

RAQUEL PEREIRA BATISTA

**Interferência da composição da matriz no
desempenho mecânico de compósitos
álcali-ativados reforçados com fibras curtas
de PVA**

Dissertação de Mestrado

Departamento de Engenharia Civil

Belo Horizonte, fevereiro de 2018

RAQUEL PEREIRA BATISTA

**INTERFERÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA MATRIZ NO
DESEMPENHO MECÂNICO DE COMPÓSITOS ÁLCALI-
ATIVADOS REFORÇADOS COM FIBRAS CURTAS DE
PVA**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia Civil do CEFET-MG
como requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Civil

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Ribeiro Borges
Coorientador: Prof. Dr. Flávio de Andrade Silva

Belo Horizonte, fevereiro de 2018

B333i Batista, Raquel Pereira
Interferência da composição da matriz no desempenho
mecânico de compósitos álcali-ativados reforçados com fibras curtas
de PVA. / Raquel Pereira Batista. – – Belo Horizonte, 2018.
xii, 104 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil. 2018.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Ribeiro Borges.

Coorientador: Prof. Dr. Flávio de Andrade Silva

Bibliografia

1. Materiais Compósitos. 2. Fibras Artificiais. 3. Resistência de
Materiais. I. Borges, Paulo Henrique Ribeiro. II. Centro Federal de
Educação Tecnológica de Minas Gerais. III. Título

CDD 691.9

RAQUEL PEREIRA BATISTA

**INTERFERÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA MATRIZ NO
DESEMPENHO MECÂNICO DE COMPÓSITOS ÁLCALI-
ATIVADOS REFORÇADOS COM FIBRAS CURTAS DE PVA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do CEFET-MG como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil



Prof. Dr. Paulo Henrique Ribeiro Borges
Orientador(a)

Departamento de Engenharia Civil, CEFET-MG

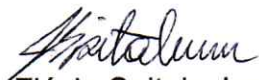


Prof. Dr. Flávio de Andrade Silva
Coorientador(a)

Departamento de Engenharia Civil e Meio Ambiente, PUC-RIO



Prof. Dr. Fernando Soares Lameiras
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, UFMG



Profª. Dra. Flávia Spitale Jacques Poggiali
Departamento de Engenharia Civil, CEFET-MG

Belo Horizonte, 01 de fevereiro de 2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família pelo apoio incondicional e por me dar condições de realizar meus sonhos. Ao Prof. Paulo Borges, por mais uma vez acreditar no meu potencial e por todo o conhecimento compartilhado. Aos colegas e amigos do CEFET-MG, pelos momentos de descontração, pelas intermináveis conversas sobre o futuro e por todo o auxílio durante as moldagens. Ao Ivan e a todos os funcionários e estagiários dos laboratórios do Departamento de Engenharia Civil do CEFET-MG, por todo o suporte prestado ao longo desses anos de trabalho experimental. Ao Prof. Augusto Bezerra, por abrir as portas de seu laboratório e por estar sempre disposto a me ajudar. Aos alunos e funcionários do Laboratório de Estruturas e Materiais da PUC-RIO, em especial Ana Carolina e Euclides, que tão bem me receberam e que juntamente ao Prof. Flávio de Andrade Silva possibilitaram a realização das etapas finais deste trabalho. À CAPES pelo suporte financeiro. Finalmente, agradeço às empresas Kuraray Co. Ltd., Metacaulim do Brasil Ltda., Moinhos Gerais Ltda. e Tecnosil Materiais de Construção, que doaram matérias primas essenciais à realização deste trabalho.

RESUMO

Os materiais álcali-ativados (MAA), assim como argamassas e concretos produzidos a partir do cimento Portland, são materiais frágeis que podem ter seu comportamento mecânico melhorado com a utilização de fibras. Por apresentarem desempenho superior em diversos aspectos em relação aos produtos de cimento Portland, os MAA são atualmente alvo de crescente interesse e pesquisa, com diversos tipos de fibras já tendo sido empregados em sua produção. As fibras de álcool polivinílico (PVA) se mostram como uma boa alternativa devido à sua excelente interação com a matriz e alta estabilidade em ambientes alcalinos. Este trabalho investiga como o desempenho mecânico e a durabilidade de argamassas álcali-ativadas reforçadas com fibras de PVA são afetados pela quantidade de sílica solúvel presente no ativador. Foram estudados compósitos obtidos a partir da ativação alcalina de metacaulim (MC) e em cada formulação foi realizada a substituição parcial deste por sílica ativa (SA), com o intuito de alterar a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da matriz. A solução ativadora utilizada é composta por silicato de sódio, hidróxido de sódio (NaOH) e pela SA dissolvida. Duas razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram empregadas: 3,0 e 3,8. As demais relações molares ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$) foram mantidas constantes, assim como a quantidade de agregados utilizada em cada formulação, de forma a garantir que o desempenho dos compósitos não fosse influenciado por estes parâmetros. Todas as formulações foram reforçadas com um teor de 2% vol. de fibras de PVA. As propriedades mecânicas investigadas foram resistências à compressão e à flexão, além da determinação do módulo de elasticidade. Ensaio de absorção de água foram utilizados para estimar a durabilidade dos MAA. Ensaio de arrancamento de uma única fibra, tenacidade à fratura e tração direta foram também realizados para entender as propriedades que influem no comportamento à tração destes compósitos. Os resultados indicam que a SA pode satisfatoriamente substituir o silicato de sódio na obtenção de MAA de baixo impacto ambiental com comportamento *deflection-hardening*. Além disso, diversas estratégias foram identificadas para a otimização das matrizes estudadas e adequação aos critérios que regem o comportamento *strain-hardening*.

Palavras-Chave: geopolímeros, materiais álcali-ativados, fibras de PVA, metacaulim, sílica ativa.

ABSTRACT

Alkali-activated materials (AAM), similarly to Portland cement based mortars and concrete, are brittle materials that may have their mechanical behavior improved with fibers. They are currently the subject of increasing interest and research as they present superior performance in many aspects when compared to Portland cement products. Several types of fibers have already been employed in the production of alkali-activated composites. Poly vinyl alcohol (PVA) seems to be a good choice due to its excellent interaction with the matrix and high stability in alkaline environments. This research investigates the effects of the amount of soluble silica present in the activator on the mechanical and durability-related performance of PVA-reinforced alkali-activated mortars. The composites studied were obtained from the alkaline activation of metakaolin (MK); this precursor material was partially replaced by silica fume (SF) in each formulation with the purpose of adjusting the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of the matrix. The activator solution used consisted of sodium silicate, sodium hydroxide (NaOH) and the dissolved SF. Two $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios were employed: 3.0 and 3.8. The other activating parameters, i.e. $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratios were held constant, as well as the amount of aggregates used in each formulation. All formulations were reinforced with 2% vol. of PVA fibers. The mechanical properties investigated were compressive and flexural strength. The Young's Modulus of the mortars was also determined. Apparent porosity tests were used to give an estimation of the durability of the AAM. Single-fiber pullout, fracture toughness and direct tensile tests were also performed to understand the properties that influence the tensile behavior of these composites. Results indicate that SF can satisfactorily replace sodium silicate in the production of deflection-hardening AAM with low environmental impact associated. In addition, several strategies for the optimization of the matrices and fitting to the criteria that govern the strain-hardening behavior were identified.

Keywords: geopolymers, alkali-activated materials, PVA fibers, metakaolin, silica fume.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação dos MAA em comparação ao cimento Portland.	7
Figura 2 – Processo de ativação alcalina de aluminossilicatos precursores em função do teor de cálcio neles presente.....	8
Figura 3 – Química do cimento Portland x polímeros inorgânicos.	9
Figura 4 – Representação esquemática das estruturas álcali-ativadas.	10
Figura 5 – Esquema de formação de MAA a partir do metacaulim.....	12
Figura 6 – Influência de diferentes tamanhos de fibras na abertura de fissuras.	23
Figura 7 – Classificação do comportamento à tração de compósitos reforçados com fibras e implicações na resposta à flexão.	26
Figura 8 – Curva Tensão x Deformação típica para (a) FRC com comportamento <i>strain-softening</i> e (b) FRC com comportamento <i>strain-hardening</i> (SHCC).	27
Figura 9 – Curva típica de tensão (σ) x abertura das fissuras (δ) para um material com comportamento <i>strain-hardening</i>	28
Figura 10 – Curva típica de arrancamento das fibras.	32
Figura 11 – Tipos de comportamento possível no arrancamento das fibras.	32
Figura 12 – MEV das fibras de PVA na matriz (a) de cimento Portland e (b) álcali-ativada.	40
Figura 13 – Etapas do trabalho experimental.	42
Figura 14 – Dissolução da sílica ativa em hidróxido de sódio.....	46
Figura 15 – Aspecto das fibras antes (à esquerda) e após (à direita) a separação manual.	47
Figura 16 – Preparo das argamassas em argamassadeira de giro planetário.	47
Figura 17 – Determinação do índice de consistência das argamassas reforçadas...	48
Figura 18 – Ensaio de compressão.	49
Figura 19 – Montagem do ensaio de módulo de elasticidade.....	50
Figura 20 – (a) Detalhe da montagem do deflectômetro e (b) deflectômetro inserido em fissura do corpo de prova, causando erro de leitura da deflexão.....	51
Figura 21 – Dessecador sob vácuo para ensaio de saturação em água.	53
Figura 22 – (a) Molde utilizado para a produção dos corpos de prova utilizados no ensaio de arrancamento de uma única fibra e (b) detalhe do posicionamento da fibra na cânula.	55

Figura 23 – Montagem do ensaio de arrancamento e detalhe mostrando a fixação da fibra ao equipamento com adesivo do tipo Super Bonder.	55
Figura 24 – Geometria dos corpos de prova utilizados no ensaio de tenacidade à fratura.	56
Figura 25 – Moldagem dos corpos de prova com entalhe, chapa de alumínio utilizada para produzir os entalhes e corpos de prova após a desmoldagem.	56
Figura 26 – Esquema da montagem e realização do ensaio de tenacidade à fratura.	57
Figura 27 – (a) Montagem do ensaio de tração e (b) detalhes da configuração do ensaio e do posicionamento dos LVDT's no corpo de prova.	58
Figura 28 – DRX (a) do metacaulim (MC) e (b) da sílica ativa (SA).	59
Figura 29 – Curva granulométrica dos materiais precursores.	60
Figura 30 – Distribuição granulométrica da areia utilizada.	61
Figura 31 – Índices de consistência das argamassas reforçadas com fibras.	61
Figura 32 – Resistência à compressão das argamassas aos 14 dias.	63
Figura 33 – Resultados de módulo de elasticidade.	64
Figura 34 – Correlação entre módulo de elasticidade e resistência à compressão das argamassas estudadas.	66
Figura 35 – Correlação entre módulo de elasticidade e relação solução/sólidos das argamassas estudadas.	67
Figura 36 – Curvas Força (N) x Deflexão (mm) e corpos de prova fissurados para as argamassas com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3,0$	68
Figura 37 – Curvas Força (N) x Deflexão (mm) e corpos de prova fissurados para as argamassas com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3,8$	69
Figura 38 – Comparação entre as resistências à flexão atingidas pelas argamassas.	70
Figura 39 – Fatores que influenciam a tenacidade: (a) razão $[\text{SiO}_2]_{\text{silicato}}/[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{sol}}$ do ativador; (b) porosidade aparente; (c) quantidade de SA no sistema; (d) Relação solução/sólidos.	72
Figura 40 – Porosidade aparente e massa específica aparente das argamassas estudadas.	74
Figura 41 – Relação entre a massa específica aparente e o teor de SA em cada formulação.	75

Figura 42 – Relação entre a absorção de água das argamassas e (a) relação solução/sólidos e (b) razão $[\text{SiO}_2]_{\text{silicato}}/[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{sol.}}$ do ativador.....	76
Figura 43 – Curvas de arrancamento de fibras de PVA embebidas ($L_e = 4 \text{ mm}$) em duas matrizes álcali-ativadas com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	77
Figura 44 – Detalhe do trecho inicial das curvas de arrancamento das fibras de PVA embebidas ($L_e = 4 \text{ mm}$) em duas matrizes álcali-ativadas com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	78
Figura 45 – Curvas Força x CMOD obtidas em ensaio de tenacidade à fratura.	80
Figura 46 – Curvas Tensão (MPa) x Deformação (%) obtidas em ensaio de tração direta para compósitos com diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	82
Figura 47 – Fissuras presentes nos corpos de prova das formulações PVA 3.0 100MC-00SA (acima) e PVA 3.8 82MC-18SA (abaixo) após o ensaio de tração direta.....	83
Figura 48 – Comparação do comportamento à tração dos compósitos produzidos com resultados descritos na literatura.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de fibra relatados na literatura para o reforço de MAA.	38
Tabela 2 – Composição química dos sólidos precursores.....	43
Tabela 3 – Propriedades das fibras de PVA.....	44
Tabela 4 – Parâmetros de ativação e dosagem das argamassas produzidas.	44
Tabela 5 – Distribuição do tamanho de partículas dos sólidos precursores.	60
Tabela 6 – Parâmetros calculados a partir do ensaio de flexão.	71
Tabela 7 – Massa específica aparente, absorção de água e porosidade aparente das argamassas estudadas.	73
Tabela 8 – Principais parâmetros obtidos no ensaio de arrancamento de uma única fibra para duas matrizes álcali-ativadas com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	78
Tabela 9 – Propriedades relacionadas à fratura da matriz.	80
Tabela 10 – Resultados do ensaio de tração direta.	81
Tabela 11 – Parâmetros de dimensionamento obtidos para os compósitos estudados.	84
Tabela 12 – Comparação dos parâmetros obtidos para os MAA produzidos com dados descritos na literatura para SHCC.	85

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1. Objetivos	2
2. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1. Materiais álcali-ativados como alternativa de menor impacto ambiental em relação ao cimento Portland.....	4
2.2. Classificação dos materiais álcali-ativados.....	6
2.2.1. Sistemas ricos em cálcio (C-A-S-H) e sistemas sem cálcio (N-A-S-H)	7
2.2.2. Mecanismos de reação	9
2.3. Relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e sua influência no desempenho dos MAA	13
2.4. Matérias-primas na produção de materiais álcali-ativados	14
2.4.1. Principais sólidos precursores	15
2.4.2. Soluções ativadoras	17
2.4.3. Sílica ativa como ativador alternativo em materiais álcali-ativados.....	19
2.5. Emprego de fibras no reforço de compósitos cimentícios.....	21
2.5.1. Fibras de PVA.....	24
2.5.2. Comportamentos <i>strain-hardening</i> e <i>deflection-hardening</i>	25
2.5.3. Critérios de dimensionamento de SHCC	28
2.5.3.1. Ensaio para a determinação dos parâmetros de dimensionamento de SHCC.....	31
2.5.3.1.1. Arrancamento de uma única fibra (<i>pull-out</i>).....	31
2.5.3.1.2. Tenacidade à fratura da matriz	33
2.5.3.1.3. Resistência à tração do compósito	35
2.5.4. Influências do agregado utilizado no desempenho de SHCC	36
2.6. Reforço com fibras em materiais álcali-ativados.....	38
2.6.1. MAA reforçados com fibras de PVA	39
3. Metodologia	42
3.1. Matérias-primas e sua caracterização	42
3.2. Formulações produzidas	44
3.3. Caracterização dos compósitos álcali-ativados	48
3.3.1. Caracterização no estado fresco: índice de consistência	48
3.3.2. Caracterização mecânica	48

3.3.2.1. Resistência à compressão	48
3.3.2.2. Módulo de elasticidade.....	49
3.3.2.3. Resistência à flexão	50
3.3.3. Propriedades físicas e indicativos de durabilidade	52
3.3.3.1. Absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente.....	52
3.3.4. Propriedades relacionadas ao dimensionamento para o comportamento <i>strain-hardening</i>	53
3.3.4.1. Arrancamento de uma única fibra (<i>pull-out</i>).....	54
3.3.4.2. Tenacidade à fratura da matriz.....	56
3.3.4.3. Resistência à tração	57
4. Resultados e Discussão	59
4.1. Caracterização das matérias-primas	59
4.2. Índice de consistência	61
4.3. Resistência à compressão	62
4.4. Módulo de elasticidade.....	64
4.5. Resistência à flexão	67
4.6. Absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente.....	73
4.7. Arrancamento de uma única fibra (<i>pull-out</i>).....	77
4.8. Tenacidade à fratura	80
4.9. Comportamento sob tração direta	81
4.10. Adequação dos compósitos estudados aos critérios de dimensionamento que caracterizam o comportamento <i>strain-hardening</i>	84
4.11. Principais aspectos evidenciados na pesquisa.....	88
5. Conclusões	92
5.1. Sugestões para trabalhos futuros.....	92
Referências.....	93

1. INTRODUÇÃO

Devido ao intenso consumo de energia e à ampla emissão de gás carbônico (CO_2) envolvidos na produção do cimento Portland, emergiram nas duas últimas décadas diversos cimentos alternativos, também conhecidos como cimentos "verdes". Estes aglomerantes têm sido estudados com o objetivo de desenvolver produtos que requeiram menos energia e liberem menos CO_2 em sua produção e, ainda, que apresentem propriedades estruturais iguais ou superiores às dos produtos à base de cimento Portland (KOMNITSAS, 2011; STAVRINIDES, 2010).

Entre estes cimentos alternativos se encontram os materiais álcali-ativados (MAA), compostos definidos como aglomerantes livres de cimento Portland que resultam de reações entre uma solução alcalina e materiais precursores ricos em sílica e alumina (LLOYD & RANGAN, 2010; VAN DEVENTER *et al.*, 2010). No âmbito da sustentabilidade, a obtenção de MAA gera, em média, 0,18 toneladas de CO_2 por tonelada de cimento produzida, o que corresponde a uma redução de cerca de 80% na emissão de CO_2 em relação à obtenção do cimento Portland comum (STAVRINIDES, 2010; JUENGER *et al.*, 2011).

Além do fator ambiental, os MAA apresentam diversas outras vantagens em relação às argamassas e concretos à base de cimento Portland, dentre elas o rápido ganho de resistência mecânica (DUXSON *et al.*, 2007), menor expansão por reação álcali-agregado (DAVIDOVITS, 1994), maior durabilidade diante de agentes agressivos (BAKHAREV *et al.*, 2001a; 2001b; 2002; 2003) e resistência a altas temperaturas (DAVIDOVITS, 1991; KONG *et al.*, 2007; KONG & SANJAYAN, 2008).

Apesar disso, assim como as matrizes de cimento Portland, as matrizes álcali-ativadas são frágeis e, quando sujeitas a esforços de flexão ou tração, requerem reforço com fibras de forma a aumentar sua capacidade de deformação e reduzir a propagação de fissuras, com consequente aumento de tenacidade (BERNAL *et al.*, 2014).

O reforço de MAA com fibras possibilita o aumento da resistência à tração destes materiais, além de conseguir alterar o comportamento na fissuração de frágil para um padrão mais dúctil (KOMLJENOVIC, 2015). Diferentes tipos de fibras têm

sido empregados em MAA reforçados. As fibras de álcool polivinílico (PVA) se destacam por serem altamente estáveis em meio alcalino e por já serem empregadas no desenvolvimento de compósitos cimentícios de alto desempenho. Estudos recentes mostram que essas fibras também melhoram o desempenho de matrizes álcali-ativadas (LEE *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2005; NEMATOLLAHI *et al.*, 2014; SHAIKH, 2013). Outros estudos indicam ainda que a tenacidade apresentada por MAA reforçados com fibras de PVA é função da quantidade de sílica solúvel presente no sistema. Entretanto, essa relação ainda não é completamente compreendida (BHUTTA *et al.*, 2016; BORGES *et al.*, 2017).

Existe ainda uma tendência nas pesquisas com este tipo de compósito de se tentar adequar as matrizes a critérios micromecânicos de dimensionamento que assegurem a obtenção de materiais com o comportamento de endurecimento na tração (SHCC – *Strain-Hardening Cementitious Composites*) associado a elevada capacidade de deformação (NEMATOLLAHI *et al.*, 2015; 2016; 2017; OHNO & LI, 2014).

Neste contexto, este trabalho busca investigar o desempenho mecânico de diferentes formulações de argamassas álcali-ativadas reforçadas com fibras curtas de PVA em função da composição da matriz, assim como a adequação destes materiais aos critérios de dimensionamento de compósitos cimentícios de alto desempenho.

1.1. Objetivos

Este trabalho possui como objetivo principal avaliar a influência da composição da matriz no desempenho mecânico de argamassas álcali-ativadas reforçadas com fibras curtas de alto desempenho (PVA).

São objetivos específicos do trabalho:

- Empregar diferentes composições de ativador alcalino e de materiais precursores no desenvolvimento de compósitos álcali-ativados reforçados com fibras curtas de PVA, assim como de argamassas de referência (sem reforço);

- Alterar a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ das argamassas por meio da substituição parcial do silicato de sódio por sílica ativa;
- Avaliar a influência da composição das matrizes nas propriedades físicas e mecânicas das argamassas álcali-ativadas reforçadas com fibras, assim como nas formulações de referência (sem fibras);
- Verificar se os compósitos produzidos apresentam os comportamentos *deflection-hardening* e *strain-hardening*;
- Investigar a influência da composição das matrizes nas propriedades relacionadas à capacidade de deformação das argamassas reforçadas, visando sua otimização para obtenção do comportamento *strain-hardening*.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Materiais álcali-ativados como alternativa de menor impacto ambiental em relação ao cimento Portland

Argamassas e concretos são materiais de suma importância para o setor da construção civil, sendo ambos produzidos a partir de cimentos hidráulicos (VAN OSS & PADOVANI, 2003). Para suprir a demanda gerada por esse setor, a produção mundial de cimento Portland atingiu, em 2012, a marca de 3,7 bilhões de toneladas, sendo que desse total cerca de 70 milhões de toneladas foram produzidas apenas no Brasil (SINIC, 2013).

A produção de uma tonelada de cimento Portland necessita de aproximadamente 1,7 toneladas de matérias-primas e de 3 a 6 GJ de energia. Nesse processo são liberadas, em média, 0,85 toneladas de CO₂. Cabe ainda lembrar que as matérias-primas utilizadas na produção do cimento Portland, como calcário e argila, são materiais não renováveis (VAN OSS & PADOVANI, 2003; PROVIS *et al.*, 2015). Dessa forma, prevê-se que em 2025 a indústria cimenteira seja responsável pela emissão de 3,5 bilhões de toneladas/ano de CO₂, o que equivale atualmente ao total das emissões na Europa, incluindo as indústrias de transportes e energia (SHI *et al.*, 2011).

Em função das questões ambientais relacionadas à produção do cimento Portland, como o intenso consumo de energia e a ampla emissão de CO₂, emergiram nas duas últimas décadas diversos cimentos alternativos, também conhecidos como cimentos "verdes". Estes aglomerantes têm sido estudados com o objetivo de desenvolver produtos que requeiram menos energia e liberem menos CO₂ em sua produção, e que apresentem ainda propriedades estruturais iguais ou superiores às dos produtos à base de cimento Portland (STAVRINIDES, 2010; KOMNITSAS, 2011). Neste sentido, os materiais álcali-ativados (MAA), onde se incluem os chamados geopolímeros, despertaram reconhecimento e interesse crescentes após mais de um século de utilização esporádica (PROVIS, 2014).

No âmbito da sustentabilidade, a obtenção de MAA gera em média 0,18 toneladas de CO₂ por tonelada de cimento produzida, o que corresponde a uma

redução de cerca de 80% na emissão de CO₂ em relação à obtenção do cimento Portland (STAVRINIDES, 2010; JUENGER *et al.*, 2011). Isso é possível porque o componente sólido dos ligantes álcali-ativados, ao contrário do cimento Portland, pode se originar inteiramente de materiais residuais, utilizados com pouco ou nenhum processamento adicional (JUENGER *et al.*, 2011).

Algumas dessas matérias-primas, entretanto, podem necessitar de moagem, calcinação ou ativação térmica a temperaturas entre 700 e 900°C. Além disso, a produção industrial de soluções alcalinas utilizadas na síntese dos MAA gera emissões adicionais de CO₂, indesejadas em virtude do cunho ambiental do material. Ainda assim, mesmo quando as emissões associadas à produção do ativador são levadas em consideração, os MAA podem ser considerados mais sustentáveis que o cimento Portland convencional (PROVIS *et al.*, 2015).

As principais barreiras associadas à produção e utilização de MAA em larga escala estão relacionadas a limitações técnicas, como a baixa trabalhabilidade da pasta, devida à viscosidade das soluções alcalinas empregadas; o caráter corrosivo de soluções altamente alcalinas, que representa um risco potencial aos seres humanos; e a sensibilidade do material à temperatura durante a cura, podendo ser necessária a cura térmica para que se obtenha resistência rapidamente (TORGAL *et al.*, 2005; STAVRINIDES, 2010).

Por esses motivos, os MAA não têm sido vistos como uma boa opção de material a ser produzido em canteiros de obras, tendo sua aplicação mais voltada a elementos pré-fabricados, como tubos de concreto, postes e pisos intertravados. Embora seja necessário investigar soluções para estes entraves, diversos estudos mostram que os MAA representam uma tecnologia promissora em substituição ao cimento Portland para determinadas aplicações, por apresentarem uma alternativa viável para minimizar os impactos ambientais causados pela indústria do cimento com resultados satisfatórios de desempenho (STAVRINIDES, 2010).

No entanto, a sustentabilidade de um material não é definida apenas pela quantificação do impacto ambiental gerado em sua produção, mas também por sua durabilidade, que determina a vida útil em serviço da estrutura. A durabilidade dos materiais cimentícios é, entre outros fatores, limitada por sua inerente fragilidade, o

que leva à fissuração da matriz e facilita a penetração de agentes deletérios. Uma das alternativas para aumentar a durabilidade desses materiais é a utilização de fibras, que dão a eles um caráter mais dúctil. Tendo em vista que os MAA apresentam diversas vantagens quando comparados aos compostos à base de cimento Portland, espera-se que quando reforçados com fibras eles representem uma solução ainda mais promissora e, por isso, estudos nessa área vem sendo conduzidos desde a década de 1990 (SAKULICH, 2011).

2.2. Classificação dos materiais álcali-ativados

Van Deventer *et al.* (2010) esclarecem que o termo "materiais álcali-ativados" designa uma classificação abrangente, que engloba qualquer aglomerante que resulte da interação entre reagentes alcalinos e materiais ricos em sílica, tais como silicatos de cálcio, como na ativação alcalina do clínquer, ou aluminossilicatos, como escórias e pozolanas naturais e artificiais. Dentro do extenso grupo dos MAA encontram-se os polímeros inorgânicos, caracterizados pela presença de uma rede de silicato desordenada como fase aglomerante primária. Aglomerantes à base de aluminossilicatos como cinzas volantes e/ou escórias álcali-ativadas são enquadrados na categoria dos polímeros inorgânicos. Os geopolímeros, por sua vez, são materiais em que a fase ligante é constituída majoritariamente por compostos em que há a formação de uma estrutura em rede pseudo-zeolítica, possibilitada pela pequena quantidade ou ausência de cálcio na formação do gel. Este é o caso da ativação de materiais como cinzas volantes com baixo teor de cálcio e argilas calcinadas. Dessa forma, os geopolímeros se enquadram então como um subgrupo de polímeros inorgânicos que reúnem os MAA com as maiores concentrações de alumínio (Al) e as menores concentrações de cálcio (Ca) em sua composição (VAN DEVENTER *et al.*, 2010).

A Figura 1 apresenta um esquema da classificação dos materiais álcali-ativados em função do teor de Al e Ca presentes, além de uma comparação com o cimento Portland. O sombreamento indica o conteúdo alcalino do material. Desse modo, sombreamentos mais escuros indicam uma maior concentração de sódio (Na) e/ou potássio (K) proveniente da solução ativadora (VAN DEVENTER *et al.*, 2010).

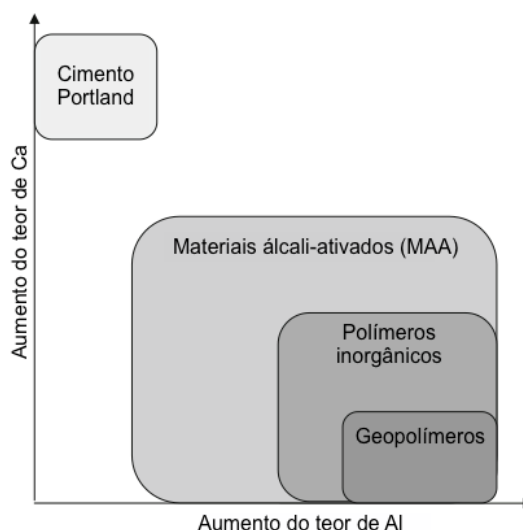


Figura 1 – Classificação dos MAA em comparação ao cimento Portland.

Fonte: VAN DEVENTER *et al.*, 2010. (Adaptado)

2.2.1. Sistemas ricos em cálcio (C-A-S-H) e sistemas sem cálcio (N-A-S-H)

Os geopolímeros foram definidos por Davidovits na década de 1970, embora as técnicas de álcali-ativação precedam essa nomenclatura em cerca de 60 anos, com uma patente de Kühn registrada em 1908, além de trabalhos de Purdon entre as décadas de 1930 e 1950 e pesquisas realizadas por Glukhovskiy a partir de 1950 (PROVIS, 2014). Entretanto, como Davidovits (1994) estudou e definiu como geopolímeros os sistemas sem cálcio, diversos autores tratam as escórias álcali-ativadas como uma categoria distinta de materiais obtidos por ativação alcalina (JUENGER *et al.*, 2011).

Como consequência, os aglomerantes álcali-ativados são comumente separados em dois grupos na literatura (Figura 2), de acordo com o teor de cálcio presente na estrutura do material: sistemas ricos em cálcio e sistemas com baixo teor de cálcio, que podem também ocorrer como sistemas livres de cálcio. De acordo com a composição das matérias-primas empregadas, o gel obtido será formado por um aluminossilicato de cálcio hidratado (C-A-S-H) ou por um aluminossilicato alcalino (N-A-S-H) (PROVIS & BERNAL, 2014).

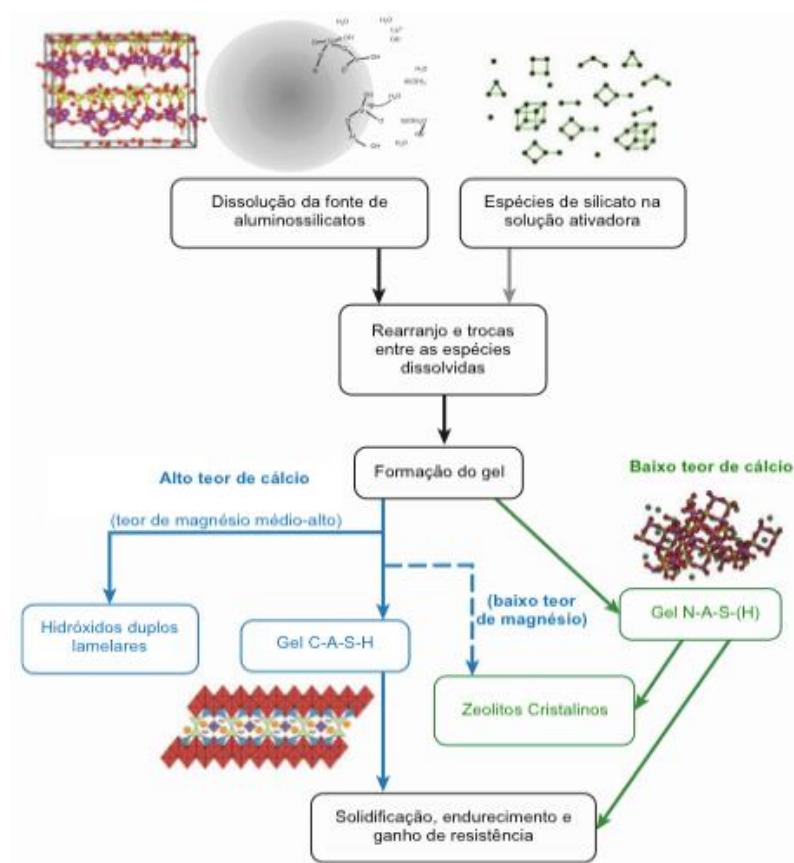


Figura 2 – Processo de ativação alcalina de aluminossilicatos precursores em função do teor de cálcio neles presente.

Fonte: PROVIS & BERNAL, 2014. (Adaptado)

No caso do C-A-S-H, a água é um dos componentes principais, estando quimicamente incorporada ao gel formado, o que não ocorre no N-A-S-(H). Normalmente, o gel C-A-S-H coexiste com produtos secundários de hidróxido duplos lamelares, formados quando há a presença de magnésio (PROVIS & BERNAL, 2014).

Embora os aglomerantes álcali-ativados sejam genericamente divididos nesses dois tipos de sistemas, as duas fases podem coexistir em um único material, dependendo da combinação de precursores utilizada e dos ativadores alcalinos empregados. Sabe-se que a formação simultânea das duas fases ocorre quando há grande quantidade de cálcio reativo disponível e o sistema possui baixa alcalinidade. Na presença de concentrações elevadas de NaOH (acima de 7,5 M) ocorrerá a precipitação do hidróxido de cálcio e a formação do gel álcali-ativado será predominante. Acredita-se que a fase C-A-S-H formada nesse caso funcione como

um micro-agregado, gerando matrizes homogêneas e densas e resultando em elevada resistência à compressão (YIP *et al.*, 2005).

2.2.2. Mecanismos de reação

A química envolvida no processo de ativação alcalina difere consideravelmente daquela que descreve as reações de endurecimento do cimento Portland e, por isso, necessita de uma nomenclatura¹ específica para descrevê-la. Conforme ilustrado esquematicamente na Figura 3, o endurecimento do cimento Portland ocorre com a hidratação de silicatos de cálcio, resultando em silicatos de cálcio hidratado (C-S-H) e hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 . Já a formação de polímeros inorgânicos se dá com a poli-condensação de oligo(sialato-siloxo) em poli(sialato-siloxo), formando cadeias com ligações cruzadas (DAVIDOVITS, 2013). O gel álcali-ativado possui fórmula empírica $\text{M}_n[-\text{Si-O}_2]_z-\text{Al-O}]_n\text{-wH}_2\text{O}$, em que M é um cátion como sódio (Na), potássio (K) ou cálcio (Ca), n é o grau de poli-condensação, z pode assumir os valores 1, 2 ou 3 e w indica a quantidade de água presente (DAVIDOVITS, 1991).

