



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS
MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

PRODUÇÃO DE FIBRAS HÍBRIDAS DE NYLON 66 COM
CARGAS MINERAIS VIA SOLUTION BLOW SPINNING PARA
REFORÇO DE MATRIZES CIMENTÍCIAS

VALÉRIA DE ANDRADE MAIA

Orientador: Prof. Dr. Thiago Araújo Simões

JOÃO PESSOA/PB
Dezembro/2025

VALÉRIA DE ANDRADE MAIA

**PRODUÇÃO DE FIBRAS HÍBRIDAS DE NYLON 66 COM CARGAS
MINERAIS VIA SOLUTION BLOW SPINNING PARA REFORÇO DE
MATRIZES CIMENTÍCIAS**

Tese apresentada à Universidade Federal da Paraíba,
como parte dos requisitos do Programa de Pós-
Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais do
Centro de Tecnologia, área de concentração em
desenvolvimento e propriedades de materiais, para
obtenção do Título de Doutora.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Araújo Simões

**JOÃO PESSOA/PB
Dezembro/2025**

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M217p Maia, Valéria de Andrade.

Produção de fibras híbridas de nylon 66 com cargas minerais via Solution Blow Spinning para reforço de matrizes cimentícias / Valéria de Andrade Maia. - João Pessoa, 2025.

179 f. : il.

Orientação: Thiago Araújo Simões.

Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Fibras de náilon. 2. Nylon 66. 3. Metacaulim. 4. Caulim. I. Simões, Thiago Araújo. II. Título.

UFPB/BC

CDU 677.494.675(043)

**PRODUÇÃO DE FIBRAS HÍBRIDAS DE NYLON 66 COM CARGAS
MINERAIS VIA SOLUTION BLOW SPINNING PARA REFORÇO DE
MATRIZES CIMENTÍCIAS**

VALÉRIA DE ANDRADE MAIA
Tese de Doutorado avaliada em 19.12.2025

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Thiago Araújo Simões (Presidente)
Orientador PPCEM/UFPB



Prof. Dr. Marçal Rosas F. Lima Filho
Coorientador UFPB



Prof. Dr. Rafael Alexandre Raimundo
Examinador interno/ PPCEM UFPB



Prof. Dr. Antônio da Silva Sobrinho Junior
Examinador Externo ao PPCEM/ DAU-UFPB

Prof. Dr. Aureliano Xavier dos Santos
Examinador Externo ao Instituição/UFRPE

Dedico este trabalho a meus ***Josés***
(*In memoriam*) *José Anísio Maia*
Filho, irmão, e *José Anísio Corrêa*
Maia, pai.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me guiar e dar forças para traçar essa jornada.

Aos meus pais e irmãos e irmã Vânia, princípio de tudo, referências fundamentais na minha formação, por todo apoio, amor e ensinamento de vida.

À minha filha Tainá e minha neta Laura, que deu sentido e iluminaram ainda mais a minha existência, razões do meu viver, que me incentivam a lutar todos os dias por nossos objetivos e por um mundo melhor.

Agradeço especialmente ao meu orientador Prof. Dr. Thiago Araújo Simões pela orientação dada, paciência, por toda confiança e compreensão durante a condução desta pesquisa.

Agradeço aos professores e alunos do programa da Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais que tive o prazer de conhecer e através deles adquirir novos conhecimentos durante as disciplinas cursadas.

Aos técnicos laboratoriais do PPCEM, Lucas (LAMAB), Sebastião (LABEME) e aos colegas de jornada Raquel, Matheus e Nely que contribuíram com a troca de experiências e conhecimentos. Agradeço, em especial ao Prof. Dr. Eliton (LAMAB) que disponibilizou sua técnica e laboratório para que pudesse produzir o material principal desta pesquisa, como também pela disponibilidade, dedicação e gentileza ofertada.

Agradeço aos professores que formaram a banca, por terem aceitado o convite e pela contribuição dada na avaliação deste trabalho.

Por fim, agradeço a todos os que de alguma forma contribuíram para a realização desta Tese.

Desejo luz e paz para a humanidade.

PRODUÇÃO DE FIBRAS HÍBRIDAS DE NYLON 66 COM CARGAS MINERAIS VIA SOLUTION BLOW SPINNING PARA REFORÇO DE MATRIZES CIMENTÍCIAS

RESUMO

O aprimoramento do comportamento pós-fissuração e da absorção de energia em matrizes cimentícias tem impulsionado o desenvolvimento de reforços fibrosos em escalas reduzidas, essenciais para mitigar a fragilidade e a baixa tenacidade inerentes às argamassas e o concreto. Inserido nessa fronteira tecnológica, este trabalho propõe a produção e aplicação de fibras de nylon 66 (PA 66) puras e híbridas, contendo caulim ou metacaulim, obtidas pela técnica de Fiação por Sopros em Solução (*Solution Blow Spinning – SBS*). Quanto à otimização do processo, a técnica *SBS* demonstrou eficácia técnica e viabilidade econômica, onde parâmetros ajustados permitiram a obtenção de fibras de nylon 66 puro com diâmetros sub-micrométricos (média de 162 nm) e morfologia lisa. A incorporação de cargas minerais alterou a reologia da solução, resultando em fibras híbridas de nylon 66/caulim e nylon 66/metacaulim com diâmetros maiores (376 nm e 1,60 μm , respectivamente) e superfície rugosa, característica desejável para o travamento mecânico na pasta hidratada. A incorporação de cargas minerais visou mitigar limitações de aderência e promover melhor interação fibra–matriz. As fibras produzidas foram adicionadas substituindo 1% da massa de cimento Portland CPV-ARI. Paralelamente, avaliou-se a adição direta de metacaulim (1% e 3%) para comparar o reforço fibroso físico com a melhoria química do aditivo pozolânico. A caracterização dos materiais envolveu MEV, FTIR, TG e DRX. O desempenho mecânico foi avaliado por ensaios de resistência à compressão e tração na flexão aos 7 e 28 dias, complementados por análise microestrutural. Os resultados mostraram incremento das resistências para todas as formulações com fibras. As de nylon 66 puro e com caulim apresentaram atuação limitada devido a defeitos e interface fraca. Já as híbridas de nylon 66/metacaulim demonstraram reforço mais eficaz, associado à sinergia entre reforço mecânico e reatividade pozolânica. A adição exclusiva de metacaulim promoveu a maior evolução de resistência, resultando em uma matriz mais densa. A análise microestrutural confirmou que a qualidade da interface fibra–matriz é determinante na transferência de tensões, ratificando o potencial da técnica *SBS* para o desenvolvimento de compósitos cimentícios de maior desempenho e durabilidade.

Palavras-chave: Fibras, Nylon 66, Metacaulim, Caulim, *Solution Blow Spinning*.

PRODUCTION OF HYBRID NYLON 66 FIBERS WITH MINERAL FILLI VIA SOLUTION BLOW SPINNING FOR REINFORCEMENT CEMENTITIOUS MATRICES

ABSTRACT

The improvement of post-cracking behavior and energy absorption in cementitious matrices has driven the development of small-scale fibrous reinforcements, essential for mitigating the fragility and low toughness inherent in mortars and concrete. Within this technological frontier, this work proposes the production and application of pure and hybrid nylon 66 (PA 66) fibers, containing kaolin or metakaolin, obtained by the Solution Blow Spinning (SBS) technique. Regarding process optimization, the SBS technique demonstrated technical efficiency and economic viability, where adjusted parameters allowed the production of pure nylon 66 fibers with sub-micrometer diameters (average of 162 nm) and smooth morphology. The incorporation of mineral fillers altered the solution rheology, resulting in hybrid nylon 66/kaolin and nylon 66/metakaolin fibers with larger diameters (376 nm and 1.60 μm , respectively) and a rough surface, a desirable characteristic for mechanical locking in the hydrated paste. The incorporation of mineral fillers aimed to mitigate adhesion limitations and promote better fiber-matrix interaction. The produced fibers were added replacing 1% of the mass of Portland cement CPV-ARI. In parallel, the direct addition of metakaolin (1% and 3%) was evaluated to compare the physical fibrous reinforcement with the chemical improvement of the pozzolanic additive. The characterization of the materials involved SEM, FTIR, TG, and XRD. Mechanical performance was evaluated by compression and flexural tensile strength tests at 7 and 28 days, complemented by microstructural analysis. The results showed increased strength for all formulations with fibers. Pure nylon 66 and kaolin-containing composites showed limited performance due to defects and a weak interface. Hybrid nylon 66/metakaolin composites, however, demonstrated more effective reinforcement, associated with synergy between mechanical reinforcement and pozzolanic reactivity. The exclusive addition of metakaolin promoted the greatest increase in strength, resulting in a denser matrix. Microstructural analysis confirmed that the quality of the fiber-matrix interface is crucial in stress transfer, reinforcing the potential of the SBS technique for the development of higher-performance and more durable cementitious composites.

Keywords: Fibers, Nylon 66, Metakaolin, Kaolin, Solution Blow Spinning.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
1.1.	Justificativas	18
1.2.	Objetivo	19
1.2.1.	Objetivos Específicos	19
2.	REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1.	O Uso do cimento no mundo, durabilidade e sustentabilidade.....	21
2.2.	Materiais alternativos a serem utilizados em substituição ao cimento	23
2.3.	Caulim.....	26
2.3.1.	Características, composição e estrutura.	27
2.3.2.	Geologia e depósitos de Caulim	30
2.3.3.	Propriedades físicas e aplicações do caulim	32
2.4.	Metacaulim	33
2.4.1.	Características físicas, mineralógicas e químicas do Metacaulim	34
2.4.2.	Aplicações do metacaulim	39
2.4.2.1.	Metacaulim aplicado em argamassas cimentícias.....	39
2.4.3.	Agentes de Amorfização.....	42
2.4.3.1.	Metacaulim produzido	43
2.4.3.2.	Reações Pozolânicas	46
2.5.	Fibras de Reforço: Naturais e Sintéticas.....	49
2.5.1	Poliamidas (Nylon) e o Módulo de Elasticidade.....	50
2.5.2	Comparativo: Poliamida 6 (PA6) vs. Poliamida 6.6 (PA66)	51
2.6.	Nylon 66	52
2.6.1.	Histórico e definição.....	53
2.6.2.	Composição, Produção e Propriedades.....	55
2.6.3.	Aplicações do nylon 66 na indústria da construção.....	57
2.7.	Materiais compósitos	58
2.7.1.	Compósitos Poliméricos	59
2.7.2.	Fibras sintéticas e seu uso em argamassa cimentícia.....	62
2.7.3.	Características mecânicas do uso de fibras sintéticas poliméricas micrométricas em argamassas cimentícias	64
2.7.4.	Comparativo conceitual de Inclusões e Adições.	69
3.	METODOLOGIA.....	71
3.1.	Fluxograma do procedimento experimental	72
3.2.	Materiais	73
3.2.1.	Cimento Portland CP V ARI	73
3.2.2.	Agregado Miúdo	73

3.2.3.	Caulim.....	74
3.2.4.	Metacaulim	74
3.2.5.	Nylon 66	74
3.2.6.	Ácido Fórmico	75
3.2.7.	Aditivo	76
3.3.	Métodos	76
3.3.1.	Produção do Metacaulim	76
3.3.2.	Produção das fibras via SBS.....	77
3.3.3.	Produção de fibras de nylon 66.....	78
3.3.4.	Produção de Fibras de Nylon 66/Caulim.....	79
3.3.5.	Produção das fibras de nylon 66/ metacaulim	80
3.4.	Definição das composições utilizadas na matriz cimentícia	81
3.5.	Inserção das fibras na matriz cimentícia.....	83
3.6.	Caracterização dos materiais	85
3.6.1.	Espalhamento dinâmico de luz (DLS)	85
3.6.2.	Difração de raios-X.....	85
3.6.3.	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	86
3.6.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	86
3.6.5.	Termogravimetria – TG	87
3.6.6.	Ensaio de resistência à compressão e tração	87
3.6.7.	Área superficial específica BET	88
3.6.8.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	88
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	90
4.1.	Caracterização dos materiais	90
4.1.1.	Caulim.....	90
4.1.1.1.	DRX.....	90
4.1.1.2.	DLS.....	91
4.1.1.3.	Granulometria a laser.....	94
4.1.1.4.	Análise termogravimétrica - TG Caulim	96
4.1.2.	Metacaulim	98
4.1.2.1.	DRX do metacaulim	98
4.1.2.2.	Área superficial específica BET	100
4.1.2.3.	Índice de Desempenho com Cimento Portland (7 dias).....	100
4.1.2.4.	Determinação da Finura (Peneira 45 µm).....	101
4.1.3.	Fibra de nylon 66.....	102
4.1.3.1.	Produção da fibra.....	102
4.1.3.2.	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	106
4.1.3.3.	Termogravimetria – TG	107

4.1.3.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	109
4.1.4	Fibra nylon 66/ caulim.....	110
4.1.4.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	116
4.1.4.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	117
4.1.5	Fibra nylon 66/metacaulim.....	119
4.1.5.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	122
4.1.5.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	124
4.1.6.1	Cimento.....	125
4.1.6.2.	Areia normal.....	126
4.1.6.3	Aditivo plastificante	127
4.2	Ensaio de capilaridade e resistência mecânica	128
4.2.1	Ensaio de absorção de água por capilaridade e coeficiente de capilaridade	128
	$C = (m_{90} - m_{10})$ Equação (7).....	130
4.2.2	Ensaio e análise da resistência à compressão e à tração na flexão	131
4.2.3	Análise da MEV da amostra fraturada	141
4.2.4	Análise integrada da caracterização física e química, morfológica e desempenho mecânico e microestrutura das amostras.	156
5.0	CONCLUSÕES FINAIS.....	167
6.0	PERSPECTIVAS	169
7.	REFERÊNCIAS	170

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura cristalina da caulinita	30
Figura 2. Estrutura cristalina da argila caulinitica.....	37
Figura 3. Estrutura cristalina do caulim em 3D	37
Figura 4. Difratoograma do $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	37
Figura 5. Micrografia a) partícula de metacaulim com 1.521 nm b) partículas de metacaulim empilhada	38
Figura 6. Representação da reação de formação da poliamida	54
Figura 7. Possíveis estruturas obtidas na formação de compósitos: a) microcompósito, b) nanocompósito intercalado e c) nanocompósito esfoliado.	60
Figura 8. Classificação das diferentes estruturas possíveis para a formação de compósitos poliméricos: a) particulados, b) fibrosos, e c) lamelares.	61
Figura 9. Microestrutura da pasta de cimento endurecida contendo nanofibras eletrofiadas: a pasta incluindo NFs N66	66
Figura 10. Mecanismo de formação de ponte e preenchimento de nanofibras eletrofiadas na pasta de cimento hidratada.	66
Figura 11. Fluxograma do procedimento experimental	72
Figura 12. Caulim Industrial	74
Figura 13. Metacaulim Produzido	74
Figura 14. Propriedades do Nylon 66	75
Figura 15. Ácido Fórmico	76
Figura 16. Fibras produzidas via SBS com Nylon 66	79
Figura 17. Fibras produzidas via SBS com Nylon 66/Caulim	80
Figura 18. Fibras nylon 66/metacaulim	80
Figura 19. Argamassadeira para mistura do cimento com fibras, areia e água	84
Figura 20. Corpos de prova cilíndricos.	84
Figura 21. Corpos de prova prismáticos	85
Figura 22. Equipamento Microscopia Eletrônica de Varredura - UFPB	87
Figura 23. Equipamentos de ensaios a resistência a: a) compressão e b) tração na flexão	88
Figura 24. Equipamento de ensaio do DSC- LAMAB-UFPB	89
Figura 25. Corpos de prova prismáticos no Ensaio NBR 15259:2005	89
Figura 26. Difração de Raios X do Caulim #325 mesh	91
Figura 27. DLS do Caulim por Intensidade – Amostra 1	92
Figura 28. DLS do Caulim por Intensidade – Amostra 2	93
Figura 29. DLS do Caulim por Intensidade – Amostra 3	94
Figura 30. Distribuição Granulométrica a laser	95
Figura 31. Gráfico de granulometria a laser do caulim	95
Figura 32. Análise termogravimétrica (TG) do caulim	97
Figura 33. DRX do Metacaulim	99
Figura 34. Exemplo de (a) uma magnificação de uma amostra e (b) uma Parte da magnificação da amostra que foi cortada para ter maior precisão.	103
Figura 35. Histograma - Compilado de dados estatísticos referentes aos diâmetros obtidos pela fabricação da amostra selecionada.	104
Figura 36. Imagem de MEV das fibras nylon 66 da amostra selecionada	106
Figura 37. FTIR para as fibras de nylon 66	107
Figura 38. TG das fibras de nylon 66	108
Figura 39. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	109
Figura 40. Morfologia das fibras micrométricas de nylon/ caulim na proporção 1:0,25 com ampliação de 1k, 2k, 5k e 10 k	110
Figura 41. Distribuição do tamanho das fibras de nylon/ caulim na proporção de 1:0,25	112

Figura 42. Morfologia das fibras de nylon/ caulim na proporção 1:0,50 com ampliação de 1k, 2k, 5k e 10 k	112
Figura 43. Distribuição do tamanho das fibras micrométricas de nylon/ caulim na proporção de 1:0,50.....	114
Figura 44. FTIR para as fibras de nylon 66/ caulim (1;0,50).....	116
Figura 45. DSC para as fibras de nylon 66/ caulim (1;0,50).....	118
Figura 46. Morfologia das fibras de nylon/ metacaulim na proporção 1:0,50 com ampliação de 1,15 k, 2k, 5k e 10 k.....	119
Figura 47. Distribuição do tamanho das fibras micrométricas de nylon 66/metacaulim na proporção de 1:0,50.....	121
Figura 48. FTIR para as fibras de nylon 66/ metacaulim (1;0,50).....	123
Figura 49. DSC para as fibras de nylon 66/ metacaulim (1;0,50).....	124
Figura 50. Granulometria da areia normalizada.....	126
Figura 51. Comportamento da resistência à compressão	135
Figura 52. Aumento (%) da resistência a compressão em relação ao valor referência	135
Figura 53. Comportamento da resistência à tração	139
Figura 54. Aumento (%) da resistência a tração em relação ao valor referência	140
Figura 55. MEV da amostra fraturada no ensaio de resistência à tração na flexão da argamassa com fibras de nylon 66 (B) com ampliação de a)5k, b) 2k c)1k d) 459	142
Figura 56. Mapeamento químico por EDS da superfície de fratura da matriz cimentícia adjacente às fibras de nylon 66.....	142
Figura 57. MEV da amostra fraturada no ensaio de resistência à tração na flexão da argamassa com fibras de nylon 66/caulim na proporção 1:0,50 (D) com ampliação de a)3k, b) 1,231k, c)1k, d)500	145
Figura 58. Mapeamento químico por EDS da superfície de fratura da matriz cimentícia adjacente às fibras de nylon 66/ caulim.....	146
Figura 59. MEV da amostra fraturada no ensaio de resistência à tração na flexão da argamassa com fibras de nylon/metacaulim na proporção 1:0,50 com ampliação de a)1,945k, b)1k, c)1k, d)500	148
Figura 60. Mapeamento químico por EDS da superfície de fratura da matriz cimentícia adjacente às fibras de nylon 66/metacaulim.....	151
Figura 61. MEV da amostra fraturada no ensaio de resistência à tração na flexão da argamassa com metacaulim na proporção 1% com ampliação de a) 1,945k b) 1k, c)1k d) 500	152
Figura 62. Mapeamento químico por EDS da superfície de fratura da matriz cimentícia adjacente à metacaulim	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produção Mundial de Caulim.....	27
Tabela 2. Requisitos físicos e químicos do metacaulim.....	35
Tabela 3. Classificação de Metacaulim de baixa, média e alta reatividade.....	36
Tabela 4. Tipos de Poliamida.....	54
Tabela 5. Denominações das frações granulométricas.....	73
Tabela 6. Matriz cimentícia para ensaios de resistência a compressão corpos cilíndricos.....	82
Tabela 7. Matriz cimentícia para ensaios de resistência a tração na flexão corpos prismáticos	82
Tabela 8. Quantidade de material, em massa, para moldagem de seis corpos-de-prova cilíndricos para o ensaio da NBR 15894-2/2010.....	101
Tabela 9. (a) Dados estatísticos referentes a amostra selecionada e (b) Dados estatísticos utilizados para desenvolvimento do histograma e curva de distribuição normal.	105
Tabela 10. Comparação Direta: Proporção 1:0,50 vs. 1:0,25.....	113
Tabela 11. Diâmetro médio e dispersão de diâmetro das fibras.....	115
Tabela 12. Propriedades físicas e mecânicas do cimento CPV ARI	125
Tabela 13. Principais propriedades químicas do cimento CPV ARI.....	126
Tabela 14. Dados Gerais e Propriedades Físico-Químicas.....	127
Tabela 15. Propriedades de Aplicação e Efeitos no Concreto (Mecânica).....	128
Tabela 16. Resultados dos ensaios de absorção de água por capilaridade e coeficiente de capilaridade	129
Tabela 17. Resultados dos ensaios de resistência à compressão das amostras de argamassa cimentícias.....	132
Tabela 18. Resultados dos ensaios de resistência à tração das amostras de argamassa cimentícias.....	137

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Comparação de propriedades típicas entre fibras de Nylon 6 e Nylon 66.....	51
Quadro 2. Comparativo Conceitual: Fíler Físico, Carga mineral em Polímero, Reforço Fibrosos Adição Pozolanica.....	69
Quadro 3. Parâmetros otimizados na Produção das Fibras de nylon 66.....	81

1. INTRODUÇÃO

Atualmente os polímeros sintéticos, especificamente o nylon 66 (PA66), estão sendo testados para uso como reforço na engenharia de compósitos cimentícios com bons resultados de custo-benefício (YANG *et al.* 2021). Neste campo, as fibras podem atuar na superfície fissurada como um efeito de ponte, proporcionando uma melhor resistência à tração residual. Além disso, o uso de fibras nanoestruturadas ou micrométricas podem levar ao desenvolvimento de novas propriedades devido à alta área superficial, ao comprimento alongado e ao alto grau de emaranhamento (LIN *et al.*, 2023). O nylon 66 é um polímero termoplástico sintético multifuncional amplamente utilizado em têxteis, paraquedas, campos biomédicos e materiais funcionais, atualmente sendo testados para a utilização como reforço na engenharia de compósitos cimentícios. Para fins de construção, eles são considerados como fibras adequadas para produtos com uma boa relação custo-qualidade (NGUYEN *et al.*, 2020)

Para Wu *et al.* (2015) apesar da boa relação custo-benefício, o nylon 66, raramente são usados isoladamente na Sistema Cimentício, sua superfície relativamente lisa e sua natureza química, que resulta em uma baixa aderência com a pasta de cimento. Seu desempenho depende de um sistema de "reforços" que podem ser outros materiais fibrosos, aditivos químicos e tratamentos que garantem a compatibilidade e a aderência com a matriz de cimento. Portanto, os reforços com o caulim e metacaulim, que por sua vez são materiais cerâmicos, podem ser associados com polímeros, para melhorar propriedades térmicas, mecânicas e de resistência ao fogo (CAMPOS, 2001).

O metacaulim é considerado como um material sílico-aluminoso, geralmente proveniente da calcinação de argilas cauliníticas entre 600 e 900°C. Ressaltamos que as argilas por si só não têm atividades pozolânicas, mas quando aquecidas liberam os íons hidroxila de sua estrutura cristalina, gerando um novo arranjo atômico. Este processo produz um componente amorfo de grande instabilidade química chamado metacaulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), material responsável pela atividade pozolânica. Por ser uma argila, este material possui uma estrutura constituída em camadas ou lamelas com espessura nanométrica, possuem capacidade de troca de cátions (CTC), são passíveis de intercalação por moléculas orgânicas entre suas lamelas, que são as principais características dos argilominerais e os tornam uma importante classe de reforços de compósitos poliméricos (JANOTKA *et al.*, 2010; SUBASH KONERU *et al.*, 2023; ZHANG *et al.*, 2014).

O caulim, por sua vez, em sua forma não calcinada, pode atuar como um material de enchimento fino (filler) na argamassa, preenchendo os vazios entre os grãos de cimento e agregados. Essa ação proporciona uma microestrutura mais compacta e, potencialmente, a um aumento na resistência mecânica (SILVA, 2001).

Gardolinski e Carrera (2000) afirmaram em seus trabalhos que dentre os argilominerais naturais lamelares utilizados em nanocompósitos, a caulinita ganha destaque por ser uma das mais abundantes na terra e por ter uma alta cristalinidade.

O metacaulim e o caulim podem ser usados, portanto, como carga e reforço para melhorar as limitações da estabilidade dimensional do nylon 66, tendo como funções estratégicas e econômicas, substituindo-o parcialmente, ampliando suas aplicações com a incorporação ou promoção das propriedades físicas e químicas. Estas cargas também podem proporcionar o aumento da densidade do composto, reduzindo a limitação da estabilidade dimensional, além de aumentar a dureza e a temperatura de deflexão da água, podendo formar uma ligação química entre a carga e o polímero ou ainda o volume ocupado pelas cargas afetar as propriedades do composto polimérico. O metacaulim apresenta um grande potencial de inibição da reação álcali-agregado e de resistência ao ataque por sulfatos, o que vem a ser mais um atrativo para o uso deste tipo de material, e pode ajudar na melhoria de propriedades como resistência à compressão; resistência à tração; módulo de elasticidade; inibição da reação álcali-agregado; resistência ao ataque por sulfatos; resistência à penetração de íons cloretos; absorção de água e porosidade; portanto este tipo de reforço confere excelentes propriedades mecânicas, e melhorias na proteção contra corrosão (DINIZ *et al.*, 2023; FUNAHASHI JÚNIOR *et al.*, 2022; HANY *et al.*, 2021; MERAZ *et al.*, 2023; SUBASH KONERU *et al.*, 2023).

É necessário, portanto, a identificação de novos materiais que possibilitem a diminuição do consumo de cimento e consequentemente tornem possível reduzir as emissões de CO₂ e ao mesmo tempo que mantenha as propriedades mecânicas dos materiais de construção preparados a partir destes, em particular resistências mecânicas de médio e longo prazo, em níveis que permitam a sua utilização.

1.1. Justificativas

A introdução de materiais poliméricos e alternativos no uso das argamassas, pastas e concreto é de fundamental importância. Além de diminuir o impacto ambiental, pode ainda melhorar a rigidez, densidade, tenacidade e resistência mecânica das argamassas, pastas e concretos.

Portanto, o uso do nylon 66 pode reforçar argamassas e concretos, promovendo maior resistência e durabilidade. O nylon 66 ou Poliamida 66, é um termoplástico de engenharia reconhecido por sua alta resistência mecânica, tenacidade e estabilidade térmica, tem encontrado uma aplicação inovadora e eficaz na construção civil como aditivo para argamassas cimentícias, pastas e concretos. Incorporada principalmente na forma de fibras, o nylon 66 atua como um reforço estrutural em microescala, aprimorando significativamente as propriedades desses materiais frágeis (LIN *et al.*, 2023).

A principal função do nylon 66 em compósitos cimentícios é o controle da fissuração por retração plástica e por secagem. Durante o processo de cura do cimento, a perda de água gera tensões internas que frequentemente levam à formação de microfissuras. As fibras de nylon 66, distribuídas uniformemente na compósito cimentício, atuam como pontes de transferência de tensão, impedindo a propagação dessas fissuras. Esse mecanismo resulta em um material mais coeso e durável. Estudos e aplicações práticas têm demonstrado que a adição de fibras de nylon 66 promove a uma série de melhorias no desempenho de argamassas e concretos, tanto no estado fresco quanto endurecido (NGUYEN *et al.* 2019; AHMAD e ZHOU, 2022).

Segundo Pakravan *et al* (2010) os elevados preços das fibras de alto módulo têm levado a necessidade de substituí-las por algumas fibras regulares e de baixo preço como reforço em materiais à base de cimento. Segundo Halvaei *et al.*, (2014), o efeito dos tipos de fibras no comportamento à flexão do concreto à base de cimento com agregado fino já foi estudado pelos autores usando fibras nylon 66. Verificou-se também que as fibras nylon 66 aumentam a tenacidade à flexão do concreto de agregado fino. De acordo com o bom desempenho e os baixos preços das fibras poliméricas de baixo módulo utilizadas, concluiu-se que as fibras utilizadas serão úteis para utilização em matrizes à base de cimento. Além disso, o caulim e o metacaulim quando associado à carga de reforço nas fibras poliméricas micrométricas de nylon 66 na matriz cimentícia, pode maximizar o seu desempenho mecânico e por conseguinte a sua durabilidade.

Ressaltamos a importância da investigação sobre o tema pois não existe estudos que abordem a produção de fibras micrométricas de nylon 66 pura e/ou com cargas de reforços de caulim e metacaulim produzidos pelo método (*Solution Blow Spinning* -SBS) com inserção em matrizes cimentícias.

A relevância e o potencial inovador da metodologia proposta já foram demonstrados em etapas preliminares desta pesquisa, resultando no depósito da patente de invenção (MAIA *et al*, 2025) junto ao INPI. No entanto, embora a patente proteja o conceito funcional, ainda se faz necessária uma investigação científica profunda sobre os mecanismos termodinâmicos que regem o processo, lacuna que esta tese busca preencher.

Este estudo, por fim, busca a solução um problema crítico que é um dos maiores desafios dos compósitos cimentícios reforçados com fibras: a qualidade da interface fibra-matriz.

1.2. Objetivo

O objetivo deste estudo é produzir fibras de nylon 66 puras e modificadas com cargas minerais (caulim e metacaulim) pela técnica de *Solution Blow Spinning* (SBS) e avaliar sua influência no desempenho físico-mecânico e microestrutural de argamassas cimentícias.

1.2.1. Objetivos Específicos

- ✓ Otimizar os parâmetros de produção (concentração e taxa de injeção da solução polimérica e pressão do fluxo de gás) para a obtenção de fibras micrométricas de nylon 66 puro, nylon 66/caulim e nylon 66/metacaulim via técnica SBS.
- ✓ Produzir compósitos cimentícios incorporando 1% das fibras produzidas, bem como uma série com adição de metacaulim puro, em substituição parcial ao cimento Portland.
- ✓ Caracterizar as fibras e os compósitos quanto às propriedades morfológicas (MEV), químicas (FTIR) e físicas (absorção de água por capilaridade), verificando a integridade dos materiais e a porosidade da matriz.
- ✓ Avaliar o desempenho mecânico das argamassas reforçadas através de ensaios de resistência à compressão e tração na flexão, comparando os sistemas híbridos (fibra + mineral) com a referência e o sistema com adição mineral pura.

- ✓ Investigar a interface fibra-matriz e os mecanismos de falha em amostras fraturadas, utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. O Uso do cimento no mundo, durabilidade e sustentabilidade

Segundo Reis *et al.* (2022), o uso do cimento Portland tradicional gera grandes impactos ambientais. Aproximadamente 5% das emissões de dióxido de carbono (CO₂) são provenientes das cimenteiras, uma fonte antrópica liberada na atmosfera, estima-se que, para cada tonelada de clínquer produzida, é liberada uma tonelada de CO₂, contribuindo para o aumento do efeito estufa.

A Indústria da Construção geralmente usa o concreto como o principal material de construção (GARTNER e MACPHEE, 2011; MOKHATAR, 2018). É notório que o concreto, que tem como um dos principais insumos, o cimento Portland, é o material mais utilizado em todo o mundo. Por sua vez, a argamassa de cimento Portland é também amplamente utilizada na indústria da construção para nivelamento de pisos, estabilização de encostas e, especialmente, na construção de alvenaria, como para colagem de divisórias, reboco e trabalhos decorativos (NADEEM e POFALE, 2012; GUZMAN, 2001).

No entanto, Rodrigues *et al.* (2017), considera que devido à grande dinâmica e às inovações nos projetos de engenharia, o mercado tem exigido estudos cada vez mais aprofundados sobre esse componente fundamental. Em resposta a essas demandas, novos tipos de concretos foram desenvolvidos para atender às diversas necessidades do setor, variando desde o concreto convencional até opções mais avançadas, como concreto aparente, de alto desempenho, com elevados teores de adições pozolânicas, reforçado com fibras, sustentáveis, coloridos, brancos e auto adensáveis, entre outros. Ribeiro (2014), em relação a durabilidade, chama atenção para o fato de que a construção civil começou a se confrontar com um grande aumento dos danos causados pela deterioração das estruturas a partir da segunda metade do século XX, quando os gastos com reparos aumentaram significativamente. Assim, os mecanismos de deterioração passaram a ser mais estudados, gerando normas e parâmetros de projeto que estivessem diretamente associados à durabilidade.

Neville (2016), por sua vez, reforça que exceto no que se refere às causas mecânicas, todas as influências negativas sobre a durabilidade envolvem o transporte de fluidos através do concreto. Por essa razão, o conceito de durabilidade está associado ao dos mecanismos de transporte ou de penetração de agentes agressivos em materiais

porosos: capilaridade, migração iônica e permeabilidade. É válido destacar que a deterioração do concreto raramente é decorrente de uma única causa.

Devido ao seu baixo custo, utilização de matérias-primas disponíveis, bem como à excelente resistência mecânica, o concreto se torna o material prioritário de quase todos os construtores. No entanto, a desvantagem deste no material compósito são as fissuras que ocorrem frequentemente na compósito cimentício, levando à redução da resistência de todo o material (MEHTA e MONTEIRO, 2006; NEVIELLE, 2005; NEŽERKA *et al.*, 2019).

Para Tessaro *et al.* (2015), a necessidade de melhorar as estruturas, especialmente em relação à compactação, que é crucial para a função mecânica e durabilidade, levou os profissionais da construção civil a buscarem novas alternativas e práticas relacionadas ao concreto, seja para reduzir os impactos ambientais ou para aumentar sua resistência.

Sobre as argamassas, Li e Ren (2011), esclarece que a principal função das argamassas de revestimento, além do aspecto estético, é a proteção dos elementos estruturais e de vedação. Conforme esclarece Wesołowska (2017), as argamassas auxiliam os elementos de vedação nas funções de estanqueidade à água e aos gases, isolamento térmico/acústico e regularização da superfície dos elementos de vedação. Desta forma, as argamassas de revestimento exercem um importante papel em uma edificação, contribuindo substancialmente para a durabilidade e qualidade da construção (BAÍA *et al.*, 2000).

Assim como no concreto, Tiscoski *et al.* (2017) ressalta que o desempenho das argamassas é afetado também por manifestações patológicas. Os problemas patológicos mais frequentes são: a formação de manchas de umidade, o desprendimento da argamassa de revestimento e a formação de trincas e fissuras (SAHADE *et al.*, 2019; SALOMÃO *et al.*, 2018). Segundo Sahade *et al.*, 2019, a formação de trincas pode ser considerada uma das manifestações patologias mais críticas, pois além de destacar o problema na argamassa de revestimento, pode sinalizar o comprometimento da segurança estrutural e o desempenho da vedação em relação à estanqueidade, durabilidade e isolamento térmico/acústico. Com o intuito de reduzir ou evitar tais manifestações patológicas, as argamassas vêm sendo mais estudadas, visando a busca de melhorias em suas características físicas e propriedades mecânicas. Um dos pontos para obter-se melhorias é a escolha e/ou inserção de novos materiais na produção das argamassas. O objetivo dessas adições é aprimorar as propriedades mecânicas tradicionais e, assim, funcionar

como um reforço para evitar trincas (ERDOGMUS, 2015; MAIA *et al.*, 2019; PEREIRA *et al.*, 2015; SHARDA *et al.*

Ou seja, os materiais à base de cimento são frágeis sob tensões de flexão e tensão em comparação com a compressão. Esta fragilidade provoca a criação e propagação de fissuras na matriz e o enfraquecimento do produto.

Portanto, o aumento da resistência do cimento ganhou a atenção de muitos pesquisadores de materiais de construção. A resistência da pasta de cimento depende de muitos fatores, como condição de cura, processo de hidratação, sua microestrutura e assim por diante (MEHTA E MONTEIRO, 2006; LU *et al.*, 2018; NEVIELLE, 2005). O uso de diferentes aditivos gerou um efeito significativo na modificação da microestrutura, bem como no aumento da resistência mecânica das pastas de cimento endurecidas (PANG *et al.*, 2018; SHAH *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2018).

Entre os diferentes materiais testados, inclui-se aí a utilização de fibras na forma curta ou longa e/ou na forma de têxteis como reforço na matriz de cimento. Verificou-se que a aplicação de fibras em materiais cimentícios acompanhada de resultados desejáveis, como diminuição na criação e propagação de fissuras, aumento na tenacidade e ductilidade da matriz, aumento na capacidade de absorção de energia e aumento nas resistências à tração/flexão.

2.2. Materiais alternativos a serem utilizados em substituição ao cimento

Como se viu a relevância dos compósitos na construção civil não se deve apenas à redução dos impactos ambientais, mas também à possibilidade de obter um material superior ao concreto convencional por meio da adição de materiais avançados. O concreto convencional, segundo Silva Neto (2018), é composto basicamente por água, areia e pedra britada, e apresenta fragilidade em seu comportamento, além de baixa resistência ao impacto, sendo indicado para aplicações tradicionais sem maiores exigências no processo construtivo.

Para mudar essa realidade, Santos e Lopes (2022) explicam que a indústria da construção dispõe de compósitos cimentícios, que são materiais de alta resistência mecânica e alta deformação, constituídos de materiais cimentícios suplementares que reduzem o impacto ambiental da produção do cimento Portland. Exemplos desses compósitos incluem materiais fibrosos como fibras de eucalipto, pinus, fibras puras, poliméricas, polipropileno, sisal, entre outros.

Chinchillas *et al.* (2019) ressaltou que as fibras podem funcionar como reforço em materiais cimentícios, fornecendo resistência a tensões internas, reduzindo a geração de fissuras ao retardar a fratura do elemento e reduzindo a porosidade e a retração, entre outras coisas. Yin *et al.* (2015) reforçou que os materiais cimentícios reforçados com fibras aumentam as propriedades mecânicas e a durabilidade dos materiais cimentício.

Segundo Pelisser *et al.* (2010) as fibras sintéticas ganharam popularidade como elementos de reforço para materiais de construção cimentícios. Para Huang *et al.* (2020) as fibras sintéticas podem ser usadas para reforçar o concreto de forma econômica e ecologicamente correta, e são um substituto para fibras de amianto, aço e vidro. O autor esclarece ainda que a otimização adicional das fibras pode resultar em um custo reduzido de melhoria das propriedades do concreto reforçado com fibras ou até mesmo em melhorias sem aumentar o custo do reforço. Polietileno (PE), poli (álcool vinílico) (PVA), poliamida (PA), polipropileno (PP), aramida, acrílicos (PAN), poliéster (PES), poliamidas (PA) e carbono são exemplos de fibras sintéticas que têm sido usadas em misturas de concreto.

Ahmad e Zhou (2022) em sua revisão esclarece que é crucial observar que as características das fibras sintéticas são altamente variáveis, particularmente em termos de módulo de elasticidade, que é uma propriedade significativa quando as fibras são empregadas na produção de compósitos. Para Ahmad e Zhou (2022) a fibra sintética é uma substância elástica, macroscopicamente simétrica, com alta relação comprimento/espessura (razão de aspecto) e baixa seção transversal.

Para Gomes (2005) as fibras melhoram a distribuição dos esforços em todas as direções e modificam o comportamento frágil das matrizes cimentícias. As fibras de alto modulo de elasticidade, exercem um papel importante na incrementação da resistência à propagação de fissuras, à impactos, à abrasão e principalmente a sua capacidade de absorção de energia (tenacidade), enquanto que as fibras de baixo modulo de elasticidade controla a fissuração proveniente da retração hidráulica nas idades iniciais do compósito (GOMES, 2005).

A fibra sintética orgânica de nylon 66, têm demonstrado em muitos estudos e aplicações práticas que a adição de fibras acarreta uma série de melhorias no desempenho de argamassas e concretos, tanto no estado fresco quanto endurecido (NGUYEN *et al.* 2019; AHMAD e ZHOU, 2022). A principal função da Poliamida 66 em compósitos cimentícios é o controle da fissuração por retração plástica e por secagem. Durante o

processo de cura do cimento, a perda de água gera tensões internas que frequentemente levam à formação de microfissuras.

As fibras de PA 66, distribuídas uniformemente no sistema cimentício, atuam como pontes de transferência de tensão, impedindo a propagação dessas fissuras. Esse mecanismo resulta em um material mais coeso e durável. É importante ressaltar que a dosagem e as dimensões das fibras de nylon 66 devem ser cuidadosamente controladas para garantir os efeitos desejados sem comprometer a trabalhabilidade da mistura. Em resumo, a incorporação de nylon 66 em argamassas, pastas e concretos representa uma abordagem tecnológica avançada para aprimorar o desempenho e a durabilidade dos materiais cimentícios, alinhada com as crescentes demandas por construções mais seguras e resistentes (AHMAD e ZHOU, 2022).

No entanto, para que a fibra de nylon 66 funcione de maneira eficaz, ela raramente é utilizada de forma isolada. Seu desempenho depende de um sistema de "reforços" que podem ser outros materiais fibrosos, aditivos químicos e tratamentos que garantem a compatibilidade e a aderência com a matriz de cimento.

A principal dificuldade do nylon 66 é sua superfície relativamente lisa e sua natureza química, que resulta em uma baixa aderência com a pasta de cimento. Além disso, o ambiente altamente alcalino do cimento pode, a longo prazo, afetar a interface fibra-matriz. Portanto, os reforços utilizados com a fibra de nylon podem ser classificados em duas categorias principais: Reforços Híbridos e Reforços Químicos e Minerais (MEHTA, P. K., e MONTEIRO, 2014). Estes são componentes essenciais para viabilizar o uso do Nylon 66, melhorando a trabalhabilidade da mistura, a aderência fibra-matriz e a durabilidade do compósito (WU *et al.*, 2015).

Em alguns casos, alguns reforços podem incrementar a resistência mecânica, mas quando se avalia o aspecto da durabilidade das estruturas, algumas adições podem ter um efeito de redução da durabilidade pelo consumo da reserva alcalina. As adições pozolânicas, que por um lado promovem o aumento da resistência mecânica e refinamento da estrutura porosa, consomem o hidróxido de cálcio, fato que pode facilitar a carbonatação, e por consequência, comprometer a vida útil das estruturas em concreto armado (HOPPE FILHO, 2008; CASCUDO e CARASEK, 2011).

Campos (2001) considera que a adição de cargas a base de silicatos pode minimizar o efeito de limitações dimensional do nylon 66, portanto, o caulim e o metacaulim pode ser incorporado como reforço em matrizes poliméricas (nylon 66). Esses aditivos visam melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e, possivelmente, a

estabilidade dimensional do polímero. Embora o reforço com fibra de vidro seja o mais comum para o nylon 66 (aumentando significativamente sua rigidez, resistência térmica e estabilidade dimensional), a incorporação de metacaulim e caulim pode oferecer benefícios específicos:

- **Melhora da Rigidez e Dureza:** Assim como outros reforços minerais, o metacaulim e o caulim podem aumentar a rigidez e a dureza do composto de Nylon 66.
- **Redução de Custo:** Em comparação com fibras mais caras, como a fibra de carbono, o metacaulim e o caulim podem ser uma alternativa mais econômica para o reforço.
- **Propriedades de Barreira:** Em alguns casos, a adição de cargas minerais pode melhorar as propriedades de barreira a gases e umidade, o que seria benéfico para o Nylon 66, que é propenso à absorção de água.
- **Melhora da Resistência ao Fogo:** Alguns minerais podem atuar como retardantes de chama, contribuindo para a segurança do material.

No entanto, para que o reforço seja eficaz, é crucial considerar a compatibilidade entre o polímero e o material de reforço, além da dispersão homogênea das partículas na matriz polimérica. Tratamentos de superfície nos aditivos podem ser necessários para melhorar a adesão interfacial e, conseqüentemente, o desempenho do compósito.

2.3. Caulim

O termo caulim ou “china clay” deriva da palavra chinesa Kauling (colina alta) e se refere a uma colina de Jauchau Fu, ao norte da China, onde o material foi extraído por séculos e historicamente utilizado na fabricação de porcelana fina (SILVA, 2001). Segundo Grim (1958, apud Luz *et al* (2008) o termo caulim é utilizado tanto para denominar a rocha que contém a caulinita, como o seu principal constituinte, quanto para o produto resultante do seu beneficiamento. Caulim é uma rocha de granulometria fina, constituída de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro, de cor branca ou quase branca. É um material encontrado na natureza e é originado das rochas sedimentares, composto principalmente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). Seu principal mineral – a caulinita – tem sua fórmula estrutural definida como $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, da qual é composta por cerca de 46% de SiO_2 , 39% de Al_2O_3 e 14% de H_2O (MURRAY,

2007). Esse mineral é provavelmente um dos 6 mais abundantes na crosta terrestre. Possui várias aplicações industriais, principalmente na indústria de papel, devido as suas características de alvura e granulometria, sendo utilizado em menor escala na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas e cimento (IDM, 2025).

Em 2023, a produção mundial total de caulim foi de 14,40 milhões de toneladas (Mt), o Brasil está na 4ª colocação (USGS, 2024). A Tabela 1 mostra, segundo o mesmo autor, os principais produtores de Caulim do ano de 2023.

Tabela 1. Produção Mundial de Caulim

Países	Consumo	
	Em 2023 (10 ³ toneladas)	%
Estados Unidos	4.360	30,26
Índia	3.700 (estimado)	25,68
China	2.100 (estimado)	14,57
Brasil		
(beneficiado)	1.200	8,33
Uzbequistão	500 (estimado)	3,47
Alemanha	380 (estimado)	2,64
República Tcheca	230 (estimado)	1,60
Reino Unido	180 (estimado)	1,25
Outros Países	1.760 (estimado)	12,21
Total Mundial	Aproximadamente 14.410	

Fonte: Adaptado do **USGS**, (2024)

2.3.1. Características, composição e estrutura.

Segundo Murray (2000), o caulim apresenta as seguintes características, facilitando seu uso em diversas aplicações:

- É o único mineral industrial quimicamente inerte em um intervalo grande de pH;
- É branco ou quase branco;

- Tem capacidade de cobertura quando usado como pigmento e como reforçador para aplicações
- Pode ser utilizada Como carga;
- Fácil dispersão;
- Apresenta compatibilidade com praticamente todos os adesivos (proteína, caseína), devido à sua insolubilidade e inércia química;
- Apresenta baixa condutividade térmica e elétrica;
- Apresenta maciez e pouca abrasividade e
- Competitividade em preços com os materiais alternativos

Murray (2000) ainda afirmou que o caulim pode ser utilizado como matéria-prima em diversas indústrias: De papel, cerâmica branca, fibra de vidro, plástico, tintas, borracha, catalisadores para craqueamento de petróleo, concreto de alto desempenho, cimento branco, pesticidas, vidros, adesivos, cosméticos e na indústria farmacêutica.

Portanto, o caulim é um minério argiloso cuja composição é dominada por um grupo de minerais de argila, principalmente a caulinita. Além do mineral principal, o caulim in natura quase sempre contém impurezas que podem variar bastante em quantidade e tipo, dependendo da jazida. Para Luz *et al.* (2008) o caulim é constituído principalmente de caulinita, um silicato de alumínio hidratado, cuja célula unitária é expressa por $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$. O autor acrescenta ainda que a caulinita é um filossilicato (argilo-mineral) com composição química teórica de 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O ; no entanto, podem ser observadas pequenas variações em sua composição.

Silva (2001) acrescenta que o material é formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita e também podem ocorrer os minerais do grupo da caulinita, a saber: diquita, nacrita, folerita, anauxita, colirita e tuesita. E o autor ressalta que além disso, o caulim sempre contém outras substâncias sobre a forma de impurezas, destes traços até a faixa de 40 – 50% em volume, consistindo, de modo geral, de areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio, etc. A fórmula química dos minerais do grupo da caulinita é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde m varia de 1 a 3 e n de 2 a 4.

Silva (2001), ainda chama atenção para o fato que mesmo o mineral caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) seja o principal constituinte do caulim outros elementos além do

alumínio, silício, hidrogênio e oxigênio acham-se geralmente presentes. Normalmente a composição química do caulim é expressa em termos de óxidos dos vários elementos, embora eles possam estar presentes em forma mais complicada e por vezes desconhecida.

Para Santos *et al* (2013), a caulinita pertence ao grupo dos filossilicatos, caracterizados por sua estrutura em camadas. A caulinita possui uma estrutura de camada 1:1, que significa que cada camada individual é composta por duas folhas interligadas (MURAY, 2000):

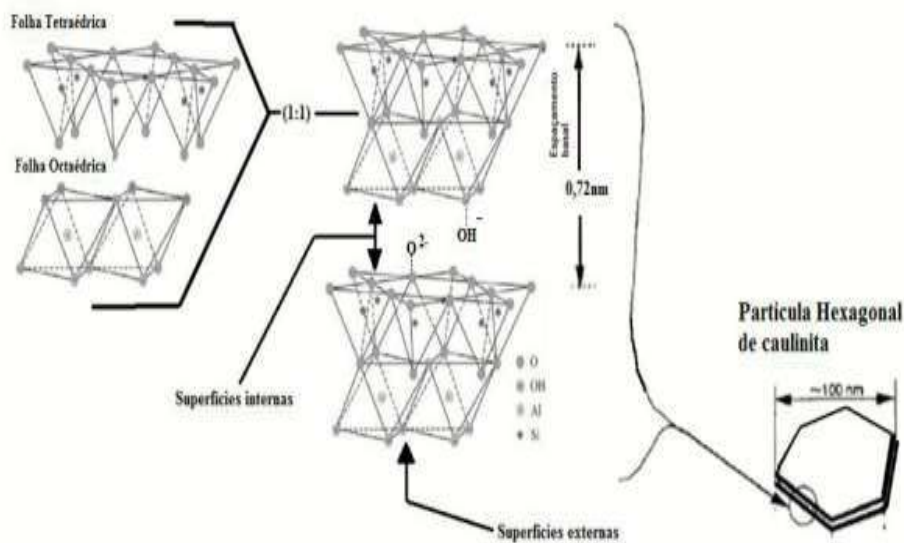
Folha Tetraédrica de Sílica (T): Consiste em unidades de tetraedros de sílica (SiO_4) compartilhando vértices, formando uma rede bidimensional. O oxigênio no vértice superior de cada tetraedro (ápice) é compartilhado com a folha octaédrica adjacente.

Folha Octaédrica de Alumina (O): Composta por unidades de octaedros onde íons de alumínio (Al^{3+}) estão no centro, coordenados por íons de oxigênio (O^{2-}) e grupos hidroxila (OH^-). Essa folha é também referida como folha gibbsítica ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Essas duas folhas se unem para formar uma camada 1:1. A ligação entre a folha tetraédrica e a octaédrica ocorre através do compartilhamento dos oxigênios apicais dos tetraedros de sílica com os íons de alumínio da folha octaédrica (SANTOS, 1989).

Santos (1989) também afirmou que, praticamente, não existe substituição de cátions dentro da estrutura cristalina que é eletricamente neutra. Coelho *et al.* (2007) afirmaram que a superfície interna dos cristais de caulinita é constituída por ânions, de um lado por (OH^-) e de outro por (O^{2-}) e também afirmaram que isso lhe confere um caráter hidrofílico ou lipofóbico. Macêdo Neto (2011) ressalta que o espaçamento entre as lamelas de silicato é de 7,2 Å ou 0,72 nm (espaçamento basal) conforme *Figura 1*.

Figura 1. Estrutura cristalina da caulinita



Fonte: Adaptado de Coelho e Santos (2007) e Rocco (2007), *apud* Macêdo Neto (2011)

Portanto, a pureza e o grau de cristalinidade da caulinita (quão "perfeitas" são suas camadas e como elas se empilham) são fatores cruciais que afetam as propriedades do caulim para suas diversas aplicações industriais.

2.3.2. Geologia e depósitos de Caulim

Os depósitos de caulim aparecem em todo o mundo como China, Itália, Japão, Austrália, México, USA, UK, Espanha, Portugal, Angola, Tailândia e Paquistão (GARDOLINSKI ,2005; CHOO E KIM ,2004; APARÍCIO *et al.*,2004; HART *et al.*,2003). Wilson *et al.* (2006) e Santos (1989) mostraram que no Brasil depósitos de caulim são encontrados nos Estados do Amazonas, Pará, Rio Grande do Norte, Paraíba, Bahia, São Paulo, Rio Grande do Sul. Segundo Luz *et al* (2008) no Brasil, os depósitos de caulim nos Estados do Amazonas, Pará e Amapá são do tipo sedimentar, caracterizando-se por grandes reservas e com propriedades físico-químicas para diversas aplicações industriais, principalmente em revestimento de papel (*coating*). Nas demais Unidades da Federação, verifica-se uma predominância de caulim primário, originado tanto da alteração de pegmatitos como do intemperismo de granitos, destacando-se os Estados de Minas Gerais, Paraíba, São Paulo, Goiás, Santa Catarina e Paraná, portanto no Brasil, existem duas formações de depósito de caulim. Eles são compreendidos como depósitos primários e secundários.

Para Luz *et al* (2008), os caulins primários são resultantes da alteração de rochas *in situ*, devido principalmente, à circulação de fluidos quentes provenientes do interior da crosta, da ação de emanções vulcânicas ácidas ou da hidratação de um silicato anidro de alumínio, seguida da remoção de álcalis. Bristow (1987b) classifica estes caulins como: intemperizados, hidrotermais e solfataras.

- Caulins intemperizado - ocorrem em região de clima tropical (quente e úmido), onde as condições físico-químicas são propícias para a alteração dos feldspatos e de outros alumino-silicatos presentes em granitos e rochas metamórficas.
- Caulins hidrotermal - são formados pela alteração da rocha a partir da circulação de fluidos quentes, provenientes do interior da crosta (ou água juvenil). Neste caso é necessário que a rocha apresente porosidade e permeabilidade adequadas. Os granitos são as "rochas-mãe" mais comuns na formação de depósitos hidrotermais de caulins primários.
- Caulins primários do tipo solfatara são formados pela alteração de rochas a partir da ação de emanções vulcânicas ácidas, constituídas de vapores d'água, ricos em enxofre. O caulim "solfatara" é usado na fabricação de cimento branco, onde a presença da sílica e de sulfato, mesmo em altos teores, não afeta as características do produto.

Bristow 1987a) classifica os caulins secundários em: sedimentares, areias caulínicas e argilas plásticas, refratárias e silicosas.

