaio de DRX.
- A absorção da celulose apresentou um valor alto, de aproximadamente 330% de média.
- O ensaio de resistência à compressão mostrou que nas idades de 1 e 3 dias o comportamento do gráfico foi semelhante com maior deformação até se atingir a maior resistência, enquanto nas idades de 7 e 28 esse valor foi alcançado com menor deformação. Além disso, a partir da idade de 7 dias observou-se um maior módulo de elasticidade do material.
- A resistência à compressão apresentou resistência de 40,44 MPa aos 28 dias. Aos 7 dias foi atingido 76% desse valor, fator que condicionou a escolha das idades de 7 e 14 dias para a execução do ensaio de flexão.
- O ensaio de DRX comprovou a reação de geopolimerização no material com o deslocamento do ângulo de maior intensidade no gráfico, quando comparado ao gráfico de difratograma do metacaulim, de  $25,65^\circ$  para  $27,40^\circ$ .

- A produção do compósito não deu certo na primeira tentativa devido à falta de aderência, sendo necessário fazer furos na placa de celulose para promover a interação entre as camadas de geopolímero.
- Através do ensaio de flexão, constatou-se que o compósito apresentou melhores resultados em comparação aos da matriz em ambas as idades. A resistência alcançada aos 7 dias foi superior em cerca de 62%, e aos 14 dias em aproximadamente 97%. Quanto à deformação, o compósito tem comportamento dúctil, atingindo altas deformações, enquanto a matriz se rompe com pouca deflexão.
- As curvas referentes à matriz geopolimérica tiveram comportamento similar aos 7 e 14 dias, apresentando resistências de 1,95 MPa e 2,04 MPa. As curvas referentes ao compósito são caracterizadas pelo aumento de resistência após a tensão de primeira fissura de cerca de 58,08% em 7 dias e 8,94% em 14 dias. A resistência aos 14 dias foi de 4,02 MPa, valor 21,95% maior que a correspondente aos 7 dias, que foi de 3013 MPa. Além disso, o gráfico de 14 dias apresentou maior absorção de energia.
- O modo de fratura tanto da matriz como do compósito ocorreu pela abertura e alargamento de uma única fissura. Porém, a adição de celulose promoveu a sustentação do compósito, garantindo um maior ganho de resistência e deformação até o rompimento do material.
- A densidade aparente foi maior na matriz, sendo de 1,66 g/cm<sup>3</sup> contra 1,52 g/cm<sup>3</sup> do compósito. Quanto à absorção de água, o compósito apresentou resultado de 21,32% e a matriz, de 18,45%.
- Os corpos de prova apresentaram várias trincas após a realização dos ensaios físicos, mostrando que deve ser feito um estudo quanto à aplicação em locais sujeitos à ação de chuva e sol.

## 5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Diante das conclusões mencionadas acima recomenda-se às futuras pesquisas:

- Realizar testes com diversas formulações de geopolímero no compósito, a fim de se determinar a que proporcione melhores resultados;
- Analisar e comparar o comportamento da matriz geopolimérica fabricada com outros ativadores alcalinos;

- Realizar análises microestruturais do compósito;
- Utilizar a adição de celulose no compósito em outras configurações;
- Realizar tratamento da celulose para melhorar as propriedades mecânicas e a absorção de água;
- Estudar as propriedades térmicas;
- Avaliar a durabilidade dos compósitos.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 12653** – Materiais pozolânicos – Requisitos. Rio de Janeiro, 2012.

\_\_\_\_\_. **NBR 15498** - Placa de fibrocimento sem amianto – Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2016.

\_\_\_\_\_. **NBR 5738** – Concreto Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro, 2015.

\_\_\_\_\_. **NBR5739** – Concreto – Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **C-618**: Fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in Portland cement concrete. 2012.

ALEEM, M. I. A.; ARUMAIRAJ, P. . **Geopolymer concrete: A Review**. International Journal of Engineering Sciences & Emerging Technologies, v. 1, n. 2, p. 118–122, 2012.

ALMEIDA, D. P. de. **Polpação solda com aditivos e cinética da deslignificação kraft**. 2014. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

ALOMAYRI, T.; SHAIKH, F. U. A.; LOW, I. M. **Thermal and mechanical properties of cotton fabric-reinforced geopolymer composites**. Journal of Materials Science, v. 48, n. 19, p. 6746–6752, 2013a.