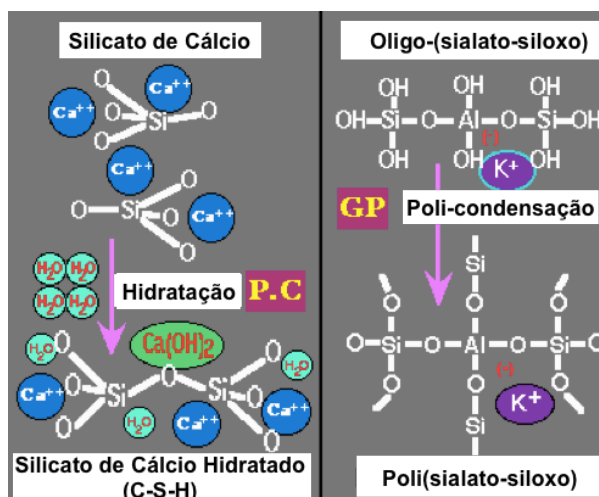


Figura 3 – Química do cimento Portland x polímeros inorgânicos.

Fonte: DAVIDOVITS, 2013. (Adaptado)

A principal diferença entre os dois tipos de gel está na composição elementar de cálcio. Porém, como mencionado anteriormente, em aglomerantes álcali-ativados contendo materiais ricos em cálcio pode ocorrer a formação de C-A-S-H e N-A-S-H

¹ As abreviações convencionadas para descrever a química do cimento são: C=CaO, S= SiO_2 , A= Al_2O_3 , F= Fe_2O_3 , M=MgO, Š= SO_3 e H= H_2O (MEHTA & MONTEIRO, 2006).

simultaneamente em um mesmo sistema. No entanto, a relação Ca/Si apresentada pelo gel C-A-S-H neste caso é consideravelmente inferior à constatada no gel C-S-H formado na hidratação do cimento Portland (YIP & VAN DEVENTER, 2003).

Davidovits (1976) identifica os aluminossilicatos como sais ácidos de alumínio (Al) e silício (Si), estáveis em pH abaixo de 7,5. O poli(sialato) $(\text{Si-O-Al-O})_n$ é a cadeia polimérica formada pela poli-condensação do sialato, monômero de aluminossilicato em que SiO_4 e AlO_4 se ligam alternadamente formando tetraedros que partilham todas as moléculas de oxigênio. Cátions de Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^{++} , Ba^{++} , NH_4^+ ou H_3O^+ devem estar presentes no interior da estrutura para balancear a carga negativa que o Al assume na estrutura tetraédrica. O poli(sialato-siloxo) $(-\text{Si-O-Al-O-Si-O-})$ e o poli(sialato-disiloxo) $(-\text{Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-})$ representam as outras formas pelas quais os monômeros de sialato podem se ligar para formar cadeias poliméricas (DAVIDOVITS, 1976). Os possíveis arranjos químicos de sistemas álcali-ativados são formados de acordo com a relação Si/Al presente, conforme esquematizado na Figura 4.

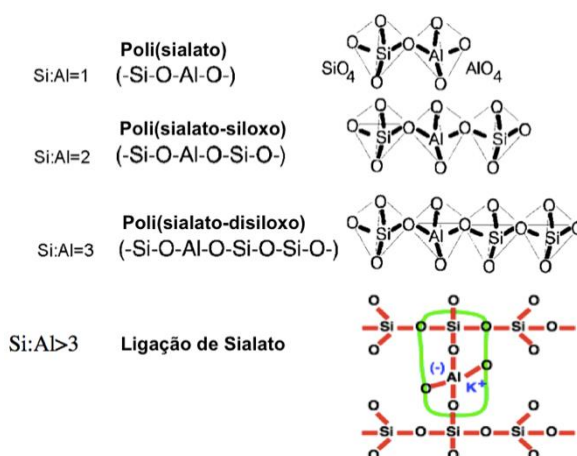


Figura 4 – Representação esquemática das estruturas álcali-ativadas.

Fonte: DAVIDOVITS, 2002. (Adaptado)

A síntese dos geopolímeros, especificamente, é similar à dos zeólitos², diferindo principalmente em relação à concentração dos precursores e no fato de

²O termo zeólito nomeia aluminossilicatos cristalinos, naturais ou sintéticos, que se organizam em redes poliédricas ou tetraédricas com disposição espacial bem definida. Os zeólitos podem ser utilizados como peneiras moleculares, já que sua natureza microporosa torna possível a adsorção seletiva de partículas de tamanho igual ou menor que a abertura dos poros (BRAGA & MORGON, 2007).

que os zeólitos normalmente formam sistemas fechados e os geopolímeros não. Isso ocorre porque a formação de compostos geopoliméricos ocorre de forma rápida, sem que haja tempo o suficiente para a formação de cristais, resultando em estruturas amorfas ou semi-amorfas (VAN JAARSVELD *et al.*, 1999).

Os MAA podem ser sintetizados a partir da reação, em temperatura ambiente ou levemente elevada, entre aluminossilicatos e soluções alcalinas. Porém, a ativação alcalina é um processo complexo composto por diversas etapas, envolvendo uma série de reações de dissolução, reorientação e solidificação. (PROVIS *et al.*, 2005).

Um modelo simplificado desse mecanismo é dado pelo processo de ativação alcalina do metacaulim. Este referencial pode ser expandido para o entendimento de processos que envolvam matérias-primas com química mais complicada. No caso das escórias, por exemplo, a presença do cálcio afeta o processo ao fornecer pontos de nucleação adicionais para a precipitação das partículas dissolvidas. Os tipos de produtos sólidos formados na ativação de materiais como este são altamente dependentes do pH, fator que torna o processo bem mais complicado do que o citado anteriormente (VAN DEVENTER *et al.*, 2007).

Com base em ensaios de calorimetria, pode-se inferir que a álcali-ativação do metacaulim ocorre em três fases: (i) desconstrução, (ii) polimerização e (iii) estabilização, conforme apresentado no diagrama da Figura 5. Estes estágios possivelmente ocorrem simultaneamente (YAO *et al.*, 2009).

Ressalta-se que esta é uma simplificação do processo, já que ainda não existem evidências experimentais que permitam o entendimento completo da cinética das reações de síntese de geopolímeros (VAN JAARSVELD *et al.*, 1999). De fato, o desenvolvimento dessa tecnologia foi desde o início direcionado para a aplicação do material, sem que houvesse investigação aprofundada sobre os mecanismos envolvidos em sua formação (PROVIS *et al.*, 2005).

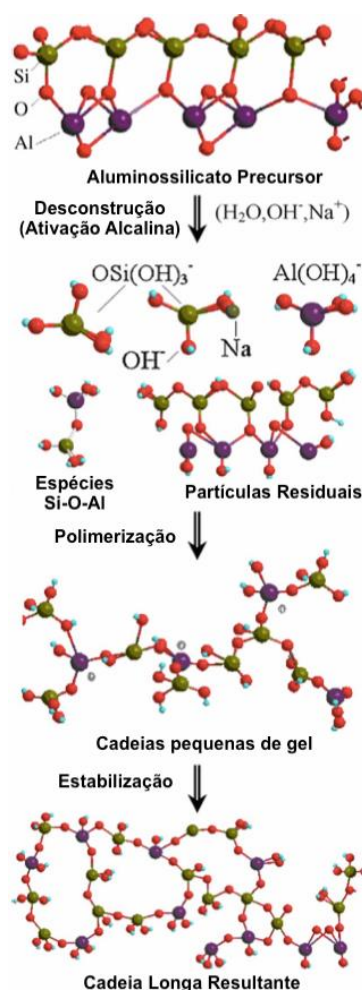


Figura 5 – Esquema de formação de MAA a partir do metacaulim.

Fonte: YAO *et al.*, 2009. (Adaptado)

Yip e Van Deventer (2003) propuseram um modelo para explicar os mecanismos químicos que ocorrem em sistemas contendo metacaulim e escória de alto forno. Nesse caso, a ativação é altamente dependente da alcalinidade do ativador e da razão entre metacaulim e escória. Assim como no mecanismo simplificado descrito anteriormente, a dissolução é a primeira reação a ocorrer. O cálcio dissolvido proveniente da escória participa preferencialmente na formação do C-A-S-H, em detrimento da polimerização dos aluminossilicatos. Na presença de solução de NaOH, o cálcio reage com íons hidroxila (OH^-) e precipita na forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. O excesso de cálcio permanece intacto e forma pontos de nucleação onde o gel C-A-S-H é produzido (YIP & VAN DEVENTER, 2003).

Acredita-se que uma pequena parcela de cálcio dissolvido reage com o silicato em solução, formando um precipitado na superfície do gel álcali-ativado. Sob

baixas concentrações de NaOH, as partículas de cálcio serão mais facilmente incorporadas à fase rica em aluminossilicatos. Em condições ideais, duas fases se formarão simultaneamente no processo de ativação. A alcalinidade do meio irá determinar a quantidade de espécies dissolvidas de metacaulim e escória. A presença simultânea das duas fases e a existência de precipitados são considerados como fatores que proporcionam a este tipo de material durabilidade compatível com a apresentada pelos concretos convencionais (YIP & VAN DEVENTER, 2003).

2.3. Relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e sua influência no desempenho dos MAA

Sabe-se que a relação molar Si/Al afeta a estabilidade térmica e as propriedades mecânicas de minerais e zeólitos, sendo considerada uma das variáveis mais básicas na obtenção de materiais de natureza álcali-ativada (DUXSON, 2006).

Na ativação alcalina de aluminossilicatos, os teores de sílica e alumina presentes nas matérias-primas são fatores intimamente relacionados ao seu grau de reação e à determinação da composição e da estrutura dos produtos formados. Consequentemente, esses fatores estão também relacionados ao desempenho mecânico e à durabilidade apresentados pelos compósitos obtidos (GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2015).

Davidovits (1982) sugere que os valores ideais para a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em polímeros inorgânicos devam ficar entre 3,5 e 4,5. Já Garcia-Lodeiro *et al.* (2015) afirmam que os aglomerantes álcali-ativados que exibem melhor resistência mecânica apresentam razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 2 e 4.

Steveson e Sagoe-Crentsil (2005a) avaliaram doze diferentes formulações de compósitos produzidos a partir da ativação alcalina de metacaulim. Os resultados do estudo indicam que existe um limite a partir do qual maiores quantidades de sílica nas formulações não refletem em ganho de resistência mecânica, já que formulações com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ iguais a 3,5 e 3,8 obtiveram resultados similares de resistência à compressão (STEVESON & SAGOE-CRENTSIL, 2005a).

Já em formulações à base de cinzas volantes, os melhores resultados à compressão foram obtidos para a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,9. Em ambos os casos, observou-se que a alta resistência está relacionada à baixa porosidade e à microestrutura densa encontradas nos MAA com elevados teores de sílica e baixo conteúdo de água (STEVESON & SAGOE-CRENTSIL, 2005b). Rashad (2013a) infere que valores de razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 3,5 e 5,5 podem produzir MAA com boa resistência à compressão, dependendo do ativador alcalino utilizado e das condições de cura.

De Silva *et al.* (2007) investigaram a influência da variação da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em MAA à base de metacaulim, obtidos por meio da ativação com solução composta por silicato e hidróxido de sódio. Observou-se que o tempo de endurecimento do material é controlado pelo teor de alumina presente no sistema, sendo que o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ retarda esse endurecimento. Acredita-se que o endurecimento dos MAA se deve à poli-condensação de espécies de silicatos e aluminatos hidrolisados. O excesso de Al parece aumentar a cristalinidade dos produtos da reação, resultando em menor resistência mecânica. Para esses autores, as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que proporcionam melhor desempenho mecânico ficam em torno de 3,4 a 3,8 (DE SILVA *et al.*, 2007).

2.4. Matérias-primas na produção de materiais álcali-ativados

As matérias-primas e circunstâncias de processamento são determinantes nas condições de trabalhabilidade, endurecimento e propriedades físicas e químicas dos MAA formados (DUXSON *et al.*, 2007). Estes aglomerantes são obtidos essencialmente por meio de substâncias ricas em sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), que reagem em solução aquosa alcalina (STAVRINIDES, 2010).

Materiais pozolânicos, tais como cinzas volantes com baixo teor de cálcio, sílica ativa e metacaulim se apresentam como substâncias ideais na obtenção de MAA, por serem substâncias ricas em sílica e alumina. Escórias de alto forno e cinzas volantes com alto teor de cálcio também podem ser empregadas na obtenção deste tipo de aglomerante. As soluções alcalinas comumente utilizadas são hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), e silicatos de sódio ou de potássio (STAVRINIDES, 2010).

2.4.1. Principais sólidos precursores

Mais de 65% da crosta terrestre é formada por materiais compostos por silício (Si) e alumínio (Al). No entanto, a relação entre mineralogia e reatividade de minerais é bastante complexa. Por isso, o estudo de aglomerantes álcali-ativados tem se focado na ativação de materiais selecionados em função da sua disponibilidade (XU & VAN DEVENTER, 2000).

A produção de sistemas cimentícios ativados alcalinamente pode ser realizada com o emprego de materiais com propriedades hidráulicas, como escórias e cimento Portland; materiais pozolânicos naturais, como cinzas vulcânicas e outros materiais silicosos; ou pozolanas artificiais, como cinzas de casca de arroz, cinzas volantes, sílica ativa, entre outros. Dentre as diversas opções, os materiais precursores mais estudados para utilização na obtenção de MAA são argilas calcinadas (principalmente metacaulim), sílica ativa, cinzas volantes e escória de alto forno (GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2015).

O metacaulim ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) é um material amorfo e altamente reativo que pode ser obtido a partir da calcinação do caulim em temperaturas entre 600 e 900°C. O caulim é um mineral macio de coloração branca, quimicamente inerte em condições ambiente e formado por partículas com diâmetro entre 0,5 e 5 μm . É amplamente utilizado na indústria em diversas aplicações, como na produção de cerâmicas, porcelana, tijolos, produtos químicos, medicamentos, papel, entre outros. O principal componente do caulim é a caulinita, um aluminossilicato hidratado de composição aproximada $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. O metacaulim é utilizado atualmente na indústria da construção para substituir parcialmente o cimento Portland em concretos especiais. Além de ajudar na redução de impactos ambientais, o metacaulim melhora as propriedades mecânicas e de durabilidade de concretos (RASHAD, 2013b).

A sílica ativa, também conhecida como microssílica, é um subproduto da redução do quartzo de alta pureza no processo de produção de ligas de silício e ferrosilício, formado pela condensação do vapor de SiO_2 em esferas quase perfeitas. Trata-se de um material pozolânico extremamente fino e com elevado teor de sílica. Em geral, a sílica ativa é formada majoritariamente por sílica amorfa, com cerca de 5

a 15% de impurezas (MITCHELL *et al.*, 1998; KHATER, 2013). A sílica ativa é em torno de 100 vezes mais fina que o cimento Portland e, devido ao seu elevado índice de atividade pozolânica, é muito utilizada na produção de concretos de alto desempenho, que chegam a atingir resistências à compressão acima de 100 MPa (AÏTCIN & MINDESS, 2011).

As cinzas volantes são pós finos, com a maior parte das partículas apresentando diâmetro inferior a 20 μm , provenientes da queima do carvão e que são recuperados dos filtros de usinas termoelétricas (AÏTCIN & MINDESS, 2011; MEHTA & MONTEIRO, 2006). O uso de cinzas volantes como matéria-prima na produção de MAA tem sido tema de diversas pesquisas e passou por considerável avanço científico nos últimos anos. Dessa forma, o emprego em larga escala de MAA à base de cinzas volantes na indústria da construção mostra-se cada vez mais viável (ZHUANG *et al.*, 2016). Sua ativação alcalina ocorre por meio de um processo similar ao observado para o metacaulim. É possível obter materiais com elevada resistência mecânica e boa trabalhabilidade quando são empregadas soluções ativadoras altamente básicas, sem que seja necessária a utilização de outro material precursor além das cinzas volantes na composição da matriz (PALOMO *et al.*, 1999).

A álcali-ativação de escórias foi proposta em 1940 por Purdon e estudada na década de 60 por Glukhovsky. Escórias de diferentes origens podem ser ativadas para formar produtos de hidratação com características aglomerantes e as mais utilizadas com este propósito são as escórias granuladas de alto forno. A ativação das escórias é influenciada por sua estrutura e composição química. Dependendo da constituição da escória, soluções ativadoras distintas serão responsáveis pelo maior ganho de resistência mecânica (PUERTAS, 1995). Em geral, as escórias ajudam no ganho de resistência mecânica nas primeiras idades dos MAA e, por serem menos finas que o metacaulim, requerem menos solução para desenvolver a mesma trabalhabilidade (BORGES *et al.*, 2014).

MAA produzidos a partir de materiais essencialmente amorfos, como cinzas volantes, escórias e metacaulim, apresentam maior resistência à compressão quando comparados a aqueles obtidos a partir de materiais naturais e predominantemente cristalinos, como a caulinita, rejeitos de mineração e alguns minerais naturais. Os materiais calcinados ou processados são responsáveis pela

maior resistência inicial dos MAA, enquanto aqueles formados por matérias-primas naturais demonstram maior ganho de resistência em fases posteriores de cura. Estes aspectos indicam que a obtenção de compostos que combinem materiais calcinados e não calcinados pode gerar produtos com boas propriedades a curto e longo prazo (XU & VAN DEVENTER, 2002).

2.4.2. Soluções ativadoras

Enquanto o cimento Portland endurece com a adição de água, os aglomerantes álcali-ativados necessitam da presença de uma solução alcalina, que pode ser de um hidróxido, silicato, carbonato ou sulfato (PROVIS & BERNAL, 2014). Hidróxidos de sódio (NaOH) e de potássio (KOH) e silicatos de sódio e de potássio são os ativadores alcalinos mais comuns. Os ativadores à base de sódio são normalmente mais baratos; entretanto, aqueles contendo potássio possuem melhores propriedades reológicas, haja vista sua menor viscosidade (PROVIS, 2009).

Materiais ativados com hidróxido de sódio formam estruturas zeolíticas, característica normalmente ligada à diminuição de desempenho do material, apesar de a relação entre estes fatores ainda não ser bem compreendida. Além disso, o preparo de soluções de hidróxidos com altas concentrações gera um aumento significativo de temperatura, o que também pode ser um entrave à sua utilização (PROVIS, 2009). Por outro lado, formulações à base de hidróxidos tendem a apresentar melhor trabalhabilidade em relação às obtidas com silicatos, devido à menor viscosidade de soluções de hidróxido em relação às de silicato com a mesma concentração (PROVIS & BERNAL, 2014).

As soluções de silicatos (de potássio, de lítio ou principalmente de sódio) são também muito utilizadas na ativação alcalina de aluminossilicatos. A disponibilidade de sílica solúvel é de grande importância nos sistemas álcali-ativados, pois afeta a trabalhabilidade, o endurecimento e o desenvolvimento de resistência mecânica, além de modificar a composição do gel e a microestrutura do material formado (GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2015). No entanto, concentrações muito elevadas de sílica solúvel causam a redução do pH e o aumento da viscosidade da solução

ativadora, levando à redução da taxa de reação entre as matérias-primas (DUXSON *et al.*, 2005).

Na ativação de aluminossilicatos com silicato de sódio, observa-se que quanto maior é a concentração da solução utilizada, mais densos e compactos tendem a ser os produtos. Os materiais sintetizados costumam apresentar poucos poros, como nos vidros, e observa-se a presença de microfissuras que se desenvolvem em função das tensões internas que surgem no material durante a formação de sua microestrutura (PALOMO *et al.*, 2004).

As características físicas e químicas dos diversos ativadores disponíveis para a síntese de MAA serão determinantes nas propriedades dos materiais produzidos (PROVIS, 2009). Por isso, deve-se julgar qual é a opção mais interessante de ativador a ser utilizada de acordo com as propriedades que se espera dos compósitos a serem sintetizados.

Xu e Van Deventer (2000) procederam a ativação alcalina de 15 diferentes minerais empregando soluções de KOH e NaOH. Embora a dissolução dos precursores na solução de NaOH tenha se mostrado mais eficaz, a resistência à compressão das amostras ativadas com KOH foi significativamente maior que das amostras ativadas com NaOH (XU & VAN DEVENTER, 2000).

Palomo *et al.* (1999) avaliaram o efeito de diferentes soluções ativadoras na obtenção de MAA à base de cinzas volantes. Foram utilizadas soluções de NaOH, KOH, silicato de potássio e silicato de sódio. Observou-se que o ativador alcalino utilizado e sua concentração na solução influenciam no tempo de endurecimento e na resistência mecânica do material. A solução composta por NaOH e silicato de sódio foi a que gerou produtos com melhor resistência mecânica (PALOMO *et al.*, 1999).

Heah *et al.* (2013) realizaram a síntese de MAA à base de caulim e solução ativadora composta por NaOH e silicato de sódio e avaliaram os efeitos da variação de concentração do NaOH nas propriedades do material. Foram estudadas formulações com a concentração de NaOH variando de 6 a 14 mol/L e mantendo-se as razões, em massa, de silicato/hidróxido e sólido/solução fixas em 0,24 e 0,80,

respectivamente. A concentração ótima encontrada para a solução de NaOH foi de 12 mol/L, teor que melhor ativou os precursores e gerou maior formação da fase amorfa. O aumento da concentração de NaOH além deste limite não resultou em ganho de resistência (HEAH *et al.*, 2013).

2.4.3. Sílica ativa como ativador alternativo em materiais álcali-ativados

Embora o uso do silicato de sódio como ativador alcalino possibilite a obtenção de MAA com elevadas resistências mecânicas e baixa permeabilidade, já que acelera a reação de ativação, este material se torna inadequado quando se visa a produção de compósitos de cunho sustentável (BERNAL *et al.*, 2012; BORGES *et al.*, 2014). Isso porque o processo de produção do silicato de sódio envolve a calcinação de carbonato de sódio (Na_2CO_3) com areia de quartzo (SiO_2) em temperaturas entre 1400°C e 1500°C, gerando CO_2 no processo, além de outras emissões relacionadas aos combustíveis necessários para atingir as altas temperaturas requeridas (BERNAL *et al.*, 2012).

Assim, surgiu a demanda por alternativas de ativadores alcalinos que pudessem substituir o silicato de sódio de forma eficaz. Nesse contexto, Rouseková *et al.* (1997) obtiveram MAA sintetizados a partir de escória de alto forno e sílica ativa, com ativador composto por uma suspensão de sílica ativa em solução alcalina. Esse ativador alternativo, chamado pelos pesquisadores de sílica ativa modificada, foi extensivamente estudado e sua influência no desempenho dos produtos formados foi avaliada. Os resultados indicam que seu emprego possibilita uma melhoria da resistência à compressão dos compósitos, embora tenha sido observada uma maior heterogeneidade na distribuição de poros nesses materiais (BAJZA *et al.*, 1998; ŽIVICA, 1999; 2004; 2006).

Com base nessas pesquisas, Rodríguez *et al.* (2013) estudaram a produção de ativadores alternativos a partir da suspensão de nanossílica em hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH). Foram produzidas argamassas à base de cinzas volantes, ativadas com as soluções produzidas, assim como com silicato de sódio comercial. Os resultados mostram que as argamassas confeccionadas com silicato de sódio apresentam um maior grau de reação, que está associado a um maior teor de gel geopolimérico nos produtos formados. O

menor grau de reação associado aos ativadores alternativos se justifica pela liberação ligeiramente mais lenta de sílica pelas partículas sólidas de nanossílica, que permanecem em suspensão na solução durante as primeiras idades da reação e liberam a sílica mais tarde no processo. Por outro lado, as argamassas produzidas com os ativadores alternativos apresentaram menor demanda de água na mistura e permeabilidade reduzida. O ativador à base de NaOH parece promover uma maior resistência à compressão dos compósitos quando comparado ao KOH, e este último apresenta um melhor efeito na redução da demanda de água. Os resultados sugerem ainda que, dependendo da fonte de sílica no ativador, há variações na disponibilidade de Si no sistema e, conseqüentemente, em sua alcalinidade, o que é importante na determinação do tipo de gel formado (RODRÍGUEZ *et al.*, 2013).

Bernal *et al.* (2012) produziram soluções de silicato alcalino a partir da mistura de sílica ativa ou cinzas de casca de arroz com NaOH aquoso. As soluções foram preparadas misturando-se as fontes de sílica (sílica ativa ou cinzas de casca de arroz) e o NaOH por 24 horas antes da utilização, para permitir que as partículas de sílica se dissolvessem antes de serem misturadas com os aluminossilicatos precursores. Essas soluções foram utilizadas como ativadores alternativos na preparação de pastas à base de metacaulim e escória de alto forno. Os resultados apresentados mostram que teores mais elevados de escória promovem um maior desenvolvimento de resistência mecânica das pastas independente da solução ativadora utilizada. Os ativadores à base de sílica ativa levam à obtenção de produtos de reação muito semelhantes aos obtidos usando soluções comerciais de silicato. Já os ativadores derivados de cinzas de casca de arroz parecem proporcionar uma disponibilidade de Si ligeiramente inferior em relação à sílica ativa, devido ao caráter menos reativo desse material, o que influencia as taxas de formação de gel nos sistemas formados. (BERNAL *et al.*, 2012).

Estes estudos demonstram que materiais ricos em sílica amorfa, como a sílica ativa e cinzas de casca de arroz, podem ser utilizados como ativadores alcalinos alternativos para produzir MAA a partir de uma larga gama de aluminossilicatos precursores (BERNAL *et al.*, 2012). Esta substituição pode ser vantajosa tanto economicamente quanto do ponto de vista ambiental, quando comparadas ao uso de soluções comerciais de silicato de sódio.

Cabe ressaltar que a sílica ativa também vem sendo utilizada em pesquisas que visam a obtenção de MAA leves e concreto celular autoclavado. Isso porque a adição de sílica ativa modifica a química e a porosidade dos produtos formados, devido à formação do gás hidrogênio (H_2) no processo de oxidação da sílica livre pela água em meio alcalino. Entretanto, para que esse efeito seja significativo no desenvolvimento da porosidade do material, a quantidade de sílica ativa utilizada deve ser de pelo menos 50% em massa (PRUD'HOMME *et al.*, 2010).

A formação da espuma a partir da produção do gás H_2 compete com as reações de poli-condensação e formação do gel e depende de parâmetros de processamento, como variações cíclicas de temperatura (entre 25 e 70°C), secagem controlada do material e controle da área superficial disponível para trocas com o ar. Henon *et al.* (2012) demonstraram que temperaturas em torno de 50°C podem ser empregadas quando se deseja sintetizar materiais leves com o uso de sílica ativa. Portanto, a cura térmica dos MAA contendo sílica ativa não é indicada quando não se deseja esse efeito.

2.5. Emprego de fibras no reforço de compósitos cimentícios

A utilização de fibras como reforço em materiais de construção remonta ao texto bíblico que cita, em Êxodo 5:6, a utilização de palha pelos egípcios como reforço em tijolos de adobe. Evidências indicam ainda que a cerca de 5000 anos o amianto já era usado para reforçar vasos de argila. Na natureza, por outro lado, os ninhos de argila reforçados com palha construídos pelo joão-de-barro, pássaro típico da América do Sul, mostram que o emprego de fibras como reforço já ocorria antes mesmo do advento do homem (MEHTA & MONTEIRO, 2006).

Nas matrizes cerâmicas, o reforço com fibras proporciona principalmente uma maior tenacidade à fratura (CALLISTER, 2008). A tenacidade é definida como a capacidade de um material de absorver energia na região plástica. Seu valor pode ser obtido por meio da área total sob a curva tensão x deformação gerada em ensaio de tração, que indica quanto trabalho por unidade de volume pode ser realizado no material sem ocasionar sua fratura. A tenacidade à fratura pode ser ainda definida como a capacidade do material em resistir à propagação instável de uma trinca (PADILHA, 2000). Assim, diferentemente dos concretos e argamassas simples, os

compósitos reforçados com fibras não se rompem imediatamente após o início da fissuração (MEHTA & MONTEIRO, 2006).

Registros oficiais da ideia de se utilizar fibras em matrizes cimentícias datam de 1874, com o registro de patente de Berard, que descreve a produção de um concreto com a incorporação de resíduos de ferro. Entretanto, só a partir da década de 1960 surgiram os primeiros estudos teóricos sobre compósitos cimentícios reforçados com fibras (FRCC), focados no emprego de fibras de aço (NAAMAN, 2007). Desde então, as fibras vem sendo amplamente empregadas no reforço de concretos, ainda que nos últimos anos as fibras de aço venham perdendo espaço para as fibras sintéticas (BENTUR & MINDESS, 2006).

Diante das diversas opções de fibras naturais e sintéticas que podem ser utilizadas no reforço de compósitos destinados à construção civil, características físicas, mecânicas e geométricas de cada tipo de fibra, em conjunto com outros fatores como sustentabilidade, custo, durabilidade e compatibilidade com a matriz podem embasar a decisão pelo melhor tipo de material para que se obtenha o desempenho desejado. Tendo em vista que as fibras de origem vegetal, devido a sua natureza, apresentam grandes variações de propriedades mecânicas e que, por outro lado, fibras sintéticas de um mesmo material provenientes de fabricantes diferentes também podem apresentar variações consideráveis em suas propriedades físicas e mecânicas, a caracterização desses materiais se torna essencial para que se entendam as propriedades dos compósitos produzidos (MOTTA *et al.*, 2007).

A eficiência da interação entre a fibra e a matriz é fator essencial para a transmissão de cargas no compósito e para que um reforço efetivo seja proporcionado. Outros fatores, como o arranjo e a orientação das fibras uma em relação às outras, a concentração e a dispersão das fibras e sua distribuição na matriz, possuem influência significativa nas propriedades apresentadas pelo compósito formado. Os reforços contínuos (tecidos) são compostos por fibras longas, normalmente alinhadas, que resultam em compósitos com propriedades altamente anisotrópicas, sendo notória a elevada resistência à tração paralela às fibras. Já os reforços discretos consistem na incorporação de fibras curtas, que podem ser alinhadas ou aleatoriamente distribuídas, sendo que neste último caso as propriedades do compósito serão isotrópicas (CALLISTER, 2008).

Em geral, a melhoria na resistência à tração apresentada por matrizes com reforços contínuos é menor que a apresentada por matrizes reforçadas com o mesmo volume de reforço discreto. Isso se deve, provavelmente, ao fato de que as fissuras ocorrem inicialmente no nível microestrutural da matriz (Figura 6). As fibras que compõem os tecidos apresentam-se mais distanciadas na matriz e, dessa forma, não possuem a capacidade de deter microfissuras, se tornando eficientes apenas quando microfissuras começam a aparecer. No entanto, a partir do momento em que as microfissuras se formam, o reforço contínuo consegue deter sua propagação e melhorar substancialmente a tenacidade do compósito. Por outro lado, nessa situação, as fibras curtas que compõem o reforço discreto se encontram sujeitas a sofrer arrancamento, de forma que pouco contribuem para melhoria da tenacidade quando as microfissuras se formam (BETTERMAN *et al.*, 1995).

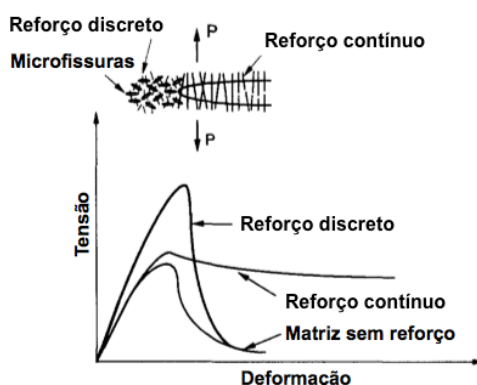


Figura 6 – Influência de diferentes tamanhos de fibras na abertura de fissuras.

Fonte: BETTERMAN *et al.*, 1995. (Adaptado)

A fração, em volume, de fibras utilizadas como reforço também impacta as propriedades apresentadas pelo compósito cimentícios e, por isso, é conveniente classificar esses materiais em função de sua fração volumétrica de fibras. Uma baixa fração volumétrica (menor que 1%) de fibras é normalmente utilizada para reduzir a fissuração por retração, sendo comumente empregada em lajes e pavimentos que apresentam grande área superficial exposta. Uma fração volumétrica moderada (entre 1 e 2%) consegue aumentar o módulo de ruptura, a tenacidade à fratura e a resistência ao impacto dos compósitos e, assim, tem aplicação em concretos projetados e em estruturas que demandam capacidade de absorção de energia e melhor desempenho contra delaminação, fragmentação e fadiga. Uma fração volumétrica elevada (igual ou superior a 2%) pode levar ao comportamento

conhecido como *strain-hardening* e possibilita a obtenção de compósitos de elevado desempenho (MEHTA & MONTEIRO, 2006).

2.5.1. Fibras de PVA

Para melhorar as propriedades de resistência e rigidez dos compósitos, as fibras utilizadas como reforço devem possuir módulo de elasticidade maior que o da matriz, que no caso de materiais cimentícios gira em torno de 15 a 40 GPa. Essa condição dificilmente é satisfeita por grande parte das fibras sintéticas existentes. Isso impulsionou o desenvolvimento de fibras de alto desempenho para o reforço de elementos cimentícios, com elevado módulo de elasticidade aliado a uma alta resistência (BENTUR & MINDESS, 2006).

O álcool polivinílico (PVA) foi primeiramente sintetizado por Haehnel e Herrmann e os relatos científicos dessa descoberta foram publicados em 1927. Por possuir excelentes propriedades físicas e resistência química, este material ganhou amplo uso industrial na produção de fibras, adesivos, emulsificantes e em aplicações na indústria têxtil e de papel, como protetor de coloides. No setor da construção civil, o PVA é utilizado tanto na produção de aditivos para cimentos e concretos, quanto na forma de fibras para reforço estrutural (MARTEN, 2001).

As fibras de PVA de alto módulo de elasticidade surgiram como uma alternativa ao amianto no reforço de compósitos à base de cimento Portland, apresentando como principais vantagens uma alta razão de aspecto, alta resistência à tração, boa compatibilidade química com o cimento Portland, boa afinidade com a água, taxa de drenagem mais rápida e ausência de riscos para a saúde. Estas fibras produzem efeito positivo sobre a resistência à tração e flexão dos compósitos, devido à boa ligação interfacial que apresentam com a matriz, atribuída à seção transversal não circular das fibras e à formação de ligações de hidrogênio entre as fibras e a matriz de cimento (SHEN & YANG, 1989). Essas fibras agem de forma muito eficaz evitando que as microfissuras na matriz se transformem em trincas instáveis (ZHENG & FELDMAN, 1995).

Li *et al.* (2001) desenvolveram compósitos cimentícios de alto desempenho reforçados com fibras de PVA, nomeados pelos autores de PVA-ECC (*Engineered*

Cementitious Composites). O material foi desenvolvido levando-se em consideração as interações entre a fibra, a matriz e a interface entre essas fases. Foram testados teores de fibras em volume de 2% e 2,5% e ambos geraram resultados satisfatórios. Entretanto, como as fibras representam a maior parte do custo de produção do compósito, o menor volume é preferível (Li *et al.*, 2001). Desde então, esses compósitos têm sido extensivamente pesquisados e utilizados em diversas aplicações estruturais que demandem elevada ductilidade e durabilidade (RANADE *et al.*, 2012).

