

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE
CIMENTO PORTLAND REFORÇADOS COM FIBRAS DE POLIPROPILENO
ADITIVADAS COM MODIFICADORES DE SUPERFÍCIE**

Ricardo Francisco Esposto

SÃO CARLOS

2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE
CIMENTO PORTLAND REFORÇADOS COM FIBRAS DE POLIPROPILENO
ADITIVADAS COM MODIFICADORES DE SUPERFÍCIE**

Ricardo Francisco Esposto

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli

Empresas Financiadoras: Braskem S.A e Odebrecht TransPort

SÃO CARLOS

2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

E77ac Esposto, Ricardo Francisco.
Avaliação das características mecânicas de compósitos de cimento *Portland* reforçados com fibras de polipropileno aditivadas com modificadores de superfície / Ricardo Francisco Esposto. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
98 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Compósitos. 2. Fibras de polipropileno. 3. Fibras sintéticas. 4. Argamassa. I. Título.

CDD: 620.118 (20ª)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família e a todas as pessoas que me auxiliaram a desenvolvê-lo e a concluí-lo.

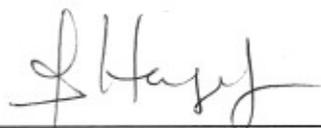
VITAE DO CANDIDATO

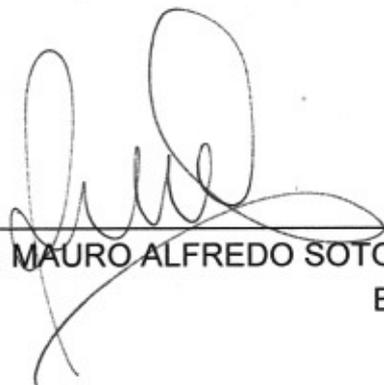
Gerente de Projetos e Desenvolvimento de Mercado na Odebrecht TransPort desde 2012, com pós-graduação em Gestão Estratégica para a Sustentabilidade pela FIA-USP (2012) e graduado em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2005).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
RICARDO FRANCISCO ESPÓSTO
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 25 DE JULHO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:


Dr. MARCJO RAYMUNDO MORELLI
ORIENTADOR
UFSCar


Dr. ELIAS HAGE JÚNIOR
UFSCar


Dr. MAURO ALFREDO SOTO OVIEDO
BRASKEM

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de agradecer a Deus, que me deu forças para conseguir chegar ao final deste trabalho de pesquisa;

Aos meus pais Nivaldo e Carmelia, que sempre me incentivaram a buscar o meu desenvolvimento pessoal e pleno, sem nunca desistir dos meus sonhos, independentemente de quais dificuldades eu encontrasse pelo caminho;

Ao meus irmãos Juliana e Kleber, que sempre me incentivaram a concluir este trabalho de pesquisa, me transmitindo a calma e confiança necessária para concluir a iniciativa;

À minha esposa Débora, que teve a paciência e compreensão suficiente para aturar e entender os diversos fins de semana e noites mal dormidas para a execução da pesquisa;

Ao meu amigo e orientador Prof. Marcio Morelli, que me fez acreditar que o projeto desta pesquisa seria realmente executado, além de ter tido participação fundamental para recolocá-lo nos trilhos em todos os desvios;

Às amigas Malu Faro e Maria Cristina, que sempre me apoiaram com este projeto de pesquisa e que foram decisivas para a continuidade desta pesquisa;

A todos os técnicos dos laboratórios da UFSCar pelo apoio na execução de todos os ensaios;

Aos pesquisadores e amigos da Braskem Dr. Mauro Oviedo, Dr. Cristóvão de Lemos, Cleia Barbosa e Fernando Silveira, que desenvolveram a tecnologia de produção da fibra e que apoiaram diretamente na elaboração deste trabalho de pesquisa;

Às empresas Braskem e Holcim pela doação das matérias-primas para a execução deste trabalho e à Odebrecht TransPort, por ter permitido minha dedicação ao desenvolvimento dos estudos;

Eu gostaria de agradecer a todas as pessoas que direta ou indiretamente participaram no desenvolvimento e execução deste trabalho de pesquisa;

*“O impossível é somente o possível que alguém ainda não
dedicou esforços suficientes para tornar realidade”*

Miguel Nicolelis – Walk Again Project

RESUMO

A aplicação de fibras poliméricas como reforço em compósitos de matriz cimentícia é uma tecnologia bastante desenvolvida em diversas aplicações em construção civil. A utilização de fibras de polipropileno tem sido bastante utilizada, porém com algumas limitações tecnológicas, principalmente pelo fato delas apresentarem baixa interação com a matriz cimentícia, quando comparadas com outras fibras poliméricas. Para este trabalho, buscou-se a avaliação de fibras de polipropileno aditivadas com modificadores de superfície, com ênfase nas características mecânicas e microestruturais dos compósitos. Foram avaliados diferentes teores de fibras sem e com aditivos modificadores de superfície em matrizes de cimento Portland e argamassas após 35 dias de idade. As interações físico-químicas da fibra com a matriz foram avaliadas através de ensaios de *pullout* e através de avaliações de microscopia eletrônica de varredura. Alguns corpos de prova foram submetidos a ensaios de envelhecimento acelerado e estas amostras foram analisadas por microscópio eletrônico para observação do comportamento da interação da fibra com o aditivo, como também para a avaliação do comportamento da fibra com a matriz após a exposição ao envelhecimento.

Os resultados obtidos por medidas de resistência mecânica à compressão uniaxial e microscopia eletrônica de varredura mostraram que ocorre um reforço mecânico independente da incorporação de aditivos na fibra até adições de 1,2 kg/m³. Por outro lado, as fibras tratadas superficialmente apresentaram maior grau de aderência com a matriz.

EVALUATION OF MECHANICAL CHARACTERISTICS OF PORTLAND CEMENT BASED COMPOSITES CONTAINING POLYPROPYLENE FIBERS DOPED WITH SURFACE MODIFIERS

ABSTRACT

The application of polymeric fibers as reinforcement in cement based composites is a highly developed technology in various applications in construction. The use of polypropylene fibers have been widely used, but with some technological limitations, mainly because of them present low interaction with the cement matrix when compared with other polymeric fibers. For this work, we sought to evaluate polypropylene fibers doped with surface modifiers, with emphasis on mechanical and microstructural characteristics of composites. Different amounts of fiber with and without surface modifying additives in matrices of Portland cement mortar after 35 days of age were evaluated. The physico-chemical interactions of the fiber with the matrix were evaluated by pullout tests and through reviews of scanning electron microscopy. Some specimens were subjected to accelerated aging tests and these samples were analyzed by electron microscopy to observe the behavior of the interaction of the fiber with the additive, but also for assessing the behavior of the fiber with the matrix after exposure to aging.