ALOMAYRI, T.; SHAIKH, F. U. A.; LOW, I. M. **Characterisation of cotton fibre-reinforced geopolymer composites**. Composites Part B: Engineering, v. 50, p. 1–6, 2013b.

ALOMAYRI, T.; SHAIKH, F. U. A.; LOW, I. M. **Effect of fabric orientation on mechanical properties of cotton fabric reinforced geopolymer composites**. Materials and Design, v. 57, p. 360–365, 2014.

ALZEER, M.; MACKENZIE, K. **Synthesis and mechanical properties of novel composites of inorganic polymers (geopolymers) with unidirectional natural flax fibres (phormium tenax)**. Applied Clay Science, v. 75–76, p. 148–152, 2013.

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

ARDANUY, M.; CLARAMUNT, J.; TOLEDO FILHO, R. D. **Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: A review of recent research.** Construction and Building Materials, v. 79, p. 115–128, 2015.

ASSAEDI, H.; SHAIKH, F. U. A.; LOW, I. M. **Effect of nanoclay on durability and mechanical properties of flax fabric reinforced geopolymer composites.** Journal of Asian Ceramic Societies, v. 5, n. 1, p. 62–70, 2017.

BAJPAI, P. **Basic Overview of Pulp and Paper.** Green Chemistry and Sustainability in Pulp and Paper Industry, 11–39, 2015

BARBERO, E. J. **Introduction to composite materials design.** 2. ed. 2010. 562 p.

BITTENCOURT, E. **Parâmetros de otimização no processo de fabricação de celulose e papel.** 2014. Dissertação (Mestrado em engenharia florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. **Composites reinforced with cellulose based fibers.** Progress in Polymer Science, v. 24, p. 122, 1999.

BOCA SANTA, R. A. A. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da Indústria de papel.** 2012. p. 135. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis.

CALLISTER, J.; D., W. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução.** 8ª ed. 2012.

CAMPBELL, M. D.; COUTTS, R. S. P. **Wood fibre-reinforced cement composites.** Journal of Materials Science, v. 15, 1980.

CAMPOS, E. da S. **Curso básico de fabricação de celulose e papel.** Disponível em: <[http://www.eucalyptus.com.br/artigos/outros/2011\\_Curso\\_Fabricacao\\_Celulose\\_Papel.pdf](http://www.eucalyptus.com.br/artigos/outros/2011_Curso_Fabricacao_Celulose_Papel.pdf)>. Acesso em 21/10/2018.

CORREIA, E. A. S. et al. **Mechanical Performance of Natural Fibers Reinforced Geopolymer Composites.** Materials Science Forum, v. 758, p. 139–145, 2013.

D'ALMEIDA, A. L. F. S.; MELO FILHO, J. A.; TOLEDO FILHO, R. D. **Use of curaua fibers as reinforcement in cement composites.** Chemical Engineering Transactions, v. 17, p. 1717–1722, 2009.

DAVIDOVITS, J. **The Pyramids: An Enigma Solved.** New York, 1988.

DAVIDOVITS, J. **Properties of Geopolymer Cements**. First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, p. 131–149, 1994a.

DAVIDOVITS, J. **Global Warming Impact on the Cement and Aggregates Industries**. World Resource Review, v. 6, n. 2, p. 263–278, 1994b.

DAVIDOVITS, J. **Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology**. Proceedings of the Second International Conference Geopolymère, 1999.

DIAS, O. A.; Simonelli, G. **Qualidade da madeira para a produção de celulose e papel**. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer, 3632–3646, 2013.

DUXSON, P. et al. **Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 269, n. 1–3, p. 47–58, 2005.

DUXSON, P. et al. **Geopolymer technology: The current state of the art**. Journal of Materials Science, v. 42, n. 9, p. 2917–2933, 2007.

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

EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENROKSSON, G. **Pulp and Paper Chemistry and Technology**. Vol. 2. 2009.

FANTUZZI NETO, H. **Qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose kraft**. 2012. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

FARIAS, J. O. G. DE. **Relatório Técnico - Perfil do Caulim**. Disponível em <[http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P28\\_RT39\\_Perfil\\_do\\_Caulim.pdf/c122682a-3c84-40e8-b7f4-e18894f3d42c](http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P28_RT39_Perfil_do_Caulim.pdf/c122682a-3c84-40e8-b7f4-e18894f3d42c)>. Acesso em 12/03/2018.