Quando comparadas a diversas fibras sintéticas e naturais, as fibras de PVA se destacam por apresentarem as melhores propriedades mecânicas. Dentre as vantagens apresentadas por essas fibras, pode-se citar sua boa resistência em ambientes alcalinos, com comportamento superior ao de fibras de vidro e poliéster, além de serem resistentes a ataques biológicos e termicamente estáveis, sem perda de resistência após a exposição a temperaturas de até 150°C (ZHENG & FELDMAN, 1995; BENTUR & MINDESS, 2006).

Entretanto, as fibras de PVA possuem alto custo, sendo de 2 a 3 vezes mais caras que fibras de polipropileno e atingindo custo em torno de 5 a 13 vezes maior que o de fibras naturais, como as de coco e sisal (MOTTA *et al.*, 2007). Por isso, as fibras de PVA têm sido empregadas majoritariamente em compósitos cimentícios de alto desempenho.

2.5.2. Comportamentos *strain-hardening* e *deflection-hardening*

Os compósitos cimentícios reforçados com fibras (FRC) podem ser classificados em dois grupos distintos de acordo com o comportamento observado na curva tensão x deformação após a fissuração inicial, quando submetidos a esforços de tração direta: *strain-hardening* (enrijecimento pós-fissuração) ou *strain-softening* (amolecimento, com perda da capacidade de resistir a tensões aplicadas após a fissuração inicial). Os materiais com comportamento *strain-softening* podem ainda apresentar dois tipos de comportamento na flexão: *deflection-hardening* (enrijecimento na deflexão após a fissuração inicial) ou *deflection-softening* (redução da capacidade de resistir a tensões após a fissuração inicial na deflexão), enquanto os materiais com comportamento *strain-hardening* apresentam, obrigatoriamente,

comportamento *deflection-hardening* (NAAMAN & REINHARDT, 2006). A nomenclatura adotada para os FRC de acordo com seu desempenho à tração e à flexão encontra-se esquematizado na Figura 7.

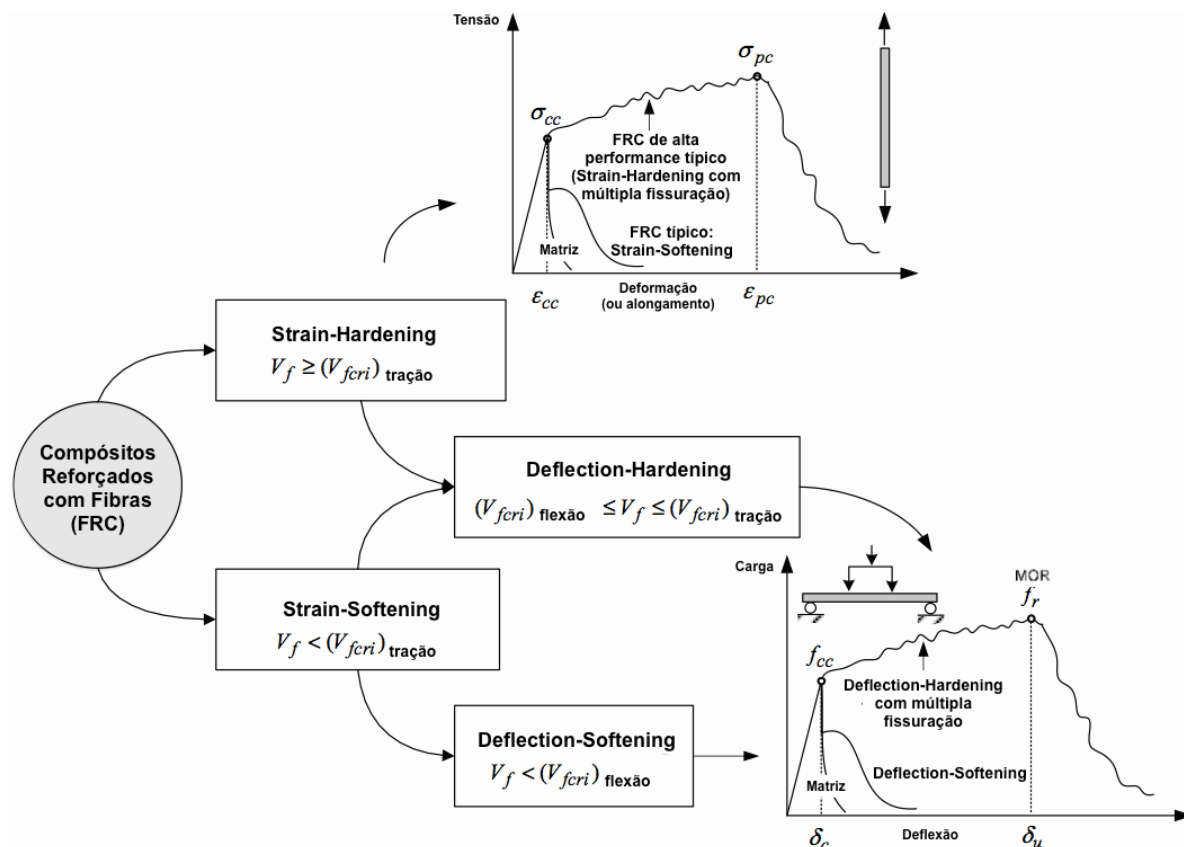


Figura 7 – Classificação do comportamento à tração de compósitos reforçados com fibras e implicações na resposta à flexão.

Fonte: NAAMAN, 2007. (Adaptado)

Nos materiais com comportamento *strain-softening*, a máxima tensão que as fibras conseguem transferir entre as faces de uma fissura é similar à tensão de ruptura da matriz na tração. Assim, nesse caso as fibras têm como principal função o controle da evolução da fissura, aumentando a tenacidade do material. Já no comportamento *strain-hardening*, a tensão transferida pelas fibras entre as faces de uma fissura pode ser maior que a resistência da matriz, resultando no surgimento de diversas fissuras com abertura controlada pelas fibras, mesmo com o aumento da carga aplicada (PERRONE *et al.*, 2011).

Assim, os materiais denominados na literatura como *Strain Hardening Cementitious Composites* (SHCC), ou compósitos cimentícios com enrijecimento na tração, são caracterizados por sua alta tenacidade e ductilidade e por apresentarem

2.5.3. Critérios de dimensionamento de SHCC

Para atender à crescente demanda por materiais com desempenho mecânico cada vez mais elevado, modelos micromecânicos foram criados para descrever o comportamento *strain-hardening* de compósitos cimentícios reforçados com fibras, a partir da combinação de propriedades das matrizes, das fibras e da interface fibra-matriz. Desta forma, os critérios estipulados por estes modelos podem servir como diretrizes para a obtenção de materiais com esse tipo de comportamento. De acordo com Li e Leung (1992), duas condições devem ser satisfeitas para que isso ocorra:

- Critério da energia: A máxima energia complementar do compósito (J'_b), uma forma de se mensurar a ductilidade do material, correspondente à área hachurada na Figura 9, deve ser maior que a energia de fissuração da matriz (J_{tip}), correspondente à área sombreada na Figura 9, ou seja, $J_{tip} \leq J'_b$.

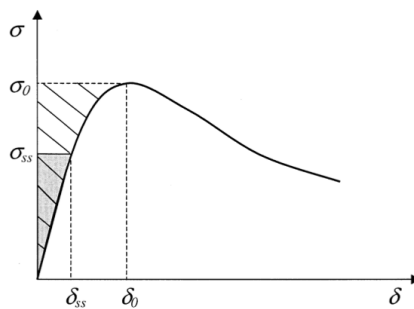


Figura 9 – Curva típica de tensão (σ) x abertura das fissuras (δ) para um material com comportamento *strain-hardening*.

Fonte: LI *et al.*, 2002. (Adaptado)

Quando baixos teores de fibras (até 3%) são utilizados no reforço das matrizes, a energia de fissuração da matriz pode ser aproximada pela Equação 1:

$$J_{tip} = \frac{K_m^2}{E_m} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

- K_m é a tenacidade à fratura da matriz e
- E_m é o módulo de elasticidade da matriz.

A forma da curva apresentada na Figura 9, principalmente do trecho ascendente inicial, depende dos mecanismos de interação entre a fibra e a matriz. No caso mais simples, em que a interação ocorre apenas por fricção, a rigidez da ligação depende principalmente de parâmetros relacionados à fibra, como o volume de fibras empregado (V_f), o diâmetro (d_f), o comprimento de embebedimento (L_e) e o módulo de elasticidade (E_f) da fibra; assim como da tensão cisalhante inicial gerada pela fricção na interface (τ_0). Já quando existe uma interação química (G_d) entre fibra e matriz, o início da curva se encontra deslocado para cima em relação à origem do gráfico, o que representa a necessidade de aplicação de uma maior quantidade de carga na interface para que essa ligação possa ser quebrada. Dessa forma, a presença de uma ligação química entre fibra e matriz contribui para a redução de J'_b , assim como pode levar à ruptura da fibra durante o arrancamento, graças ao maior carregamento ao qual a fibra se encontra submetida (LI *et al.*, 2002).

De acordo com Wang e Li (2007), a máxima energia complementar do compósito pode ser calculada simplificada por meio da seguinte equação:

$$J'_b = V_f \frac{L_e}{d_f} \left(\frac{\tau_0^2 L_e^2}{6 d_f E_f} - 2G_d \right) \quad (\text{Equação 2})$$

Em que:

- τ_0 é a tensão friccional inicial entre fibra e matriz, no início do deslizamento.
- Critério da tensão: A resistência da matriz à primeira fissura (σ_{cc}) não pode exceder a máxima tensão (σ_0) de ligação que evita a abertura das fissuras (correspondente à abertura de fissuras δ_0), ou seja, $\sigma_{cc} \leq \sigma_0$.

O cálculo de δ_0 pode ser realizado aplicando-se a seguinte equação:

$$\delta_0 = \frac{\tau_0 L_e^2}{d_f E_f} - \frac{2G_d}{\tau_0} \quad (\text{Equação 3})$$

Já a máxima tensão de ligação correspondente a δ_0 é dada por:

$$\sigma(\delta) = \begin{cases} 2V_f \sqrt{(2G_d + \tau_0 \delta) \frac{E_f}{d_f}} - \frac{V_f E_f \delta}{L_e} & \delta \leq \delta_c \\ \frac{4V_f \tau_0}{L_e d_f} \left(\frac{L_e}{2} - \delta \right)^2 & \delta_c < \delta \leq \frac{L_e}{2} \end{cases} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que:

- δ_c corresponde à abertura crítica das fissuras em que as fibras perdem a adesão com a matriz.

Essas condições se baseiam em conceitos de mecânica da fratura e de mecanismos de deformação dos materiais. Quando a aderência entre fibra e matriz é baixa, ocorre o arrancamento das fibras, resultando em um baixo pico de tensão (σ_0). Já quando a aderência é muito grande, com uma ligação muito forte entre fibra e matriz, ocorre a ruptura das fibras com um baixo valor de deslocamento referente à abertura de fissuras (δ_0). Em ambos os casos a energia complementar (J'_b) será pequena em relação à energia necessária para que ocorra a propagação da fissura (LI, 2003). Quando isso acontece, a fissura se propaga conduzindo à ruptura do material com uma baixa capacidade de carregamento (fissura típica de Griffith). Já quando a energia complementar é grande, a fissura se mantém com abertura estável (fissura estável – *steady state cracking*), menor que a abertura máxima que o material consegue suportar, mantendo a capacidade de carregamento na tração e transferindo-se, assim, a carga deste plano de fissura para outro ponto da matriz. Consequentemente, haverá a formação de uma nova fissura e, com a repetição deste fenômeno, ocorrerá a múltipla fissuração do material (MAGALHÃES, 2010).

A satisfação de ambos os critérios é condição necessária para que o compósito apresente o comportamento *strain-hardening*. Kanda & Li (2006) sugeriram a utilização de índices de desempenho (PSH – *pseudo strain-hardening index*) de energia (PSH_{energia}) e de tensão (PSH_{tensão}) para mensurar a performance dos compósitos:

$$PSH_{energia} = \frac{J'_b}{J_{tip}} \quad (\text{Equação 5})$$

$$PSH_{tensão} = \frac{\sigma_0}{\sigma_{cc}} \quad (\text{Equação 6})$$

Em teoria, ambos os índices devem possuir valor maior que 1 para que ocorra este tipo de comportamento, e valores mais elevados indicam uma maior possibilidade de saturação das fissuras, resultando em uma maior capacidade de deformação na tração (KANDA & LI, 2006).

A partir deste modelo, diversos autores buscam dimensionar compósitos cimentícios de alto desempenho em busca de materiais com comportamento *strain-hardening* com saturação no número de fissuras formadas na tração direta. Kanda e Li (1998) sugerem que para matrizes de cimento Portland, o índice J'_b/J_{tip} deve possuir valor maior que 3 e σ_0/σ_{cc} maior que 1,2 para que se obtenha um material com este comportamento. Esta condição foi determinada experimentalmente e confirmada pelos resultados de Li *et al.* (2002). Kanda e Li (2006) relatam que a obtenção de diferentes tipos de compósitos cimentícios com saturação no número de fissura pode ser obtida respeitando-se as condições $J'_b/J_{tip} > 2,7$ e $\sigma_0/\sigma_{cc} > 1,3$.

2.5.3.1. Ensaios para a determinação dos parâmetros de dimensionamento de SHCC

2.5.3.1.1. Arrancamento de uma única fibra (*pull-out*)

O ensaio de arrancamento de uma única fibra (*single fiber pull-out test*) é uma técnica comumente utilizada para investigar as propriedades de interface entre fibra e matriz. A curva Força x Deslocamento tipicamente obtida neste ensaio (Figura 10) permite, de forma simplificada, a identificação de quatro estágios distintos: um alongamento elástico inicial da fibra em seu comprimento livre (I), seguido por um estágio de perda da adesão entre fibra e matriz (II), que se inicia com uma mudança na linearidade da curva até que se atinja um valor máximo no carregamento. O deslocamento registrado nesse ponto pode ser considerado como o comprimento crítico para a perda de adesão, após o qual se observa uma queda abrupta no carregamento (III). Esta queda indica a perda da ligação química entre fibra e matriz. Se apenas uma ligação friccional existir, esta queda no carregamento não é observada. Este ponto marca a transição do estágio de perda de adesão para o estágio em que efetivamente ocorre o arrancamento (IV), em que há de fato apenas tensões friccionais na interface. Nesse estágio, a tensão pode até mesmo aumentar devido à fricção que ocorre entre a fibra e a matriz circundante durante o deslizamento (Figura 11). Este comportamento de endurecimento é caracterizado na

curva do ensaio por uma porção côncava para cima (LIN *et al.*, 1999; SILVA *et al.*, 2011).

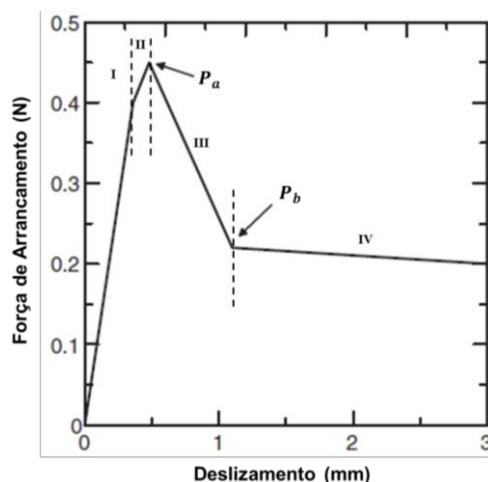


Figura 10 – Curva típica de arrancamento das fibras.

Fonte: SILVA *et al.*, 2011 (Adaptado).

Na interface entre fibra e matriz ocorrem interações físicas e químicas, que podem ser quantificadas a partir dos valores de carga e de deslocamento obtidos no ensaio de arrancamento, por meio de propriedades como tensão de adesão (τ_a), tensão friccional no início do deslizamento da fibra (τ_b), tensão cisalhante máxima ($\tau_{m\acute{a}x}$) e intensidade da ligação química (G_d) entre fibra e matriz.

Dependendo da intensidade da ligação química (G_d), há três comportamentos possíveis para o deslizamento da fibra quando essa ligação é quebrada (Figura 11): endurecimento no deslizamento (*slip-hardening*), fricção constante ou amolecimento no deslizamento (*slip-softening*).

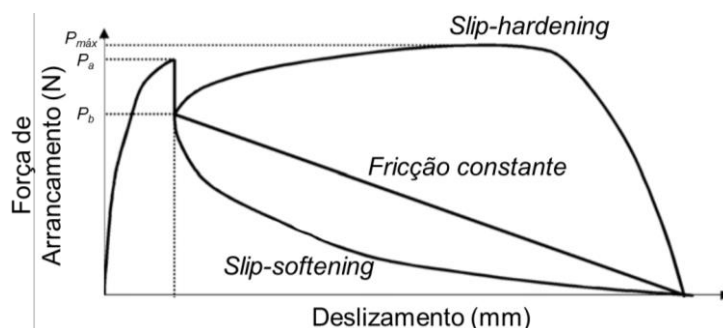


Figura 11 – Tipos de comportamento possível no arrancamento das fibras.

Fonte: REDON *et al.*, 2001 (Adaptado).

A tensão a que a fibra é submetida (τ) pode ser calculada empregando-se a Equação 7:

$$\tau = \frac{P}{\pi d_f L_e} \quad (\text{Equação 7})$$

Em que:

- P é a carga aplicada;
- d_f é o diâmetro da fibra e
- L_e é o comprimento de embebimento da fibra na matriz.

A Equação 8 pode ser utilizada para se estimar a tensão superficial devida à ligação química (G_d) entre fibra e matriz, a partir da carga máxima resistida até a perda da ligação (P_a) e da carga inicial de fricção na etapa de deslizamento (P_b). Tem-se então:

$$G_d = \frac{2(P_a - P_b)^2}{\pi^2 E_f d_f^3} \quad (\text{Equação 8})$$

Em que:

- E_f é o módulo de elasticidade da fibra.

Já a tensão inicial de fricção (τ_0) pode ser calculada por meio da relação:

$$\tau_0 = \frac{P_b}{\pi d_f L_e} \quad (\text{Equação 9})$$

2.5.3.1.2. Tenacidade à fratura da matriz

A tenacidade à fratura corresponde à medida da magnitude da concentração de tensão existente quando uma fissura começa a se propagar. Ensaio de flexão em três pontos em corpos de prova prismáticos com entalhe em uma única face podem ser conduzidos para avaliar propriedades relacionadas à fratura da matriz, incluindo o módulo de elasticidade (E_m), a tenacidade à fratura da matriz (K_m) e a profundidade crítica efetiva de abertura das fissuras (a_c). De acordo com a

recomendação RILEM TC 89-FMT (1990), os parâmetros relacionados à fratura da matriz podem ser calculados de acordo com as seguintes equações:

$$E_m = \frac{6Sa_0V_1(\alpha)}{C_i d^2 b} \quad (\text{Equação 10})$$

$$V_1(\alpha) = 0,76 - 2,28\alpha + 3,87\alpha^2 - 2,04\alpha^3 + \frac{0,66}{(1-\alpha)^2} \quad (\text{Equação 11})$$

$$\alpha = \frac{a_0 + HO}{d + HO} \quad (\text{Equação 12})$$

Em que:

- E_m é o módulo de elasticidade do material;
- S é o espaçamento entre os apoios utilizado no ensaio
- a_0 é a profundidade inicial do entalhe;
- C_i é a conformidade inicial calculada a partir da inclinação do trecho inicial da curva carga x abertura da fissura (CMOD);
- d é a altura do corpo de prova;
- b é a largura do corpo de prova;
- HO é a espessura da chapa metálica que suporta o *clip gauge*.

A partir do módulo de elasticidade (E_m) calculado pela Equação 10, pode-se obter o comprimento crítico efetivo das fissuras (a_c), por meio de um processo iterativo para satisfazer a equação:

$$E_m = \frac{6Sa_cV_1(\alpha)}{C_u d^2 b} \quad (\text{Equação 13})$$

Em que:

- C_u é conformidade quando se atinge uma descarga correspondente a 95% da carga máxima, calculada a partir da inclinação da curva carga x abertura da fissura (CMOD);

A tenacidade à fratura (K_m) pode ser calculada utilizando-se as Equações 14 a 17:

$$K_m = 3(P_{max} + 0,5W) \frac{S(\pi a_c)^{\frac{1}{2}} F(\alpha)}{2d^2b} \quad (\text{Equação 14})$$

$$F(\alpha) = \frac{1,99 - \alpha(1-\alpha)(2,15 - 3,93\alpha + 2,7\alpha^2)}{\sqrt{\pi^{\frac{1}{2}}(1+2\alpha)(1-\alpha)^{\frac{3}{2}}}} \quad (\text{Equação 15})$$

$$\alpha = \frac{a_c}{d} \quad (\text{Equação 16})$$

$$W = \frac{W_0 S}{L} \quad (\text{Equação 17})$$

Em que:

- $P_{m\acute{a}x}$ é a carga máxima medida no ensaio;
- S é o espaçamento entre os apoios utilizado no ensaio
- W_0 é o peso próprio do corpo de prova;
- L é o comprimento do corpo de prova.

2.5.3.1.3. Resistência à tração do compósito

Os ensaios de tração direta possibilitam o entendimento do processo de fratura dos compósitos estudados, permitindo a identificação do comportamento *strain-hardening* ou *strain-softening*, além de fornecer um dos parâmetros necessários à aplicação do modelo micromecânico de previsão do comportamento do material.

Os valores de resistência no primeiro pico (σ_{cc}) e resistência máxima ($\sigma_{m\acute{a}x}$) podem ser calculados de acordo com a Equação 18:

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad (\text{Equação 18})$$

Em que:

- P é a carga aplicada e

- A é a área de aplicação da carga, correspondente à área da seção transversal da porção central do corpo de prova.

A deformação (ε) sofrida pelo corpo de prova é dada pela Equação 19:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \quad (\text{Equação 19})$$

Em que:

- ΔL é o alongamento medido no ensaio e
- L é o comprimento de medida adotado.

2.5.4. Influências do agregado utilizado no desempenho de SHCC

Percebe-se que o dimensionamento de compósitos cimentícios com comportamento *strain-hardening* depende de propriedades da matriz, das fibras utilizadas no reforço e da interface fibra-matriz. Além disso, as propriedades do agregado empregado podem influenciar dois aspectos da micromecânica destes materiais: a tenacidade apresentada pela matriz e as propriedades de interface (LI *et al.*, 2002).

O emprego de uma proporção elevada de agregados é responsável por elevar a tenacidade da matriz, pois a propagação tortuosa de fissuras demanda um maior consumo de energia. Por outro lado, um elevado teor de areia fina pode reduzir a quantidade de energia necessária para criação de uma nova superfície de fissuração, tendo em vista que a energia de ligação entre as partículas do aglomerante e da areia deve ser menor que a energia de ligação entre partículas de aglomerante. Além disso, um elevado teor de agregados pode causar um aumento na tensão de fricção entre fibra e matriz, com consequente abrasão da superfície da fibra e deterioração de suas propriedades. O emprego de grandes quantidades de agregado também parece estar associado a um aumento da porosidade da matriz quando fibras são incorporadas ao material (LI *et al.*, 2002).

Nematollahi *et al.* (2016) relatam que a adição de areia à matriz, independentemente da granulometria e da fração volumétrica, leva a um aumento da resistência à compressão e do módulo de elasticidade das matrizes álcali-ativadas.

Enquanto o aumento observado para a resistência à compressão pode ser considerado insignificante, o aumento no módulo de elasticidade das argamassas é expressivo em comparação ao módulo de elasticidade de pastas álcali-ativadas de mesma composição. Além disso, esse efeito se mostra mais pronunciado em matrizes álcali-ativadas do que em matrizes à base de cimento Portland. Esse comportamento pode ser explicado pelo menor módulo de elasticidade apresentado por pastas álcali-ativadas em relação a pastas de cimento Portland com resistências à compressão semelhantes (NEMATOLLAHI *et al.*, 2016).

Além disso, observa-se que a tenacidade à fratura de matrizes álcali-ativadas aumenta significativamente com a adição de areia, devido à maior demanda de energia necessária à propagação das fissuras por um caminho tortuoso. Para matrizes contendo um mesmo teor de agregados, aquelas produzidas com areias finas (tamanho máximo das partículas igual a 212 μm) apresentam maior tenacidade à fratura do que as produzidas com areias mais grossas (partículas entre 1,18 mm e 600 μm), tendo em vista que a propagação de fissuras neste último caso será menos tortuosa devido ao menor número de partículas de areia grossa na matriz em comparação ao número de partículas presentes na mesma massa de areia fina, de forma que o consumo de energia para a propagação de fissuras será menor que o observado em matrizes produzidas com areias finas. Cabe ressaltar que o aumento da tenacidade à fratura gera também um aumento de J_{tip} , o que não é desejável, pois resulta em uma significativa redução no índice de desempenho de energia (J'_b/J_{tip}) do compósito e dificulta a obtenção de um comportamento *strain-hardening* com saturação de fissuras (NEMATOLLAHI *et al.*, 2016).

Desta forma, apesar de considerações de custo e de controle de retração apontarem como preferível um elevado teor de agregados na matriz, o ideal quando se deseja obter compósitos cimentícios de alto desempenho é que se limite o teor de agregados, de forma a manter um equilíbrio entre as propriedades desejadas de módulo de elasticidade, tenacidade à fratura e ductilidade do compósito.

2.6. Reforço com fibras em materiais álcali-ativados

Assim como nos materiais à base de cimento Portland, fibras são utilizadas como reforço em matrizes álcali-ativadas para melhorar seu desempenho à flexão e à tração, aumentando assim a resistência à fratura e a ductilidade do material. Com a melhoria dessas propriedades, a dimensão das fissuras que surgem durante a falha é reduzida, assim como sua propagação, e esses fatores influenciam a durabilidade do compósito (BERNAL *et al.*, 2014). Dependendo da natureza e do tipo da fibra utilizada, diferentes características e propriedades de argamassas e concretos álcali-ativados podem ser melhoradas, tais como resistência à tração, flexão, torção, cisalhamento, fadiga e impacto, retração na secagem e tenacidade, entre outras (PUERTAS *et al.*, 2000).

Tabela 1 – Tipos de fibra relatados na literatura para o reforço de MAA.

MAA reforçados com fibras	
Tipo de fibra	Referências
Abacaxi e Sisal	Correia (2011); Correia <i>et al.</i> (2013)
Ácido Polilático (PLA)	Rasouli <i>et al.</i> (2015)
Aço	Aydin & Baradan (2013); Bernal <i>et al.</i> (2010); Madheswaran <i>et al.</i> (2015); Nazari <i>et al.</i> (2015); Ng <i>et al.</i> (2010); Sanjayan <i>et al.</i> (2015); Zhao <i>et al.</i> (2007)
Álcool Polivinílico (PVA)	Lee <i>et al.</i> (2012); Li <i>et al.</i> (2005); Ohno & Li (2014); Nematollahi <i>et al.</i> (2014; 2015; 2016; 2017); Varela & Rogers (2011); Yunsheng <i>et al.</i> (2006; 2008; 2009)
Algodão	Alomayri & Low (2013); Alomayri <i>et al.</i> (2013; 2014)
Basalto	Dias & Thaumaturgo (2005); Li & Xu (2009)
Carbono	He <i>et al.</i> (2010); Lin <i>et al.</i> (2008; 2009; 2010); Simonovic <i>et al.</i> (2007); Vaidya & Allouche (2011); Zhang <i>et al.</i> (2014)
Linho natural	Alzeer & MacKenzie (2013)
Lã natural	Alzeer & MacKenzie (2012)
Poliéster	Jin <i>et al.</i> (2012)
Polipropileno (PP)	Puertas <i>et al.</i> (2003); Rickard <i>et al.</i> (2013); Zhang <i>et al.</i> (2009)
Vidro	Maranan <i>et al.</i> (2015); Vijai <i>et al.</i> (2012)

Pesquisas envolvendo o reforço de MAA vêm sendo realizadas desde a década de 1990 e podem ser divididas em dois grupos: materiais reforçados com malhas (tecidos alinhados em duas direções), que possuem propriedades mecânicas anisotrópicas e normalmente requerem técnicas específicas de processamento, e materiais reforçados com fibras curtas descontínuas aleatoriamente distribuídas (SAKULICH, 2011). Estudos empregando diversos tipos de fibras no reforço de

diferentes tipos de matrizes álcali-ativadas já foram publicados (Tabela 1). Como exemplos, é possível citar o emprego de fibras de vidro, polipropileno, carbono, PVA, aço, algodão, entre outros.

Os diferentes tipos de argamassas e concretos álcali-ativados reforçados com fibras já produzidos apresentam, em geral, propriedades mecânicas e de durabilidade promissoras. Entretanto, ainda são necessárias muitas pesquisas para que o uso de MAA como matrizes em compósitos reforçados de alto desempenho possa se consolidar (BERNAL *et al.*, 2014).

2.6.1. MAA reforçados com fibras de PVA

As fibras de PVA se destacam por apresentarem boa ligação interfacial com a matriz e por serem altamente estáveis em meio alcalino. Por já serem empregadas no desenvolvimento de compósitos cimentícios de alto desempenho, estas fibras se mostram como alternativa também no reforço de matrizes álcali-ativadas. Neste sentido, diversas pesquisas realizadas na última década buscam a obtenção de MAA de alto desempenho por meio do reforço com fibras de PVA.

Li *et al.* (2005) produziram, pela técnica de extrusão, MAA reforçados com 0%, 1% e 2% de fibras de PVA com 6 mm de comprimento. Os materiais precursores utilizados foram metacaulim e cinzas volantes, ativados com solução composta por hidróxido de sódio e silicato de sódio. Os resultados indicam que os compósitos sem cinzas volantes ou com baixo teor de cinzas (10%) apresentam boa interação fibra-matriz, levando às melhores resistências à flexão. Observou-se também que a tenacidade dos MAA aumentou com o aumento do teor de fibras utilizado (LI *et al.* 2005).

Lee *et al.* (2012) obtiveram argamassas álcali-ativadas com comportamento *strain-hardening* e *deflection-hardening* produzidas com escória de alto forno e reforçadas com um teor de 2% em volume de fibras de PVA com 12 mm de comprimento tratadas com 0,8% de agente lubrificante. Para produzir esses materiais, diversas premissas adotadas na obtenção de ECC foram utilizadas. Os compósitos apresentaram comportamento *strain-hardening* e *deflection-hardening*, com a formação de múltiplas fissuras. Esses resultados indicam a viabilidade de se

produzir MAA com elevada ductilidade, embora mostrem que um estudo detalhado dos parâmetros micromecânicos que influenciam esse comportamento ainda se faça necessário (LEE *et al.*, 2012).

Shaikh (2013) avaliou o desempenho de fibras de aço e de fibras de PVA com 8 mm de comprimento, assim como da mistura desses dois tipos de fibras no reforço de argamassas álcali-ativadas. Esses materiais foram também comparados a compósitos reforçados à base de cimento Portland. Em geral, os materiais reforçados com fibras de aço apresentaram maior módulo de ruptura que aqueles reforçados com fibras de PVA independentemente do aglomerante utilizado. No entanto, a capacidade de deformação proporcionada pelo reforço com fibras de aço é bem inferior à possibilitada pelo reforço com fibras de PVA. Isso se deve, provavelmente, ao elevado módulo de elasticidade das fibras de aço. Observou-se também que a matriz álcali-ativada apresenta melhor interação com as fibras de PVA do que a matriz de cimento Portland (SHAIKH, 2013).

Li *et al.* (2001) já haviam constatado que as fibras de PVA, devido à sua natureza hidrofílica, desenvolvem uma forte ligação química com as fases cimentícias de matrizes de cimento Portland, o que tende a causar a ruptura abrupta das fibras quando ocorre a falha do material. Observando-se as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas por Shaikh (2013), é possível perceber que a superfície das fibras tem aparência áspera na matriz de cimento Portland (Figura 12 (a)), com grande quantidade de matriz aderida à fibra, o que indica uma forte adesão entre fibra e matriz, e não é observado na matriz álcali-ativada (Figura 12 (b)). (SHAIKH, 2013).

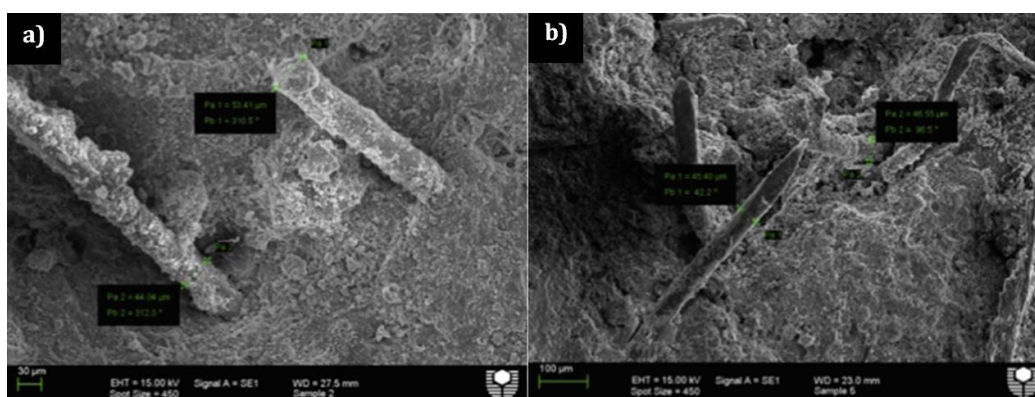


Figura 12 – MEV das fibras de PVA na matriz (a) de cimento Portland e (b) álcali-ativada.

Fonte: SHAIKH, 2013 (Adaptado).

Nematollahi *et al.* (2014) avaliaram os efeitos de quatro diferentes tipos de ativadores na obtenção MAA à base de cinzas volantes reforçadas com um teor de 2% vol. de fibras de PVA com 8 mm de comprimento. Todos os compósitos produzidos apresentaram comportamento *deflection-hardening* acompanhado do surgimento de múltiplas microfissuras quando submetidos a esforços de flexão. Os resultados indicam que compósitos ativados com solução composta por hidróxido e silicato de sódio desenvolvem melhor capacidade de deflexão e maior resistência à flexão (NEMATOLLAHI *et al.* 2014).