The results obtained by the mechanical resistance measures uniaxial compression and scanning electron microscopy showed that a mechanical reinforcement occurs independent of incorporation of additives in fiber to additions of 1.2 kg/m³. On the other hand, the surface-treated fiber exhibited higher degree of adhesion to the matrix.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 Composição Matriz Cimentícia.....	7
3.2 Fibras de Reforço para Compósitos de Matriz Cimentícia	19
3.3 Fibras de Polipropileno modificadas para aplicações de compósitos cimentícios 23	
3.4 Materiais Compósitos.....	25
3.5 Matrizes Cimentícias Reforçadas com Fibras	36
3.6 Deterioração de Compósitos de Matriz Cimentícia	45
4. MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1 Agentes Cimentantes e Agregados.....	49
4.2 Formulação da Matriz Cimentícia.....	51
4.3 Fibras de Polipropileno	52
4.4 Caracterização dos Polímeros e das fibras de Polipropileno.....	55
4.5 Compósitos de Fibra de Polipropileno em Matriz Cimentícia	58
4.6 Ensaios Mecânicos dos Compósitos	59
4.7 Ensaios de <i>pullout</i> da fibra.....	59

4.8	Ensaio de Envelhecimento dos Compósitos	61
4.9	Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Compósitos	62
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1	Caracterização dos Polímeros e das Fibras de Polipropileno	63
5.2	Caracterização dos Compósitos	68
6.	CONCLUSÕES.....	83
7.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	84
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 4.1 – COMPOSIÇÃO DA MATRIZ CIMENTÍCIA PARA TESTE DE <i>PULLOUT</i>	60
TABELA 5.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS DE REATOR DE POLIPROPILENO	63
TABELA 5.2 – ENERGIA DE LIGAÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS PARA ENSAIO DE <i>PULLOUT</i>	69
TABELA 5.3 – VALORES DE FRICÇÃO DAS FIBRAS PARA O ENSAIO DE <i>PULLOUT</i>	69
TABELA 5.4 – VALORES NORMALIZADOS DOS ENSAIOS DE <i>PULLOUT</i> ..	70
TABELA 5.5 – VALORES OBTIDOS ATRAVÉS DA AVALIAÇÃO DA HIDROFOBICIDADE DE CADA FORMULAÇÃO DAS FIBRAS COM ADITIVOS MODIFICADORES DE SUPERFÍCIE	71

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – ETAPAS DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND – EXTRAÍDA DE COSTA <i>ET AL</i> [38].....	18
FIGURA 3.2 - DIAGRAMA DE TRANSIÇÃO DE ESTADO PARA O MODELO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO – EXTRAÍDA DE BULLARD, JEFFREY W., LOTHENBACH, BARBARA, STUTZMAN, PAUL E. <i>ET AL</i> [41].....	19
FIGURA 3.3 – INTERAÇÃO DOS COMPÓSITOS COM OS POSSÍVEIS RESPECTIVOS TIPOS DE REFORÇOS – CAMPELLO [32]	26
FIGURA 3.4 – DISPOSIÇÃO DAS FIBRAS DE REFORÇO NA MATRIZ CIMENTÍCIA:	28
FIGURA 3.5 - RELAÇÃO COMPRIMENTO DA FIBRA VS TENSÃO DE RUPTURA – ARAÚJO [69]	28
FIGURA 3.6 – FIBRAS DE REFORÇO EM MATRIZ CIMENTÍCIA ATUANDO COMO PONTE DE TRANSFERÊNCIA DE TENSÕES – GUIMARÃES [73]	30
FIGURA 3.7 – DESENHO ESQUEMÁTICO DOS ASPECTOS GEOMÉTRICOS CONSIDERADOS PARA O DIMENSIONAMENTO DO FATOR DE FORMA DAS FIBRAS DE REFORÇO – CASAGRANDE [75].....	32
FIGURA 3.8 - POSSÍVEIS CURVAS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO: A) MATERIAL FRÁGIL; B) MATERIAL DÚCTIL; C) MATERIAL QUASE- FRÁGIL – VASCONCELOS [67]......	32
FIGURA 3.9 – COMPORTAMENTO DA VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE DO COMPÓSITO NO ESTADO FRESCO COM A VARIAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DO REFORÇO, PARA DIFERENTES TIPOS E GEOMETRIAS DE REFORÇO – PAIXÃO [81].....	35
FIGURA 3.10 – REPRESENTAÇÃO DOS COMPORTAMENTOS MECÂNICOS DE FIBRA, MATRIZ CIMENTÍCIA E COMPÓSITOS EM UM GRÁFICO DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO - BENTUR & MINDESS [76].....	39
FIGURA 3.11 – MODELO DE CÉLULA UNITÁRIA COM FRATURA (ACIMA) E CORRELAÇÃO COM O ARRANCAMENTO DA FIBRA DA MATRIZ – NAAMAN [14].....	40