- Caulim sedimentares- Tem como uma de suas características a elevada percentagem de caulinita (acima de 60%), normalmente, após o beneficiamento, resulta em um produto com especificações adequadas à indústria de papel.
- Areias caulínicas - contêm menos de 20% de caulinita. A areia rejeitada no processo de beneficiamento é, em geral, destinada à construção civil.
- Argilas plásticas (*ball clays*) - são constituídas principalmente de caulinita, com a (s) presença (s) de ilita e material carbonoso. São usadas, principalmente, na indústria cerâmica.
- Argilas refratárias- apresentam uma composição química similar às argilas plásticas, no entanto ocorrem associadas à gibbsita e à haloisita. Quanto maior o teor de alumina de uma argila refratária, maior a sua refratariedade. Esta diminui com a presença de impurezas do tipo ferro e óxido de cálcio.

- Argilas silicosas (*flint clays*) - são constituídas de caulinita, contendo ferro e outros componentes escorificantes.

Souza Santos (1975) considera que as diferentes origens geológicas do caulim resultam em diferenças notáveis na composição mineralógica. Bristow (1987a) considera que os caulins secundários apresentam teores menores de quartzo e mica, mas apresenta uma maior contaminação de óxidos de ferro e titânio, responsáveis pela alteração de sua cor branca original e uma das principais características dos caulins secundários é a granulometria mais fina dos argilominerais.

2.3.3. Propriedades físicas e aplicações do caulim

Silva (2001), relaciona entre as propriedades físicas do caulim mais citadas na literatura as mencionadas abaixo:

- Desfloculação – é o ponto no qual o caulim (na forma de uma barbotina) mais se aproxima de sua viscosidade mínima.
- Tixotropia - é o fenômeno de transformação sol-gel isoterma reversível, ou seja, quanto mais afastada de sua viscosidade mínima está o caulim (na forma de barbotina), maior é a tendência de aumentar sua viscosidade com o tempo, podendo em certos usos, atingir a forma de gel; no entanto, pela agitação volta ao estado físico inicial;
- Viscosidade – é o tempo, em segundos, para escoar volumes de 200 e 250 cm³ de barbotina em viscosímetro de Mariotte;
- Granulometria – é mais grosseira que as dos demais tipos de argila (menos que 0,2 microns);
- Cristalinidade – apresenta lamelas hexagonais bem cristalizadas;
- Densidade real – 2,6 g/cm³;
- Ponto de fusão – de 1.650 a 1.775°C;
- Resistência mecânica – baixa em relação às outras argilas;
- Plasticidade – menos plástico que as demais argilas;
- Morfologia – apresenta partículas lamelares euédricas;

- PH – Depende do poder de troca dos íons e das condições de formação do caulim; é medido com potenciômetro e oscila entre 4,3 e 7.
- Alvura – é a propriedade de medida da refletância do caulim, através de aparelhos como o ZE (*Zeiss Elrepho*), o Photovolt e o GE/*Reflectometer*;
- Módulo de ruptura – medido em atmosferas a 80% de umidade relativa;
- Abrasão – propriedade medida em termos de perda de peso em miligramas.

Para Silva (2001), o caulim é um mineral industrial de características especiais, por ser quimicamente inerte dentro de uma ampla faixa de PH; tem cor branca; apresenta ótimo poder de cobertura quando usado como pigmento ou como extensor em aplicações de cobertura e carga; é macio e pouco abrasivo; possui baixas condutividades de calor e eletricidade; e seu custo é mais baixo que a maioria dos materiais concorrentes.

Suas principais aplicações atualmente são como agentes de enchimento (*filler*) no preparo de papel; como agente de cobertura (*coating*) para papel “*couché*” e na composição das pastas cerâmicas. Em menor escala, o caulim é usado na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, tintas, adesivos, cimentos, inseticidas, pesticidas, produtos alimentares e farmacêuticos, catalisadores, absorventes, dentifrícios, clarificantes, fertilizantes, gesso, auxiliares de filtração, cosméticos, produtos químicos, detergentes e abrasivos, além de cargas e enchimentos para diversas finalidades (SILVA, 2001).

Como se vê, o caulim tem muitas aplicações industriais e novos usos estão constantemente sendo pesquisado e desenvolvidos.

2.4. Metacaulim

O metacaulim é um pó fino, obtido da calcinação da argila caulinita, e historicamente utilizada como pozolanas desde os tempos antigos, sendo encontrada distribuída pela superfície da terra (LACERDA, 2005). O termo “meta”, significa mudança e o “caulim”, termo originado do chinês “*Kauling*” ou “colina alta”, refere-se a

uma colina de Jauchau Fu, de onde o material obtido é formado pela caulinita, de cor branca ou quase branca, indicando um baixo teor de ferro (SILVA, 1993).

A calcinação de argilas cauliníticas ocorrem em temperaturas que variam entre 600 e 900 °C (JANOTKA et al., 2010; SUBASH KONERU et al., 2023; ZHANG et al., 2014). Em relação ao potencial de poluição no processo produtivo para obtenção do metacaulim, este tem menor potencial de poluição que o do cimento. Uma menor temperatura do processo produtivo desse material quando comparada a do cimento (cerca de 1450 °C), implica em uma menor emissão de CO₂ na atmosfera.

Portanto, o metacaulim tem um menor potencial de poluição que o cimento (VICENTINI, ASSUNÇÃO E AKASAKI, 2016). Considerando este fato, juntamente com a sua pozolanicidade, e suas características microestruturais que proporcionam aos materiais cimentícios melhorias nas propriedades do compósito, este material tem sido largamente empregado como substituto do cimento Portland ou como adição pozolânica em estudos envolvendo materiais cimentícios (DINIZ et al., 2023; FUNAHASHI JÚNIOR et al., 2022; HANY et al., 2021; MERAZ et al., 2023; SUBASH KONERU et al., 2023).

2.4.1. Características físicas, mineralógicas e químicas do Metacaulim

Em relação as características físicas, o metacaulim apresenta em sua forma partículas porosas, de formato angular e plano, com a média do tamanho das partículas variando entre 1 a 20 µm, com áreas específicas superiores a 12.000 m²/Kg, e sua densidade pode variar entre 2,20 e 2,60. A sua coloração é clara podendo de acordo com o teor de óxido de ferro presente no matéria-prima (MOLIN, 2005). O tamanho das partículas e a superfície específica são características que estão relacionadas com uma alta atividade pozolânica (MALHOTRA e MEHTA, 1996).

A ABNT NBR 15894:2010 – Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – especifica quais os requisitos físicos e químicos que o metacaulim deve atender para argamassas. É especificado o valor máximo de 10% para resíduos retidos na peneira com abertura de malha de 45 µm (Tabela 2).

Tabela 2. Requisitos físicos e químicos do metacaulim

Componente	Unidade	Limite	Método de ensaio
SiO ₂	%	≥44,0 e ≤65,0	ABNT NBR NM 22 Ou ABNT NBR 14656
Al ₂ O ₃	%	≥44,0 e ≤65,0	ABNT NBR NM 22 Ou ABNT NBR 14656
CaO + MgO	%	≤1,5	ABNT NBR NM 11-22 Ou ABNT NBR 14656
SO ₃	%	≤1,0	ABNT NBR NM 16
Na ₂ O	%	≤0,5	ABNT NBR NM 17
Equivalente alcalino em Na ₂ O	%	≤1,5	ABNT NBR NM 17
Umidade	%	≤ 2,0	ABNT NBR NM 24
Perda de fogo	%	≤ 4,0	ABNT NBR NM 18
Resíduo na peneira com abertura de malha 45 µm	%	≤ 10,0	ABNT NBR NM 15894-3
Índice de desempenho com cimento aos 7 dias	%	≥ 105	ABNT NBR NM 15894-2
Índice de atividade pozolânica Chapelle (opcional)	mgCa(OH) ₂ /gmaterial	≥ 750	ABNT NBR NM 15895
área específica B.E.T. (opcional)	m ² .g ⁻¹	≥ 15	ASTM C-1069

Fonte: Adaptado da ABNT NBR 15894:2010 – Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto

A superfície específica das partículas do metacaulim também estão relacionadas com uma maior taxa de reação pozolânica, ou seja, quanto maior a área específica superficial do material, maior área de dissolução e maior região de precipitação de composto hidratados oferecendo assim uma maior estabilidade e coesão as argamassas cimentícia. Portanto a superfície específica das partículas do metacaulim é uma característica física relevante para um metacaulim mais reativo (MEDINA, 2011).

Como o metacaulim é um aluminossilicato que tem a caulinita (caulim) como mineral principal, sua composição mineralógica varia de acordo com a fonte do caulim.

O caulim quase nunca ocorre na natureza em sua forma mais pura, mas sempre vem acompanhado de impurezas tais como quartzo, hematita, anatásio, muscovita, feldspato e vários outros. A caulinita de alta pureza quando calcinada controladamente pode dá origem ao metacaulim de alta reatividade que é considerado uma pozolana de alto desempenho, sendo um material cerâmico sintético, é constituído basicamente por

sílicato de alumínio hidratado, cuja fórmula química é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (GARDOLINSKI *et al*, 2001; WIL *et al*, 1998).

Portanto, a qualidade do metacaulim é determinado pelo nível de pureza, identificado pelos ensaios de fluorescência de raios X, difração de raios X e EDS, e demais parâmetros como área superficial específica ou perda ao fogo. Estes ensaios determinarão a classificação do metacaulim como sendo de baixa, média ou alta reatividade (Tabela 3). Não existe norma ou especificação rígida com relação a esta classificação, entretanto, as faixas mais usuais de cada parâmetro podem ser determinadas em função das diversas bibliografias obtidas de inúmeras fontes e experiências práticas obtidas de ensaios de laboratórios (ARAUJO *et al.*, 2002; ABREU, 1998; BALOGH, 1994);

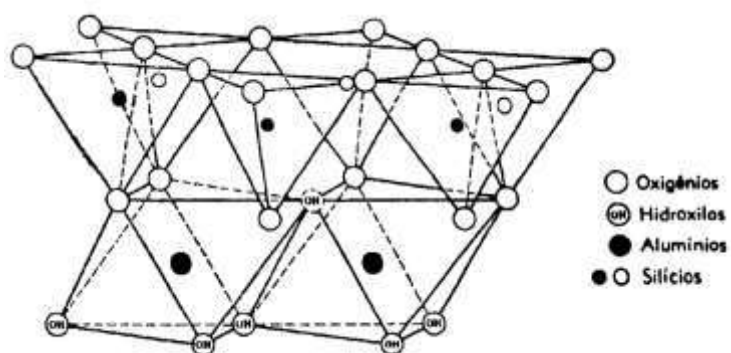
Tabela 3. Classificação de Metacaulim de baixa, média e alta reatividade

Parâmetros	Unidade	Nível de reatividade do Metacaulim		
		Baixa	Média	Alta
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	%	> 70	> 80	> 90
Fe_2O_3	%	-	-	< 5
Na_2O solúvel	%	< 0,1	< 0,1	< 0,1
K_2O solúvel	%	< 0,5	< 0,5	< 0,1
TiO_2	%	< 1,5	< 1,5	< 1,5
MgO	%	< 1,0	< 1,0	< 1,0
CaO	%	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Outros compostos	%	< 0,5	< 0,5	< 0,1
Perda ao Fogo	%	< 10,0	< 7,0	< 4,0
Relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	%	-	-	0,70 a 0,90
Atividade pozolânica com cal	MPA	> 6,0	> 10,0	> 14,0
Atividade pozolânica com Cimento Portland	%	> 75	> 85	> 90

Fonte: Adaptado de Rocha (2018)

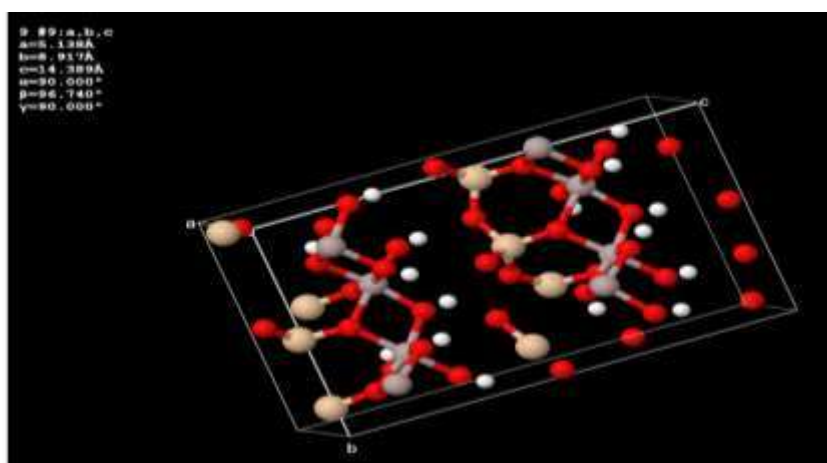
Em relação as características químicas temos que os constituintes básicos do metacaulim são a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3). Segundo Grim (1962) *apud* Souza (2003), os cristais de argila cauliníticas são formados por camadas tetraédricas de silicato (SiO_4) e uma camada octaédrica de gipsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), cujas unidades estão ligadas pelos átomos de oxigênio, conforme Figura 2. Sua célula unitária e difratograma são mostrados na Figura 3 e Figura 4.

Figura 2. Estrutura cristalina da argila caulinítica



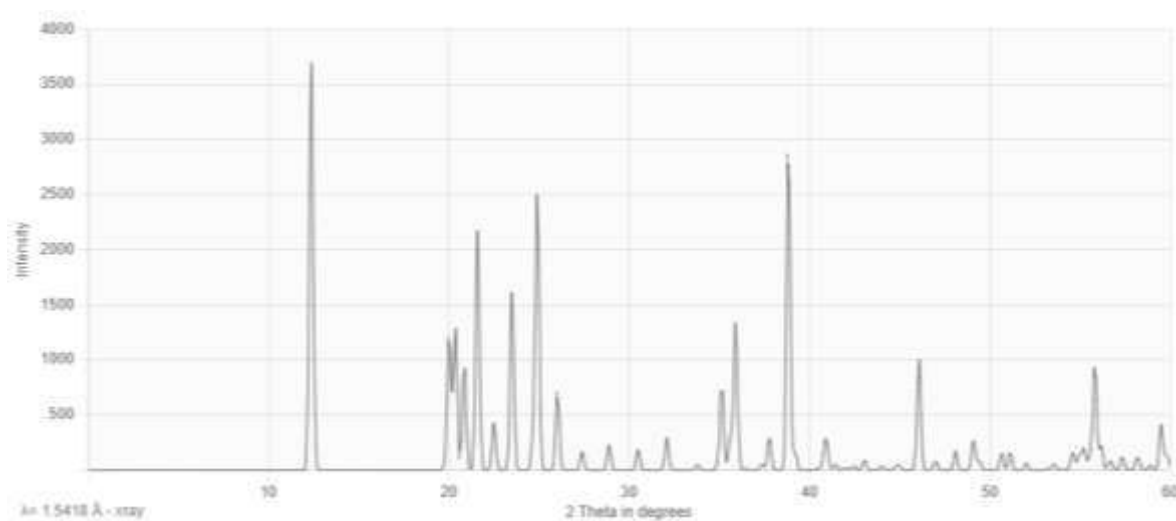
Fonte: (GRIM, 1962 *apud* SOUZA, 2003)

Figura 3. Estrutura cristalina do caulim em 3D



Fonte: https://bdec.dotlib.com.br/inicio_asm/application/5

Figura 4. Difratoograma do $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

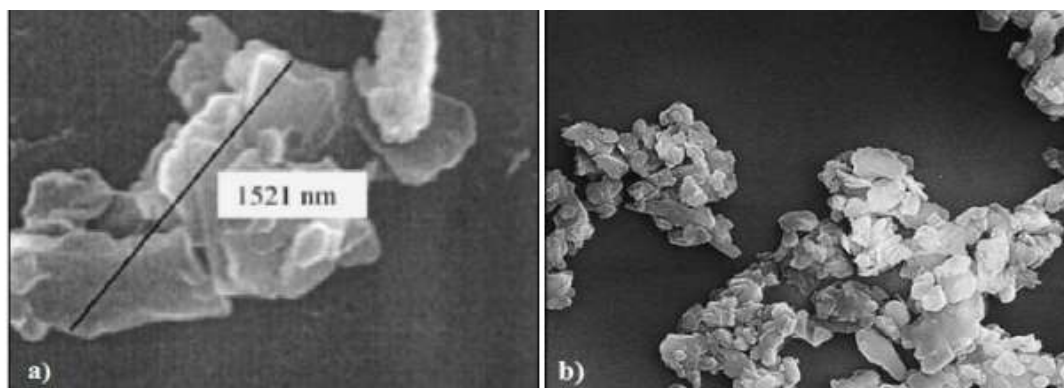


Fonte: https://bdec.dotlib.com.br/inicio_asm/application/5

Em menor proporção no metacaulim encontramos também o Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , Na_2O e K_2O . A pozolanicidade do metacaulim está associada aos altos teores de sílica e alumina. Com presença de água, a sílica e a alumina reagem com o hidróxido de cálcio (CH) formado durante as reações de hidratação cimentícia, dando origem a compostos como os géis de C-S-H e hidratos de aluminossilicato C2ASH8 e hidratos de aluminato de cálcio cristalizado, como C4AH13 e C3AH6. Os produtos formados destas reações auxiliam o refinamento dos poros do material tornando a microestrutura dos materiais cimentícios com adição do metacaulim mais densa, e por conseguinte proporciona melhorias nas propriedades dos compósitos como a redução da absorção da água, aumento da resistência mecânica e da durabilidade dos compósitos (JANOTKA *et al.*, 2010; MERAZ *et al.*, 2023).

Para Mura (1983) os minerais do metacaulim consistem em placas contínuas em um plano, empilhadas na direção perpendicular, cujas espessuras das unidades são de aproximadamente $7,2 \text{ \AA}$. As pontes de hidrogênio mantêm estas unidades unidas entre as camadas, de modo que o mineral não é disperso em água. Suas partículas são muito pequenas, com dimensões máximas laterais entre $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ e $4,0 \text{ }\mu\text{m}$ e espessura entre $0,05 \text{ }\mu\text{m}$ e $2 \text{ }\mu\text{m}$. Nita (2007) estima que o tamanho das partículas do metacaulim variam entre $0,2$ a $15 \text{ }\mu\text{m}$ e sua área específica encontra-se em valores maiores que $12.000 \text{ m}^2/\text{Kg}$. Por sua vez, considera que o metacaulim de alta reatividade apresenta área específica com valores até $60.000 \text{ m}^2/\text{kg}$ e suas partículas são lamelares, Figura 5.

Figura 5. Micrografia a) partícula de metacaulim com 1.521 nm b) partículas de metacaulim empilhada.



Fonte: Mota *et al.* (2016) *apud* Nita (2007)

2.4.2. Aplicações do metacaulim

Em razão das suas propriedades pozolânicas o metacaulim tem sido largamente empregado na Indústria da Construção civil: *No Concreto*: O metacaulim pode ser usado como substituição parcial do cimento em concretos, melhorando a resistência mecânica, a durabilidade e a proteção contra agressões químicas. *Na argamassa*: A adição de metacaulim também aumenta a resistência e durabilidade, além de otimizar o uso de cimento. *Em pisos*: O metacaulim pode ser incorporado a sistemas de revestimento de pisos, contribuindo para sua durabilidade e resistência. Em outras áreas como *revestimentos*: O metacaulim é utilizado em revestimentos, como impermeabilizantes, para melhorar a durabilidade e a resistência. Em *restauro de monumentos*: O metacaulim é utilizado em argamassas de recuperação de monumentos históricos, garantindo a durabilidade e a integridade das estruturas. Além destes usos, o metacaulim é muito utilizado nas indústrias de refratários, tintas, papel, borrachas e produtos químicos.

Atualmente, o metacaulim é mais utilizado na construção civil como adição para concreto, argamassa ou pasta de cimento Portland (DINIZ *et al.*, 2023; FUNAHASHI JÚNIOR *et al.*, 2022; HANY *et al.*, 2021; MERAZ *et al.*, 2023; SUBASH KONERU *et al.*, 2023). Além desses usos, em razão da menor densidade de suas partículas, o metacaulim tem sido associado a redução do peso específico de materiais cimentícios (BARKAT *et al.*, 2019; DINIZ *et al.*, 2023; HANY *et al.*, 2021). Algumas pesquisas como Hany *et al.* (2021) substituíram parcialmente o cimento Portland por diversos materiais pozolânicos, incluindo metacaulim, no estudo de tijolos de terra comprimida com menor teor de cimento. Eles utilizaram teor de 10% de cimento em massa na mistura. O metacaulim substituiu o cimento em 40%. A pesquisa relatou que os resultados aos 28 dias para os tijolos com metacaulim indicaram redução no peso específico seco, redução na resistência à compressão e aumento da absorção de água.

2.4.2.1. Metacaulim aplicado em argamassas cimentícias

Associação Brasileira de Normas Técnicas -ABNT, define argamassas como sendo misturas homogêneas de aglomerantes inorgânicos, agregados miúdos e água, contendo ou não adições minerais e aditivos modificadores de desempenho, e com propriedades de aderência e endurecimento. Estas são muito utilizadas na construção civil de uma forma geral, como material cimentante para o assentamento de alvenaria (paredes), acabamento superficial de alvenaria e concreto (emboço e reboco fino), pisos, etc. São

também utilizadas na produção de alvenarias comuns e estruturais, tubos e diversos outros produtos.

Para Rocha (2005) o metacaulim pode ser utilizado para realçar e melhorar as características mecânicas e reológicas da argamassa fresca. Devido ao formato lamelar de suas partículas, ele viabiliza a diminuição das retrações decorrentes da secagem e endurecimento da argamassa aplicada, pois este acaba funcionando como retentor de água da mistura, reduzindo assim a perda de água para o meio externo quando a argamassa fica exposta ao ar, principalmente depois de aplicada em paredes como revestimento superficial.

Alguns estudos indicam que uso criterioso do metacaulim e do metacaulim de alta reatividade aumenta a resistência mecânica de materiais cuja matriz é cimentícia (argamassas e concretos). A dosagem ideal destas pozolanas, visando à máxima resistência mecânica, situa-se entre 6% e 15% em relação à quantidade em massa de cimento, entretanto, podem chegar até 50% em casos especiais, dependendo da aplicação e dos demais materiais utilizados na mistura (MALHOTRA e MEHTA, 1996)

Galvão (2004) relatou que as argamassas para reforço com traço em massa 1:2,2 (cimento e areia) com adição de 15% de metacaulim em substituição de parte do cimento, apresentaram melhores resultados na proteção contra íons cloretos e carbonatação, bem como maiores resistências à compressão, módulo de elasticidade e tração por compressão diametral, superando amostras sem adição e com sílica ativa na mesma proporção. Todavia, quanto à absorção por imersão, não se identificou diferenças significativas em relação às amostras sem adição.

Mota *et al.* (2011), por sua vez, considerou que em argamassas com metacaulim em substituição do cimento nas proporções de 0% (referência), 5%, 10% e 15%, sendo todas as famílias com traço 1:1:6:1,5 (cimento, cal, areia e relação água/cimento), apresentaram teor ideal 15%, uma vez que se verificaram melhores resultados mecânicos (resistência à compressão, tração por compressão diametral e resistência de aderência à tração) e os ensaios relacionados à durabilidade (absorção total e capilaridade) .

Curcio (1998) realizou estudos com quatro diferentes tipos de metacaulim e sílica ativa, em substituição de 15% da massa de cimento em argamassas de alto desempenho, revelaram a influência da finura da adição na resistência à compressão. Este estudo indicou que nas idades iniciais, as argamassas contendo metacaulim com elevada superfície específica, apresentaram valores de resistências superiores aos obtidos nas argamassas de

referência e com sílica ativa. Entretanto, nas idades avançadas, as amostras com metacaulim e sílica ativa apresentaram valores de resistência similares.

A vida útil em materiais cimentícios está inter-relacionada com o transporte de massa (lixiviação, carbonatação, corrosão) nestes materiais. O volume, tamanho e continuidade dos poros implicam em maior ou menor meio para o transporte do material na microestrutura, e a adição de pozolanas em materiais cimentícios (concretos e argamassas) provoca um maior adensamento da mistura devido refinamento dos poros (fenômeno físico), desde a interface devido ao efeito parede até a superfície (LACERDA (2005); NEVILLE (1997)).

Outra contribuição, segundo Mehta e Monteiro (1994), para as argamassas e concretos seria o fato de o hidróxido de cálcio do cimento reagir com a sílica da pozolana formando produtos como os silicatos de cálcio hidratados (fenômeno químico). Portanto, além de preencher vazios capilares, esses silicatos (C-S-H) favorecem a resistência da matriz cimentícia, dificultando ações de sulfatos, cloretos e reação álcali-agregado.

Como já dito, em menor proporção são encontrados no metacaulim alguns óxidos (Al_2O_3 , CaO, MgO, SO_3 , Na₂O e K₂O), a porcentagem relativa desses óxidos representa um importante papel no desenvolvimento da reação de geopolimerização. Da mesma forma, a redução do tamanho médio da partícula implica no aumento da área superficial e de contato de modo a acelerar o processo de geopolimerização e, conseqüentemente, o desenvolvimento da resistência mecânica do material (ZAHARAKI; KOMMITSA, 2012) (ZAHARAKI; KOMMITSA, 2012).

Para Siddique e Klaus (2009) as extensas pesquisas e experiências práticas mostraram que a substituição parcial do cimento por metacaulim melhora a resistência e a durabilidade do concreto como resultado do refinamento da estrutura dos poros. O Hidróxido de Cálcio (CH) por si só não contribui significativamente para o desenvolvimento da resistência, mas sua presença pode comprometer a durabilidade do concreto. No entanto, a remoção de CH engrossa a estrutura dos poros e influencia os mecanismos de transporte de umidade e substâncias agressivas, bem como os mecanismos de deterioração do concreto (SABIR *et al.*, 2001; BAI E GAILIUS, 2009)

Como se vê na literatura existe inúmeros benefícios do uso do metacaulim em argamassas cimentícias e uso deste é promissor com as novas tecnologias (ALMEIDA *et*

al., 2015; COURARD *et al.*, 2003; JABAROV *et al.* 1985; SILVA, F. A. N. *et al.* 2008; MOTA, 2015).

2.4.3. Agentes de Amorfização

O metacaulim, quando se torna uma adição pozolânica de alta reatividade, é um material que reduz uma série de problemas e patologias em materiais cimentícios. Ele faz isso através de suas propriedades químicas e físicas. Isso significa que ele reage com o hidróxido de cálcio (cal livre), um subproduto da hidratação do cimento, para formar compostos mais estáveis e benéficos, principalmente o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o aluminossilicato de cálcio hidratado (C-A-S-H). Ao formar esses novos compostos, o metacaulim atua de diversas maneiras:

- **Redução da Porosidade e Permeabilidade:** Ele refina a estrutura de poros do concreto, tornando-o menos poroso e, conseqüentemente, menos permeável à entrada de água, íons cloreto e outros agentes agressivos. Isso "amortiza" a taxa de penetração desses agentes (FERREIRA *et al.*, 2012; SOUZA, 2003)
- **Redução da Corrosão de Armaduras:** Ao reduzir a penetração de cloretos (que são os principais agentes causadores de corrosão nas armaduras do concreto), o metacaulim "amortiza" ou retarda significativamente o processo de corrosão, aumentando a vida útil da estrutura. Ele também pode induzir a formação de "sal de *Friedel*", que ajuda a imobilizar os cloretos (FIGUEIREDO, C. P. *et al.*, 2021).
- **Redução da Reação Álcali-Agregado (RAA):** A RAA é uma reação química expansiva prejudicial que ocorre entre certos minerais do agregado e os álcalis do cimento. O metacaulim é eficaz em "amortecer" essa reação, controlando a expansão e prevenindo fissuras no concreto (CAMPAGNOLO, HELENE, (2012); L. A. B. DE BRITO, 2018).
- **Redução da Fissuração por Retração Térmica:** O metacaulim contribui para a diminuição do calor de hidratação do cimento, o que é crucial em grandes volumes de concreto. Menos calor significa menos tensões térmicas e, portanto, uma "amortização" ou redução da probabilidade de fissuras por retração térmica (J. P. DE MOURA *et al.*, 2020).
- **Redução do Ataque por Sulfatos e Outros Agentes Químicos:** Ao densificar a matriz do concreto e consumir o hidróxido de cálcio livre (que é vulnerável ao ataque de sulfatos), o metacaulim aumenta a resistência do concreto a ataques químicos,

"amortecendo" os danos causados por esses agentes (S. H. ZHANG *et al.*, 2014; P. K. MEHTA e P. J. M. MONTEIRO. 2014).

Para que o metacaulim de alta reatividade contribua significativamente para o seu uso em pastas, argamassas e concreto, é necessário que o caulim passe por um processo de amorfização, que é o que confere ao metacaulim suas propriedades pozolânicas. É essa estrutura desordenada e de alta energia que o torna reativo e capaz de reagir com o hidróxido de cálcio (cal livre) do cimento, formando compostos benéficos que melhoram as propriedades do concreto (como resistência e durabilidade). Sem a amorfização, o caulim não teria as mesmas propriedades pozolânicas, ou seja, uma transformação essencial que o caulim sofre para se tornar metacaulim, conferindo-lhe a reatividade desejada (MEDINA, 2011; MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. ,2014)

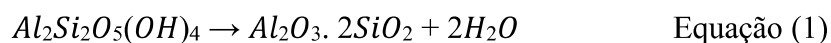
Os principais agentes de amorfização do metacaulim criam as condições ideais para que a transformação química e estrutural do caulim em metacaulim amorfo aconteça de forma completa e eficiente, garantindo um produto com alta reatividade pozolânica e desempenho superior quando utilizado em materiais cimentícios. O controle rigoroso desses parâmetros é essencial na produção de metacaulim de alta qualidade. Os principais agentes de amorfização considerado na literatura são: calcinação, composição química e mineralógica do caulim original, granulometria do caulim original (B.B. KENNE DIFFO, 2015; ARAUJO, 2016).

2.4.3.1. Metacaulim produzido

Considerado como um material pozolânico amorfo, derivado normalmente da calcinação, entre 600°C e 850°C, de argilas cauliníticas e os caulins, o metacaulim possuem em sua constituição, predominantemente, silicato de alumínio hidratado ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Para Da Rocha (2005) o processo para se obter o metacaulim, é dado em etapas: prospecção de argila caulinítica, beneficiamento e eliminação de impurezas, secagem, calcinação, moagem e micronização. A prospecção de argilas cauliníticas, beneficiamento, eliminação de impurezas e secagem foi analisado no item 2.3. Os resultados da calcinação do caulim, desempenho e qualidade do metacaulim é influenciada pela temperatura, tempo, taxa de aquecimento, tipos de fornos e condições de calcinação (ELIMBI *et al.*, 2011; DA SILVA, 2012; KUENZE *et al.* ,2013; NICOLAS *et al.*, 2013).

Cunha *et al.* (2010) considera que na calcinação esse composto perde os íons hidroxila da estrutura e transforma-se em metacaulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), composto de estrutura

não cristalina e com elevada finura. A reação de transformação do caulim em caulinita pode ser apresentada na Equação (1) (NASCIMENTO, 2009).



A faixa de temperatura específica para que o caulim precisa ser aquecido para que ocorra a desidroxilação (perda de água estrutural) e a quebra da estrutura cristalina, transformando-o em metacaulim amorfo, encontrada na literatura, geralmente fica entre 600°C e 850°C (SABIR et al , 2001). Abaixo de 600°C: A desidroxilação é incompleta, e a amorfização não é total, resultando em um material com baixa reatividade pozolânica. Elimbi *et al.* (2011) estudaram o efeito da temperatura de calcinação do caulim nas propriedades de polímeros de aluminossilicato inorgânicos e encontraram 700 °C como a temperatura na qual geopolímeros com características ótimas são obtidos. Acima de 850°C (e especialmente acima de 900-1000°C): Ocorre a recristalização do metacaulim para fases menos reativas, como espinélio (acima de 950° C), mulita e cristobalita (acima de 1100°C), o que reduz drasticamente sua atividade pozolânica (SILVA, 2007).

Além da temperatura o tempo de calcinação também é importante no processo da calcinação. Um tempo adequado garante que a desidroxilação seja completa e que a estrutura cristalina seja totalmente desorganizada. Tempos muito curtos podem resultar em amorfização incompleta, e tempos excessivamente longos (especialmente em temperaturas mais altas) podem levar à recristalização indesejada. Geralmente, alguns minutos a poucas horas são suficientes, dependendo do tipo de forno e da taxa de aquecimento.

Rashad (2013) considera que para obter um metacaulim mais reativo, é crucial escolher a temperatura e a duração adequadas durante o processo de calcinação. Até o momento, a faixa de temperatura recomendada para o aquecimento do caulim para produzir MK é tipicamente entre 500°C e 850°C, com duração de 1 a 12 h, tempo necessário para saída dos grupos hidroxilas da estrutura.

A velocidade com que o caulim é aquecido até a temperatura de calcinação pode influenciar a uniformidade da amorfização. Taxas de aquecimento controladas e adequadas são importantes para evitar gradientes de temperatura dentro da massa do material e garantir uma desidroxilação eficiente e homogênea.

Para T. Jiang *et al.* (2024) uma taxa de aquecimento moderada promove uma transformação mais completa do caulim em metacaulim e Tchadjie e Ekolu (2018) também

considera que uma taxa de aquecimento impacta a transição de fase, afetando as propriedades dos metacaulins sintetizados.

Diffo *et al.* (2015) esclarece que os geopolímeros sintetizados com metacaulim tratado com baixa taxa de aquecimento exibiram baixo tempo de pega e alta resistência mecânica.

Castelein *et al.* (2001) ressalta que a taxa de aquecimento impacta significativamente a desidroxilação da caulinita, a variação na estrutura do metacaulim e a formação da mulita, ou seja, o principal efeito da taxa de aquecimento durante o processamento de calcinação é o desenvolvimento de mulita em temperaturas abaixo de 1.100 °C, que é potencializado com o aumento da taxa de aquecimento.

Outro fator que influencia na amorfização do caulim são os métodos de aquecimento, tipo de equipamento utilizado para a calcinação (fornos rotativos, muflas, leito fluidizado, etc.) e as condições de atmosfera (oxidante ou neutra) podem influenciar a eficiência da transferência de calor e a amorfização.

Para Rashad (2013) vários métodos para calcinar caulim foram observados, incluindo forno rotativo, aquecimento em forno e calcinação rápida. Fornos rotativos são amplamente utilizados para aquecimento de materiais devido às suas vantagens, como alta eficiência térmica e forte adaptabilidade. No entanto, o uso do forno rotativo para calcinar caulim causa altos níveis de consumo de energia e poluição, e frequentemente leva mais tempo para completar o aquecimento do caulim.

Para Medri *et al.* (2010) a calcinação instantânea é considerada a técnica mais eficiente para a desidroxilação do caulim, pois permite manter uma baixa pressão de vapor durante todo o processo de calcinação. No entanto, T. Jiang *et al.* (2024) considera que embora a calcinação rápida seja superior às técnicas de forno rotativo para obter metacaulim de alta reatividade, os fornos rotativos são os mais comumente usados na produção.

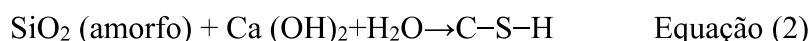
Após a calcinação, o metacaulim passa a reagir com os compostos do cimento, formando produtos hidratados e conferindo melhores desempenhos mecânicos no estado endurecido (MEDINA, 2011). Devido ao crescente uso de metacaulim em adições de concreto e produtos à base de cimento Portland ele tem passado a ser cada vez mais industrializado, mantendo assim a homogeneidade e o atendimento aos parâmetros e especificações requeridos.

Souza (2003) esclarece que quando o caulim tem um alto índice de pureza, após o processo de calcinação e moagem das partículas, é gerada uma pozolana metacaulim com alta reatividade

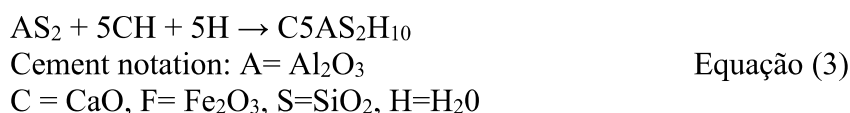
2.4.3.2. Reações Pozolânicas

O metacaulim obtido da calcinação da argila caulinita a 600–800 C, também possui efeito pozolânico (ROJAS E CABREIRA, 2001; SABIR et al, 2001; JONES T, 2002). Quando adicionado as argamassas, pastas e concreto promove reações benéficas aprimorando suas propriedades, melhorando a durabilidade e desempenho do material cimentício.

No metacaulim, as reações pozolânicas ocorrem entre os silicatos e aluminatos amorfos presentes e reage principalmente com o hidróxido de cálcio (CH) derivado da hidratação do cimento na presença de água. A reação simplificada pozolânica é representada pela Equação (2):



As fases hidratadas resultantes são gel C-S-H, hidratos de aluminossilicato C_2ASH_8 e hidratos de aluminato de cálcio cristalizado, como C_4AH_{13} e C_3AH_6 . A Eq. (3) fornece a estequiometria global da reação pozolânica, são representadas pela Equação (3):



Diadamony *et al.* (2018), verificaram que o teor de água quimicamente combinada aumentou com a elevação do teor de metacaulim em até 10%, principalmente devido ao aumento da consistência das pastas e à área de superfície específica muito elevada do metacaulim. Segundo os autores, o metacaulim reage com o CH, formando produtos de hidratação adicionais, como silicoaluminatos de cálcio hidratado (C-A-S-H), aluminatos de cálcio hidratado (C-A-H) e silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), contribuindo para o melhoramento e densificação microestrutural.

Por sua vez, Mikhailenko *et al.* (2018), em estudo sobre durabilidade, perceberam que a quantidade de portlandita na pasta de cimento foi inversamente proporcional ao percentual de substituição de metacaulim. Para os autores este fato está relacionado com o resultado da atividade pozolânica, quando compostos sílicoaluminosos do metacaulim reagem com a portlandita, formando mais C-S-H e ao menor teor de cimento na pasta.

Para Jiang *et al.* (2024), a formação de geopolímeros de metacaulim depende da hidrólise das ligações Si-O-Si e Si-O-Al, sendo as ligações Si-O-Al preferencialmente hidratadas e sua quebra liberando alumínio que acelera a reação. Embora mais fortes, as ligações Si-O-Si são menos favoráveis à formação do que as Si-O-Al. A maior parte da água na estrutura do metacaulim existe em poros maiores ou ligada a cátions, com pouca água em poros pequenos ou como hidroxilas terminais. Para a síntese ideal de geopolímeros de metacaulim a relação Si/Al ideal é próxima de 2, pois otimiza a dissolução da sílica. A relação na /Al recomendada é de 1, pois relações mais altas podem diminuir a durabilidade e aumentar a retração por secagem. Por fim, o autor considera que um alto teor inicial de água atrasa a retração por secagem nos geopolímeros de metacaulim e o sucesso da cura depende da temperatura e duração do processo.

Cassagnabère *et al.* (2009), por sua vez, ressalta que embora a reação pozolânica ocorra nos estágios posteriores da hidratação, surge a dúvida se ela pode ser acelerada quando um material cimentício incorporando o metacaulim é curado em alta temperatura. Se assim for, o desempenho mecânico poderia ser melhorado em idades precoces.

Da Rocha (2005) considera que para se ter um maior efeito do metacaulim na matriz o seu diâmetro médio deve ser inferior ao diâmetro médio do cimento, resultando em reatividade elevada. Para Medina (2011) quanto maior a área específica superficial do material, mais elevada a taxa de reação pozolânica devido maior área para dissolução e maior região de precipitação de compostos hidratados, concedendo maior estabilidade e coesão ao concreto.

Outros autores, como Arel e Thomas (2017), consideram que a utilização de metacaulim em substituição parcial ao cimento tem demonstrado ser efetiva no melhoramento da resistência à ataques de sulfatos. Segundo os autores, o aumento no teor de adição promove também um aumento na resistência à sulfatos, sendo que os teores de 10 e 15% de adição têm demonstrado ótimos resultados de durabilidade.

Para Duan *et al.* (2016), a inserção de metacaulim nos teores de 5 a 20% promoveu um ganho de resistência mecânica, sendo os melhores resultados alcançados para substituições superiores à 15%, devido a formação de uma microestrutura otimizada, com melhor distribuição de poros. Estes autores atribuem esses resultados ao menor tamanho das partículas de metacaulim, que promovem refinamento de poros da matriz e redução na porosidade, acarretando numa densificação microestrutural.

Outros autores, Nguyen *et al.* (2019), observaram que o desenvolvimento da expansão por formação de etringita tardia está claramente correlacionado com a resistência à compressão, módulo de elasticidade dinâmico e microestrutura. O uso de quantidade suficiente de metacaulim permite controlar a expansão da formação de etringita tardia, sendo que o teor de 10% metacaulim não foi suficiente para eliminar a expansão das argamassas a longo prazo, porém atrasou significativamente o início da expansão. Segundo os autores, um nível de substituição mais alto de metacaulim, igual a 20%, pode eliminar a expansão a longo prazo devido à formação de etringita tardia e melhorar as propriedades mecânicas. Eles consideraram que o efeito positivo observado pelo uso de metacaulim é uma combinação do consumo de portlandita pelas reações pozolânicas, o alto teor de Al_2O_3 e o efeito de diluição.

Mehdipour *et al.* (2013), observou que no estado fresco a presença do metacaulim nas misturas cimentícias pode diminuir a fluidez e aumentar a viscosidade da mistura e, conseqüentemente, uma melhora na coesão e estabilidade da mistura. A retenção de água também sofre influência do teor de finos. E no estado endurecido, embora o metacaulim possa melhorar a hidratação do cimento, suas reações pozolânicas ocorrem principalmente na tenra idade, com uma alta taxa de liberação de calor e baixo grau de reação, resultando em uma redução na resistência do sistema cimentício, especialmente em altos níveis de substituição (WEI e GENCTURK, 2019). No entanto, menores taxas de carbonatação e absorção capilar são reportadas quando da presença de metacaulim em argamassas, dado o refinamento da estrutura dos poros, com porosidade menos invasiva (SHI *et al.*, 2016).

Pelo relatado por diversos autores o metacaulim quando adicionado a argamassas, pastas e concreto, através das reações pozolânicas promove reações benéficas aprimorando suas propriedades, melhorando a durabilidade e desempenho do material cimentício.

A caracterização e reatividade do metacaulim no Brasil são analisadas pelas seguintes Normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT):

ABNT NBR 15894 - Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Esta norma é dividida em partes, sendo as mais relevantes para a reatividade:

Parte 1: Requisitos. Define os requisitos gerais para o metacaulim.

Parte 2: Determinação do índice de desempenho com cimento aos sete dias. Esta parte é crucial para avaliar a reatividade pozolânica do metacaulim, pois mede o aumento de

resistência que ele proporciona ao cimento em um curto período. Um bom desempenho nesse ensaio indica alta reatividade.

Parte 3: Determinação da finura por meio da peneira 45 μm . A finura é um fator importante na reatividade, pois quanto mais fino o material, maior a sua área superficial e, conseqüentemente, maior a superfície de contato para a reação pozolânica.

ABNT NBR 15895 - Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado.

Esta norma é um método químico direto para quantificar a capacidade de um material pozolânico (como o metacaulim) de consumir hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), que é um subproduto da hidratação do cimento e essencial para a reação pozolânica. Um alto teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fixado indica alta reatividade pozolânica.

ABNT NBR 12653 - Materiais pozolânicos – Requisitos.

Esta norma estabelece os requisitos gerais para materiais pozolânicos, incluindo o metacaulim. Ela aborda aspectos químicos e físicos que indiretamente estão relacionados à reatividade, como composição química (teores de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), perda ao fogo, finura e atividade pozolânica em relação à resistência à compressão de argamassas. Essas normas, em conjunto, permitem a caracterização e avaliação da adequação do metacaulim para ser utilizado como adição pozolânica em materiais cimentícios no Brasil.

2.5. Fibras de Reforço: Naturais e Sintéticas

A incorporação de fibras em matrizes frágeis, como o concreto e argamassas, é uma prática consolidada para transformar o comportamento do material de quase-frágil para pseudo-dúctil. As fibras atuam como pontes de transferência de tensão através das fissuras, controlando sua abertura e propagação (BENTUR; MINDESS, 2007).

As fibras podem ser classificadas, quanto à sua origem, em naturais e sintéticas. As **fibras naturais**, predominantemente de origem vegetal (como sisal, juta, curauá e coco), têm despertado interesse devido à sua sustentabilidade, baixo custo e biodegradabilidade. No entanto, sua aplicação em matrizes cimentícias enfrenta desafios técnicos significativos, principalmente relacionados à alta absorção de água, variabilidade das propriedades mecânicas e degradação em ambientes alcalinos (PACHECO-TORGAL;

JALALI, 2011). A mineralização da fibra (petrificação) no ambiente rico em hidróxido de cálcio do concreto tende a fragilizá-la ao longo do tempo, comprometendo a durabilidade do compósito.

Em contrapartida, as fibras sintéticas (poliméricas) oferecem propriedades controladas, geometria uniforme e maior resistência química. Materiais como polipropileno (PP), álcool polivinílico (PVA) e poliamidas (PA) são amplamente utilizados. Diferentemente das fibras de aço, que aumentam significativamente a resistência de pico, as fibras poliméricas – que geralmente possuem baixo módulo de elasticidade – atuam primordialmente na tenacidade pós-fissuração e no controle da retração plástica (CALLISTER; RETHWISCH, 2016). A escolha do polímero define a interação interfacial; enquanto poliolefinas como o PP são hidrofóbicas e quimicamente inertes, exigindo modificações superficiais para boa aderência, as poliamidas apresentam caráter hidrofílico, favorecendo a compatibilidade com a matriz cimentícia hidratada.

2.5.1 Poliamidas (Nylon) e o Módulo de Elasticidade

As poliamidas, comercialmente conhecidas como nylons, são polímeros termoplásticos caracterizados pela presença do grupo amida ($-\text{CO}-\text{NH}-$) na cadeia principal. A presença desses grupos permite a formação de fortes ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas, conferindo ao material alta cristalinidade, excelente resistência mecânica, tenacidade e resistência à fadiga (KOHOUT, 2020).

Um parâmetro crítico para a aplicação de fibras em concreto é o Módulo de Elasticidade (Módulo de Young). Para que uma fibra atue efetivamente como reforço primário (aumentando a resistência à tração direta da matriz antes da fissuração), seu módulo de elasticidade deve ser superior ao da matriz cimentícia (que varia tipicamente entre 20 e 30 GPa para argamassas e concretos convencionais).

A maioria das fibras poliméricas, incluindo as poliamidas, possui módulos de elasticidade inferiores aos do concreto (variando geralmente entre 2 e 5 GPa para fibras têxteis comuns, podendo ser maiores em fibras de alto desempenho). Portanto, sua função principal não é aumentar a rigidez inicial do compósito, mas sim atuar na absorção de energia após a fissuração da matriz (crack bridging). Quando uma fissura cruza a fibra, a fibra de poliamida se alonga, dissipando energia e mantendo a integridade estrutural do

compósito (YAO *et al.*, 2003). A vantagem das poliamidas sobre outros polímeros de baixo módulo reside na sua alta capacidade de alongamento e na excelente tenacidade.

2.5.2 Comparativo: Nylon 6 (PA6) vs. Nylon 66 (PA66)

Embora pertençam à mesma família, o nylon 6 (Poliamida 6-(PA6) e o nylon 66 (Poliamida 66-PA66) apresentam diferenças estruturais e de desempenho decorrentes de seus processos de síntese e arranjo molecular.

O nylon 6 (PA6) é obtida pela polimerização por abertura de anel da caprolactama. Possui uma estrutura molecular que permite um processamento ligeiramente mais fácil e um acabamento superficial de alta qualidade. Tende a ter uma absorção de umidade ligeiramente superior e um ponto de fusão mais baixo.

O nylon 66 (PA66), por sua vez, é produzido pela policondensação do hexametilenodiamina com o ácido adípico. Sua estrutura simétrica favorece um empacotamento molecular mais denso e a formação de ligações de hidrogênio mais eficazes. Isso resulta em maior cristalinidade, maior ponto de fusão e, crucialmente para aplicações estruturais, maiores rigidezes (módulo) e resistência à abrasão se comparada à PA6 (MARK, 2007).

A diferença no módulo de elasticidade é um fator decisivo. O nylon 66 geralmente apresenta um módulo superior, o que a torna teoricamente mais eficiente para restringir a abertura de fissuras em estágios iniciais de carregamento do que o Nylon 6. O Quadro 1 apresenta um comparativo das principais propriedades.

Quadro 1 – Comparação de propriedades típicas entre fibras de Nylon 6 e Nylon 66

Propriedades	Nylon 6 (PA 6)	Nylon 66 (PA 66)	Importância para os compósitos cimentícios
Monômero Base	Caprolactama	Hexametilenodiamina + Ácido Adípico	Define o custo e processo de síntese.
Estrutura Molecular	Menos compacta	Mais compacta e simétrica	Influencia a cristalinidade e propriedades mecânicas.
Ponto de Fusão	~ 220 °C	~ 260 °C	PA66 suporta melhor temperaturas elevadas de cura ou serviço.

Módulo de Elasticidade (E)	1.8 – 2.8 GPa (sólido)	2.5 – 3.5 GPa (sólido)*	PA66 é mais rígida , oferecendo melhor restrição à fissuração.
Absorção de Água (Saturação)	8% – 10%	8% – 9%	Ambas são hidrofílicas, favorecendo aderência, mas a PA6 incha mais.
Resistência à Tração	40 – 80 MPa (polímero base)	60 – 90 MPa (polímero base)	PA66 tende a ser mais resistente mecanicamente.
Resistência Química	Boa a álcalis/solventes	Excelente a álcalis/solventes	Ambas suportam o pH alcalino do concreto.

Nota: O módulo de elasticidade em fibras orientadas (estiradas) pode ser significativamente maior que o do polímero a granel (bulk), dependendo da taxa de estiramento durante a fiação.

Fonte: Elaborado pelo autor, adaptado de Kohout (2020) e Callister (2016)

Conclui-se que, para aplicações onde a estabilidade dimensional e a rigidez são prioritárias, como no reforço de infraestruturas críticas, o nylon 66 apresenta vantagens técnicas sobre o Nylon 6, justificando sua seleção para o desenvolvimento de fibras via *Solution Blow Spinning* neste trabalho.

2.6. Nylon 66

O nylon 66 (poliamida 66 ou PA66) é um polímero termoplástico sintético multifuncional que estão atualmente sendo testados para uso como reforço na engenharia de compósitos cimentícios com bons resultados de custo-benefício, sendo considerados atualmente com um dos polímeros da engenharia mais importante e amplamente utilizados no mundo. Suas características de alta performance a tornam insubstituível em diversas aplicações (YANG *et al.* 2021).

Sinha-Ray *et al.* (2013) considera que a estrutura cristalina das poliamidas, em particular do nylon 66, atraiu muita atenção devido à sua importância em muitas aplicações críticas de suporte de carga, como cordas marítimas, cordões, airbags, cintos de segurança, carpetes, instrumentos musicais, paraquedas, coletes à prova de balas, tecidos de alto desempenho e como reforço de borracha.

Considerada por Brites *et al.* (2010), como a mais nobre entre as fibras sintéticas, a poliamida é multifuncional e se presta a várias aplicações na indústria têxtil, como na fabricação de lingerie, meias, roupas, linhas de costura, tapetes, estofados, tecidos para automóveis e veleiros, entre outras.

Bassani (2002) e Ferro *et al* (2007) esclarece que algumas de suas aplicações, inclusive na indústria automobilística, elétrica, de construção e de móveis, se deve principalmente à combinação de suas propriedades: estabilidade dimensional, boa resistência à abrasão e ao impacto, excelente resistência química, baixo coeficiente de atrito e fácil processamento. Para Costa (2009), a poliamida é bastante impermeável aos gases (CO, CO₂, O₂, N₂, NH₃) e Ferro *et al.* (2007) exalta que esta poliamida tem um custo muito competitivo, em razão da extensa produção mundial dos seus monômeros. Existem diversos tipos de poliamida, todavia, as poliamidas 6 e 6,6 são as mais representativas desse grupo.

2.6.1. Histórico e definição

Natarelli *et al.* (2022) esclarece que a descoberta da poliamida coincidiu com um momento em que estava crescendo em todo o mundo, a curiosidade da comunidade científica por materiais de elevada massa molar. Segundo Natarelli *et al* (2022) em 1928, Wallace H. Carothers na Du Pont Company iniciou uma pesquisa criteriosa envolvendo a síntese de novos materiais de elevada massa molar. Como resultado, ele criou uma nova classe de polímeros totalmente sintéticos chamados poliamidas, ou “nylons”, que podem ser fundidos e transformados em fibras de excelente comportamento mecânico. Seus estudos foram fundamentais para a compreensão das reações de policondensação e ajudaram a consolidar a ideia de macromoléculas compostas por unidades de repetição bem definidas. Para Fantoni (2010) a descoberta da poliamida também está associada à necessidade, no século XX (década de 30), de encontrar uma alternativa para a seda, um tipo de fibra de origem natural. Fantoni (2010) relata que após as pesquisas com os poliésteres, a equipe de Carothers (jovem químico polimérico da Universidade de Harvard) dedicou-se às pesquisas com a poliamida e, dentre os mais de cem tipos de poliamidas sintetizadas, optou-se pela PA 6 para a substituição da seda. Em 1938, portanto, a primeira poliamida sintética foi comercializada pela empresa Dupont e batizada com o nome nylon, a DuPont anunciou oficialmente o Nylon em 1938 na Feira Mundial de Nova York, e os primeiros produtos comerciais (como meias femininas) foram lançados ao público em 1939 (HUGHES, 1989; HERMES, 1996).

Portanto, Ferro (2003) define que as poliamidas são polímeros termoplásticos semicristalinos, que se diferenciam entre si pela quantidade de átomos de carbono nas unidades monoméricas originais. O grupo funcional amida (CONH) é característico para todas as poliamidas. O nylon 66, por sua vez, é obtido de um ácido dicarboxílico, o ácido

hexanodioico (ácido adípico) possui 06 átomos de carbono, uma diamina o hexano-1,6-diamina (hexametileno diamina) que também possui 06 átomos de carbono,

Tabela 4.