FOELKEL, C. E. B. **Eucalipto no Brasil , história de pioneirismo**. Visão agrícola, p. 66–69, 2005.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. **A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives**. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 77, p. 1–25, 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DE ÁRVORES - IBA. **Relatório 2017**. Disponível em <[http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA\\_RelatorioAnual2017.pdf](http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf)>. Acesso em 15/04/2018.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT. **Celulose e Papel - Tecnologia de**

**fabricação de pasta celulósica.** 2 ed. São Paulo, 1988.

JAWAID, M.; ABDUL KHALIL, H. P. S. **Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review.** Carbohydrate Polymers, v. 86, n. 1, p. 1–18, 2011.

JAYARAMAN, K. **Manufacturing sisal-polypropylene composites with minimum fibre degradation.** Composites Science and Technology, v. 63, n. 3–4, p. 367–374, 2003.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. **Biofibres and biocomposites.** Carbohydrate Polymers, v. 71, n. 3, p. 343–364, 2008.

KOMURAIHAH, A.; KUMAR, N. S.; PRASAD, B. D. **Chemical Composition of Natural Fibers and its Influence on their Mechanical Properties.** Mechanics of Composite Materials, v. 50, n. 3, p. 359–376, 2014.

KRIVEN, W. M.; BELL, J. L. **Effect of alkali choice on geopolymer properties.** (E. L. Curzio, R. J., Eds.) 28th International Conference on Advanced Ceramics and Composites B. Anais. Cocoa Beach, Florida: The American Ceramic Society, 2004.

LI, C.; SUN, H.; LI, L. **A review: The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements.** Cement and Concrete Research, v. 40, n. 9, p. 1341–1349, 2010.

LI, Z.; CHEN, R.; ZHANG, L. **Utilization of chitosan biopolymer to enhance fly ash-based geopolymer.** Journal of Materials Science, v. 48, n. 22, p. 7986–7993, 2013.

LI, Z.; WANG, L.; WANG, X. **Compressive and flexural properties of hemp fiber reinforced concrete.** Fibers and Polymers, v. 5, n. 3, p. 187–197, 2004.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho.** Química Nova, v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004.

MAIA, A. A. B. et al. **Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A.** Cerâmica, v. 53, n. 327, p. 319–324, 2007.

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

MANARA, M. R.; MONARO, D. L. G.; MACHADO, T. S.; MONARO, R. L. G. **Avaliação do processo produtivo de celulose branqueada com base nos princípios da ACV - Avaliação do ciclo de vida.** XXX Encontro Nacional de Engenharia da Produção. Fortaleza, 2015.

MARANESI, G. L. **Influência de variáveis do processo de produção industrial na qualidade da polpa kraft de eucalipto.** 2010. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

MÁRTIRES, R. A. C. **Caulim**. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/6-2-caulim/view>>. Acesso em 25/03/2018.

MAZZA, S. D. C. **Estudo das Propriedades Mecânicas e da Aderência do Sistema Argamassa de Reparo com Cimento Geopolimérico / Substrato de Concreto com Cimento Portland**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana) - Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Salvador.

MELO FILHO, J. de A. **Durabilidade Química e Térmica e Comportamento Mecânico de Compósitos de Alto Desempenho Reforçados com Fibras de Sisal**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

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

MORA, A. L.; GARCIA, C. H. **A cultura do eucalipto no Brasil**. São Paulo, 2000.

NAVARRO, R. M. S.; NAVARRO, F. M. S.; TAMBOURGI, E. B. **Estudo de diferentes processos de obtenção da pasta celulósica para fabricação de papel**. *Revista Ciências e Tecnologia*, nº 1, 2007.

OLIVEIRA, L. **Fundamentos dos processos de polpação**. Disponível em <<https://www.linkedin.com/pulse/mini-artigo-celulose-de-polpa-sol%C3%BAvel-luciano-oliveira/>> Acesso em 25/11/2018.

PALOMO, A.; GLASSER, F. P. **Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin**. *British Ceramic Transactions and Journal*, v. 4, p. 107–112, 1992.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. Washington, 2016.