FIGURA 3.12 – POSSÍVEIS SEÇÕES DE FIBRAS E SEUS VALORES CORRESPONDENTES DE TAXA INTRÍNSECA DE EFICIÊNCIA DE FIBRA (FIER, EM INGLÊS), COMPARADA A UMA FIBRA CIRCULAR – NAAMAN [14]	42
FIGURA 3.13 – VARIAÇÃO DA FRAÇÃO DE TEOR DE FIBRAS INCORPORADOS NA MATRIZ PELO TEOR DE AR INCORPORADO NO COMPÓSITO – PAIXÃO [81]	43
FIGURA 3.14 – (A) - ADERÊNCIA DA FIBRA DE PP EM DIMENSÕES CONVENCIONAIS E (B) NANOFIBRA DE PP – COPPOLA <i>ET AL</i> [94]...	45
FIGURA 3.15 – CAUSAS FÍSICAS DE DEGRADAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE MATRIZ CIMENTÍCIA – VASCONCELOS [67]	46
FIGURA 4.1 – MECANISMO DE MIGRAÇÃO DO ADITIVO PARA A SUPERFÍCIE DAS FIBRAS DE POLIPROPILENO – LEMOS, C., OVIEDO, M.A.S. [96].....	53
FIGURA 4.2 - FOTO ESQUEMÁTICA DE EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA O PROCESSAMENTO DAS FIBRAS DE POLIPROPILENO.....	54
FIGURA 4.3 - ESQUEMA DE FLUXO NO REÔMETRO CAPILAR.....	57
FIGURA 4.4 – TESTE DE <i>PULLOUT</i> PARA A FIBRA DE REFORÇO. (A) DESENHO ESQUEMÁTICO DO TESTE; (B) FOTO COM A EXECUÇÃO DO TESTE – LEMOS <i>ET AL</i> [97]	60
FIGURA 5.1 – CURVA DE REOMETRIA CAPILAR DAS COMPOSIÇÕES UTILIZADAS PARA A FABRICAÇÃO DAS FIBRAS DE PP PARA O REFORÇO DO COMPÓSITO.	64
FIGURA 5.2 – (A) AFM DA FIBRA DE PP SEM AGENTE MODIFICADOR DE SUPERFÍCIE – “DIREÇÃO ALTURA”; (B) AFM DA FIBRA DE PP SEM AGENTE MODIFICADOR DE SUPERFÍCIE – “PHASE”	65
FIGURA 5.4 – (A) AFM DA FIBRA DE PP COM AGENTE MODIFICADOR DE SUPERFÍCIE – “DIREÇÃO ALTURA”; (B) AFM DA FIBRA DE PP COM AGENTE MODIFICADOR DE SUPERFÍCIE – “PHASE”	65
FIGURA 5.6 – RESULTADOS DE ENSAIOS DE TENACIDADE DAS FIBRAS DE PP COM E SEM AGENTES MODIFICADORES DE SUPERFÍCIE.....	66

FIGURA 5.7 - RESULTADOS DE ENSAIOS DE ALONGAMENTO DAS FIBRAS DE PP COM E SEM AGENTES MODIFICADORES DE SUPERFÍCIE.	67
FIGURA 5.8 - RESULTADOS DE ENSAIOS DE CARGA MÁXIMA NA RUPTURA DAS FIBRAS DE PP COM E SEM AGENTES MODIFICADORES DE SUPERFÍCIE.	68
FIGURA 5.11 – (A) PRENSA A QUENTE UTILIZADA PARA A FABRICAÇÃO DOS FILMES; (B) GONIÔMETRO DIGITAL.....	70
FIGURA 5.9 - RESULTADOS DO ENSAIO DE COMPRESSÃO UNIAXIAL PARA OS COMPÓSITOS PRODUZIDOS COM MATRIZ CIMENTÍCIA E COM VARIAÇÃO DE TEORES DE FIBRAS.....	72
FIGURA 5.10 – RESULTADOS DO ENSAIO DE COMPRESSÃO UNIAXIAL PARA OS COMPÓSITOS PRODUZIDOS COM MATRIZ ARGAMASSA E COM VARIAÇÃO DE TEORES DE FIBRAS.....	75
FIGURA 5.15 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA MATRIZ DE ARGAMASSA SEM ADIÇÃO DE FIBRAS.....	77
FIGURA 5.16 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA DISTRIBUIÇÃO DAS FIBRAS COM AGENTES MODIFICADORES DE SUPERFÍCIE NA MATRIZ CIMENTÍCIA DO COMPÓSITO	77
FIGURA 5.17 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DE UMA FIBRA ANCORADA À MATRIZ SEM AGENTE MODIFICADOR DE SUPERFÍCIE.	78
FIGURA 5.18 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DE: LADO ESQUERDO – ESPAÇO VAZIO DEIXADO PELO ARRANCAMENTO DA FIBRA SEM AGENTE MODIFICADOR DE SUPERFÍCIE E LADO DIREITO – FIBRA DE PP SEM A INCORPORAÇÃO DE AGENTES MODIFICADORES DE SUPERFÍCIE. 79	
FIGURA 5.19 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DE FIBRAS DE PP COM AGENTES MODIFICADORES DE SUPERFÍCIE INCORPORADAS NA MATRIZ CIMENTÍCIA.....	79

FIGURA 5.20 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DE FIBRAS DE PP COM AGENTES MODIFICADORES DE SUPERFÍCIE INCORPORADAS NA MATRIZ CIMENTÍCIA QUE ROMPERAM.....	80
FIGURA 5.21 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DE FIBRAS DE PP COM AGENTES MODIFICADORES DE SUPERFÍCIE INCORPORADAS NA MATRIZ CIMENTÍCIA	81
FIGURA 5.22 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DE FIBRAS DE PP SEM AGENTES MODIFICADORES DE SUPERFÍCIE INCORPORADAS NA MATRIZ CIMENTÍCIA	81

SÍMBOLOS E ABREVIações

$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Silicato Tricálcico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFm	Mono-sulfoaluminato de Cálcio Hidratado
AFt	Tri-Sulfoaluminato de Cálcio Hidratado
Al_2O_3	Óxido de Alumínio (Alumina)
$\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})\cdot(\text{OH})_8$	Silicato de Alumínio Hidratado
Al^{3+}	Íon Alumínio
Ba^{2+}	Íon Bário
$\bar{\text{C}}$	Dióxido de Carbono (CO_2)
$\text{C}\bar{\text{S}}$	Gesso
C	Óxido de Cálcio
CH	Hidróxido de Cálcio
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado
C_3A	Aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)
C_4AF	Ferro-aluminato Tetracálcico
C_2S	Silicato Dicálcico
C_3S	Silicato Tricálcico
CaO	Óxido de Cálcio
$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gipsita
$\text{CaSO}_4\cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$	Hemidrato ou Bassanita
CaSO_4	Anidrita
$\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$	Ferro-aluminato Tetracálcico (C_4AF)
Ca_2SiO_4	Silicato Dicálcico
Ca_3SiO_5	Silicato Tricálcico
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	aluminato tricálcico (C_3A)
CO_2	Dióxido de Carbono
F	Óxido de Ferro III ou Óxido Férrico
Fe^{3+}	Íon Ferro
Fe_2O_3	Óxido de Ferro III ou Óxido Férrico
H	Água (H_2O)