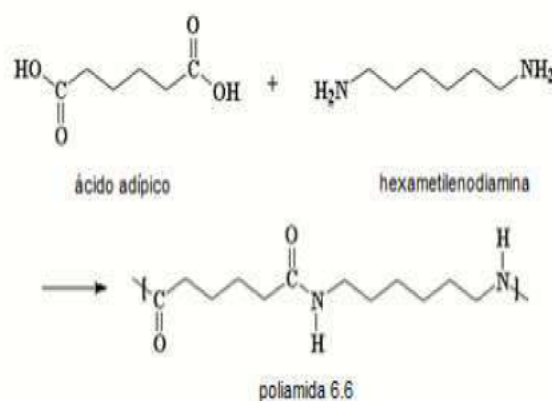
Tabela 4. Tipos de Poliamida

Poliamida	Fórmula - Denominação	Cadeia polimérica
6	NH(CH ₂) ₅ CO- Caprolactama	(...NH(CH ₂) ₅ CO...) ₈
	NH ₂ (CH ₂) ₅ COOH- Ácido ε-aminocapróico	(...NH(CH ₂) ₅ CO...) ₈
6,6	HOOC(CH ₂) ₄ COOH- Ácido adípico + NH ₂ (CH ₂) ₆ NH ₂ Hexametilenodiamina	(...CO(CH ₂) ₄ CONH(CH ₂) ₆ NH...) ₈

Fonte: Adaptado de Colombi (2016)

Johnson (2002) esclarece que o aquecimento da mistura de dois compostos leva a eliminação de uma molécula de água entre o grupo amina e o grupo carboxílico e a formação de uma amina. A reação se repete muitas vezes formando um polímero de cadeia longa que pode ser utilizado em inúmeros processos de fabricação, Figura 6. Portanto pode-se definir nylon 66 como é um termoplástico semicristalino produzido por meio da polimerização por condensação de dois monômeros, cada um contendo seis átomos de carbono: hexametilenodiamina e ácido adípico. É dessa composição que deriva sua nomenclatura "66".

Figura 6. Representação da reação de formação da poliamida



Fonte: Kohan (1995)

2.6.2. Composição, Produção e Propriedades

Brites (2010) ressalta que estes polímeros possuem estruturas lineares e são isômeros, ou seja, possuem os mesmos elementos arranjados de maneira diferente. Como já relatado anteriormente o nylon 66 é originado da reação entre uma diamina (hexametilenodiamina) e um diácido (ácido adípico) (FERRO, 2003), consoante a Tabela 4. O sistema numérico presente na sigla é decorrente do número de átomos de carbono presentes na diamina, diácido ou aminoácido que compõe a cadeia molecular original (BRITES, 2010).

Segundo Carey (2011) a rota sintética de formação do nylon 66 é realizada a partir de duas etapas: (I) a reação ácido-base entre o ácido adípico e a hexametilenodiamina gera um sal carboxilato de amônio, (II) que ao ser aquecido perde água e forma a amida. Stille (1981) complementa que o sal (60-80 %) pode ser carregado numa suspensão em água e aquecido até 220 °C nos estágios iniciais da polimerização, para alcançar uma conversão de 80-90 % após uma hora de procedimento.

Carey (2011), considera que na prática, as duas etapas também podem ser combinadas numa única operação térmica, pelo simples aquecimento dos monômeros juntos. Dependendo da massa molar desejada, podem ser usados até três passos. Em relação a cinética de polarização da poliamida em etapas, em conformidade com a teoria de Flory (Flory, 1953), esta pode ser descrita como de segunda (Equação 1 – catalisada) ou terceira ordem (Equação 2 – não catalisada), assumindo que a reatividade dos grupos funcionais terminais é igual e independe do tamanho molecular.

Para Factori (2009) a taxa de reação global é uma função da concentração de monômeros e sua ordem está subordinada à presença ou não de catalisador. Na produção do nylon 66 há prevalência de não usar catalisadores, pois o próprio ácido tem ação catalítica. Além disso, Papaspyrides (2009) acrescenta que o termo de reação reversa (despolimerização) pode ser ignorado, quando o produto secundário de condensação for removido continuamente à medida em que é formado. Por último, Vouyiouka (2006) discorre que uma corrente de nitrogênio altamente pura pode ser escoada através do reator para distribuir o calor de maneira uniforme e para remover os subprodutos voláteis.

As fortes interações entre as moléculas que contêm ligações que apresentam um momento dipolar permanente, associada à presença de grupos CI, CN ou OH são consideradas como fator importante na cristalização na poliamida. No caso do Nylon 66 as pontes de hidrogênio intermoleculares se estabelecem entre os grupos amida e o grupo OH (HEYMANS *et al.*,2001).

O nylon 66 possui limitações de estabilidade dimensional durante o processo de resfriamento de peças moldadas por injeção. A adição de cargas a base de silicatos pode minimizar este efeito segundo Campos (2001). Em relação aos solventes, segundo Araujo (2001), os mais comuns para o nylon 66 são: ácido fórmico, ácido acético, fenóis e cresóis. Devido à flexibilidade de sua cadeia, apresenta transição dúctil-frágil na realização de testes de impacto. Sua baixa viscosidade no estado fundido torna a PA6 um material adequado para moldagem por injeção de produtos complexos.

Segundo Page (2000) o nylon 66 detém um arranjo de boas propriedades térmicas e mecânicas, tenacidade (resistência) e processabilidade. Por ser altamente cristalina, é resistente à deformação por calor, forte, rígida e bem adequada à moldagem por injeção. Portanto, suas propriedades e características notáveis incluem:

- Alta resistência mecânica, química e térmica: O nylon 66 se destaca pela durabilidade e estabilidade em diversas condições.
- Alta tenacidade: Capacidade de absorver energia e deformar plasticamente sem fraturar.
- Elevado módulo de elasticidade e dureza: Especialmente em tipos reforçados com fibras de vidro.
- Baixa fluência: Mantém sua integridade estrutural sob estresse mecânico constante.
- Excelente resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito: Propriedades importantes para aplicações que envolvem movimento e atrito.
- Resistência a solventes orgânicos, óleos, graxas e combustíveis.
- Estabilidade dimensional previsível: Permite que seja utilizado em componentes que exigem precisão.
- Alto ponto de fusão: Aproximadamente 260°C.

- Facilidade de processamento: Sua natureza química facilita a incorporação de reforços como fibras de vidro, cargas minerais e elastômeros para modificar suas propriedades.
- Menor absorção de umidade em comparação com a Nylon 6 (PA6): Resultando em menor variação dimensional.

2.6.3. Aplicações do nylon 66 na indústria da construção

Existes inúmeros usos do nylon 66 na Indústria da Construção. Para Pelisser (2011), no canteiro de obras e nas edificações, a PA 66 se faz presente em elementos de fixação, como abraçadeiras para cabos, cliques autoadesivos e outros fixadores que demandam durabilidade e resistência. Buchas de nylon de alta qualidade, especificamente de nylon 66, são amplamente utilizadas para ancoragens robustas e seguras, apresentando excelente desempenho frente a variações de temperatura e agentes químicos. Uma das aplicações mais inovadoras do nylon 66 na construção é em perfis de ruptura térmica para esquadrias de alumínio. Reforçada com fibra de vidro, a PA 66 atua como uma barreira isolante entre os perfis de alumínio internos e externos de janelas e portas, melhorando significativamente a eficiência energética das edificações ao reduzir a transferência de calor.

Souza (2008) reforça que a robustez do nylon 66 também é aproveitada em ferramentas e equipamentos de construção. Carcaças de ferramentas elétricas, por exemplo, frequentemente utilizam este material devido à sua alta resistência ao impacto e ao desgaste, garantindo maior durabilidade e segurança ao operador. Componentes de máquinas pesadas utilizadas na construção e mineração também se beneficiam da leveza e da capacidade da PA 66 de substituir peças metálicas, reduzindo o peso total e o consumo de combustível, sem comprometer a performance. Em instalações prediais, o nylon 66 é encontrada em diversos componentes elétricos e hidráulicos. Sua excelente capacidade de isolamento elétrico a torna ideal para a fabricação de conectores, caixas de passagem e outros insumos elétricos. Além disso, sua resistência química a torna apta para a produção de válvulas, conexões e pequenos componentes de sistemas hidráulicos. A versatilidade do nylon 66 permite ainda sua utilização em elementos de acabamento e mobiliário de construção, como roldanas para portas e janelas de correr, componentes de persianas e outras peças que exigem baixo atrito e alta resistência ao desgaste (CALLISTER *et al.*, 2020; SHACKELFORD, 2015; GIBSON, 2011).

Além destes usos, o nylon 66 reforça argamassas e concretos, promovendo maior resistência e durabilidade. O nylon 66 (PA66), é um termoplástico de engenharia reconhecido por sua alta resistência mecânica, tenacidade e estabilidade térmica, tem encontrado uma aplicação inovadora e eficaz na construção civil como aditivo para argamassas cimentícias, pastas e concretos. Incorporada principalmente na forma de fibras, a PA66 atua como um reforço estrutural em microescala, aprimorando significativamente as propriedades desses materiais frágeis (Lin, 2023).

Com a contínua busca por materiais mais eficientes, duráveis e sustentáveis, a tendência é que as aplicações do nylon 66 na construção civil se expandam ainda mais nos próximos anos.

2.7. Materiais compósitos

Para Fonseca (2005) materiais compósitos é definido como misturas (ao nível macroscópico) não solúveis de dois ou mais constituintes com distintas composições, estruturas e propriedades que se combinam e que tem funções distintas, sendo um deles responsável por suportar os esforços mecânicos (reforço) e outro (matriz) por transferir os esforços mecânicos externos para o reforço. Ou seja, um material compósito (ou compósito) é um material multifásico, projetado artificialmente, que combina dois ou mais materiais com propriedades físicas e/ou químicas distintas.

Os materiais constituintes permanecem separados e distintos em nível macroscópico na estrutura final, e a combinação resulta em um novo material com características e propriedades superiores ou diferentes daquelas dos componentes individuais. Desse modo, as propriedades finais do compósito são melhores do que as propriedades individuais de cada componente (MAZUMDAR, 2002).

Os materiais compósitos podem ser subdivididos em duas classes: naturais e sintéticos (NETO; PARDINI, 2006). Ambos são formados pela matriz e pelo reforço. A matriz confere estabilidade compósito, preenchendo os espaços vazios que ficam entre os reforços, mantendo-os em suas posições relativas. (NETO; PARDINI, 2006).

Os materiais compósitos têm sido utilizados para melhorar o desempenho de aplicações tecnológicas há muitos anos. No entanto, somente a partir da década de 60, essa classe de materiais capturou realmente a atenção da indústria, com a introdução de compósitos baseados em matriz polimérica, aliando à busca por componentes mais leves e de

melhor performance (MAZUMDAR, 2002). Atualmente, tem-se buscado utilizar polímeros combinados a outros tipos de materiais, originando materiais compósitos, com a melhora de propriedades voltadas para aplicações nas áreas de engenharia, médica, alimentícia, entre outras (SANFELICE *et al.* 2022) O objetivo da criação de um compósito é obter um material com uma combinação de propriedades que não seria alcançável com os materiais isoladamente. Por exemplo, pode-se buscar alta resistência mecânica com baixo peso, alta rigidez, resistência à corrosão ou à fadiga.

Segundo Neto e Pardini (2006), a escolha do tipo de matriz a ser utilizada na manufatura do compósito se prende primeiramente à aplicação a que o mesmo se destina e ao processo de obtenção. As matrizes de compósitos podem ser subdivididas em poliméricas, metálicas e cerâmicas. O foco deste trabalho são as matrizes poliméricas, portanto, estas serão descritas com mais detalhes.

Para Gay *et al.* (2003) as propriedades dos compósitos são função das propriedades de suas fases constituintes e da geometria do reforço, a qual compreende forma, tamanho, quantidade, distribuição e orientação das fibras ou partículas.

Estruturalmente, os compósitos são constituídos por duas fases principais: Fase de Reforço (ou dispersa): Nesta fase, é o material que confere as propriedades desejadas, como resistência e rigidez. Geralmente se apresenta na forma de fibras (longas ou curtas), partículas ou flocos. Exemplos de reforços incluem fibras de carbono, fibras de vidro, aramida (Kevlar®) e partículas de cerâmica. Fase Matriz (ou contínua): É o material que envolve e une o reforço, mantendo-o em sua devida posição e orientação. A matriz é responsável por transferir as cargas aplicadas para o reforço e por proteger o reforço de danos mecânicos e ambientais. As matrizes podem ser poliméricas (termoplásticas ou termorrígidas), metálicas ou cerâmicas. A interface entre a matriz e o reforço é uma região crítica que desempenha um papel fundamental na determinação das propriedades finais do compósito, pois é através dela que a transferência de carga ocorre (CALLISTER *et al.*, 2020; SHACKELFORD, 2015; GIBSON, 2011).

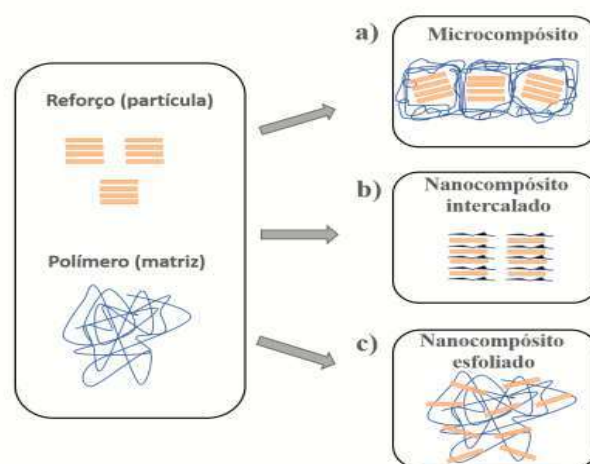
2.7.1. Compósitos Poliméricos

Para Sanfelice *et al.* (2022) polímeros (cuja palavra deriva do grego: poli = muitos, e mero = unidade de repetição) são macromoléculas formadas por muitas unidades de repetição ligadas quimicamente entre si por ligações covalentes. O número de unidades de repetição pode chegar a centenas de milhares, as quais influenciam diretamente as

propriedades finais do material. Atualmente, tem-se buscado utilizar polímeros combinados a outros tipos de materiais, originando materiais compósitos. Os compósitos poliméricos são amplamente utilizados em diversas aplicações, pois os polímeros, atuando como matriz, oferecem vantagens sobre outros materiais, proporcionando propriedades otimizadas (CAMARGO *et al.*, 2009; LEE *et al.*, 2018)

Segundo Camargo *et al.* (2009), Alexandre e Dubois (2000) e Koo (2006) a classificação de compósitos poliméricos depende da natureza dos componentes empregados na formação dos mesmos, bem como do método de preparação utilizado. Assim, diferentes estruturas podem ser obtidas e classificadas de acordo com o tamanho de uma das fases da combinação dos materiais para a formação do compósito polimérico. Os compósitos podem ser classificados de acordo com as dimensões da fase dispersa em microcompósito, nanocompósito intercalado e nanocompósito esfoliado. Microcompósitos são materiais em que a fase dispersa é constituída por estruturas na escala micrométrica. Quando a fase dispersa é constituída por nanomateriais aglomerados em que não ocorre intercalação da matriz polimérica, obtém-se um compósito de fases distintas (Figura 7-(a)), cujas propriedades são similares às dos microcompósitos, apresentada apenas para contextualização teórica, não representando os sistemas estudados. (CAMARGO, 2009; ALEXANDER E DUBOIS, 2000; CHAWLA, 1987; PAUL E ROBENSON, 2008)

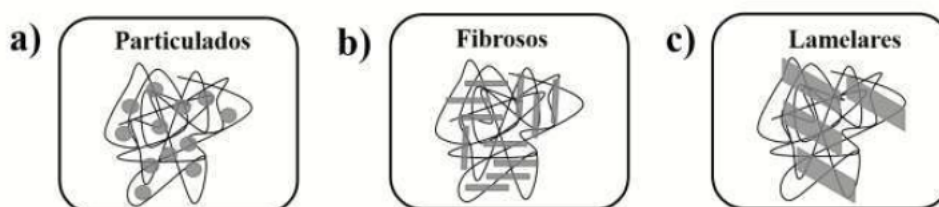
Figura 7. Possíveis estruturas obtidas na formação de compósitos: a) microcompósito, b) nanocompósito intercalado e c) nanocompósito esfoliado.



Fonte: Le Corre *et al.* (2010)

Segundo Chawla (1987), Paul e Robenson (2008) além das diferentes estruturas, a fase dispersa (reforço) pode apresentar diferentes formas e tamanhos, como partículas, lamelas e fibras, levando à formação de compósitos particulados, fibrosos e lamelares, conforme apresentado na *Figura 8* (a), (b) e (c), respectivamente.

Figura 8. Classificação das diferentes estruturas possíveis para a formação de compósitos poliméricos: a) particulados, b) fibrosos, e c) lamelares.



Fonte: Koo (2006)

Alexandre e Dubois (2000) complementa que essas diferentes estruturas obtidas são dependentes da natureza dos componentes utilizados, ou seja, dos materiais que forem empregados e do método de preparação do nanocompósito, e que impactam diretamente no tipo de aplicação desejada para o material obtido.

Os polímeros podem se constituir na forma de fibras, material com razão de aspecto (L/D), que é a relação entre o comprimento L e o diâmetro da fibra, superior a pelo menos 100. A poliamida (nylon) e os poliésteres são alguns dos polímeros utilizados na produção de fibras poliméricas (NATARELLI *et al.*, 2022).

Em relação a produção dos micros e nanofibras poliméricas, segundo Rodrigues *et al.* (2022) estas fibras podem ser obtidas por diferentes métodos os quais podem envolver processos físicos, químicos, térmicos ou eletrostáticos. Os métodos mais tradicionais envolvem processos de fiação (do inglês, *spinning*), e incluem as técnicas de fiação em solução (do inglês, *wet spinning*), eletrofiação (do inglês, *electrospinning*), fiação por fusão (do inglês, *melt spinning*) e fiação por sopro em solução (do inglês, *Solution Blow Spinning*).

O método utilizado para a produção de polímeros neste estudo foi *Solution Blow Spinning-SBS*. Este método é considerado uma das técnicas mais viáveis (em conjunto com a eletrofiação) para produção de micros e nanofibras, na qual o ar comprimido é empregado como força motriz para a formação da fibra (ao invés do campo elétrico, como acontece na eletrofiação). O sistema é basicamente constituído por um bico concêntrico, uma bomba de ejeção, uma fonte de ar comprimido e um coletor. A solução polimérica é ejetada pela bomba através do canal interno do bico concêntrico enquanto o gás de alta pressão passa pelo canal

externo arrastando a solução polimérica. Forças de cisalhamento na interface gás/solução proporcionam a evaporação do solvente e atenuação do jato em direção ao coletor onde as fibras são depositadas. As características dos micros e nanofibras são fortemente influenciadas por parâmetros, como: estabilidade do jato, taxa de evaporação do solvente, tipo e concentração da solução polimérica, taxa de injeção de solução, pressão do fluxo de gás, distância do bico ejetor ao coletor e comprimento de protrusão do canal interno em relação ao canal externo (RODRIGUES *et al.*, 2022). Este método tem como principal vantagem principais vantagens o baixo custo, simples configuração sem necessidade da utilização de uma fonte de alta voltagem (caso da eletrofiação), possibilidade de aplicação *in situ* e configuração de sistemas portáteis, além da alta taxa de produção das fibras e fácil escalonamento (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Trabalhos mostram que a eficiência de produção de fibras do *SBS* pode ser muito maior do que a eletrofiação e descobriram que o *SBS* era três vezes mais eficiente na produção de fibra. Estudos constataram que a produtividade da fibra do *SBS* foi até 30 vezes maior do que a eletrofiação. Além disso, constaram também que o processo *SBS* pode atingir uma taxa de alimentação rápida de 3 ml/h, enquanto a taxa de alimentação do eletrofiação é geralmente entre 0,1 ml/h e 0,6 ml/h.. Nesse sentido, a tecnologia *SBS* demonstrou seu potencial promissor para a produção rápida de filmes de nanofibras de grande área para embalagens de alimentos (TANDON *et al.* 2019; SETT *et al.* 2016 e SHEN *et al.* 2021).

2.7.2. Fibras sintéticas e seu uso em argamassa cimentícia

A natureza frágil dos materiais à base de cimento sob tensões de flexão e tração, implica em fissuras que são criadas e propagadas na matriz de cimento. Têxteis na forma de fibra, fio, tecido e não tecido têm sido utilizados como reforço em materiais cimentícios. Isso leva à diminuição da criação e propagação de trincas, aumento da tenacidade e ductilidade da matriz, aumento da capacidade de absorção de energia e aumento da resistência à tração/flexão (MEHTA e MONTEIRO, 2008; LI, 2008; SUKONTASUKKU 2003; KIM *et al.*, 2008).

Além do uso das argamassas cimentícias, o concreto que é o material de construção mais utilizado no mundo, possui também desvantagens significativas, como baixa resistência à tração, flexibilidade imperfeita e pouca resistência à propagação de fissuras em estágio inicial (BENTUR e MIDESS, 2006). Fissuras podem surgir poucos dias após a construção, causadas principalmente por variações de umidade e temperatura. Para solucionar

esses problemas, cientistas têm explorado a adição de fibras ao concreto. Considerando os tipos de fibras adicionadas ao concreto, as fibras sintéticas apresentam características funcionais semelhantes às das fibras de aço, através da ponte de fissuras formadas no concreto devido a ações externas; no entanto, as propriedades mecânicas do aço e das fibras sintéticas são muito diferentes e isso é pertinente quando se considera o desempenho pós-fissuração do concreto fibroso (RICHARDSON *et al.*, 2016; KIYANETS, 2018). As fibras sintéticas podem ter base polimérica (poliéster, poliamida) ou mineral (fibra de vidro, carbono).

Atualmente, são bem conhecidas as vantagens das fibras descontínuas aplicadas como reforço em compósitos cimentícios. Os materiais à base de cimento são frágeis sob tensões de flexão e tensão em comparação com a compressão. Essa fragilidade causa a criação e propagação de trincas na matriz e o enfraquecimento do produto. Isso levou ao uso de fibras na forma curta ou longa e/ou na forma de têxteis como reforço na matriz de cimento. Verificou-se que a aplicação de fibras em materiais cimentícios vem acompanhada de resultados desejáveis, como diminuição da criação e propagação de trincas, aumento da tenacidade e ductilidade da matriz, aumento da capacidade de absorção de energia e aumento da resistência à tração/flexão (MEHTA e MONTEIRO, 2005; LI, 2008; SUKONTASUKKUL, 2003; KIM *et al.*, 2008)

Segundo Kim *et al.* (2008) as fibras podem atuar de duas maneiras em compósitos à base de cimento: Como reforço primário para melhorar as propriedades de flexão/tração dos compósitos e como reforço secundário para evitar a criação e propagação de trincas na matriz de cimento por ponte sobre as microfissuras.

Na década de 1960, foi demonstrada a eficácia das fibras curtas de aço na redução da fragilidade do concreto (NAWY, 2007; SUKONTASUKKUL, 2003). Segundo Halvaei *et al.* (2014), este desenvolvimento continuou com o uso de uma variedade de outras fibras, como vidro, carbono, sintéticos (acrílico, nylon, álcool polivinílico-PVA, polipropileno, polietileno, etc.) e fibras naturais como reforço de concreto. O autor ainda ressaltou que nos últimos anos, híbridos de diferentes fibras têm sido usados para melhorar o desempenho dos compósitos à base de cimento.

Portanto para Bezerra *et al.* (2004) as fibras de reforço mais frequentemente utilizadas são as fibras orgânicas (como acrílico, álcool polivinílico, polietileno, polipropileno-PP e nylon), fibras naturais celulose (como polpas de madeira dura e macia), e fibras inorgânicas (vidro e carbono). Eles foram considerados pelas aplicações de construção, em razão das muitas vantagens como reforço, como boa disponibilidade, propriedades

adequadas (especialmente, resistência química), conformabilidade e diferentes geometrias (BRANDT, 2009).

Ahmad e Zhou (2022) concluiu em sua extensa revisão que a adição de 1,0% de fibra é a dose ideal nas composições, pois melhorou o desempenho mecânico do concreto. O autor ressaltou em sua conclusão de que muitos pesquisadores observaram uma diminuição no desempenho mecânico do concreto com a maior dose de fibras (acima de 1,0% de adição). O autor recomendou o uso de fibras com uma percentagem de até 1,0% em peso de ligante para o desempenho mecânico máximo do concreto. O autor também concluiu em sua vasta revisão que as fibras melhoraram a capacidade de tração do concreto de forma mais eficaz do que a resistência à compressão.

2.7.3. Características mecânicas do uso de fibras sintéticas poliméricas micrométricas em argamassas cimentícias

Para Kim *et al.* (2008) o desempenho de compósitos cimentícios sob cargas mecânicas depende de muitos fatores, incluindo propriedades do material da fibra (tipo de fibra, resistência, rigidez e razão de Poisson), geometria da fibra (superfície e seção transversal da fibra), volume da fibra conteúdo, suas propriedades de dispersão e matriz (resistência da matriz, rigidez, razão de Poisson) e vínculo na interface como as propriedades de adesão, fricção e mecânicas. Fibras para melhorar o desempenho do cimento tornaram-se uma nova tendência nos campos de construção e materiais de construção (WANG *et al.*, 2019). A incorporação de fibras sintéticas orgânicas micrométricas, como o nylon 66, em argamassas cimentícias tem se mostrado uma estratégia promissora para o aprimoramento de suas propriedades mecânicas. Suzuki *et al.* (1998) relata que a resistência à tração da fibra era de até 1,2 GPa quando aplicaram um tratamento de estiramento por zona contínua às nanofibras de nylon 66. Outro estudo mostrou que o módulo de elasticidade do nylon 66 foi de 453 MPa e 930 MPa em relação à velocidade de absorção (ZUSSMAN *et al.*, 2006).

Estudos indicam que essas fibras, em especial quando em escala nanométrica, podem promover aumentos significativos na resistência à tração, à compressão e na tenacidade das argamassas. Hait *et al.* (2024) em sua extensa revisão sobre concretos reforçados com fibras conclui que a incorporação de fibras melhora significativamente as propriedades mecânicas do concreto, como resistência à tração, resistência à compressão, ductilidade, rigidez e capacidade de absorção de energia, e reduz a trabalhabilidade do concreto, a deformação por fluência diminui e a propriedade de resistência a fissuras aumenta

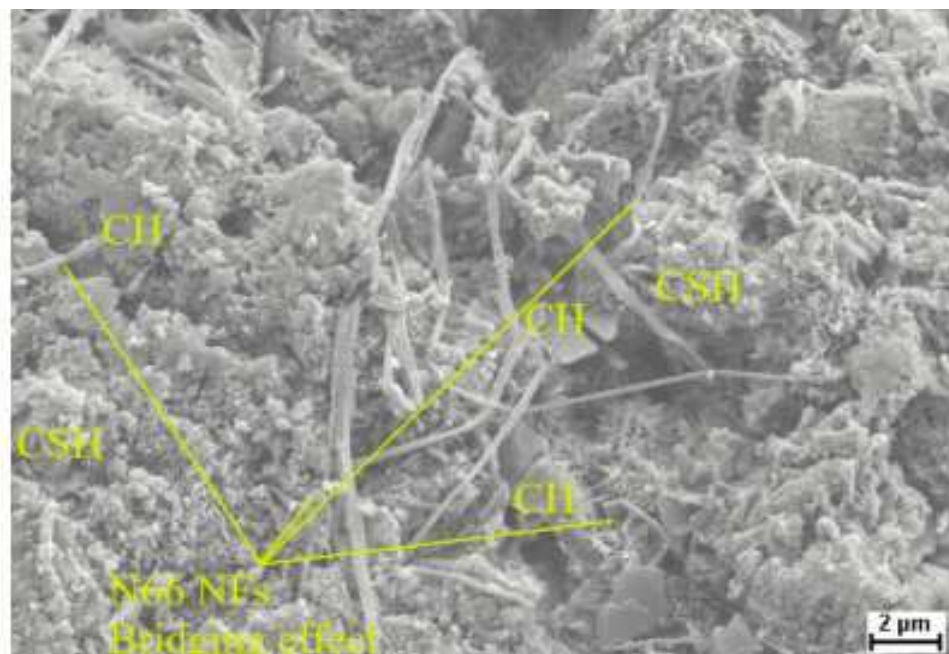
com maior relação de aspecto e maior comprimento da fibra e fibras com formato irregular, em forma de gancho ou ondulado têm melhor desempenho do que fibras com formato regular devido à melhor aderência.

Nguyen *et al.* (2020) em seu estudo com proporções em peso das nanofibras, utilizou aproximadamente de 0,6% e 0,8% nas pastas modificadas, respectivamente, e conclui que as ligações mais fortes são formadas pelo efeito de ponte das nanofibras entre os produtos de hidratação do cimento. Como consequência, maiores resistências à tração (30%), tenacidade (49% e 42%), bem como capacidade de deformação (26% e 22%), são observadas ao adicionar nanofibras de nylon 66 ao material cimentício. Portanto a utilização de fibras de nylon 66, particularmente em diâmetros submicrométricos ou nanométricos, atua diretamente no controle da fissuração da matriz cimentícia em microescala. Ao serem dispersas na argamassa, essas fibras criam uma ponte entre as fissuras incipientes, impedindo sua propagação e, conseqüentemente, melhorando as propriedades mecânicas do material endurecido.

Nguyen *et al.* (2020) ¹ também registrou em outro estudo, um aumento na resistência à tração ao incorporar nanofibras de nylon 66, bem como nanofibras híbridas contendo nanotubos de carbono e nylon 66 ao cimento Portland. Através de observações de imagens de MEV, MET e resultados de TGA-DTG, o autor encontrou em seu estudo o efeito de ponte, bem como o efeito de preenchimento, confirmando assim o mecanismo de aprimoramento das propriedades mecânicas dos materiais cimentícios misturados.

Nguyen *et al.* (2020) ¹ apresenta as morfologias da seção transversal das pastas de cimento endurecidas modificadas, incluindo nanofibras eletrofiadas. Como ilustrado, alguns produtos comuns de hidratação do cimento podem ser observados, como hidróxido de cálcio (CH) e hidrato de silicato de cálcio (CSH), com as morfologias de grandes cristais prismáticos e pequenas fibras, respectivamente, Figura 9.

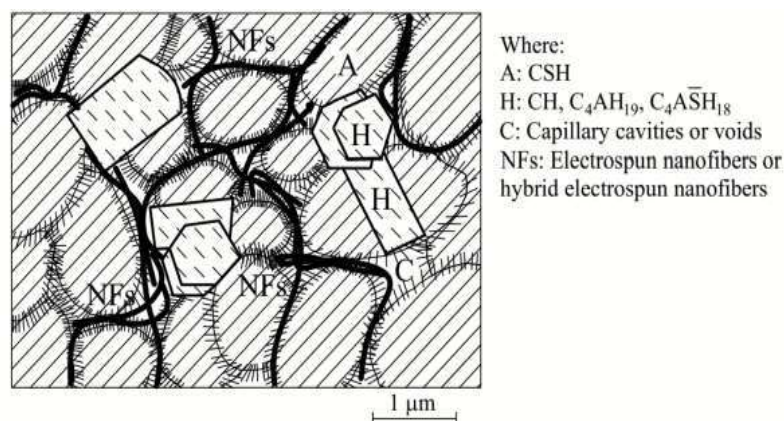
Figura 9. Microestrutura da pasta de cimento endurecida contendo nanofibras eletrofiadas: a pasta incluindo NFs N66



Fonte: Adaptado Nguyen *et al.* (2020)

De um modo geral, Nguyen *et al.* (2020) ressalta que a existência de nanofibras eletrofiadas dentro da matriz de cimento pode aprimorar as propriedades mecânicas deste material. Com base no modelo da pasta de cimento Portland bem hidratada de (MEHTA e MONTEIRO, 2006), o efeito de ponte, bem como o efeito de preenchimento das nanofibras na matriz, podem ser resumidos esquematicamente (Figura 10).

Figura 10. Mecanismo de formação de ponte e preenchimento de nanofibras eletrofiadas na pasta de cimento hidratada.



Fonte: Nguyen *et al.* (2020)

Nguyen *et al.* (2020), sintetizaram, portanto, nanofibras de nylon 66 usando uma técnica de eletrofiação e as adicionaram, em várias percentagens, a pastas de cimento. Essas adições resultaram em um aumento nas características de flexão, compressão e tenacidade de 30, 8 e 49%, respectivamente. Portanto, a eficácia do reforço está intimamente ligada à dispersão homogênea das fibras e à sua aderência com a matriz de cimento.

Segundo Campos (2001), a adição de cargas a base de silicatos pode minimizar o efeito das limitações de estabilidade dimensional no nylon 66. A adição de materiais pozolânicos como o metacaulim também é conhecida por melhorar o desempenho do compósito cimentício, enquanto o uso de caulim como adição mineral tem sido investigado.

Sousa (2019) esclarece que por se tratar de uma adição altamente reativa e finamente moída, o metacaulim age na cinética da hidratação do cimento de duas formas distintas. A primeira é o efeito *filer*, que contempla mecanismos físicos de aumento de velocidade de reação. O outro é o efeito químico, resultante diretamente das reações químicas da adição, incluindo a reação pozolânica.

Para AL-Mishhadani *et al.*, (2013) estudou o efeito do nanometacaulim (NMK) em algumas propriedades (resistência à compressão, resistência à tração e absorção de água) do concreto. O cimento Portland foi parcialmente substituído por 3, 5 e 10% de NMK em peso de cimento. O ensaio de resistência à compressão foi realizado nas idades de 7, 28, 60 e 90 dias. A resistência à compressão e a resistência à tração do concreto com NMK foi maior que a do concreto de referência. A melhoria na resistência à compressão ao usar NMK foi 42,2, 55,8, 63,1% aos 28 dias de idade para 3%, 5% e 10% de substituição, respectivamente. Estudos sobre concretos reforçados com fibras (não especificamente de Nylon 66) demonstram que a adição de metacaulim contribui para uma matriz mais densa e resistente, melhorando a aderência fibra-matriz e, por conseguinte, o desempenho mecânico geral do compósito (AISHEH *et al.* 2022). A literatura indica que o metacaulim pode mitigar a ação de agentes deletérios e aumentar a resistência à compressão, especialmente em idades mais avançadas (HELENE e MEDEIROS, 2004). Apesar da carência de estudos que avaliem especificamente a combinação de fibras de nylon 66 micrométricas e metacaulim em argamassas, é razoável inferir que a combinação sinérgica desses dois materiais poderia levar a um desempenho mecânico superior, unindo o reforço por fibras no controle de microfissuras com a densificação e aumento de resistência da matriz proporcionados pelo metacaulim.

O caulim, em sua forma não calcinada, pode atuar como um material de enchimento fino (*filer*) na argamassa, preenchendo os vazios entre os grãos de cimento e

agregados. Essa ação resulta em uma microestrutura mais compacta e, potencialmente, a um aumento na resistência mecânica.

Marangon (2008), Uddin, (2008) mostraram em seus trabalhos que a caulinita está entre os principais grupos de argilas naturais lamelares utilizadas como reforços em nanocompósitos poliméricos. Gardolinski e Carrera (2000) afirmaram em seus trabalhos que dentre os argilominerais naturais lamelares utilizados em nanocompósitos, a caulinita ganha destaque por ser uma das mais abundantes na terra e por ter uma alta cristalinidade. No entanto, na produção de nanocompósito polimérico utilizando argila como reforço, a compatibilidade polímero-argila é imprescindível para o êxito em suas propriedades.

Alexandre e Dubois (2000) e Annabi-Bergaya (2008) afirmaram que a intercalação de componentes poliméricos em argilas inorgânicas lamelares é uma estratégia para a compatibilização da argila com o polímero, pois torna a argila organofílica. Segundo Patel (2006) e Annabi-Bergaya (2008) a estrutura cristalina das argilas é constituída em camadas ou lamelas com espessura nanométrica, possuem capacidade de troca de cátions (CTC), são passíveis de intercalação por moléculas orgânicas entre suas lamelas, que são as principais características dos argilominerais que os tornam uma importante classe de reforços em nanocompósitos poliméricos.

No entanto, A incorporação de fibras de Nylon 66 micrométricas apresenta um potencial significativo para a melhoria das propriedades mecânicas de argamassas cimentícias, especialmente no que tange à resistência à tração e tenacidade. A adição de metacaulim, por sua vez, é uma técnica consolidada para o aumento da resistência e durabilidade de compósitos cimentícios (Silva *et al.*, 2010; ANJOS *et al.*, 2021)

A pesquisa sobre o efeito direto da adição de caulim em argamassas reforçadas com fibras de Nylon 66 é extremamente limitada. A maior parte dos estudos encontrados foca no uso do caulim em compósitos poliméricos ou em misturas de solo-cimento, não sendo diretamente aplicável às argamassas cimentícias tradicionais. Portanto, o impacto específico do caulim nas características mecânicas dessas argamassas ainda necessita de investigação aprofundada. Portanto a combinação estratégica de fibras de Nylon 66 com metacaulim desponta como uma área de pesquisa promissora, com a expectativa de se obter argamassas de alto desempenho. Já o papel do caulim como adição em argamassas com fibras de Nylon 66 carece de estudos conclusivos.

2.7.4. Comparativo conceitual de Inclusões e Adições.

A correta interpretação do desempenho dos compósitos desenvolvidos nesta tese requer, por fim, uma distinção clara entre as diferentes classes de inclusões particuladas e fibrosas. Considerando que este trabalho investiga sistemas híbridos que combinam reforços sintéticos (fibras de nylon 66) com adições minerais derivados de argilas (caulim e metacaulim), torna-se fundamental segregar os mecanismos de atuação esperados para cada constituinte.

Enquanto o caulim (em sua forma *in natura*) tende a atuar predominantemente por efeito físico de empacotamento (*filler effect*), o metacaulim se distingue pela alta reatividade química (pozolanicidade), modificando a microestrutura da matriz hidratada. Em contrapartida, a fibra de nylon 66 não visa alterar a química da pasta, mas sim atuar mecanicamente na transferência de tensões e na ponte de fissuras (*crack bridging*).

O Quadro 2 a seguir sistematiza essas diferenças conceituais, estabelecendo as bases teóricas para a análise dos resultados apresentada nos capítulos posteriores.

Quadro 2 – Comparativo Conceitual: Filler físico, Carga mineral em Polímero, Reforço fibroso e Adição Pozolânica

Categoria	Definição Conceitual	Mecanismo Principal de Atuação	Interação com a Matriz	Efeito nas Propriedades
Filler Físico (em cimentos)	Partículas minerais ultra-finas, quimicamente inertes (ou de baixa reatividade), usadas para preencher vazios.	Efeito Físico (Empacotamento): Preenchimento de vazios capilares. Nucleação: Servem de ponto de partida para a hidratação do cimento.	Física: Adesão superficial e bloqueio de porosidade. Não forma novos compostos químicos significativos.	Aumenta a densidade, reduz a permeabilidade e melhora a reologia no estado fresco. Pouca influência na tração.
Carga Mineral (em polímeros)	Partículas adicionadas a polímeros (termoplásticos/termofixos) para reduzir custos ou modificar propriedades físicas básicas.	Volumétrica: Substituição de volume de resina (cara) por mineral (barato). Rigidez: Aumento do módulo elástico da mistura.	Física/Química Fraca: Geralmente requer agentes de acoplamento (ex: silanos) para haver adesão; caso contrário, é apenas uma inclusão física.	Aumenta a rigidez (Módulo de Young) e estabilidade dimensional. Geralmente reduz a resistência à tração e impacto.
Reforço Fibroso	Elementos com alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro) inseridos para suportar cargas mecânicas.	Transferência de Tensão: A matriz transfere a carga para a fibra.	Mecânica/Adesiva: Depende do atrito e da ancoragem mecânica entre a fibra e a matriz.	Aumenta drasticamente a resistência à tração, flexão e a tenacidade (capacidade de absorver energia).

Categoria	Definição Conceitual	Mecanismo Principal de Atuação	Interação com a Matriz	Efeito nas Propriedades
		Ponte de Fissuras: O mecanismo de <i>bridging</i> impede a propagação de trincas.		
Adição Pozolânica	Material silicoso ou silico-aluminoso que, moído finamente, reage quimicamente em meio alcalino.	Reação Pozolânica: Reage com o Hidróxido de Cálcio (Ca(OH)_2) liberado pelo cimento para formar Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H).	Química: Criação de novas ligações químicas permanentes e refinamento da estrutura de poros.	Aumenta a resistência mecânica (tardia) e a durabilidade química. Reduz a porosidade capilar.

Fonte: Elaborado pelo autor com base em Mehta e Monteiro (2014), Callister (2020) e Bentur e Mindess (2007).

3. METODOLOGIA

Este experimento iniciou com o levantamento teórico, onde se conheceu e se aprofundou no tema em estudo. Realizou-se, portanto, uma pesquisa exploratória utilizando o procedimento técnico da pesquisa bibliográfica. Por se tratar de uma pesquisa que possui um maior rigor científico foi elaborado uma revisão da literatura.

Para Gil (2022), o objetivo do trabalho exploratório é promover maior familiarização com o tema o estudo bibliográfico, e segundo o autor, este estudo deve ser realizado com base em material elaborado e publicado na literatura, constituído basicamente de livros e artigos científicos. Portanto, foram realizadas pesquisas nas línguas português, inglês e espanhol, sobre os temas dos tópicos abordados, nas seguintes bases de dados, Periódicos da Capes, Biblioteca Digital de Teses e Dissertações, *Scielo*, *Scopus*, *Springer* e *Google Acadêmico*.

Após o levantamento foi realizado a seleção de artigos, com leitura de resumos e exclusão de artigos com temas não afins. Foi verificado os artigos mais relevantes de acordo com o fator de impacto. Salienta-se, que nas mesmas bases realizou-se pesquisas sistemáticas com as *strings* de busca "*Fyber*" or "*Fibre*" and "*nylon 66*" and "*kaolin*" e "*metakaolin*", nos títulos, resumos e palavras-chave dos trabalhos. Assim, foi identificada a lacuna do conhecimento que instigou a realização deste trabalho.

Em relação aos objetivos, o estudo pode ser classificado como exploratório. Esse tipo de pesquisa, amplia o conhecimento do pesquisador sobre determinado problema e tem como principal objetivo o aprimoramento de ideias, pois facilita a delimitação do tema para estudo, contribuindo para o aprofundamento de conceitos preliminares e facilitando a construção de hipóteses (GIL, 2022; SAMPAIO, 2022; SANTOS *et al.*, 2014).

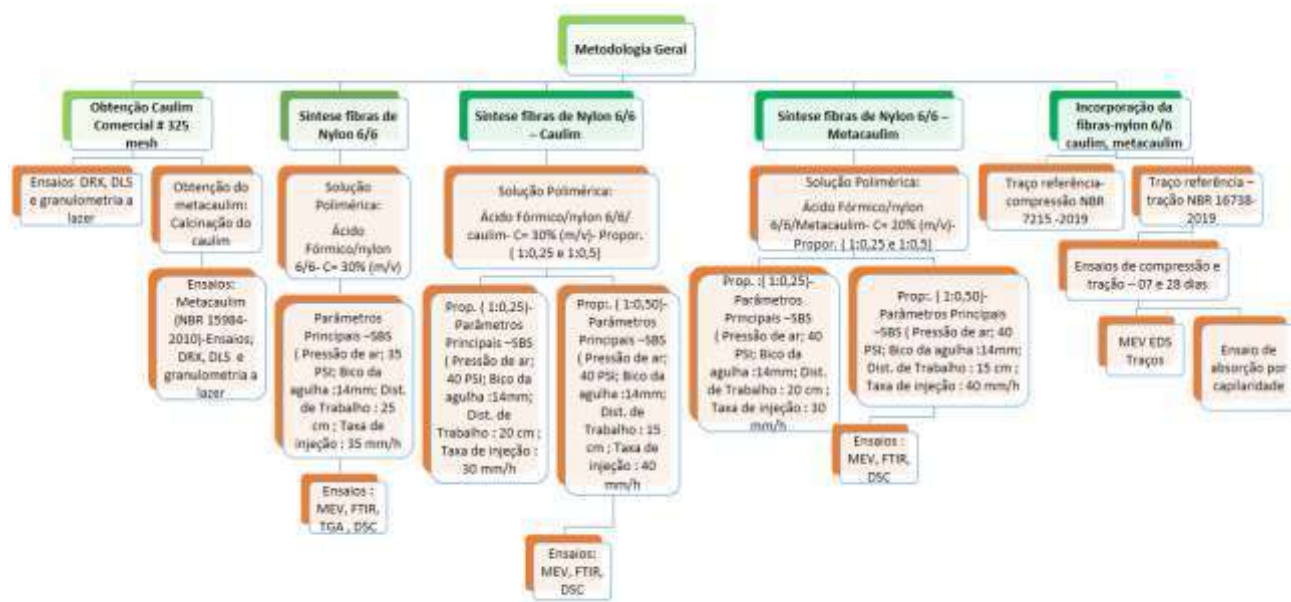
Em relação ao procedimento técnico adotado, a pesquisa é classificada como experimental. Segundo Gil (2022), esta consiste na determinação de um objeto de estudo e das variáveis que podem influenciá-lo, para as quais são definidas as formas de controle e monitoramento dos efeitos produzidos no objeto. Quanto ao método empregado para levantamento, tratamento e discussão dos resultados, esse é definido como de natureza quantitativa. Neste, indicadores numéricos e percentuais sobre determinado fenômeno

pesquisado são apresentados em forma de gráficos e tabelas, que podem ou não ser comparativos entre si (SANTOS *et al.*, 2014)

3.1. Fluxograma do procedimento experimental

A primeira etapa na fase experimental deste estudo foi adquirir os materiais e tratá-los a fim de serem utilizados. Foi obtido o caulim comercial de #325 mesh, este foi ensaiado e a partir daí calcinado para obtenção do metacaulim. As etapas seguintes referem-se à produção ou síntese das fibras de nylon 66, nylon 66/caulim, nylon 66/metacaulim. Nestas fases foram realizados também os ensaios de caracterização das fibras produzidas. Na última etapa do processo da pesquisa foi realizado a incorporação das fibras produzidas de nylon 66, nylon 66/caulim e nylon 66/metacaulim nos corpos de prova da argamassa cimentícia. Nesta etapa foram realizados os ensaios de tração a flexão e ensaio de compressão dos corpos de provas prismáticos e cilíndricos respectivamente, finalizamos o estudo com análise e ensaio MEV das amostras fracionadas dos corpos de prova. O fluxograma representado na Figura 11 apresenta as cinco etapas descritas anteriormente.

Figura 11. Fluxograma do procedimento experimental



Fonte: Autoria própria (2025)

3.2. Materiais

A seguir apresentamos os materiais que foram utilizados nesta pesquisa.

3.2.1. Cimento Portland CP V ARI

Foi utilizado em nosso experimento o cimento Portland CP V ARI de alta resistência inicial de marca e fabricação Cimento Nacional, obtido comercialmente em João Pessoa PB. Esse cimento não possui adições pozolânicas, eliminando a possibilidade de interferência de outras adições reativas. Segundo o fabricante o desenvolvimento da alta resistência inicial é conseguido pela utilização de uma dosagem diferente de calcário e argila na produção do *clínquer*, bem como pela moagem mais fina do cimento, de modo que, ao reagir com a água, ele adquira elevadas resistências, com maior velocidade. A sua resistência aumenta o até os 28 dias, atingindo valores mais elevados que os demais, proporcionando maior rendimento ao concreto.

O CP V-ARI não contém adições (porém pode conter até 5% em massa de material carbonático). O CP V-ARI é produzido com um *clínquer* de dosagem diferenciada de calcário e argila se comparado aos demais tipos de cimento e com moagem mais fina.

3.2.2. Agregado Miúdo

O agregado miúdo utilizado foi adquirido no comércio local, no entanto, este passou por um processo de normalização seguindo os preceitos da norma da ABNT NBR 7214-2015 - Areia normal para o ensaio do cimento. Esta areia foi separada em frações granulométricas para ser utilizada nos traços de argamassa cimentícia a serem utilizadas nos corpos de prova cilíndricos e prismáticos. As frações a serem utilizadas foram, Tabela 5:

Tabela 5. Denominações das frações granulométricas

Frações	Denominação das frações	Material retido entre as peneiras de abertura nominal
Areia Grossa	16	2,40 mm e 1,20 mm
Areia Média Grossa	30	1,20 mm e 0,60 mm
Areia Média Fina	50	0,60 mm e 0,30 mm
Areia Fina	100	0,30 mm e 0,15 mm

Fonte: Autoria própria (2025)

3.2.3. Caulim

O caulim utilizado foi cedido pela Empresa KAOLING, com a razão social KAOLING BENEFICIAMENTO DE CAULIM LTDA, opera com o CNPJ 35.548.238/0001-30 e tem sua sede localizada na Sitio Barra, 1, Juazeirinho - PB, 58.660-000. O caulim recebido apresenta uma granulometria de # 325 mesh (Figura 12).

Figura 12. Caulim Industrial



Fonte: Autoria própria (2025)

3.2.4. Metacaulim

O metacaulim utilizado foi produzido no Laboratório de Materiais Cerâmico - LMC da UFPB. O caulim adquirido foi calcinado a uma temperatura de 700° C com a taxa de aquecimento de 1°/min durante 02 horas, e foi usado na produção das fibras micrométricas de nylon 66/metacaulim, como também puro nas proporções de 1 e 3%. Realizou-se os ensaios de caracterização e foi analisada a reatividade do metacaulim através da ABNT NBR15894 DE 10/2010- Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Após esta análise verificou-se que o metacaulim produzido é adequado para uso na pesquisa.

Figura 13. Metacaulim produzido



Fonte: Autoria própria (2025)

3.2.5. Nylon 66

O nylon 66 utilizado para produção das fibras é um do tipo de poliamida, da família de polímeros caracterizados pela presença de grupos amida (-CONH-) na sua cadeia. O nylon 66 utilizado foi adquirido no comércio, produzido pela *Sigma Aldrich* em formato *pellets* (Figura 14).

Figura 14. Propriedades do Nylon 66

Resistência à abrasão	4 mg (Taber, CS-17 wheel, 1kg, 50% RH, 1000 cycles)
Nível de qualidade	100
Formulário	Pellets
Temperatura de autoignição	752° F
Peso Molecular	≥ 226,14
Dureza	121(Rockwell R, DAM, ASTM D 785
Viscosidade relativa	230-280° C (lit.)
Pf	250-260° C (lit.)
Solubilidade	strong proton donor solvents, acetic and phenols; soluble
Densidade	1,14 g/m L at 25° C
Cadeia de caracteres simples	NCCCCCN.OC(=O)CCCCC(O)=O
Chave Inchi	QDBQXOAICGSACD- UHFFFAOYSA-N

Fonte: SigmaAldrich

(<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/429171#product-documentation>.)

3.2.6. Ácido Fórmico

O ácido fórmico utilizado para preparação da solução polimérica com nylon 66, nylon 66/caulim e nylon 66 /metacaulim é ácido fórmico anidro de 85% PA ACS, puro, sem água adicionada e foi adquirido pela UFRPE (Figura 15).

Figura 15. Ácido Fórmico



Fonte: Autoria própria (2025)

3.2.7. Aditivo

O aditivo MC Power Flow, um superplastificante de alto desempenho foi utilizado nos traços da argamassa cimentícia, na proporção de 1% e de 3% do metacaulim. Este aditivo foi utilizado com finalidade de melhorar a dispersão e promover a estabilidade das partículas do metacaulim na matriz cimentícia. Os aditivos da linha MC Power Flow são superplastificantes à base de éter de policarboxilato. Sua principal função é promover uma elevada redução da água de amassamento, resultando em maior resistência e durabilidade, ou aumentar a fluidez da mistura (abatimento) sem a necessidade de adicionar mais água. Em argamassas com metacaulim, que por sua elevada finura tende a aumentar a demanda de água, o uso de um superplastificante como o MC Power Flow é essencial para garantir a trabalhabilidade e potencializar os ganhos de resistência proporcionados pela reação pozolânica do metacaulim.

3.3. Métodos

3.3.1. Produção do Metacaulim

O metacaulim utilizado neste estudo foi produzido com o caulim de #325 mesh obtido comercialmente. O caulim adquirido comercialmente apresentou excelentes

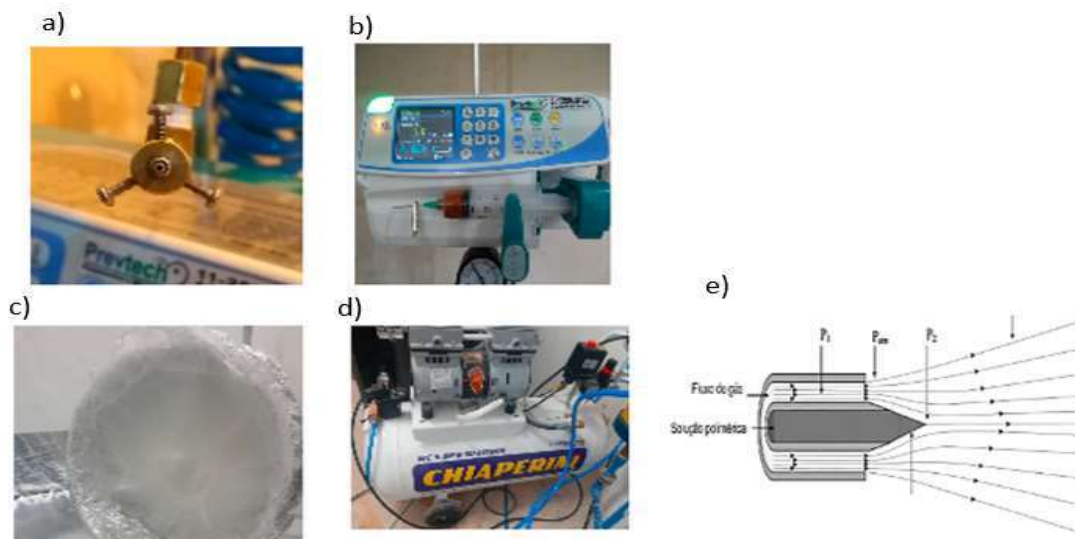
características, e segundo o autor Jiang *et al.* (2024) para se obter um metacaulim com boa reatividade este deve ser calcinado a uma temperatura de 700° C com uma taxa de aquecimento de 1°C por minuto, durante duas horas. Anteriormente foi realizada a Análise Termogravimétrica do caulim, ou seja, a TG. Este ensaio monitorou como a massa do caulim se comportou quando aquecido ou resfriado, fornecendo informações sobre sua estabilidade térmica e como reage a mudanças de temperatura. A partir desta temperatura encontrada na TG, o caulim foi calcinado no Forno Mufla SP-1200, Marca Labor do laboratório de Materiais Cerâmicos da UFPB. A partir daí foi caracterizado o metacaulim produzido.