PAZ, S. P. A. DA; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. **Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado**. *Química Nova*, v. 33, n. 3, p. 579–583, 2010.

PEREIRA, W. D.; NETO, J. L. **Uso De Biomassa Na Geração De Energia Elétrica Na Indústria De Celulose**. Congresso Brasileiro de Resíduos Orgânicos, 2009.

PICKERING, K. L.; EFENDY, M. G. A.; LE, T. M. **A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance**. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 83, p. 98–112, 2016.

PINTO, A. T. **Geopolymer System**. Disponível em: <<http://www.geopolimero.com.br/PDF/introducao.pdf>>. Acesso em 10/02/2018.

PIOTTO, Z. C. **Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel - Estudo de Caso**. 2003. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

PORTELA, G. **Compósito Geopolimérico Reforçado com Tecido de Juta**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Tecnologia, Universidade Federal do Amazonas, Manaus.

PROVIS, J. L.; DEVENDER, J. S. J. VAN. **Geopolymers - Structure, processing, properties and industrial applications**. 1 ed. 2009.

SÁ RIBEIRO, R. A., SÁ RIBEIRO, M. G., Kriven, W. M. **A Review of Particle- and Fiber-Reinforced Metakaolin-Based Geopolymer Composites**. Journal of Ceramic Science and Technology, v. 8, n° 3, p. 307–322, 2017.

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

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. **Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview**. Progress in Polymer Science (Oxford), v. 34, n. 9, p. 982–1021, 2009.

SAVASTANO, H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. **Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites**. Cement and Concrete Composites, v. 22, n. 5, p. 379–384, 2000.

SAVASTANO, H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. **Mechanically pulped sisal as reinforcement in cementitious matrices**. Cement and Concrete Composites, v. 25, n. 3, p. 311–319, 2003.

SCHACKOW, A. **Efeito das características pozolânicas de rejeitos de tijolos nas propriedades de argamassas**. 2015. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville.

SILVA, F. DE A. et al. **Physical and mechanical properties of durable sisal fiber-cement composites**. Construction and Building Materials, v. 24, n. 5, p. 777–785, 2010.

SILVA, J. V. **Síntese e caracterização de geopolímeros macroporosos com uso de peróxido de hidrogênio**. 2019. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.

SOEIRO, E. R. **Caulim**. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnmp/sumarios/caulim-sumario-mineral-2014/view>>. Acesso em 02/03/2018.

TEMUJIN, J.; VAN RIESSEN, A.; WILLIAMS, R. **Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes**. Journal of Hazardous Materials, v.

167, n. 1–3, p. 82–88, 2009.

TOLEDO FILHO, R. D. et al. **Durability of compression molded sisal fiber reinforced mortar laminates**. *Construction and Building Materials*, v. 23, n. 6, p. 2409–2420, 2009.

VALENÇA, A. C. DE V. V.; MATTOS, R. L. G. **A Década de 90: Mercado de Celulose. Área de operações industriais 2**. 2001. Disponível em <[https://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes\\_pt/Galerias/Convivencia/Publicacoes/Consulta\\_Expressa/Tipo/Relatos\\_Setoriais/200104\\_4.html](https://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Galerias/Convivencia/Publicacoes/Consulta_Expressa/Tipo/Relatos_Setoriais/200104_4.html)>. Acesso em 02/02/2018.

VASSALO, É. A. de S. **Obtenção de Geopolímero a Partir de Metacaulim Ativado**. 2013. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Universidade Federal De Minas Gerais.

WANG, H.; LI, H.; YAN, F. **Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 268, n. 1–3, p. 1–6, 2005.

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

ZHUANG, X. Y. et al. **Fly ash-based geopolymer: Clean production, properties and applications**. *Journal of Cleaner Production*, v. 125, p. 253–267, 2016.

ZUHUA, Z. et al. **Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer**. *Applied Clay Science*, v. 43, n. 2, p. 218–223, 2009.

ANEXO A – Curvas de flexão da matriz geopolimérica e do compósito aos 7 dias.