K_2O	Óxido de Potássio
M	Óxido de Magnésio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mg^{2+}	Íon Magnésio
MgO	Óxido de Magnésio
N	Óxido de Sódio (Na_2O)
Na^+	Íon Sódio
Na_2O	Óxido de Sódio
NBR	Norma Brasileira
P	Pentóxido de Fósforo
S	Óxido de silício (Sílica)
\bar{S}	Óxido Sulfúrico (SO_3)
SiO_2	Óxido de silício (Sílica)
T	Dióxido de Titânio
Ti^{4+}	Íon Titânio
%	Porcentagem
°C	Grau Celsius

1. INTRODUÇÃO

O cimento possui diversas características interessantes que o atribuem ser o material para construção civil bem difundido no mundo, com foco em diversas aplicações. Entre suas principais vantagens, considera-se seu baixo custo e sua capacidade de se adequar a variadas condições de produção, além de possibilitar infinitas variações de forma para as peças moldadas. Apesar disto, o cimento apresenta algumas limitações devido às suas características, como a baixa relação resistência/peso e o fato de ter sua qualidade aferida apenas depois que a peça estrutural foi produzida, ou seja, pelo controle regular de qualidade utilizado pelas boas práticas da indústria de construção, apenas 28 dias após a execução de uma peça será possível verificar com certa confiança se ela atende aos requisitos associados ao desempenho estrutural.

As características físicas, químicas e mecânicas do cimento podem ser alteradas através da incorporação de alguns componentes ou então pela utilização de diversos mecanismos em seus métodos de produção.

Uma das possíveis alternativas para a melhoria dessas características é através da adição de agregados em sua composição, com a formulação de argamassas e concretos. Agregados para o mercado de construção civil são designados por materiais granulares, sem forma e volume definidos, de dimensões e propriedades estabelecidas para uso em obras de engenharia civil, podendo estes serem qualificados por sua apresentação no meio (naturais ou artificiais), como também por suas dimensões (agregados graúdos e miúdos). Definem-se os agregados naturais como sendo os que são encontrados de forma particulada na natureza (ex.: areia, cascalho ou pedregulho) e os artificiais são aqueles produzidos por algum processo industrial, como as pedras britadas, areias artificiais, escórias de alto-forno e argilas expandidas [1]

Classifica-se o agregado miúdo como areia de origem natural ou resultante da britagem de rochas estáveis, ou a mistura de ambas, cujos grãos passam pela peneira de 4,8 mm e ficam retidos na peneira de 0,075 mm. Define-se como agregado graúdo como pedregulho ou brita proveniente de rochas estáveis, ou a mistura de ambos, cujos grãos passam por uma peneira de malha

quadrada com abertura nominal de 152 mm e ficam retidos na peneira ABNT de 4,8 mm [2]. A norma NBR 7211 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) fixa as características exigíveis na recepção e produção de agregados, miúdos e graúdos, de origem natural, encontrados fragmentados ou resultantes da britagem de rochas [2]

O concreto é um material frágil, um material compósito que possui forte resistência quando submetido a esforços de compressão e que possui frágil comportamento quando submetido a esforços sob tração. De acordo com Fatima [3], a resistência à tração do concreto simples é de cerca de 10% da sua resistência à compressão e a fratura deste material ocorre quando a tensão sob tração do concreto produzido a partir da aplicação externa de cargas, variação de temperatura ou quando o fenômeno de retração atinge a resistência à tração do material. Além disso, este compósito apresenta um comportamento marcadamente frágil e uma baixa capacidade de deformação antes da ruptura quando submetido a esforços de tração. Uma vez fissurado, o concreto simples perde completamente a capacidade de resistir aos esforços de tração [4].

Uma das possíveis alternativas para a alteração das propriedades características de componentes produzidos através da utilização de cimento e seus correlatos, além de aditivos e demais componentes para algumas formulações específicas aplicadas para diferentes mercados, é a adição de cargas de reforço fibrosos, visando principalmente a alteração de sua resistência mecânica, como também a obtenção de melhores desempenhos produtivos.

Na segunda metade do século XIX, pelo fato de artefatos produzidos tanto com cimento ou com concreto apresentarem-se como um material frágil e com uma baixa resistência à tração, passou-se ao uso de barras de aço nas zonas tracionadas, com o intuito de suprir esta deficiência e com isso abriu-se grandes oportunidades para o desenvolvimento de diversas alternativas de reforços para a otimização de desempenho na construção civil, inclusive para o uso de fibras sintéticas com esta abordagem. A patente tida como a mais antiga sobre concreto reforçado com fibras é a de Berard, registrada em 1874 [5].

Em 1900, Hatscheck desenvolveu o cimento amianto que se tornou o primeiro material com fibras para a construção civil a ser industrializado, sendo

muito usado para confecção de telhas e tubos [6]. Entretanto, a tendência internacional de banimento de produtos contendo amianto se consolidou com a decisão da Comunidade Européia de proibir a fabricação destas peças nos países que ainda não eliminaram o seu uso. Esta decisão foi tomada pelo *Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and Environment (CSTEE)* que dispõe sobre o risco a saúde humana do amianto crisotila e seus substitutos orgânicos. Os principais países produtores de Amianto são: Rússia (900 Mt/ano), China (320 Mt/ano), Canadá (230 Mt/ano), Brasil (213 Mt/ano) e Casaquistão (200 Mt/ano). Inúmeros países já acabaram com a produção ou utilização de amianto: Islândia (1983), Noruega (1984), Dinamarca e Suécia (1986), Holanda (1991), Finlândia e Itália (1992), Alemanha (1993), França (1996), Polônia (1997), Bélgica e Arábia Saudita (1998), Reino Unido (1999), Chile e Argentina (2001), Espanha (2002), Austrália (2003) e Vietnã (2004) [7].