3.3.2. Produção das fibras via SBS

A técnica de Fiação por Sopros em Solução (*Solution Blow Spinning – SBS*) é governada por um conjunto complexo de variáveis que determinam a morfologia final, o diâmetro médio e a qualidade das fibras produzidas. Diferentemente da eletrofiação, que depende de forças eletrostáticas, o *SBS* utiliza a força de cisalhamento (arraste) gerada por um gás em alta velocidade para estirar a solução polimérica. A otimização do processo consiste no ajuste sistemático desses parâmetros para garantir a evaporação adequada do solvente e a formação de fibras contínuas, livres de defeitos (como *beads* ou "contas") e com diâmetros controlados (MEDEIROS *et al.*, 2009). Os principais parâmetros que influenciam a física do processo são a concentração da solução, a taxa de injeção e a pressão do gás. A concentração da solução é, frequentemente, considerada o parâmetro mais crítico na formação de fibras, pois dita diretamente a viscosidade e o grau de emaranhamento das cadeias poliméricas (OLIVEIRA *et al.*, 2013).: Existe uma concentração crítica de emaranhamento (C_e) a partir da qual a viscosidade é suficiente para resistir à quebra do jato, permitindo o estiramento contínuo e a formação de fibras uniformes. A taxa de injeção, por sua vez, determina o volume de solução polimérica disponibilizado na ponta do bico interno por unidade de tempo. Este parâmetro deve ser equilibrado com a capacidade do fluxo de gás em estirar o material e evaporar o solvente. Por fim, a pressão do gás é a fonte de energia do processo *SBS*. O gás (geralmente ar comprimido, nitrogênio ou argônio) é expelido através de um bocal concêntrico, criando uma zona de baixa pressão que arrasta a solução polimérica em direção ao coletor.

Considerando a otimização destes parâmetros, Quadro 03, para a produção das fibras desta pesquisa foi utilizado o equipamento de sopro *SBS* existente no Laboratório de Materiais e Biosistemas - LAMAB da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, localizado em João Pessoa-PB. O equipamento foi idealizado por Medeiros (2009), e consiste em uma fonte de gás comprimido, um regulador de pressão, uma seringa, uma bomba para a seringa, um bico concêntrico e um coletor de plástico. A solução polimérica foi alimentada através de um bico concêntrico, que entra em contato com o ar comprimido na ponta do bico e é alongada com o efeito de cisalhamento criado pelo ar no caminho para o coletor. Além disso, o gás pressurizado de alta velocidade causa uma queda de pressão na interface gás/solução. Os jatos de polímeros então se formaram rapidamente em fibras à medida que o solvente evaporava. Neste sistema foi utilizado um compressor de ar modelo MC 5 BPO 50 litros, com pressão máxima de 8,3 bar e potência de 1HP, marca Chiaperini; uma bomba de infusão tipo seringa Pump 11, marca Harvard Apparatus; dois bicos concêntricos e um coletor de plástico, Figura 16.

Figura 16. Equipamento *SBS* a) e e) Bico concêntrico , b) Bomba de infusão, c) Coletor de plástico e d) compressor de ar modelo MC 5 BPO 50 litros



Fonte: Autora, baseado em Medeiros (2009)

3.3.3. Produção de fibras de nylon 66

O processo de fabricação das fibras de nylon 66 e caulim, iniciou-se com formulação de uma solução polimérica com concentração de $c = 30\%$ (m/v), utilizando o

ácido fórmico e o nylon 66. Colocou-se a princípio o ácido fórmico e o nylon 66 sob agitação magnética durante 24 horas. Com a solução polimérica finalizada, esta é colocada no sistema *SBS*. Os principais parâmetros para esta invenção utilizados no *SBS* para a produção das fibras de nylon 66/caulim são: pressão de ar - 35 PSI; bico da agulha -14 mm; distância de trabalho -25 cm; taxa de injeção - 35 mm/h.

Figura 17. Fibras produzidas via *SBS* com Nylon 66



Fonte: Autora (2025)

3.3.4. Produção de Fibras de Nylon 66/Caulim

As fibras de nylon 66/caulim foram produzidas em duas proporções de nylon 66/caulim: 1:0,25 e 1:0,50. O processo de fabricação das fibras de nylon 66 e caulim, inicia-se com formulação de uma solução polimérica com concentração de $c = 30\%$ (m/v), utilizando o ácido fórmico, nylon 66 e o caulim. Colocou-se a princípio o ácido fórmico e caulim sob agitação magnética durante 10 min, e posteriormente no banho ultrassônico durante 40 min, após este tempo acrescentou-se o nylon 66 e deixou-se no agitador magnético durante 24 horas. Com a solução polimérica finalizada, esta é colocada no sistema *SBS*. Os principais parâmetros para esta invenção utilizados no *SBS* para a produção das fibras de nylon 66/caulim são: pressão de ar- 40 PSI; bico da agulha -14mm; distância de trabalho -20 cm; taxa de injeção - 30 mm/h para a proporção 1:0,25. Para a proporção 1:0,50 segue-se os mesmos parâmetros, variando apenas a distância de trabalho- 15 cm e a taxa de injeção -40 mm/h.

Figura 18. Fibras produzidas via SBS com Nylon 66/Caulim



Fonte: Autora (2025)

3.3.5. Produção das fibras de nylon 66/ metacaulim

As fibras de nylon 66/metacaulim também foram produzidas em duas proporções 1:0,25 e 1:0,50. O processo de produção segue procedimento da produção do nylon 66/caulim. O que diferencia um processo do outro é os parâmetros utilizado no sistema. Portanto, o processo de fabricação das fibras de nylon 66 e metacaulim, inicia-se com formulação de uma solução polimérica com concentração de $c=20\%$ (m/v), utilizando o ácido fórmico, nylon 66 e o metacaulim produzido. Colocou-se a princípio o ácido fórmico e metacaulim sob agitação magnética durante 10 min, e posteriormente no banho ultrassônico durante 40 min, após este tempo acrescentou-se o nylon 66 e deixou-se no agitador magnético durante 24 horas. Com a solução polimérica finalizada, esta é colocada no sistema *SBS*. Os parâmetros para este produto utilizado no *SBS* para a produção das fibras micrométricas de nylon 66/metacaulim são: pressão de ar- 40 PSI; bico da agulha -14mm; distância de trabalho -20 cm; taxa de injeção - 30 mm/h para a proporção 1:0,25. Para proporção 1:0,50 segue-se os mesmos parâmetros, variando apenas a distância de trabalho- 15 cm e a taxa de injeção -40 mm/h.

Figura 19. Fibras nylon 66/metacaulim



Fonte: Autora (202

Quadro 3 – Parâmetros otimizados na Produção das Fibras de nylon 66

Fibras	Concentração (% m/v)	Pressão do Ar(Psi)	Distância do coletor (cm)	Taxa de injeção (ml/h)
Nylon 66	30	35	25	35
Nylon 66/caulim (1:0,25)	30	40	20	30
Nylon 66/caulim (1:0,50)	30	40	15	40
Nylon 66/metacaulim (1:0,25)	20	40	20	30
Nylon 66/metacaulim (1:0,50)	20	40	15	40

Fonte: A autora (2025)

3.4. Definição das composições utilizadas na matriz cimentícia

Segundo Ahmad e Zhou (2022) a proporção ideal para uso de fibras em matriz cimentícia seria de 1%. Portanto, para análise dos materiais produzidos na matriz cimentícia formulou-se 08 traços:

- Traço referência **-TREF**
- Traço com fibras nylon 66 **-FN66** em substituição a 1% do cimento
- Traço com fibras nylon 66/caulim (1:0,25) - **FN66/C-025** em substituição a 1% do cimento
- Traço com fibras nylon 66/caulim (1:0,50) - **FN66/C-0,50** em substituição a 1% do cimento
- Traço com fibras nylon 66 /metacaulim (1:0,25) - **FN66/MK-0,25** em substituição a 1% do
- Cimento
- Traço com fibras nylon 66 /metacaulim (1:0,5) - **FN66/MK-0,50** em substituição a 1% do
- Cimento
- Traço com /metacaulim 1% - **MK - 1%** em substituição a 1% do Cimento
- Traço com /metacaulim 3% - **MK - 3 %** em substituição a 3% do Cimento

Para o ensaio de resistência a compressão da matriz cimentícia em corpo de prova cilíndricos seguindo as orientações da ABNT NBR 7215 Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão com 1% de fibra por substituição foram utilizadas as seguintes quantidades de materiais:

Tabela 6. Matriz cimentícia para ensaios de resistência a compressão corpos cilíndricos

Matriz Cimentícia	Quantidade (g)						
	CPV ARI	Areia normal*	Água	FN66	FN 66/ C	FN/MK	MK
TREF	624,00+/-0,40	1872,00+/-0,30	300,00+/-0,20	-	-	-	-
FN66	617,76 +/-0,40	1872,00+/-0,30	300,00+/-0,20	6,24	-	-	-
FN66/C-025	617,76 +/-0,40	1872,00+/-0,30	300,00+/-0,20	-	6,24	-	-
FN66/C-0,50	617,76 +/-0,40	1872,00+/-0,30	300,00+/-0,20	-	6,24	-	-
FN66/MK-0,25	617,76 +/-0,40	1872,00+/-0,30	300,00+/-0,20	-	-	6,24	-
FN66/MK-0,50	617,76 +/-0,40	1872,00+/-0,30	300,00+/-0,20	-	-	6,24	-
MK 1%	617,76 +/-0,40	1872,00+/-0,30	300,00+/-0,20	-	-	-	6,24
MK 3%	605,28 +/-0,40	1872,00+/-0,30	300,00+/-0,20	-	-	-	18,72

*Obs.: A areia normal utilizada é constituída de frações proporcionais de areia fina, areia média fina, areia média grossa e areia grossa conforme item 3.26.

Fonte: Autora (2025)

Para o ensaio de resistência a tração na flexão da matriz cimentícia em corpo de prova prismáticos seguindo as orientações da ABNT NBR 16738-2019 Cimento Portland - Determinação da resistência a compressão opcionalmente, também pode ser determinada sua resistência à flexão com 1% de fibra por substituição foram utilizadas as seguintes quantidades de materiais:

Tabela 7. Matriz cimentícia para ensaios de resistência a tração na flexão corpos prismáticos

Matriz Cimentícia	Quantidade (g)						
	CPV ARI	Areia normal*	Água	FN66	FN 66/ C	FN/MK	MK
TREF	450,00 +/-2,00	1350,00 +/-5,00	225,00 +/-1,00	-	-	-	-
FN66	445,50 +/-2,00	1350,00 +/-5,00	225,00 +/-1,00	4,50	-	-	-
FN66/C-025	445,50 +/-2,00	1350,00 +/-5,00	225,00 +/-1,00	-	4,50	-	-
FN66/C-0,50	445,50 +/-2,00	1350,00 +/-5,00	225,00 +/-1,00	-	4,50	-	-
FN66/MK-0,25	445,50 +/-2,00	1350,00 +/-5,00	225,00 +/-1,00	-	-	4,50	-
FN66/MK-0,50	445,50 +/-2,00	1350,00 +/-5,00	225,00 +/-1,00	-	-	4,50	-
MK 1%	445,50 +/-2,00	1350,00 +/-5,00	225,00 +/-1,00	-	-	-	4,50
MK 3%	436,50 +/-2,00	1350,00 +/-5,00	225,00 +/-1,00	-	-	-	13,50

*Obs.: A areia normal utilizada é constituída de frações proporcionais de areia fina, areia média fina, areia média grossa e areia grossa conforme item 3.26

Fonte: Autora (2025)

3.5. Inserção das fibras na matriz cimentícia.

As fibras de nylon 66, nylon 66/caulim, nylon 66/metacaulim foram dispersas no cimento CPV ARI, na proporção em substituição do cimento em 1% em massa, como também o traço só com o metacaulim. Para melhorar a dispersão do metacaulim e promover a estabilidade das partículas deste na matriz cimentícia foi utilizado o plastificante MC Power Flow. A proporção foi equivalente a 1% do volume do cimento.

As moldagens da argamassa dos corpos de prova seguiram para os cilíndricos a NBR 7215:2019 - Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova. Para os corpos de prova prismáticos a moldagem seguiu a NBR 16738-2019 Cimento Portland – Determinação da Resistencia a compressão opcionalmente, também pode ser determinada sua resistência à flexão. Estas moldagens foram realizadas no Laboratório de ensaio de materiais e estruturas – LABEME da Universidade Federal da Paraíba

Foram adicionados 1% dos teores fibras nas misturas em relação à massa de aglomerante. Foram misturadas separadamente uma argamassa com as fibras de nylon 66, outra argamassa com as fibras de nylon 66/caulim com as proporções 1;0,25 e 1:0,50, outra argamassa com as fibras de nylon 66/metacaulim com as proporções 1;0,25 e 1:0,50 e a argamassa com o metacaulim produzido nas proporções 1% e 3%. Além destas, foi confeccionada uma amostra de referência, argamassa sem adições, com o objetivo de promover comparações com as outras amostras contendo as fibras submicrométricas e o com metacaulim, totalizando 8 misturas distintas, cuja composições encontram-se detalhadas anteriormente nas Tabelas 5 e 6.

A mistura foi feita em uma argamassadeira e as fibras foram adicionadas ao aglomerante. O aditivo superplastificante foi adicionado a água apenas para as misturas com o metacaulim (proporções de 1 % e 3%), Figura 19.

Figura 19. Argamassadeira para mistura do cimento com fibras, areia e água



Fonte: Autora (2025)

Os tempos de mistura seguiram as normas citadas anteriormente. Na moldagem as argamassas para os corpos de prova de formato cilíndrico tinham dimensões de 5cm x 10cm, e foram depositadas em 4 camadas. Cada camada recebeu 30 golpes uniformes e homogeneamente distribuídos com soquete. Os corpos de prova foram desmoldados após 24 horas (Figura 20) e submetidos a cura úmida por 7 e 28 dias.

Figura 20. Corpos de prova cilíndricos.



Fonte: Autora (2025)

Na moldagem a argamassa para os corpos de prova de formato prismáticos com dimensões de 4cm x 4cm x 16 cm, foram depositadas em 2 camadas. As camadas colocadas no corpo de prova e este colocado na mesa de adensamento por queda, submetidos a 60 quedas para cada camada. Depois com uma régua alinhou-se e retirou-

se o excesso da argamassa do molde. Os corpos de prova foram desmoldados após 24 horas (Figura 21) e submetidos a cura úmida por 07 e 28 dias.

Figura 21. Corpos de prova prismáticos



Fonte: Autora (2025)

3.6. Caracterização dos materiais

3.6.1. Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

Para caracterização físico-química, que mede a distribuição do tamanho de pequenas partículas e moléculas em solução líquida, do caulim, e do metacaulim produzido foi realizado o ensaio de Espalhamento Dinâmico de luz (DLS). Utilizando o equipamento Malvern Zeta Sizer Nano ZS, suspensão em etilenoglicol, o índice de refração do caulim de 1,56 e do metacaulin de 2,5. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais e Biosistemas (LAMAB) da UFPB.

3.6.2. Difração de raios-X

O ensaio de DRX permite conhecer a estrutura cristalina dos materiais e estabelecer a composição química do cristal. Foi utilizado difratômetro Miniflex II da Rigaku, utilizando tubo com ânodo de cobre ($K\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 40 kV / 30 mA, um passo de 0.02° e um tempo de 2 segundos por passo, disponível no Laboratório da

Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA) da Universidade Federal Rural de Pernambuco. Esse ensaio foi realizado na amostra do caulim e metacaulim produzido.

3.6.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais e Biosistemas (LAMAB) da UFPB. O equipamento utilizado foi Espectrometro FT-IR Nicolet - Thermo Scientific - Modelo iS10. O FTIR mede a absorção de radiação infravermelha por uma amostra, e os padrões de absorção característicos (espectro) revelam a presença de diferentes grupos funcionais (por exemplo, -OH, -NH, -CO, etc.). Este ensaio foi realizado no metacaulim produzido e nas fibras submicrométricas de nylon 66, de nylon 66/caulim e nylon 66/metacaulim.

3.6.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV do caulim, metacaulim e as fibras de nylon 66 foi realizado no Laboratório da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA) da Universidade Federal Rural de Pernambuco. O MEV das fibras micrométricas de nylon 66/caulim (1:0,25; 1: 0,50) e fibras micrométricas de nylon 66/metacaulim (1:0,25; 1:0,50) foram realizados no Laboratório de Materiais e Biosistemas (LAMAB) da UFPB. Os MEV's das amostras dos corpos de prova fraturados no ensaio de tração a flexão de fibras micrométricas de nylon 66, fibras nylon/caulim (1:0,50), fibras nylon/metacaulim (1:0,50) e o metacaulim (1%) foram realizados no Laboratório TCNOMAT NEPEM UFPB e o equipamento foi Microscópio de Varredura Eletrônica FEI Quanta 450, equipado com um detector de EDS Bruker de 30 mm².

Os diâmetros das fibras micrométricas foram quantificados a partir das micrografias usando o programa ImageJ. Em cada micrografia foi medido o diâmetro de 100 fibras.

Figura 22. Equipamento Microscopia Eletrônica de Varredura - UFPB



Fonte: Autora (2025)

3.6.5. Termogravimetria – TG

A análise termogravimétrica do nylon 66 foi realizada utilizando um equipamento Analisador Térmico Simultâneo (SDT 650) com medições até 1.500° no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos –Labfilm da Universidade Federal da Paraíba. O ensaio ocorreu em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50ml/min, no intervalo de temperatura de 50°C a 600°C e taxa de aquecimento de 10°C/min⁻¹. A análise termogravimétrica do caulim foi realizada no Laboratório de Purificação e Aspersão de Materiais Argilosos (LAPAMA) - da Universidade Federal da Paraíba. O ensaio ocorreu em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50ml/min, no intervalo de temperatura de 20°C a 900°C e taxa de aquecimento de 10°C/min. Aproximadamente 10 mg de cada amostra foi utilizada.

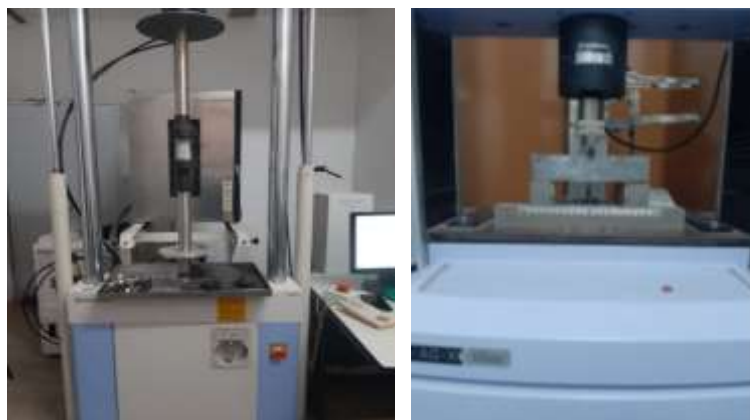
3.6.6. Ensaios de resistência à compressão e tração

Os ensaios de resistência a compressão dos corpos de prova cilíndricos foram realizados no Laboratório de Ensaios de Materiais e Estrutura – LABEME da Universidade Federal da Paraíba e o equipamento utilizado foi a Máquina Universal de Ensaios, modelo SERVO PULSER – 50 KN, Fabricante SHIMADZU.

Os ensaios de resistência a tração na flexão dos corpos de prova prismáticos foram realizados no Laboratório de Ensaios de Materiais e Estrutura – LABEME da Universidade

Federal da Paraíba e o equipamento utilizado foi a Máquina Universal de Ensaio, modelo AGX-10KN, Fabricante SHIMADZU.

Figura 23. Equipamentos de ensaios a resistência a: a) compressão e b) tração na flexão



Fonte: Autora (2025)

3.6.7. Área superficial específica BET

A análise da área superficial específica foi realizada no Laboratório de Purificação e Aspersão de Materiais Argilosos (LAPAMA) - da Universidade Federal da Paraíba. O ensaio ocorreu em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50ml/min, no intervalo de temperatura de 20°C a 900°C e taxa de aquecimento de 10°C/min. Aproximadamente 10 mg de cada amostra foi utilizada.

3.6.8. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada utilizando o equipamento com medições até 1.500° no Laboratório de Materiais e Biosistemas (LAMAB) da Universidade Federal da Paraíba. O ensaio ocorreu em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50ml/min, no intervalo de temperatura de 50°C a 600°C e taxa de aquecimento de 10°C/min⁻¹.

Figura 24. Equipamento de ensaio do DSC- LAMAB-UFPB



Fonte: Autora (2025)

3.6.9. Determinação de absorção de água por capilaridade e coeficiente de capilaridade

Os ensaios de determinação de absorção de água por capilaridade e do coeficiente de capilaridades foram realizados nos corpos de prova prismáticos curados aos 28 dias e foram realizados no Laboratório de Ensaio de Materiais e Estrutura – LABEME da Universidade Federal da Paraíba. Estes ensaios seguiram a referência normativa da NBR 15259:2005-Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos- Determinação da absorção de água de água por capilaridade e do coeficiente de capilaridade.

Figura 25. Corpos de prova prismáticos no Ensaio NBR 15259:2005



Fonte: Autora (2025)

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão descritos os resultados dos ensaios propostos na metodologia com as respectivas discussões. Estão dispostos os resultados da caracterização do caulim, metacaulim, fibra de nylon 66, fibra de nylon 66 /caulim, fibra de nylon 66/metacaulim bem como os ensaios realizados nas pastas geopoliméricas e suas respectivas discussões.

4.1. Caracterização dos materiais

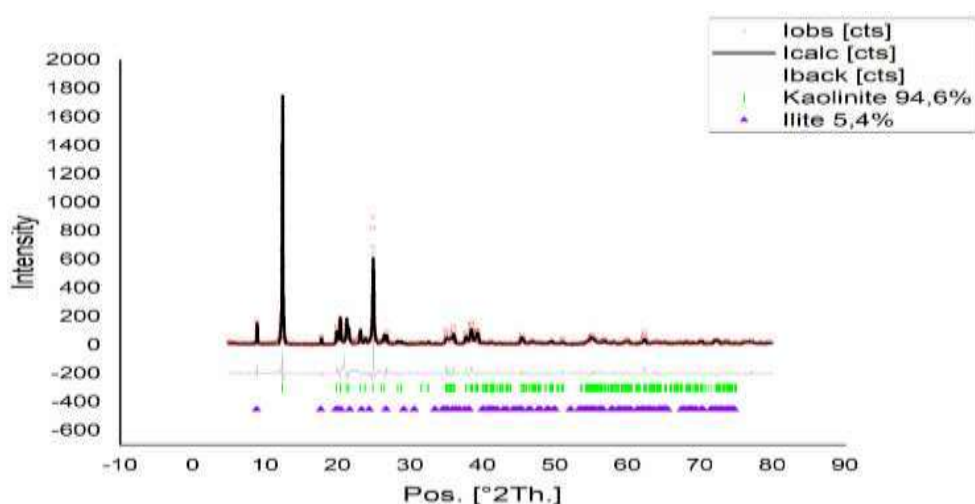
4.1.1. Caulim

O caulim comercial adquirido foi analisado antes de ser utilizado no experimento com intuito de verificar sua composição e pureza (DRX) e dimensão dos seus grãos (DLS-estimativa qualitativa e granulometria a laser).

4.1.1.1. DRX

Analisando o difratograma das partículas do caulim comercial (Figura 26) identificamos que a amostra é composta por dois minerais cristalinos identificados: Caulinita (*Kaolinite* – AMCSD 12232): É a fase largamente majoritária, compondo 94,6% da amostra. Ilita (*Illite* - AMCSD 5015): É a fase minoritária, presente em uma concentração de 5,4% (DOWNS; HALL-WALLACE, 2003). A qualidade do refinamento, realizado pelo método de Rietveld (RIETVELD, 1969), que é um ajuste matemático do modelo teórico aos dados experimentais, foi de 2,7 (*GoF – Goodness of the Fitness*), mostrando boa correlação. Isso pode ser observado por três indicadores principais: Sobreposição das Curvas, onde a linha preta se sobrepõe quase perfeitamente aos pontos vermelhos, indicando que o modelo de Caulinita e Ilita descreve muito bem a amostra real. Linha de Resíduo: A linha na parte inferior do gráfico, que representa a diferença entre o dado observado e o calculado, está próxima de zero e não apresenta picos significativos não modelados. Isso reforça a precisão do ajuste. Linha de Base (Background): A linha de base, representada em cinza, foi corretamente subtraída do padrão total. A amostra exibe picos de difração intensos e bem definidos, característicos de materiais com boa cristalinidade.

Figura 26. DRX do Caulim #325 mesh



Fonte: Autora (2025)

Os picos mais proeminentes, especialmente os localizados em aproximadamente 12,5° e 25° em 2-theta ($\circ 2\theta$), são reflexões basais típicas da Caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (BRINDLEY; BROWN, 1980; MURRAY, 2007). A intensidade e a nitidez desses picos sugerem que a Caulinita presente na amostra é bem cristalizada. Os picos atribuídos à Ilita são de baixa intensidade, o que é consistente com sua baixa concentração (5,4%) na amostra.

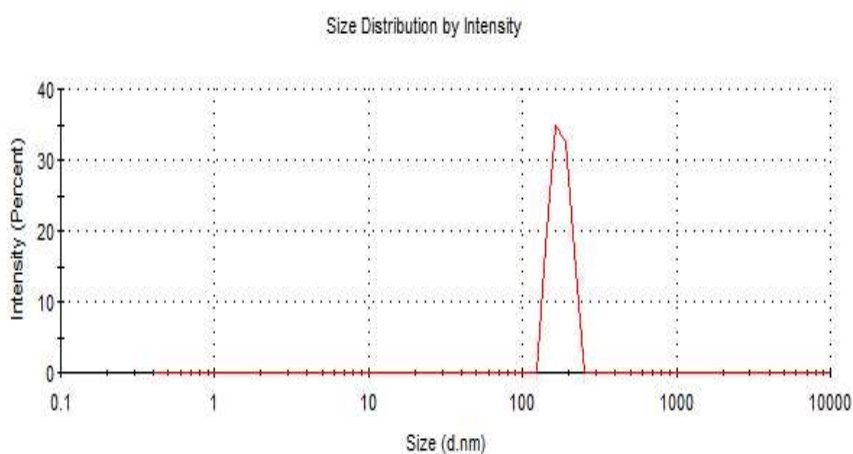
Portanto a amostra analisada por DRX é uma mistura de argilominerais, sendo predominantemente composta por Caulinita bem cristalizada (94,6%), com uma pequena quantidade de Ilita (5,4%). O refinamento pelo método de Rietveld foi bem-sucedido e fornece uma quantificação confiável das fases presentes. Podendo-se definir qualitativamente que a amostra possui um alta grau de cristalinidade.

4.1.1.2. DLS

A análise do gráfico de espalhamento de luz dinâmico (DLS) do caulim (Figura 27) revela características sobre a distribuição de tamanho das partículas, onde o tamanho médio encontrado foi de 272,2 nm. Este é o diâmetro hidrodinâmico médio das partículas na amostra, calculado com base na equação de Stokes-Einstein (ISO 22412, 2017; BERNE; PECORA, 2000).

O PDI foi de 1,000. Este valor é extremamente alto e indica que a amostra é altamente polidispersa (MALVERN, 2011; STETEFELD; MCKENNA; PATEL, 2016). Um PDI de 1,000 sugere uma distribuição de tamanho muito ampla, com uma grande variação nos tamanhos das partículas presentes na amostra, ou que a medição pode ter sido desafiadora devido à presença de agregados ou partículas muito grandes/pequenas. Apesar disso, picos bimodais não foram encontrados do DLS, apenas um pico estreito, mostrando homogeneidade das partículas. Possivelmente, partículas agregadas sedimentaram rapidamente, ficando apenas partículas menores no sobrenadante, fenômeno comum em suspensões de argilominerais (SANTOS, 1989).

Figura 27. DLS do Caulim por Intensidade – Amostra 1



Fonte: Autora (2025)

Há um único pico principal identificado (Peak 1) com um tamanho de 176,9 nm. Este pico representa 100,0% da intensidade de luz espalhada, o que significa que, em termos de intensidade de sinal, a maior parte da luz está sendo espalhada por partículas em torno desse tamanho. Os "Peak 2" e "Peak 3" mostram 0,000 nm e 0,0% de intensidade, confirmando que não há outros picos significativos detectados por intensidade.

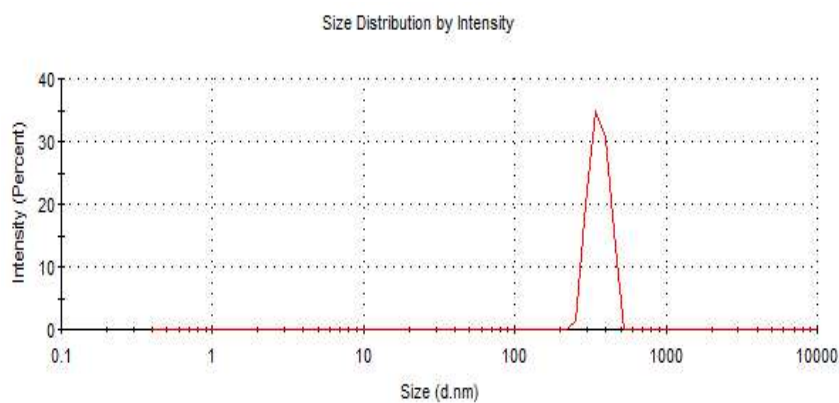
O gráfico "*Size Distribution by Intensity*" mostra uma distribuição unimodal, com um pico bem definido centrado em torno de 176,9 nm. Apesar do PDI elevado, o gráfico visualmente apresenta um pico relativamente estreito, o que pode ser contraditório. Isso pode indicar que, embora haja uma grande variação de tamanhos (conforme o PDI), a técnica de DLS, que é sensível à intensidade de luz espalhada (proporcional a d^6)

(KHATIB et al, 2008), está predominantemente "vendo" as partículas maiores ou mais intensamente espalhadoras dentro dessa distribuição, fenômeno comum em suspensões de argilominerais (SANTOS, 1989).

Partículas menores, mesmo que numerosas, contribuem muito menos para a intensidade total espalhada. O valor do Intercept é de 0,763. Um valor de intercept próximo a 1 indica uma boa qualidade do sinal e da função de autocorrelação, sugerindo que a medição foi realizada sob boas condições de sinal-ruído (MALVERN, 2013).

O DLS do caulim indica uma população de partículas com um tamanho médio (Z-Average) de 272,2 nm, sendo que o pico de intensidade principal está em 176,9 nm. O PDI de 1,000 é notavelmente alto, sugerindo uma amostra altamente polidispersa, o que pode ser resultado da presença de agregados ou de uma ampla gama de tamanhos de partículas que não são igualmente representados na distribuição por intensidade. A alta intensidade do pico em 176,9 nm domina o sinal, mas o PDI sugere que há uma complexidade maior na distribuição real de tamanhos que não é totalmente capturada por um único pico de intensidade.

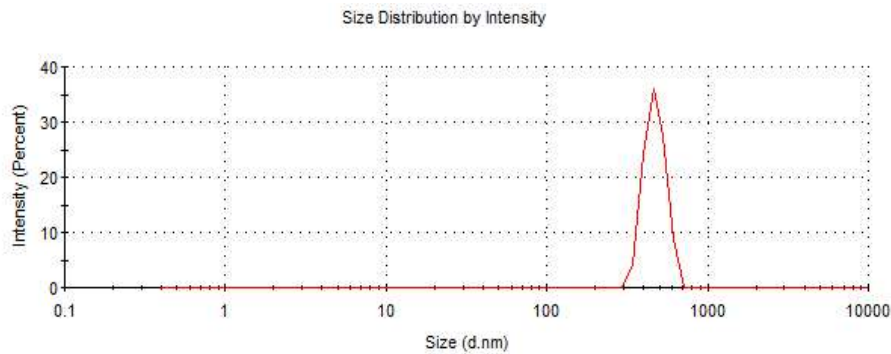
Figura 28. DLS do Caulim por Intensidade – Amostra 2



Fonte: Autora (2025)

A análise do segundo gráfico (Figura 28) revela uma variação significativa. O valor do Z-Average subiu para 944,3 nm, significativamente maior do que o da primeira medição, mantendo o PDI em 1,000. O gráfico mostra uma distribuição unimodal com pico em 363,3 nm (100% da intensidade). Assim como no primeiro gráfico (Figura 27), o pico visualmente parece mais estreito do que o PDI sugere, reforçando a sensibilidade da DLS às partículas que mais espalham luz (agregados). O valor do Intercept de 0,747 continua indicando boa qualidade de sinal.

Figura 29. DLS do Caulim por Intensidade – Amostra 3



Fonte: Autora (2025)

Na terceira amostra, o Z-Average foi de 880,6 nm, com PDI mantido em 1,000 e pico de intensidade em 472,4 nm. Ao analisar os três gráficos, observamos que o PDI consistentemente alto sugere que o caulim é inerentemente polidisperso ou possui forte tendência à agregação em etilenoglicol. A variação nos valores de Z-Average (de ~272 nm para ~944 nm) entre as alíquotas pode ser atribuída à heterogeneidade da suspensão e à instabilidade cinética dos agregados formados (GREGG; SING, 1982).

Amostra 1: Pico principal em 176,9 nm (100% intensidade)

Amostra 2: Pico principal em 363,3 nm (100% intensidade)

Amostra 3: Pico principal em 472,4 nm (100% intensidade)

Os resultados indicam que, embora todos os gráficos mostrem um único pico dominante em intensidade, a população de partículas que domina o espalhamento de luz varia. Isso confirma a complexidade da amostra, onde o Z-Average é fortemente influenciado pela presença de poucos agregados grandes, mascarando a população de partículas menores primárias.

4.1.1.3. Granulometria a laser

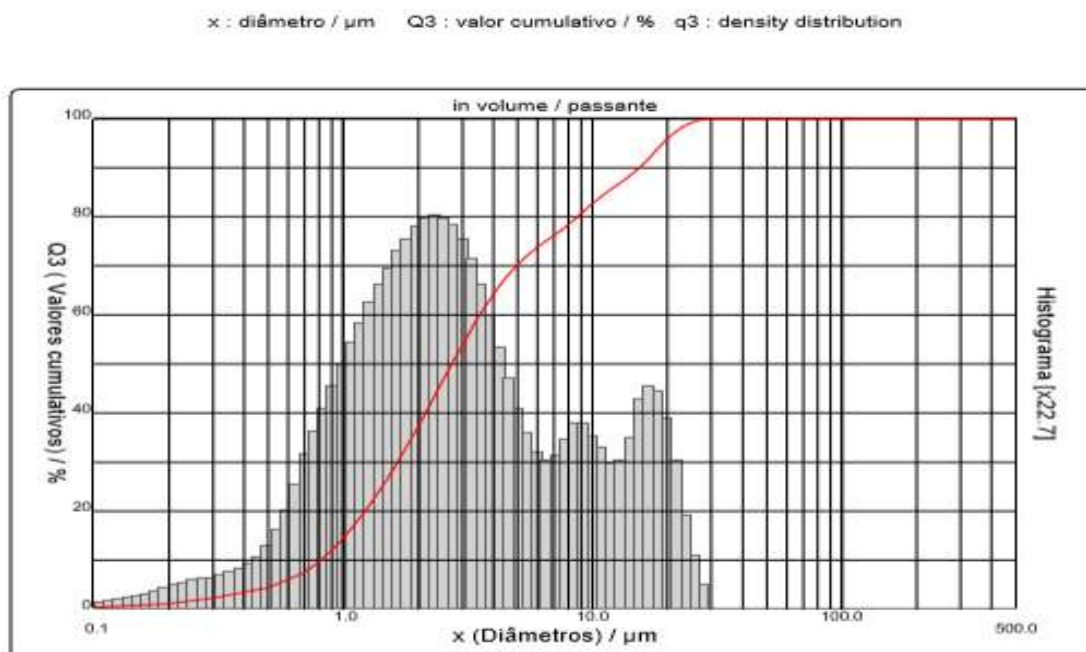
A análise do gráfico de granulometria a laser do caulim (Figura 30), que apresenta a distribuição de tamanho das partículas "em volume / passante". O histograma mostra uma distribuição de tamanho multimodal, com pelo menos três picos distintos, indicando a presença de várias populações de partículas com tamanhos diferentes. O pico mais proeminente está concentrado em torno de 2 a 3 μm . Há um segundo pico menor, mas significativo, em torno de 8 a 10 μm . Um terceiro pico, também notável, aparece em torno de 20 a 30 μm . A distribuição se estende por uma ampla faixa, desde partículas micrométricas (abaixo de 1 μm) até partículas maiores que 50 μm .

Figura 30. Distribuição Granulométrica a laser



Fonte: Autora (2025)

Figura 31. Gráfico de granulometria a laser do caulim



Fonte: Autora (2025)

A curva cumulativa começa em 0% para as menores partículas e atinge 100% em torno de 50-60 μm , indicando que a maioria das partículas está dentro dessa faixa. Portanto, é possível estimar alguns percentis importantes: D10 (10% passante): Aproximadamente 0,5 μm . Isso significa que 10% das partículas (em volume) têm diâmetro igual ou inferior a 0,5 μm ; D50 (50% passante - diâmetro mediano): Aproximadamente 3,5 μm , ou seja, metade do volume das partículas tem diâmetro igual ou inferior a 3,5 μm ; D90 (90% passante): Aproximadamente 15 μm . Noventa por cento das partículas (em volume) têm diâmetro igual ou inferior a 15 μm .

É fundamental distinguir a granulometria a laser do Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS). A Granulometria a Laser determina o tamanho das partículas por difração, cobrindo geralmente a escala de micrômetros, com uma distribuição tipicamente ponderada por volume. É uma técnica eficaz para amostras com ampla distribuição de tamanhos (polidispersas).

Por outro lado, o DLS (*Dynamic Light Scattering*) mede o diâmetro hidrodinâmico de partículas em suspensão, sendo mais sensível a partículas nanométricas e ponderado pela intensidade da luz espalhada (a qual é fortemente influenciada pela presença de partículas maiores/agregados).

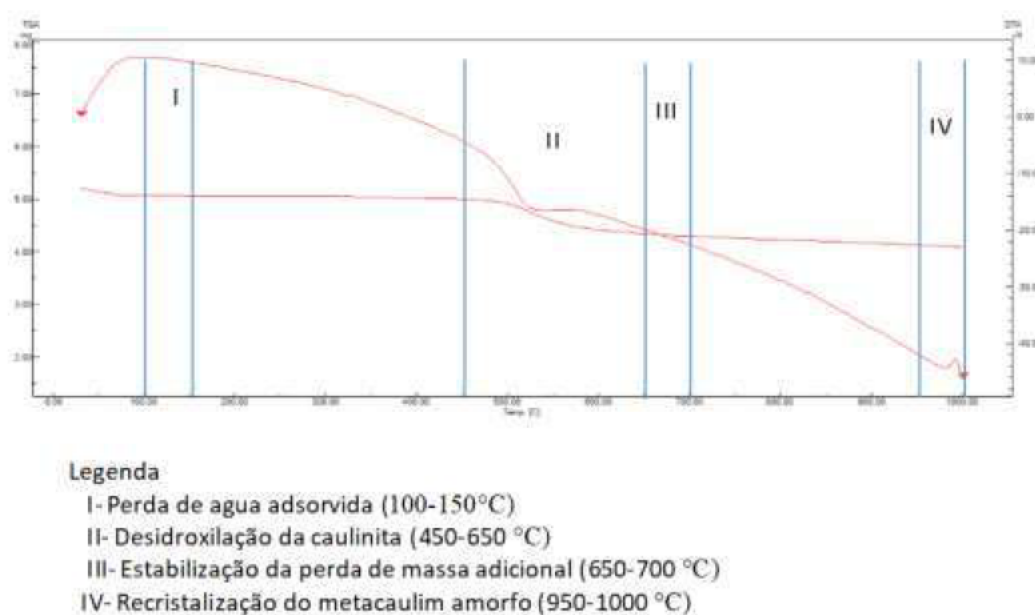
As análises de DLS anteriores indicaram tamanhos médios (*Z-Average*) na faixa de 272,2 nm a 944,3 nm (ou seja, 0,272 μm a 0,944 μm) e picos de intensidade em 176,9 nm a 472,4 nm (0,176 μm a 0,472 μm). O PDI (*Polydispersity Index*) consistentemente alto (1,000) nas análises de DLS já sugeria uma alta polidispersidade ou agregação.

Conclui-se que a granulometria a laser complementa os dados de DLS ao revelar populações de partículas significativamente maiores (micrométricas) que o DLS pode ter subestimado ou agrupado devido à sua sensibilidade à intensidade de espalhamento (HACKLEY; CLOGSTON, 2011). Além disso, a morfologia lamelar do caulim pode influenciar as leituras, visto que os modelos matemáticos geralmente assumem esfericidade (BERGAYA; LAGALY, 2013; ISO 13320, 2020). A multimodalidade observada a laser (picos em 2-3 μm , 8-10 μm e 20-30 μm) confirma que o caulim analisado é um material com distribuição granulométrica ampla e heterogênea, corroborando o PDI elevado observado no DLS.

4.1.1.4. Análise termogravimétrica - TG Caulim

A análise termogravimétrica (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) do caulim, conforme apresentadas na figura 32, revelam os eventos térmicos característicos desse mineral. As curvas obtidas corroboram o comportamento padrão descrito na literatura (SANTOS, 1989; MURRAY, 2007), evidenciando três eventos térmicos principais:

Figura 32. Análise termogravimétrica (TG) do caulim



Fonte: Autora (2025)

Perda de Água Adsorvida (Endotérmica Inicial):

Observa-se na curva TG uma perda de massa discreta e gradual desde a temperatura ambiente até aproximadamente 100-150°C. Este evento é atribuído à eliminação da água higroscópica (fisicamente adsorvida) na superfície das partículas e nos poros do material. A curva DTA confirma este fenômeno através de um pico endotérmico amplo e de baixa intensidade nesta mesma faixa de temperatura, característico da dessorção de água livre (PTÁČEK *et al.*, 2011).

Desidroxilação da Caulinita (Endotérmica Principal):

O evento mais significativo ocorre no intervalo entre 450°C e 650°C. A curva TG registra uma acentuada perda de massa, associada diretamente à desidroxilação estrutural da caulinita. Neste processo, as hidroxilas (OH-) da estrutura cristalina são liberadas na forma de vapor d'água, colapsando a estrutura lamelar ordenada e dando origem ao metacaulim ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), um material amorfo de alta reatividade (KAKALI *et al.*, 2001).

Na curva DTA, este fenômeno é marcado por um pico endotérmico intenso e bem definido, centrado na faixa de 500-600°C, indicando a elevada demanda energética para a ruptura das ligações hidroxílicas (SPERINCK *et al.*, 2011).

Recristalização do Metacaulim (Exotérmica):

Em temperaturas superiores a 900°C, a curva TG estabiliza-se, não apresentando perdas de massa significativas. Contudo, a curva DTA exibe um pico exotérmico agudo entre 950°C e 1000°C. Este evento, que ocorre sem variação de massa, corresponde à reorganização estrutural do metacaulim para a formação de fases cristalinas de alta temperatura. Segundo Chakraborty (2014), este pico é atribuído à nucleação de uma fase espinélio de aluminossilicato (ou γ -alumina) e, subsequentemente, à formação de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) em temperaturas superiores a 1100°C.

Em suma, os termogramas validam a identidade mineralógica da amostra como caulim e confirmam a efetiva transformação em metacaulim na faixa de temperatura de interesse para a pesquisa Metacaulim

4.1.2 Metacaulim

O metacaulim obtido através da calcinação do caulim comercial fornecido foi analisado antes de ser utilizado no experimento com intuito de verificar sua composição e pureza (DRX) e dimensão dos seus grãos, BET e o MEV. Foram verificados também os requisitos da norma ABNT NBR 15894-1:2010 Metacaulim para o uso do cimento Portland em concreto, argamassa ou pasta.

4.1.2.1 DRX do metacaulim

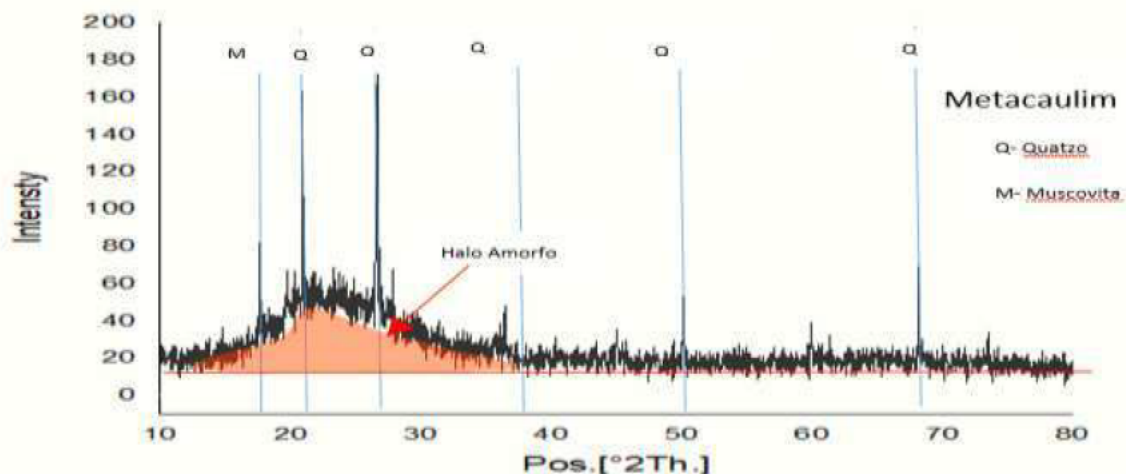
A análise do difratograma de Raios X, Figura 33, permite identificar as transformações mineralógicas ocorridas no material precursor.

Na Fase Amorfa Dominante, a característica mais proeminente do difratograma é a presença de uma banda larga e difusa (ou "halo") na região de aproximadamente 15° a 35° em 2 θ . Conforme estabelecido na literatura, esta banda é o indicativo primário da natureza amorfa ou semicristalina do metacaulim (SIDDIQUE; KLAUS, 2009). Esta banda é um indicativo claro da natureza amorfa do metacaulim. A formação dessa fase amorfa ocorre devido à ruptura da estrutura cristalina da caulinita durante o processo de calcinação (desidroxilação), geralmente entre 600°C e 800°C, fenômeno que torna o material termodinamicamente instável e quimicamente reativo (KAKALI *et al.*, 2001; RASHAD, 2013).

O difratograma apresenta um fundo elevado, o que também é uma característica associada à presença de material amorfo. O difratograma apresenta um "background" (fundo) elevado na região do halo, uma característica intrínseca associada ao espalhamento incoerente dos raios X provocado pela ausência de ordem de longo alcance no material amorfo (CHANDRASEKHAR *et al.*, 2002).

Presença de Fases Cristalinas Residuais: Apesar da predominância da fase amorfa, o difratograma ainda exibe alguns picos nítidos e bem definidos, notadamente em torno de 12-13° e 25-26° em 2θ , e outros menores em ângulos mais elevados (por exemplo, próximo a 50° e 68° em 2θ). A presença desses picos sugere que a transformação da caulinita em metacaulim pode não ter sido 100% completa, ou que existem fases cristalinas residuais no material. A caulinita, por exemplo, possui picos característicos em 12.4° e 24.9°. Isso pode indicar a presença de caulinita não reagida ou outras impurezas cristalinas, como quartzo ou anatásio, que não foram completamente desestruturadas durante o processo de metacaulinização (SIDDIQUE; KLAUS, 2009).

Figura 33. DRX do Metacaulim



Fonte: Autora (2025)

Em resumo, o padrão de DRX do metacaulim na Figura 33 demonstra que o material é predominantemente amorfo, o que é essencial para sua alta atividade pozolânica e capacidade de reação com o hidróxido de cálcio (portlandita) — embora contenha fases cristalinas inertes (como o quartzo) que atuam apenas como *filer* no sistema cimentício (SABIR *et al.*, 2001; KAKALI *et al.*, 2001).

4.1.2.2 Área superficial específica BET

A área específica BET é a mais representativa quanto a disponibilidade para o contato de partículas com o meio aquoso e interação com as espécies químicas presentes, medindo a superfície interna dos poros abertos e interconectados, sendo assim um parâmetro crítico para a reatividade dos materiais pozzolânicos. O método baseia-se na adsorção física de gás nitrogênio na superfície do material, medindo a superfície interna dos poros abertos e interconectados, conforme a teoria de adsorção em multicamadas desenvolvida por Brunauer *et al.* (1938). Portanto, foi escolhido este método para análise da área superficial (Brunauer-Emmett-Teller) específica do metacaulim e o equipamento empregado para preparação da amostra foi Analisador de Área Superficial Modelo NOVA 600 BET (Fabricante *Antor Parr*).

Segundo requisitos físicos da norma ABNT NBR 15894-1:2010, indica-se que a área específica BET do metacaulim deve ser $\geq 15\text{m}^2/\text{g}$ para o uso do cimento portland em concreto, argamassa ou pasta. Para o metacaulim produzido neste experimento a área específica BET foi de $25,13\text{ m}^2/\text{g}$, atendendo este item da norma.

4.1.2.3 Índice de Desempenho com Cimento Portland (7 dias)

Atendendo aos itens da norma ABNT NBR 15894-1:2010 parte 2 Determinação do índice de desempenho do Metacaulim com cimento portland aos 7 dias, foi realizado o ensaio de compressão, que foi seguido rigorosamente de acordo com o método estabelecido pela citada norma. O ensaio consiste na avaliação comparativa da resistência à compressão axial aos 7 dias de cura.

Para preparar os corpos de prova, foi necessário preparar argamassas com duas dosagens diferentes:

a) Argamassa A: cimento CP II-F-32, areia normal e água;

b) Argamassa B: 15% em massa de metacaulim, em substituição a igual porcentagem em massa de cimento CP II-F-32, areia normal e água;

A dosagem dos corpos de prova deve ser realizada em seis corpos-de-prova cilíndricos (50 x 100 mm), com quantidades de acordo com a Tabela 8.

Tabela 8. Quantidade de material, em massa, para moldagem de seis corpos-de-prova cilíndricos para o ensaio da NBR 15894-2/2010.

Material	Massa(g)	
	Argamassa A	Argamassa B
Cimento CP II-F-32	624	530,4
Metacaulim	-	93,6
Areia Normal ^a	1872	1872
Água	300	300
Aditivo superplastificante	-	b

Obs. a) Quatro frações de 468,0 g.

b) Quantidade de aditivo superplastificante necessária para manter o índice de consistência norma da Argamassa B em +/- 10mm do obtido da argamassa A

Fonte: Adaptado da NBR15894-2(2010)

Após a desmoldagem os corpos de prova permaneceram em cura submersa até a data de rompimento. Foi calculado a resistência à compressão média dos seis corpos de prova cilíndricos e o índice de desempenho do cimento com cimento Portland aos 07 dias pela seguinte Equação (4):

$$I_{cimento} = \frac{f_{CB}}{f_{CA}} \cdot 100 \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:

$I_{cimento}$ é o índice de desempenho do cimento Portland aos 7 dias

f_{CB} é a resistência média aos 07 dias moldadas com a argamassa B (cimento e metacaulim)

f_{CA} é a resistência média, aos 7 dias, dos corpos de prova moldados com a argamassa A (cimento).

Esse ensaio foi realizado para o metacaulim produzido e utilizado nesse estudo, encontrou-se um índice de desempenho de 136%, estando assim dentro dos requisitos da norma.

4.1.2.4 Determinação da Finura (Peneira 45 µm)

A finura do material foi avaliada através do ensaio de peneiramento via úmida, conforme preconizado pela norma ABNT NBR 15894-1:2010 parte 3 Determinação da finura por meio da peneira 45 µm. A determinação do resíduo na peneira de 45 µm é uma prática de avaliar o processo de moagem e garantir que o material esteja com uma granulometria adequada.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Ensaio de Materiais e Estruturas (LABEME/UFPB), seguindo o procedimento padrão: Pesou-se 20 g da amostra metacaulim, transferindo-se para um recipiente com aproximadamente 400 ml da solução de hexametáfosfato de sódio na concentração de 12,5 g/l, previamente preparada; agitou-se até dispersão total do material. Colocou-se a peneira com abertura de malha de 45 µm sob o fluxo de água, seguidamente, verteram-se os 400 ml da solução com metacaulim lentamente sobre a malha, lavando o recipiente com a própria água da torneira para a retirada de todo o material. Executou-se, simultaneamente ao fluxo de água, um movimento circular (plano horizontal) na peneira, de modo que a água incida sobre toda a amostra e em toda a extensão da tela durante pelo menos 10 minutos. Após esse processo, foi transferido o material retido para um recipiente adequado e colocou-se em estufa a $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$, até que a massa seja constante. A finura do metacaulim foi calculada segundo a expressão apresentada na Equação 5.

$$F_{45\mu\text{m}} = (mf/mi) * 100 \quad \text{Equação (5)}$$

Onde:

$F_{45\mu\text{m}}$ = finura representada pelo teor de resíduo retido na malha de 45 µm, expressa em (%).

mi : massa inicial da amostra de metacaulim, expressa em gramas (g).

mf : massa de resíduo retido na malha de 45 µm após peneiramento via úmida e secagem em estufa $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$, expressa em gramas (g).

A norma ABNT NBR 15894-1 (2010) estabelece que o resíduo retido deve ser $\leq 2\%$. O metacaulim analisado apresentou um resíduo de 1,5%, cumprindo, portanto, o requisito normativo de finura.

4.1.3 Fibra de nylon 66

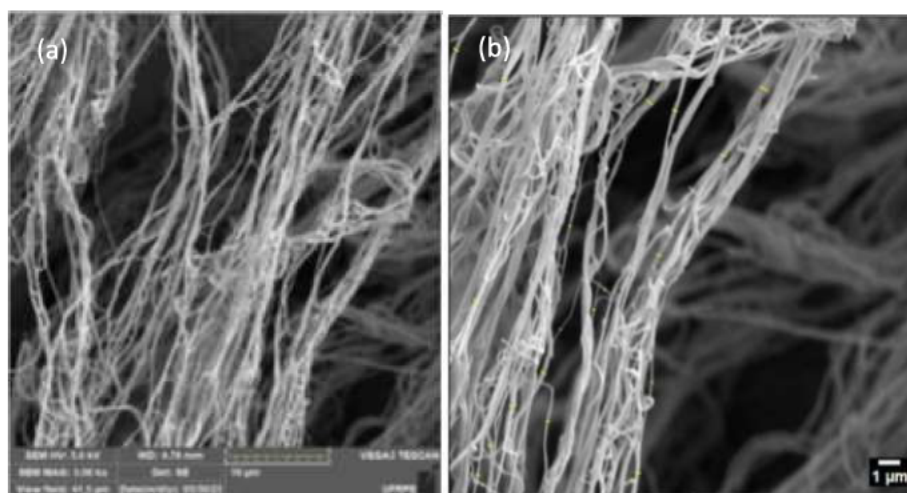
4.1.3.1 Produção da fibra

Para definição da fibra de nylon 66 para uso nas composições de traços, utilizando o método de produção de fibras *Solution Blow Spinning* (SBS) MEDEIROS (2009), coletou-se inicialmente cinco amostras, variando os parâmetros de fabricação, sendo eles: concentração de nylon 66, taxa de injeção, pressão e distância, entretanto, excluiu-se a primeira e a quinta amostra devido à formação excessiva de filme e baixa quantidade de

fibras, item 3.3.2. Esses parâmetros de fabricação foram cruciais para determinar as características das amostras, especialmente em relação à concentração do material e à taxa de injeção. A pressão e a distância também influenciaram diretamente na formação do produto.