Bhutta *et al.* (2016) estudaram as propriedades mecânicas de MAA reforçados com fibras de PVA com 8 mm de comprimento ou fibras de polietileno tereftalato (PET) com 6 mm de comprimento, em teores de 1% e 2% vol. para PVA e 0,5% e 1% vol. para o PET. A razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ calculada para as matrizes foi de 3,8 e os materiais precursores utilizados foram metacaulim e sílica ativa. Os resultados mostram que as fibras de PVA e de PET auxiliam na melhoria das propriedades de deformação e tenacidade quando usadas como reforço da matriz. Os resultados mostram que enquanto as fibras de PVA podem ser usadas em quantidade de até 2% vol., a dispersão das fibras de PET se torna difícil para teores maiores que 1% vol. Constatou-se que o aumento da tenacidade das matrizes pode estar relacionado a maiores teores de sílica solúvel nos sistemas, tanto para os reforçados com fibras de PVA quanto para os que empregaram fibras de PET, embora com a utilização de fibras de PVA esta tendência de comportamento tenha se mostrado mais significativa (BHUTTA *et al.*, 2016).

O estudo de Borges *et al.* (2017) avaliou o desempenho de MAA à base de metacaulim reforçados com diferentes teores de fibras de PVA (0%, 1% e 2% vol.) e três diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3,0, 3,4 e 3,8), além de analisar o efeito da adição de sílica ativa como material precursor. Foi observado um comportamento *deflection-hardening* em todos os compósitos reforçados com um teor de 2% de fibras. Maiores deformações e tenacidade foram observadas para os compósitos com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mais alta e maior teor de fibras. Percebeu-se também que a adição de sílica solúvel está relacionada ao ganho de tenacidade do material, embora a função da sílica ativa no compósito ainda não seja bem compreendida (BORGES *et al.*, 2017).

3. METODOLOGIA

O programa experimental deste trabalho se divide na caracterização das matérias primas, determinação das formulações, caracterização das argamassas nos estados fresco e endurecido, e determinação das propriedades relacionadas ao dimensionamento do comportamento *strain-hardening*. A Figura 13 apresenta o fluxograma com as principais fases do trabalho experimental, que serão abordadas detalhadamente nos itens a seguir.

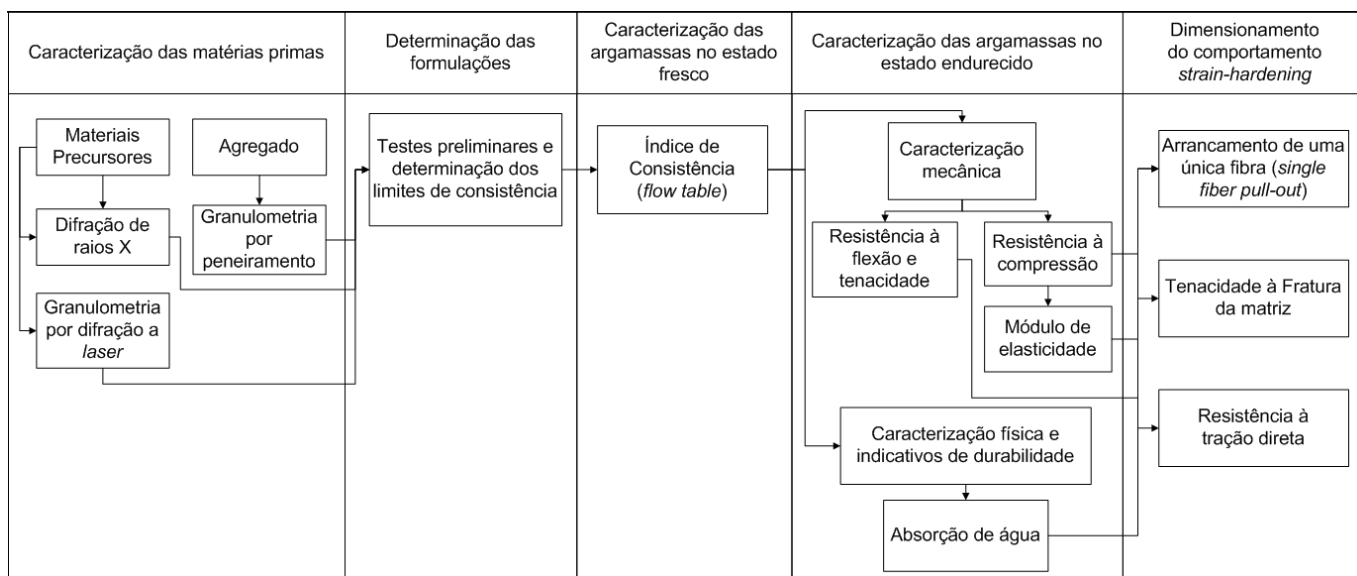


Figura 13 – Etapas do trabalho experimental.

3.1. Matérias-primas e sua caracterização

Neste trabalho, o principal material precursor (aluminossilicato) utilizado na obtenção das argamassas álcali-ativadas foi o metacaulim (MC), fornecido pela empresa Metacaulim do Brasil Ltda., com o nome comercial de Metacaulim HP Ultra. No entanto, em cada formulação foi realizada a substituição parcial do metacaulim por pequenas quantidades de sílica ativa (SA), fornecida pela Tecnosil Materiais de Construção. Tendo em vista que a SA é composta majoritariamente por SiO_2 , este procedimento foi realizado com o intuito de alterar a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da matriz sem que houvesse a necessidade de aumentar consideravelmente a quantidade de silicato de sódio no ativador.

Percebe-se, portanto, que a caracterização das matérias-primas, iniciando-se pela determinação de sua composição química e mineralógica, é parte inicial do

trabalho, sem a qual as formulações não podem ser definidas. A Tabela 2 apresenta a composição química (porcentagem de óxidos) fornecida pelos fabricantes para MC e SA.

Tabela 2 – Composição química dos sólidos precursores.

Material	Composição (%)											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	K ₂ O	ZnO	SrO	MnO	TiO ₂
MC	43,55	37,00	0,05	0,05	2,00	-	-	-	-	-	-	1,50
SA	93,40	0,75	1,02	1,39	1,23	0,39	0,13	1,25	0,04	0,02	0,05	0,02

A composição mineralógica desses materiais precursores foi determinada por ensaio de difração de raios X (DRX), para amostras com partículas abaixo de 75 µm, em equipamento da marca *Shimadzu*, modelo XRD – 7000, localizada no Campus II do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), e pertencente ao Departamento de Engenharia Civil. O difratômetro opera com radiação de cobre (Cu-Kα, λ = 1,5418 Å), a 40 kV e 30 mA. Para a determinação das fases foram realizadas varreduras com velocidade angular de 0,02° por segundo e intervalo de medida de ângulos de Bragg (2θ) entre 5° e 80°.

A distribuição do tamanho de partículas dos materiais precursores produz efeitos significativos nas propriedades físicas, estruturais e mecânicas das matrizes álcali-ativadas. Em geral, materiais com partículas finas possuem maior reatividade e, conseqüentemente, produzem MAA com microestrutura densa e elevada resistência mecânica (PART *et al.*, 2015). Da mesma forma, materiais mais finos tendem a exigir maior quantidade de solução para a mesma consistência. Para caracterizar a distribuição do tamanho das partículas dos precursores utilizados nesse trabalho, foi realizado o ensaio de granulometria por difração a *laser*, em equipamento CILAS 1090, pertencente ao Departamento de Engenharia Civil do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, que forneceu a distribuição de partículas entre 0,04 e 500 µm por dispersão em meio aquoso.

O ativador alcalino utilizado é composto por soluções de hidróxido de sódio (NaOH), silicato de sódio alcalino e água. A solução de hidróxido de sódio foi fornecida pela Imperial Química e Representações Ltda., a 50% em massa (19 Molar), e o silicato de sódio alcalino (composição: 31,79% SiO₂; 15,00% Na₂O; 53,21% H₂O) foi fornecido pela Getex Indústria e Comércio Ltda.

O agregado utilizado, uma areia de quartzo fornecida pela empresa Moinhos Gerais Ltda., teve sua composição granulométrica determinada por peneiramento, de acordo com a ABNT NBR NM 248 (2003).

As matrizes foram reforçadas com fibras de PVA fornecidas pela empresa Kuraray Co. Ltd. (Japão). As propriedades físicas e geométricas das fibras são apresentadas na Tabela 3. De acordo com o fornecedor, estas fibras possuem um revestimento com 1,2% em massa de um óleo que possui a função de reduzir a aderência com matrizes cimentícias.

Tabela 3 – Propriedades das fibras de PVA.

Tipo de Fibra	Nome Comercial	Diâmetro (μm)	Comprimento (mm)	Massa específica (g/cm^3)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)
PVA	REC15	40,00	8,00	1,30	1600	6,00	41

3.2. Formulações produzidas

A partir da caracterização das matérias-primas foi possível delimitar a composição das argamassas a serem estudadas. Foram então definidas sete diferentes formulações de argamassas, sendo três com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0 e quatro com essa razão igual a 3,8. As formulações produzidas, sua dosagem e os respectivos parâmetros de ativação são descritos na Tabela 4. O termo PVA que precede o nome dado a cada formulação indica o reforço com fibras. O valor seguinte descreve a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da matriz (3,0 ou 3,8), acompanhado pela relação em massa entre cada um dos aglomerantes (MC e SA) utilizados.

Tabela 4 – Parâmetros de ativação e dosagem das argamassas produzidas.

Formulação	Razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	MC:SA	Sol./ Sólidos	Silicato de Sódio/NaOH (% em massa)	$[\text{SiO}_2]_{\text{silicato}}/[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{sol.}}$	$[\text{SiO}_2]_{\text{sol.}}/[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{sol.}}$
PVA 3.0 100MC-00SA	3,00	100:00	1,05	1,92	1,29	1,29
PVA 3.0 96MC-04SA	3,00	96:04	0,97	1,28	1,06	1,29
PVA 3.0 93MC-07SA	3,00	93:07	0,91	0,92	0,88	1,29
PVA 3.8 91MC-09SA	3,80	91:09	1,23	2,37	1,40	1,83
PVA 3.8 88MC-12SA	3,80	88:12	1,16	1,77	1,24	1,83
PVA 3.8 85MC-15SA	3,80	85:15	1,09	1,31	1,07	1,83
PVA 3.8 82MC-18SA	3,80	82:18	1,02	0,94	0,89	1,83

As quantidades de hidróxido e silicato de sódio utilizadas em cada uma das formulações variam, de forma a garantir que as relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ totais

de cada sistema sejam iguais a 3,0 ou 3,8. As razões molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ de todas as formulações também foram mantidas constantes com valores iguais a 0,26 e 12,80, respectivamente. Como consequência da fixação desses parâmetros, a razão molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ possui valor igual a 0,78 ou 0,99 para argamassas com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ iguais a 3,0 ou 3,8, respectivamente.

As matrizes foram reforçadas com um teor de 2% vol. de fibras, haja vista que este teor é considerado ótimo para a obtenção de matrizes álcali-ativadas com propriedades *deflection-hardening* (BORGES *et al.*, 2017). Foram produzidas também argamassas sem reforço como referência para todas as formulações e estas possuem a mesma nomenclatura, exceto pelo termo PVA. Além disso, foi adotada a razão em massa entre materiais aglomerantes (MC e SA) e agregado de 1:1 para todas as formulações, tendo em vista que testes preliminares indicaram que a moldagem com fibras se torna inviável quando são empregadas maiores proporções de agregado.

A adição de fibras altera a trabalhabilidade da mistura e, por isso, a quantidade de água empregada (que determina a relação molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$) foi determinada experimentalmente para atender aos piores casos e fixada para todas as formulações. Ou seja, ainda que a relação solução/sólidos varie para as formulações (entre 0,91 e 1,23 pela Tabela 4), esta variação ocorre pelo aumento de sílica solúvel presente, e não pelo aumento de H_2O ou Na_2O .

Para garantir a dissolução do percentual de SiO_2 da SA, este material precursor foi misturado à solução de NaOH no dia anterior à moldagem, conforme preconizado por Bernal *et al.* (2012). Este procedimento foi realizado empregando-se um agitador magnético, já que em testes realizados previamente com a mistura manual foi constatada a formação de grumos que podem ter interferido na reatividade dessa matéria-prima. Como pode ser observado na Figura 14, a solução de NaOH + SA foi mantida em recipientes de plástico com a tampa vedada durante o período de mistura em agitador magnético, para evitar a perda de material por evaporação.



Figura 14 – Dissolução da sílica ativa em hidróxido de sódio.

No dia da moldagem, água e silicato de sódio foram adicionados à solução ativadora inicialmente composta por NaOH + SA, resultando na solução utilizada em cada formulação. Essa solução foi mantida em repouso durante 20 minutos antes da moldagem para garantir seu resfriamento, tendo em vista que ocorre considerável aquecimento quando se mistura NaOH, silicato de sódio e água.

Cabe ressaltar, então, que para cada uma das soluções alcalinas produzidas, pode-se calcular a concentração de sílica proveniente do silicato de sódio em relação à concentração de Na₂O na solução (Equação 20) e a concentração de sílica solúvel total (proveniente do silicato e da SA dissolvida) em relação a essa concentração de Na₂O (Equação 21), que correspondem, respectivamente, aos valores apresentados nas duas últimas colunas da Tabela 4.

$$\frac{[SiO_2]_{silicato}}{[Na_2O]_{sol.}} = \frac{(0,3179 \times massa_{silicato})}{(massa_{[Na_2O]_{silicato}} + massa_{[Na_2O]_{NaOH}})} \cdot \frac{62}{60} \quad (\text{Equação 20})$$

$$\frac{[SiO_2]_{sol.}}{[Na_2O]_{sol.}} = \frac{(0,3179 \times massa_{silicato}) + (0,934 \times massa_{SA})}{(massa_{[Na_2O]_{silicato}} + massa_{[Na_2O]_{NaOH}})} \cdot \frac{62}{60} \quad (\text{Equação 21})$$

Assim, a Tabela 4 mostra que enquanto a relação $[SiO_2]_{sol.}/[Na_2O]_{sol.}$ é sempre igual a 1,29 ou 1,83 para argamassas que possuem relação SiO₂/Al₂O₃ respectivamente iguais a 3,0 e 3,8, a relação $[SiO_2]_{silicato}/[Na_2O]_{sol.}$ aumenta gradualmente de 0,88 até 1,40.

As fibras de PVA foram separadas manualmente antes da moldagem (Figura 15). Esse preparo tem o intuito de facilitar a dispersão das fibras na argamassa, de

forma a prevenir que elas se aglomerem no interior do compósito, o que poderia prejudicar o desempenho mecânico do MAA produzido.



Figura 15 – Aspecto das fibras antes (à esquerda) e após (à direita) a separação manual.

A mistura das matérias-primas foi realizada em argamassadeira de giro planetário (Figura 16). Inicialmente foram misturados em velocidade baixa o metacaulim e a solução ativadora previamente preparada, até que a pasta se tornasse homogênea. Em seguida, foi colocado o agregado e, após nova homogeneização, as fibras de PVA foram adicionadas, mantendo-se a argamassadeira em velocidade baixa. Por último, a argamassa foi misturada por 2 minutos em velocidade alta para garantir a total dispersão das fibras. Os corpos de prova foram então moldados e adensados em mesa vibratória.



Figura 16 – Preparo das argamassas em argamassadeira de giro planetário.

Os corpos de prova foram curados à temperatura ambiente ($\sim 28^{\circ}\text{C}$) e, após o período de 24 horas, foram desmoldados e mantidos em sacos plásticos até atingirem a idade de ensaio (14 dias), de modo a evitar a perda de água para o ambiente.

3.3. Caracterização dos compósitos álcali-ativados

3.3.1. Caracterização no estado fresco: índice de consistência

A determinação do índice de consistência das argamassas produzidas foi realizada com aparelhagem prevista na norma NBR 7215 (1996) e de acordo com o procedimento descrito na NBR 13276 (2005). Como as formulações de referência apresentavam alta fluidez, este ensaio foi realizado apenas para as argamassas reforçadas com fibras (Figura 17).



Figura 17 – Determinação do índice de consistência das argamassas reforçadas.

3.3.2. Caracterização mecânica

3.3.2.1. Resistência à compressão

Ensaio de resistência à compressão foram realizados de acordo com a norma NBR 7215 (1996), no Laboratório de Mecânica de Pavimentos e Materiais, pertencente ao Departamento de Engenharia de Transportes e localizado no Campus I do CEFET-MG, em prensa universal de ensaios da marca EMIC, linha DL 30000, com célula de carga de 300 KN (Figura 18). Aos 14 dias de idade, foram ensaiados quatro corpos de prova cilíndricos (50 x 100) mm de cada formulação. Antes de serem ensaiados, os corpos de prova tiveram sua superfície regularizada por faceamento em máquina de corte Metkon Servocut 301-MM.



Figura 18 – Ensaio de compressão.

3.3.2.2. Módulo de elasticidade

O módulo estático de elasticidade à compressão das argamassas foi determinado conforme preconizado pela norma NBR 8522 (2008). O módulo de elasticidade consiste na relação entre a tensão aplicada e a deformação elástica correspondente e é expresso pela seguinte equação:

$$E_{ci} = \frac{\sigma}{\varepsilon} 10^{-3} \quad (\text{Equação 22})$$

Onde:

- E_{ci} é o módulo de elasticidade (GPa);
- σ é a tensão aplicada (MPa);
- ε é a deformação elástica longitudinal sofrida pelo corpo de prova.

A determinação do módulo de elasticidade das argamassas foi realizada na mesma prensa utilizada nos ensaios de resistência à compressão. Para a medição das pequenas deformações sofridas pelos corpos de prova foi empregado um extensômetro eletrônico, com máxima deformação mensurável de 2,5 mm e resolução de 0,0001 mm, montado diretamente sobre as amostras, como pode ser visto na Figura 19.



Figura 19 – Montagem do ensaio de módulo de elasticidade.

O ensaio foi realizado aos 14 dias de idade em quatro corpos de prova cilíndricos (50 x 100) mm de cada formulação, sendo que estes corpos de prova foram moldados juntamente àqueles que se destinaram à determinação da resistência à compressão dos compósitos.

3.3.2.3. Resistência à flexão

A caracterização mecânica se deu também pela determinação do módulo de ruptura em ensaio de flexão em 3 pontos (com carregamento apenas no ponto central do corpo de prova) conforme descrito pela norma ASTM C 293 (2002).

Foram ensaiados quatro corpos de prova prismáticos (160 x 40 x 40) mm moldados para cada formulação de argamassa produzida. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Comportamento Mecânico do Departamento de Engenharia Civil do CEFET-MG, também em prensa universal de ensaios da marca EMIC, linha DL 30000, com célula de carga de 300 KN. A distância entre os apoios foi fixada em 120 mm e a velocidade de carregamento empregada foi equivalente a $(1,0 \pm 0,1)$ MPa/min.

O deflectômetro eletrônico utilizado para medir o deslocamento dos corpos de prova durante o ensaio possui resolução de 0,001 mm e máxima deformação mensurável de 12,5 mm. Para a medição da deflexão sofrida pelos corpos de prova, o deflectômetro foi posicionado diretamente sobre o cutelo de aplicação de carga, de forma a evitar que a agulha de medição penetrasse na fissura que se abria provocando erros de medição (Figura 20).

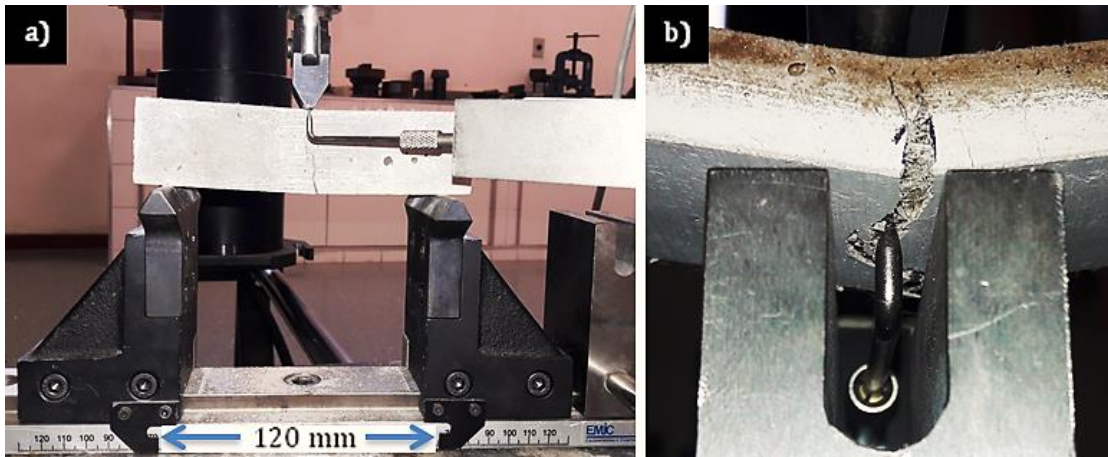


Figura 20 – (a) Detalhe da montagem do deflectômetro e (b) deflectômetro inserido em fissura do corpo de prova, causando erro de leitura da deflexão.

Neste ensaio, foram determinadas a tensão correspondente à primeira fissura e a tensão máxima na ruptura, ou módulo de ruptura (MOR). Em ambos os casos, a tensão (σ) a que o corpo de prova é submetido pode ser calculada por:

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (\text{Equação 23})$$

Em que:

- σ é a tensão que atua no corpo de prova (MPa);
- P é a força aplicada (KN);
- L é a distância entre os apoios (m);
- b é a largura média do corpo de prova (m);
- d é a espessura média do corpo de prova (m).

A área sob a curva Força (N) x Deflexão (mm) obtida no ensaio representa a tenacidade dos compósitos. Neste estudo, os valores de tenacidade foram calculados por meio da determinação da área sob as curvas, até o ponto em que a carga suportada pelos corpos de prova começa a cair consideravelmente.

3.3.3. Propriedades físicas e indicativos de durabilidade

3.3.3.1. Absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente

A absorção de água das argamassas foi obtida pelo método de imersão em água sob vácuo (RILEM, 1984). Neste ensaio, são medidas a massa seca (m_1), massa saturada submersa (m_2) e massa saturada com superfície seca (m_3) da amostra. Com esses dados é possível calcular a absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente da amostra por meio das seguintes equações:

$$a = \frac{m_3 - m_1}{m_1} \quad (\text{Equação 24})$$

$$\rho = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \quad (\text{Equação 25})$$

$$d = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \quad (\text{Equação 26})$$

Em que:

- a é a absorção de água (%);
- ρ é a porosidade (%);
- d é a massa específica aparente (g/cm^3);
- m_1 é massa seca da amostra (g);
- m_2 massa submersa saturada da amostra (g);
- m_3 é massa da amostra saturada com superfície seca (g).

O ensaio de saturação em água foi realizado em quatro amostras de dimensões aproximadas, obtidas a partir do corte de corpos de prova prismáticos de cada uma das formulações. Inicialmente os corpos de prova permaneceram em estufa a 60°C até a constância de massa (por aproximadamente 72 horas) e, então, foi determinada a massa seca (m_1). Em seguida, foram mantidos sob vácuo em dessecador por 24 horas. Após esse período, mantendo-se o vácuo, foi adicionada

água ao dessecador até que todas as amostras ficassem submersas (Figura 21), com subsequente saturação em vácuo pelo período de 12 horas.



Figura 21 – Dessecador sob vácuo para ensaio de saturação em água.

A massa saturada submersa (m_2) foi medida em balança hidrostática até que não fosse mais constatado aumento de massa e, então, foi registrada a massa saturada com superfície seca (m_3).

3.3.4. Propriedades relacionadas ao dimensionamento para o comportamento *strain-hardening*

Após a realização dos ensaios abordados nos itens anteriores, foram realizados ensaios de tração direta, arrancamento de uma única fibra e determinação da tenacidade à fratura por meio de ensaio de flexão em três pontos em corpos de prova com entalhe, tendo em vista que estes ensaios fornecem parâmetros essenciais à determinação dos índices de desempenho utilizados no dimensionamento de compósitos com comportamento *strain-hardening*, conforme discutido no item 2.5.3.1. Desta forma, os ensaios foram realizados para verificar se os compósitos produzidos atendem aos critérios de dimensionamento abordados no item 2.5.3, assim como para a determinação de estratégias de otimização dos parâmetros que regem o desempenho destes materiais.

Os resultados de caracterização física e mecânica obtidos para as argamassas com mesma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (itens 4.3 a 4.6) demonstram que a substituição do MC por SA não afeta significativamente o desempenho dos materiais. Desta forma, para as etapas seguintes do trabalho, optou-se pela redução do número de formulações estudadas a duas matrizes com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

distintas (uma matriz representativa da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0 e uma matriz representativa da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,8).

A seleção se deu para matrizes que correspondem aos extremos de substituição do MC por SA (a saber, PVA 3.0 100MC-00SA e PVA 3.8 82MC-18SA), haja vista o caráter ambiental representado pela redução da quantidade de silicato de sódio empregada como fonte de sílica solúvel na composição das matrizes. A escolha pela redução do número de formulações estudadas se justifica (i) pela uniformidade de resultados apresentados pelas matrizes com uma mesma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; e (ii) pela complexidade de preparo dos corpos de prova e de realização dos ensaios previstos para a continuidade dos estudos.

3.3.4.1. Arrancamento de uma única fibra (*pull-out*)

Para a moldagem dos corpos de prova previstos no programa experimental deste trabalho, uma única fibra curta de PVA foi inserida em uma cânula médica oca na extremidade, com auxílio de lupa com iluminação e pinça. Para facilitar o posicionamento das fibras de forma adequada para a moldagem dos corpos de prova, foram utilizadas fibras de PVA com 12 mm de comprimento, fornecidas pelo mesmo fabricante e com propriedades compatíveis com as das fibras utilizadas na confecção dos compósitos estudados.

Cada uma das fibras foi fixada na cânula com cera automotiva de forma a garantir um comprimento de embebedimento na matriz igual a 4 mm. A Figura 22 apresenta o molde utilizado na confecção dos corpos de prova para o ensaio de arrancamento da fibra e o detalhe de posicionamento da fibra na cânula. Os corpos de prova produzidos possuem geometria cilíndrica, com dimensões de 2,5 cm de diâmetro por 2,5 cm de altura.

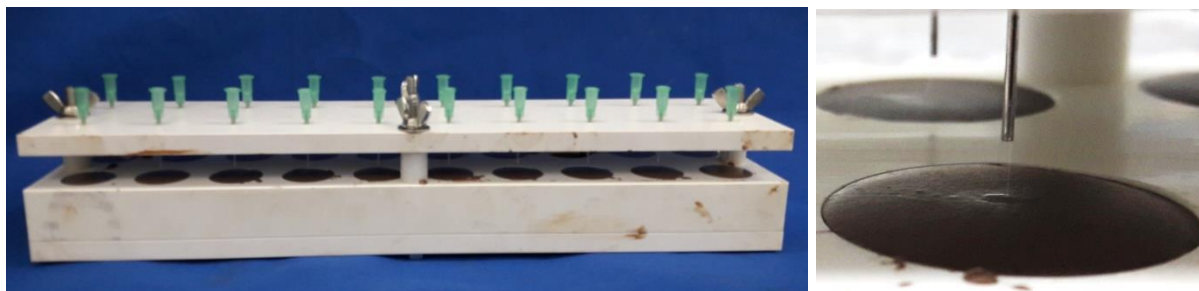


Figura 22 – (a) Molde utilizado para a produção dos corpos de prova utilizados no ensaio de arrancamento de uma única fibra e (b) detalhe do posicionamento da fibra na cânula.

Os ensaios de arrancamento, realizados no Laboratório de Estruturas e Materiais do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RIO), foram procedidos com o emprego de um equipamento universal de ensaios do tipo MTS, modelo 810, com capacidade de carga de 250 kN e transdutor de força de 100 N.

A taxa de deslocamento utilizada foi de 0,02 mm/min e seis corpos de prova de cada formulação foram ensaiados aos 14 dias de idade. O deslocamento foi medido pelo movimento do atuador. A Figura 23 mostra a montagem do ensaio e o detalhe mostra a forma de fixação das fibras, com o emprego de adesivo instantâneo universal (Loctite Super Bonder), a uma placa metálica acoplada à célula de carga.

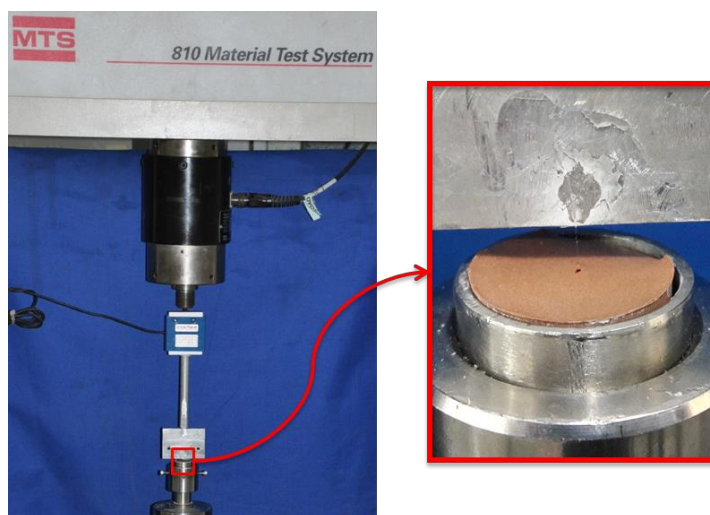


Figura 23 – Montagem do ensaio de arrancamento e detalhe mostrando a fixação da fibra ao equipamento com adesivo do tipo Super Bonder.

3.3.4.2. Tenacidade à fratura da matriz

No programa experimental adotado neste trabalho, foram ensaiados dez corpos de prova prismáticos (160 x 40 x 40) mm moldados para cada uma das duas formulações analisadas (3.0 100MC-00SA e 3.8 82MC-18SA), com entalhe de 1,5 mm de espessura por 12 mm de altura, conforme esquematizado na Figura 24.

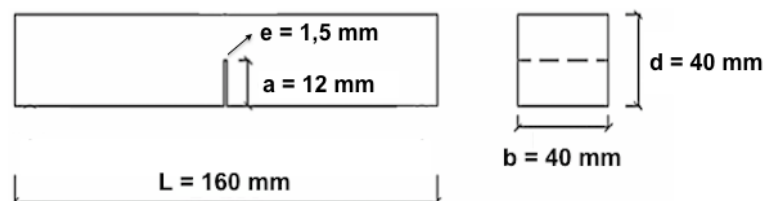


Figura 24 – Geometria dos corpos de prova utilizados no ensaio de tenacidade à fratura.

Fonte: NEMATOLLAHI *et al.*, 2015 (Adaptado).

O entalhe produzido nos corpos de prova foi gerado com o auxílio de uma chapa de alumínio acoplada aos moldes prismáticos quando as argamassas ainda se apresentavam no estado fresco (Figura 25).



Figura 25 – Moldagem dos corpos de prova com entalhe, chapa de alumínio utilizada para produzir os entalhes e corpos de prova após a desmoldagem.

Os ensaios de tenacidade à fratura foram também realizados no Laboratório de Estruturas e Materiais do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da PUC-RIO, em quadro de reação com atuador servo-hidráulico MTS, modelo 204.63, com capacidade de carga de 100 kN. A distância entre os apoios foi fixada em 120 mm e a velocidade de carregamento empregada corresponde a 0,008 mm/min.

O deslocamento gerado na abertura da fissura induzida no corpo de prova (*Crack Mouth Opening Displacement* – CMOD) foi medido por um *clip gauge*

posicionado no centro do entalhe, com o auxílio de chapas metálicas (Figura 26) previamente fixadas no corpo de prova com massa plástica adesiva da marca Iberê. A espessura (HO) das chapas metálicas utilizadas é de 2 mm.

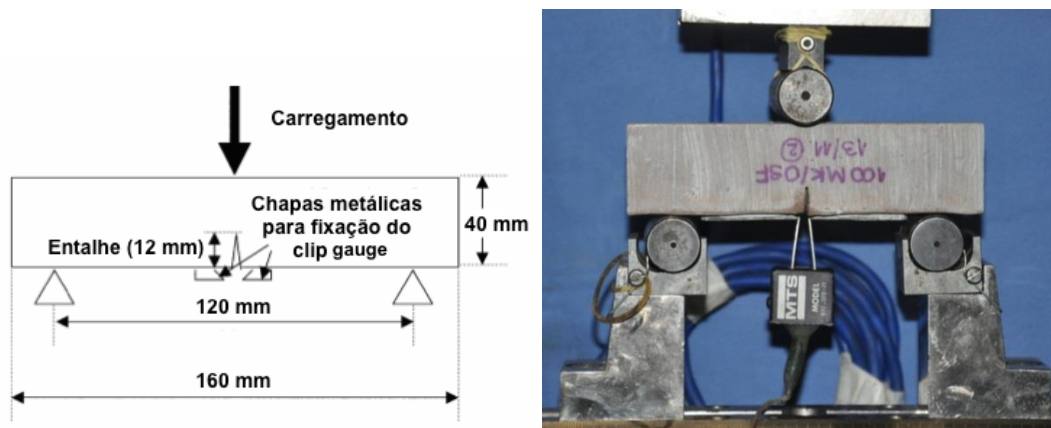


Figura 26 – Esquema da montagem e realização do ensaio de tenacidade à fratura.

Fonte: TAKASHIMA *et al.*, 2003 (Adaptado).

3.3.4.3. Resistência à tração

Os ensaios de tração direta foram realizados nesse trabalho para que se pudesse conhecer os valores de tensão e deformação na primeira fissura, assim como a máxima resistência e capacidade de deformação apresentadas pelo material após a fissuração inicial. Cabe ressaltar que a realização deste ensaio conta com um elevado grau de dificuldade, tendo em vista que o desalinhamento da amostra em relação ao eixo de aplicação da carga pode gerar tensões indesejadas de torção ou flexão, que podem ocasionar a ruptura prematura dos corpos de prova.

Os ensaios de tração direta foram realizados também aos 14 dias de idade, empregando-se para este fim quatro corpos de prova, em formato de haltere com seção central de 24 mm x 40 mm e comprimento de 250 mm, conforme adotado por Mechtcherine *et al.* (2011), para cada formulação.

Estes ensaios também foram realizados no Laboratório de Estruturas e Materiais do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da PUC-RIO, em máquina universal de ensaios MTS, modelo 810, com capacidade de carga de 250 kN. A velocidade de carregamento adotada foi de 0,06 mm/min e os deslocamentos foram medidos por dois transdutores de deslocamento variável linear (*Linear*

Variable Displacement Transducer – LVDT), posicionados nas laterais dos corpos de prova, com comprimento de medida igual a 100 mm.

Cabe ressaltar que a área A de aplicação da carga, que corresponde à seção transversal da porção central do corpo de prova, tem valor igual a 960 mm^2 e que o valor de ΔL empregado no cálculo da deformação (ϵ) sofrida pelos corpos de prova corresponde à média das medidas registradas pelos dois LVDT's utilizados no ensaio. A configuração do ensaio de tração direta é mostrada na Figura 27.