Durante os últimos anos, diversos grupos de pesquisa ao redor do mundo têm trabalhado para encontrar uma solução para a substituição das fibras de amianto - que é apresentada como uma fibra mineral natural sedosa que, por suas propriedades físico-químicas (elevada resistência à abrasão, flexibilidade, isolamento térmico e elétrico, alta tensão à tração etc.) - para a utilização de uma tecnologia com a aplicação de uma fibra atóxica que a substitua em compósitos de matriz cimentícia sem provocar a degradação físico-mecânica ou então a inviabilidade econômico-financeira de produção de peças e estruturas. Nestes anos, foram procuradas diversas soluções com a utilização de fibras vegetais, mas sem grandes avanços, pois observaram-se problemas decorrentes da decomposição química da lignina em pH básico, referentes à durabilidade do compósito [8], [9]

O compósito de cimento produzido com reforço com fibras descontínuas e aleatoriamente distribuídas na matriz tem como papel principal atuar no controle da abertura e propagação de fissuras [10]–[12], alterando seu comportamento mecânico após a ruptura da matriz, melhorando consideravelmente sua capacidade de absorção de energia [13]–[16], além de outras propriedades físicas. Sabe-se também ainda que as propriedades físicas e geométricas das fibras possivelmente interferem nas propriedades dos

compósitos cimentícios [17], [18]. A adição de fibras na matriz cimentícia contribui para aumentar a capacidade de suportar determinados esforços, dependendo das propriedades mecânicas e geométricas entre a matriz e a fibra, além de reduzir a propagação de microfissuras [13], [19].

A Braskem (empresa petroquímica brasileira), buscando desenvolver alternativas de novas tecnologias para o mercado de construção civil, desenvolveu um produto específico para o mercado de fibras para o reforço de compósitos com matriz cimentícia [20]. Através do desenvolvimento de tecnologias específicas de processo e produção que propiciassem a modificação química da superfície da fibra, obteve-se um polipropileno com maior caráter polar pela incorporação de aditivos para a obtenção de fibras de maior desempenho para atuar como agente de reforço em matrizes cimentícias. Mais especificamente, o polipropileno obtido via polimerização foi modificado pela incorporação de um tensoativo não iônico no processo de extrusão, podendo ser confeccionadas fibras com menor tensão superficial, permitindo sua melhor dispersão e aderência em matrizes cimentícias, resultando em um produto com excelentes propriedades mecânicas.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo avaliar o desempenho mecânico de corpos de prova produzidos através de compósitos de matriz cimentícia (cimento Portland e argamassa) com adição de fibras de polipropileno com e sem aditivos modificadores de superfície, variando os teores de incorporação dos reforços fibrosos, submetidos a avaliações após 35 dias de idade, como também avaliar através de microscopia eletrônica de varredura a capacidade de interação destas fibras de reforço com a matriz, tanto para as condições normais de avaliação e também em condições envelhecimento acelerado em equipamento específico para tal.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Composição Matriz Cimentícia

3.1.1 Cimento Portland

A palavra *cimento* é originada do latim *caementu*, que na antiga Roma designava uma espécie de pedra natural de rochedos não esquadrejada (quebrada) [5], [21]. Diversos autores e entidades de classe relatam a história do cimento no mundo em fatos bem marcantes. Em 1758 o engenheiro inglês John Smeaton, que avaliava o comportamento de materiais aglomerantes para a construção de um farol, concluiu que o cimento hidráulico obtido de uma mistura de calcário e argilas possuía desempenho muito superior ao calcário puro [5], [22]

Em 1791, James Parker descobriu um cimento (patenteado em 1796 com o nome de Cimento Romano) que teve uma grande aceitação por suas excelentes qualidades, porém seu registro expiraria dentro dos próximos 14 anos e, com isso, possibilitou-se que químicos e engenheiros chegassem à conclusão de que com a mistura de pedras calcárias com aproximadamente um terço de argila e uma pequena quantidade de óxido de ferro, se conseguiria um cimento similar ao cimento de Parker [5], [23]

Louis Vicat (engenheiro francês) publicou o trabalho “*Recherches expérimentales sur les chaux de construction, les bétons et les mortiers ordinaires*”, que apresentava que com a queima de uma mistura de calcário e argila obtinha-se uma composição muito próxima ao cimento. Em 1818, a Academia das Ciências de Paris aprovou o desenvolvimento e descoberta de Vicat e o autorizou a aplicá-la na construção de algumas obras da época [5]

Alguns anos depois, o cimento Portland foi desenvolvido e registrado por um construtor inglês chamado Joseph Aspdin, que registrou seu desenvolvimento por patente em 1824. Nesse período, a construção civil utilizava amplamente uma pedra denominada de Portland, por ser encontrada em uma ilha situada no sul desse país. Como o resultado da invenção de Aspdin

aproximava-se na cor e na dureza a essa pedra de Portland, o inventor batizou seu novo descobrimento fazendo alusão a esta pedra [5], [24], [25].

No Brasil, a fabricação do cimento Portland deu-se início em 1888, através da instalação de uma usina em Sorocaba-SP incentivada pelo comendador Antônio Proost Rodovalho, na qual operava de forma intermitente até 1907 e encerrando suas atividades definitivamente em 1918. Em 1924 a Companhia Brasileira de Cimento Portland instalou uma fábrica em Perus, SP, cuja construção pode ser considerada como o marco da implantação da indústria brasileira de cimento [5], [24]

Na literatura é possível encontrar inúmeras definições para o cimento Portland. Para a ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland), denomina-se por Cimento Portland o material amplamente empregado na construção civil, na qual é constituído por um pó fino com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que altera suas características físico-químicas com a adição de água em sua composição [24].

Para Segre [26], define-se cimento Portland como um material hidráulico constituído essencialmente de silicatos de cálcio, obtido através da pulverização de um produto chamado *clinker* ou clínquer, que por sua vez é obtido pelo do cozimento até a fusão controlada de uma mistura de calcário e argila, convenientemente dosada e homogeneizada de tal forma que a cal se combine totalmente com os compostos argilosos.

De maneira geral, compreende-se como cimento Portland um material aglomerante hidráulico resultante da mistura homogênea de clínquer Portland, gesso e adições normalizadas finamente moídos, entendendo-se que ele assume a característica de aglomerante por ter a propriedade de permear e “unir” outros materiais e hidráulico por ter a característica de reagir, ou seja, hidratar ao se misturar com água [21], [25], [27], [28]. A combinação do cimento com materiais de diferentes naturezas como areia, pedra, cal, aditivo e diversos outros possibilita a formação das pastas, argamassas e concretos, de acordo com o teor e características dos produtos utilizados na formulação [12], [27], [29].