Estas amostras foram analisadas após a coleta das imagens das três amostras restantes utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com diferentes magnificações (5k, 10k, 15k e 20k) como mostrado na Figura 34 a), procedeu-se à segmentação das imagens para identificação dos fios únicos, excluindo aqueles que estavam unidos com outros, de forma a não alterar o diâmetro. Em seguida, realizou-se medições precisas da quantidade de pixels de cada fio utilizando o software ImageJ, dividindo cada magnificação em quatro partes para obter um número suficiente de medições, exemplificado pela Figura 34 (b). Para garantir robustez estatística, realizou-se no mínimo 50 medições em cada magnificação.

Figura 34. Exemplo de (a) uma magnificação de uma amostra e (b) uma Parte da magnificação da amostra que foi cortada para ter maior precisão.



Fonte: Autora (2025)

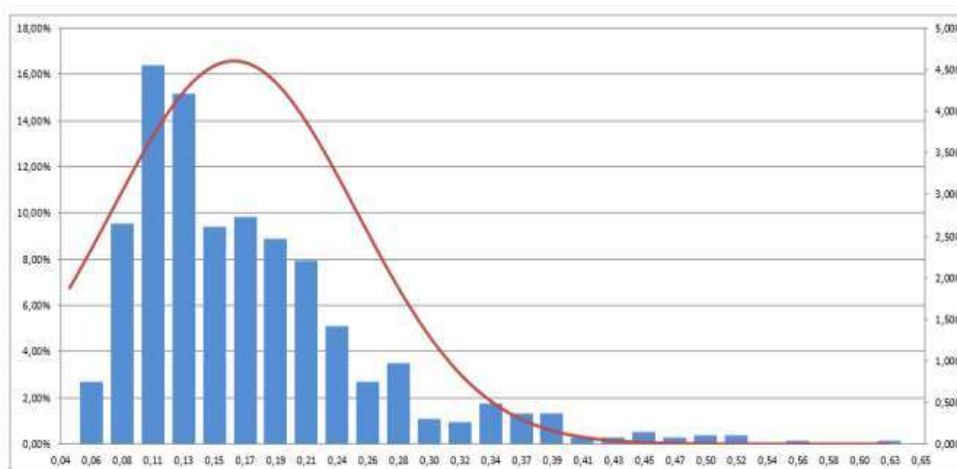
Após a etapa de medição, os dados foram compilados em planilhas no *Microsoft Excel* e, em seguida, calculou-se os desvios padrão e a média para cada magnificação, utilizando as medições obtidas. Posteriormente, analisou-se graficamente, sendo construídos histogramas e curvas de distribuição normal para visualizar a distribuição dos diâmetros dos fios em cada amostra. Essa análise permitiu identificar a variabilidade dos diâmetros e auxiliou na seleção da amostra mais adequada para a escolha desejada.

Com base na análise dos dados, considerando a média, a frequência e o desvio padrão das medições, duas amostras mostraram-se mais adequadas para o propósito da

pesquisa, uma vez que apresentam diâmetro menor das fibras em relação às demais. A amostra selecionada, em particular, demonstrou uma ligeira vantagem em relação à outra amostra. Diante dessas informações, selecionou-se a amostra para utilização na pesquisa. Além disso, é importante ressaltar que a amostra selecionada apresentou uma produção significativamente maior de fibras. Esses resultados forneceram informações valiosas para a compreensão do processo de fabricação e são fundamentais para otimizar a produção de materiais com a composição e propriedades desejadas, levando em conta as condições experimentais aplicadas nas amostras. Com essa seleção, buscou-se garantir resultados mais representativos e confiáveis para o desenvolvimento do estudo em questão.

Os dados estatísticos referentes às medições feitas acerca da amostra selecionada estão demonstradas na Tabela 9, os quais foram utilizados para construção do histograma, utilizando um cálculo para dividir adequadamente o número de classes, variando cada uma conforme um incremento calculado, resultando no histograma, Figura 35.

Figura 35. Histograma - Compilado de dados estatísticos referentes aos diâmetros obtidos pela fabricação da amostra selecionada.



Fonte: Autora (2025)

Tabela 9. (a) Dados estatísticos referentes a amostra selecionada e (b) Dados estatísticos utilizados para desenvolvimento do histograma e curva de distribuição normal.

Classes	Corte	Frequência	%
1	0,0617	20	2,69%
2	0,0833	71	9,54%
3	0,1050	122	16,40%
4	0,1267	113	15,19%
5	0,1483	70	9,41%
6	0,1700	73	9,81%
7	0,1917	66	8,87%
8	0,2133	59	7,93%
9	0,2350	38	5,11%
10	0,2567	20	2,69%
11	0,2783	26	3,49%
12	0,3000	8	1,08%
13	0,3217	7	0,94%
14	0,3433	13	1,75%
15	0,3650	10	1,34%
16	0,3867	10	1,34%
17	0,4083	2	0,27%
18	0,4300	2	0,27%
19	0,4517	4	0,54%
20	0,4733	2	0,27%
21	0,4950	3	0,40%
22	0,5167	3	0,40%
23	0,5383	0	0,00%
24	0,5600	1	0,13%
25	0,5817	0	0,00%
26	0,6033	0	0,00%
27	0,6250	1	0,13%

Minimo	0,04
Máximo	0,625
Média	0,162
Tamanho (n)	744
Est. Classes	27,276
Classes	27
Incremento	0,0217
Desv. Pad	0,0867
Incremento 2	0,00585

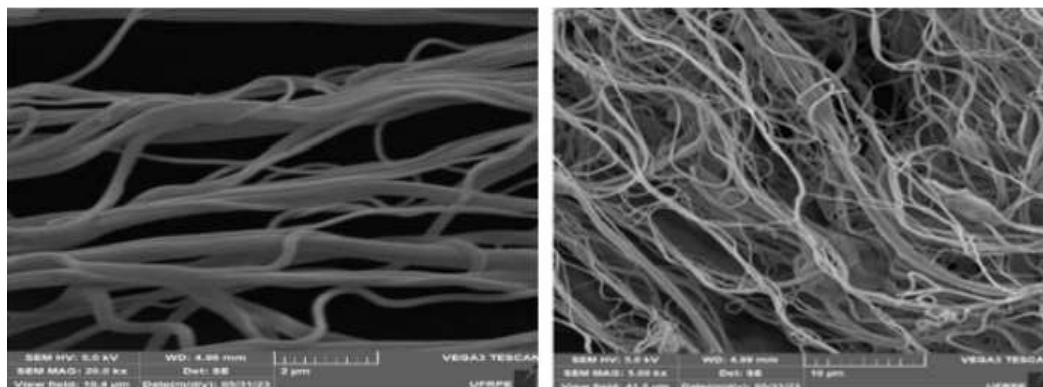
(a)
(b)

Fonte: Autora (2025)

Conforme mostrado na Figura 36, as fibras de nylon 66 exibem uma superfície lisa e contínua com um diâmetro que varia de 40 a 625 nm e uma média de 162 nm. Na literatura, Gimenes *et al.*, (2014) produziram nanofibras de TiO₂/PVDF utilizando a técnica SBS apresentando diâmetros da ordem de 400 a 700 nm, as micrografias mostraram nanofibras homogêneas, lisas, aleatoriamente dispersas e sem uma orientação preferencial. Silva *et al.*, (2015) produziram a partir de soluções de PVC em tetrahydrofurano pela técnica SBS micro e nanofibras e tiveram diâmetros médios entre 2,5 nm e 217 µm. Para Silva *et al.* (2015) a concentração da solução polimérica foi o parâmetro de maior influência no diâmetro médio. Mota *et al.*, (2019) produziram nanofibras de alumina, após o tratamento térmico de fibras híbridas, por SBS. As micrografias eletrônicas de varredura mostraram diâmetros de nanofibras de alumina variando entre 200 e 270 nm com superfície lisa e seção transversal circular. Ardestani *et al.*, (2021) tiveram medições dos diâmetros médios das nanofibras variando entre 120,93 nm e 160,36 nm para nanofibras de SiO₂/Ag produzidas por SBS. Monsorens *et al.*, (2022) investigaram o efeito da distância de trabalho, pressão de injeção e concentração da

solução na morfologia das fibras de polietileno. As micrografias mostraram que os diâmetros das fibras produzidas variaram de 150 nm a 230 nm.

Figura 36. Imagem de MEV das fibras nylon 66 da amostra selecionada



Fonte: Autora 2023

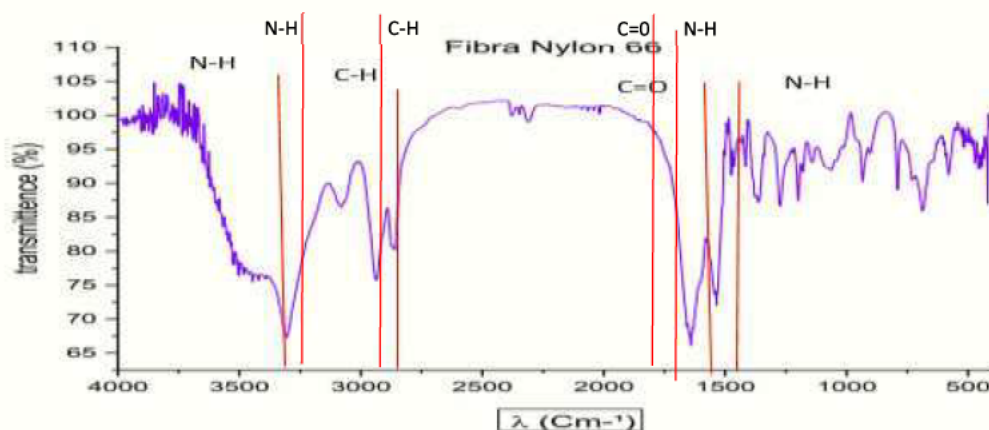
Portanto, os diâmetros das fibras de nylon 66 obtidos nesta pesquisa estão de acordo com os resultados de estudos que utilizaram a técnica SBS para produzir fibras micrométricas de diversos materiais.

4.1.3.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros das fibras estão dispostos na

Figura 37, através deles é possível identificar os compostos presentes na amostra. Para a fibra de nylon 66, o pico de adsorção aparecendo em 3305 cm^{-1} pertencia à banda de estiramento N-H do grupo amina e os picos em 1641 cm^{-1} indicam deformação axila amida I ($\text{C}=\text{O}$ alongamentos do grupo de grupos carbonila) e 1540 cm^{-1} deformação axial N-H e deformação angular CO-N-H, amida II; e o pico característico em 2934 cm^{-1} correspondente à vibração de estiramento de C-H também confirmou evidências sólidas da existência de nylon 66.

Figura 37. FTIR para as fibras de nylon 66



Fonte: Autora (2025)

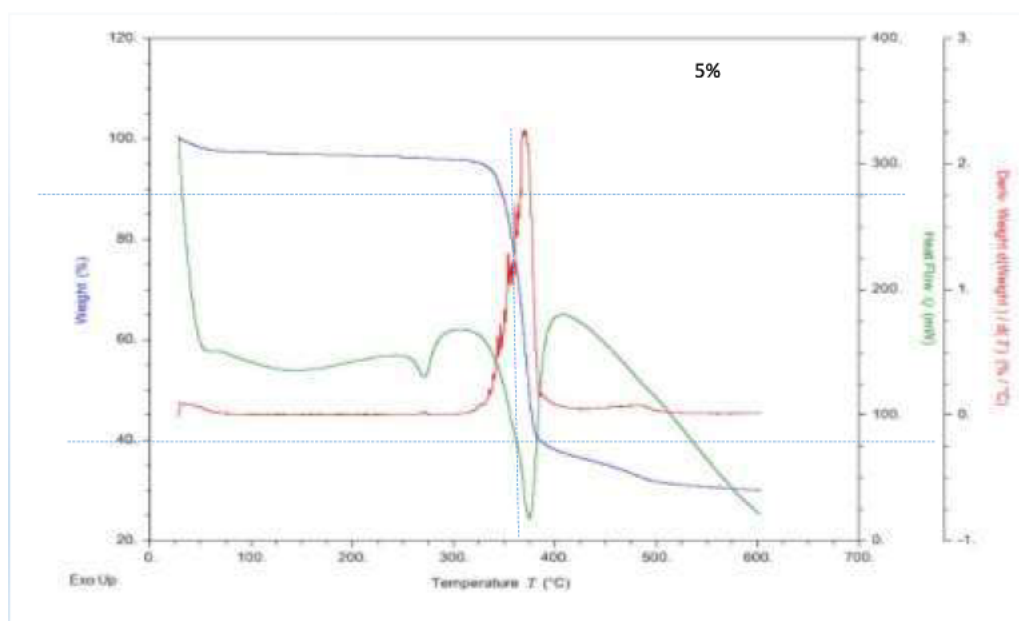
Segundo Smith (2023), Z. Yang *et al.* (2021) as amidas têm seus picos de estiramento C=O entre 1680 e 1630, pois todas são conjugadas. A maioria das poliamidas contém ligações amida secundárias, O número de picos de estiramento de NH para amidas é igual ao número de ligações NH. Assim, para amidas secundárias, há apenas um pico de estiramento de NH, que varia de 3370 a 3170, o estiramento C=O para o náilon 6,6 cai em 1641 Observe que ele tem um pico intenso próximo a ele, rotulado como D em 1542, que é atribuído como o NH na flexão plana.

De forma geral, foi observada, no espectro da fibra de nylon 66 a presença de grupos funcionais com nitrogênio, hidrogênio e oxigênio (N-H, C-H, C-O) e estes grupos amida presentes no nylon 66 possibilita alterar a ligação superficial entre o agregado, a matriz cimentícia e funcionar com reforço material cimentício.

4.1.3.3 Termogravimetria – TG

A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar o comportamento das fibras de nylon 66 em função da variação crescente de temperatura, desde a temperatura ambiente até 600°C. As curvas de TG e a sua primeira derivada são apresentadas nas Figura 38.

Figura 38. TGA das fibras de nylon 66



Fonte: A autora (2023)

O termograma das fibras de nylon 6.6, figura 38, revela um perfil de degradação térmica característico, que pode ser dividido em etapas distintas, corroborando o comportamento típico de poliamidas semicristalinas descrito na literatura (GUERREIRO *et al.*, 2006). Na fibra de nylon 66 o termograma mostra quatro etapas.

A primeira etapa refere-se a perda de umidade, a água, que representa 5% da massa total da fibra de nylon 66. Pode-se concluir, portanto, que não houve evaporação completa do solvente durante a formação das fibras (CAMPOS *et al.*, 2010). A segunda etapa é a de decomposição da cadeia principal do nylon 66, a degradação térmica do polímero com perda de massa ocorre entre 330°C e 400°C e representa 48% da perda de massa total. Segundo Zha *et al.* (2014), este evento está associado à cisão homolítica das ligações C-N e C-C na cadeia polimérica (ligações amida e metileno), resultando na liberação de fragmentos voláteis como ciclopentanona, água, CO e amônia. A terceira e quarta etapa estão sobrepostas, ou seja, ocorreram ao mesmo tempo entre 390° e 600°C. Correspondem a decomposição do nylon 66 e juntas representam 12% da perda de massa total. Estes eventos finais são atribuídos à decomposição de produtos intermediários mais estáveis formados durante a degradação principal e à oxidação do resíduo carbonáceo (*char*), processo comum em análises realizadas em atmosfera oxidante ou devido à recombinação de radicais livres em altas temperaturas (ELLIS *et al.*, 2010).

Quanto a curva de DTG, é possível observar a presença de 4 picos endotérmicos, o maior pico indica que a máxima degradação do nylon 66 ocorre na temperatura 390°C.

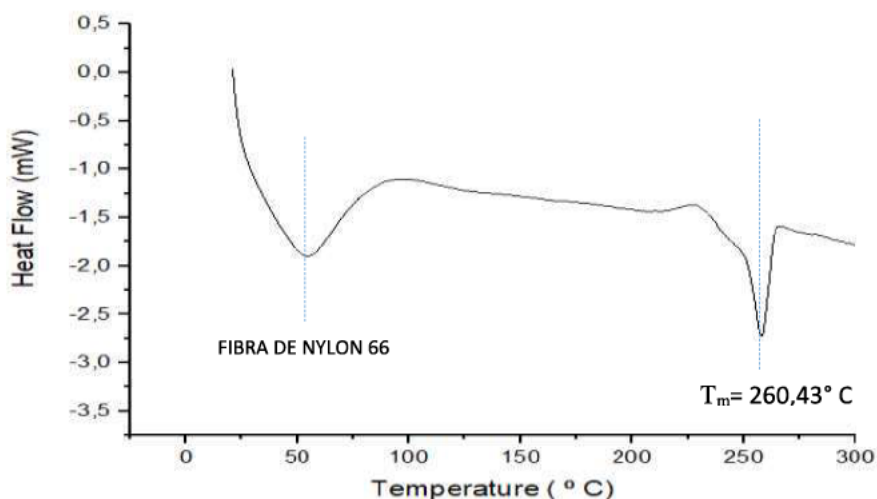
4.1.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A taxa de aquecimento para DSC e TG foi de 10 °C min⁻¹. A DSC foi realizada no equipamento TA Instruments Q200 (Newcastle, DE, EUA) com faixa de aquecimento de 20 °C a 300 °C. A TG foi conduzida no equipamento TA Instruments Q500 (Newcastle, DE, EUA) com faixa de aquecimento de 50 a 600 °C.

O termograma revela um pico endotérmico bem definido com temperatura de fusão cristalina (T_m) em 260,43 °C. Este evento corresponde à fusão dos cristalitos da fase γ (triclínica) do polímero. O valor obtido está em plena concordância com a literatura especializada, que estabelece a faixa de fusão do homopolímero nylon 66 comercial entre 255 °C e 265 °C (KOHAN, 1995; MARK, 2007).

A presença de um pico único e agudo nesta temperatura indica que as fibras possuem uma estrutura cristalina homogênea e bem formada, sem indícios significativos de degradação prévia ou misturas de fases poliméricas distintas (BRANDRUP *et al.*, 1999).

Figura 39. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)



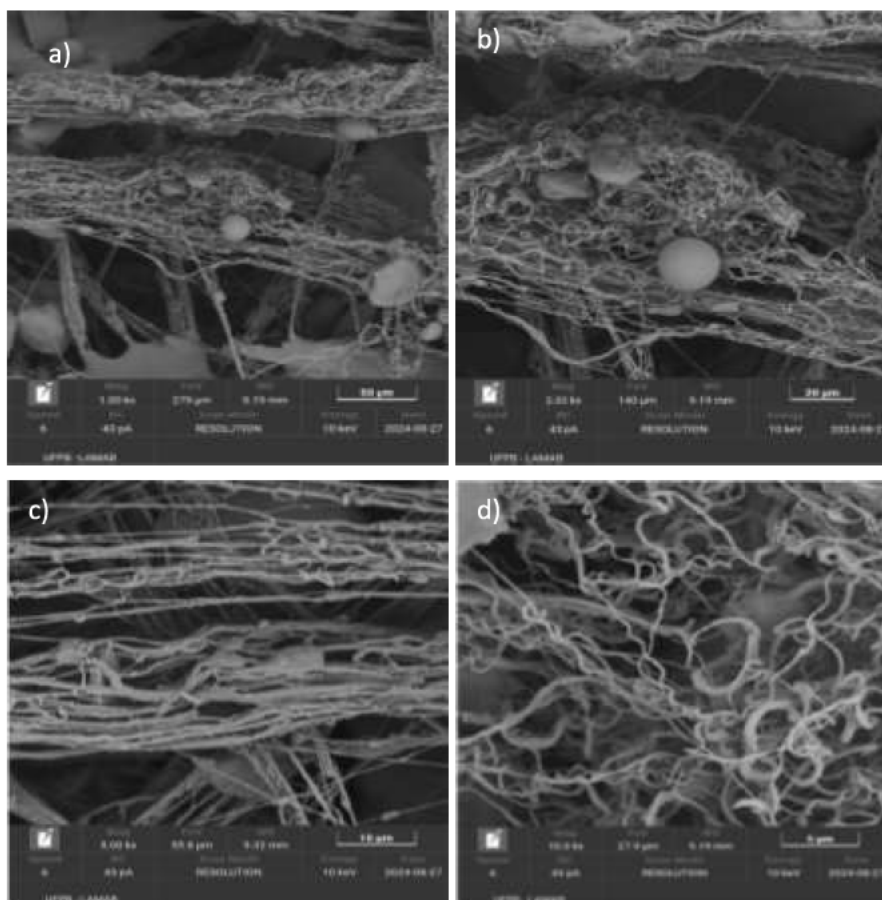
Fonte: A autora (2023)

4.1.4 Fibra nylon 66/ caulim

A definição da fibra de nylon 66/caulim para uso nas composições de traços, utilizando o método de produção de fibras *SBS* (MEDEIROS,2009), foi realizada um usando duas proporções 1:0,25 e 1:0,50. O processo de produção deste das fibras de nylon 66 e caulim, está detalhada no item 3.3.3.

Estas amostras foram analisadas após a coleta das imagens utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com diferentes magnificações (1k, 2k, 5k, 10k e 20k) como mostrado na Figura 40, procedeu-se à segmentação das imagens para identificação dos fios únicos, excluindo aqueles que estavam unidos com outros, de forma a não alterar o diâmetro. Em seguida, realizou-se medições precisas da quantidade de pixels de cada fio utilizando o software *ImageJ*, dividindo cada magnificação em quatro partes para obter um número suficiente de medições (SCHNEIDER *et al.*, 2012). Para garantir robustez estatística, realizou-se no mínimo 50 medições em cada magnificação.

Figura 40. Morfologia das fibras micrométricas de nylon/ caulim na proporção 1:0,25 com ampliação de a)1k, b)2k, c)5k e d)10 k



Fonte: Autora (2024)

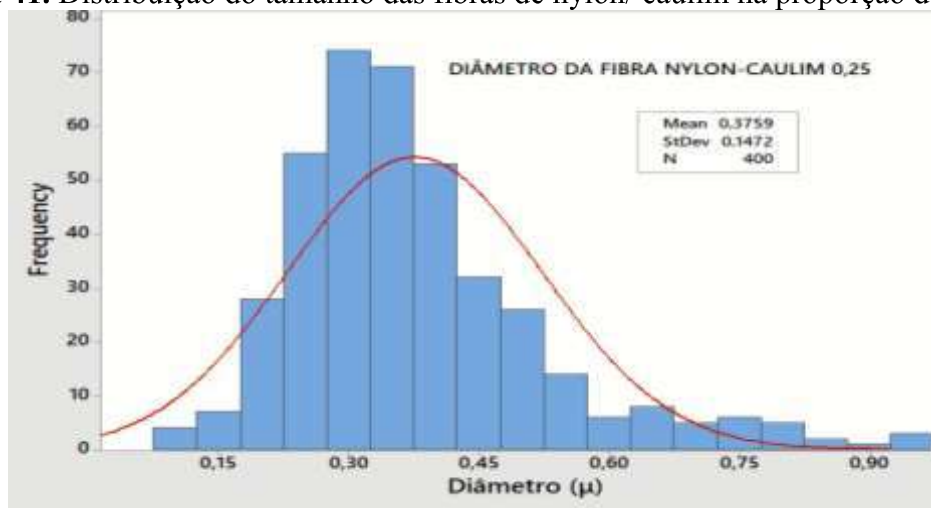
As imagens do MEV da Figura 40 revelam a microestrutura de um material compósito, onde é possível distinguir claramente os dois componentes: a matriz polimérica de nylon 66 e as partículas de carga de caulim. Em sua morfologia que matriz é formada por uma rede densa e entrelaçada de fibras longas e contínuas, alinhadas na direção horizontal da imagem, formam uma estrutura porosa e não-tecida (*non-woven*), com múltiplos pontos de interconexão e sobreposição. Essa morfologia é característica de processos como fiação por sopro (*SBS*) resultante das instabilidades de estiramento causadas pelo fluxo de gás turbulento (DADOL *et al.*, 2020).

As fibras apresentam um diâmetro relativamente uniforme, que pode ser estimado, usando a barra de escala de 10 μm , como sendo na faixa micrométrica, aproximadamente entre 0,5 e 2 μm , Figura 41. Em relação a sua orientação e estrutura: As partículas de caulim são identificadas pelo contraste de cor (cinza-claro) e morfologia irregular típica de argilominerais lamelares (MURRAY, 2007). Nota-se a presença de partículas menores aderidas à superfície das fibras, bem como aglomerados significativos (como a estrutura central de aprox. 8-10 μm na imagem). A formação destes aglomerados ("*clusters*") indica que a energia de mistura ou a compatibilidade química entre o nylon 66 (hidrofóbico) e o Caulim (hidrofílico) não foi suficiente para promover a esfoliação completa das lamelas, resultando no empilhamento das partículas devido às forças de *Van der Waals* (RAY; OKAMOTO, 2003). Portanto os aglomerados parecem ser compostos por várias dessas pequenas placas empilhadas.

Em relação a interação fibra-carga a imagem mostra que as partículas de caulim estão fisicamente incorporadas na rede de fibras. Em alguns pontos, as fibras parecem envolver e "ancorar" as partículas, sugerindo uma boa adesão mecânica. As partículas estão tanto na superfície das fibras quanto nos espaços vazios (poros) entre elas. A presença dos aglomerados pode impactar as propriedades mecânicas e de barreira do material final, podendo atuar como pontos de concentração de tensão (FU *et al.*, 2008).

Por fim, a micrografia confirma uma rede de microfibras de nylon 66, porosa e entrelaçada. As partículas de caulim foram com sucesso incorporadas à matriz. Embora haja partículas bem distribuídas, a presença de aglomerados de caulim é um aspecto morfológico significativo, sugerindo que a dispersão da carga é um ponto crítico no processamento deste material. A integração entre os componentes parece ser principalmente mecânica, com as fibras aprisionando as partículas de caulim.

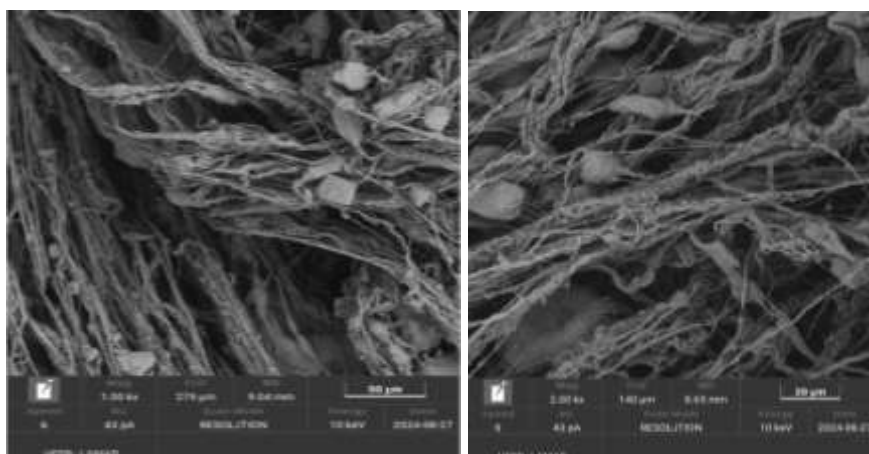
Figura 41. Distribuição do tamanho das fibras de nylon/ caulim na proporção de 1:0,25

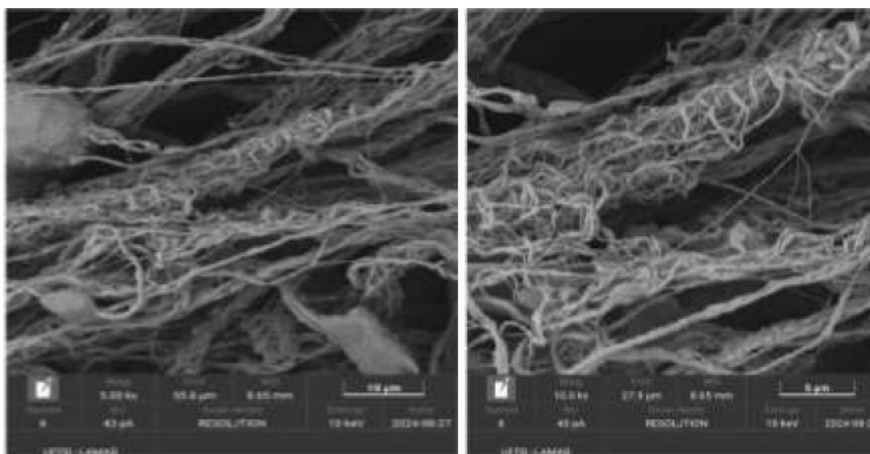


Fonte: Autora (2024)

A imagem da Figura 42 exibe uma matriz de fibras de nylon 66 com partículas de caulim incorporadas. No entanto, a primeira observação clara é a quantidade visivelmente superior de partículas de carga, que ocupam um volume muito maior na estrutura. A rede de fibras parece mais "carregada" e densa. A rede de microfibras de nylon 66 continua sendo a matriz estrutural do compósito. As fibras mantêm sua morfologia longa e entrelaçada. Contudo, elas parecem mais cobertas e os espaços porosos entre elas estão mais preenchidos pelas partículas de caulim.

Figura 42. Morfologia das fibras de nylon/ caulim na proporção 1:0,50 com ampliação de 1k, 2k, 5k e 10 k





Fonte: Autora (2024)

A análise visual confirma que a concentração do caulim é notavelmente maior, como esperado pela proporção 1:0,50. As partículas estão presentes em toda a área da imagem. O fenômeno de aglomeração das partículas de caulim aparenta ser mais severo nesta amostra. Observam-se múltiplos aglomerados de tamanho considerável (vários com mais de 10 μm), como as grandes estruturas globulares na parte superior esquerda e inferior da imagem. A dispersão da carga na matriz tornou-se mais desafiadora com o aumento da sua concentração. Segundo a teoria clássica de compósitos particulados, à medida que a fração volumétrica de carga aumenta, a distância média entre as partículas diminui, elevando a probabilidade de contato e formação de agregados secundários devido às forças de atração de *Van der Waals*, dificultando a dispersão homogênea (FU *et al.*, 2008; RAY; OKAMOTO, 2003).

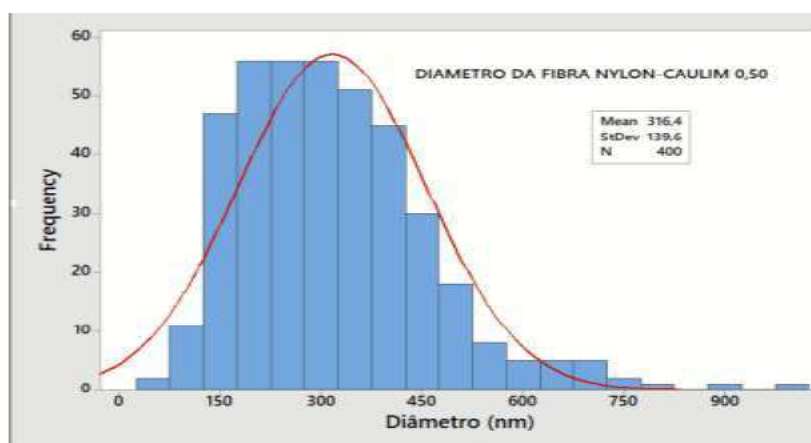
Tabela 10. Comparação Direta: Proporção 1:0,50 vs. 1:0,25

Característica	Amostra 1:0,25	Amostra 1:0,50
Conteúdo de Carga	Menor quantidade de partículas de caulim visíveis.	Quantidade significativamente maior de caulim. A estrutura é mais preenchida.
Dispersão/Aglomeração	Aglomerados presentes, mas mais isolados.	Aglomeração mais pronunciada e frequente, com múltiplos aglomerados grandes no mesmo campo de visão.
Estrutura da Rede Fibrosa	Rede fibrosa mais aberta e claramente distinguível.	Rede fibrosa mais obstruída e coberta pelas partículas de carga.
Interface	A interação parece predominantemente mecânica, com bom contato em várias áreas.	A interação ainda é mecânica, mas os grandes aglomerados podem criar interfaces mais fracas e atuar como pontos de defeito.

Fonte: Autora (2025)

Portanto, o aumento da proporção de caulim para 1:0,50 resultou, como esperado, em um compósito com maior teor de carga mineral. No entanto a análise de MEV demonstra que, embora mais carga tenha sido incorporada, isso ocorreu em detrimento da qualidade da dispersão. O principal desafio evidenciado nesta amostra é a forte tendência à aglomeração do caulim em concentrações mais altas. Esses grandes aglomerados podem impactar negativamente as propriedades finais do material, como a resistência mecânica e a homogeneidade, ao atuarem como pontos concentradores de tensão. A morfologia sugere um clássico "*trade-off*" em compósitos: aumentar a quantidade de carga melhora certas propriedades (como rigidez ou custo), mas pode piorar outras (como tenacidade e resistência ao impacto) se a dispersão não for otimizada (CHAN *et al.*, 2002).

Figura 43. Distribuição do tamanho das fibras micrométricas de nylon/ caulim na proporção de 1:0,50



Fonte: Autora (2024)

A Tabela 11 apresenta dados quantitativos que complementam perfeitamente a análise visual das micrografias de MEV. A adição de caulim na proporção 1:0,25 causou um aumento drástico no diâmetro médio das fibras, que mais do que dobrou, passando de 162,00 nm para 375,90 nm. Isso é geralmente esperado, pois a incorporação de partículas sólidas aumenta a viscosidade da solução/massa fundida, o que pode resultar em fibras mais espessas ao final do processo de fiação (DADOL *et al.*, 2020; MEDEIROS *et al.*, 2009). O resultado mais interessante e não intuitivo é a redução do diâmetro médio ao aumentar a carga de caulim de 1:0,25 para 1:0,50 (de 375,90 nm para 316,40 nm). Este comportamento pode ser explicado pela competição entre as propriedades reológicas e elétricas da solução. A viscosidade tende a engrossar a fibra

nas. Em relação as alterações na tensão superficial, a adição de maiores teores de argilominerais (como o caulim) pode aumentar a tensão superficial da solução devido à presença de íons ou grupos polares na superfície da argila. O aumento da densidade de carga no jato provoca maiores forças repulsivas (instabilidade de chicoteamento ou estiramento mais intenso), favorecendo a formação de fibras mais finas (FONG et al., 1999; UYAR; BESHISHI, 2009).

Tabela 11. Diâmetro médio e dispersão de diâmetro das fibras

Amostra	Média dos Diâmetros (nm)	Desvio Padrão(nm)
Fibra nylon	162,00	86,70
Fibra nylon/caulim (1:0,25)	375,90	147,20
Fibra nylon/caulim (1:0,50)	316,40	139,60

Fonte: Autora (2025)

O desvio padrão é uma medida da uniformidade dos diâmetros. Um valor mais alto indica que as fibras são menos uniformes (possuem uma gama maior de diâmetros). A fibra de nylon 66 puro é a mais uniforme, com o menor desvio padrão (86,70 nm). A adição de caulim em ambas as concentrações aumentou o desvio padrão, indicando uma perda de uniformidade nas fibras do compósito. Estes aglomerados perturbam a estabilidade do jato durante a fiação, criando pontos de instabilidade que geram variações de diâmetro ao longo do fio (ZUO *et al.*, 2005). Isso está em perfeita sintonia com as imagens de MEV, que mostraram a presença de aglomerados de caulim. Essas partículas e aglomerados perturbam o fluxo estável do jato durante a fiação, causando variações e "defeitos" que resultam em diâmetros inconsistentes. O desvio padrão da amostra 1:0,50 (139,60 nm) é ligeiramente menor que o da amostra 1:0,25 (147,20 nm). Isso sugere que, embora as fibras da amostra 1:0,50 sejam em média mais finas, elas são um pouco mais uniformes entre si do que as fibras da amostra 1:0,25.

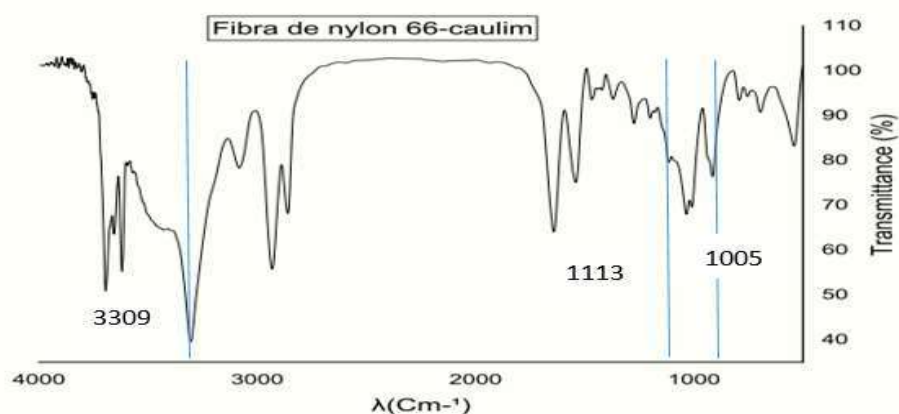
Conclui-se, portanto, que os dados numéricos confirmam que a adição de caulim altera fundamentalmente a morfologia das fibras, tornando-as, em geral, mais espessas e menos uniformes que as de nylon 66 puro. O comportamento do diâmetro com o aumento da concentração de caulim (primeiro aumenta e depois diminui) sugere uma relação complexa entre a viscosidade e a condutividade da solução de fiação. O ponto de 1:0,50 parece ter ultrapassado um limiar onde os efeitos elétricos (que afinam a fibra) se

sobrepuseram aos efeitos de viscosidade (que engrossam a fibra). A maior falta de uniformidade (maior desvio padrão) nas amostras com caulim é uma consequência direta da má dispersão e aglomeração das partículas, como observado claramente nas imagens de MEV. Esses aglomerados interrompem a formação de uma fibra lisa e homogênea.

4.1.4.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A formação efetiva do compósito da fibra de nylon 66/ caulim na proporção 1:0,50 e a natureza das interações entre a matriz polimérica e a carga inorgânica foram avaliadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR). A Figura 44 apresenta os espectros da fibra modificada com caulim.

Figura 44. FTIR para as fibras de nylon 66/ caulim (1;0,50)



Fonte: A autora (2025)

A presença do caulim na matriz de nylon 66 é confirmada inequivocamente pelo aparecimento de novas bandas de absorção na região de "impressão digital" do espectro, ausentes no material puro. Especificamente, destacam-se os picos em 1113 cm^{-1} e 1005 cm^{-1} . Estas bandas são características das vibrações de estiramento da ligação Si-O (silício-oxigênio), atribuídas, respectivamente, aos modos de estiramento longitudinal e no plano da estrutura do silicato. A detecção destes picos corrobora a retenção física e química da argila na estrutura fibrosa após o processamento.

Para investigar a compatibilidade e a interação química entre as fases, analisou-se a região de alta frequência, correspondente ao estiramento do grupo amina (N-H).

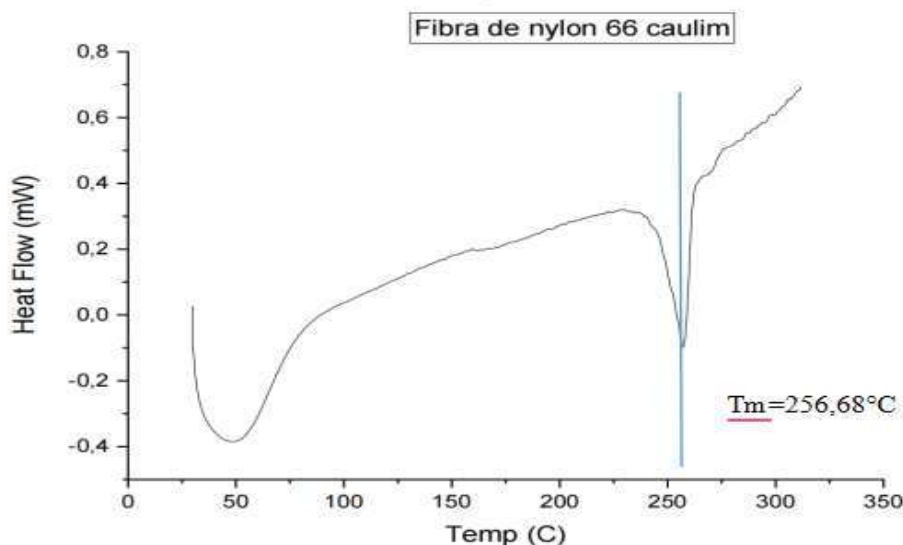
Observou-se que a banda de estiramento N-H, originalmente centrada em 3370 cm^{-1} da fibra nylon 66 puro, sofreu um deslocamento para 3309 cm^{-1} no compósito. Este deslocamento para números de onda menores (*red shift*) sugere uma alteração no ambiente químico dos grupos amida, indicando a formação de novas ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila (-OH) da superfície do caulim e os grupos carbonila (C=O) ou amina (N-H) do nylon. Este fenómeno evidencia uma forte interação interfacial, fundamental para a melhoria das propriedades mecânicas do compósito.

O deslocamento da banda de estiramento N-H para regiões de menor energia (de 3370 cm^{-1} para 3309 cm^{-1}) é indicativo da formação de ligações de hidrogênio mais fortes ou de novas interações intermoleculares entre a matriz polimérica e a carga inorgânica. Segundo a teoria clássica de espectroscopia (SILVERSTEIN *et al.*, 2005, p.78), a participação do hidrogênio do grupo amina em ligações secundárias enfraquece a ligação covalente N-H, reduzindo sua frequência de vibração. Este comportamento em compósitos de poliamida/argila é corroborado por estudos como o de Wu e Liao (2002), que associam tais deslocamentos espectrais à reorganização da fase cristalina e à interação interfacial efetiva entre o polímero e os silicatos.

4.1.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A DSC foi realizada por meio de um instrumento TA Q200 (TA Instruments, Newcastle, DE, EUA) com faixa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. A temperatura de fusão (T_m) das fibras de nylon 66/caulim foi $256,68\text{ }^{\circ}\text{C}$, Figura 45.

Figura 45. DSC para as fibras de nylon 66/ caulim (1;0,50)



Fonte: A autora (2025)

Analisando a Figura 37 apresenta as curvas de DSC obtidas durante o aquecimento para a fibra de nylon 66 pura e a figura 45 para o compósito de fibra de nylon 66/ caulim observa-se, em ambas as amostras, um pico endotérmico largo na região entre 40 °C e 80 °C, atribuído à perda de umidade absorvida, característica intrínseca do nylon 66 devido à sua higroscopicidade.

Em relação à transição de fase principal, a fibra de nylon 66 pura apresentou uma temperatura de fusão cristalina T_m de 260,43 °C. Já para o compósito de fibra de nylon 66/Caulim, observou-se um deslocamento deste pico para uma temperatura inferior, registrando 256,68 °C.

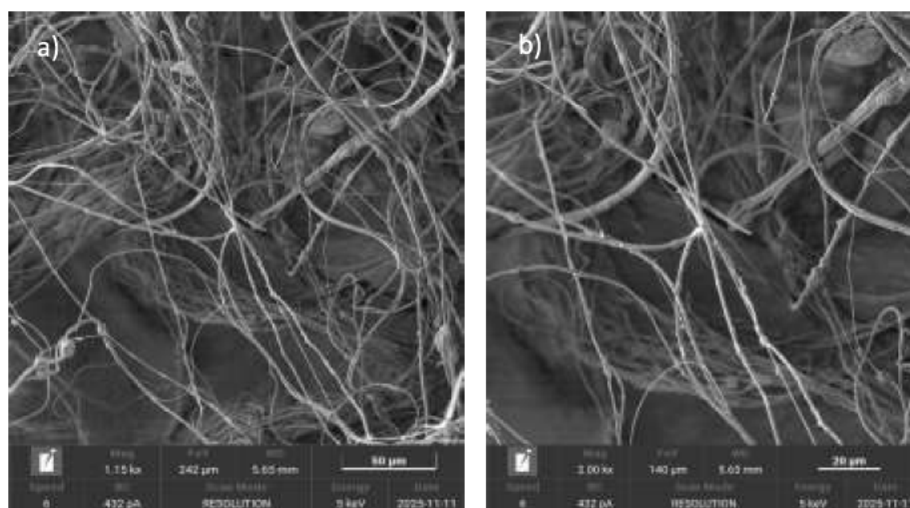
Esta redução de aproximadamente 3,75 °C na temperatura de fusão sugere que a presença do caulim interferiu no arranjo cristalino da matriz polimérica. Conforme discutido por Sinha Ray e Okamoto (2003) e Fornes e Paul (2003), a incorporação de cargas inorgânicas pode perturbar a continuidade da estrutura cristalina, resultando na formação de cristais menores ou menos perfeitos, que requerem menor energia térmica para fundir. Além disso, as interações intermoleculares evidenciadas no FTIR (ligações de hidrogênio entre o caulim e a matriz) podem restringir a mobilidade das cadeias, dificultando o processo de cristalização perfeito.

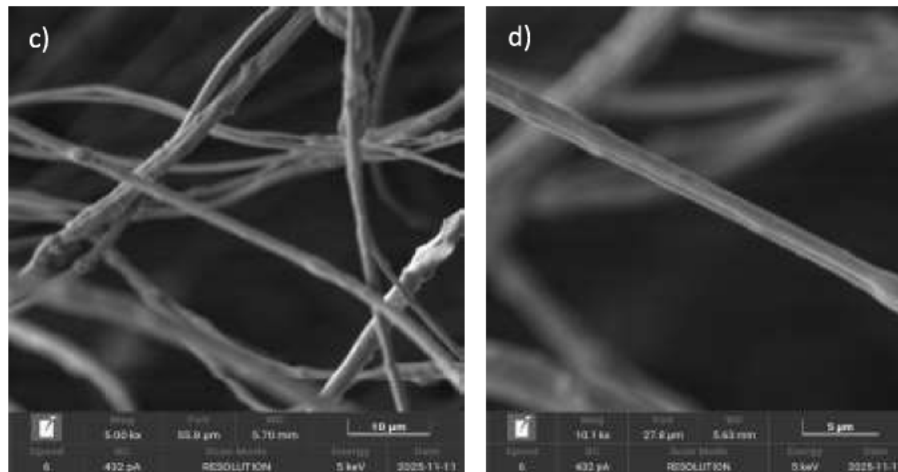
4.1.5 Fibra nylon 66/metacaulim

A fibra de nylon 66/ metacaulim, estas também foram produzidas em duas proporções 1:0,25 e 1:0,50. O processo de produção segue o mesmo procedimento da produção do nylon 66/caulim. Os parâmetros para esta invenção utilizados no SBS para a produção das fibras micrométricas de nylon 66/metacaulim são: pressão de ar- 30 PSI; bico da agulha -14mm; distância de trabalho -15 cm; taxa de injeção - 40 mm/h. A fiação ocorreu dentro dos padrões esperados, em relação a produtividade e aspectos físicos da amostra.

As amostras de fibras de nylon 66/ metacaulim na proporção 1:0,50, foram analisadas após a coleta das imagens utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com diferentes magnificações (1,15k, 2k, 5k, 10,1k) como mostrado na Figura 46, procedeu-se à segmentação das imagens para identificação dos fios únicos, excluindo aqueles que estavam unidos com outros, de forma a não alterar o diâmetro. Em seguida, realizou-se medições precisas da quantidade de pixels de cada fio utilizando o software *ImageJ*, dividindo cada magnificação em quatro partes para obter um número suficiente de medições. Para garantir robustez estatística, realizou-se no mínimo 50 medições em cada magnificação.

Figura 46. Morfologia das fibras de nylon/ metacaulim na proporção 1:0,50 com ampliação de a)1,15 k, b)2k, c)5k e d)10 k



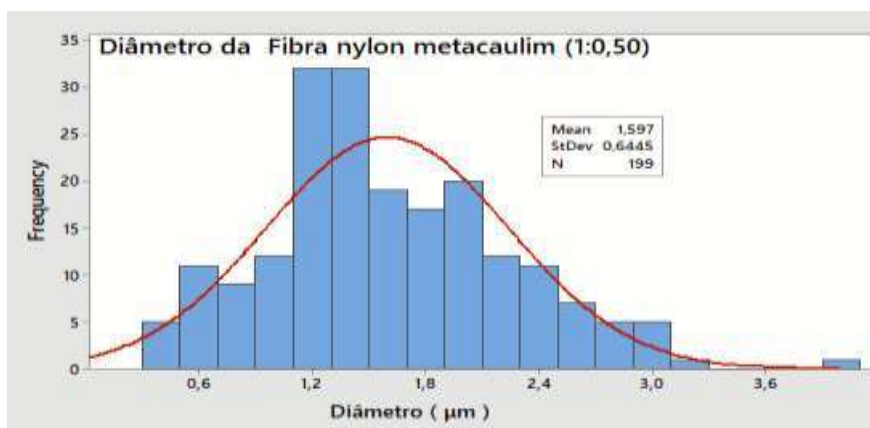


Fonte: Autora (2025)

Ao analisar as imagens do MEV e realizar o estudo dos diâmetros (Figura 47) percebe-se o seu aumento e como também uma maior rugosidade: É esperado que estas fibras tenham diâmetros médios superiores às de nylon 66 puro. A alta carga sólida aumentou a viscosidade da solução precursora, dificultando o estiramento pelo jato de ar (Medeiros, 2009). As partículas do metacaulim adicionado a fibra de nylon 66, proporcionou na superfície uma maior rugosidade e maiores protuberâncias, ou seja, uma superfície “Sartuosa” (*Roughness*). Essa rugosidade pode ser benéfica para a ancoragem mecânica na matriz de cimento (intertravamento),

Segundo Bentur e Mindess (2007), essa rugosidade superficial é fundamental para o desempenho do compósito, pois favorece a ancoragem mecânica (*mechanical interlocking*) na interface fibra-matriz cimentícia, potencializando a transferência de tensões.

Figura 47. Distribuição do tamanho das fibras micrométricas de nylon 66/metacaulim na proporção de 1:0,50



Fonte: Autora (2025)

Portanto a análise microestrutural (MEV) revela que a proporção 1:0,50 induziu a formação de fibras micrométricas ($D_m = 1,60 \mu\text{m}$) com morfologia híbrida. Observa-se a formação sistemática de estruturas de ancoragem (*'beads'*) e elevada rugosidade superficial (estrias longitudinais). O alto desvio padrão, é atribuído à maior reatividade superficial e tendência à aglomeração do metacaulim, que altera drasticamente a reologia da solução e impede o estiramento acentuado, favorecendo a formação de estruturas robustas de ancoragem.

Esta morfologia é atribuída à alta viscosidade da solução precursora e à retração volumétrica do polímero sobre a fase mineral rígida durante a evaporação do solvente. Para a aplicação proposta, estas características são benéficas: a rugosidade promove a adesão química via reação pozolânica superficial, enquanto os nódulos fornecem travamento mecânico, mitigando o mecanismo de falha por arrancamento (*'pull-out'*) típico em compósitos cimentícios.

Quando foi substituído o caulim pelo metacaulim, que por definição já foram estudados nos itens 2.3 e 2.4, respectivamente, têm-se como diferenças fundamentais que: o caulim é um argilomineral cristalino e hidratado ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), suas partículas são lamelares (placas) e sua superfície é relativamente inerte quimicamente; o metacaulim por sua vez é obtido pela calcinação (aquecimento) do caulim. Esse processo remove as

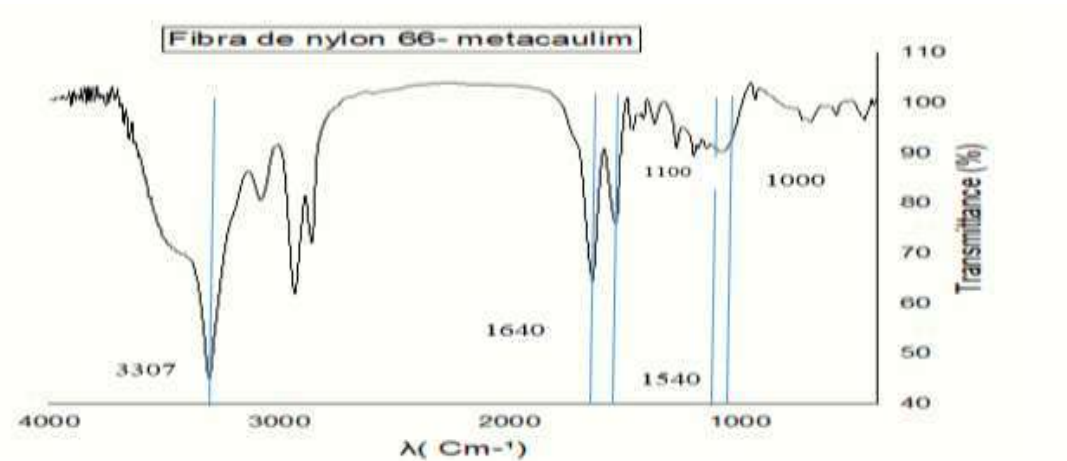
hidroxilas (água estrutural) e destrói a estrutura cristalina, resultando em um material amorfo, desordenado e quimicamente muito mais reativo ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$).

Pode-se diante do já que já foi estudado anteriormente, inferir que quando foi realizada a substituição do caulim pelo metacaulim como carga na fibra de nylon 66, a qualidade da dispersão é um fator fundamental. O metacaulim, por ser amorfo e ter maior área de superfície, pode ter uma tendência ainda maior a se aglomerar do que o caulim. Se não for bem disperso, o problema dos aglomerados que se viu no MEV anteriores poderia ser ainda pior. E sobre a interação química, pode-se dizer que a superfície reativa do metacaulim possui sítios (como grupos silanol, Si-OH) que podem formar ligações de hidrogênio fortes com os grupos amida ($-\text{CONH}-$) da cadeia do nylon. Essa interação é muito mais forte do que a simples adesão física que ocorre com o caulim. Em relação ao diâmetro e uniformidade: A combinação de uma possível dificuldade de dispersão com uma interação química mais forte tornaria o comportamento da fiação complexo e difícil de prever sem testes, mas a tendência da uniformidade (desvio padrão) dependeria diretamente da qualidade da dispersão.

4.1.5.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A formação efetiva do compósito da fibra de nylon 66/ metacaulim na proporção 1:0,50 e a natureza das interações entre a matriz polimérica e a carga inorgânica foram avaliadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR). A Figura 48 apresenta os espectros da fibra de nylon 66 modificada com metacaulim.