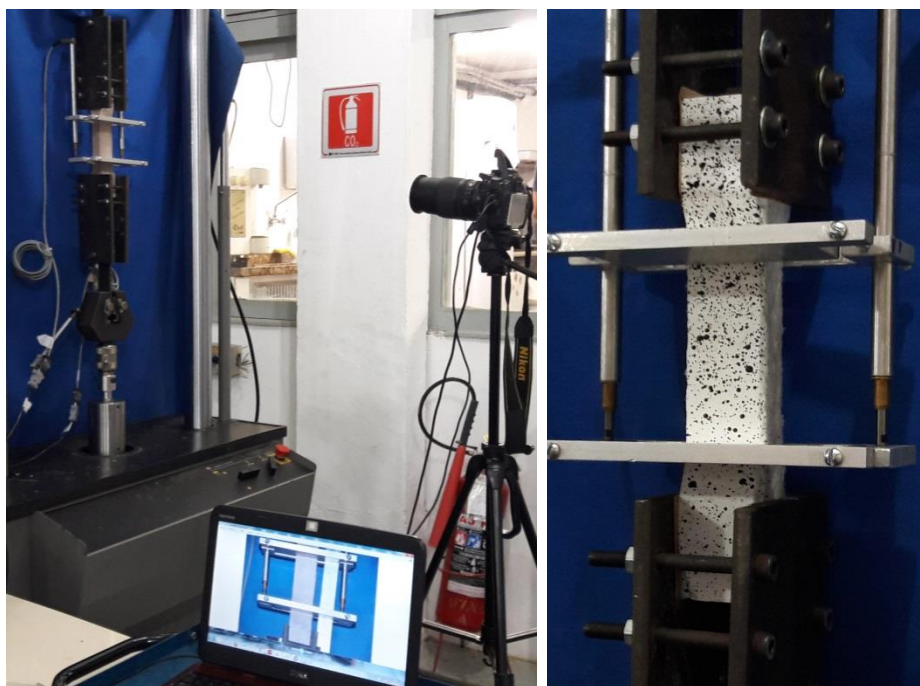


Figura 27 – (a) Montagem do ensaio de tração e (b) detalhes da configuração do ensaio e do posicionamento dos LVDT's no corpo de prova.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das matérias-primas

A Figura 28 exibe os resultados de DRX dos materiais precursores (MC e SA).

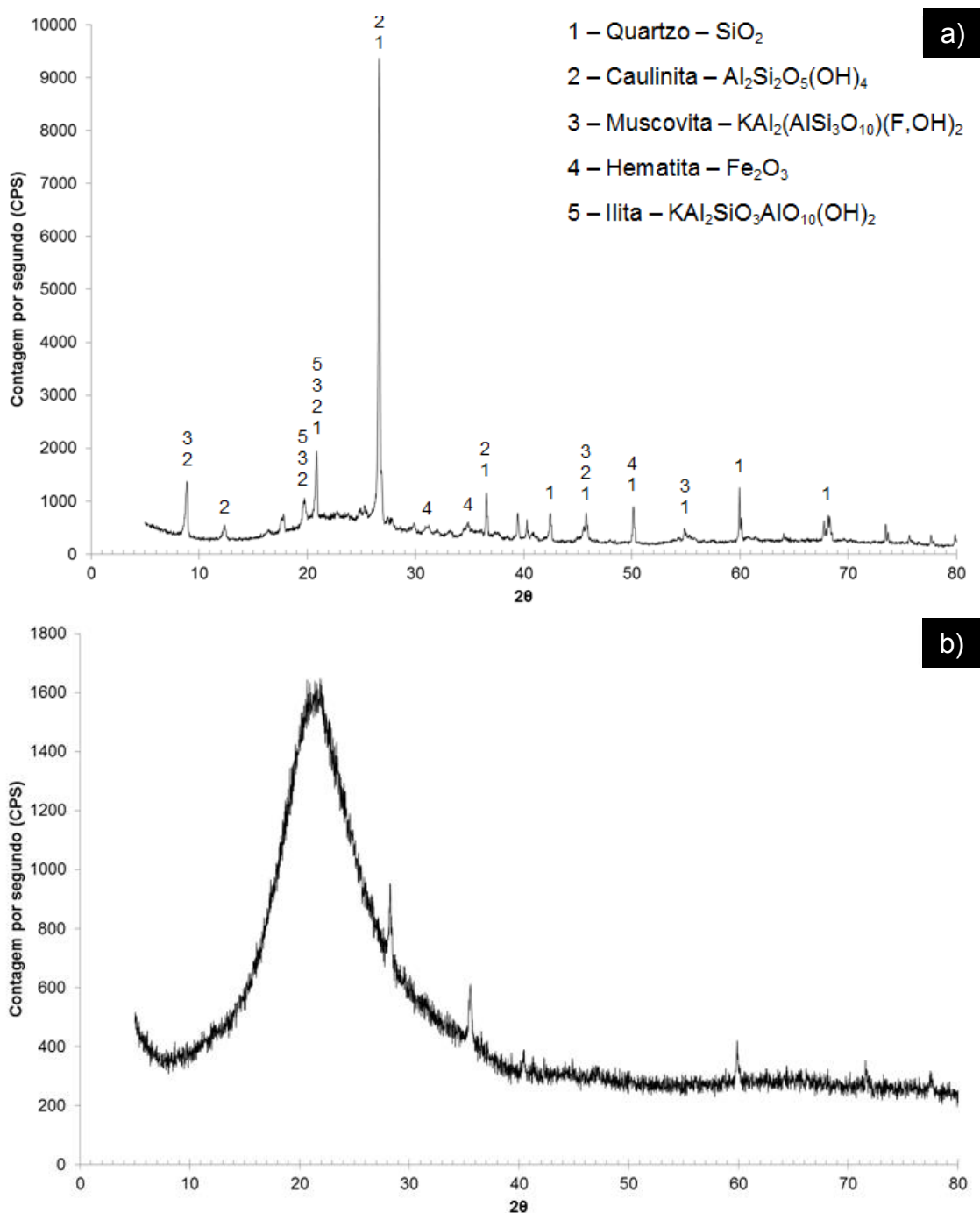


Figura 28 – DRX (a) do metacaulim (MC) e (b) da sílica ativa (SA).

O difratograma da SA mostra que esse é um material essencialmente amorfo. Já o MC é um aluminossilicato amorfo que, no entanto, apresenta picos de quartzo, caulinita, muscovita, hematita e ilita. Alguns desses componentes se devem à transformação incompleta da caulinita em metacaulinita, enquanto os outros são impurezas presentes no material (por exemplo, quartzo).

A Figura 29 apresenta a curva granulométrica obtida a partir do ensaio de granulometria a laser para MC e SA. A distribuição do tamanho de partículas apresentada por esses materiais precursores é resumida na Tabela 5.

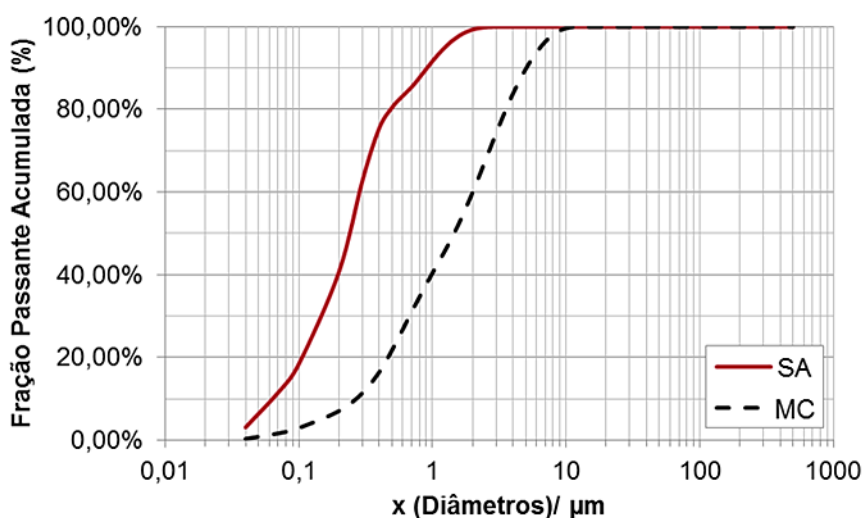


Figura 29 – Curva granulométrica dos materiais precursores.

Tabela 5 – Distribuição do tamanho de partículas dos sólidos precursores.

Material	D _{50%} (μm)	D _{10%} (μm)	D _{90%} (μm)	D _{Médio} (μm)
SA	0,24	0,06	0,91	0,37
MC	1,45	0,26	5,04	2,12

É possível perceber que a SA é mais fina que o MC. Esta diferença no tamanho das partículas pode afetar a trabalhabilidade das argamassas produzidas, sendo uma consequência possível a redução da trabalhabilidade com o aumento da porcentagem de SA presente nas argamassas. Entretanto, cabe ressaltar que a consistência das argamassas produzidas neste trabalho não foi fixada, tendo-se optado por manter constante a razão molar H_2O/Na_2O , com valor igual a 12,80, de forma a garantir que a quantidade total de água fosse sempre a mesma para todas as formulações. Assim, a finura das partículas não é o único parâmetro que pode influenciar na trabalhabilidade das argamassas estudadas.

A composição granulométrica do agregado é apresentada na Figura 30. Trata-se de uma areia fina de quartzo, com módulo de finura igual a 1,03 e dimensão máxima característica de 0,6 mm. A escolha por uma areia com a granulometria apresentada na Figura 30 se justifica tendo em vista que areias finas são consideradas adequadas ao uso em compósitos cimentícios de alto desempenho (LI *et al.*, 2001), conforme a discussão apresentada no item 2.5.4.

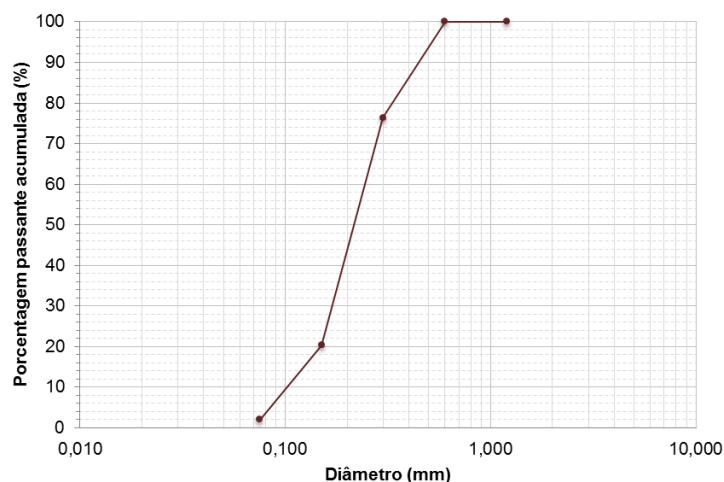


Figura 30 – Distribuição granulométrica da areia utilizada.

4.2. Índice de consistência

O índice de consistência das argamassas reforçadas com fibras é apresentado na Figura 31, assim como a relação solução/sólidos empregada em cada formulação e a razão em massa de silicato de sódio presente na solução. Cabe lembrar que as argamassas de referência não tiveram sua consistência determinada porque apresentavam elevada fluidez.

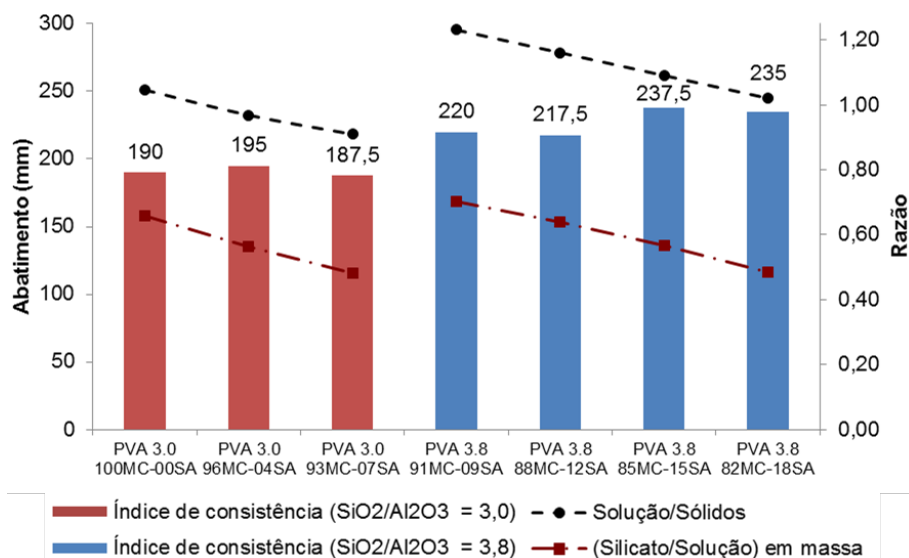


Figura 31 – Índices de consistência das argamassas reforçadas com fibras.

Percebe-se que o aumento da quantidade de SA nas formulações não parece afetar a trabalhabilidade dos MAA. Ressalta-se que, apesar de mais finas, as partículas de SA são esféricas, de forma que sua incorporação nos MAA pode levar a uma menor demanda de solução para que se mantenha a mesma consistência, como já havia sido evidenciado por Rodríguez *et al.* (2013).

Por outro lado, é possível notar que há um ligeiro aumento no índice de consistência das argamassas com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,8 em relação àquelas com esta relação igual a 3,0. Este comportamento pode estar relacionado ao aumento da relação solução/sólidos de 0,91 para 1,23 (curva preta pontilhada na Figura 31). No entanto, esta relação não é linear. Um exemplo disso é o fato de a formulação PVA 3.0 100MC-00SA possuir relação solução sólidos igual a 1,05 e índice de consistência igual a 190 mm. Por sua vez, a formulação PVA 3.8 82MC-18SA possui relação solução/sólidos menor (1,02) e índice de consistência mais elevado (235 mm). A mesma tendência de comportamento pode ser observada em função do aumento da razão, em massa, entre a quantidade de silicato e a quantidade total de solução empregada em cada formulação (curva vermelha pontilhada na Figura 31).

Dessa forma, a Figura 31 mostra que a consistência das argamassas parece ser determinada pela razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, haja vista que todas as argamassas com a mesma relação possuem consistência similar: 187,5 a 195 mm para relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,0$ e 217,5 a 237,5 mm para relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,8$.

4.3. Resistência à compressão

A Figura 32 apresenta as resistências à compressão das argamassas, correspondentes à média de quatro ensaios. Percebe-se que não houve variação significativa da resistência à compressão com a alteração da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ das argamassas ou com o aumento do percentual de SA presente no sistema (e consequente redução da razão $[\text{SiO}_2]_{\text{silicato}}/[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{sol.}}$ nas soluções ativadoras). Esses resultados indicam que a SA está efetivamente reagindo, de forma que pode substituir parcialmente o silicato de sódio como fonte de SiO_2 em argamassas alcali-ativadas sem que haja impactos significativos na resistência à compressão destes compósitos.

Esperava-se que as argamassas reforçadas com fibras apresentassem resistências à compressão mais baixas que as argamassas sem reforço, tendo em vista que a adição de fibras normalmente reduz a resistência à compressão de compósitos cimentícios. Isto porque a inclusão de fibras cria uma interface com a matriz, com possíveis pontos para início de propagação de fissuras e falha do material a uma resistência mais baixa (BENTUR & MINDESS, 2006). Entretanto, é interessante notar que, em geral, considerando-se o desvio-padrão dos resultados, não há grandes variações nas resistências apresentadas pelas duas séries de uma mesma formulação. Isto provavelmente se dá pela ótima aderência das fibras de PVA às matrizes álcali-ativadas (SHAIKH, 2013).

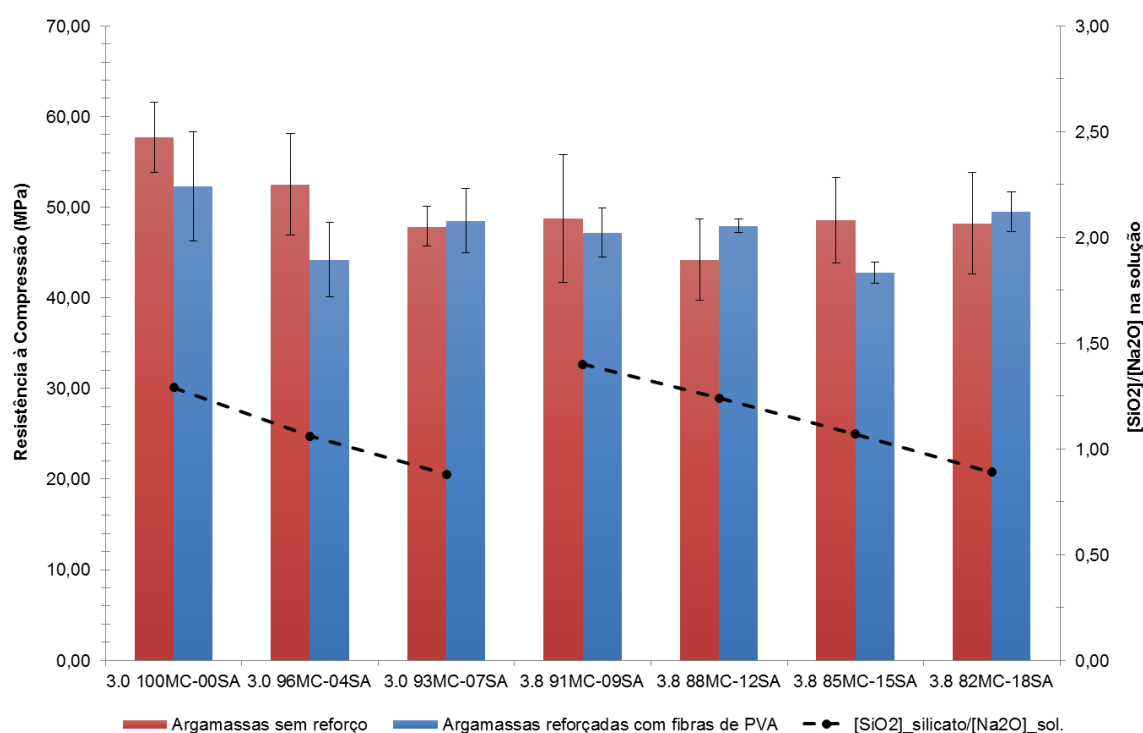


Figura 32 – Resistência à compressão das argamassas aos 14 dias.

Destaca-se que os elevados desvios-padrão observados nos resultados de resistência à compressão por praticamente todas as formulações parecem ser intrínsecos aos MAA, como pode ser percebido em dados descritos na literatura (PROVIS *et al.*, 2009). Além disso, Bernal *et al.* (2012) relataram que a substituição do silicato de sódio por ativadores à base de SA na ativação de MAA parece levar a uma maior variabilidade nos resultados de resistência à compressão.

4.4. Módulo de elasticidade

Os resultados do ensaio para determinação do módulo de elasticidade estático na compressão são apresentados na Figura 33. Os valores apresentados correspondem à média dos resultados obtidos para quatro corpos de prova de cada formulação. Em geral, as formulações de referência (sem fibras) apresentam módulo de elasticidade mais elevado que as reforçadas com fibras, embora essa diferença não seja expressiva. Este comportamento está de acordo com o relatado por Puertas *et al.* (2003), cujos resultados indicam que a adição de fibras de polipropileno em argamassas álcali-ativadas levou à diminuição dos valores de módulo de elasticidade em relação às amostras sem reforço.

Ainda na Figura 33, percebe-se uma queda no valor do módulo de elasticidade com o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dos MAA de 3,0 para 3,8, sendo que dentro de cada uma dessas séries o valor médio do módulo de elasticidade parece aumentar com o aumento da quantidade de SA presente.

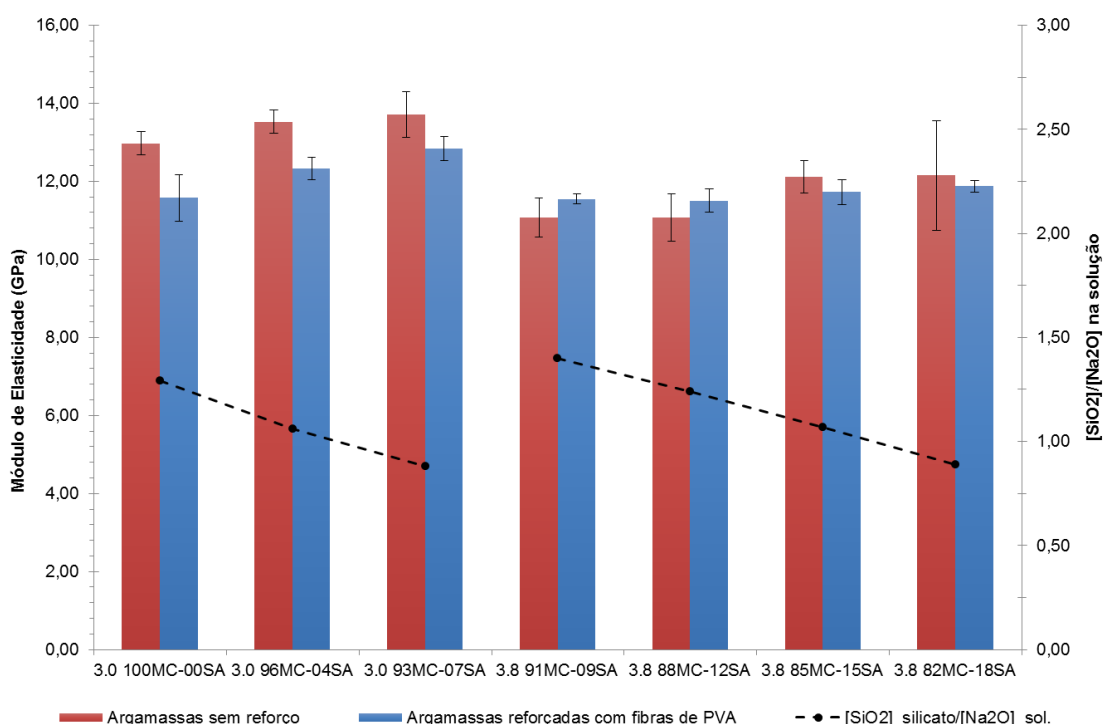


Figura 33 – Resultados de módulo de elasticidade.

Obonyo *et al.* (2011) afirmam que os valores de módulo de elasticidade para geopolímeros e outros materiais álcali-ativados se encontram na faixa de 4 a 35 GPa. Němeček *et al.* (2011) alegam que os MAA apresentam módulo de elasticidade

intrínseco situado numa faixa entre 17 e 18 GPa e que essa propriedade parece ser, para uma determinada formulação, independente do material precursor utilizado ou do tipo de cura empregado. Ye *et al.* (2017) obtiveram argamassas álcali-ativadas à base de escória de alto forno com módulos de elasticidade variando entre 13,25 e 20,71 GPa.

Observa-se, portanto, que os módulos de elasticidade dos compósitos estudados parecem ser mais baixos que aqueles relatados na literatura para argamassas álcali-ativadas. No entanto, conforme constatado por Provis *et al.* (2014), fica claro que ainda são necessárias pesquisas nesta área para determinar as inter-relações entre a estrutura do aglomerante e suas propriedades elásticas.

Além disso, Bondar *et al.* (2010) alegam que os MAA apresentam baixos valores de módulo de elasticidade estático na compressão em idades iniciais (até 14 dias), que aumentam rapidamente até os 28 dias, quando seu valor máximo é atingido. Segundo os autores, o desenvolvimento do módulo de elasticidade está diretamente relacionado à temperatura de cura e seu aumento é limitado pela relação água/materiais finos e conseqüentemente, pela quantidade de água disponível para evaporação durante o processo de ativação (BONDAR *et al.*, 2010).

Pela análise de correlação apresentada na Figura 34, observa-se que não há uma relação clara entre o módulo de elasticidade e a resistência à compressão dos MAA estudados. Este comportamento é corroborado pela literatura, que afirma que o módulo de elasticidade de aglomerantes álcali-ativados apresenta pouca variação com o aumento da resistência à compressão (TORGAL & JALALI; 2009).

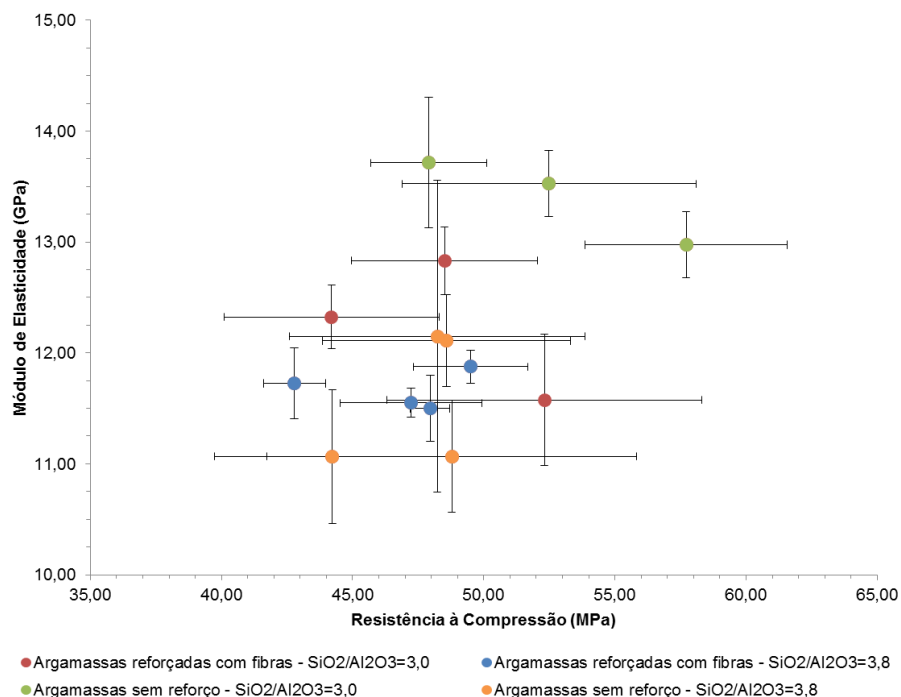


Figura 34 – Correlação entre módulo de elasticidade e resistência à compressão das argamassas estudadas.

Aparentemente, o fator que determina o módulo de elasticidade tanto das argamassas reforçadas com fibras quanto das matrizes de referência é a relação solução/sólidos empregada em sua produção, como demonstrado na Figura 35. Conforme mencionado anteriormente, esta correlação também foi observada por Bondar *et al.* (2010).

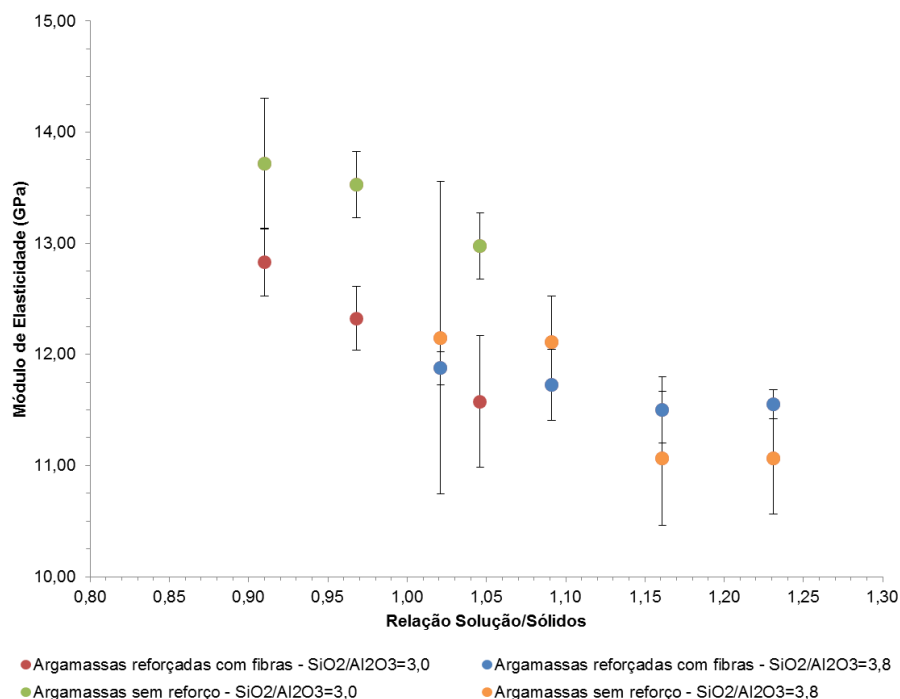


Figura 35 – Correlação entre módulo de elasticidade e relação solução/sólidos das argamassas estudadas.

4.5. Resistência à flexão

As Figuras 36 e 37 mostram, respectivamente para as séries produzidas com razão SiO₂/Al₂O₃ igual a 3,0 e 3,8, as curvas Força (N) x Deflexão (mm) obtidas para quatro corpos de prova de cada formulação reforçada com fibras, assim como o modo de distribuição das fissuras nos corpos de prova após os ensaios de flexão em três pontos.

É possível perceber que todos os compósitos apresentam comportamento *deflection-hardening*, com aumento de resistência após a primeira fissura. Após a fissuração inicial da matriz, as argamassas com razão molar SiO₂/Al₂O₃ igual a 3,0 tiveram um aumento médio de 44% na resistência à flexão, contra 47% nas argamassas com razão molar SiO₂/Al₂O₃ igual a 3,8 (Figura 38). Cabe ressaltar que até a primeira fissura a fibra praticamente não trabalha, ou seja, os esforços são absorvidos majoritariamente pela matriz até a sua fissuração (BENTUR & MINDESS, 2006).

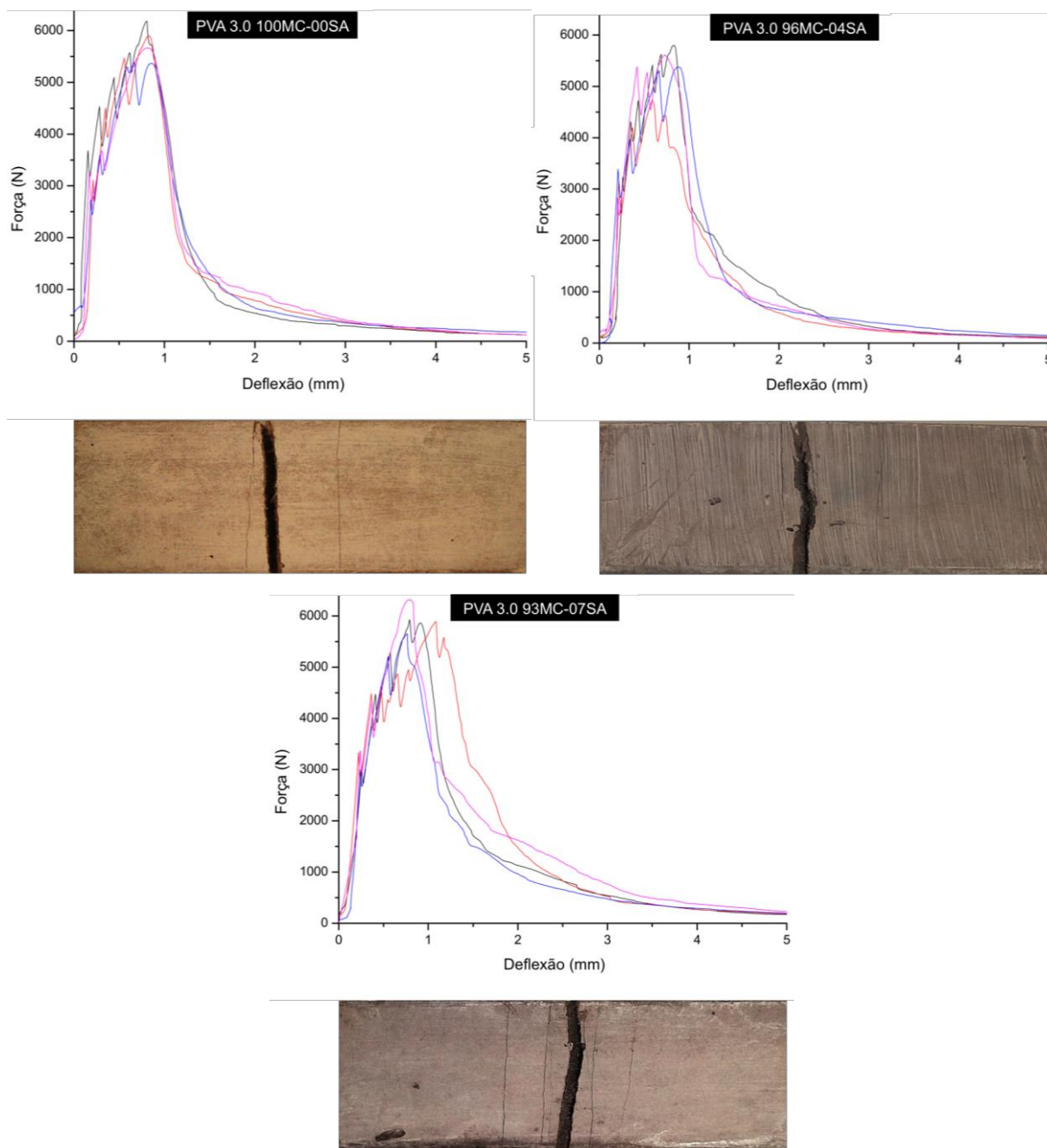


Figura 36 – Curvas Força (N) x Deflexão (mm) e corpos de prova fissurados para as argamassas com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3,0$.