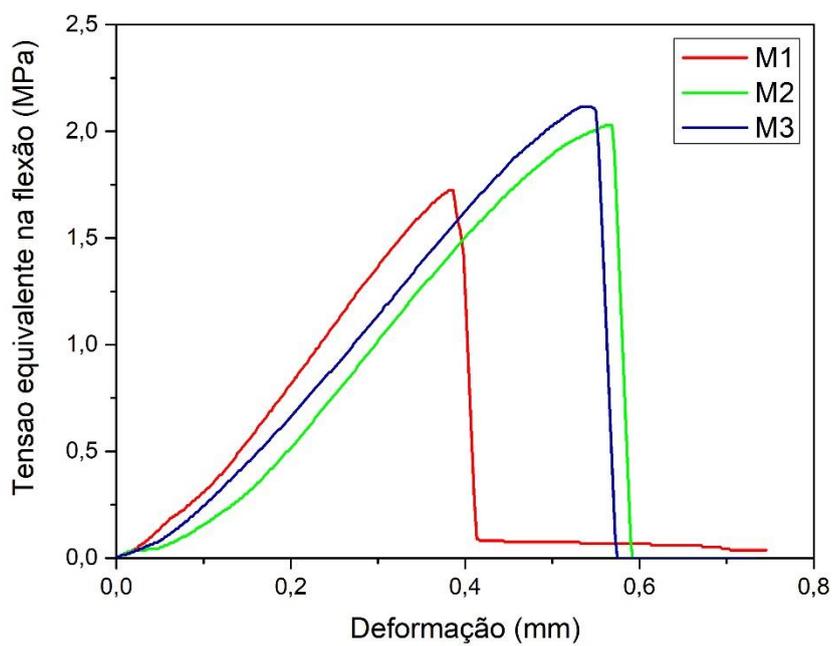


Figura 47 - Curvas de flexão da matriz com 7 dias.

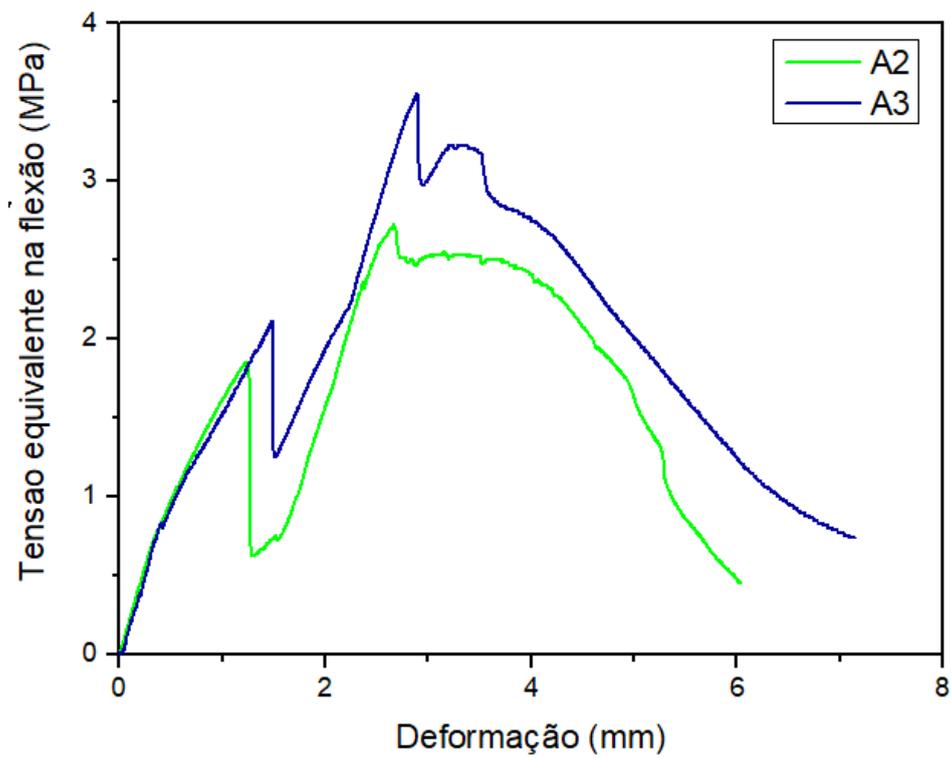


Figura 48 - Curvas de flexão do compósito com 14 dias.

ANEXO B – Curvas de flexão da matriz geopolimérica e do compósito aos 14 dias.