Figura 48. FTIR para as fibras de nylon 66/ metacaulim (1;0,50)



Fonte: Autora (2025)

O espectro de FTIR da fibra compósita ,Figura 48, exibe as bandas características do nylon 66, confirmando a integridade da matriz polimérica após o processamento. Observa-se a banda de estiramento N-H em aproximadamente 3307 cm^{-1} , atribuída às ligações de hidrogênio intermoleculares, fundamentais para a estabilidade térmica e mecânica da fibra. As bandas Amida I ($\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$) e Amida II ($\sim 1540 \text{ cm}^{-1}$) apresentam-se bem definidas.

A presença do metacaulim é evidenciada na região da impressão digital, especificamente no intervalo entre 1000 e 1100 cm^{-1} . Nesta faixa, ocorre a sobreposição das vibrações do esqueleto carbônico do polímero com as bandas de estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si e Al-O-Si características dos aluminossilicatos desidroxilados, corroborando a incorporação física da carga mineral na matriz polimérica."

Segundo Vasanthan e Salem (2001), a estabilidade destas bandas indica que a conformação cristalina e as ligações de hidrogênio intrínsecas ao Nylon 6.6 não foram significativamente alteradas pelo processo de fiação com a carga mineral.

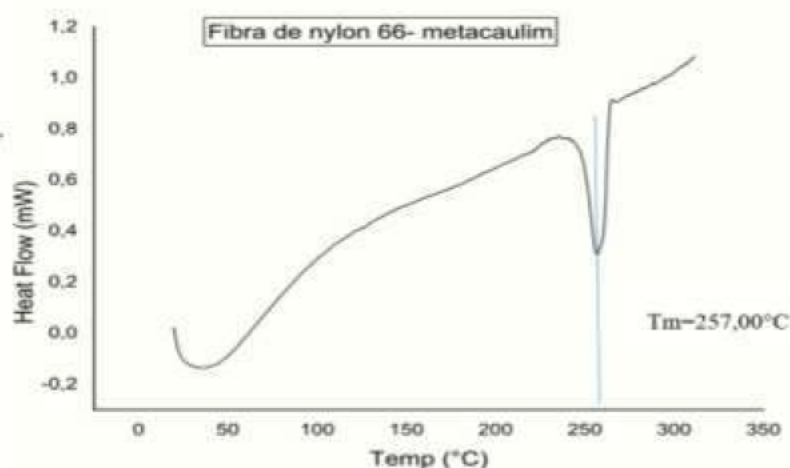
Entretanto, a presença do metacaulim é confirmada pela alteração do perfil espectral na região de 'impressão digital' entre 1000 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} . Enquanto o nylon puro apresenta baixa absorvidade nesta faixa, o compósito exibe novas bandas sobrepostas, atribuídas ao estiramento assimétrico das ligações T-O-T (onde T = Si ou Al), características da estrutura dos aluminossilicatos (PALOMO *et al.*, 1999;

TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016). A ausência de deslocamentos químicos (*chemical shifts*) significativos nas bandas funcionais do polímero sugere que a incorporação do metacaulim ocorre predominantemente por interação física e ancoragem mecânica, sem a formação extensiva de novas ligações covalentes na interface polímero-carga (SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

4.1.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da fibra compósita de Nylon 6.6/Metacaulim (Figura 4X) revelou um pico endotérmico de fusão cristalina (T_m) bem definido em 257,00 °C conforme verificado na Figura 49.

Figura 49. DSC para as fibras de nylon 66/ metacaulim (1;0,50)



Fonte: Autora (2025)

Ao comparar este resultado com a literatura, observa-se que o valor obtido é ligeiramente inferior à faixa de fusão típica do homopolímero nylon 66 comercial, que se situa entre 260°C e 265°C (KOHAN, 1995). Esta leve depressão na temperatura de fusão pode ser atribuída à presença das partículas de metacaulim dispersas na matriz. Segundo Liu *et al.* (2004), a incorporação de cargas inorgânicas em matrizes de poliamida pode perturbar a regularidade do empacotamento das cadeias poliméricas, resultando na formação de cristais com lamelas menos espessas ou com maior grau de imperfeições, os quais requerem menor energia térmica para fundir.

Contudo, a nitidez e a intensidade do pico endotérmico indicam que a fibra manteve um alto grau de organização cristalina, característica fundamental para garantir as propriedades mecânicas de tenacidade exigidas para o reforço em matrizes cimentícias (ALONSO *et al*, 2017).

4.1.6 Materiais utilizados na argamassa

4.1.6.1 Cimento

O cimento CPV ARI da marca nacional, segundo suas especificações técnicas segue os parâmetros da ABNT–NBR 16697 CP V-ARI – Cimento Portland de Alta Resistência Inicial. Então segundo a norma, este cimento apresenta as seguintes caracterizações, Tabela 12:

Tabela 12. Propriedades físicas e mecânicas do cimento CPV ARI

Característica	Unidade	Valor Exigido pela Norma	Descrição da Propriedade
Resistência à Compressão (1 dia)	MPa	$\geq 14,0$	Mede a resistência inicial do cimento, crucial para desforma rápida.
Resistência à Compressão (3 dias)	MPa	$\geq 24,0$	Confirma o alto ganho de resistência nos primeiros dias.
Resistência à Compressão (7 dias)	MPa	$\geq 34,0$	Demonstra a evolução da resistência ao longo da primeira semana.
Tempo de Início de Pega	minutos	≥ 60	Tempo mínimo que o concreto/argamassa permanece trabalhável.
Tempo de Fim de Pega	horas	≤ 10	Tempo máximo para o cimento endurecer completamente.
Finura (<i>Índice Blaine</i>)	cm ² /g	≥ 3.000	Indica o grau de moagem. Uma maior finura acelera as reações e o ganho de resistência.
Expansibilidade a Quente (<i>Le Chatelier</i>)	mm	$\leq 5,0$	Garante que o cimento não sofrerá expansões indesejáveis após o endurecimento, evitando fissuras.

Fonte: ABNT NBR 16697- CP V-ARI – Cimento Portland de Alta Resistência Inicial

Em relação a caracterização química, de acordo com a ABNT–NBR 16697 CP V-ARI – Cimento Portland de Alta Resistência Inicial, para se garantir durabilidade e o desempenho adequado do cimento, os limites determinados pela norma encontra-se na Tabela 13.

Tabela 13. Principais propriedades químicas do cimento CPV ARI

Característica	Símbolo Químico	Limite Máximo (%)	Importância
Trióxido de Enxofre	SO ₃	≤ 4,0	Controla a pega e a expansão. Excesso pode causar patologias.
Perda ao Fogo	PF	≤ 5,0	Indica a quantidade de voláteis (água e CO ₂) na amostra.
Resíduo Insolúvel	RI	≤ 1,5	Limita a quantidade de impurezas que não reagem com a água.

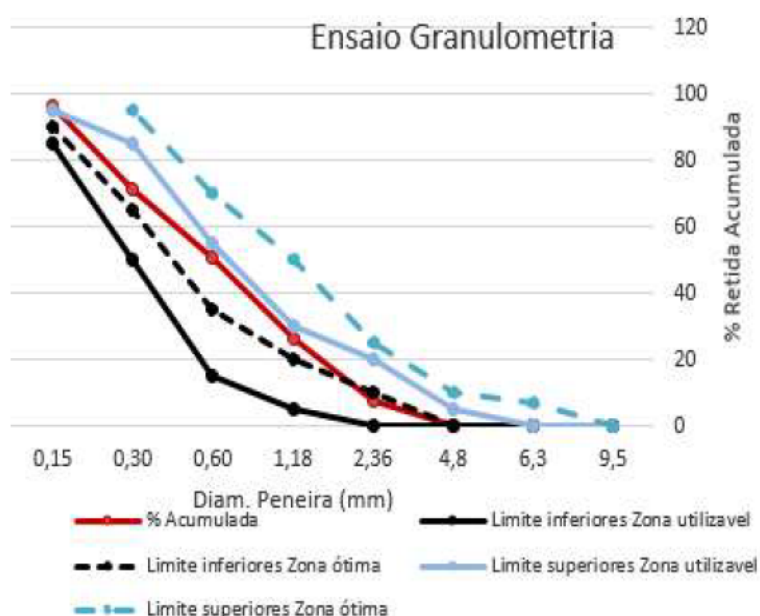
Fonte: ABNT NBR 16697- CP V-ARI – Cimento Portland de Alta Resistência Inicial

Foi revisado a ficha técnica específica do fabricante, e ela forneceu a formulação exata e de acordo com as propriedades testadas, garantindo assim a adequação deste produto aos ensaios realizados.

4.1.6.2. Areia normal

A areia normal produzida e utilizada nas composições das argamassas cimentícia apresentou um módulo de finura 2,36, $D_{\max} = 4,8$ mm, massa específica de 2,63 g/cm³ e uma massa unitária de 1,590Kg/m³. A sua granulometria está representada na Figura 50.

Figura 50. Granulometria da areia normalizada



Fonte: Autora (2024)

Pela análise do gráfico a "Zona Ótima" e a "Zona Utilizável" referem-se às especificações de granulometria para um areia padrão ou areia normalizada, conforme definido por normas técnicas (no Brasil, a ABNT NBR 7214 é uma referência importante

para areia normalizada). Essas normas garantem que a areia tenha uma distribuição granulométrica consistente para evitar variações nos resultados de resistência de argamassas e concretos.

A areia produzida se encontra em sua maior parte em conformidade, mas há um indício de que pode ser ligeiramente mais fina nas frações menores do que o ideal para uma areia normalizada padrão.

4.1.6.3 Aditivo plastificante

Com intuito de melhorar a dispersão do metacaulim na aplicação deste nas argamassas cimentícias a serem colocadas nos corpos de provas cilíndricos e prismáticos para os ensaios comparativos de resistência a compressão e tração na flexão, com índices de 1% e 3% de metacaulim na composição, foi utilizado o aditivo MC-Power Flow 1180. Este aditivo apresenta, segundo sua ficha técnica, as seguintes características, Tabela 14 e Tabela 15:

Tabela 14. Dados Gerais e Propriedades Físico-Químicas

Característica	Propriedade	Descrição / Observação
Nome Comercial	MC-Power Flow 1180	-
Fabricante	MC-Bauchemie	-
Tipo de Aditivo	Superplastificante / Redutor de Água (Tipo RA2)	Conforme a norma ABNT NBR 11768-3:2019.
Base Química	Éter de Policarboxilato (PCE)	Tecnologia de última geração para superplastificantes.
Estado Físico	Líquido	-
Cor	Amarelo claro a Castanho claro	Pequenas variações de cor são consideradas normais para o produto.
Odor	Característico	-
Massa Específica (Densidade)	Aprox. 1,07 g/cm ³	-
pH	6,7 (ligeiramente ácido)	-
Teor de Cloretos	Isento	Não contém cloretos adicionados, sendo seguro para uso em concreto armado e protendido.
Validade	12 meses	A partir da data de fabricação, se armazenado corretamente.

Fonte: Ficha técnica do produto MC-Power Flow 1180

Tabela 15. Propriedades de Aplicação e Efeitos no Concreto (Mecânica)

Característica	Propriedade	Descrição / Observação
Dosagem Recomendada	0,2% a 5,0% sobre o peso do cimento	A dosagem exata deve ser determinada em testes de laboratório, pois depende do tipo de cimento e dos agregados.
Mecanismo de Ação	Dispersão eletrostática	As moléculas de PCE envolvem as partículas de cimento, fazendo com que se repilam e se dispersem de forma eficiente, liberando a água retida nos grãos.
Principal Efeito (Estado Fresco)	Aumento da trabalhabilidade e fluidez	Aumenta o "slump" (abatimento do cone), permitindo produzir concretos muito fluidos ou auto-adensáveis.
Principal Efeito (Estado Fresco)	Grande Redução de Água	Permite reduzir a quantidade de água da mistura em mais de 12%, mantendo a mesma trabalhabilidade.
Principal Efeito (Estado Endurecido)	Aumento das Resistências Mecânicas	Consequência direta da redução da relação água/cimento. Aumenta a resistência à compressão inicial e final.
Principal Efeito (Estado Endurecido)	Aumento da Durabilidade	Concretos com menor relação a/c são menos porosos e mais compactos, aumentando a resistência a ataques de agentes agressivos (cloretos, sulfatos, etc.).
Compatibilidade	Boa compatibilidade com diversos tipos de cimento Portland e com aditivos incorporadores de ar.	-
Tempo de Pega	Pega Normal	O aditivo não provoca retardo significativo no tempo de pega do cimento.

Fonte: Ficha técnica do produto MC-Power Flow 1180

Portanto, o aditivo MC-Power Flow 1180 foi uma escolha adequada para otimizar a relação água/cimento e a trabalhabilidade em argamassas para ensaios de compressão, contribuindo para a obtenção de resultados mais precisos e consistentes, já que permite controlar melhor a plasticidade da argamassa e atingir as resistências desejadas com menor teor de água.

4.2 Ensaios de capilaridade e resistência mecânica

4.2.1 Ensaio de absorção de água por capilaridade e coeficiente de capilaridade

A tabela 16 apresenta os resultados dos ensaios de absorção de água por capilaridade e o coeficiente de capilaridade orientada pela NBR 15259-2005 – Argamassa

para assentamento e revestimento de paredes e tetos- Determinação da absorção de água por capilaridade e do coeficiente de capilaridade. Os ensaios foram realizados em corpos de prova prismáticos (4 x 4 x 16 cm) nas amostras de argamassa cimentícia com 1% de substituição do cimento por fibras de nylon 66, fibras de nylon/ caulim, fibras de nylon/ metacaulim e o metacaulim puro.

Tabela 16. Resultados dos ensaios de absorção de água por capilaridade e coeficiente de capilaridade

Fibra de nylon 66	Absorção de água por capilaridade										Coef. de Capilaridade
	10 min					90 min					
	m0(g)	mt(g)	At(g/cm²)	média	D. padrão	m0(g)	mt(g)	At(g/cm²)	média	D. padrão	
1ºAmostra	534,02	534,53	0,031875	0,0313	0,001	534,53	535,22	0,043125	0,0454	0,003	0,73
2º Amostra	523,05	523,55	0,031250			523,55	524,24	0,043125			
3º Amostra	528,10	528,59	0,030625			528,59	529,39	0,050000			

Fibra nylon 66/caulim	10 min					90 min					Coef. de Capilaridade
	m0(g)	mt(g)	At(g/cm²)	média	D. padrão	m0(g)	mt(g)	At(g/cm²)	média	D. padrão	
	m0(g)	mt(g)	At(g/cm²)	média	D. padrão	m0(g)	mt(g)	At(g/cm²)	média	D. padrão	
1ºAmostra	510,63	511,01	0,023750	0,0200	0,003	511,01	511,38	0,023125	0,0346	0,008	0,55
2º Amostra	517,78	518,09	0,019375			518,09	518,74	0,040625			
3º Amostra	511,78	512,05	0,016875			512,05	512,69	0,040000			

Fibra nylon 66/metacaulim	10 min					90 min					Coef. de Capilaridade
	m0(g)	mt(g)	At(g/cm²)	média	D. padrão	m0(g)	mt(g)	At(g/cm²)	média	D. padrão	
	m0(g)	mt(g)	At(g/cm²)	média	D. padrão	m0(g)	mt(g)	At(g/cm²)	média	D. padrão	
1ºAmostra	530,62	530,87	0,015625	0,0135	0,002	530,87	531,30	0,026875	0,0273	0,0011	0,44
2º Amostra	536,15	536,32	0,010625			536,32	536,74	0,026250			
3º Amostra	538,07	538,30	0,014375			538,30	538,76	0,028750			

Metacaulim	10 min					90 min					Coef. de Capilaridade
	m0(g)	mt(g)	At(g/cm²)	média	D. padrão	m0(g)	mt(g)	At(g/cm²)	média	D. padrão	
	m0(g)	mt(g)	At(g/cm²)	média	D. padrão	m0(g)	mt(g)	At(g/cm²)	média	D. padrão	
1ºAmostra	552,85	553,30	0,028125	0,0137	0,003	553,30	553,89	0,036875	0,0335	0,00241	0,54
2º Amostra	554,93	555,26	0,020625			555,26	555,78	0,032500			
3º Amostra	554,05	554,40	0,021875			554,40	554,90	0,031250			

Fonte: A autora (2025)

Valores da Tabela 16 obtidos através do ensaio representam:

$$At = \frac{mt - m0}{16} \quad \text{Equação (6)}$$

Onde:

At é Absorção de água por capilaridade, para cada tempo, aproximada ao centésimo mais próximo, em gramas por centímetro quadrado;

mt é a massa do corpo-de prova em cada tempo, aproximada ao centésimo mais próximo, em gramas;

$m0$ é a massa inicial do corpo-de prova, em gramas;

t corresponde aos tempos de 10 min e 90 min, em segundos;

16 é a área do corpo de prova, em centímetros quadrados

$$C = (m90 - m10) \quad \text{Equação (7)}$$

Onde:

C é o coeficiente de capilaridade, em gramas por decímetro quadrado pela raiz quadrada de minuto ($\text{g/dm}^2 \cdot \text{Min}^{1/2}$);

$m90$ massa aos 90 minutos em gramas;

$m10$ massa aos 10 minutos em gramas.

Com os resultados apresentados na Tabela 16 observa-se que a incorporação da fibra de nylon 66 pura resultou nos maiores índices de absorção inicial (10 min) e final (90 min), com média de $0,0313 \text{ g/cm}^2$ e $0,0454 \text{ g/cm}^2$, respectivamente. Este comportamento pode ser atribuído à natureza hidrofílica da poliamida e, principalmente, à formação de uma Zona de Transição Interfacial (ITZ) mais porosa ao redor do filamento, que atua como um canal preferencial para o ingresso de água, fenômeno amplamente descrito por Bentur e Mindess (2007) em compósitos cimentícios reforçados.

Em contrapartida, as amostras reforçadas com a fibra compósita de Nylon 6.6/Metacaulim apresentaram uma redução significativa na sorção de água, registrando $0,0135 \text{ g/cm}^2$ aos 10 minutos — uma diminuição de aproximadamente 56% em relação à fibra pura.

Esta melhoria no desempenho de durabilidade está diretamente associada ao refinamento da estrutura de poros na interface fibra-matriz. A presença do metacaulim na superfície da fibra promoveu dois mecanismos simultâneos: o efeito físico de preenchimento de vazios (*filler effect*) e a reação pozolânica com o hidróxido de cálcio da matriz, gerando silicato de cálcio hidratado (C-S-H) secundário que densifica a microestrutura (SIDDIQUE; KLAUS, 2009). O coeficiente de capilaridade reduzido na

amostra compósita ($0,44 \text{ g/cm}^2$) em comparação à fibra pura ($0,72 \text{ g/cm}^2$) corrobora a hipótese de que a funcionalização da fibra com metacaulim aumentou a tortuosidade dos capilares, dificultando o transporte de fluidos (NEVILLE, 2016).

Além da análise das médias, a avaliação dos desvios padrão (Tabela 16) demonstra a consistência do processo de fabricação e a reprodutibilidade dos ensaios. Observa-se que, de modo geral, os valores de desvio padrão mantiveram-se reduzidos (na ordem de 10^{-3} g/cm^2), indicando baixo coeficiente de variação e adequada compactação dos corpos de prova.

Merece destaque o comportamento da fibra compósita de nylon 66/metacaulim, que aos 90 minutos de ensaio apresentou o menor desvio padrão entre todas as séries analisadas (10^{-3} g/cm^2). Este dado é um indicativo robusto da homogeneidade microestrutural obtida. Sugere-se que a funcionalização da fibra com metacaulim ocorreu de maneira uniforme ao longo dos filamentos, garantindo que o efeito de bloqueio de poros e densificação da zona de transição fosse consistente em todas as amostras testadas, ao contrário da série com caulim, que apresentou maior dispersão nos resultados finais ($0,0081 \text{ g/cm}^2$), possivelmente devido a uma distribuição menos eficaz da carga mineral inerte.

4.2.2 Ensaio e análise da resistência à compressão e à tração na flexão

Analisando a Tabela 17, verifica-se que a Amostra A (Referência) e Amostra B (Fibra de Nylon 66), a adição de 1% de fibra de nylon 66 (Amostra B) resultou em um aumento muito discreto na resistência à compressão em ambas as idades (+7,8% aos 7 dias e apenas +3,5% aos 28 dias). As fibras poliméricas, como o nylon 66, não contribuem significativamente para a resistência à compressão. Seu principal papel em argamassas é no estado pós-pico, ou seja, aumentar a tenacidade (capacidade de absorver energia após a fissuração) e controlar as fissuras por retração. O pequeno ganho pode ser atribuído a um melhor controle microfissural durante a cura inicial (ZOLLO 1997).

Tabela 17. Resultados dos ensaios de resistência à compressão das amostras de argamassa cimentícias

Rompimento		07 dias			
Amostras Cilíndricas	1ª amostra (MPa)	2ª amostra (MPa)	3ª amostra (MPa)	Média (MPa)	% de aumento em relação ao referência.
Amostra A (Referência)	15,62	13,22	12,45	13,76	
Amostra B (Fibra nylon 66)1%	14,89	14,94	14,67	14,83	7,77
Amostra C (Fibra nylon 66/caulim- 0,25)1%	17,94	19,61	20,29	19,28	40,08
Amostra D (Fibra nylon/ caulim - 0,50)1%	19,66	17,20	21,07	19,31	40,30
Amostra E (Fibra nylon 66/metacaulim-0,25)1%	20,50	21,00	19,25	20,25	47,13
Amostra F (Fibra Nylon/metacaulim-0,50)1%	21,80	21,20	21,60	21,53	56,45
Amostra G (Metacaulim)1%	23,60	22,60	28,50	24,90	80,92
Amostra H (Metacaulim)3%	24,14	23,08	24,900	24,04	74,68

Rompimento		28 dias			
Amostras Cilíndricas	1ª amostra (MPa)	2ª amostra (MPa)	3ª amostra (MPa)	Média (MPa)	% de aumento em relação ao referência.
Amostra A (Referência)	16,60	17,00	19,60	17,73	
Amostra B (Fibra nylon 66)1%	19,28	18,36	17,40	18,35	3,46
Amostra C (Fibra nylon 66/caulim- 0,25) 1%	22,72	24,52	23,29	23,51	32,58
Amostra D (Fibra nylon 66/ caulim -0,50) 1%	28,19	29,18	27,5	28,29	59,53
Amostra E (Fibra nylon 66/metacaulim-0,25) 1%	21,25	24,10	23,20	22,85	28,85
Amostra F (Fibra Nylon/metacaulim-0,50) 1%	32,00	30,80	24,40	29,07	63,91
Amostra G (Metacaulim) 1%	33,40	35,40	34,10	34,30	93,42
Amostra H (Metacaulim) 3%	29,90	25,10	43,30*	27,50	55,08

Obs. * O valor da amostra não foi considerado na média

Fonte: Autora (2025)

As amostras C e D, a adição do compósito fibra nylon 66/caulim aumentou drasticamente a resistência. Aos 28 dias, o aumento da proporção de caulim de 0,25 para 0,50 (Amostra D vs. C) resultou em um ganho de resistência significativamente maior

(+59,5% vs. +32,6%). O caulim, por ser um material muito fino e quimicamente pouco reativo, atua principalmente através do "efeito filler". Suas partículas finas preenchem os vazios intersticiais entre os grãos de cimento e a areia, aumentando a densidade de empacotamento do esqueleto granular (ISAIA *et al.*, 2011). Além disso, partículas finas atuam como pontos de nucleação para a precipitação dos produtos de hidratação, densificando a Zona de Transição Interfacial (ZTI) (NEVILLE, 2016). Uma matriz mais densa resulta em maior resistência mecânica. O resultado aos 28 dias mostra que uma maior quantidade de *filler* (0,50) foi mais eficiente em otimizar o empacotamento da matriz.

As amostras com metacaulim (E, F, G, H) apresentaram um desempenho superior às amostras com caulim. A Amostra G (1% de metacaulim puro) foi a que obteve o maior ganho de resistência de todas as amostras, com um impressionante aumento de +93,4% aos 28 dias. Este aumento pode estar associado ao uso do aditivo plastificante MC-Power Flow 1180 nas amostras G e H com adição de 1% e 3% de metacaulim. Este aditivo também é responsável direto da redução da relação água/cimento e contribui para o aumento da resistência à compressão inicial e final.

O metacaulim é muito superior ao caulim por um motivo fundamental: ele não é apenas um *filler*, mas um material pozolânico altamente reativo, razões já estudadas anteriormente. Durante a hidratação do cimento, é formado Hidróxido de Cálcio (Ca(OH)_2 , ou Portlandita), que é um subproduto cristalino e de baixa resistência. (SIDDIQUE; KLAUS, 2009):

O metacaulim reage quimicamente com esse Hidróxido de Cálcio e com a água para formar mais Silicatos de Cálcio Hidratado (C-S-H), é o que se chama reação pozolânica e foi estudado no item 2.4.3.2. 1.. O C-S-H é o principal responsável pela resistência e durabilidade da pasta de cimento. Ao consumir um produto fraco (Ca(OH)_2) para formar um produto resistente (C-S-H), a reação pozolânica do metacaulim refina a microestrutura da matriz, reduz a porosidade e aumenta drasticamente a resistência mecânica (SABIR *et al.*, 2001).

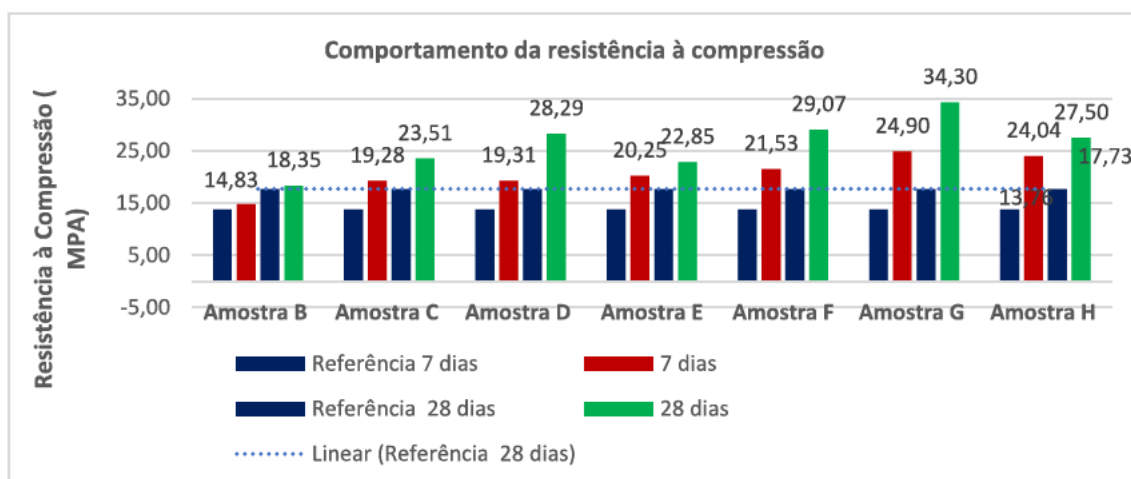
Analisando a amostra C (Fibra de nylon 66/caulim) e a amostra E (Fibra de nylon 66/metacaulim) ambos com a carga de 0,25, temos que aos 28 dias, a amostra com caulim (C) teve um ganho de +32,6%, enquanto a com metacaulim (E) teve um ganho similar de

+28,9%. No entanto, a amostra D (Fibra de nylon 66/caulim) e a amostra F (Fibra de nylon 66/metacaulim) ambas com carga de 0,50 apresentou uma diferença mais significativa. A amostra com metacaulim (F) apresentou um ganho de +63,9%, superando a com caulim (D) que teve +59,5%.

A superioridade do metacaulim fica mais evidente na amostra G (sem fibras), provando que sua contribuição química para a resistência é muito mais significativa do que o efeito físico do caulim. A amostra com 1% de metacaulim (G) teve um desempenho muito superior à amostra com 3% (H), tanto aos 7 quanto aos 28 dias. Isso indica que existe um teor ótimo de substituição/adição. Com 1% de metacaulim, há uma proporção ideal entre o Hidróxido de Cálcio gerado pelo cimento e a quantidade de pozolana para reagir. Ao adicionar 3%, pode haver um excesso de metacaulim para a quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disponível, ou a alta finura do aditivo em maior teor pode ter aumentado a demanda de água da mistura (se não foi corrigido), prejudicando a relação água/cimento final. Além disso, os resultados da Amostra H aos 28 dias apresentam uma dispersão muito grande (25, 29 e 43 MPa), o que sugere uma inconsistência nos ensaios ou na própria amostra ver Tabela 17 (A amostra foi desprezada). Além disso, o ganho expressivo nas amostras G e H está associado ao uso do aditivo superplastificante (MC-Power Flow 1180). Superplastificantes à base de policarboxilatos permitem uma melhor dispersão das partículas finas (efeito estérico) e a redução efetiva da relação água/cimento, fator governante da resistência mecânica segundo a Lei de Abrams (AÏTCIN, 2016).

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** comprova a superioridade do metacaulim, deixa visualmente claro que o metacaulim é um aditivo muito mais eficiente que o caulim para o ganho de resistência à compressão. A dosagem ótima fica evidente no uso de 1% de Metacaulim (Amostra G) proporcionando o máximo desempenho. A linha pontilhada (Referência 28 dias) serve como um excelente marcador, é fácil ver que todas as modificações (exceto a fibra pura) foram benéficas, mas as amostras D, F e G se destacam, com a G sendo a campeã absoluta.

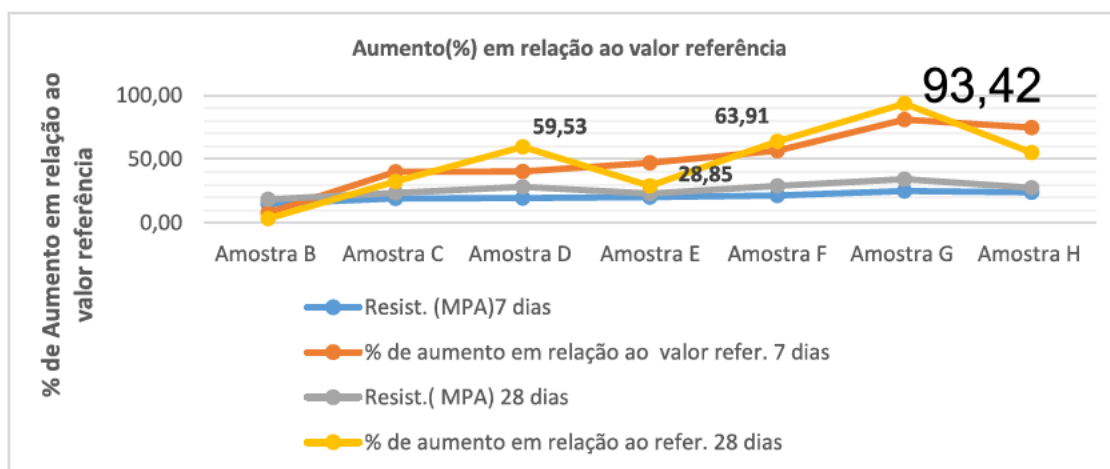
Figura 51. Comportamento da resistência à compressão



Fonte: Autora (2025)

A seguir a **Erro! Fonte de referência não encontrada.52** normaliza os dados, focando na magnitude da melhoria. As principais conclusões que ele ilustra são: a eficiência incontestável da Amostra G: A representação visual não deixa dúvidas de que a adição de 1% de metacaulim (Amostra G) foi a estratégia mais eficaz, destacando-se de todas as outras. A linha de tendência: mostra que a adição de caulim melhora a resistência (efeito *filer*), mas a adição de metacaulim a melhora muito mais (efeito pozolânico), e essa melhoria é tanto inicial quanto final. A visualização do ponto ótimo fica claro quando a "montanha" que se forma com o pico em G e a queda em H é a forma mais clara de visualizar que, para o metacaulim, "mais" não foi necessariamente o "melhor" após um certo ponto.

Figura 52. Aumento (%) da resistência a compressão em relação ao valor referência



Fonte: Autora (2025)

Por fim, há um aumento significativo de resistência à compressão aos 28 dias nas amostras com adição mineral.

- Amostra A (Referência): 17,73 MPa.
- Amostra F (Nylon 66 + Metacaulim 0,50): 29,07 MPa (Aumento de ~64%).
- Amostra G (Metacaulim 1%): 34,30 MPa (Aumento de ~93%).

O Metacaulim atuou como um super-refinador da matriz. A fibra de nylon 66 sozinha (Amostra B) elevou a resistência muito pouco (de 17,7 para 18,3 MPa), o que é esperado, pois fibras não têm função primária de aumentar compressão. No entanto, a sinergia na Amostra F é o destaque, com quase 30 MPa mantendo a fibra. Segundo Mehta e Monteiro (2014), a adição de materiais pozolânicos (como o metacaulim) reage com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) livre, formando mais silicato de cálcio hidratado (C-S-H secundário). Isso densifica a matriz e fortalece a Zona de Transição Interfacial (ZTI) entre a pasta e os agregados/fibras. Portanto a fibra de nylon 66/ metacaulim, neste caso, não prejudicou a compressão (o que às vezes ocorre por introdução de ar), comprovando que a dispersão (Desvio padrão baixo da capilaridade) foi eficiente.

Segundo Wild *et al.* (1996), existe um equilíbrio entre a quantidade de pozolana adicionada e a disponibilidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ liberado pelo cimento. O excesso de metacaulim (3%) pode agir apenas como *filler* inerte se não houver Portlandita suficiente para reagir (efeito de diluição) ou pode causar aglomeração devido à alta área superficial específica, aprisionando água e prejudicando a trabalhabilidade e a compactação, o que explica a queda de desempenho e a alta dispersão dos dados na Amostra H (POON *et al.*, 2001).

Vale ressaltar que a dispersão elevada nos resultados da Amostra H aos 28 dias (com um *outlier* de 43,30 MPa) reforça a hipótese de heterogeneidade na mistura causada pela dificuldade de dispersão da maior quantidade de finos.

A análise dos resultados de resistência à tração, conforme Tabela 18 revelou um comportamento muito diferente do observado na compressão, destacando o papel crucial das fibras e da qualidade da matriz cimentícia. A tabela 18 mostrou os resultados do

ensaio de resistência à tração na flexão aos 7 e 28 dias, propriedade fundamental para entender a capacidade da argamassa de resistir a fissura.

Tabela 18. Resultados dos ensaios de resistência à tração das amostras de argamassa cimentícias

Rompimento	07 dias				
Amostras Prismáticas	1ª amostra (MPa)	2ª amostra (MPa)	3ª amostra (MPa)	Média (MPa)	% de aumento em relação ao valor ref.
Amostra A (Referência)	4,76	4,92	5,40	5,03	
Amostra B (Fibra nylon 66) 1%	6,73	6,91	6,73	6,79	35,08
Amostra C (Fibra nylon 66/caulim -0,25) 1%	6,22	5,38	6,05	6,14	22,05
Amostra D (Fibra de nylon 66/caulim- 0,50) 1%	5,80	5,90	5,46	5,72	13,79
Amostra E (Fibra nylon 66/metacaulim- 0,25) 1%	5,74	5,41	6,26	5,80	15,45
Amostra F (Fibra nylon 66/metacaulim- 0,50) 1%	5,61	6,67	5,57	5,95	18,37
Amostra G (Metacaulim) 1%	8,40	7,81	8,30	8,17	62,53
Amostra H (Metacaulim) 3%	7,56	7,83	7,11	7,50	49,20

Rompimento	28 dias				
Amostras Prismáticas	1ª amostra (MPa)	2ª amostra (MPa)	3ª amostra (MPa)	Média (MPa)	% de aumento em relação ao valor Ref.
Amostra A (Referência)	4,87	5,90	5,77	5,51	
Amostra B (Fibra nylon 66) 1%	6,31	5,86	5,93	6,03	9,43
Amostra C (Fibra nylon 66/caulim -0,25) 1%	7,06	5,66	6,27	6,33	14,81
Amostra D (Fibra de nylon 66/caulim- 0,50) 1%	7,5	6,95	6,76	7,07	28,23
Amostra E (Fibra nylon 66/metacaulim- 0,25) 1%	7,01	6,54	6,49	6,68	21,16
Amostra F (Fibra nylon 66/metacaulim- 0,50) 1%	6,47	7,02	6,04	6,51	18,08
Amostra G (Metacaulim) 1%	8,11	7,35	8,27	7,91	43,47
Amostra H (Metacaulim) 3%	8,40	7,81	8,30	8,17	48,19

Fonte: Autora (2025)

A adição de 1% de fibra de nylon (Amostra B) sozinha causou o maior aumento percentual aos 7 dias (+35,08%) entre todas as amostras que continham fibras (B, C, D, E, F). Aos 28 dias, o ganho foi mais modesto (+9,43%). Este resultado demonstra perfeitamente a função primária das fibras: atuar como "pontes" que costuram as microfissuras na matriz cimentícia. Quando a argamassa é tracionada, as fibras ajudam a distribuir os esforços, aumentando a carga necessária para a ruptura. O efeito é

especialmente pronunciado em idades jovens (7 dias), quando a matriz ainda não atingiu sua resistência máxima (BENTUR E MINDESS 2007). Surpreendentemente, a adição de caulim (Amostras C e D) ou metacaulim (Amostras E e F) reduziu o ganho de resistência à tração aos 7 dias em comparação com a amostra que continha apenas fibras (Amostra B). Isso sugere uma interação complexa. É possível que as partículas finas da carga (caulim ou metacaulim) tenham dificultado a aderência ideal entre a fibra de nylon e a pasta de cimento, ou tenham criado pontos de fragilidade na interface. Em vez de um efeito sinérgico, houve uma redução no desempenho inicial do reforço das fibras. Ou seja houve uma interferência na Zona de Transição Interfacial (ZTI) fibra-matriz. A presença de partículas minerais (caulim ou metacaulim) aderidas à superfície da fibra ou dispersas no entorno imediato pode ter criado, inicialmente, descontinuidades ou zonas de menor aderência, prejudicando a transferência de tensão por cisalhamento na interface (NAAMAN, 2003).

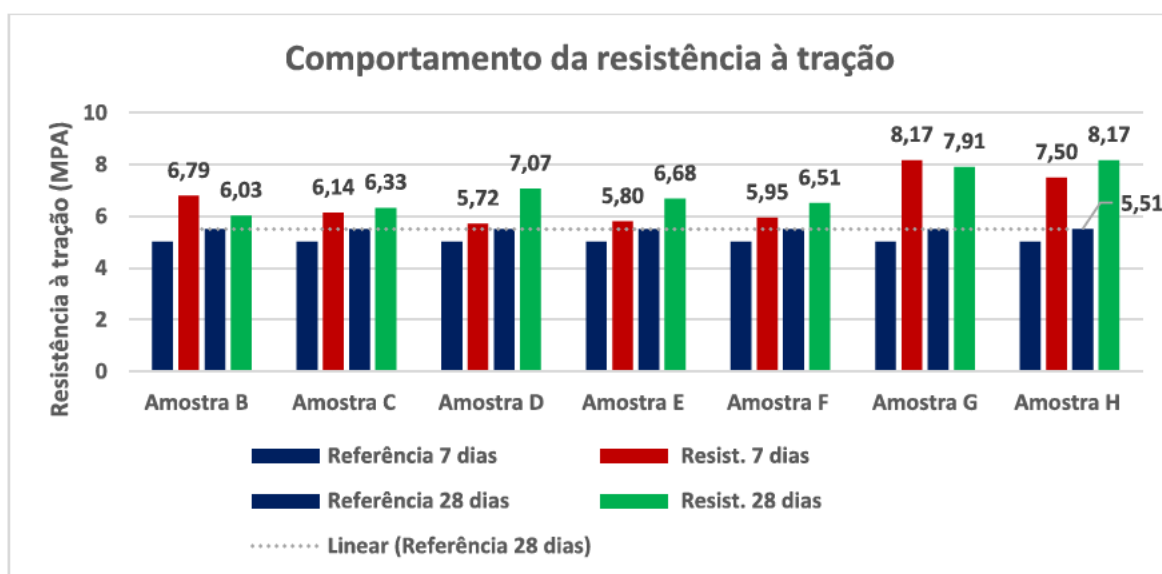
Aos 28 dias, a tendência muda. A Amostra D (Fibra/Caulim 0,50%) se destaca, com um ganho de +28,23%, superando todas as outras amostras com fibras. Com a maturação da matriz, o "efeito *filler*" do caulim (tornando a matriz mais densa) parece ter melhorado a ancoragem das fibras, permitindo uma transferência de carga mais eficiente e resultando em um melhor desempenho final (BENTUR, 2000).

As amostras G e H contendo apenas metacaulim (sem fibras) apresentaram os melhores resultados globais. A Amostra H (3% de Metacaulim) teve o maior ganho percentual aos 28 dias (+48,19%), e a Amostra G (1% de Metacaulim) teve um desempenho excepcional tanto aos 7 quanto aos 28 dias. Esta é a descoberta mais importante da tabela. Ela mostra que melhorar a qualidade intrínseca da matriz cimentícia através da reação pozolânica do metacaulim é uma estratégia ainda mais eficaz para aumentar a resistência à tração do que a adição de 1% de fibras de nylon 66. A matriz mais densa, menos porosa e com mais C-S-H criada pelo metacaulim é inerentemente mais resistente à tração. Ou seja, o metacaulim reage com o hidróxido de cálcio para formar C-S-H adicional, eliminando a porosidade capilar e fortalecendo as ligações químicas da pasta, o que eleva a tensão necessária para iniciar a primeira fissura (SIDDIQUE; KLAUS, 2009; POON *et al.*, 2001).

Portanto, pode-se inferir que para aumentar a resistência à tração, o reforço com fibras, adicionando estas para "costurar" as fissuras é eficaz, porém limitado. Em relação

ao reforço da matriz, melhorar a própria "cola" cimentícia com pozolanas e altamente eficaz. Então para a resistência à tração das argamassas cimentícias, a estratégia mais eficiente foi o reforço da matriz com metacaulim. As amostras G e H superaram todas as outras, provando que uma matriz de alta qualidade é o fator mais importante. A Figura 53 permite uma análise clara das tendências e do desempenho de cada amostra. O gráfico deixa claro que, para a resistência à tração, a melhoria da matriz cimentícia com metacaulim (Amostras G e H) foi a abordagem de maior sucesso, superando até mesmo a adição de fibras. O Papel das Fibras quando sozinhas (Amostra B) são muito eficazes em idades jovens (7 dias), mas seu benefício relativo diminui aos 28 dias. A comparação entre a Amostra B e as amostras C, D, E e F aos 7 dias sugere visualmente que a combinação de fibras com cargas particuladas não resulta em uma simples soma de benefícios, havendo interações complexas na interface fibra-matriz.

Figura 53. Comportamento da resistência à tração



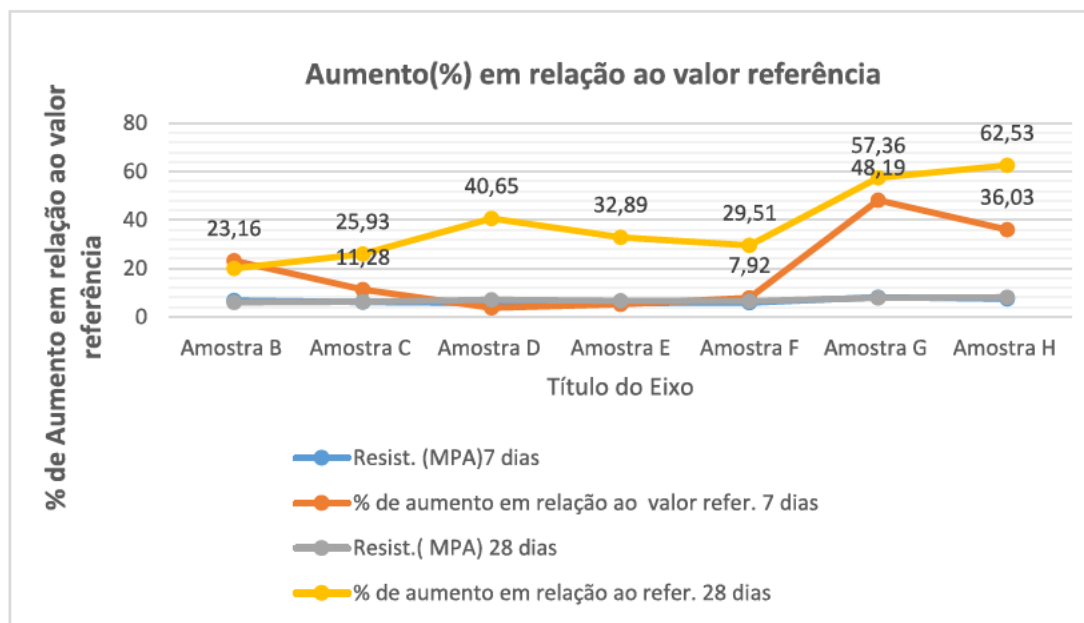
Fonte: Autora (2025)

Em suma, embora as fibras sejam a solução clássica para a resistência à tração, a criação de uma matriz cimentícia intrinsecamente mais forte e coesa com o uso de metacaulim confere em resultados ainda mais expressivos.

A análise da Figura 54, foca novamente no ganho percentual de resistência em relação a uma amostra de referência. Metacaulim é superior (Amostras G e H) e se mostra o aditivo mais eficaz, proporcionando os maiores ganhos tanto em idades iniciais quanto finais. Diferente do ensaio de compressão, para esta propriedade a concentração de 3% de Metacaulim (Amostra H) resultou no melhor desempenho final (28 dias), embora a

concentração de 1% (Amostra G) tenha sido melhor no início (7 dias) a adição de caulim parece ser prejudicial para o desempenho inicial desta propriedade, mas o efeito se torna bastante positivo com a cura da argamassa, como visto no resultado expressivo da Amostra D aos 28 dias

Figura 54. Aumento (%) da resistência a tração em relação ao valor referência



Fonte: Autora (2025)

Enquanto o metacaulim puro (G) deu a maior resistência a tração na flexão de pico (7,91 MPa), os compósitos com fibra de nylon 66/caulim e fibra de nylon 66/ metacaulim (D e F) apresentaram comportamentos muito interessantes aos 28 dias. Destaca-se, portanto:

- Amostra D (Nylon 66/caulim): Aumentou para 7,07 MPa e 28% sobre a referência).
- Amostra F (Nylon 66/metacaulim): Chegou a 6,51 MPa.

A resistência à tração "pura" (pico de carga) é governada pela matriz. O metacaulim deixa a matriz muito dura, mas frágil (vítrea).

A amostra com fibra de nylon 66/ metacaulim (F), embora tenha um pico ligeiramente menor, introduz o mecanismo de tenacificação. Bentur e Mindess (2007) em "*Fiber Reinforced Cementitious Composites*" explicam o efeito de *bridging* (ponte),

onde a fibra costura as microfissuras. Embora a Amostra G tenha maior resistência de ponta, ela teve uma ruptura catastrófica (frágil). A Amostra F (Compósito), com 6,51 MPa, oferece um material estrutural com resistência elevada, mas com a ductilidade proporcionada pelas fibras de nylon 66.

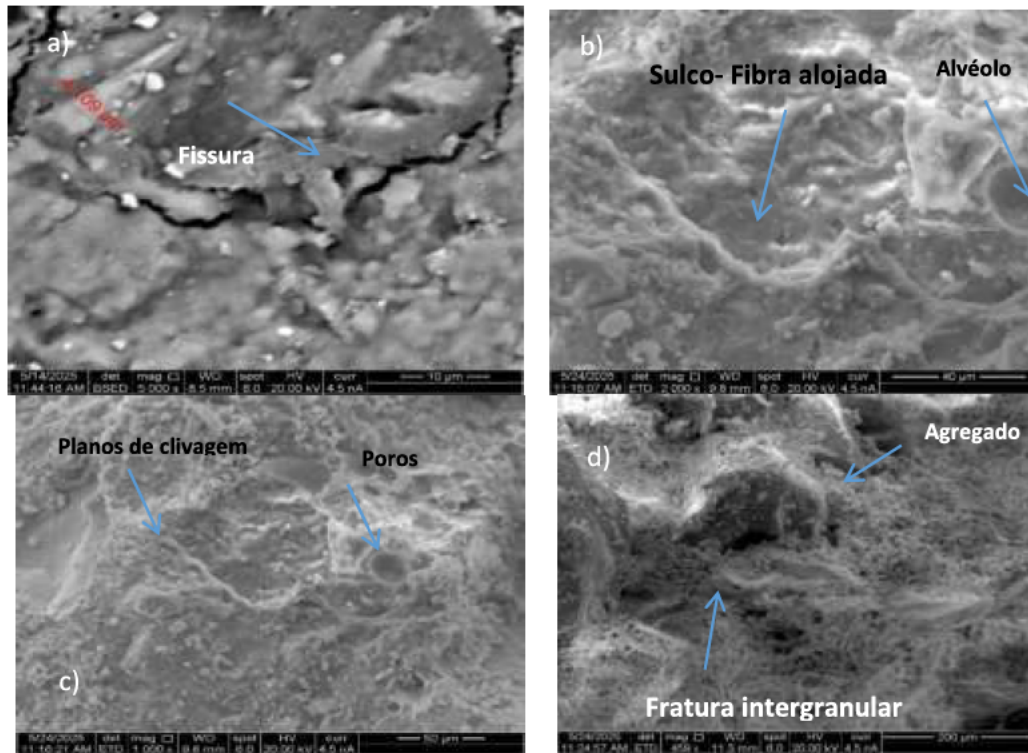
Analisando os resultados da compressão versus tração, estes são drasticamente diferentes. Enquanto na compressão a combinação de fibras e cargas minerais foi benéfica, na tração, a adição dessas cargas pareceu interferir no desempenho inicial das fibras. Isso mostra que otimizar um material para compressão não garante o melhor desempenho em tração, e vice-versa. A escolha da melhor composição depende fundamentalmente da propriedade mecânica que se deseja priorizar. Conforme explicado por Bentur e Mindess (2007), a verdadeira contribuição das fibras poliméricas (como o nylon 66) reside na capacidade de transformar um material frágil em um material quase-dúctil. Enquanto a Amostra G falha ao atingir sua carga máxima, a Amostra F (compósito) mantém a integridade estrutural após a fissuração, absorvendo energia através do deslizamento e deformação das fibras.

4.2.3 Análise da MEV da amostra fraturada

Em razão dos resultados das resistências à compressão e tração foram selecionadas quatro amostras fraturadas do ensaio de resistência à tração na flexão e estas foram tratadas e preparadas para a realização do MEV. As amostras selecionadas referentes aos corpos de provas prismáticos dos ensaios de resistência à tração foram: Amostra com fibra de nylon 66 (B), amostra com fibra de nylon 66/caulim - 1;0,50 (D); amostra com fibra de nylon66/metacaulim -1;0,50 (F), e amostra metacaulim -1% (G). Estas amostras são referentes a cura aos 28 dias e foram retiradas da parte central da amostra fraturada.

A Figura 55 ilustra a morfologia da fratura em diferentes escalas. Em menores ampliações (d), observa-se que a fissura percorre preferencialmente a zona de transição ao redor dos agregados (fratura intergranular). Contudo, as ampliações maiores (b e c) revelam que a ruptura não foi catastrófica: a presença de múltiplos alvéolos e canais de deslizamento confirma que as fibras de nylon 66 resistiram à abertura da fissura através do mecanismo de *pull-out*. Este comportamento justifica o aumento de resistência mecânica obtido, uma vez que o descolamento e o atrito da fibra com a matriz consomem energia que, de outra forma, seria usada para propagar a fratura.

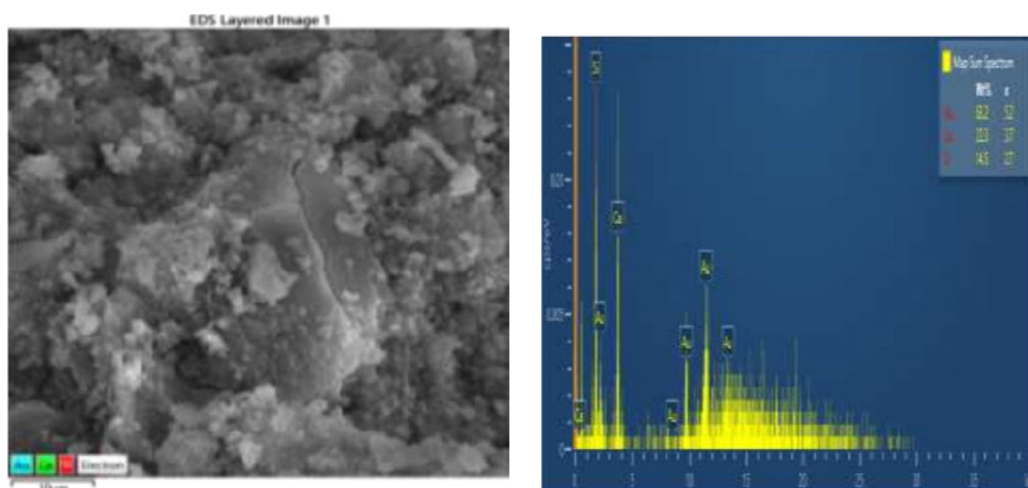
Figura 55. MEV da amostra fraturada no ensaio de resistência à tração na flexão da argamassa com fibras de nylon 66 (B) com ampliação de a)5k, b) 2k c)1k d) 459

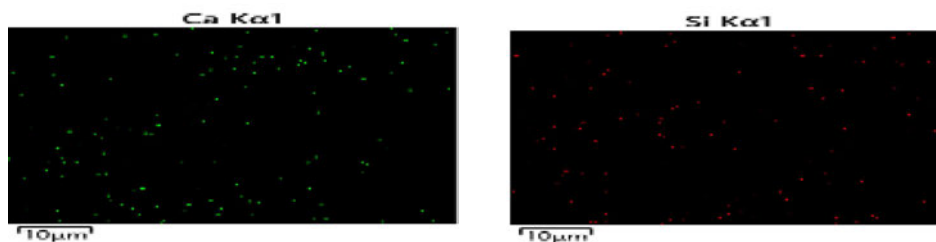


Nota: (a) Ampliação de 5.000x: Detalhe da matriz cimentícia densa com propagação de microfissuras; (b) Ampliação de 2.000x: Evidências do mecanismo de *pull-out* (arrancamento), com a presença de alvéolos circulares e sulcos de deslizamento; (c) Ampliação de 1.000x: Visão panorâmica da superfície de fratura irregular, indicando dissipação de energia e tenacidade; (d) Ampliação de 459 x: Fratura intergranular contornando os agregados, com fibras atuando como ponte de transferência de tensão (*crack bridging*) na Zona de Transição Interfacial.