De acordo com Taylor [30], a formulação química presente na química no cimento geralmente é expressa como uma soma de óxidos e algumas simplificações são utilizadas para estas considerações, ou seja, utiliza-se como representação de óxidos as primeiras letras ou aproximações simbólicas delas, como por exemplo, “C” somente para CaO e “S” para SiO₂, gerando o componente Ca₃SiO₅ a possibilidade de representação 3CaO.SiO₂ (ou Ca₃SiO₅) ou simplesmente “C₃S”. As simbologias mais utilizadas, de acordo com Taylor [30] são: C – CaO; M – MgO; T – TiO₂; S – SiO₂; K – K₂O; P – P₂O₅; A – Al₂O₃; \bar{S} – SO₃; H – H₂O; F – Fe₂O₃; N – Na₂O; \bar{C} – CO₂.

3.1.1.1 Clínquer de Cimento Portland

O clínquer de cimento Portland pode ser obtido através da sinterização de rochas carbonáticas/carbonatadas, ou seja, rochas constituídas predominantemente por calcita e/ou dolomita, e argilosas ou qualquer outro material similar que possua composição semelhante e suficiente reatividade [25], [31]. Estes materiais são processados através de moinhos e posteriormente transferidos para homogeneizadores, seguido por um tratamento térmico em forno rotativo, numa temperatura de queima de aproximadamente 1450°C, acarretando em fusões parciais e, durante o processo de resfriamento, “agrupamentos” ou nódulos de clínquer são produzidos [30], [32].

De acordo com Arruda [25], tipicamente, a composição padrão de um clínquer de cimento Portland contém cerca de 67% de CaO, 22% de SiO₂, 5% de Al₂O₃, 3% de Fe₂O₃ e 3% de outros componentes, distribuídos por quatro fases distintas, conhecidas como alita, belita, fase aluminato e fase ferrita. A alita constitui de 50 a 70% do clínquer, e é formada por silicato tricálcico (Ca₃SiO₅) - também identificado por C₃S - modificado em composição e estrutura cristalina pela incorporação de íons, principalmente Mg²⁺, Al³⁺ e Fe³⁺, entre outros. A belita, que constitui de 15 a 30% do clínquer, é formada por silicato dicálcico (Ca₂SiO₄) - também chamado de C₂S - modificado pela incorporação de íons, principalmente Mg²⁺, Al³⁺, Na⁺, Ti⁴⁺, Ba²⁺, Fe³⁺. A fase aluminato constitui de 5 a 10% do clínquer e é formada por aluminato tricálcico (Ca₃Al₂O₆) - conhecido

como C_3A - modificado em composição e algumas vezes em estrutura pela incorporação de íons, principalmente de Si^{4+} , Fe^{3+} , Na^+ e K^+ . Já a fase ferrita, que constitui de 5 a 15% do clínquer, é formada por ferro-aluminato tetracálcico (Ca_2AlFeO_5) - conhecido como C_4AF - modificado em composição pela proporção Al/Fe e pela incorporação de íons.

Segundo a ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland) [24], o clínquer é composto por quatro fases principais, o silicato tricálcico (C_3S), o silicato dicálcico (C_2S), a fase aluminato (C_3A) e a fase ferrita (C_4AF). Essas abreviaturas são válidas somente nas fases puras, que praticamente não são encontradas em clínqueres industriais, que contêm impurezas de alguns elementos, como Alumínio (Al), Ferro (Fe), Magnésio (Mg), Sódio (Na), Potássio (K), Cromo (Cr), Titânio (Ti), Manganês (Mn), Fósforo (P) entre outros, sob forma de solução sólida. Podem ocorrer ainda outras fases individualizadas, como o periclásio (MgO), em clínqueres magnesianos, e cal livre (CaO), em clínqueres com alto fator de saturação de cal ou com problemas no processo de fabricação.

3.1.1.2 Elementos de Adição

Os elementos de adição são os demais componentes da formulação que compõem o cimento Portland e que são responsáveis por diversas características para cada formulação e tipo de cimento, sendo elas misturadas ao clínquer na etapa de moagem da fabricação do cimento [24].

Como um dos componentes de adição do Cimento Portland, o gesso está presente em cerca de 3% da composição e tem como função básica controlar o tempo de início do endurecimento do clínquer moído quando este é misturado com água, ou seja, caso não houvesse a adição de gesso à moagem do clínquer, o cimento, quando entrasse em contato com a água, possivelmente enrijeceria quase que instantaneamente [24]. Este componente é encontrado sob as formas de gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); hemidrato ou bassanita ($CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$) e anidrita ($CaSO_4$) [31]. A gipsita, o tipo estrutural de gesso mais consumido na indústria cimenteira, encontra-se no estado natural em grandes jazidas sedimentares, geologicamente denominadas de evaporitos [31], [33] e o grande interesse pela

gipsita é atribuído a uma característica peculiar que consiste na facilidade de desidratação e rehidratação, ou seja, este elemento perde 3/4 da água de cristalização durante o processo de calcinação, convertendo-se a um sulfato hemidratado de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) que, quando misturado com água, pode ser moldado e trabalhado antes de endurecer e adquirir a consistência mecânica da forma estável reidratada [31], [34].

A argila empregada na fabricação do cimento é essencialmente constituída de um silicato de alumínio hidratado $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_8$, geralmente contendo ferro e outros minerais, em menores porcentagens. A argila fornece os óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 necessários à fabricação do cimento [31], [33]

3.1.1.3 Tipos de Cimento Portland e Composições Gerais

As composições básicas do Cimento Portland, comercialmente empregadas no Brasil, geralmente incluem cal (CaO), sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3). Estes componentes são reunidos em frações apropriadas para cada tipo de cimento, sendo que estas matérias-primas são trituradas e moídas para depois serem misturadas. Essa mistura é então introduzida em um forno rotativo, onde é aquecida em temperaturas que variam de 1400°C a 1650°C . Através deste processo, a mistura é convertida quimicamente em clínquer de cimento, o qual é, em seguida, resfriado e transformado fisicamente em pó [4], [30], [32].