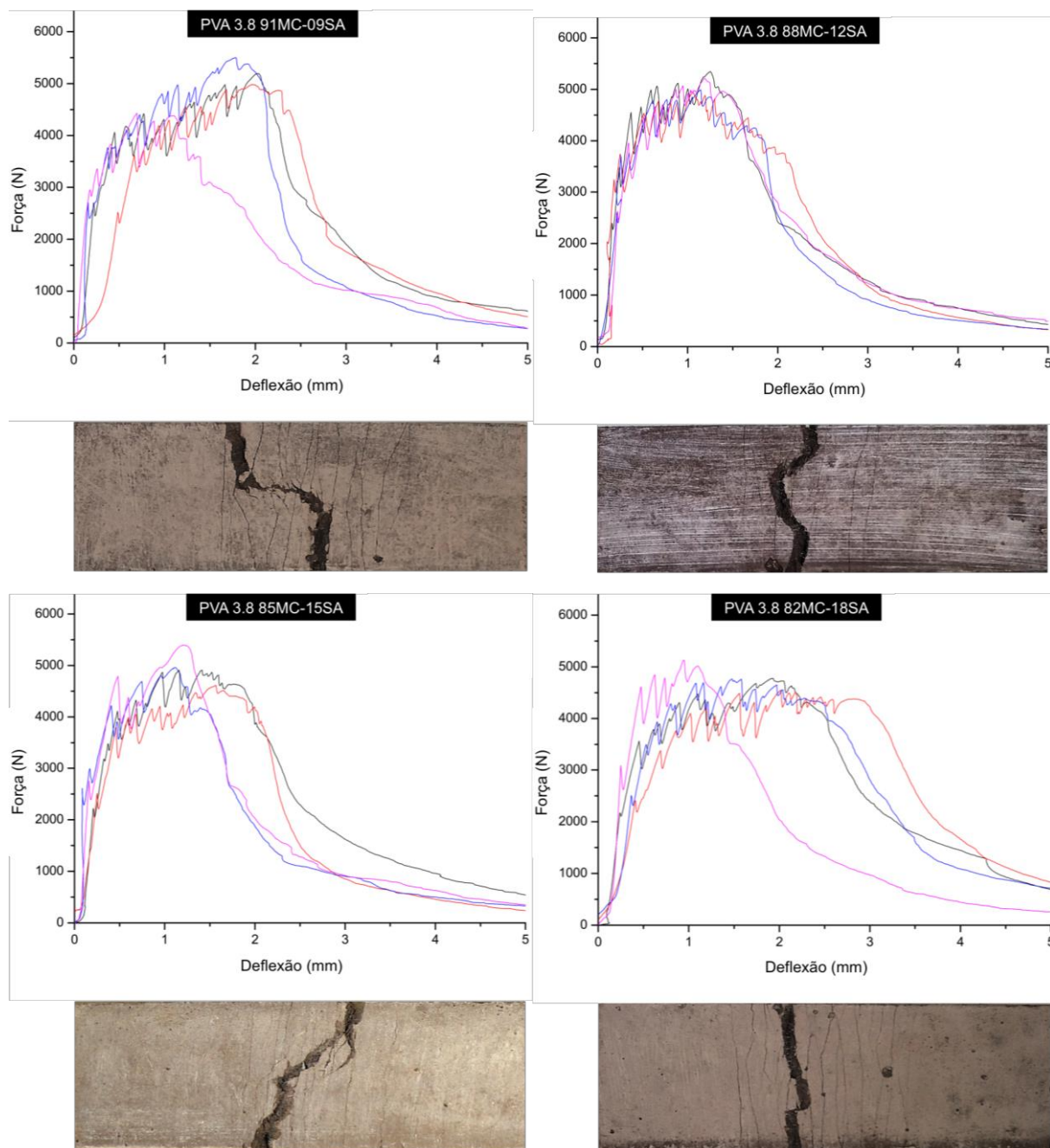


Figura 37 – Curvas Força (N) x Deflexão (mm) e corpos de prova fissurados para as argamassas com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3,8$.

Para efeito de comparação, a Figura 38 mostra graficamente as resistências alcançadas pelas formulações de referência e por aquelas reforçadas com fibras (resistência no primeiro pico e módulo de ruptura), assim como o desempenho à tenacidade (linhas pontilhadas) observado para as matrizes reforçadas.

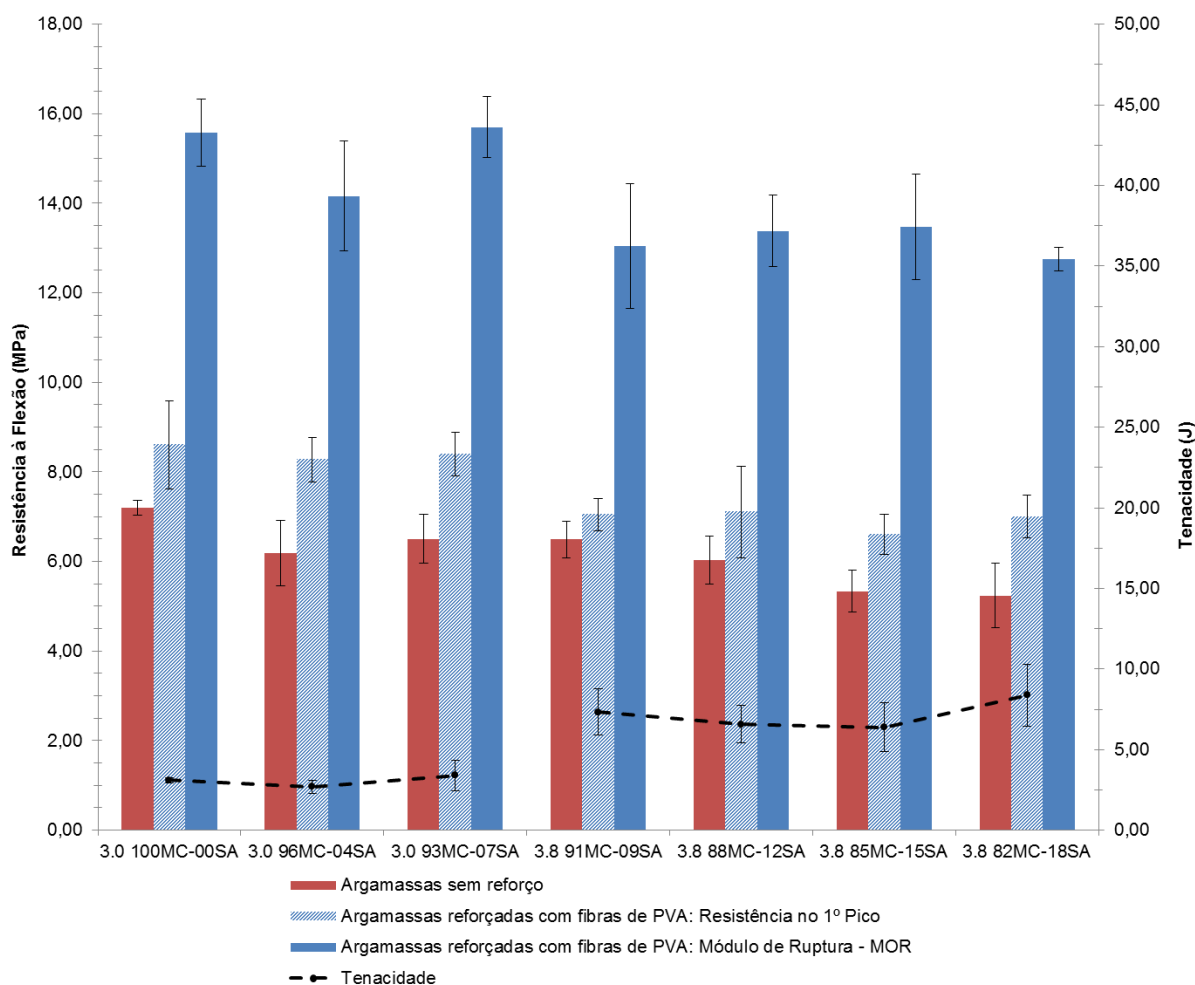


Figura 38 – Comparação entre as resistências à flexão atingidas pelas argamassas.

A Tabela 6 mostra os principais parâmetros calculados para cada formulação a partir do ensaio de flexão em três pontos, a saber:

- P_1 é a carga aplicada na primeira fissura da matriz [N];
- f_1 é a resistência no primeiro pico (primeira fissura da matriz) [MPa];
- δ_1 é a deflexão média aferida na primeira fissura da matriz [mm];
- P_p é a carga máxima a que o compósito resiste na flexão [N];
- f_p é a resistência máxima do compósito à flexão [MPa];
- δ_p é a deflexão média aferida quando o compósito atinge sua máxima resistência à flexão [mm].

Tabela 6 – Parâmetros calculados a partir do ensaio de flexão.

Formulação	Parâmetros						
	P ₁ (N)	f ₁ (MPa)	δ ₁ (mm)	P _p (N)	f _p (MPa)	δ _p (mm)	Tenacidade (J)
3.0 100MC-00SA	2686 (61)	7,20 (0,17)	-	2686 (61)	7,20 (0,17)	-	-
3.0 96MC-04SA	2283 (269)	6,19 (0,73)	-	2283 (269)	6,19 (0,73)	-	-
3.0 93MC-07SA	2426 (202)	6,50 (0,54)	-	2426 (202)	6,50 (0,54)	-	-
3.8 91MC-09SA	2450 (139)	6,50 (0,41)	-	2450 (139)	6,50 (0,41)	-	-
3.8 88MC-12SA	2282 (156)	6,03 (0,54)	-	2282 (156)	6,03 (0,54)	-	-
3.8 85MC-15SA	2033 (173)	5,34 (0,46)	-	2033 (173)	5,34 (0,46)	-	-
3.8 82MC-18SA	1994 (266)	5,24 (0,72)	-	1994 (266)	5,24 (0,72)	-	-
PVA 3.0 100MC-00SA	3198 (392)	8,61 (0,98)	0,180 (0,024)	5783 (339)	15,57 (0,75)	0,779 (0,071)	3,11 (0,17)
PVA 3.0 96MC-04SA	3146 (235)	8,27 (0,50)	0,222 (0,026)	5379 (464)	14,16 (1,23)	0,761 (0,128)	2,69 (0,42)
PVA 3.0 93MC-07SA	3179 (201)	8,39 (0,49)	0,241 (0,015)	5946 (276)	15,70 (0,69)	0,860 (0,152)	3,41 (0,96)
PVA 3.8 91MC-09SA	2720 (177)	7,05 (0,35)	0,260 (0,152)	5026 (450)	13,05 (1,39)	1,617 (0,624)	7,32 (1,43)
PVA 3.8 88MC-12SA	2717 (366)	7,10 (1,02)	0,194 (0,029)	5119 (194)	13,38 (0,79)	1,162 (0,079)	6,57 (1,15)
PVA 3.8 85MC-15SA	2559 (171)	6,61 (0,44)	0,194 (0,045)	5207 (322)	13,47 (1,18)	1,300 (0,184)	6,37 (1,51)
PVA 3.8 82MC-18SA	2661 (254)	7,00 (0,48)	0,293 (0,050)	4794 (163)	12,76 (0,26)	1,284 (0,523)	8,38 (1,93)

Ao analisar as curvas Força (N) x Deflexão (mm) (Figuras 36 e 37) juntamente aos valores dos parâmetros obtidos no ensaio (Tabela 6 e Figura 38), percebe-se que há uma sutil redução da resistência à flexão com o aumento da razão molar SiO₂/Al₂O₃ de 3,0 para 3,8, embora esses parâmetros possam, em sua maioria, ser considerados iguais quando se considera o desvio-padrão dos resultados. No entanto, a tenacidade das argamassas reforçadas com razão molar SiO₂/Al₂O₃ igual a 3,8 se mostra superior àquela dos materiais com essa razão igual a 3,0, o que já havia sido observado por Borges *et al.* (2017).

A Figura 39 mostra os parâmetros que parecem influenciar a tenacidade dos compósitos reforçados. Como pode ser observado, apesar de algumas formulações apresentarem elevados desvios-padrão, os valores médios indicam a mesma tendência de comportamento para diferentes razões molares SiO₂/Al₂O₃, sendo que essa tendência se manifesta em função do aumento da relação [SiO₂]_{silicato}/[Na₂O]_{sol.} no ativador (Figura 39 (a)).

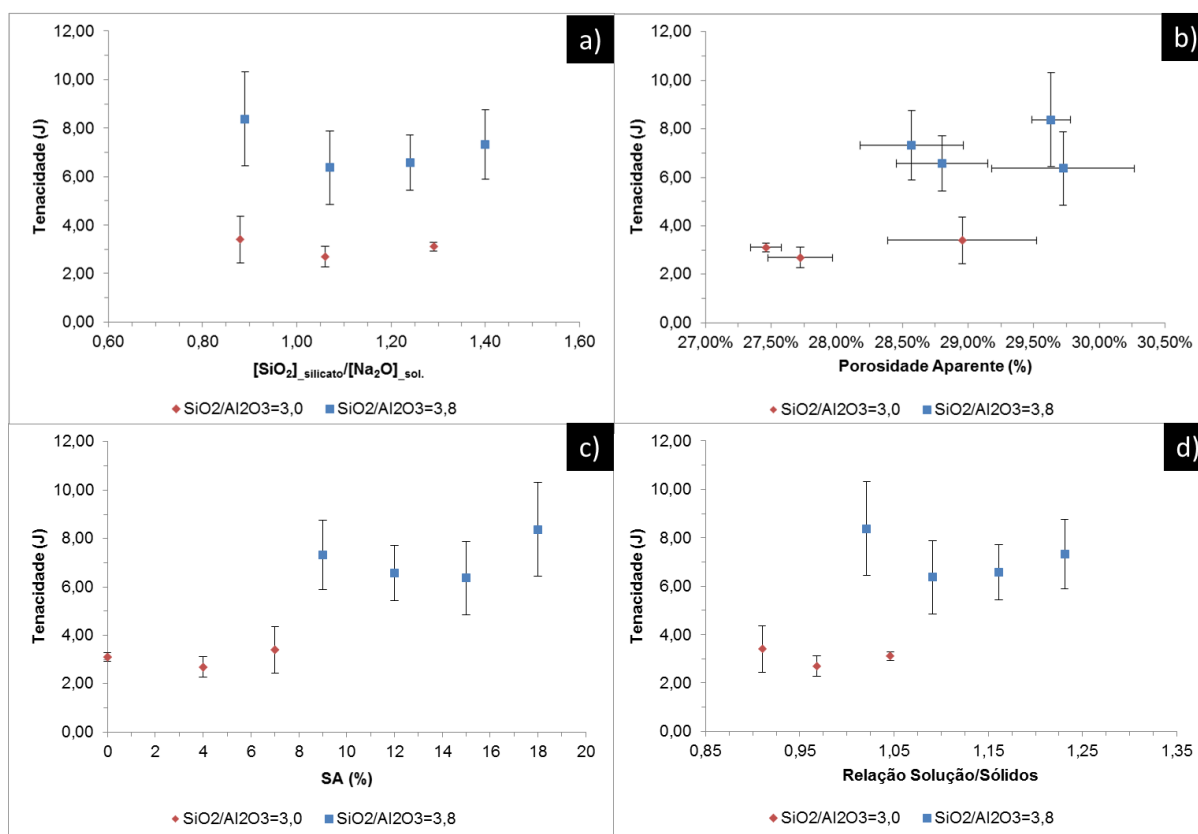


Figura 39 – Fatores que influenciam a tenacidade: (a) razão $[\text{SiO}_2]_{\text{silicato}}/[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{sol.}}$ do ativador; (b) porosidade aparente; (c) quantidade de SA no sistema; (d) Relação solução/sólidos.

Outro fator que se mostra relacionado à tenacidade dos compósitos é a porosidade aparente (Figura 39 (b)), que será abordada a seguir (item 4.6). Em geral, maiores valores de tenacidade foram observados para matrizes mais porosas. Uma explicação possível para esse comportamento é a de que o aumento da porosidade pode levar a uma redução da aderência entre fibra e matriz, principalmente se os poros estiverem concentrados na região de interface.

A Figura 39 (c) mostra que o aumento do teor de SA nos compósitos também está relacionado ao aumento de seu desempenho à tenacidade, embora esta relação não seja linear. É interessante notar que para ambas as séries de argamassas reforçadas produzidas (com razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ iguais a 3,0 e 3,8), os maiores valores de tenacidade foram obtidos para os materiais que apresentam as menores relações $[\text{SiO}_2]_{\text{silicato}}/[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{sol.}}$ e, portanto, os maiores teores de SA em cada série. Este é mais um indício de que a SA é efetivamente reativa e consegue substituir de forma satisfatória parte da sílica solúvel antes fornecida apenas pelo silicato de sódio.

A Figura 39 (d) indica que menores relações solução/sólidos também parecem favorecer um melhor desempenho à tenacidade dos compósitos, embora não haja uma razão aparente para este comportamento.

4.6. Absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente

Os valores de massa específica aparente seca (g/cm^3), absorção de água (%) e porosidade aparente (%) determinados a partir do ensaio de absorção de água por saturação são apresentados na Tabela 7 e se referem à média dos resultados obtidos para quatro corpos de prova de cada formulação, com desvio-padrão de cada valor médio apresentado entre parênteses.

Tabela 7 – Massa específica aparente, absorção de água e porosidade aparente das argamassas estudadas.

Formulação	Massa específica seca (g/cm^3)	Absorção de água (%)	Porosidade aparente (%)
3.0 100MC-00SA	1,687 (0,004)	16,61 (0,05)	28,02 (0,13)
3.0 96MC-04SA	1,673 (0,005)	16,97 (0,07)	28,40 (0,12)
3.0 93MC-07SA	1,668 (0,007)	17,26 (0,03)	28,80 (0,13)
3.8 91MC-09SA	1,634 (0,005)	17,95 (0,14)	29,33 (0,27)
3.8 88MC-12SA	1,627 (0,005)	18,40 (0,16)	29,95 (0,23)
3.8 85MC-15SA	1,621 (0,005)	18,58 (0,08)	30,12 (0,10)
3.8 82MC-18SA	1,612 (0,012)	18,81 (0,07)	30,33 (0,26)
PVA 3.0 100MC-00SA	1,678 (0,004)	16,36 (0,08)	27,46 (0,12)
PVA 3.0 96MC-04SA	1,662 (0,007)	16,68 (0,14)	27,72 (0,24)
PVA 3.0 93MC-07SA	1,685 (0,007)	17,18 (0,40)	28,96 (0,57)
PVA 3.8 91MC-09SA	1,647 (0,010)	17,34 (0,28)	28,57 (0,39)
PVA 3.8 88MC-12SA	1,641 (0,011)	17,56 (0,26)	28,8 (0,35)
PVA 3.8 85MC-15SA	1,609 (0,006)	18,47 (0,32)	29,72 (0,54)
PVA 3.8 82MC-18SA	1,612 (0,007)	18,38 (0,14)	29,63 (0,15)

Percebe-se que não houve grande variação de massa específica aparente, absorção de água ou porosidade aparente entre as diversas formulações, ou entre as formulações reforçadas com fibras e aquelas sem reforço. Esse resultado indica que a substituição do silicato de sódio pela SA como fonte de SiO_2 no ativador também não influencia significativamente esses parâmetros.

A porosidade de um material está diretamente relacionada à sua capacidade de absorver água. Já a massa específica aparente se relaciona inversamente a estes parâmetros. Ou seja, formulações com elevados índices de absorção de água

e porosidade aparente apresentam baixos valores de massa específica. Cabe lembrar que a massa específica aparente também é função da massa específica das matérias-primas empregadas. A Figura 40, que representa graficamente os resultados de porosidade aparente e massa específica aparente, mostra a relação inversa existente entre esses parâmetros.

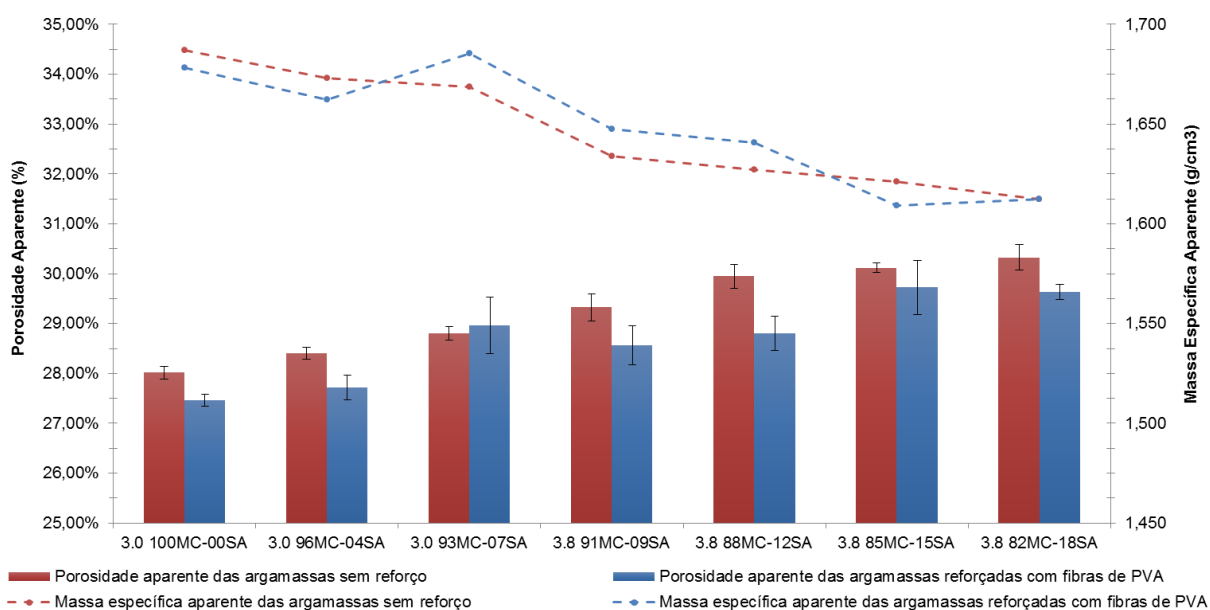


Figura 40 – Porosidade aparente e massa específica aparente das argamassas estudadas.

Enquanto a SA tem massa específica informada pelo fabricante igual a $2,22 \text{ g/cm}^3$, o MC possui massa específica de $2,56 \text{ g/cm}^3$. Assim, faz sentido que a massa específica das argamassas produzidas decresça com o aumento do teor de SA, e consequente redução da quantidade de MC presente nas argamassas (Figura 41). No entanto, essa correspondência não é linear, haja vista que para as diferentes formulações a relação solução/sólidos e a razão em massa entre silicato de sódio e hidróxido de sódio nas soluções ativadoras também se alteram.

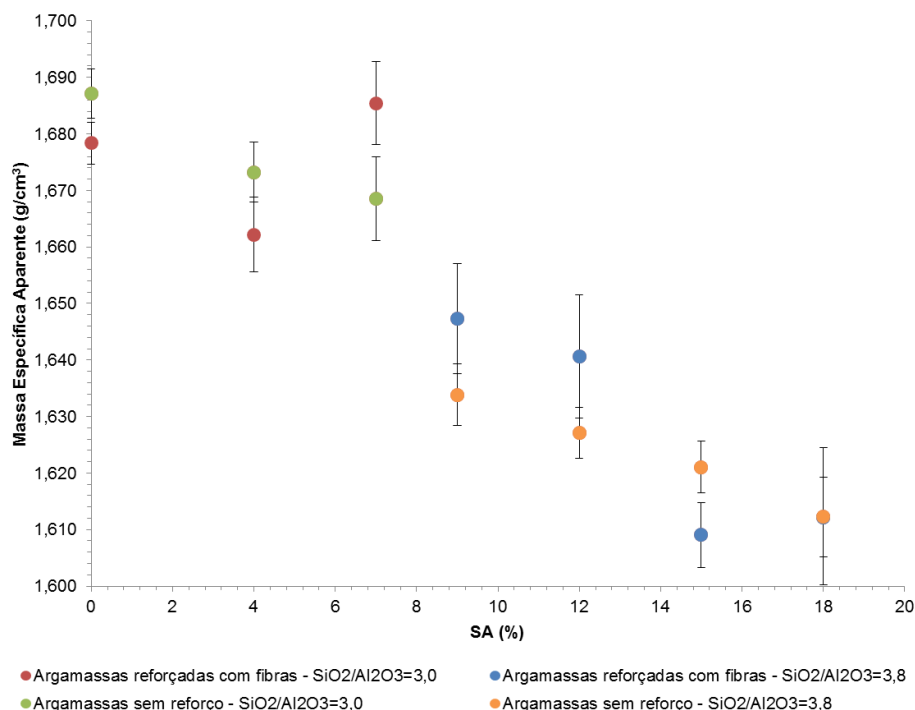


Figura 41 – Relação entre a massa específica aparente e o teor de SA em cada formulação.

Por outro lado, a porosidade aparente e a absorção de água aumentam com o aumento da quantidade de SA no sistema. Além disso, estas duas propriedades tendem a diminuir, seguindo a mesma tendência, com o aumento da relação solução/sólidos (Figura 42 (a)), assim como com o aumento da razão $[\text{SiO}_2]_{\text{silicato}}/[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{sol.}}$ (Figura 42 (b)). Este comportamento pode estar relacionado à melhora da capacidade de adensamento das argamassas confeccionadas com maiores quantidades de solução. Dessa forma, é possível produzir corpos de prova mais compactos e, portanto, menos porosos e que conseqüentemente apresentarão menor absorção de água. A relação observada na Figura 42 (b) concorda com os relatos da literatura que indicam que na ativação de aluminossilicatos com silicato de sódio, quanto maior é a concentração da solução utilizada, mais densos e compactos tendem a ser os produtos (PALOMO *et al.*, 2004).

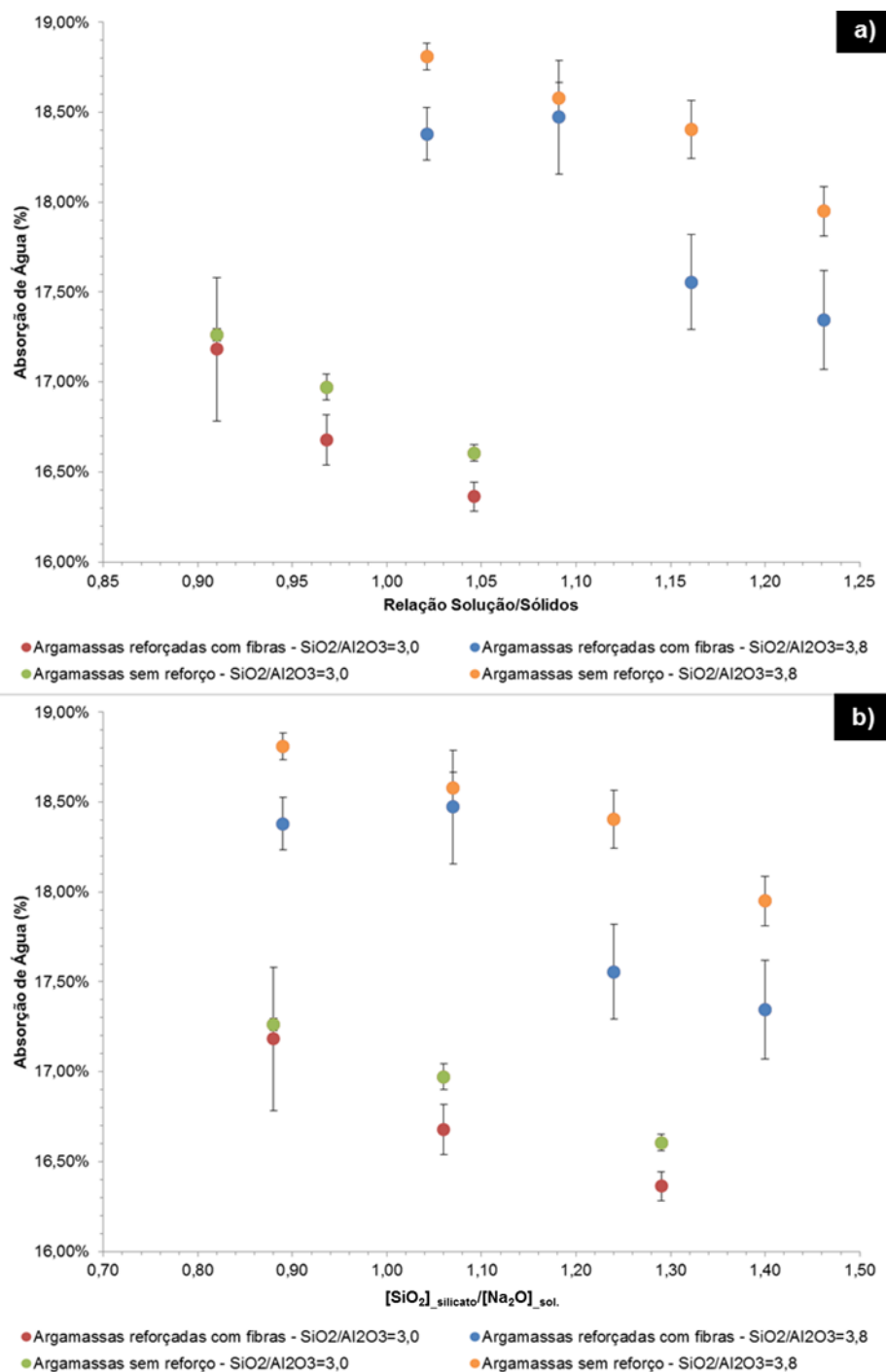


Figura 42 – Relação entre a absorção de água das argamassas e (a) relação solução/sólidos e (b) razão $[\text{SiO}_2]_{\text{silicato}}/[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{sol.}}$ do ativador.

Conforme mencionado no item 3.3.4, devido à constância nos resultados de caracterização física e mecânica obtidos e apresentados até este ponto para as séries de argamassas com mesma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, optou-se pela redução do número de formulações estudadas nas etapas seguintes do trabalho a duas matrizes com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ distintas, que correspondem aos extremos de substituição do MC por SA: PVA 3.0 100MC-00SA e PVA 3.8 82MC-18SA.

4.7. Arrancamento de uma única fibra (*pull-out*)

A Figura 43 apresenta as curvas de Força de Arrancamento (N) x Deslizamento (mm) obtidas em ensaio de arrancamento de fibras de PVA, com 4 mm de comprimento de embebimento nas matrizes 3.0 100MC-00SA e 3.8 82MC-18SA. Foram realizados seis ensaios para cada uma das matrizes.

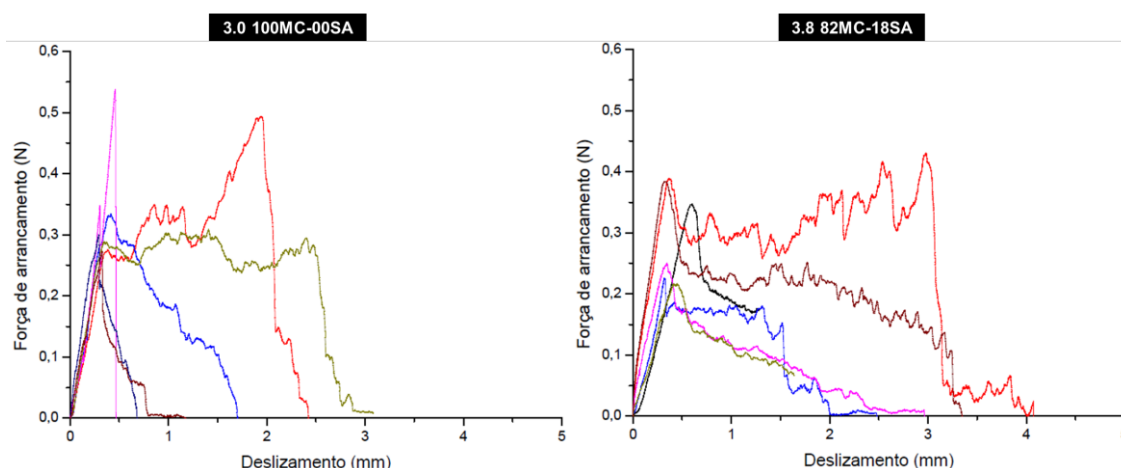


Figura 43 – Curvas de arrancamento de fibras de PVA embebidas ($L_e = 4$ mm) em duas matrizes álcali-ativadas com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Embora haja uma grande variação nos resultados do ensaio para uma mesma matriz, é possível perceber que, em geral, as fibras apresentam uma maior tendência ao deslizamento na matriz 3.8 82MC-18SA, em comparação ao deslizamento observado na matriz 3.0 100MC-00SA. No entanto, em três dos seis corpos de prova ensaiados para a matriz 3.0 100MC-00SA as fibras se fraturaram, de forma que se faz necessária a realização de um maior número de ensaios no intuito de verificar a tendência de comportamento das fibras nesta matriz, uma vez que a ruptura das fibras pode ter ocorrido em função de erros no alinhamento durante a aplicação do carregamento, tendo em vista a complexidade dos processos de produção dos corpos de prova e de montagem do ensaio.

Além disso, as forças de arrancamento observadas são semelhantes para as duas matrizes e bem inferiores à resistência à tração das fibras (1600 MPa, o que corresponde a um carregamento de 2N), sendo mais um indicativo de que a fratura das fibras observada na matriz 3.0 100MC-00SA pode não ser representativa das condições de aderência entre fibra e matriz. Ressalta-se ainda que, apesar das diferenças observadas no comportamento de cada corpo de prova individualmente,

na fase inicial do ensaio as curvas obtidas para cada uma das formulações apresentam comportamento semelhante, conforme evidenciado na Figura 44.

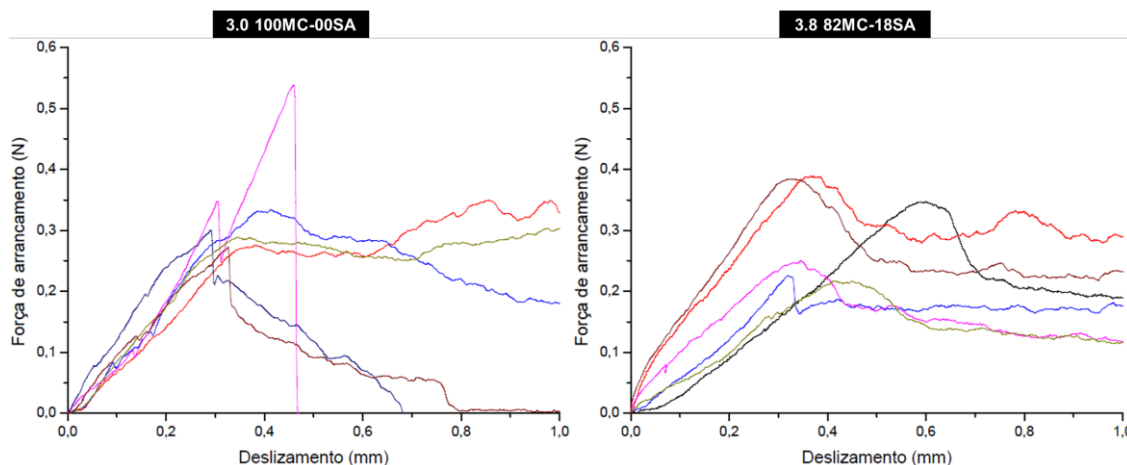


Figura 44 – Detalhe do trecho inicial das curvas de arrancamento das fibras de PVA embebidas ($L_e = 4$ mm) em duas matrizes álcali-ativadas com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

A Tabela 8 resume os principais parâmetros referentes à interface entre fibra e matriz, calculados a partir da média de seis ensaios. O desvio-padrão em relação aos valores médios é apresentado entre parênteses.