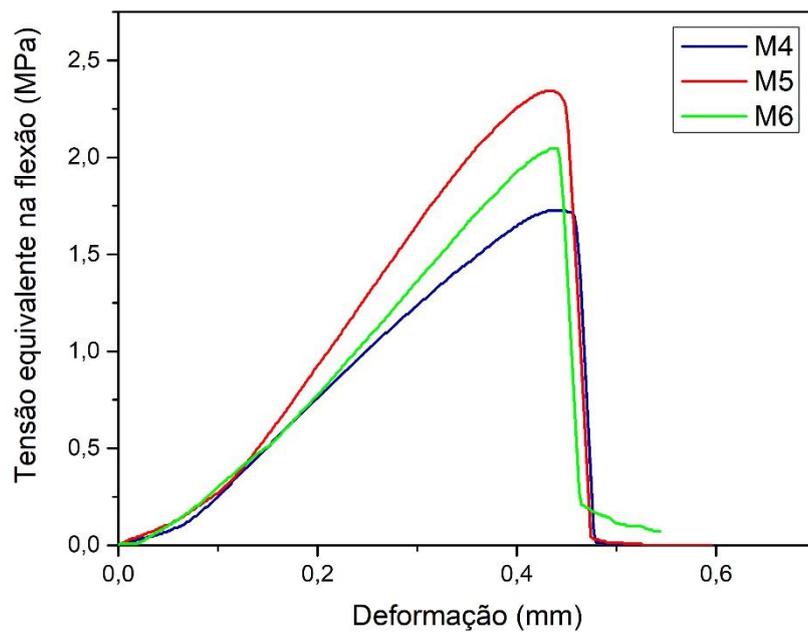


Figura 49 - Curvas de flexão da matriz com 14 dias.

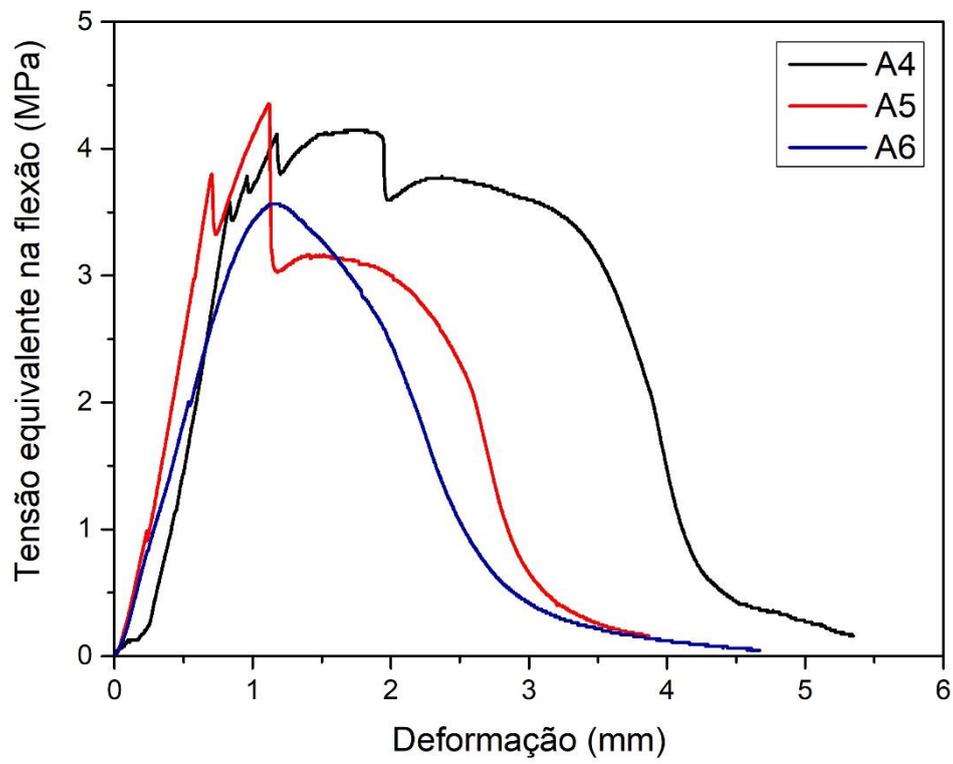


Figura 50 - Curvas de flexão do compósito com 14 dias.