Atualmente a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) determina a classificação dos tipos de cimentos no mercado brasileiro através das NBRs (Normas Brasileiras), definindo onze tipos de formulação para o Cimento Portland, que serão apresentados e brevemente discutidos a seguir:

3.1.1.3.1 Cimento Portland comum (CP I)

O cimento Portland Comum, conhecido pela identificação *CP I*, é o tipo mais simples e básico de cimento Portland, comumente indicado para o aplicação e uso em construções que não requeiram condições especiais e não

apresentem ambientes excessivamente desfavoráveis como exposição à águas subterrâneas, esgotos, água do mar ou qualquer outro meio com presença de sulfatos. Em sua formulação, geralmente, a única adição presente é o gesso (cerca de 3% em massa). Nesta formulação, o gesso atua como um retardador de pega, evitando a reação imediata da hidratação do cimento.

3.1.1.3.2 Cimento Portland Comum com Adição (CP I-S)

O Cimento Portland Comum com Adição, identificado por *CP I-S*, possui a mesma composição do CP I (clínquer+gesso), porém com adição reduzida de material pozolânico (de 1 a 5% em massa), sendo que este tipo de cimento tem menor permeabilidade devido à adição de pozolana e é frequentemente recomendado para construções em geral, nas mesmas orientações do *CP I*, com solicitações de restrição leves à permeação.

3.1.1.3.3 Cimento Portland Composto com Escória (CP II-E)

Os cimentos CP II são denominados de compostos por apresentarem, além da formulação básica do CP I (clínquer+gesso), a adição de escória granulada de alto-forno, conferindo-lhe a propriedade de baixo calor de hidratação. O CP II-E é tradicionalmente constituído por um intervalo de 94% à 56% de clínquer+gesso e 6% à 34% de escória, podendo ou não ter adição de material carbonático, no limite máximo de 10% em massa. O CP II-E é recomendado para estruturas que exijam um desprendimento de calor moderadamente lento ou que possam ser atacadas por sulfatos.

3.1.1.3.4 Cimento Portland Composto com Pozolana (CP II-Z)

Os cimentos classificados como Cimento Portland Composto com Pozolana, CP II-Z, contém em sua formulação básica a adição de um constituinte pozolânico que varia de 6% à 14% em massa, também podendo conter adição de material carbonático (fíler) no limite máximo de 10% em massa, dando ao

cimento a característica de menor permeabilidade, sendo ideal para obras subterrâneas, principalmente com presença de água, inclusive marítimas e também para produção de argamassas, concreto simples, armado e protendido, elementos pré-moldados e artefatos de cimento.

3.1.1.3.5 Cimento Portland Composto com Fíler (CP II-F)

O Cimento Portland Composto com Fíler, CP II-F, é formulado com cerca de 90% à 94% de clínquer+gesso e com adição de 6% a 10% de material carbonático (fíler) em massa. Este tipo de cimento é recomendado para a utilização em estruturas em concreto armado, como também argamassas de assentamento e revestimento, pavimentos de concreto, fibrocimento, mas sem que haja a utilização em meios muito agressivos.

3.1.1.3.6 Cimento Portland de Alto-Forno (CP III)

O Cimento Portland de Alto-Forno, CP III, contém em sua formulação a adição de escória no teor de 35% a 70% em massa, atribuindo propriedades como o baixo calor de hidratação e maior impermeabilidade, sendo, com isso, recomendado tanto para obras de grande porte e agressividade (barragens, fundações de máquinas, obras em ambientes agressivos, tubos e canaletas para condução de líquidos agressivos, esgotos e efluentes industriais, concretos com agregados reativos, obras submersas, pavimentação de estradas, pistas de aeroportos etc.) como também para aplicação geral em argamassas de assentamento e revestimento, estruturas de concreto simples, armado ou protendido, dentre outras aplicações.

3.1.1.3.7 Cimento Portland Pozolânico (CP IV)

O cimento Portland Pozolânico, CP IV, contém em sua formulação básica a adição de pozolana com variação de 15% a 50% em massa. Este alto teor de pozolana caracteriza este cimento com elevada impermeabilidade e,

consequentemente, maior durabilidade. O concreto confeccionado com o CP IV apresenta resistência mecânica à compressão superior ao concreto de cimento Portland comum à longo prazo. É especialmente indicado em obras expostas à ação de água corrente e ambientes agressivos, como por exemplo em pavimentos de alto tráfego, pisos de indústrias químicas, dentre outros.

3.1.1.3.8 Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CP V-ARI)

O Cimento Portland de Alta Resistência Inicial, CP V-ARI, assim como o CP-I, possui em sua formulação a adição de componentes extras, permitindo, porém, a presença de até 5% em massa de material carbonático (fíler). O CP V-ARI diferencia-se do CP I através do processo de dosagem diferente de calcário e argila na produção do clínquer, ou seja, O CP V-ARI é produzido com um clínquer de dosagem diferenciada de calcário e argila e com um processo de moagem com produção de partículas mais fina. Esta diferença de produção atribui a este tipo de cimento uma alta resistência inicial do concreto em suas primeiras idades, podendo atingir valores de resistência à compressão inicial maiores do que as demais formulações de cimento, desde seu primeiro dia de idade. É recomendado o seu uso em obras onde seja necessário a desforma rápida de peças de concreto armado, em produção industrial de artefatos, concreto protendido pré e pós-tensionado, pisos industriais e argamassa armada.

3.1.1.3.9 Cimento Portland Resistente a Sulfatos (RS)

O Cimento Portland resistente a sulfatos são aqueles que possuem a característica e propriedade de oferecer resistência aos meios agressivos sulfatados, tais como os encontrados nas redes de esgotos de águas ou industriais, água do mar e em alguns tipos de solos. De acordo com a norma NBR 5737, quaisquer um dos cinco tipos básicos (CP I, CP II, CP III, CP IV e CP V-ARI) podem ser considerados resistentes aos sulfatos, desde que obedçam as seguintes condições apresentadas a seguir:

- teor de aluminato tricálcico (C_3A) do clínquer e teor de adições carbonáticas com, no máximo, 8% e 5% em massa, respectivamente;
- cimentos do tipo alto-forno que contiverem entre 60% e 70% de escória granulada de alto-forno em massa;
- cimentos do tipo pozolânico que contiverem entre 25% e 40% de material pozolânico em massa;
- cimentos que tiverem antecedentes de resultados de ensaios de longa duração ou de obras que comprovem a resistência aos sulfatos.