Tabela 8 – Principais parâmetros obtidos no ensaio de arrancamento de uma única fibra para duas matrizes álcali-ativadas com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Formulação	P_a (N)	P_b (N)	$P_{\text{máx}}$ (N)	σ_a (MPa)	σ_b OU τ_0 (MPa)	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	G_d (J/m ²)
PVA 3.0 100MC-00SA	0,30 (0,03)	0,25 (0,05)	0,37 (0,11)	0,60 (0,06)	0,50 (0,11)	0,74 (0,22)	0,35 (0,38)
PVA 3.8 82MC-18SA	0,30 (0,08)	0,24 (0,09)	0,31 (0,09)	0,60 (0,16)	0,48 (0,19)	0,61 (0,18)	0,34 (0,28)

Percebe-se que apesar de as fibras apresentarem uma maior tendência ao deslizamento na formulação PVA 3.8 82MC-18SA, os parâmetros de dimensionamento relacionados à interface fibra-matriz podem ser considerados essencialmente iguais para as duas formulações estudadas. Este comportamento indica mais uma vez que a sílica ativa incorporada à matriz está efetivamente reagindo e que as propriedades de interface não são afetadas pela substituição do silicato de sódio por esta matéria-prima. Comparando-se os valores médios obtidos para as duas diferentes formulações, percebe-se que a ligação química entre fibra e matriz (G_d), a tensão necessária para a perda de adesão (σ_a) e a tensão friccional no início do arrancamento (τ_0) não são significativamente afetadas pelo aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

A comparação destes valores com resultados descritos na literatura indica que a aderência das fibras de PVA a matrizes álcali-ativadas à base de metacaulim é mais baixa do que aquela observada para MAA produzidos a partir de cinzas volantes ou para matrizes de cimento Portland, comportamento que pode estar relacionado tanto ao comprimento de embebedimento da fibra na matriz quanto às propriedades químicas das matrizes utilizadas.

Li *et al.* (2002) obtiveram, para o arrancamento de fibras de PVA sem tratamento superficial embebidas em matrizes de cimento Portland (L_e entre 0,3 e 0,6 mm), valores de ligação química entre fibra e matriz (G_d) de $4,71 \pm 0,58 \text{ J/m}^2$ e tensão friccional atuante no início do arrancamento (τ_0) da ordem de $2,44 \pm 0,49 \text{ MPa}$. Já quando as fibras são tratadas com 1,2% de agente lubrificante, o valor obtido de G_d cai para $1,61 \pm 0,60 \text{ J/m}^2$ e τ_0 para $1,11 \pm 0,13 \text{ MPa}$. O comportamento *slip-hardening* no arrancamento das fibras foi observado em ambas as situações (Li *et al.*, 2002). Oliveira (2015) obteve, para fibras de PVA REC15 com comprimento de 12 mm e embebedimento de 5 mm em matrizes de cimento Portland, valores de $\sigma_a = 1,28 \pm 0,48 \text{ MPa}$ e $\tau_0 = 0,54 \pm 0,26 \text{ MPa}$. Nematollahi *et al.* (2017) relatam valores de $G_d = 1,31 \pm 1,05 \text{ J/m}^2$ e $\tau_0 = 1,30 \pm 0,774 \text{ MPa}$ para fibras de PVA tratadas com 1,2% de agente lubrificante embebidas ($L_e = 1,5 \text{ mm}$) em MAA à base de cinzas volantes.

O tratamento das fibras de PVA com óleo lubrificante foi desenvolvido por Li *et al.* (2002) em parceria com a Kuraray Co. Ltd. como uma estratégia para melhorar o desempenho destas fibras em compósitos cimentícios, possibilitando a obtenção do comportamento *strain-hardening*. Isso porque as fibras de PVA sem tratamento tendem a se romper ao invés de serem arrancadas quando embebidas em matrizes de cimento Portland, devido à intensa ligação química desenvolvida entre fibra e matriz, limitando a capacidade do compósito de se deformar e de resistir a tensões quando submetido a esforços de tração (Li *et al.*, 2001). Assim, este tratamento tem o objetivo de possibilitar o máximo aproveitamento das propriedades das fibras, otimizando desta forma as características dos compósitos obtidos.

Por outro lado, como nos MAA à base de metacaulim estudados a energia de ligação química (G_d) e a tensão friccional no início do arrancamento (τ_0) possuem

valores significativamente mais baixos do que os descritos na literatura, pode-se inferir que as propriedades das fibras também não são exploradas em seu máximo potencial neste caso, uma vez que o escorregamento das fibras ocorre sem que se encontre resistência considerável na interface. Dessa forma, o emprego de fibras de PVA sem tratamento superficial parece ser mais adequado ao reforço deste tipo de matriz e, por isso, indica-se que esta abordagem seja investigada em estudos futuros.

4.8. Tenacidade à fratura

A Figura 45 apresenta as curvas Força (N) x Abertura da Fissura – CMOD (mm) obtidas em ensaio de tenacidade à fratura para as argamassas das formulações 3.0 100MC-00SA e 3.8 82MC-18SA. A Tabela 9 apresenta os valores médios dos resultados do ensaio, obtidos para dez corpos de prova de cada formulação. Os valores entre parênteses correspondem ao desvio-padrão em relação aos resultados médios.

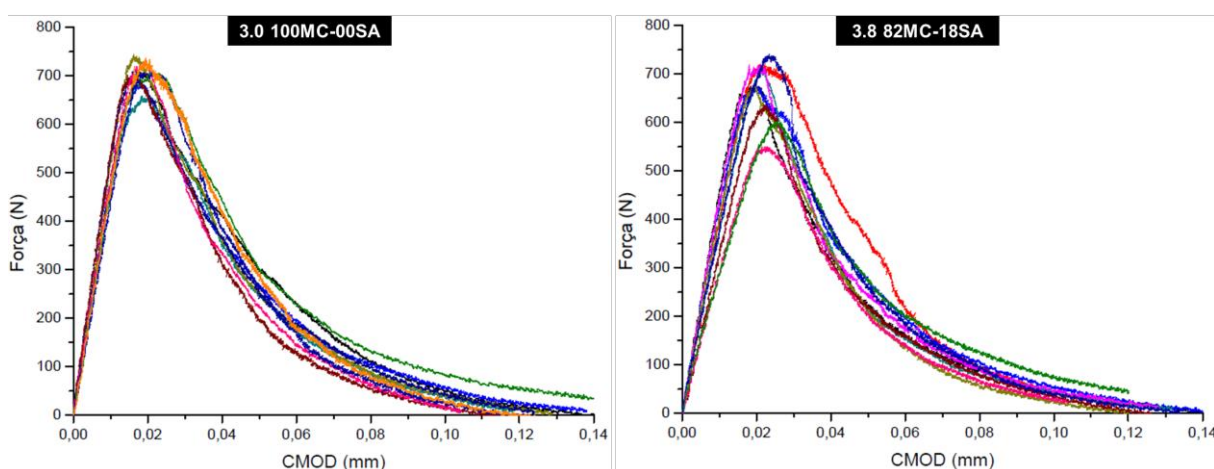


Figura 45 – Curvas Força x CMOD obtidas em ensaio de tenacidade à fratura.

Tabela 9 – Propriedades relacionadas à fratura da matriz.

Formulação	$P_{\text{máx}}$ (N)	E_m (GPa)	K_m (MPa. $\sqrt{\text{m}}$)	J_{tip} (J/m ²)
PVA 3.0 100MC-00SA	709,51 (28,17)	12,34 (0,87)	0,82 (0,03)	55,01 (4,21)
PVA 3.8 82MC-18SA	663,86 (64,33)	9,22 (1,65)	0,72 (0,09)	56,24 (6,99)

Os módulos de elasticidade (E_m) encontrados para as duas formulações estão de acordo com os valores descritos na literatura e com os valores de módulo de elasticidade encontrados para as matrizes na compressão, o que indica que estes resultados são condizentes. Percebe-se ainda que para ambas as formulações, a matriz apresenta valores de tenacidade à fratura (K_m) substancialmente elevados em

comparação aos valores relatados na literatura (Tabela 12, item 4.10). Estes altos valores de K_m resultam em elevada energia de fissuração da matriz (J_{tip}), o que pode influir negativamente na capacidade de deformação dos compósitos quando submetidos a esforços de tração direta.

4.9. Comportamento sob tração direta

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos no ensaio de tração direta para as formulações PVA 3.0 100MC-00SA e PVA 3.8 82MC-18SA, a saber:

- σ_{cc} é a resistência no primeiro pico (primeira fissura da matriz) [MPa];
- ε_{cc} é a deformação média aferida na primeira fissura da matriz [%];
- $\sigma_{m\acute{a}x}$ é a resistência máxima do compósito à flexão [MPa];
- $\varepsilon_{m\acute{a}x}$ é a deformação média aferida quando o compósito atinge sua máxima resistência à tração [%].

Estes resultados correspondem à média dos valores obtidos para quatro corpos de prova, com desvio-padrão dos valores médios apresentado entre parênteses. Os valores de deformação medidos correspondem à média das leituras dos dois LVDT's.

Tabela 10 – Resultados do ensaio de tração direta.

Formulação	σ_{cc} (MPa)	ε_{cc} (%)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)	$\varepsilon_{m\acute{a}x}$ (%)
PVA 3.0 100MC-00SA	3,78 (0,78)	0,04 (0,01)	3,99 (0,83)	0,30 (0,37)
PVA 3.8 82MC-18SA	4,22 (0,38)	0,05 (0,01)	4,48 (0,16)	0,20 (0,18)

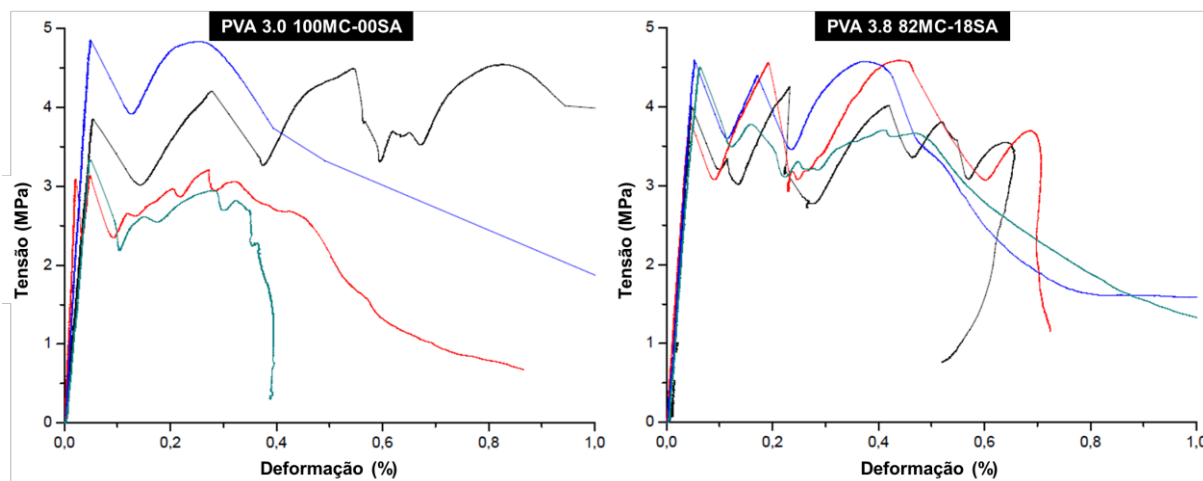


Figura 46 – Curvas Tensão (MPa) x Deformação (%) obtidas em ensaio de tração direta para compósitos com diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

A Figura 46 apresenta as curvas Tensão (MPa) x Deformação (%) correspondentes aos ensaios de tração realizados para as duas matrizes. Estes gráficos evidenciam que os compósitos de ambas as formulações apresentam ligeiro aumento de resistência após a fissuração inicial da matriz, com a formação de múltiplas fissuras, que ocorrem, porém, em número reduzido. No entanto, percebe-se que a resistência no primeiro pico é bastante elevada e bem próxima à máxima tensão resistida pelo compósito, caracterizando o comportamento *strain-softening*, com pouca deformação até a ruptura.

Assim como no ensaio de resistência à flexão, percebe-se que a matriz com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,8 apresenta maior fissuração que aquela com esta razão igual a 3,0 (Figura 47). Entretanto, este comportamento se mostra menos pronunciado no ensaio de tração direta.

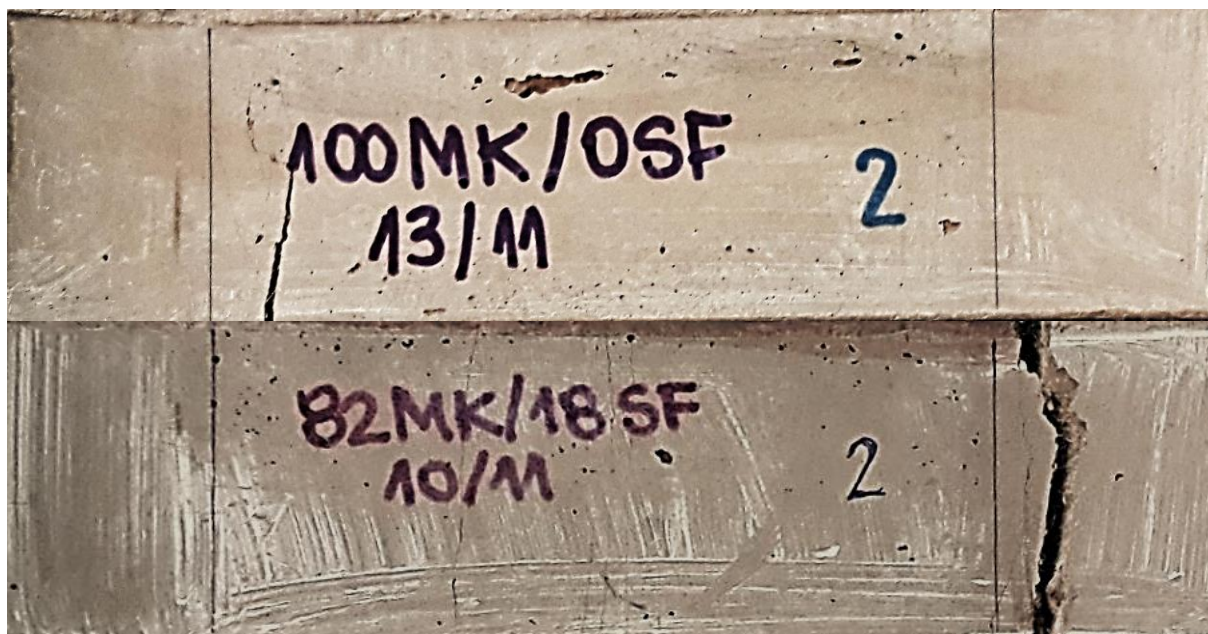


Figura 47 – Fissuras presentes nos corpos de prova das formulações PVA 3.0 100MC-00SA (acima) e PVA 3.8 82MC-18SA (abaixo) após o ensaio de tração direta.

A análise dos resultados indica que, para que os compósitos tenham sua capacidade de deformação aumentada, a resistência à primeira fissura na tração das matrizes deve ser reduzida. Isto porque valores muito elevados de σ_{cc} levam à redução do índice de desempenho de tensão ($PSH_{tensão} = \sigma_0/\sigma_{cc}$).

Enquanto nos compósitos estudados observou-se a formação de cerca de 2 a 5 fissuras e capacidade de deformação de 0,20 a 0,30%, Nematollahi *et al.* (2017) descrevem a obtenção de MAA com tenacidade à fratura (K_m) de 0,436 (MPa. $\sqrt{m}$), módulo de elasticidade (E_m) igual a 9,8 GPa, capacidade de deformação de 4,3% e desenvolvimento de um elevado número de fissuras (72, em média) no ensaio de tração axial, para valores de resistência $\sigma_{cc} = 3,2 \pm 0,21$ MPa e $\sigma_{máx} = 4,7 \pm 0,25$ MPa.

Os MAA com comportamento *strain-hardening* obtidos por Nematollahi *et al.* (2017), assim como os produzidos por Ohno e Li (2014), possuem resistência máxima à tração semelhante à das formulações produzidas neste trabalho e contam, no entanto, com capacidades de deformação muito superiores, em torno de 4%. A comparação dos resultados obtidos com os dados encontrados na literatura (Figura 48) demonstra a viabilidade de se otimizar as propriedades da matriz e da interface para que se obtenha elevada ductilidade de MAA reforçados com fibras de PVA.

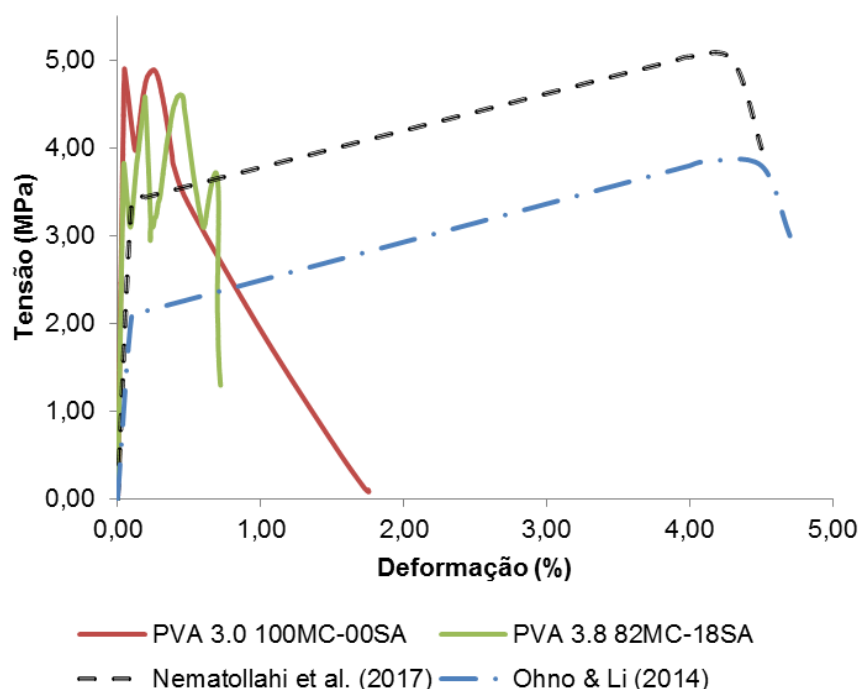


Figura 48 – Comparação do comportamento à tração dos compósitos produzidos com resultados descritos na literatura.

4.10. Adequação dos compósitos estudados aos critérios de dimensionamento que caracterizam o comportamento *strain-hardening*

A partir dos resultados apresentados nos itens 4.7 a 4.9, pode-se utilizar o modelo micromecânico de previsão do comportamento *strain-hardening* para se verificar as possibilidades de adequação dos compósitos produzidos aos critérios definidos para a obtenção deste tipo de comportamento. A Tabela 11 resume os parâmetros calculados para os compósitos estudados.

Tabela 11 – Parâmetros de dimensionamento obtidos para os compósitos estudados.

Formulação	σ_0 (MPa)	σ_{cc} (MPa)	J'_b (J/m ²)	J_{tip} (J/m ²)	$PSH_{tensão}$ (σ_0/σ_{cc})	$PSH_{energia}$ (J'_b/J_{tip})
PVA 3.0 100MC-00SA	2,19 (0,28)	3,78 (0,78)	7,31 (3,85)	55,01 (4,21)	0,58	0,13
PVA 3.8 82MC-18SA	2,09 (0,67)	4,22 (0,38)	9,67 (6,67)	56,24 (6,99)	0,50	0,17

A partir dos resultados apresentados, percebe-se que os compósitos estudados não se adequam a nenhum dos dois critérios de dimensionamento estabelecidos para SHCC, tendo em vista que ambos os índices ($PSH_{tensão}$ e $PSH_{energia}$) apresentam valor inferior a 1. Conforme discutido no item 4.9, os compósitos estudados realmente não possuem comportamento *strain-hardening*, apesar de apresentarem múltipla fissuração.

A comparação dos valores obtidos com os parâmetros descritos na literatura pode fornecer subsídios para se identificar quais propriedades dos MAA estudados devem ser otimizadas para que se obtenha SHCC com saturação na formação de fissuras. A Tabela 12 reúne informações da literatura sobre MAA e compósitos à base de cimento Portland (ECC) que apresentam comportamento *strain-hardening*.

Tabela 12 – Comparação dos parâmetros obtidos para os MAA produzidos com dados descritos na literatura para SHCC.

		MAA produzidos		Dados da Literatura			
Formulação		3.0 100MC- 00SA	3.8 82MC- 18SA	R (OHNO & LI, 2014)	EGC-Na-1 (NEMATOLLAHI <i>et al.</i> , 2015)	ECC (NEMATOLLAHI <i>et al.</i> , 2015)	ECC 0.0 (LI <i>et al.</i> , 2002)
Matérias Primas	Materiais precursores	MC	MC+SA	CV*	CV*	CP	CP
	Solução Ativadora	NaOH + silicato de sódio	NaOH + silicato de sódio	NaOH + silicato de sódio	NaOH + silicato de sódio	Água	Água
	Agregados	D _{máx} = 600 µm (1:1)	D _{máx} = 600 µm (1:1)	D _{médio} = 110 µm (0,3:1)	Não (Apenas pasta)	Não (Apenas pasta)	50 a 150 µm (0,3:1)
Relações molares	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,00	3,80	3,92	3,89	-	-
	Na ₂ O/SiO ₂	0,26	0,26	0,12	0,10	-	-
	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	0,78	0,99	0,47	0,38	-	-
	H ₂ O/Na ₂ O	12,80	12,80	17,26	13,54	**0,20	**0,45
Propriedades mecânicas	Compressão (MPa)	52,31	49,50	17,40	63,70	59,80	-
	Tração (MPa)	3,99	4,48	2,90	4,70	3,30	4,89
	ε _{máx} (%)	0,30	0,20	2,70	4,30	0,34	0,99
Propriedades das fibras	V _f (%)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	L _f (mm)	8,0	8,0	12,0	8,0	8,0	12,0
	E _f (GPa)	41,0	41,0	42,8	41,0	41,0	42,8
	σ _f (MPa)	1600	1600	1620	1600	1600	1620
Propriedades da interface	τ ₀ (MPa)	0,50	0,48	-	-	-	2,44
	G _d (J/m ²)	0,35	0,34	-	-	-	4,71
Propriedades da matriz	E _m (GPa)	12,34	9,22	-	8,50	11,30	-
	K _m (MPa√m)	0,82	0,72	-	0,44	0,59	-
Critério da tensão	σ _{cc} (MPa)	3,78	4,22	-	0,66	0,76	3,11
	σ ₀ (MPa)	2,19	2,09	-	-	-	-
Critério da energia	J _{tip} (J/m ²)	55,01	56,24	-	22,36	30,81	***5,00
	J _b (J/m ²)	7,31	9,67	-	-	-	5,14
Índices PSH	PSH _{tensão}	0,58	0,50	-	-	-	-
	PSH _{energia}	0,13	0,17	-	-	-	1,03
Comportamento <i>strain-hardening</i>		Não	Não	Sim	Sim (saturação de fissuras)	Sim	Sim

*CV = Cinzas volantes;

**Relação água/cimento;

***O valor de J_{tip} foi assumido pelos autores, e não determinado experimentalmente.

De acordo com Nematollahi *et al.* (2017), para que se obtenha MAA com comportamento *strain-hardening* com saturação no número de fissuras (adotando-se

como critérios $PSH_{\text{energia}} = J'_b/J_{\text{tip}} > 2,7$ e $PSH_{\text{tensão}} = \sigma_0/\sigma_{cc} > 1,3$), o volume crítico de fibras (V_f) a ser utilizado decresce com o aumento da tensão friccional (τ_0). No entanto, quando esta tensão é muito elevada, o rompimento das fibras prevalece sobre o deslizamento, condição que não é desejada. Por outro lado, baixos valores de τ_0 estão geralmente associados a baixos valores de tensão de adesão entre fibra e matriz, causando uma diminuição da energia complementar (J'_b). Desta forma, para atender tanto ao requisito do índice de desempenho de tensão ($PSH_{\text{tensão}}$) quanto ao do índice de desempenho de energia (PSH_{energia}), seria necessário aumentar o volume de fibras utilizado para cerca de 9% ou realizar o tratamento da superfície das fibras com agentes lubrificantes (já que a tensão friccional da matriz com a fibra não tratada se mostra significativamente menor que a observada quando são utilizadas fibras tratadas, uma vez que as fibras não tratadas tendem a se romper antes mesmo de a aderência química entre fibra e matriz ser superada).

Como a utilização de um volume de fibras tão elevado é economicamente e experimentalmente inviável, outra abordagem possível é alteração de propriedades da matriz. Neste caso, existe a possibilidade de redução da tenacidade à fratura da matriz ou de se induzir previamente falhas no compósito para controlar a distribuição das fissuras. O primeiro cenário é facilmente executável por meio do aumento da quantidade de água ou da adequação da quantidade de agregados utilizados na produção do compósito. Já a segunda alternativa exige a introdução de defeitos artificiais na matriz com uma distribuição previamente definida e controlada, o que é mais difícil de ser conseguido na prática (NEMATOLLAHI *et al.* 2017). De fato, é possível perceber que os MAA R (OHNO & LI, 2014) e EGC-Na-1 (NEMATOLLAHI *et al.*, 2015) (Tabela 12) foram produzidos com quantidade de água superior à empregada nos MAA produzidos neste trabalho e, conseqüentemente, estes compósitos possuem energia J_{tip} significativamente inferiores às obtidas neste estudo. Além disso, percebe-se que as pesquisas apresentadas na Tabela 12 tendem a utilizar teores de agregado mais baixos (0,3:1) que os empregados neste estudo (1:1), ou até mesmo a não utilizar agregados (estudos com pastas alcali-ativadas), o que implica na redução de K_m e, conseqüentemente, de J_{tip} .

Desta forma, as estratégias mais simples para tentar adequar os compósitos estudados aos critérios de dimensionamento de SHCC seriam aumentar a razão

H₂O/Na₂O adotada e/ou reduzir a quantidade de agregados utilizada. Entretanto, esta abordagem impacta apenas o valor de PSH_{energia}, sendo necessário ainda adotar alguma medida para otimizar PSH_{tensão}.

Li *et al.* (2002) conseguiram aumentar o valor de J'_b de 5,14 J/m² para 31,15 J/m² em compósitos à base de cimento Portland reforçados com fibras curtas de PVA (2% vol.; 12 mm) apenas com a substituição de fibras sem tratamento por fibras semelhantes tratadas com 1,2% de agente lubrificante. Já Nematollahi *et al.* (2017) obtiveram uma matriz à base de cinzas volantes com E_m igual a 9,8 GPa e K_m igual a 0,436 MPa.m^{1/2} e empregaram ainda fibras tratadas com um teor de agente lubrificante igual a 1,2% em massa, obtendo assim compósitos com valores de J'_b/J_{tip} igual a 4,5 e σ_0/σ_{cc} igual a 1,5.

Entretanto, a utilização de fibras lubrificadas em MAA à base de metacaulim, conforme discutido no item 4.7, não favorece as propriedades dos compósitos, já que tanto a ligação química (G_d) quanto a tensão friccional (τ_0) existentes entre fibra e matriz possuem valores consideravelmente baixos nesta situação. No caso das matrizes estudadas, o emprego de fibras sem tratamento superficial pode possibilitar o aumento de τ_0 e, portanto, de J'_b , δ_0 e σ_0 . Aumentar o comprimento de embebimento da fibra na matriz também contribui para o aumento de τ_0 e de δ_0 , representando uma outra abordagem para aumentar os valores de J'_b e de σ_0 , de forma a se obter valores mais altos para os índices PSH_{energia} e PSH_{tensão}. Por isso, outra opção possível para a melhoria dos compósitos estudados para obtenção do comportamento *strain-hardening* seria aumentar o comprimento de embebimento das fibras na matriz, por meio do emprego de fibras com maior comprimento (por exemplo, 12 mm).

Por fim, os valores adotados para as razões molares SiO₂/Al₂O₃ pelos estudos descritos na literatura corroboram a constatação realizada neste trabalho de que relações mais altas são preferíveis quando se deseja obter compósitos com maior capacidade de deformação. Sabe-se que uma das formas de se reduzir a tenacidade à fratura de uma matriz é por meio da redução de sua resistência mecânica e, como foi apontado neste trabalho, a resistência mecânica dos MAA à base de metacaulim parece estar intensamente relacionada à razão SiO₂/Al₂O₃.

Desta forma, outra abordagem possível para otimizar as propriedades da matriz seria aumentar a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dos compósitos estudados, reduzindo assim sua resistência mecânica e os valores de σ_{cc} obtidos e aumentando o valor de $\text{PSH}_{\text{tensão}}$. Alternativamente, pode-se ainda avaliar compósitos ativados com solução alcalina composta apenas por NaOH, tendo em vista que este ativador origina MAA com menor desempenho mecânico mas com melhor trabalhabilidade, de forma que esta opção poderia atender à necessidade de redução de σ_{cc} e ainda possibilitar uma melhora na capacidade de dispersão das fibras e de incorporação de maiores volumes de fibras, caso desejável.

4.11. Principais aspectos evidenciados na pesquisa

Este trabalho apresentou o estudo de sete diferentes formulações de argamassas álcali-ativadas reforçadas com fibras de PVA. Estas formulações podem ser classificadas em duas séries de acordo com a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ das matrizes: 3,0 ou 3,8. Foram avaliadas propriedades físicas e mecânicas dos compósitos produzidos, além de sua adequação aos critérios de dimensionamento de materiais com comportamento *strain-hardening*. Os resultados obtidos permitem evidenciar os seguintes aspectos:

- O índice de consistência das argamassas parece ser determinado pela razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da matriz, sendo os maiores índices obtidos para as argamassas com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,8$.

- A resistência à compressão dos MAA não sofre variações significativas com a alteração da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou com o aumento do percentual de SA presente no sistema, e consequente redução da razão $[\text{SiO}_2]_{\text{silicato}}/[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{sol.}}$ nas soluções ativadoras. Pode-se inferir, portanto, que a SA é efetivamente reativa nestes sistemas, de forma que pode substituir de forma satisfatória parte do silicato de sódio como fonte de SiO_2 .

- O módulo de elasticidade estático dos compósitos na compressão parece diminuir com o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,0 para 3,8, sendo que dentro de cada uma dessas séries o valor médio do módulo de elasticidade parece aumentar

com o aumento da quantidade de SA presente. Além disso, não há uma relação clara entre módulo de elasticidade e resistência à compressão dos MAA estudados.

- As argamassas produzidas apresentam valores de resistência à flexão semelhantes independentemente da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ adotada, sendo que todas as formulações produzidas apresentam comportamento *deflection-hardening*. No entanto, a capacidade de deformação das argamassas reforçadas com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,8 se mostra superior àquela dos materiais com essa razão igual a 3,0. Os maiores valores de tenacidade foram obtidos para os materiais que apresentam as menores relações $[\text{SiO}_2]_{\text{silicato}}/[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{sol.}}$ (maiores teores de SA em cada série) e para matrizes mais porosas, possivelmente devido à redução da aderência entre fibra e matriz, principalmente se os poros estiverem concentrados na região de interface.

- A porosidade aparente e a absorção de água aparente aumentam com o aumento da quantidade de SA presente no sistema e tendem a diminuir com o aumento da relação solução/sólidos, assim como com o aumento da razão $[\text{SiO}_2]_{\text{silicato}}/[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{sol.}}$.

- De forma geral, observa-se que o aumento da concentração de sílica proveniente do silicato de sódio não influi significativamente na resistência mecânica à compressão e à flexão dos MAA. Da mesma forma, o aumento da quantidade total de sílica solúvel em solução (fornecida pelo silicato e pela SA dissolvida) também não interfere significativamente em seu desempenho mecânico. Além disso, parte da sílica solúvel necessária à obtenção das argamassas álcali-ativadas pode ser satisfatoriamente fornecida pela SA, sem prejuízo das características físicas e mecânicas dos produtos.

Após a avaliação das propriedades de dimensionamento das duas matrizes com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ distintas, que correspondem aos extremos de substituição do MC por SA (PVA 3.0 100MC-00SA e PVA 3.8 82MC-18SA), destaca-se que:

- A matriz 3.8 82MC-18SA parece proporcionar melhores condições para um maior deslizamento antes do rompimento das fibras ou de seu completo arrancamento da matriz. Apesar da diferença de comportamento das fibras quando

embebidas nas duas diferentes matrizes, os parâmetros de dimensionamento relacionados à interface fibra-matriz são similares para ambas as formulações, o que indica que a incorporação da SA não afeta significativamente as propriedades de interface fibra-matriz. A ligação química entre fibra e matriz (G_d), a tensão necessária para a perda de adesão (σ_a) e a tensão friccional no início do arrancamento (τ_0) não são afetadas pelo aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

- Os resultados obtidos indicam que a aderência das fibras de PVA a matrizes álcali-ativadas à base de metacaulim é mais baixa do que aquela observada para MAA produzidos a partir de cinzas volantes ou para matrizes de cimento Portland, o que pode estar relacionado tanto ao comprimento de embebedimento da fibra na matriz quanto às propriedades químicas das matrizes.

- O emprego de fibras de PVA sem tratamento superficial parece ser mais vantajoso na melhoria das propriedades dos compósitos avaliados, embora estudos mais aprofundados ainda sejam necessários para que se possa entender corretamente as propriedades de interface entre fibra e matriz nesses compósitos.

- Ambas as matrizes apresentam valores de módulo de elasticidade (E_m) satisfatórios, porém os valores de tenacidade à fratura (K_m) são muito elevados, implicando em elevada energia de fissuração da matriz (J_{tip}), sendo este um dos fatores que impede que os compósitos estudados apresentem comportamento *strain-hardening*.

- A resistência à tração no primeiro pico dos dois compósitos é bastante elevada e muito próxima à máxima tensão por eles suportada. Em ambos os casos caracteriza-se o comportamento *strain-softening* com pouca deformação até a ruptura, embora a matriz com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,8 apresente maior capacidade de formação de múltiplas fissuras que aquela com esta razão igual a 3,0.

- Os compósitos estudados não se adequam aos critérios de dimensionamento estabelecidos para que se obtenha o comportamento *strain-hardening*. A análise dos parâmetros empregados no dimensionamento de SHCC sugere as seguintes estratégias para a adequação das matrizes estudadas:

aumentar a razão $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ adotada; reduzir a quantidade de agregados utilizada; empregar fibras de PVA sem tratamento superficial; adotar um maior comprimento de embebimento das fibras na matriz, por meio do emprego de fibras mais compridas (12 mm de comprimento, por exemplo); estudar compósitos com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mais elevada; ativar os compósitos com solução alcalina composta apenas por NaOH; realizar a incorporação de um maior volume de fibras.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho apresenta os resultados da caracterização física, mecânica e dos parâmetros de dimensionamento para o comportamento *strain-hardening* de argamassas álcali-ativadas à base de metacaulim e reforçadas com fibras de PVA. As principais conclusões deste trabalho são:

- A SA pode ser satisfatoriamente empregada como fonte de sílica solúvel na substituição parcial do silicato de sódio em MAA de baixo impacto ambiental, sem prejuízo das características físicas e mecânicas dos produtos.