Fonte: Autora (2025)

Figura 56. Mapeamento químico por EDS da superfície de fratura da matriz cimentícia adjacente às fibras de nylon 66





Nota: O espectro revela a presença de Cálcio e Silício, confirmando o envolvimento da fibra pelos produtos de hidratação do cimento (gel C-S-H e Portlandita). A integridade da pasta ao redor do alvéolo demonstra que a mistura foi eficaz em envolver os filamentos, propiciando o atrito mecânico responsável pelo reforço, havendo portando indícios de proximidade/interação física, mesmo sem modificação química da matriz. Fonte: Autora (2025).

As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelam que a superfície de ruptura da argamassa reforçada com fibras de nylon 66 apresenta uma topografia irregular, caracterizada pela presença de múltiplos alvéolos e sulcos de deslizamento (Figuras 55b e 55c).

Em ampliações menores (Figura 55d), observa-se que a fissura se propagou contornando os grãos de agregado miúdo. Segundo Mehta e Monteiro (2014), este modo de falha, denominado fratura intergranular, é típico em compósitos cimentícios, pois a fissura tende a seguir o caminho de menor energia, que frequentemente reside na Zona de Transição Interfacial (ZTI) entre a pasta de cimento e o agregado, região caracterizada por maior porosidade e cristais de hidróxido de cálcio orientados.

No entanto, a ausência de fibras rompidas rente à superfície e a predominância de cavidades vazias (alvéolos) indicam que o mecanismo de falha governante foi o arrancamento das fibras (*pull-out*). De acordo com Bentur e Mindess (2007), para fibras sintéticas de baixo módulo de elasticidade, como o nylon 66, uma interface fibra-matriz otimizada não deve ser excessivamente forte; ela deve permitir o descolamento (*debonding*) e o subsequente deslizamento friccional da fibra. É justamente esse processo de atrito durante o arrancamento que dissipa a energia cinética da fratura, conferindo ao material a tenacidade e o comportamento pseudo-dúctil observados nos ensaios mecânicos.

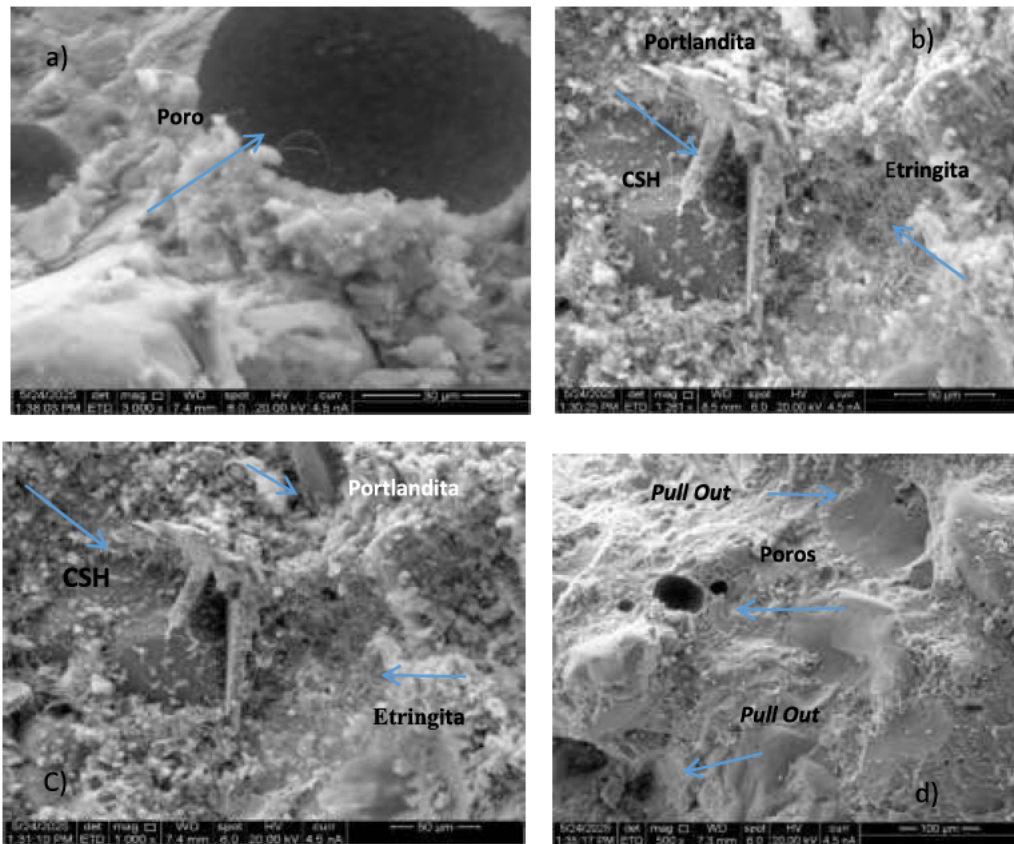
A análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) realizada na região interfacial adjacente aos alvéolos (Figura 56) identificou a presença majoritária de Cálcio (Ca) e Silício (Si). A razão atômica/mássica Ca/Si obtida foi de aproximadamente 1,54.

Conforme aponta Taylor (1997), a fase aglomerante principal do cimento Portland, o Silicato de Cálcio Hidratado (gel C-S-H), apresenta uma estequiometria variável, com razões Ca/Si tipicamente situadas entre 1,5 e 2,0 em pastas hidratadas convencionais. O valor encontrado situa-se dentro desta faixa característica, confirmando que as fibras de nylon estavam efetivamente envolvidas pelos produtos de hidratação do cimento.

A detecção contínua destes elementos ao redor dos pontos de arrancamento demonstra uma adequada molhabilidade da fibra pela pasta de cimento fresca. Segundo John *et al.* (2002), a eficiência do reforço em fibras poliméricas hidrofílicas (como o nylon) depende criticamente dessa capacidade da pasta em permear os filamentos, garantindo que o contato mecânico seja estabelecido em toda a superfície da fibra, maximizando o atrito interfacial sem a necessidade de reações químicas de ligação (como ocorre com fibras de vidro, por exemplo).

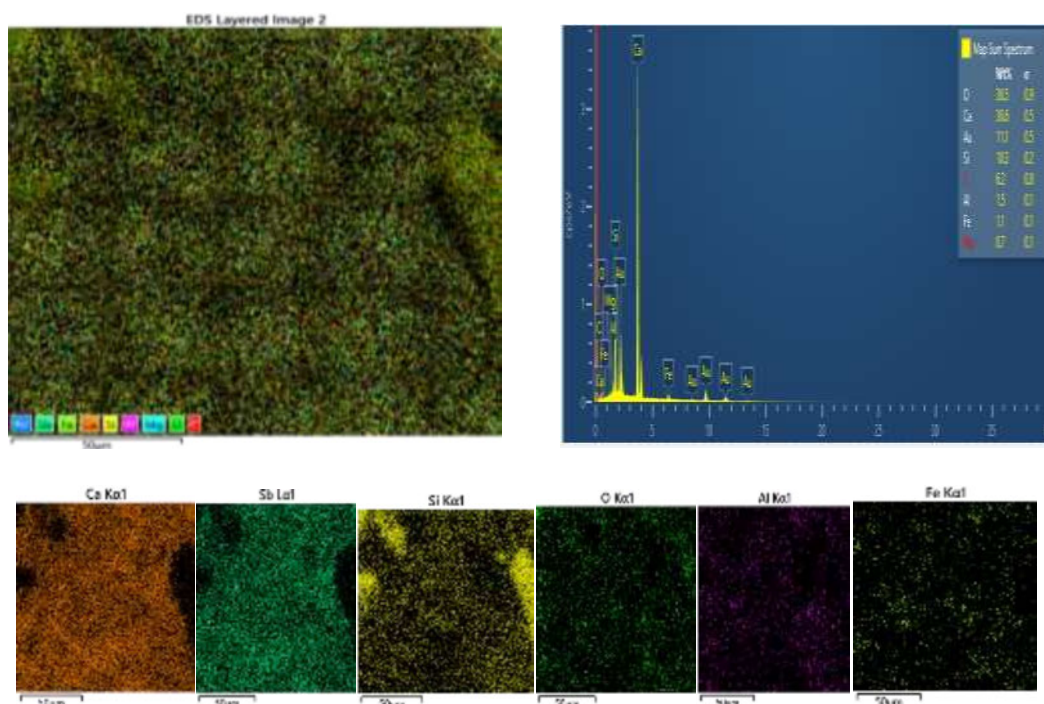
A imagem da Figura 57 a), amostra D, mostram as estruturas esféricas e escuras proeminentes na imagem, são consistentes com cortes transversais ou superfícies de fibras de nylon 66. A forma arredondada e a superfície relativamente lisa (em contraste com o material circundante) são características de fibras poliméricas em uma matriz. A fibra maior, que domina a porção superior direita da imagem, parece estar parcialmente embutida na matriz cimentícia. A textura é granular e significativamente mais rugosa que a da fibra polimérica.

Figura 57. MEV da amostra fraturada no ensaio de resistência à tração na flexão da argamassa com fibras de nylon 66/caulim na proporção 1:0,50 (D) com ampliação de a)3k, b) 1,231k, c)1k, d)500



Nota: As micrografias detalham a interface fibra-matriz modificada. Em (a), a fibra apresenta rugosidade acentuada por partículas de caulim, ampliando o travamento mecânico. As imagens (b) e (c) evidenciam o mecanismo de *pull-out* e a morfologia da pasta hidratada adjacente, composta por **gel C-S-H** denso, placas de **Portlandita** e cristais aciculares de **Etringita** preenchendo os poros, confirmando o desenvolvimento normal das reações de hidratação ao redor do reforço. A imagem (d) contextualiza a fratura na matriz argamassada. Fonte: Autora (2025).

Figura 58. Mapeamento químico por EDS da superfície de fratura da matriz cimentícia adjacente às fibras de nylon 66/ caulim



Nota: O espectro de EDS identifica a presença de Alumínio (Al), elemento marcador da caulinita, confirmando a fixação do revestimento mineral na superfície da fibra de nylon 66. A micrografia de alta resolução evidencia a textura rugosa resultante deste tratamento, que favorece o travamento mecânico, enquanto a detecção simultânea de Cálcio (Ca) e Silício (Si) na interface demonstra a afinidade química (molhabilidade) da matriz cimentícia com a fibra modificada. Fonte: Autora (2025)

A análise detalhada da região interfacial na Amostra D (Figura 57b e 57c) revela não apenas o mecanismo de reforço, mas também a integridade mineralógica da matriz adjacente à fibra.

A morfologia observada é compatível com os produtos clássicos da hidratação do cimento Portland descritos por Mehta e Monteiro (2014) e Taylor (1997). É possível distinguir o Silicato de Cálcio Hidratado (gel C-S-H), que constitui a fase aglomerante principal, apresentando-se como uma massa densa que envolve a fibra.

Nos poros e nas zonas de transição, identificam-se cristais com hábito acicular (em forma de agulha), característicos da etringita (sulfaluminato de cálcio hidratado), e estruturas laminares hexagonais, típicas da portlandita (hidróxido de cálcio). Segundo Scrivener (2004), a presença destas fases cristalinas bem formadas na interface indica que a adição do caulim (material inerte ou de baixa reatividade nesta forma) não prejudicou a

cinética de hidratação e pode ter atuado como ponto de nucleação física, favorecendo o crescimento dos cristais diretamente sobre a superfície do reforço.

Quanto ao mecanismo de ancoragem, a imagem 57a) destaca a rugosidade superficial conferida pelo caulim. De acordo com Bentur e Mindess (2007), em fibras poliméricas onde a ligação química é naturalmente fraca, a introdução de rugosidade superficial é a estratégia mais eficiente para aumentar a tensão de cisalhamento interfacial. O travamento mecânico (*interlocking*) gerado pelas partículas de caulim, somado à densidade da matriz de C-S-H/Portlandita observada, justifica o comportamento de *pull-out* com alta dissipação de energia, fundamental para o ganho de tenacidade do compósito.

A quantificação dos elementos principais na região interfacial, baseada nos espectros de EDS, Figura 58, indicou concentrações de 30,6% para o Cálcio (Ca) e 10,3% para o Silício (Si) em peso. A razão mássica Ca/Si resultante é de aproximadamente 2,97.

Este valor, superior à faixa estequiométrica típica do gel C-S-H, situada entre 1,5 e 2,0 (TAYLOR, 1997), denota uma zona de transição enriquecida por Hidróxido de Cálcio (Portlandita). Este fenômeno de acúmulo de cálcio na interface é consistente com o "efeito de parede", onde o empacotamento ineficiente das partículas de cimento junto às inclusões favorece a formação de grandes cristais de CH e etringita (SCRIVENER *et al.*, 2004).

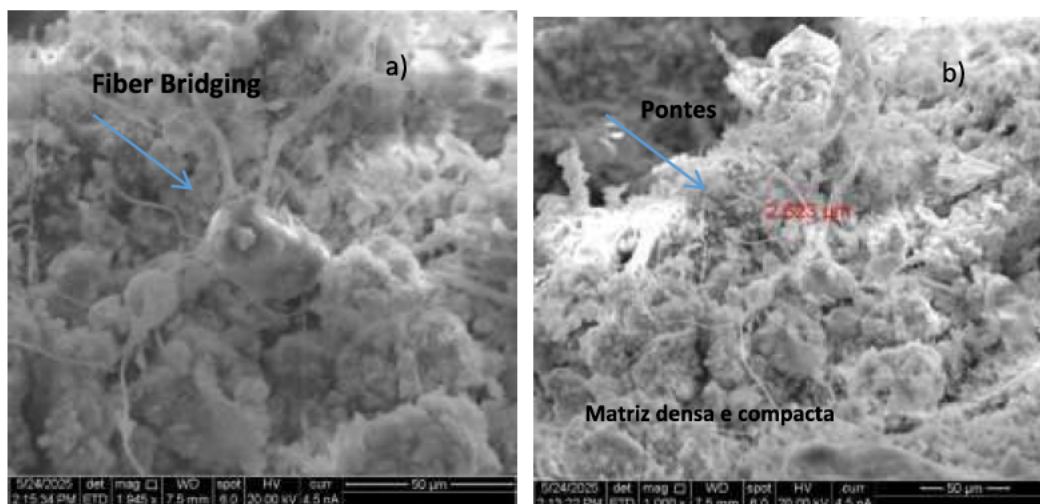
Este dado analítico corrobora diretamente as observações morfológicas realizadas vias MEV (Figura 57b), onde foram identificadas placas hexagonais de cristais de CH depositadas sobre a fibra e entremeadas ao gel de hidratação, morfologia esta típica da portlandita bem cristalizada (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

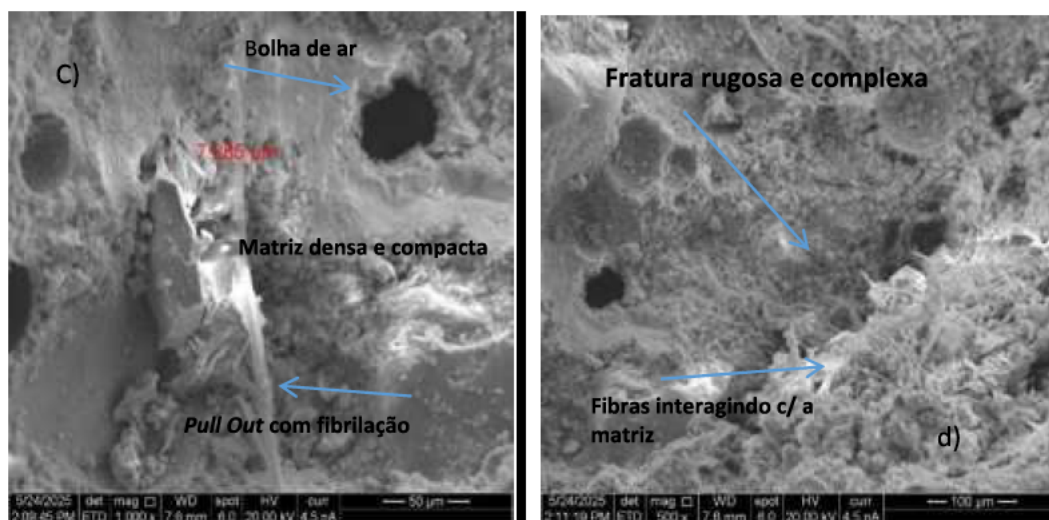
A alta concentração de cálcio na interface sugere que a superfície da fibra modificada com caulim atuou efetivamente como substrato para a nucleação preferencial destes produtos de hidratação. Segundo Bentur e Mindess (2007), inclusões que favorecem a nucleação podem densificar a zona de transição, mitigando a porosidade excessiva. Embora a reação pozolânica tenda a consumir a portlandita a longo prazo, a sua presença abundante e bem cristalizada nesta idade de análise confirma que a fibra está

fisicamente encapsulada por uma matriz mineral densa, garantindo a continuidade necessária para a transferência de esforços mecânicos.

A imagem da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**59 a), amostra F, de uma superfície de fratura de um corpo de prova rompido em um ensaio de tração à flexão aos 28 dias. A característica mais notável da matriz de fundo é sua aparência densa e compacta. Ao contrário das amostras anteriores, há uma ausência de porosidade grosseira. Possível resultado direto da reação pozolânica do metacaulim: O metacaulim reage com o hidróxido de cálcio (um subproduto da hidratação do cimento) para formar mais C-S-H (o "ligante" principal). Essa reação consome um produto cristalino e "fraco" (hidróxido de cálcio) para criar um ligante denso e "forte" (C-S-H), refinando a estrutura de poros e aumentando a resistência da matriz. Esta imagem mostra o comportamento ideal das fibras de reforço. Os filamentos longos e finos que cruzam a imagem são as fibras de nylon. Sua principal característica aqui é que elas estão atuando como "pontes" (*bridges*), conectando as duas faces de uma microfissura que se formou durante o ensaio de tração.

Figura 59. MEV da amostra fraturada no ensaio de resistência à tração na flexão da argamassa com fibras de nylon/metacaulim na proporção 1:0,50 com ampliação de a)1,945k, b)1k, c)1k, d)500





Nota: (a) Ampliação de 1.945x: Fibras esticadas atuando em mecanismo de *bridging* (ponte), sem descolamentos na base, indicando alta adesão; (b) Ampliação de 1.000x: Matriz densificada pela reação pozolânica, livre de porosidade grosseira; (c) Ampliação de 1.000x: Canal de arrancamento (*pull-out*) exibindo microfibrilas desfibriladas nas paredes, evidência de atrito severo e alta dissipação de energia; (d) Ampliação de 500x: Visão panorâmica de uma fratura tortuosa e coesa, contrastando com a fragilidade da amostra com caulim. **Fonte:** Autora (2025).

A análise das micrografias da Amostra F (Figura 59) revela uma transformação fundamental na microestrutura do compósito, atribuída à reatividade do metacaulim. Ao contrário das amostras anteriores, a matriz de fundo apresenta-se densa e compacta, com ausência notável de porosidade grosseira (Figura 59b).

Segundo Isaia (2011) e Mehta e Monteiro (2014), este refinamento de poros é resultado direto da reação pozolânica, onde o metacaulim consome o hidróxido de cálcio para formar C-S-H secundário. Esta ação não apenas fortalece a pasta de cimento intrínseca, mas otimiza a Zona de Transição Interfacial (ZTI), eliminando os defeitos que usualmente iniciam a fratura."

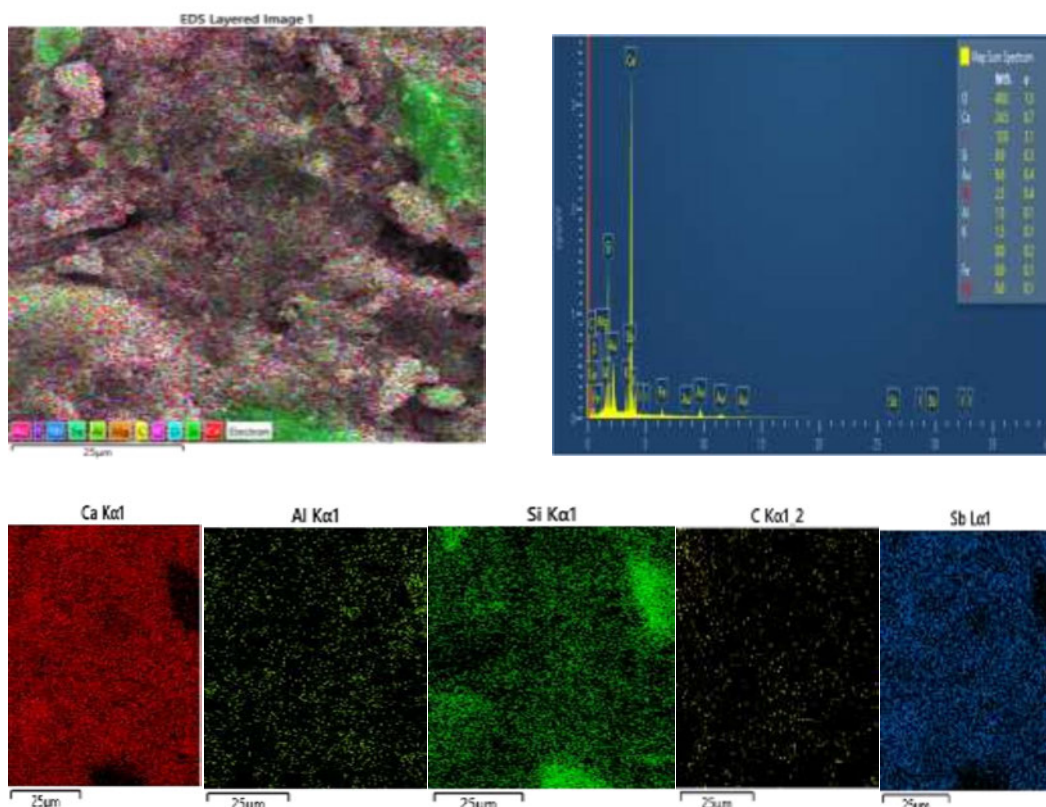
A eficiência da transferência de carga é evidenciada por dois fenômenos distintos observados nas imagens. Primeiro, a Figura 58a demonstra o mecanismo de *fiber bridging* (ponte de fibras), onde os filamentos aparecem tensionados e firmemente ancorados, resistindo à abertura da fissura sem os vazios de descolamento (*gaps*) observados na amostra com caulim. Segundo, e mais significativo, a Figura 59 c) captura um evento de *pull-out* acompanhado de fibrilação. O canal deixado pela fibra arrancada contém microfibrilas e filamentos desfibrilados aderidos às paredes. De acordo com Bentur e Mindess (2007), a fibrilação ocorre quando a tensão de cisalhamento interfacial

excede a resistência coesiva interna do polímero. Isso prova que a adesão química/física promovida pelo metacaulim foi tão intensa que, durante o arrancamento, a fibra sofreu danos superficiais severos, dissipando uma quantidade de energia muito superior ao deslizamento simples."

A comparação macroscópica (500x - Figura 59d) consolida a distinção entre os desempenhos. Enquanto a Amostra D (Caulim) exibiu uma fratura dominada por 'soquetes' vazios e desagregação, a Amostra F (Metacaulim) apresenta uma superfície de fratura rugosa e tortuosa.

Esta topografia complexa indica que a fissura foi forçada a contornar obstáculos e romper zonas de alta resistência, um processo que consome mais energia. A presença de aglomerados de metacaulim residual perfeitamente integrados à matriz (sem gaps) confirma que, mesmo as partículas não reagidas, atuaram como *filler* funcional, garantindo a continuidade da microestrutura. Em suma, o sistema evoluiu de uma falha por incompatibilidade (na amostra com caulim) para um sucesso por sinergia (na amostra com metacaulim).

Figura 60. Mapeamento químico por EDS da superfície de fratura da matriz cimentícia adjacente às fibras de nylon 66/metacaulim



Nota: As imagens de MEV evidenciam uma interface fibra-matriz densificada, com refinamento de poros atribuído à reação pozolânica. O espectro de EDS destaca a presença de Alumínio (Al), marcador do metacaulim, e uma distribuição balanceada de Cálcio (Ca) e Silício (Si), indicando a formação de C-S-H secundário e o consumo de Portlandita na Zona de Transição Interfacial (ZTI). Fonte: Autora (2025).

A análise integrada da Amostra F (reforçada com fibras de Nylon 66/metacaulim) demonstra que a superioridade mecânica deste compósito tem origem na sinergia físico-química entre a fibra modificada e a matriz cimentícia.

A espectroscopia de energia dispersiva, Figura 60, quantificou os elementos na região interfacial, indicando 24,50% de Cálcio, 8,90% de Silício e 1,50% de Alumínio. A razão mássica Ca/Si calculada foi de 2,75.

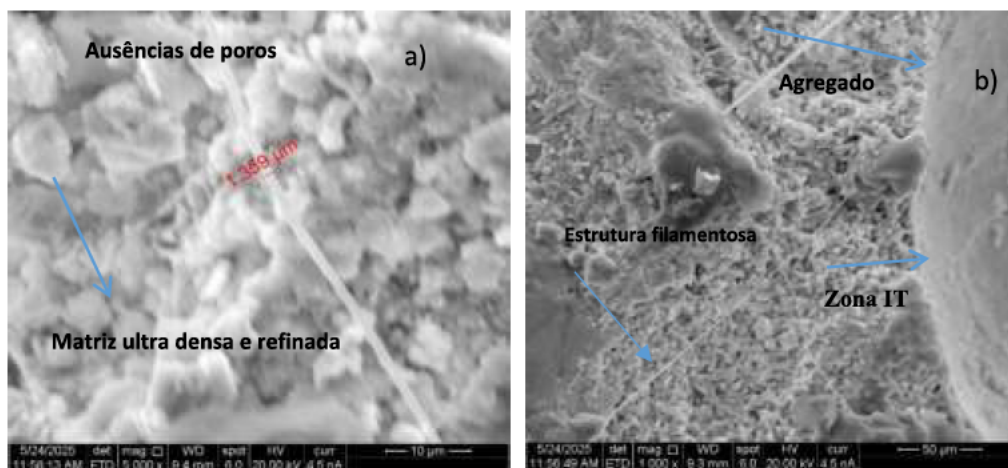
Segundo Isaia (2011), a diminuição da relação Ca/Si, aliada à presença de Alumínio na estrutura do gel (formação de C-A-S-H), é um indicativo claro da atividade pozolânica. O metacaulim consome progressivamente o hidróxido de cálcio (fase fraca e solúvel) para formar silicatos e aluminatos complexos, que densificam a interface.

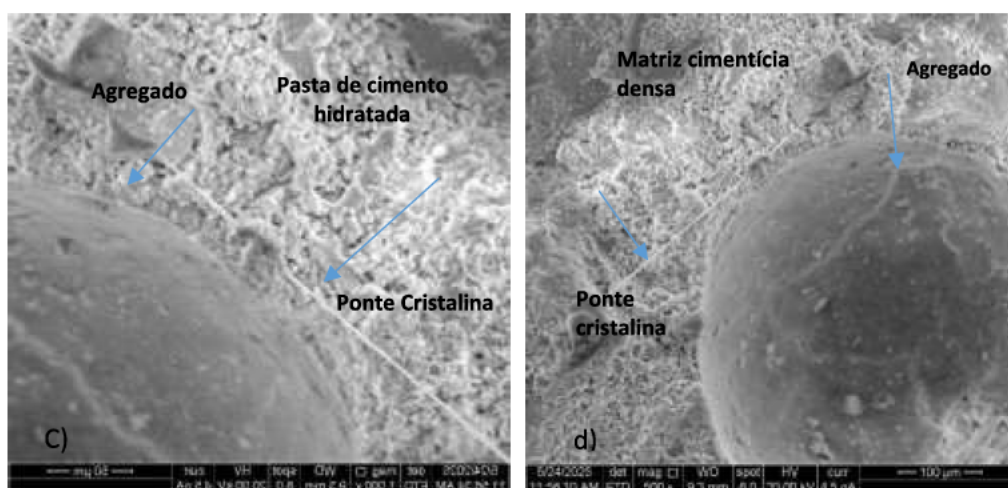
Os dados químicos explicam a microestrutura robusta observada nas Figuras 59b) e 59d). A matriz ao redor das fibras apresenta-se coesa, sem a porosidade intergranular típica da amostra de controle. Esta densificação aumentou a eficiência do mecanismo de ancoragem, levando ao fenômeno de fibrilação observado durante o *pull-out* (Figura 59c).

Conforme postulado por Bentur e Mindess (2007), quando a matriz é densificada por adições minerais ativas, a zona de transição deixa de ser o "elo fraco". Isso força a fibra a dissipar energia por deformação e atrito interno (desfibramento) antes de ser arrancada, justificando a elevada tenacidade e o comportamento de endurecimento por deformação (*strain-hardening*) sugerido pelos ensaios mecânicos.

A imagem 61 a), amostra G, apresenta uma matriz cimentícia ultradensa e refinada. Assim como observado anteriormente, a característica dominante é a extrema densidade e compacidade da matriz. A alta magnificação enfatiza a ausência de porosidade capilar significativa. Este é um testemunho da eficácia combinada do superplastificante e da adição de 1% de metacaulim: O MC-Power Flow reduz drasticamente a relação água/cimento proporcionada por este aditivo e resulta em um empacotamento muito mais eficiente das partículas de cimento durante a hidratação. As partículas finas de metacaulim atuam como núcleos de nucleação para a hidratação e reagem pozolanicamente com o hidróxido de cálcio, gerando mais C-S-H (silicato de cálcio hidratado). Este C-S-H adicional preenche os espaços vazios na microestrutura, levando a um refinamento da rede de poros e ao aumento da densidade.

Figura 61. MEV da amostra fraturada no ensaio de resistência à tração na flexão da argamassa com metacaulim na proporção 1% com ampliação de a) 1,945k b) 1k, c) 1k d) 500





Nota: (a) e (b) Ampliações de 1.945x e 1.000x: Detalhe da matriz cimentícia ultradensa, evidenciando o efeito de refinamento de poros proporcionado pelo metacaulim; (c) Ampliação de 1.000x: Zona de Transição Interfacial (ITZ) compacta e presença de estruturas filamentosas (etringita/C-S-H) preenchendo vazios; (d) Ampliação de 500x: Visão geral da homogeneidade da pasta e a formação de pontes cristalinas entre os agregados. **Fonte:** Autora (2025).

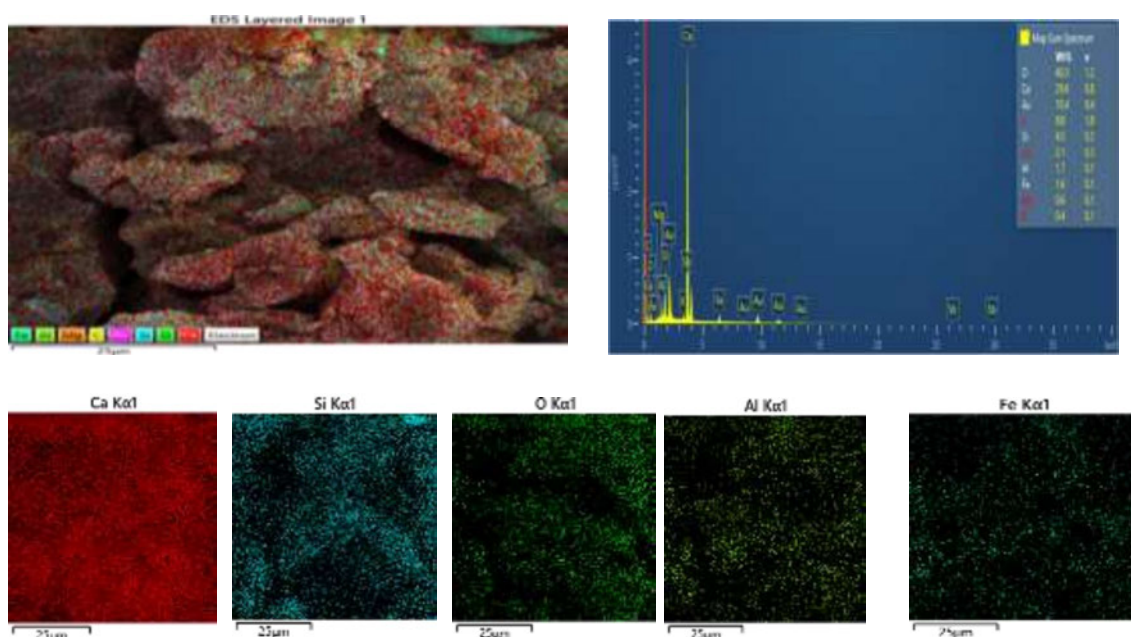
As micrografias da Figura 61 revelam uma microestrutura extremamente compacta, distinta das argamassas convencionais. Em relação ao refinamento de poros destaca-se uma "matriz ultradensa e refinada" e a "ausência de poros" visíveis nas ampliações de 1.000x e 1.945x. Segundo Isaia (2011), as partículas ultrafinas do metacaulim atuam preenchendo os vazios entre os grãos de cimento (efeito *filler*), bloqueando a conectividade dos poros capilares. Na Zona de Transição (ITZ): A imagem identifica a "Zona IT" (Interface Agregado-Pasta) como uma região contínua. Em concretos comuns, esta seria uma zona porosa. A presença do metacaulim densifica esta região através da reação pozolânica, que consome a portlandita (fase fraca) e precipita C-S-H secundário nos espaços vazios, conforme descrito por Mehta e Monteiro (2014). As estruturas filamentosas provavelmente correspondem a cristais de etringita estabilizada ou agulhas de C-S-H (Tipo I) crescendo nos poros remanescentes. As "pontes cristalinas" indicam a continuidade do gel de hidratação ligando os agregados, criando uma rede tridimensional sólida que confere resistência mecânica.

Enquanto a literatura clássica, como Taylor (1997) e Mehta & Monteiro (2014), descreve a etringita típica como agulhas curtas e prismáticas formadas em 'ninhos' compactos devido à restrição espacial na pasta endurecida, as amostras com 1% de metacaulim desafiam esse padrão.

Concordando com observações de Scrivener *et al.* (2004) sobre a Zona de Transição Interfacial, a maior porosidade inicial nesta região permitiu o crescimento livre dos cristais. O metacaulim garantiu o suprimento de alumina reativa, resultando em filamentos que funcionam como 'pontes cristalinas'. Este mecanismo transforma a ZTI de uma zona de fragilidade em uma zona de transferência de carga, explicando o desempenho mecânico superior sem a necessidade de fibras exógenas.

A análise da composição química elementar da superfície de fratura, realizada via Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), é apresentada na Figura 62. Esta análise visa correlacionar a morfologia observada nas micrografias com a constituição mineralógica da matriz cimentícia aditivada com 1% de metacaulim.

Figura 62. Mapeamento químico por EDS da superfície de fratura da matriz cimentícia adjacente à metacaulim



Monteiro (2014), essa estequiometria é característica da formação de Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H), o principal produto de hidratação responsável pelas propriedades de resistência mecânica e coesão da pasta de cimento. A sobreposição das manchas de densidade nos mapas de distribuição de Cálcio (Ca) e Silício (Si) confirma a onipresença desta fase aglutinante, indicando uma matriz bem hidratada e quimicamente homogênea.

Um aspecto crítico desta análise reside na detecção de Alumínio (1,7%) disperso na matriz. A presença deste elemento valida a hipótese microestrutural levantada anteriormente sobre a natureza das estruturas filamentosas encontradas na Zona de Transição Interfacial (ZTI). Conforme estabelecido por Taylor (1997), a etringita (AFt) é um trissulfoaluminato de cálcio hidratado ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$). Portanto, a disponibilidade de íons de alumínio na solução dos poros — provenientes tanto do clínquer quanto da reação pozolânica da alumina reativa do metacaulim — constitui o pré-requisito termodinâmico essencial para a cristalização destas agulhas. A detecção do Alumínio pelo EDS afasta a possibilidade de as "pontes" observadas serem artefatos ou fibras orgânicas exógenas, confirmando-as como produtos de hidratação mineral (etringita) que reforçam a interface.

Cabe ressaltar a identificação de um pico expressivo de Ouro (Au, 10,4%) e a presença de Carbono (C, 8,8%). O primeiro é atribuído exclusivamente ao processo de metalização (*sputtering*) necessário para conferir condutividade à amostra durante a microscopia, não sendo constituinte da argamassa. Já o teor de carbono pode estar associado à carbonatação superficial da amostra ou a resíduos do adesivo de fixação do *stub*, conforme discutido em análises microestruturais de cimentos (Scrivener et al., 2016). Embora o Enxofre seja um constituinte essencial da etringita (SO_4), sua quantificação via EDS foi prejudicada pela sobreposição espectral com o pico de Ouro (Au) utilizado no recobrimento da amostra. Portanto, a identificação baseou-se na morfologia acicular associada à detecção inequívoca de Alumínio (Al), elemento ausente no gel C-S-H circundante.

Em síntese, os dados de EDS da Figura 62 corroboram a formação de uma matriz densa de C-S-H e fornecem a assinatura química necessária (presença de Al) para sustentar o mecanismo de auto reforço por pontes de etringita proposto neste estudo.

4.2.4 Análise integrada da caracterização física e química, morfológica e desempenho mecânico e microestrutura das amostras.

✓ Sistema 1: Matriz cimentícia + Fibra de Nylon 66

O papel das fibras de nylon 66 quando sozinhas (Amostra B) são muito eficazes em idades jovens (7 dias), mas seu benefício relativo diminui aos 28 dias, tanto na compressão quanto na tração. Essas fibras atuam como pontes, "costurando" as faces da fissura e resistindo à sua abertura. Para que a fratura progrida, é necessário aplicar mais energia para arrancar essas fibras de seus alojamentos na matriz. É este processo de arrancamento, visível como alvéolos e canais nas imagens de maior magnificação, que confere à argamassa sua maior resistência à tração e tenacidade em comparação com a argamassa sem fibras. Em resumo, as imagens confirmam um mecanismo de falha multi-escala: uma fratura intergranular macroscópica que é combatida a nível microscópico pelo reforço e dissipação de energia proporcionados pelo arrancamento das fibras de nylon, mas não acontece uma boa interação com matriz cimentícia.

Por fim, a técnica SBS permitiu a obtenção de fibras de nylon 66 com morfologia adequada para aplicação em compósitos, apresentando as seguintes características:

Morfologia: As micrografias (MEV) evidenciaram fibras com superfície lisa, contínua e sem defeitos, com diâmetros variando entre 40 nm e 625 nm (média de 162 nm). Esta dimensão submicrométrica é consistente com a literatura para a técnica SBS, aproximando-se dos resultados de Ardestani et al. (2021)² e Monsores et al. (2022).

Integridade Química (FTIR): O espectro infravermelho confirmou a estrutura química do polímero, identificando as bandas características de estiramento N-H (3305 cm^{-1}), amida I (1641 cm^{-1}) e amida II (1540 cm^{-1})⁴. Segundo Smith (2023) e Yang *et al.* (2021)⁵, a preservação destes grupos funcionais (que contêm oxigênio e nitrogênio) é fundamental, pois pode favorecer a interação físico-química com a matriz hidratada.

Estabilidade Térmica: As análises de TG e DSC demonstraram que a fibra suporta as condições de cura do cimento, com degradação térmica principal iniciando-se apenas acima de 330°C ⁶ e temperatura de fusão T_m de $260,43^{\circ}\text{C}$ ⁷.

Desempenho Mecânico da Argamassa: A incorporação de 1% de fibras de nylon resultou em um incremento no desempenho mecânico, atuando na contenção da fissuração da

matriz. Observou-se um aumento de resistência em relação à referência de 7,77% aos 7 dias e 3,46% aos 28 dias. Este ganho sugere que a rede de fibras contribuiu para a integridade do compósito sob carga.

Capilaridade: Os ensaios indicaram um coeficiente de capilaridade médio de 0,0142 g/cm², demonstrando que a inclusão das fibras não comprometeu a compacidade da mistura.

Análise Microestrutural da Interface e Mecanismo de Falha: A análise da superfície de fratura por MEV e EDS esclareceu o modo de atuação do reforço, descartando ruptura frágil da fibra e confirmando a predominância de mecanismos de dissipação de energia. Mecanismo de *Pull-out*: As imagens de alta magnificação revelaram a presença de alvéolos (cavidades vazias) e sulcos de deslizamento na matriz, evidenciando que as fibras resistiram à abertura de fissuras através do arrancamento (*pull-out*)¹⁰. Conforme Bentur e Mindess (2007), este comportamento é ideal para fibras de baixo módulo, pois o atrito gerado durante o deslizamento confere tenacidade ao material.

Fratura Intergranular: A fissuração propagou-se preferencialmente pela Zona de Transição Interfacial (ZTI) ao redor dos agregados¹², região tipicamente mais frágil, onde as fibras atuaram como pontes de transferência de tensão.

Aderência Fibra-Matriz (EDS): A análise química na região interfacial dos alvéolos detectou uma razão Ca/Si de aproximadamente 1,5413. Segundo Taylor (1997)¹⁴, esta estequiometria corresponde ao gel C-S-H (Silicato de Cálcio Hidratado). O envolvimento da fibra pelo C-S-H e pela Portlandita confirma uma boa molhabilidade e encapsulamento pela pasta garantindo o atrito mecânico necessário para o reforço sem a necessidade de reações químicas de ligação.

✓ **Sistema 2: Matriz cimentícia + Fibra de Nylon 66+ Caulim**

De um modo geral, as fibras de nylon 66 associadas ao caulim apresentaram na análise do MEV uma microestrutura deficiente e com falhas críticas. Os principais problemas identificados foram: O caulim, por ser inerte, formou grandes aglomerados em vez de se dispersar, atuando como um defeito concentrador de tensão. Uma péssima adesão interfacial quando se observa uma adesão muito fraca em todas as interfaces (nylon - caulim-cimento). Isso foi evidenciado pelos grandes vazios de "*pull-out*" das fibras e "soquetes" deixados pelos aglomerados que se soltaram. No entanto, a adição de caulim

parece ser prejudicial para o desempenho inicial desta propriedade, mas o efeito se tornou bastante positivo com a cura da argamassa, como visto no resultado expressivo da Amostra D aos 28 dias com um aumento de 59,53 % e 28,23 %, em relação a amostra referência, A.

Contudo, a modificação das fibras de nylon com caulim, produzidas via *Solution Blow Spinning* (SBS), resultou em alterações morfológicas e químicas significativas que impactaram diretamente o desempenho do compósito:

Morfologia e Dispersão: A adição de caulim na proporção 1:0,50 resultou em fibras com diâmetro médio de 316,40 nm. Observou-se um fenômeno interessante onde a maior concentração de carga (1:0,50) produziu fibras mais finas do que a concentração intermediária (1:0,25), atribuído ao aumento da condutividade elétrica da solução, que intensifica o estiramento do jato durante a fiação. No entanto, esta proporção apresentou maior tendência à aglomeração das partículas de caulim, gerando uma superfície com maior rugosidade.

Interação Química (FTIR): A espectroscopia confirmou a interação efetiva entre a matriz polimérica e a carga inorgânica. O deslocamento da banda de estiramento N-H de 3370 cm^{-1} (nylon puro) para 3309 cm^{-1} (compósito) indica a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila do caulim e os grupos amida do nylon. Segundo Wu e Liao (2002) e Silverstein et al. (2005), esse comportamento espectral evidencia uma forte interação interfacial.

Comportamento Térmico (DSC): A incorporação do caulim reduziu a temperatura de fusão (T_m) de 260,43°C para 256,68°C. Conforme explicado por Sinha Ray e Okamoto (2003), as partículas inorgânicas perturbam a continuidade cristalina do polímero, resultando em cristais menos perfeitos que fundem a temperaturas inferiores.

A inserção de 1% destas fibras na matriz cimentícia promoveu aumentos expressivos na resistência mecânica, superando o desempenho da argamassa de referência (Amostra A):

Resistência à Compressão: A amostra com fibras na proporção 1:0,50 (Amostra D) apresentou o melhor desempenho aos 28 dias, atingindo 28,29 MPa, o que representa um aumento de 59,53% em relação à referência.

Resistência à Tração: Houve também ganho significativo na tração. A Amostra D registrou um aumento de 28,23% aos 28 dias em comparação à referência.

Este desempenho sugere que a modificação com caulim foi eficaz em transformar a fibra em um reforço ativo, não apenas preenchendo vazios, mas atuando na transferência de tensões.

A análise da interface fibra-matriz via MEV e EDS (Figuras 55 e 56) elucida os mecanismos responsáveis pelo ganho de resistência:

Interface e Travamento Mecânica - A micrografia revela que a superfície das fibras apresenta rugosidade acentuada devido às partículas de caulim.

Mecanismo de Ancoragem: De acordo com Bentur e Mindess (2007), em fibras poliméricas onde a ligação química é fraca, a rugosidade superficial é crucial para aumentar a tensão de cisalhamento interfacial. O "travamento mecânico" (*interlocking*) proporcionado pelo caulim permitiu um comportamento de *pull-out* (arrancamento) com alta dissipação de energia, evitando a falha catastrófica.

Molhabilidade: A detecção simultânea de Cálcio e Silício na superfície da fibra via EDS demonstra a afinidade química e a boa molhabilidade da matriz cimentícia sobre a fibra modificada.

A análise química e morfológica da ZTI revelou uma microestrutura densa e rica em produtos de hidratação:

Produtos de Hidratação: Foram identificados gel C-S-H denso, placas hexagonais de Portlandita e cristais de Etringita preenchendo os poros adjacentes à fibra. Segundo Scrivener (2004), isso indica que o caulim pode ter atuado como ponto de nucleação física, favorecendo o crescimento de cristais na superfície do reforço.

Efeito de Parede (EDS): A análise de EDS na interface mostrou uma razão Ca/Si elevada, de aproximadamente 2,97. Este valor, superior ao estequiométrico do C-S-H (1,5-2,0 conforme Taylor, 1997), confirma o acúmulo de Portlandita na interface, característico do "efeito de parede". Embora seja tipicamente uma zona fraca, a densificação observada

e o intertravamento físico compensaram essa característica, garantindo a transferência de esforços.

Portanto a inserção de 1% de fibra de nylon 66 modificada com caulim foi determinante para alterar a superfície da fibra criando rugosidade que maximizou a ancoragem mecânica (*interlocking*), melhorar a interação química e reforçou a matriz: resultando em ganhos de quase 60% na resistência à compressão e 28% na tração, validados pelo mecanismo de pull-out observado na fratura.

✓ **Sistema 3: Matriz cimentícia + Fibra de Nylon 66 + Metacaulim**

Na amostra F, temos que na substituição do caulim inerte pelo metacaulim reativo, o sistema apresentou um desempenho mecânico esperado: Uma resistência à Compressão: Boa a alta, devido à matriz mais densa. E a resistência à tração significativamente alta. Amostra F apresentou aos 28 dias com um aumento de 63,91 % e 18,08 %, em relação a amostra referência, A. A excelente adesão permitiu que as fibras funcionassem como reforço eficaz.

Em relação a microestrutura, o metacaulim reagiu com a matriz, consumindo subprodutos fracos e gerando mais C-S-H (o "ligante"), resultando em uma pasta mais densa e refinada. Apresentou excelente adesão interfacial, tendo como melhoria principal a forte ligação entre a fibra de nylon 66/metacaulim e a matriz cimentícia, eliminando os vazios de "*pull-out*". A ocorrência de "*fiber bridging*" (ponte de fibras), onde as fibras permanecem intactas e seguram a fissura, o "*pull-out* com fibrilação", onde a fibra é arrancada, mas com um alto custo energético devido à forte fricção e ao desfiamento da fibra demonstram eficazmente o mecanismo de uma boa tenacidade.

Portanto a modificação das fibras de nylon com metacaulim via *Solution Blow Spinning* (SBS) gerou um reforço com propriedades morfológicas e químicas distintas, otimizadas para a interação com a matriz cimentícia.

Morfologia e Estrutura: As fibras produzidas na proporção 1:0,50 apresentaram diâmetro médio de 1,60 μm e morfologia híbrida caracterizada por elevada rugosidade e presença de estruturas de ancoragem (*beads*). Conforme Medeiros (2009), a viscosidade aumentada pela carga sólida dificulta o estiramento no processo SBS, resultando em fibras mais espessas e rugosas. Esta superfície "sartuosa" é benéfica, pois promove o

intertravamento mecânico (*mechanical interlocking*) na matriz, potencializando a transferência de tensões.

Interação Química (FTIR): A análise espectroscópica confirmou a integridade da matriz de nylon 66 e a incorporação efetiva do metacaulim. A região da "impressão digital" ($1000-1100\text{ cm}^{-1}$) exibiu bandas características de ligações Si-O e Al-O, confirmando a presença da carga mineral. A ausência de deslocamentos químicos significativos nas bandas funcionais do polímero indica que a interação é predominantemente física, sem comprometer a estrutura cristalina do nylon.

Comportamento Térmico (DSC): Observou-se uma redução na temperatura de fusão (T_m) para $257,00^{\circ}\text{C}$, ligeiramente inferior ao nylon puro. Segundo Liu *et al.* (2004), cargas inorgânicas podem perturbar o empacotamento das cadeias poliméricas, gerando cristais menos perfeitos que fundem a temperaturas menores, mas sem prejudicar a estabilidade térmica necessária para a aplicação.

A incorporação de 1% de fibras de nylon 66/metacaulim resultou em ganhos expressivos de resistência, superando tanto a referência quanto as formulações com caulim:

Resistência à Compressão: A Amostra F (proporção 1:0,50) atingiu 29,07 MPa aos 28 dias, representando um aumento de 63,91% em relação à referência (17,73 MPa).

Resistência à Tração: O ganho na tração foi de 18,08% aos 28 dias para a Amostra F (6,51 MPa) comparado à referência (5,51 MPa).

Mecanismo de Sinergia: O desempenho superior é atribuído à dupla função do metacaulim: como carga na fibra (gerando rugosidade para ancoragem) e como material pozolânico na interface (densificando a ZTI).

A microscopia e a análise química elucidam como a reatividade do metacaulim transformou a microestrutura do compósito:

Densificação da Matriz e Reação Pozolânica As imagens de MEV (Figura 57) revelam uma matriz densa e compacta, livre de porosidade grosseira ao redor das fibras;

Refinamento de Poros: Conforme Isaia (2011) e Mehta & Monteiro (2014), o metacaulim reage com o hidróxido de cálcio (Portlandita) para formar C-S-H secundário, preenchendo os vazios capilares e refinando a estrutura de poros na Zona de Transição Interfacial (ZTI).

Evidência Química (EDS): A análise da superfície de fratura (Figura 57) indicou uma razão Ca/Si de 2,75 e a presença de Alumínio (1,5%). A formação de produtos C-A-S-H e a densificação da pasta confirmam a atividade pozolânica na interface, eliminando o "elo fraco" típico de compósitos cimentícios.

A topografia da fratura e o estado das fibras após o ensaio comprovam a eficiência da transferência de carga:

Fibrilação e Pull-out: A Figura 57c mostra um canal de arrancamento com microfibrilas aderidas às paredes. Segundo Bentur e Mindess (2007), essa "fibrilação" ocorre quando a adesão interfacial é tão forte que excede a coesão interna do polímero, forçando a fibra a desfibrilar e dissipar alta energia por atrito antes de ser arrancada.

Fiber Bridging: Observou-se o mecanismo de ponte (*bridging*), onde as fibras aparecem tensionadas e sem descolamentos na base, costurando as microfissuras e impedindo sua propagação imediata.

Fratura Tortuosa: A superfície de ruptura rugosa e complexa (Figura 57d) indica que a fissura foi forçada a percorrer um caminho tortuoso, consumindo mais energia do que na fratura frágil da matriz simples.

Por fim, a inserção de 1% de fibras de nylon 66/metacaulim resultou em um compósito cimentício de alto desempenho. A sinergia entre o travamento mecânico (proporcionado pela rugosidade da fibra) e a densificação química da interface (via reação pozolânica do metacaulim) elevou a resistência à compressão em ~64% e modificou o modo de falha para um mecanismo tenaz, caracterizado por *pull-out* com alta dissipação de energia.

✓ **Sistema 4: Matriz cimentícia + Metacaulim + Aditivo MC-Power Flow (em Fibras)**

Na amostra G, o desempenho mecânico da resistência à compressão foi muito alto, o maior entre os quatros sistemas, devido à matriz ultradensa, 93,42% de aumento em relação a amostra A. Na resistência à tração na flexão, o aumento foi notavelmente alto para um material sem reforço de fibras, graças à qualidade da matriz e ao efeito das pontes cristalinas. Sua tenacidade aparenta ser maior que a do Sistema 1, mas inferior à do Sistema 2, pois carece do principal mecanismo de absorção de energia em grandes deformações, que é o arrancamento das fibras, neste caso a fratura seria mais abrupta.

Em relação a microestrutura, este sistema representou o pico da otimização química da matriz. As imagens revelaram: Uma matriz ultradensa: A sinergia entre o superplastificante (que permitiu baixa relação água/cimento) e o metacaulim criou uma matriz de baixíssima porosidade e altíssima compacidade. A descoberta mais notável foi o crescimento de longos cristais de etringita através da Zona de Transição Interfacial (ZTI), "costurando" a pasta de cimento aos agregados e reforçando o elo mais fraco do material, ou seja, o "Auto Reforço" por Pontes Cristalinas.

A incorporação de 1% de metacaulim (MK) de alta reatividade na argamassa resultou em uma modificação profunda na microestrutura e no desempenho mecânico, atuando através de mecanismos físicos (efeito filler) e químicos (reação pozolânica).

A análise prévia do metacaulim confirmou sua adequação como adição mineral ativa conforme a norma ABNT NBR 15894-1:2010.

Mineralogia (DRX): O difratograma revelou um "halo amorfo" entre 15° e 35° (2theta), indicativo da desestruturação cristalina da caulinita durante a calcinação. Essa estrutura amorfa é o principal indicador de alta reatividade pozolânica.

Propriedades Físicas: O material apresentou área superficial específica (BET) de 25,13 m²/g, superior ao mínimo normativo (15 m²/g), e finura elevada (apenas 1,5% retido na peneira 45 µm).

Índice de Desempenho: O ensaio com cimento Portland resultou em um índice de 136% aos 7 dias, comprovando sua alta capacidade de reação com o hidróxido de cálcio.

A adição de apenas 1% de metacaulim promoveu ganhos de resistência muito superiores aos observados em argamassas convencionais, indicando uma otimização eficiente da matriz:

Resistência à Compressão: aos 28 dias, a Amostra G atingiu 34,30 MPa, comparada a 17,73 MPa da referência (Amostra A). Isso representa um aumento extraordinário de 93,42% na resistência.

Resistência à Tração na Flexão: Aos 28 dias, a resistência subiu para 7,91 MPa (vs. 5,51 MPa da referência), um ganho de 43,47%.

Segundo Isaia (2011), ganhos dessa magnitude com baixos teores de adição são explicados pelo efeito de nucleação heterogênea, onde as partículas finas de metacaulim aceleram a hidratação do cimento, além do refinamento de poros que eleva a compacidade do material.

As imagens de microscopia (Figura 61) e a análise química (Figura 62) explicam a origem do desempenho mecânico superior. As micrografias revelam uma matriz descrita como "ultradensa e refinada", com notável ausência de poros visíveis, Conforme Mehta e Monteiro (2014), o metacaulim reage com a portlandita (CH) para formar silicato de cálcio hidratado secundário (C-S-H). Este novo gel preenche os vazios capilares e os espaços entre os grãos de cimento, criando uma microestrutura contínua e impermeável.

O achado mais significativo foi a identificação de estruturas filamentosas longas atravessando a Zona de Transição Interfacial (ZTI) entre o agregado e a pasta:

Identificação (Não são fibras poliméricas): A análise visual combinada com a química (EDS) identifica essas estruturas como monocristais de Etringita (AFt) de alto alongamento.

Mecanismo de Crescimento: Embora Taylor (1997) descreva a etringita comum como agulhas curtas em "ninhos", a presença de metacaulim alterou esse padrão. Concordando com Scrivener *et al.* (2004) e Tosun & Zhang (2012), a porosidade inicial da ZTI forneceu o espaço livre ("volume termodinâmico") para o crescimento longitudinal dos cristais, enquanto o metacaulim forneceu a Alumina extra necessária.

Efeito de Auto-Reforço (Bridging): Esses cristais atuam como "pontes" naturais que costuram a interface agregado-pasta. Mindess et al. (2003) afirmam que a capacidade de transferir tensão através de microfissuras define a tenacidade; aqui, essa função é desempenhada pela etringita gerada *in situ*, transformando a ZTI de um ponto fraco em uma zona reforçada.

O espectro de EDS (Figura 62) confirmou a natureza mineralógica das estruturas:

Matriz C-S-H: A predominância de Ca (29,6%), Si (4,5%) e O (40,3%) confirma a formação de gel C-S-H denso.

Marcador de Etringita: A detecção de Alumínio (1,7%) disperso na matriz é a prova química. O Alumínio é o elemento diferenciador para a formação da etringita ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$), validando que as pontes observadas são fases minerais formadas pela química do sistema cimento-metacaulim, e não contaminantes ou fibras exógenas. Embora o Enxofre seja um constituinte essencial da etringita (SO_4), sua quantificação via EDS foi prejudicada pela sobreposição espectral com o pico de Ouro (Au) utilizado no recobrimento da amostra. Portanto, a identificação baseou-se na morfologia acicular associada à detecção inequívoca de Alumínio (Al), elemento ausente no gel C-S-H circundante.

A inserção de 1% de metacaulim puro não atuou apenas como um *filler*, mas ativou um mecanismo de "auto reforço" microestrutural. A reação pozolânica densificou a matriz (aumento de 93% na compressão), enquanto a disponibilidade de alumina e espaço na interface promoveu o crescimento de "pontes cristalinas" de etringita. Essas pontes costuraram a Zona de Transição Interfacial, tradicionalmente o elo mais fraco do concreto, justificando o elevado desempenho mecânico obtido sem o uso de fibras macroscópicas.

Por fim, a jornada através das amostras demonstra uma clara progressão: do Sistema 1 e 2, onde os aditivos agiram como defeitos; passando pelo Sistema 3, onde a sinergia química do metacaulim permitiu um reforço mecânico eficaz com fibras, gerando uma aparente alta tenacidade; até o Sistema 4, onde uma otimização química extrema criou uma matriz de altíssima resistência com um sutil, porém eficaz, mecanismo de auto reforço.

A análise deste sistema de referência é crucial, pois demonstra que a simples adição de fibras a uma matriz de cimento resulta em um reforço apenas moderado. A verdadeira otimização, como vimos nos sistemas com metacaulim, não vem apenas da presença da fibra, mas da melhora da interface fibra-matriz. O metacaulim (Sistema 3 e 4) foi o aditivo que "ligou" quimicamente a fibra à matriz, permitindo que ela trabalhasse com sua máxima eficiência e transformando um compósito de desempenho moderado em um de alto desempenho.

5.0 CONCLUSÕES FINAIS

Com base nos objetivos propostos e nos resultados experimentais obtidos, este estudo permite estabelecer as seguintes conclusões:

- Quanto à Otimização da Produção via SBS: A técnica de *Solution Blow Spinning* (SBS) demonstrou eficácia técnica e viabilidade econômica para a produção de fibras de reforço. Os parâmetros otimizados permitiram a obtenção de fibras de nylon 66 puro com diâmetros sub-micrométricos (média de 162 nm) e morfologia lisa. A incorporação de cargas minerais alterou a reologia da solução, resultando em fibras híbridas de nylon 66/caulim e nylon 66/metacaulim com diâmetros micrométricos (376 nm e 1,60 μm , respectivamente) e superfície rugosa, característica desejável para o travamento mecânico.
- Quanto à Caracterização Físico-Química e Integridade: As análises de FTIR confirmaram a integridade química da matriz polimérica de nylon 66 após o processamento, bem como a efetiva incorporação das cargas minerais, evidenciada pelas bandas de absorção Si-O e Al-O na região de 1000-1100 cm^{-1} . Fisicamente, a adição de 1% de fibras não comprometeu a compacidade da matriz, mantendo baixos coeficientes de capilaridade (ex: 0,44 g/cm^2 para nylon 66/metacaulim), indicando uma boa distribuição e ausência de percolação de poros prejudicial.
- Quanto ao Desempenho Mecânico Comparativo: Os ensaios mecânicos revelaram hierarquias de desempenho distintas: O Sistema 4 (Matriz + Metacaulim Puro) apresentou o maior ganho de resistência à compressão (+93,42% aos 28 dias), atuando pela densificação da matriz. Entre os reforços fibrosos, o Sistema 3 (Nylon 66/metacaulim) foi superior, alcançando +63,91% na compressão e +18,08% na tração, superando o nylon 66 (+3,46% na compressão) e o nylon 66/caulim (+59,53% na compressão). Isso comprova a sinergia entre o reforço físico da fibra e a atividade pozolânica da carga.
- Quanto à Interface e Mecanismos de Falha: A microscopia (MEV) e a análise química (EDS) elucidaram os mecanismos governantes de cada sistema: Sistemas com Caulim: Apresentaram falhas na interface devido à natureza inerte da carga, dependendo apenas do travamento mecânico (*interlocking*) gerado pela rugosidade, mas suscetíveis à aglomeração. Sistemas com Fibra de Nylon 66/Metacaulim: Demonstraram uma interface quimicamente ativa (C-A-S-H e razão Ca/Si~2,75) que

resultou em um mecanismo de tenacificação por *pull-out* com fibrilação, indicando alta dissipação de energia. Sistema Metacaulim Puro: Exibiu um mecanismo de "auto reforço" via pontes cristalinas de etringita e C-S-H na Zona de Transição Interfacial, eliminando defeitos estruturais.

O estudo conclui que a microestrutura governa o desempenho macroscópico dos compósitos cimentícios. Enquanto a adição de caulim (inerte) limitou-se a criar rugosidade superficial, a modificação das fibras com metacaulim (reativo) transformou a interface fibra-matriz, promovendo uma aderência superior que ativa mecanismos complexos de dissipação de energia. Portanto, para aplicações que exigem equilíbrio entre resistência e tenacidade, as fibras híbridas de nylon 66/metacaulim representam a solução mais promissora, enquanto o metacaulim puro se destaca para demandas de ultra alta resistência à compressão.

6.0 PERSPECTIVAS

Apesar da relevância do trabalho, muito ainda se tem a pesquisar, é necessário ainda realizar ensaios que complementem estes estudos, como quantificação e caracterização avançadas através de ensaios mecânicos completos: Realização uma bateria completa de testes para gerar dados numéricos que comprovem o que o MEV sugere. Isso inclui medir a tenacidade e módulo de ruptura e impacto. Os gráficos comparando os diferentes sistemas seriam extremamente impactantes. DRX: Para quantificar as fases cristalinas na matriz. Com o DRX, é possível mostrar numericamente a redução de portlandita e o aumento de fases amorfas (C-S-H) nos sistemas com metacaulim, provando a ocorrência da reação pozolânica.

Este estudo tem implicações diretas para o desenvolvimento de argamassas concretos e de alto desempenho. Ele mostra um caminho claro para a produção de materiais mais duráveis e tenazes, essenciais para infraestruturas, elementos pré-fabricados, reparos estruturais e até impressão 3D de concreto.

7. REFERÊNCIAS

- ABNT. **NBR 15894: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta**. Rio de Janeiro, 2010.
- ABNT. **NBR 15894-1: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 1: Requisitos**. Rio de Janeiro, 2010.
- ABNT. **NBR 15894-2: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 2: Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 7 dias**. Rio de Janeiro, 2010.
- ABNT. **NBR 15894-3: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 3: Determinação da finura por meio da peneira 45 μm** . Rio de Janeiro, 2010.
- ABNT. **NBR 15259: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da absorção de água por capilaridade e do coeficiente de capilaridade**. Rio de Janeiro, 2005.
- ABNT. **NBR 16738: Cimento Portland - Determinação da resistência a compressão opcionalmente, também pode ser determinada sua resistência à flexão**. Rio de Janeiro, 2019.
- ABNT. **NBR 7214: Areia normal para o ensaio do cimento**. Rio de Janeiro, 1982.
- ABNT. **NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro, 1996.
- ABREU, A. G. **Efeito das adições minerais na resistividade elétrica de concretos convencionais**. 1998. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.
- AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Sumário Mineral Brasileiro 2024**. Brasília, DF: ANM, 2025. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/assuntos/economia-mineral/publicacoes/sumario-mineral>. Acesso em: 28 jun. 2025.
- AISHEH, Y. I. A. *et al.* **Influence of polypropylene and steel fibers on the mechanical properties of ultra-high-performance fiber-reinforced geopolymer concrete**. *Case Studies in Construction Materials*, v. 17, p. e01234, 1 dez. 2022.
- AÏTCIN, P.-C. **High Performance Concrete**. CRC Press, 2016
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials**. *Materials Science and Engineering*, v. 28, p. 1-6, 2000.
- ALMEIDA, K. S. *et al.* **Comparative Analysis of the Protective Capacity of Pozzolanic Mineral Admixtures and Water Absorption**. *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, v. 20, p. 1509-1522, 2015.
- AL-MISHHADANI, S. A.; IBRAHEM, A. M.; NAJI, Z. H. **The effect of nano metakaolin material on properties of concrete**. *Diyala Journal of Engineering Sciences*, v. 6, n. 1, p. 50–61, 2013.
- ALONSO, M. *et al.* **Crystalline structure and mechanical properties of polyamide 66 fibers**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 134, n. 20, 2017.
- ANJOS, E. M. R. D. L. S. *et al.* **Influência da adição de fibras de nylon 6.6 nas propriedades do concreto geopolimérico de metacaulim**. *Matéria* (Rio de Janeiro), v. 26, n. 2, 2021.
- ANTONI, M. *et al.* **Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone**. *Cement and Concrete Research*, v. 42, n. 12, p. 1579-1589, 2012.
- APARICIO, P.; PÉREZ-BERNAL J. L.; GALÁN, E.; BELLO, M. A. **Kaolin fractal dimension. Comparison with other properties**. *Clay Minerals*, v. 39, p. 75–84, 2004.
- ARAÚJO, R. M. *et al.* **Avaliação do desempenho de sílica ativa e Metacaulim na composição de concreto de alto desempenho com emprego de agregados da região de Curitiba**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 45., 2002, Curitiba. *Anais...* Curitiba: IBRACON, 2002. 14 p.
- ARDESTANI, S. S. *et al.* **Effect of the incorporation of silica blow spun nanofibers containing silver nanoparticles (SiO₂/Ag) on the mechanical, physicochemical, and biological properties of a low-viscosity bulk-fill composite resin**. *Dental Materials*, v. 37, n. 10, p. 1615–1629, 2021.
- AREL, H.S., THOMAS, B.S. **The effects of nano- and micro-particle additives on the durability and mechanical properties of mortars exposed to internal and external sulfate attacks**. *Results in Physics*, v. 7, p. 843–851, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Disponível em: www.abnt.org.br.

BADOGIANNIS, E. et al. **The effects of MK on concrete properties**. In: DHIR, R. K.; DYER, T. D. (ed.). *Concrete for environmental enhancement and protection*. London (UK): Spon Press, 2002. p. 81–9.

BAÍA, L.L.M; SABBATINI, F.H. **Projeto e execução de revestimento de argamassa**. São Paulo: O Nome da Rosa, 2000.

BAI, J.; GAILIUS, A. **Consistency of fly ash and metakaolin concrete**. *Journal of Civil Engineering and Management*, v. 15, n. 2, p. 131-135, 2009.

BALOGH, A. **High-reactivity Metakaolin**. Engelhard Corporation, 1994. (Impresso técnico EC-6780).

BARKAT, A. et al. **Effects of local metakaolin addition on rheological and mechanical performance of self-compacting limestone cement concrete**. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 33, n. 9, p. 963–985, 3 maio, 2019.

BASSANI, A.; PESSAN, L. A.; HAGE JÚNIOR, E. **Propriedades mecânicas de blendas de nylon-6/acrilonitrila-EPDM-estireno (AES) compatibilizadas com copolímero acrílico reativo (MMA-MA)**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, n. 2, p. 102-108, 2002.

BENTUR, A. **Interfaces in Fibre Reinforced Cements and Concretes**. *Cement and Concrete Composites*, v. 22, p. 57-61, 2000.

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

BENTUR, A.; MINDESS, S. **Fibre reinforced cementitious composites**. 2. ed. London: Taylor & Francis, 2007.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2013.

BERNE, B. J.; PECORA, R. **Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics**. Mineola: Dover Publications, 2000.

BEZERRA, E. M.; JOAQUIM, A. P.; SAVASTANO, H., JR. **Some Properties of Fiber Cement Composites with Selected Fibers**. Pirassununga: SP, Brazil, 2004.

BRANDT, A. M. **Cement-Based Composites**. 2nd ed. New York: Taylor and Francis, 2009.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer Handbook**. 4. ed. New York: Wiley-Interscience, 1999.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**. London: Mineralogical Society, 1980.

BRISTOW, C. M. **World kaolins: Genesis, exploitation and application**. In: INTERNATIONAL CLAY CONFERENCE, 1987, Denver. Abstracts... Bloomington: Clay Minerals Society, 1987a. p. 30-34.

BRISTOW, C. M. **World Kaolin: Genesis, Exploitation and Application**. *Industrial Minerals*, p. 45-59, 1987b.

Brites, M. M.; OLIVEIRA, P. R. A.; SANCHES, R. A. **Fabricação de roupas esportivas com poliamida de alta tecnologia**. In: MELLO, P. C. B.; FONSECA, R. (coord.). *Arte, novas tecnologias e comunicação: fenomenologia da contemporaneidade*. São Paulo: PM Studium Comunicação e Design, 2010. p. 364-367.

BRITO, L. A. B. DE; ASSIS, J. L. P. DE; FRANÇA, V. B. DE. **Avaliação da Eficácia de Pozolanas na Mitigação da Reação Álcali-Agregado em Concretos**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 60., 2018, Foz do Iguaçu. Anais... Foz do Iguaçu: IBRACON, 2018.

BROOKS, J. J.; MEGAT JOHARI, M. A. **Effect of metakaolin on creep and shrinkage of concrete**. *Cement and Concrete Composites*, v. 23, n. 6, p. 495–502, 2001.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CABRERA, J.; ROJAS, M. F. **Mechanism of hydration of metakaolin–lime–water**. *Cement and Concrete Research*, v. 31, n. 2, p. 177-82, 2001.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CALLISTER, Jr., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 10 th ed. John Wiley & Sons, 2020.

CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. **Mater. Res.**, v. 12, p. 1, 2009.

CAMPAGNOLO, J. L.; HELENE, P. R. L. **Utilização de metacaulim como adição mineral para o controle da reação álcali-agregado em concreto**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 54., 2012, Maceió. Anais... Maceió: IBRACON, 2012.

CAMPOS, L. E. G. Talco e Pirofilita. **Balanço Mineral Brasileiro**, 2001.

CAMPOS, A. *et al.* **Thermal degradation of nylon 6,6: An experimental and kinetic study.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 118, n. 5, p. 2720-2727, 2010. (

CANEVAROLO JR., Sebastião V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2010.

CAREY, F. A. **Química Orgânica**. 7. ed. São Paulo: AMGH, 2011.

CASCUDO, O; CARASEK, H. **Ação da carbonatação no concreto**. In: ISAIA, G. C. (ed.). *Concreto: Ciência e Tecnologia*. São Paulo: IBRACON, 2011. v.1, p. 849-883.

CASSAGNABÈRE, F. **Produits préfabriqués en béton filé: vers l'amélioration des performances du matériau pour mieux gérer le procédé de production**. 2007. Tese (Doutorado) - Université de Toulouse, Toulouse, 2007.

CASSAGNABÈRE, F. *et al.* **Metakaolin, a solution for the precast industry to limit the clinker content in concrete: Mechanical aspects**. *Construction and Building Materials*, v. 23, n. 7, p. 2598-2605, 2009.

CASTELEIN, O. *et al.* **The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material**. *Ceramics International*, v. 27, n. 5, p. 517-522, 2001.

CHANDRASEKHAR, S.; RAMASWAMY, S. **Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products**. *Applied Clay Science*, v. 21, n. 3-4, p. 133-142, 2002.

CHAKRABORTY, A. K. **Phase transformation of kaolinite clay**. Springer. New Delhi, 2014.

CHAWLA, K. K. **Composite Materials, Science and Engineering**. 3rd ed. New York: Springer, 1987.

CHINCHILLAS-CHINCHILLAS, M.J. *et al.* **Evaluation of the mechanical properties, durability and drying shrinkage of the mortar reinforced with polyacrylonitrile microfibers**. *Construction and Building Materials*, v. 210, p. 32-39, 2019.

CHOO, C. O.; KIM, S. J. **Dickite and other kaolin polymorphs from an al-rich clay deposit formed in volcanic tuff, southeastern Korea**. *Clays and Clay Minerals*, v. 52, n. 6, p. 749-759, 2004.

CHRISTÓFOLLI, J. L. **Estudo de argilas calcinadas para produção de cimento portland pozolânico na Região de Curitiba, Paraná-Brasil**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. de S.; SANTOS, H. de S. **Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades**. *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 146-152, 2007a.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. de S.; SANTOS, H. de S. **Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas: Uma revisão**. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007b.

COSTA, M. C. B. **Desenvolvimento de nylon-6 em unidade experimental de polimerização para aplicação em prototipagem rápida com laser de CO₂**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

COURARD, L. *et al.* **Durability of mortars modified with metakaolin**. *Cement and Concrete Research*, v. 33, n. 9, p. 1473-1479, 2003.

CURCIO, F.; DE ANGELIS, B. A.; PAGLIOLICO, S. **Metakaolin as a pozzolanic microfiller for high-performance mortars**. *Cement and Concrete Research*, v. 28, n. 6, p. 803-809, 1998.

DADOL, G. C.; KILIC, A.; TIJING, L. D.; LIM, K. J. A.; CABATINGAN, L. K.; TAN, N. P. B.; STOJANOVSKA, E.; POLAT, Y. **Solution blow spinning (SBS) and SBS-spun nanofibers: Materials, methods, and applications**. *Materials Today Communications*, v. 25, p. 101656, 2020.

DA ROCHA, G. G. N. **Caracterização microestrutural do metacaulim de alta reatividade**. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

DE GUZMÁN, D.S. **Tecnología del concreto y del mortero**. Pontificia Universidad Javeriana, 2001.

DIFFO, B.B.K. *et al.* **Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers**. *Journal of Asian Ceramic Societies*, v. 3, n. 1, p. 130-138, 2015.

DINIZ, H. A. A. *et al.* **Synergistic effects of the use of metakaolin, sand and water on the properties of cementitious composites for 3D printing**. *Construction and Building Materials*, v. 366, p. 130277, fev. 2023.

DOWNS, R. T.; HALL-WALLACE, M. **The American Mineralogist Crystal Structure Database**. *American Mineralogist*, v. 88, n. 1, p. 247-250, 2003.

DUAN, P.; YAN, C.; ZHOU, W. **Influence of partial replacement of fly ash by metakaolin on mechanical properties and microstructure of fly ash geopolymer paste exposed to sulfate attack.** *Ceramics International*, v. 42, n. 2, p. 3504–3517, 2016.

EL-DIADAMONY, H. *et al.* **Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes.** *HBRC Journal*, v. 14, n. 2, p. 150–158, 2018.

ELIMBI, A.; TCHAKOUTE, H. K.; NJOPWOUO, D. *Construction and Building Materials*, v. 25, p. 2805–2812, 2011.

ELLIS, T. S. **Thermal degradation and stability of Nylon 66.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 45, n. 9, 2010.

ERDOGMUS, E. **Use of Fiber-Reinforced Cements in Masonry Construction and Structural Rehabilitation.** *Fibers*, v. 3, n. 1, p. 41-63, 2015.

FACTORI, I. M. **Processamento e propriedades de compósitos de poliamida 6.6 reforçada com partículas de vidro reciclado.** 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

FERREIRA, P. A.; MEDEIROS, M. H. F.; HILSDORF, W. R. **Influência da sílica ativa e do metacaulim na velocidade de carbonatação do concreto: relação com resistência, absorção e relação a/c.** *Ambiente Construído*, v. 12, n. 3, p. 109-122, 2012.

FERRO, W. P.; SILVA, L. G. A.; WIEBECK, H. **Uso da cinza da casca de arroz como carga em matrizes de poliamida 6 e poliamida 6.6.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 3, p. 240-243, 2007.

FIGUEIREDO, C. P. *et al.* **O papel do metacaulim na proteção dos concretos contra a ação deletéria de cloretos.** *RIEM - Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, v. 14, n. 3, 2021.

FLORY, P. J. **Principles of polymer chemistry.** Nova Iorque e Londres: Cornell University Press, 1953.

FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. H. **Beaded nanofibers formed during electrospinning.** *Polymer*, v. 40, n. 16, p. 4585-4592, 1999

FONSECA, S. B. C. **Materiais compósitos de matriz polimérica reforçada com fibras usadas na engenharia civil: Características e aplicações.** Lisboa: LNEC, 2005. (ITMC 35).

FORNES, T. D.; PAUL, D. R. **Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites.** *Polymer*, v. 44, n. 14, p. 3945-3961, 2003.

FU, S.-Y. *et al.* **Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites.** *Composites Part B: Engineering*, v. 39, n. 6, p. 933-961, 2008.

FUNAHASHI JÚNIOR, E. I. *et al.* **Influência do metacaulim na elevação da temperatura e na formação de etringita tardia em compósitos cimentícios.** *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 27, n. .

GALVÃO, S.P. **Avaliação do desempenho de argamassa de reparo estrutural à base de cimento Portland modificadas por polímero e contendo adições.** 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2004.

GARDOLINSKI, J. E. **Interlayer grafting and delamination of kaolinite.** 2005. 249p. Tese (Doutor em Rerum Naturalium) - Christian-Albrechts-University, Kiel, 2005.

GARDOLINSKI, J. E.; CARRERA, L. C. M.; CANTÃO, M. P.; WYPYCH, F. **Layered polymer-kaolinite nanocomposites.** *Journal of Materials Science*, v. 35, p. 3113-3119, 2000.

GARDOLINSKI, J. E.; MARTINS, H. P.; WYPYCH, F. **Comportamento térmico da caulinita hidratada.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., 2001, Florianópolis. Anais... Florianópolis: Associação Brasileira de Cerâmica, 2001. 6 p.

GARTNER, E. M.; MACPHEE, D. E. **A physico-chemical basis for novel cementitious binders.** *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 7, p. 736–749, 2011.

GAY, D.; HOA, S. V.; TSAI, S. W. **Composite materials: design and applications.** 4. ed. CRC Press, 2003. 531p.

GIBSON, R. F. **Principles of Composite Material Mechanics.** 3rd ed. CRC Press, 2011.

GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa.** 7. ed. São Paulo: Atlas, 2022.

GIMENES, T. C. *et al.* **Fibras de TiO2/PVDF sintetizadas pelo método de solution blow spinning.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - CBECIMAT, 21., 2014, Cuiabá. Anais... Cuiabá, 2014. n. 1, p. 6691–6698.

GUERREIRO, S. C. *et al.* **Thermal degradation of PA 6, PA 66 and PA 6/PA 66 blends.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, n. 11, p. 2683-2691, 2006.

HACKLEY, V. A.; CLOGSTON, J. D. **Measuring the Size of Nanomaterials in Resuspension.** In: NIST Special Publication 1200-6, 2011.

HALVAEI, M.; JAMSHIDI, M.; LATIFI, M. **Application of low modulus polymeric fibers in engineered cementitious composites.** *Journal of Industrial Textiles*, v. 43, n. 4, p. 511-524, 2014.

HANY, E. *et al.* **Investigating the mechanical and thermal properties of compressed earth bricks made by eco-friendly stabilization materials as partial or full replacement of cement.** *Construction and Building Materials*, v. 281, p. 122535, 2021.

HART, R. D.; WIRIYAKITNATEEKUL, W.; GILKES, R. J. **Properties of soil kaolins from Thailand.** *Clay Minerals*, v. 38, p. 71-94, 2003.

HELENE, P. R. L.; MEDEIROS, M. H. F. de. **Estudo da influência do Metacaulim HP com adição de alta eficiência em concretos de cimento Portland.** São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2004. (Boletim Técnico).

HERMES, M. E. **Enough for One Lifetime: Wallace Carothers, Inventor of Nylon.** Washington, D.C.: American Chemical Society, 1996.

HEYMANS, N. *et al.* **Materiaux polymères mécaniques et physiques.** PPUR presses polytechniques, 2001. 657 p.

HOPPE FILHO, J. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismos de hidratação, microestrutura e carbonatação do concreto.** 2008. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

HUANG, H. *et al.* **Bond properties between GFRP bars and hybrid fiber-reinforced concrete containing three types of artificial fibers.** *Construction and Building Materials*, v. 250, 118857, 2020.

HUAT, O. C. **Desempenho do concreto contendo metacaulim como material substituto do cimento.** 2006. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Exatas e Engenharia, Universiti Teknologi Malaysia, 2006.

HUGHES, T. P. **American Genesis: A Century of Invention and Technological Enthusiasm, 1870-1970.** Nova York: Viking, 1989.

IDM BRASIL. **Caulim.** Disponível em: <https://idmbrasil.org.br/item/caulim/117/>. Acesso em: 28 jun. 2025.

ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia.** 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2011.

ISO 13320:2020. **Particle size analysis — Laser diffraction methods.** Geneva: International Organization for Standardization, 2020.

ISO 22412:2017. **Particle size analysis — Dynamic light scattering (DLS).** Geneva: International Organization for Standardization, 2017.

JABAROV, M. *et al.* **Strengthening of damaged masonry by reinforced mortar layers.** In: WORLD CONFERENCE ON EARTHQUAKE ENGINEERING, 8., 1984, San Francisco. Proceedings... Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1984. v. 15, p. 1985.

JANOTKA, I. *et al.* **Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties.** *Construction and Building Materials*, v. 24, n. 5, p. 791-802, maio 2010.

JAWAD, A.; ZHIGUANG, Z. **Mechanical Properties of Natural as well as Synthetic Fiber Reinforced Concrete: A Review.** *Construction and Building Materials*, v. 333, 127353, 2022.

JIANG, T. *et al.* **Review on the impact of metakaolin-based geopolymer's reaction chemistry, nanostructure and factors on its properties.** *Construction and Building Materials*, v. 412, 134760, 2024.

JOHN, V. M. *et al.* **Durabilidade de Fibras Vegetais e Sintéticas em Matrizes Cimentícias.** In: MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO, v. 2, 2002.

JOHNSON, W. A. **Invitation à la chimie organique.** De Boeck Université, 2002. 784p.

JONES, T. Metakaolin as a pozzolanic addition to concrete. In: BENSTED, J.; BARNES, P. (ed.). **Structure and performance of cement.** London (UK): Spon Press, 2002. p. 372-98.

KAKALI, G. **Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity.** *Applied Clay Science*, v. 20, n. 1-2, p. 73-80, 2001.

KHATIB, J. M.; SABIR, S.; WILD, S. KASZUB, M.; MCKENNA, S.; STETEFELD, J. **High-resolution dynamic light scattering data analysis.** *Journal of Nanoparticle Research*, v. 10, p. 823-829, 2008.

KENNE DIFFO, B. B. *et al.* **Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers.** Journal of Asian Ceramic Societies, v. 3, n. 1, p. 130-138, 2015.

KOHOUT, J. **Polyamides.** In: Dominick, V. (Ed.). Handbook of Thermoplastics. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2020.

DHIR, R. K.; DYER, T. D. **Some properties of MK paste and mortar.** Concrete for environmental enhancement and protection. London (UK): Spon Press; 1996.

KIM, D. J.; NAAMAN, A. E.; EL-TAWIL, S. **Comportamento flexural comparativo de quatro compósitos cimentícios reforçados com fibra.** Cem Concr Compos, v. 30, p. 917-928, 2008.

KIYANETS, A. **Concrete with recycled polyethylene terephthalate fiber.** Civil Engineering Journal, v. 84, p. 109-118, 2018.

KOHAN, M. I. **Nylon Plastics Handbook.** New York: Hanser&Gardenr Publications Inc., 1995. 631p.

KOO, J. H. **Polymer Nanocomposites.** Mcgraw-Hill Nanoscience and Technology Series, 2006.

KUENZEL, C. *et al.* **Applied Clay Science,** v. 83-84, p. 308-314, 2013.

LACERDA, C. S. **Estudo da Influência da Substituição de Cimento Portland por Metacaulim em Concretos.** São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005.

LACERDA, C.S.; HELENE, P.R.L. **Estudo da influência da substituição de cimento Portland por metacaulim em concretos.** São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005. (Boletim Técnico).

LE CORRE, D.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. **Biomacromolecules,** v. 11, p. 1139, 2010.

LEE, J. K. Y. *et al.* **Prog. Polym. Sci.,** v. 86, p. 40-84, 2018.

LI, Y.; REN, S. (ed.). **Building Decorative Concrete and Mortar.** In: Building Decorative Materials. Woodhead Publishing, 2011. p. 92-109.

LI, V. C. **Compósitos cimentícios projetados (ECC) — Desempenho de material, estrutura e durabilidade.** In: NAWY, E. (ed.). Manual de engenharia de construção de concreto. CRC Press, 2008. Cap. 24.

LIMA, P. R. L.; LEITE, M. B. **Estudo do uso de resíduo da indústria têxtil de poliamida 6.6 em substituição parcial ao agregado miúdo em concretos.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 50. 2008, Salvador. Anais... Salvador: IBRACON, 2008.

LIN, C. *et al.* **Bonding property between fiber and cementitious matrix: A critical review.** Construction and Building Materials, v. 378, 131169, 2023.

LIU, X. *et al.* **Preparation and characterization of nylon 66/montmorillonite nanocomposites with co-treated montmorillonites.** Polymer Testing, v. 23, n. 8, p. 875-879, 2004.

LU, B. *et al.* **Effects of carbonated hardened cement paste powder on hydration and microstructure of Portland cement.** Construction and Building Materials, v. 186, p. 699-708, 2018.

LUZ, A. B. *et al.* **Argila - caulim.** In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. (ed.). **Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações.** 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2008. p. 255-294.

MACÊDO NETO, J. C. de. **Produção e caracterização de nanocompósitos poliméricos obtidos por polimerização em emulsão utilizando caulinita amazônica.** 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

MAIA, VALÉRIA DE ANDRADE *et al.* **Produção de fibras submicrométricas de nylon 66 e metacaulim.** UFPB, 28/05/2025, INPI.

MALHOTRA, V. M.; MEHTA, P. K. **Pozzolan and cementitious materials.** 1. ed. Amsterdam: Advances in Concrete Technology, 1996. 191p.

MARANGON, A. A. dos S. **Compósitos de PVA/caulinita e PVA/caulinita funcionalizada.** 2008. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

MALVERN INSTRUMENTS. **Zetasizer Nano User Manual.** Worcestershire: Malvern Instruments Ltda, 2013.

MARK, H. F. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology.** 4th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.

MARK, J. E. **Polymer Data Handbook.** 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 2009.

MAZUMDAR, S. K. Introduction. In: Composites Manufacturing. Washington, D.C.: CRC Press, 2002, p. 20-40.

MEDEIROS, E. S. *et al.* **Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions.** Journal of Applied Polymer Science, v. 113, n. 5, p. 2322-2330, 2009.

MEDINA, E. **Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

MEDRI, V. *et al.* **Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization**. Applied Clay Science, v. 50, p. 538–545, 2010.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. 1. ed. São Paulo: Pini, 1994.

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

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 4. ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MERAZ, M. M. *et al.* **Performance evaluation of high-performance self-compacting concrete with waste glass aggregate and metakaolin**. Journal of Building Engineering, p. 105976, jan. 2023.

MIKHAILENKO, P. *et al.* **Influence of physico-chemical characteristics on the carbonation of cement paste at high replacement rates of metakaolin**. Construction and Building Materials, v. 158, p. 164–172, 2018.

MOKHATAR, S. N. *et al.* **The effects of pressure dependent constitutive model to simulate concrete structures failure under impact loads**. Journal of Physics: Conference Series, v. 995, n. 1, p. 1 – 11, 2018.

MOKHATAR, S. N. *et al.* **A fundamental hammering sound test to assess the degree of deterioration in reinforced concrete structure**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, v. 431, n. 12, p. 1 - 6, 2018.

MONSORES, K. G. DE C. *et al.* **Production of nanofibers from solution blow spinning (SBS)**. Journal of Materials Research and Technology, v. 16, p. 1824–1831, 2022.

MOTA, J. M. F. **Reforço de alvenaria resistente com argamassa armada e adição de metacaulim**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

MOTA, J. M. F.; OLIVEIRA, R. A.; CARNEIRO, A. M. **Durabilidade de argamassas com adição de metacaulim para reforço de alvenaria**. Revista Matéria, v. 21, n. 4, p. 1105 – 1116, 2016.

MOTA, M. F. *et al.* **Synthesis and characterization of alumina fibers using solution blow spinning**. Cerâmica, v. 65, n. 374, p. 190–193, 2019.

MOURA, J. P. DE; RIBEIRO, L. V. G.; LIMA, L. L. C. V. **Comportamento térmico de concretos com adições minerais: Revisão e Perspectivas**. Revista Matéria, v. 25, n. 4, e-12903, 2020.

MURAT, M. **Hydratation reaction and hardening of calcined clays and related minerals: Preliminary investigation on metakaolinite**. Cement and Concrete Research, v. 15, n. 2, p. 261-268, 1983.

MURRAY, H. H. **Applied clay mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskitesepiolite, and Common clays**. 1st ed. Oxford, UK: Elsevier, 2007.

NADEEM, M.; POFALE, A.D. **Replacement of natural fine aggregate with Granular slag-A waste industrial by-product in cement mortar applications as an alternative construction materials**. International Journal of Engineering Research in Africa, v. 2, p. 1258–1264, 2012.

NAAMAN, A. E. **Engineered Cementitious Composites: Scale Relations**. Journal of Advanced Concrete Technology, v. 1, n. 3, p. 243-258, 2003.

NASCIMENTO, R. M. do. **Estudo da aditivação do metacaulim de alta reatividade, produzido por meio do método da calcinação Flash em cimento portland**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

NATARELLI, C. V. L.; OLIVEIRA, J. E.; MATTOSO, L. H. C.; SANTOS, M. de O. **Introdução aos Materiais Poliméricos**. In: Nanotecnologia aplicada a polímeros. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 2022. Cap. 2.

NAWY, E. G. (ed). **Concrete construction engineering handbook**. 2nd ed. CRC Press, 2007.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Considerações gerais e estado-da-arte**. In: Compósitos Estruturais: ciência e tecnologia. 1. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 2006, p. 1-12.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 2. ed. São Paulo: Pini, 1997.

NEVILLE, A. M. **Properties of Concrete**. 5th ed. United Kingdom: Pearson, Prentice Hall, 2005.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2016.

NEŽERKA, V.; BÍLÝ, P.; HRBEK, V.; FLÁDR, J. **Impact of silica fume, fly ash, and metakaolin on the thickness and strength of the ITZ in concrete.** *Cement and Concrete Composites*, v. 103, p. 252-62, 2019.

NGUYEN, T. N. M.; LEE, D. H.; KIM, J. J. **Effect of Electrospun Nanofiber Additive on Selected Mechanical Properties of Hardened Cement Paste.** *Applied Sciences*, v. 10, 7504, 2020.

NGUYEN, T. N. M.; MOON, J.; KIM, J. J. **Microstructure and mechanical properties of hardened cement paste including Nylon 66 nanofibers.** *Construction and Building Materials*, v. 232, 117134, 2020.

NGUYEN, V. *et al.* **The effect of metakaolin on internal sulphate attack of the heat-cured mortars.** *Cement and Concrete Research*, v. 49, n. 1, p. 51–57, 2019.

NICOLAS, R. S.; CYR, M.; ESCADEILLAS, G. **Applied Clay Science**, v. 83–84, p. 253–262, 2013.

NITA, C.; JOHN, V. M. **Materiais pozolânicos: o metacaulim e a sílica ativa.** São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007.

OLIVEIRA, J. E. *et al.* **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, p. 3396, 2011.

OLIVEIRA, M. H. da S. de. **Potencialidade do uso do caulim e do pó de pedra na Produção de argamassas sustentáveis.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S. **Eco-efficient construction and building materials.** London: Springer, 2011.

PAGE, I. B. **Polyamides as engineering thermoplastic materials.** United Kingdom: RAPRA Technology, 2000.

PAKRAVAN, H. R.; JAMSHIDI, M.; LATIFI, M. **Performance of fibers embedded in a cementitious matrix.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 116, p. 1247–1253, 2010.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. **Alkali-activated fly ashes: A cement for the future.** *Cement and Concrete Research*, v. 29, n. 8, p. 1323-1329, 1999.

PANG, B.; ZHANG, Y.; LIU, G. **Study on the effect of waterborne epoxy resins on the performance and microstructure of cement paste.** *Construction and Building Materials*, v. 167, p. 831–845, 2018.

PAPASPYRIDES, C. D.; VOUYIOUKA, S. N. **Fundamentals of solid state polymerization.** New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

PATEL, H. A. **Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment.** *Bulletin of Materials Science*, v. 29, n. 2, p. 133-145, 2006.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. **Polymer**, v. 49, p. 3187, 2008.

PEDERNEIRAS, C. M.; VEIGA, R.; DE BRITO, J. **Rendering Mortars Reinforced with Natural Sheep's Wool Fibers.** *Materials*, v. 12, 3648, 2019.

PELISSER, F.; ZAVARISE, V. M.; LONGO, T. A. **Análise da adição de fibras de poliamida 66 em concretos para fins estruturais.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 53., 2011, Florianópolis. Anais... Florianópolis: IBRACON, 2011.

PELISSER, F. *et al.* **Effect of the addition of synthetic fibers to concrete thin slabs on plastic shrinkage cracking.** *Construction and Building Materials*, v. 24, n. 11, p. 2171 – 2176, 2010.

PEREIRA, E.; FISCHER, G.; BARROS, J. A. O. **Mechanical properties of high strength concrete reinforced with polyamide macrofibers.** *Construction and Building Materials*, v. 46, 2013.

PEREIRA, M.V. *et al.* **On the Strengthening of Cement Mortar by Natural Fibers.** *Mat. Res.*, v. 18, p. 177-183, 2015.

POON, C. S. *et al.* **Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes.** *Cement and Concrete Research*, v. 31, n. 9, p. 1301–6, 2001.

PTÁČEK, P. *et al.* **Kinetics and mechanism of three-stage thermal decomposition of kaolinite.** *Thermochimica Acta*, v. 501, n. 1-2, p. 24-29, 2010.

RAMEZANIANPOUR, A. A.; BAHRAMI JOVEIN, H. **Influence of metakaolin as a supplementary cementitious material on the strength and durability of concretes.** *Construction and Building Materials*, v. 30, p. 470-479, 2012.

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

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing**. Progress in Polymer Science, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003.

REIS, V. do C.; ARAÚJO, E. R. S.; CONCEIÇÃO, F. M. F. da. **Caracterização de compósito cimentício reforçado com fibras de borracha de pneu**. Revista Científica Semana Acadêmica, v. 10, n. 223, p. 1-19, 2022.

RIBEIRO, D. V. **Durabilidade e vida útil das estruturas de concreto**. In: Corrosão em estruturas de concreto armado: Teoria, Controle e Métodos de Análise. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier Ltd, 2014.

RICHARDSON, A. *et al.* **The addition of synthetic fibers to concrete to improve impact/ballistic resistance**. Construction and Building Materials, v. 1, p. 612-621, 2016.

RIETVELD, H. M. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures**. Journal of Applied Crystallography, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.

ROCHA, G. G. N. da. **Caracterização Microestrutural do Metacaulim de Alta Reatividade**. 2005. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

RODRIGUES, B. V. M.; ANDRE, R. da S.; MERCANTE, L. A.; CORREA, D. S. **Nanofibras poliméricas eletrofiadas**. In: Nanotecnologia aplicada a polímeros. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 2022. Cap. 6.

RODRIGUES, D. A. E. **Efeitos da adição de metacaulim na absorção capilar e profundidade de carbonatação de concretos**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

RODRIGUES, P. F.; RIBEIRO, T. P.; NEVES JUNIOR, A. N. **Caracterização Mecânica de Compósitos Cimentícios Reforçados com Fibras de Politereftalato de Etileno Espiraladas**. Engineering and Science, v. 6, n. 1, p. 29-37, 2017.

ROJAS, M. F.; CABRERA, J. **Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and system**. Cement and Concrete Research, v. 30, n. 4, p. 519-527, 2000.

SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. **Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review**. Cement & Concrete Composites, v. 23, p. 441-454, 2001.

SAHADE, R.F. *et al.* **Capítulo 4 - Caracterização de argamassa de revestimento de fachada em edifício litorâneo com expansão, fissuração com esfarelamento e baixa resistência mecânica: estudo de caso**. In: Pesquisa Científica e Inovação Tecnológica Nas Engenharias. Atena Editora, 2019. p. 35-44.

SALOMÃO, M.C.F.; BAUER, E.; KAZMIERCZAK, C. S. **Drying parameters of rendering mortars**. Ambiente Construído, v. 18, p. 7-19, 2018.

SAMPAIO, T. B. **Metodologia da pesquisa**. 1. ed. Santa Maria: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA - UFSM, CTE, UAB, 2022.

SANFELICE, R. C.; PAVINATTO, A. E.; CORRÊA, D. S. **Nanotecnologia aplicada a polímeros**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 2022. Cap. 1.

SANTOS, A. S. *et al.* **Manual de orientações metodológicas**. Brusque: Centro Universitário de Brusque - UNIFEBE, 2014.

SANTOS, G. S.; LOPES, D. P. **Compósito cimentício de alto desempenho reforçado com fibra vegetal**. RCI, v. 5, n. 3, p. 1-14, 2022.

SANTOS, P. de S. **Tecnologia das argilas: fundamentos**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1989. v. 1, p. 3-5.

SANTOS, S. C. A. *et al.* **Caracterização química, física e mineralógica de caulins de diferentes regiões do estado do Pará**. Cerâmica, v. 59, n. 351, p. 431-441, jul./set. 2013.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. **NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis**. Nature Methods, v. 9, n. 7, p. 671-675, 2012.

SETT, S.; STEPHANSEN, K.; YARIN, A.L. **Solution-blown nanofiber mats from fish sarcoplasmic protein**. Polymer, v. 93, p. 78-87, 2016.

SHACKELFORD, J. F. **Introduction to Materials Science for Engineers**. 8th ed. Pearson, 2015.

SHAH, V.; SCRIVENER, K.; BHATTACHARJEE, S.; BISHNOI, S. **Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation**. Cement and Concrete Research, v. 109, p. 184-197, 2018.

SHARDA, S.; SINGH, M.; SINGH, S. **A review on Properties of Fiber Reinforced Cement-based materials**. Journal of Mechanical and Civil Engineering, v. 13, p. 104-112, 2016.

SHEN, C. *et al.* **Application of solution blow spinning to rapidly fabricate natamycin-loaded gelatin/zein/polyurethane antimicrobial nanofibers for food packaging.** Food Packaging and Shelf Life, v. 29, 10072, 2021.

SHI, Z. *et al.* **Experimental studies and thermodynamic modeling of the carbonation of Portland cement, metakaolin and limestone mortars.** Cement and Concrete Research, v. 88, p. 60-72, 2016.

SIDDIQUE, R.; KLAUS, J. **Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: a review.** Applied Clay Science, v. 43, n. 3-4, p. 392-400, 2009.

SILVA, F. A.; BRITO, B. G. A. L. V.; BARBOSA, R. B. P. A. D. **Propriedades físicas e mecânicas de argamassas com fibras de nylon e polipropileno.** Revista IBRACON de Estruturas e Materiais, v. 3, n. 3, p. 247-261, 2010.

SILVA, F. A. N.; OLIVEIRA, R. A.; PIRES SOBRINHO, C. W. **Influência do revestimento na resistência de paredes de alvenaria resistente de blocos cerâmicos.** In: JORNADAS SULAMERICANAS DE ENGENHARIA ESTRUTURAL, 33., 2008, Santiago. Anais... Santiago: ASAAE, 2008.

SILVA, F. J.; MOTA, J. M. F.; GALVÃO, S. P. **Ação da pozolana metacaulim em matriz cimentícia.** 2012.

SILVA, M. G. da. **Cimentos Portland com adições minerais.** In: ISAIA, G. C. (ed.). Materiais de construção civil e princípios de ciências e engenharia de materiais. São Paulo: Ibracon, 2007. p. 761-793.

SILVA, S. P. **Geologia do Caulim.** 2. ed. Belém: DNPM 5º DS/DNPM, 1993. p. 18.

SILVA, S. P. da. **Balanço Mineral Brasileiro 2001.** Brasília: DNPM, 2002.

SILVA, T. H.; DE OLIVEIRA, J. E.; DE MEDEIROS, E. S. **Obtenção de micro e nanofibras de PVC pela técnica de fiação por sopro em solução.** Polimeros, v. 25, p. 229-235, 2015.

SILVA NETO, J. T. da. **Compósito cimentício reforçado com fibras poliméricas de alta resistência mecânica.** 2018. 147f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2018.

SINHA RAY, SUPRAKAS; OKAMOTO, MASAMI. **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing.** Progress in Polymer Science, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003.

SINHA-RAY, S. *et al.* **Supersonic nanoblowing: a new ultra-stiff phase of nylon 6 in 20–50 nm confinement.** Journal of Materials Chemistry C, 2013.

SMITH, B. C. **Infrared Spectroscopy of Polymers, XI: Introduction to Organic Nitrogen Polymers.** Spectroscopy Online, 2023. Disponível em: <https://www.spectroscopyonline.com/view/infrared-spectroscopy-of-polymers-xi-introduction-to-organic-nitrogen-polymers>.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

SOUSA, M. I. C. **Microestrutura de pastas de cimento ternárias com metacaulim e nanossílica.** 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, Brasília, 2019.

SOUSA SANTOS, P. **Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras.** 1. ed. v.1. São Paulo: Edgard Blücher, Universidade de São Paulo, 1975. 340 p.

SOUZA, L. M. S. **Estudo do comportamento de compósitos cimentícios frágeis reforçados com fibras.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas) - Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

SOUZA, P. S. L. **Verificação da influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas do concreto de alta resistência.** 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

SPERINCK, S.; RANTIS, P.; WITEK, M. **Molecular modeling of the dehydration and dehydroxylation of kaolinite.** Molecular Simulation, v. 37, n. 5, p. 396-410, 2011.

SRIVASTAVA, V. *et al.* **Effect of combination of silica fume and metakaolin on concrete.** EU J Engineering Civil and Structural, v. 2, n. 3, p. 893-900, 2012.

SCRIVENER, K. L. *et al.* **The Interfacial Transition Zone (ITZ) Between Cement Paste and Aggregate in Concrete.** Interface Science, v. 12, p. 411-421, 2004.

STETEFELD, J.; MCKENNA, S. A.; PATEL, T. R. **Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences.** Biophysical Reviews, v. 8, n. 4, p. 409-427, 2016.

STAUDINGER, H. **Macromolecular chemistry.** Nobel Lecture, p. 397-419, dez. 1953.

STILLE, J. K. **Step-growth polymerization**. Journal of Chemical Education, v. 58, n. 11, p. 862-866, nov. 1981.

SUBASH KONERU, V. *et al.* **Development of optimum sustainable metakaolin replaced cement concrete based on homogeneity, compressive strength and rapid chloride ion penetration**. Materials Today: Proceedings, 13 jan. 2023.

SUKONTASUKKUL, P. **Comportamento à tração de aço de alto teor e reforço de fibra de polipropileno**. J Mater Eng. Civil, v. 12, p. 2–7, 2000.

SUKONTASUKKUL, P. **Tensile behavior of high content steel and polypropylene fibrereinforced mortar**. Thammasat International Journal of Science and Technology, v. 8, n. 3, p. 50–56, 2003.

TANDON, B. *et al.* **Fabrication and Characterisation of Stimuli Responsive Piezoelectric PVDF and Hydroxyapatite-Filled PVDF Fibrous Membranes**. Molecules, v. 24, 1903, 2019.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2. ed. London: Thomas Telford, 1997;

TCHADJIE, L. N.; EKOLU, S. O. **Enhancing the reactivity of aluminosilicate materials toward geopolymer synthesis**. Journal of Materials Science, v. 53, p. 4709–4733, 2018.

TCHAKOUTÉ, H. K. *et al.* **IR spectroscopy, microstructural characterization and mechanical properties of geopolymer cements based on metakaolin and volcanic ash**. Journal of Materials and Environmental Science, v. 7, n. 4, p. 1132-1143, 2016.

TCHAKOUTE, K. H. *et al.* **Ceramics International**, v. 39, p. 269–276, 2013.

TESSARO, A. B. *et al.* **Compósitos cimentícios reforçados com fibras de eucalipto puras e tratadas com tetraetilortossilicato (TEOS 98%)**. Revista Ambiente Construído, v. 15, n. 3, p. 47-55, jul./set. 2015.

TISCOSKI, B. L. *et al.* **Efeito da adição de fibras de polipropileno na resistência de aderência à tração em argamassa de revestimento**. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS, 12., 2017, São Paulo. Anais... São Paulo, 2017.

UDDIN, F. **Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals**. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 39, p. 2804, 2008.

USGS. **Mineral Commodity Summaries 2024**. Reston, VA: U.S. Geological Survey, 2024.

UYAR, T.; BESHISHI, F. **Electrospinning of uniform polystyrene fibers: The effect of solvent conductivity**. Polymer, v. 50, n. 16, p. 3770-3779, 2009.

VASANTHAN, N.; SALEM, D. R. **FTIR spectroscopic characterization of structural changes in polyamide-66 fibers during annealing and drawing**. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, v. 39, n. 5, p. 536-547, 2001.

VICENTINI, A. H.; ASSUNÇÃO, C. C.; AKASAKI, J. L. **Estudo do metacaulim para obtenção e produção de concreto autoadensável (CAA)**. Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista, v. 12, n. 4, p. 125–138, 31 dez. 2016.

VOUYIOUKA, S. N.; PAPASPYRIDES, C. D.; PFAENDNER, R. **Catalyzed solid-state polyamidation**. Macromolecular Materials and Engineering, v. 291, p. 1503-1512, 2006.

WANG, H. *et al.* **Influence of carbon nanofiber content and sodium chloride solution on the stability of resistance and the following self-sensing performance of carbon nanofiber cement paste**. Case Studies in Construction Materials, v. 11, e00247, 2019.

WEI, J.; GENCTURK, B. **Hydration of Ternary Portland Cement Blends Containing Metakaolin and Sodium Bentonite**. Cement and Concrete Research, v. 123, 105772, 2019.

WESOŁOWSKA, M. **The Role of Mortar Microstructure in Providing the Face Wall Structural Integrity**. Procedia Engineering, v. 193, p. 198-204, 2017.

WILD, S.; KHATIB, J. M.; JONES, A. **Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete**. Cement and Concrete Research, v. 26, n. 10, p. 1537-1544, 1996.

WILSON, I. R.; SANTOS, H. de S.; SANTOS, P. de S. **Kaolin and halloysite deposits of Brazil**. Clay Minerals, v. 41, p. 697-716, 2006.

WILSON, I. R.; SANTOS, H. S.; SANTOS, P. S. **Caulins brasileiros – alguns aspectos da geologia e da mineralogia**. Revista Cerâmica, 1998. 26 páginas.

WU, H. C. **Durability of alkali-resistant polymer fibers and their performance in cement-based composites**. Journal of Materials Science, v. 35, 2000.

WU, T. M.; LIAO, C. S. **FT-IR spectroscopic study of hydrogen bonding in PA6/clay nanocomposites**. Polymer, v. 43, n. 8, p. 2445-2449, 2002.

WU, H.; LIN, X.; ZHOU, J. **A review on mechanical properties of fiber reinforced geopolymer composites**. Journal of Materials Science, v. 50, n. 11, p. 3855-3875, 2015.

YANG, Z. et al. **Foods**, v. 10, 2339, 2021.

YAO, W.; LI, J.; WU, K. **Mechanical properties of hybrid fiber-reinforced concrete at low fiber volume fraction**. Cement and Concrete Research, v. 33, n. 1, p. 27-30, 2003.

YIN, S. *et al.* **Use of macro plastic fibres in concrete: a review**. Construction and Building Materials, v. 93, p. 180–188, 2015.

ZAHARAKI, D.; KOMNITSAS, K. **Role of Alkali Metals on the Synthesis of low Ca Ferronickel Slag-Based Inorganic Polymers**. In: AMIREG INTERNATIONAL CONFERENCE, 3., 2009, Athens. **Proceedings...** Athens, 2009. Disponível em: <http://www.mred.tuc.gr/projects/GeoImmob/Publ.3.pdf>. Acesso em: 14 de junho de 2011.

ZHA, Q. *et al.* **Structure and properties of individual electrospun nylon-66 nanofibers**. Journal of Applied Polymer Science, v. 131, n. 19, 2014.

ZHANG, S. H. *et al.* **Effect of metakaolin on the resistance of concrete to sulfate attack**. Construction and Building Materials, v. 73, p. 770-776, 2014.

ZHANG, T. *et al.* **Mechanical behaviour and micro-structure of cement-stabilised marine clay with a metakaolin agent**. Construction and Building Materials, v. 73, p. 51–57, 30 dez. 2014.

ZHANG, Y. *et al.* **Rheological properties an microstructure of fresh cement pastes with varied dispersion media and superplasticizers**. Powder Technology, v. 330, p. 219–227, 2018.

ZUO, W. *et al.* **Effects of parameters on the diameter of electrospun polymer fibers**. Journal of Applied Polymer Science, 2005.