- A adição de 2% vol. de fibras de PVA, de modo geral, promove o comportamento *deflection-hardening* nos compósitos estudados, com aumento substancial de tenacidade, embora não seja capaz de possibilitar o comportamento *strain-hardening*.

- A opção por matrizes com maior razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pode ser mais interessante quando se deseja obter compósitos reforçados com maior ductilidade.

- Diversas estratégias podem ser adotadas para a adequação dos MAA estudados aos parâmetros necessários à obtenção do comportamento *strain-hardening*, seja no âmbito de propriedades das fibras, das matrizes ou da interface fibra-matriz.

- Dentre as estratégias sugeridas para a otimização do compósito destacam-se o aumento da razão $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$; a redução da quantidade de agregados utilizada; o emprego de fibras com maior comprimento; a ativação dos compósitos com solução composta apenas por NaOH; e a incorporação de maiores volumes de fibras.

5.1. Sugestões para trabalhos futuros

Para a continuidade deste trabalho, recomenda-se que sejam avaliados os impactos da adoção das estratégias de otimização sugeridas nas propriedades relacionadas ao dimensionamento de SHCC, de forma que se possa entender melhor como essas propriedades podem ser melhoradas, a fim de se viabilizar a produção de MAA de baixo impacto ambiental com comportamento *strain-hardening*.

REFERÊNCIAS

- AİTCIN P. C.; MINDESS, S. **Sustainability of concrete**. New York, Spon Press: 2011.
- ALOMAYRI, T.; LOW, I. M. **Synthesis and characterization of mechanical properties in cotton fiber-reinforced geopolymer composites**. Journal of Asian Ceramic Societies, 1. Elsevier, 2013. p. 30–34.
- ALOMAYRI, T.; SHAIKH, F. U. A.; LOW, I. M. **Characterisation of cotton fibre-reinforced geopolymer composites**. Composites: Part B, 50. Elsevier, 2013. p. 1–6.
- ALOMAYRI, T.; SHAIKH, F. U. A.; LOW, I. M. **Mechanical and thermal properties of ambient cured cotton fabric-reinforced fly ash-based geopolymer composites**. Ceramics International, 40. Elsevier, 2014. p. 14019–14028.
- 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, 47. Springer, 2012. p. 6958–6965.
- ALZEER, M.; MACKENZIE, K. J. D. **Synthesis and mechanical properties of novel composites of inorganic polymers (geopolymers) with unidirectional natural flax fibres (*phormium tenax*)**. Applied Clay Science, 75-76. Elsevier, 2013. p. 148–152.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215. **Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro, ABNT, 1996.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 248: **Agregados – Determinação da composição granulométrica**. Rio de Janeiro, ABNT, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13276. **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência**. Rio de Janeiro, ABNT, 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8522. **Concreto – Determinação do módulo estático de elasticidade à compressão**. Rio de Janeiro, ABNT, 2008.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM C293 - 02. **Standard test method for flexural strength of concrete (using simple beam with center-point loading)** West Conshohocken, PA. ASTM International, 2002.
- AYDIN, S.; BARADAN, B. **The effect of fiber properties oh high performance alkali-activated slag/silica fume mortars**. Composites: Part B, 45. Elsevier, 2013. p. 63–69.
- BAJZA, A.; ROUSEKOVÁ, I.; ŽIVICA, V. **Silica fume – sodium hydroxide binding systems**. Cement and Concrete Research, 28. Elsevier, 1998. p. 13–18.
- BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J. G.; CHENG, Y.-B. **Resistance of alkali-activated slag concrete to alkali-aggregate reaction**. Cement and Concrete Research, 31. Elsevier, 2001a. p. 331–334.

BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J. G.; CHENG, Y.-B. **Resistance of alkali-activated slag concrete to carbonation**. Cement and Concrete Research, 31. Elsevier, 2001b. p. 1277–1283.

BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J. G.; CHENG, Y.-B. **Sulfate attack on alkali-activated slag concrete**. Cement and Concrete Research, 32. Elsevier, 2002. p. 211–216.

BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J. G.; CHENG, Y.-B. **Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack**. Cement and Concrete Research, 33. Elsevier, 2003. p. 1607–1611.

BENTUR, A.; MINDESS, S. **Fibre reinforced cementitious composites**. 2. ed. CRC Press, 2006.

BERNAL, S. A.; GUTIERREZ, R.; DELVASTO, S.; RODRIGUEZ, E. **Performance of an alkali-activated slag concrete reinforced with steel fibers**. Construction and Building Materials, 24. Elsevier, 2010. p. 208–214.

BERNAL, S. A.; RODRÍGUEZ, E. D.; GUTIÉRREZ, R. M.; PROVIS, J. L.; DELVASTO, S. **Activation of metakaolin/slag blends using alkaline solutions based on chemically modified silica fume and rice husk ash**. Waste and Biomass Valorization, 3. Springer, 2012. p. 99–108.

BERNAL, S. A.; KRIVENKO, P. V.; PROVIS, J. L.; PUERTAS, F.; RICKARD, W. D. A., SHI, C.; VAN RIESSEN, A. Other Potential Applications for Alkali-Activated Materials. In: PROVIS, J.L.; DENVENTER, J.S.J. (Ed.). **Alkali Activated Materials**. Rilem State of the Arts Reports. Springer, 2014. p. 339–379.

BETTERMAN, L.R.; OUYANG, C.; SHAH, S.P. **Fiber-Matrix Interaction in Microfiber-Reinforced Mortar**. Advanced Cement Based Materials, 2. Elsevier, 1995. p.53–61.

BHUTTA, A.; BORGES, P. H. R.; BANTHIA, N. **Mechanical properties of MK-based geopolymer composites reinforced with PVA and PET fibers**. Proceedings of the 9th Rilem International Symposium on Fiber Reinforced Concrete (BEFIB 2016); Vancouver, Canadá, 2016.

BONDAR, D.; LYNDALE, C. J.; MILESTONE, N. B.; HASSANI, N.; RAMEZANIANPOUR, A. A. **Engineering Properties of Alkali Activated Natural Pozzolan Concrete**. Proceedings of the Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies; Ancona, Itália, 2010.

BORGES, P. H. R.; LOURENÇO, T. M. F.; FOUREAUX, A. F. S. **Estudo comparativo da análise de ciclo de vida de concretos geopoliméricos e de concretos à base de cimento Portland (CP II)**. Ambiente Construído, 14. 2014, p. 153–168.

BORGES, P. H. R.; BHUTTA, A.; BAVUZZO, L.; BANTHIA, N. **Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio on mechanical behavior and capillary sorption of MK-based alkali-activated composites reinforced with PVA fibers**. Materials and Structures, 50. Rilem, 2017.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. **Descrições estruturais cristalinas de zeólitos**. Química Nova, v. 30, n. 1. PubliSBQ, 2007. p. 178–188.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. São Paulo: LTC, 2008.

CORREIA, E. A. S. **Compósitos de Matriz Geopolimérica Reforçados com Fibras Vegetais de Abacaxi e de Sisal**. 2011. 82 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

CORREIA, E. A. S.; TORRES, S. M.; ALEXANDRE, M. E. O.; GOMES, K. C.; BARBOSA, N. P.; BARROS, S. **Mechanical Performance of Natural Fibers Reinforced Geopolymer Composites**. Materials Science Forum, 758. Trans Tech Publications, 2013. p. 139 –145.

DAVIDOVITS, J. **Solid-Phase Synthesis of a Mineral Blockpolymer by Low Temperature Polycondensation of Alumino-Silicate Polymers: Na-poly(sialate) or Na-PS and Characteristics**. Proceedings of IUPAC Symposium on Long-Term Properties of Polymers and Polymeric Materials, Estocolmo, 1976. Disponível em: <http://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/IUPAC_76.pdf>. Acesso em 10 out. 2015.

DAVIDOVITS, J. **Mineral Polymers and Methods of Making Them**. US Patent 4349386 A. 1982.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymers: Inorganic polymeric new materials**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 37. Springer, 1991. p. 1633-1656.

DAVIDOVITS, J. **Properties of geopolymer cements**. Proceedings of First international conference on alkaline cements and concretes, 1994. p. 131-149.

DAVIDOVITS, J. **30 Years of Successes and Failures in Geopolymers Applications: Market Trends and Potential Breakthroughs**. Proceedings of Geopolymer 2002 Conference, Melbourne, Austrália, 2002.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Cement: A Review**, Institut Géopolymère, Saint-Quentin, França, 2013. Disponível em: <http://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/GPCement2013.pdf>. Acesso em: 10 out. 2015.

DE SILVA, P.; SAGOE-CRENSTIL, K.; SIRIVIVATNANON, V. **Kinetics of geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2** . Cement and Concrete Research, 37. Elsevier, 2007. p. 512–518.

DIAS, D. P.; THAUMATURGO, C. **Fracture toughness of geopolymeric concretes reinforced with basalt fibers**. Cement & Concrete Composites, 27. Elsevier, 2005. p. 49–54.

DUXSON, P.; LUKEY, G. C.; SEPAROVIC, F.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels**. Industrial & Engineering Chemistry Research, 44. American Chemical Society, 2005. p. 832–839.

DUXSON, P. **The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers**. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Biomolecular) – Faculdade de Engenharia, The University of Melbourne, Austrália. 2006.

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

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Crucial insights on the mix design of alkali-activated cement-based binders. In: TORGAL, F. P.;

LABRINCHA, J. A.; LEONELLI, C.; PALOMO, A.; CHINDAPRASIRT, P. (Ed.). **Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes**. Woodhead Publishing. Elsevier, 2015. p. 49–73.

HE, P.; JIA, D.; LIN, T. WANG, M. ZHOU, Y. **Effects of high temperature heat treatment on the mechanical properties of unidirectional carbon fiber reinforced geopolymer composites**. *Ceramics International*, 36, Elsevier, 2010. p. 1447–1453.

HEAH, C. Y.; KAMARUDIN, H.; MUSTAFA AL BAKRI, A. M.; BNHUSSAIN, M.; LUQMAN, M.; KHAIRUL NIZAR, I.; RUZAIDI, C. M.; LIEW, Y. M. **Kaolin-based geopolymers with various NaOH concentrations**. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 20. Springer, 2013. p. 313–322.

HENON, J.; ALZINA, A.; ABSI, J.; SMITH, D. S.; ROSSIGNOL, S. **Porosity control of cold consolidated geomaterial foam: Temperature effect**. *Ceramics International*, 38. Elsevier, 2012. p. 77–84.

JIN, M.; CHEN, Liang; CHEN, Linwei; JIN, Z. **Influences of Fiber Content on Mechanical Properties of Geopolymer Reinforced by Polyester Fibers**. *Applied Mechanics and Materials*, 159. Trans Tech Publications, 2012. p. 141–145.

JUENGER, M. C. G.; WINNEFELD, F.; PROVIS, J. L.; IDEKER, J. H. **Advances in alternative cementitious binders**. *Cement and Concrete Research*, 41. Elsevier, 2011. p. 1232–1243.

KANDA, T.; LI, V. C. **Multiple cracking sequence and saturation in fiber reinforced cementitious composites**. *Concrete Research and Technology*, 9. Japan Concrete Institute, 1998. p. 19–33.

KANDA, T.; LI, V. C. **Practical design criteria for saturated pseudo strain hardening behavior in ECC**. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 4. Japan Concrete Institute, 2006. p. 59–72.

KHATER, H. M. **Effect of silica fume on the characterization of the geopolymer materials**. *International Journal of Advanced Structural Engineering*, 5. Springer, 2013.

KOMLJENOVIĆ, M. Mechanical strength and Young's modulus of alkali-activated cement-based binders. In: TORGAL, F. P.; LABRINCHA, J. A.; LEONELLI, C.; PALOMO, A.; CHINDAPRASIRT, P. (Ed.). **Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes**. Woodhead Publishing. Elsevier, 2015. p. 171–215.

KOMNITSAS, K. A. **Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities**. In: *International Conference on Green Buildings and Sustainable Cities*, 2011, Bolonha. *Procedia Engineering*, 21. Elsevier, 2011. p. 1023–1032.

KONG, D. L. Y.; SANJAYAN J. G.; SAGOE-CRENTSIL, K. **Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures**. *Cement and Concrete Research*, 37. Elsevier, 2007. p. 1583–1589.

KONG, D. L. Y., SANJAYAN J. G. **Damage behavior of geopolymer composites exposed to elevated temperatures**. *Cement & Concrete Composites*, 30. Elsevier, 2008. p. 986–991.

- LEE, B. Y.; CHO, C.-G.; LIM, H. H. J.; SONG, J.-K.; YANG, K.-H.; LI, V. C. **Strain hardening fiber reinforced alkali-activated mortar – A feasibility study**. Construction and Building Materials, 37. Elsevier, 2012. p. 15–20.
- LI, V. C.; LEUNG, C. K. Y. **Steady-state and multiple cracking of short random fiber composites**. Journal of Engineering Mechanics, 118. ASCE, 1992. p. 2246–2264.
- LI, V. C.; WANG, S.; WU, C. **Tensile strain-hardening behavior of polyvinyl alcohol engineered cementitious composite (PVA-ECC)**. ACI Materials Journal, 98. American Concrete Institute, 2001. p. 483–492.
- LI, V. C.; WU, C.; WANG, S.; OGAWA, A.; SAITO, T. **Interface Tailoring for Strain-Hardening Polyvinyl Alcohol-Engineered Cementitious Composite (PVA-ECC)**. ACI Materials Journal, 99. American Concrete Institute, 2002. p. 463–472.
- LI, V. C. **On Engineered Cementitious Composites (ECC) – A Review of the Material and Its Applications**. Journal of Advanced Concrete Technology, 1. Japan Concrete Institute, 2003. p. 215–230.
- LI, Z.; ZHANG, Y.; ZHOU, X. **Short Fiber Reinforced Geopolymer Composites Manufactured by Extrusion**. Journal of Materials in Civil Engineering, 17. ASCE, 2005. p. 624–631.
- LI, W.; XU, J. **Mechanical properties of basalt fiber reinforced geopolymeric concrete under impact loading**. Materials Science and Engineering A, 505. Elsevier, 2009. p. 178–186.
- LIN, T.; JIA, D.; HE, P.; WANG, M.; LIANG, D. **Effects of fiber length on mechanical properties and fracture behavior of short carbon fiber reinforced geopolymer matrix composites**. Materials Science and Engineering A, 497. Elsevier, 2008. p. 181–185.
- LIN, T.; JIA, D.; HE, P.; WANG, M. **Thermal-mechanical properties of short carbon fiber reinforced geopolymer matrix composites subjected to thermal load**. Journal of Central South University of Technology, 16. Springer, 2009. p. 881–886.
- LIN, T.; JIA, D.; HE, P.; WANG, M. **In situ crack growth observation and fracture behavior of short carbon fiber reinforced geopolymer matrix composites**. Materials Science and Engineering A, 527. Elsevier, 2010. p. 2404–2407.
- LIN, Z.; KANDA, T.; LI, V. C. **On interface property characterization and performance of fiber-reinforced cementitious composites**. Concrete Science and Engineering, 1. RILEM Publications, 1999. p. 173–184.
- LLOYD, N. A.; RANGAN, B. V. **Geopolymer Concrete: A review of development and opportunities**. In: Conference on Owr World in Concrete & Structures (OWICs), 35. 2010, Cingapura. CI-Premier PTE LTD, 2010.
- MADHESWARAN, C. K.; GNANASUNDAR, G.; GOPALAKRISHNAN, N. **Performance of Laced Reinforced Geopolymer Concrete (LRGPC) Beams Under Monotonic Loading**. In: MATSAGAR, V. (Ed.) **Advances in Structural Engineering**. Springer, 2015. p. 355–367.
- MAGALHÃES, M. S. **Caracterização experimental de compósitos cimentícios reforçados com fibras de PVA: Processo de fratura, propriedades térmicas,**

deformações diferidas e estabilidade térmica. 2010. 219 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MARANAN, G.; MANALO, A.; KARUNASENA, K.; BENMOKRANE, B. **Bond Stress-Slip Behavior: Case of GFRP Bars in Geopolymer Concrete.** Journal of Materials in Civil Engineering, 27. ASCE, 2015.

MARTEN, F. L. Vinyl Alcohol Polymers. In: MARK, H. F.; KROSCWITZ J. I.; BIKALES, N. (Ed.). **Encyclopedia of Polymer Science and Technology.** Vol. 8. John Wiley & Sons Inc., Nova Iorque: 2001.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: Microstructure, Properties, and Materials.** 3. ed. New York: McGraw-Hill, 2006.

MECHTCHERINE, V.; SILVA, F. A.; BUTLER, M.; ZHU, D.; MOBASHER, B.; GAO, S.-L.; MÄDER, E. **Behavior of Strain-Hardening Cement-Based Composites Under High Strain Rates.** Journal of Advanced Concrete Technology, 9. Japan Concrete Institute, 2011. p. 51–62.

MITCHELL, D.R.G.; HINCZAK, I.; DAY R.A. **Interaction of silica fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes.** Cement and Concrete Research, 28. Elsevier, 1998. p. 1571–1584.

MOTTA, L. A. C.; AGOPYAN, V.; JOHN, V. M. Caracterização de fibras curtas empregadas na construção Civil. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP.** Departamento de Engenharia de Construção Civil, BT/PCC/450. EPUSP, 2007. 23 p.

NAAMAN, A. E.; REINHARDT, H. W. **Proposed classification of HPFRC composites based on their tensile response.** Materials and Structures, 39. Rilem, 2006. p. 547–555.

NAAMAN, A. E. Tensile strain-hardening FRC composites: Historical evolution since the 1960. In: GROSSE, C. U. (Ed.). **Advances in Construction Materials 2007.** Springer, 2007. p. 181–202.

NAZARI, A.; MAGHSOUDPOUR, A.; SANJAYAN, J. G. **Flexural strength of plain and fibre-reinforced boroaluminosilicate geopolymer.** Construction and Building Materials, 76. Elsevier, 2015. p. 207–213.

NEMATOLLAHI, B.; SANJAYAN, J.; SHAIKH, F. U. A. **Comparative deflection hardening behavior of short fiber reinforced geopolymer composites.** Construction and Building Materials, 70. Elsevier, 2014. p. 54–64.

NEMATOLLAHI, B.; SANJAYAN, J.; SHAIKH, F. U. A. **Tensile Strain Hardening Behavior of PVA Fiber-Reinforced Engineered Geopolymer Composite.** Journal of Materials in Civil Engineering, 27. ASCE, 2015. p. 1–12.

NEMATOLLAHI, B.; SANJAYAN, J.; SHAIKH, F. U. A. **Matrix design of strain hardening fiber reinforced engineered geopolymer composite.** Composites: Part B, 89. Elsevier, 2016. p. 253–265.

NEMATOLLAHI, B.; QIU, J.; YANG, E.-H.; SANJAYAN, J. **Micromechanics constitutive modelling and optimization of strain-hardening geopolymer composite.** Ceramics International, 43. Elsevier, 2017. p. 5999–6007.

NĚMEČEK, J.; ŠMILAUER, V.; KOPECKÝ, L. **Nanoindentation characteristics of alkali-activated aluminosilicate materials**. Cement & Concrete Composites, 33. Elsevier, 2011. p. 163–170.

NG, T. S.; HTUT, T. N. S.; FOSTER, S. J. **Mode I and II fracture behavior of steel fibre reinforced high strength geopolymer concrete: an experimental investigation**. Proceedings of the 7th International Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures (FraMCoS-7); Jeju, Coréia do Sul, 2010.

OBONYO, E.; KAMSEU, E.; MELO, U. C.; LEONELLI, C. **Advancing the use of secondary inputs in geopolymer binders for sustainable cementitious composites: A Review**. Sustainability, 3. MDPI AG, 2011. p. 410–423.

OHNO, M.; LI, V. C. **A feasibility study of strain hardening fiber reinforced fly ash-based geopolymer composites**. Construction and Materials, 57. Elsevier, 2014. p. 163–168.

OLIVEIRA, A. M. **Fluência a altas temperaturas, aderência fibra-matriz e comportamento mecânico sob ações higrotérmicas de compósitos cimentícios reforçados com fibras de PVA**. 2015. 241 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. Hemus: Curitiba, 2000.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. **Alkali-activated fly ashes – A cement for the future**. Cement and Concrete Research, 29. Elsevier, 1999. p. 1323–1329.

PALOMO, A.; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, A.; CRIADO, M. **“Geopolymers”: same basic chemistry, different microstructure**. Materiales de Construcción, 54. CSIC, 2004. p. 77–92.

PART, W. K.; RAMLI, M.; CHEAH, C. B. **An overview on the influence of various factors on the properties of geopolymer concrete derived from industrial by-products**. Construction and Building Materials, 77. Elsevier, 2015. p. 370–395.

PERRONE, V. C.; SHIMOMUKAY, R.; CLAVIJO JR., E. M.; GARCEZ, E. O.; SILVA FILHO, L. C. P.; FERREIRA, C. A. **Estudo do comportamento à flexão de compósitos cimentícios reforçados com fibras curtas de polipropileno de alta tenacidade**. In: 53º Congresso Brasileiro do Concreto, 2011, Florianópolis. Anais do 53º CBC. IBRACON, Florianópolis, 2011.

PROVIS, J. L.; DUXSON, P.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LUKEY, G. C. **The role of mathematical modelling and gel chemistry in advancing geopolymer technology**. Chemical Engineering Research and Design, 83. Institution of Chemical Engineers, 2005. p. 853–860.

PROVIS, J. L. Activating solution chemistry for geopolymers. In: PROVIS, J. L.; DENVENTER, J. S. J. (Ed.) **Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications**. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2009. p. 50–71.

PROVIS, J. L.; YONG, S. L.; DUXSON, P. Nanostructure/microstructure of metakaolin geopolymers. In: PROVIS, J. L.; DENVENTER, J. S. J. (Ed.) **Geopolymers:**

Structure, processing, properties and industrial applications. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2009. p. 72–88.

PROVIS, J. L. **Geopolymers and other alkali activated materials: why, how and what?** Materials and Structures, 47. Rilem, 2014. p. 11–25.

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. **Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials.** Annual Review of Materials Research, 44. 2014. p. 299–327.

PROVIS, J. L.; BÍLEK, V.; BUCHWALD, A.; DOMBROWSKI-DAUBE, K.; VARELA, B. Durability and Testing – Physical Processes. In: PROVIS, J.L.; DENVENTER, J.S.J. (Ed.). **Alkali Activated Materials.** Rilem State of the Arts Reports. Springer, 2014. p. 277–307.

PROVIS, J. L.; PALOMO, A.; SHI, C. **Advances in understanding alkali-activated materials.** Cement and Concrete Research, 78. Elsevier, 2015. p. 110–125.

PRUD'HOMME, E.; MICHAUD, P.; JOUSSEIN, E.; PEYRATOUT, C.; SMITH, A.; ARRIL-CLACENS, S.; CLACENS, J.M.; ROSSIGNOL, S. **Silica fume as porogen agent in geo-materials at low temperature.** Journal of the European Ceramic Society, 30. Elsevier, 2010. p. 1641–1648.

PUERTAS, F. **Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situación actual y perspectivas de futuro.** Materiales de Construcción, 45. CSIC, 1995. p. 53–64.

PUERTAS, F.; AMAT, T.; VÁZQUEZ, T. **Behavior of alkaline cement mortars reinforced with acrylic and polypropylene fibres.** Materiales de Construcción, 50. CSIC, 2000. p. 69–84.

PUERTAS, F.; AMAT, T.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; VÁZQUEZ, T. **Mechanical and durable behavior of alkaline cement mortars reinforced with polypropylene fibres.** Cement and Concrete Research, 33. Elsevier, 2003. p. 2031–2036.

RANADE, R.; STULTS, M. D.; LEE, B.; LI, V. C. Effects of fiber dispersion and flaw size distribution on the composite properties of PVA-ECC. In: PARRA-MONTESINOS, G. J.; REINHARDT, H. W.; NAAMAN, A. E. (Ed.). **High Performance Fiber Reinforced Cement Composites 6 (HPFRCC).** Springer, 2012. p. 107–114.

RASHAD, A. M. **Alkali-activated metakaolin: A short guide for civil Engineer – An overview.** Construction and Building Materials, 41. Elsevier, 2013a. p. 751–765.

RASHAD, A. M. **Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview.** Construction and Building Materials, 41. Elsevier, 2013b. p. 303–318.

RASOULI, H. R.; GOLESTANI-FARD, F.; MIRHABIBI, A. R.; NASAB, G. M.; MACKENZIE, K. J. D.; SHAHRAKI, M. H. **Fabrication and properties of microporous metakaolin-based geopolymer bodies with polylactic acid (PLA) fibers as pore generators.** Ceramics International, 41. Elsevier, 2015. p. 7872–7880.

REDON, C.; LI, V. C.; WU, C.; HOSHIRO, H.; SAITO, T.; OGAWA, A. **Measuring and modifying interface properties of PVA fibers in ECC matrix.** Journal of Materials in Civil Engineering, 13. ASCE, 2001. p. 399–406.

RICKARD, W. D. A.; VICKERS, L.; VAN RIESSEN, A. **Performance of fibre reinforced, low density metakaolin geopolymers under simulated fire conditions**. Applied Clay Science, 73. Elsevier, 2013. p. 71–77.

RILEM DRAFT RECOMMENDATIONS TC 89-FMT Fracture Mechanics of Concrete – Test Methods. **Determination of fracture parameters (K_{Ic}^s and $CTOD_c$) of plain concrete using three-point bend tests** Materials and Structures, 23. RILEM Publications SARL, 1990. p. 457–460.

RILEM TC 14-CPC. **CPC 11.3: Absorption d'eau par immersion sous vide [Absorption of water by immersion under vacuum]** Materials and Structures, 17. RILEM Publications SARL, 1984. p. 391–394.

RODRÍGUEZ, E. D.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; PAYA, J.; MONZO, J. M.; BORRACHERO, M. V. **Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder**. Cement & Concrete Composites, 35. Elsevier, 2013. p. 1–11.

ROUSEKOVÁ, I.; BAJZA, A.; ŽIVICA, V. **Silica fume – basic blast furnace slag systems activated by alkali silica fume activator**. Cement and Concrete Research, 27. Elsevier, 1997. p. 1825–1828.

SAKULICH, A. R. **Reinforced geopolymer composites for enhanced material greenness and durability**. Sustainable Cities and Society, 1. Elsevier, 2011. p. 195–210.

SANJAYAN, J. G.; NAZARI, A.; POURALIAKBAR, H. **FEA modelling of fracture toughness of steel fibre-reinforced geopolymer composites**. Materials and Design, 76. Elsevier, 2015. p. 215–222.

SHAIKH, F. U. A. **Deflection hardening behavior of short fibre reinforced fly ash based geopolymer composites**. Materials and Design, 50. Elsevier, 2013. p. 674–682.

SHEN, R.; YANG, R. PVA fibre reinforced cement sheets: Production and properties. In: SWAMY, R. N.; BARR, B. (Ed.) **Fibre Reinforced Cement and Concretes: Recent developments**. Elsevier Applied Science. CRC Press, 1989. p. 80–89.

SHI, C.; FERNÁNDES JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. **New cements for the 21st century: the pursuit of an alternative to Portland cement**. Cement and Concrete Research, 41. Elsevier, 2011. p. 750–763.

SILVA, F. A.; MOBASHER, B.; SORANAKOM, C.; TOLEDO FILHO, R. D. **Effect of fiber shape and morphology on interfacial bond and cracking behaviors of sisal fiber cement based composites**. Cement & Concrete Composites, 33. Elsevier, 2011. p. 814–823.

SIMONOVIC, M. **Flexural properties and characterization of geopolymer based sandwich composite structures at room and elevated temperatures**. 2007. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Aeroespacial) – New Brunswick Rutgers Graduate School, The State University of New Jersey, Nova Jersey, 2007.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO – SNIC. **Relatório Anual 2013**. Rio de Janeiro, SNIC, 2013. Disponível em: <<http://www.snic.org.br/pdf/RelatorioAnual2013final.pdf>>. Acesso em: 08 jun. 2017.

STAVRINIDES, G. **Alternative Cements in Concrete Construction: Assessment, Prospects and Commercialization Strategies**. 2010. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Ambiental e de Geomática, University College London, Londres, 2010.

STEVESON, M.; SAGOE-CRENTSIL, K. **Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers. Part I – metakaolin-derived inorganic polymers**, Journal of Materials Science, 40. Springer, 2005a. p. 2023–2036.

STEVESON, M.; SAGOE-CRENTSIL, K. **Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers. Part 2 – Fly ash-derived inorganic polymers**, Journal of Materials Science, 40. Springer, 2005b. p. 4247–4259.

TAKASHIMA, H.; MIYAGAI, K.; HASHIDA, T.; LI, V. C. **A design approach for the mechanical properties of polypropylene discontinuous fiber reinforced cementitious composites by extrusion molding**. Engineering Fracture Mechanics, 70. Elsevier, 2003. p. 853–870.

TORGAL, F. P.; GOMES, J. P. C.; JALALI, S. **Ligantes geopoliméricos: uma alternativa ambiental ao cimento Portland no contexto da economia do carbono**. Betão: revista da APEB, 14. Associação Portuguesa das empresas de Betão Pronto, 2005. Disponível em: <<http://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/4590>>. Acesso em 15 jun. 2017.

TORGAL, F. P.; JALALI, S. Utilization of mining wastes to produce geopolymer binders. In: PROVIS, J. L.; DENVENTER, J. S. J. (Ed.) **Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications**. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2009. p. 267–293.

VAIDYA, S.; ALLOUCHE, E. N. **Strain sensing of carbon fiber reinforced geopolymer concrete**. Materials and Structures, 44. Rilem, 2011. p. 1467–1475.

VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J. L.; DUXSON, P.; LUKEY, G. C. **Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products**. Journal of Hazardous Materials, A139. Elsevier, 2007. p. 506–513.

VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J. L.; DUXSON, P.; BRICE, D. G. **Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials**. Waste Biomass Valor, 1. Springer, 2010. p. 145–155.

VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER J. S. J.; SCHWARTZMAN, A. **The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics**. Minerals Engineering, 12. Elsevier, 1999. p. 75–91.

VAN OSS, H. G.; PADOVANI, A. C. **Cement manufacture and the environment. Part II: environmental challenges and opportunities**. Journal of Industrial Ecology, 7. Massachusetts Institute of Technology, 2003. p. 93–126.

VARELA, B. ROGERS, J. W. Mechanical response of discontinuous filament PVA fiber reinforced geopolymers. In: KRIVEN, W. M.; GYEKENYESI, A. L.; WANG, J.; WIDJAJA, S.; SINGH, D. (Ed.) **Developments in Strategic Materials and Computational Design II: Ceramic Engineering and Science Proceedings**. John Wiley & Sons, 2011. p. 29–34.

- VIJAI, K.; KUMUTHA, R.; VISHNURAM, B. G. **Properties of glass fibre reinforced geopolymer concrete composites**. Asian Journal of Civil Engineering (Building and Housing), 13. Building and Housing Research Center (BHRS), 2012. p. 511–520.
- WANG, S.; LI, V. C. **Engineered Cementitious Composites with High-Volume Fly Ash**. ACI Materials Journal, 104. American Concrete Institute, 2007. p. 233–240.
- YAO, X.; ZHANG, Z.; ZHU, H.; CHEN, Y. **Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry**. Thermochimica Acta, 493, Issues 1–2. Elsevier, 2009. p. 49–54.
- YE, H.; CARTWRIGHT, C.; RAJABIPOUR, F.; RADLIŃSKA, A. **Understanding the drying shrinkage performance of alkali-activated slag mortars**. Cement and Concrete Composites, 76. Elsevier, 2017. p. 13–24.
- YIP, C. K.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder**. Journal of Materials Science, 38. Kluwer Academic Publishers, 2003. p. 3851–3860.
- YIP, C. K.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. **The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation**. Cement and Concrete Research, 35. Elsevier, 2005. p. 1688–1697.
- YUNSHENG, Z.; WEI, S.; ZONGJIN, L. **Impact behavior and microstructural characteristics of PVA fiber reinforced fly ash-geopolymer boards prepared by extrusion technique**. Journal of Materials Science, 41. Springer, 2006. p. 2787–2787.
- YUNSHENG, Z.; WEI, S.; ZONGJIN, L.; XIANGMING, Z.; EDDIE; CHUNGKONG, C. **Impact properties of geopolymer based extrudates incorporated with fly ash and PVA short fiber**. Construction and Building Materials, 22. Elsevier, 2008. p. 370–383.
- YUNSHENG, Z.; WEI, S.; ZONGJIN, L.; XIANGMING, Z. **Geopolymer Extruded Composites with Incorporated Fly Ash and Polyvinyl Alcohol Short Fiber**. ACI Materials Journal, 106. American Concrete Institute, 2009. p. 3–10.
- XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. **The geopolymerisation of alumino-silicate minerals**. International Journal of Mineral Processing, 59. Elsevier, 2000. p. 247–266.
- XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Geopolymerisation of multiple minerals**. Minerals Engineering, 15. Elsevier, 2002. p. 1131–1139.
- ZHAO, Q.; NAIR, B.; RAHIMIAN, T.; BALAGURU, P. **Novel geopolymer based composites with enhanced ductility**. Journal of Materials Science, 42. Springer, 2007. p. 3131–3137.
- ZHANG, Z.; YAO, X.; ZHU, H.; HUA, S.; CHEN, Y. **Preparation and mechanical properties of polypropylene fiber reinforced calcined kaolin-fly ash based geopolymer**. Journal of Central South University of Technology, 16. Springer, 2009. p. 49–52.
- ZHANG, H.-Y.; KODUR, V.; CAO, L.; QI, S.-L. **Fiber Reinforced Geopolymers for Fire Resistance Applications**. Procedia Engineering, 71. Elsevier, 2014. p. 153–158.

ZHENG, Z.; FELDMAN, D. **Synthetic fibre-reinforced concrete**. Progress in Polymer Science, 20. Elsevier, 1995. p. 185–210.

ZHUANG, X. Y.; CHEN, L.; KOMARNENI, S.; ZHOU, C. H.; TONG, D. S.; YANG, H. M.; YU, W. H.; WANG, H. **Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications**. Journal of Cleaner Production, 125. Elsevier, 2016. p. 253–267.

ŽIVICA, V. **Possibilities of a novel use of silica fume in mineral binding systems**. Construction and Building Materials, 13. Elsevier, 1999. p. 271–277.

ŽIVICA, V. **High effective silica fume alkali activator**. Bulletin of Materials Science, 27. Indian Academy of Sciences, 2004. p. 179–182.

ŽIVICA, V. **Effectiveness of new silica fume alkali activator**. Cement & Concrete Composites, 28. Elsevier, 2006. p. 21–25.



PPGEC – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil
Av Amazonas, 7675, Belo Horizonte-MG
www.civil.cefetmg.br/mestrado