Para o primeiro e último casos, o cimento deve atender ainda a uma das normas NBR 5732, 5733, 5735, 5736 e 11578. Se o cimento original for o Cimento Portland de alta resistência inicial (NBR 5733), admite-se a adição de escória granulada de alto-forno ou de materiais pozolânicos, para os fins específicos da norma brasileira NBR 5737.

3.1.1.3.10 Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação (BC)

O Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação (BC) é identificado através da presença de siglas e classes de seu tipo, acrescidas de BC, ou seja, é identificado posteriormente ao tipo de cimento produzido, como por exemplo o CP III-32 (BC), que é o Cimento Portland de Alto-Forno com baixo calor de hidratação, que é determinado pela sua composição. Este tipo de cimento tem a propriedade de retardar o desprendimento de calor em peças de grande massa de concreto, evitando o aparecimento de fissuras de origem térmica, devido ao calor desenvolvido durante a hidratação do cimento.

3.1.1.3.11 Cimento Portland Branco (CPB)

O Cimento Portland Branco (CPB) é um tipo de cimento que se diferencia dos demais pela coloração, sendo que a coloração branca é obtida a partir da utilização de matérias-primas com baixos teores de óxidos de ferro e manganês e por condições especiais durante a fabricação, especialmente com relação ao resfriamento e à moagem do produto e principalmente, utilizando o caulim no

lugar da argila. O cimento branco é produzido pela pulverização de um clínquer de cimento Portland branco onde, através da diminuição do teor de óxido de ferro deste clínquer, pode-se produzir cimentos de cores claras.

Esta classificação de cimento pode ser dividida em dois subtipos, ou seja, Cimento Portland Branco Estrutural (identificado pela codificação CBP – 25, 32 e 40) e com composição padrão de clínquer branco + gesso variando de 75% a 100% e material carbonático de 0% a 25% em massa e o Cimento Portland Branco Não Estrutural (identificado simplesmente por CPB), clínquer branco + gesso variando de 50% a 74% e material carbonático de 26% a 50% em massa

O Cimento Portland Branco Estrutural é comumente aplicado em concretos brancos para fins arquitetônicos, sendo que o Cimento Portland Branco Não Estrutural é indicado para ser aplicado, por exemplo, no rejuntamento de azulejos e na fabricação de ladrilhos hidráulicos, isto é, em aplicações não estruturais.

3.1.2 Mecanismo de Hidratação do Cimento Portland

A hidratação do Cimento Portland envolve alguns conceitos físicos e químicos. Considerando-se os mecanismos químicos, o conceito de hidratação envolve a grande parte das alterações que ocorrem quando os componentes anidros do cimento ou uma de suas fases constituintes é colocada em contato com a água. As reações químicas do processo são mais complexas do que as simples conversões dos compostos anidros em suas versões hidratadas [30], [35].

A mistura das partículas de cimento com água desencadeia uma série de reações químicas que ocorrem em diferentes velocidades [36], [37] e que interferem umas nas outras mutuamente, desencadeando processos de alterações químicas, físicas e mecânicas do sistema como um todo. Os produtos destas reações (denominados de compostos hidratados estáveis) aderem uns aos outros conferindo ao cimento propriedades adesivas e coesivas [38].

Entretanto, o cimento Portland não possui nenhuma interação com areia ou qualquer outro componente sem a presença de água no meio reacional. As

reações químicas com água originam produtos que possuem características de ajustes e de endurecimento, que são propriedades interessantes para o processo produtivo e produto [39].

Para Metha e Monteiro [39], podem-se enquadrar os mecanismos de hidratação do cimento Portland em dois grandes grupos, ou seja, as reações químicas que envolvem soluções verdadeiras, através da dissolução de componentes em seus constituintes iônicos, formação de hidratados em solução e devido aos seus baixos coeficientes de solubilidades, com eventual precipitação de suas fases hidratadas a partir de uma solução supersaturada. Com isso, este mecanismo de “solução verdadeira” prevê a completa reorganização dos componentes dos constituintes originais durante a hidratação do cimento. Como segundo mecanismo, denominado por “topochemical” ou hidratação do estado sólido do cimento, Metha e Monteiro [39] definiram que estas reações acontecem diretamente na superfície das partículas anidras dos componentes do cimento, sem que haja qualquer migração deles para a solução. Para estes autores, o mecanismo de reações de hidratação dominante para o cimento Portland para os estágios iniciais de reação é para a formação de solução verdadeira, mas que em momentos mais tardes, quando há a restrição de mobilidade iônica da solução, a hidratação das partículas de cimento residual pode ocorrer por meio de reações do estado sólido [40].

Para as avaliações de Costa *et al* [38], as reações de hidratação do cimento Portland passam por cinco estágios diferentes, ou seja, para a primeira etapa (etapa 1 na figura 3.1), considerando-se os primeiros instantes da reação, ocorrem essencialmente a reação da água com o aluminato tricálcico (C_3A) e com o gesso ($C\bar{S}$) identificada pela presença de formações de cristais curtos de tri-sulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt), além do aparecimento do silicato tricálcico (C_3S), formando-se um gel amorfo de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), – que se deposita na superfície da partícula – e hidróxido de cálcio (CH) – que precipita nos espaço entre as partículas de cimento. Como segunda etapa ((etapa 2 na figura 3.1), Costa *et al* [38] identificam a continuidade de reação da água com os silicatos de cálcio (C_3S e C_2S), formando-se uma camada adicional de C-S-H ao redor da partícula, denominada de “C-S-H exterior”. Após isto, os

mesmos autores entendem como início da terceira etapa ((etapa 3 na figura 3.1) a ocorrência da reação de hidratação secundária dos aluminatos de cálcio (C_3A e C_4AF), formando-se compostos aciculares longos de tri-sulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt). Prossegue-se então a quarta etapa do processo ((etapa 4 na figura 3.1), a uma velocidade lenta, compreendidas pelas reações em estado sólido. O C-S-H “interior” continua a se formar, com uma diminuição progressiva do espaço livre presente entre a camada de hidratação e a partícula não hidratada, com o surgimento de uma nova fase de aluminato, mono-sulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm). Como quinta e última etapa (etapa 5 na figura 3.1), Costa *et al* denominam as reações de hidratação que ocorrem ao longo dos anos com a formação de C-S-H “interior” adicional. A figura a seguir, extraída do trabalho de Costa *et al* [38], apresenta de forma esquemática as reações presentes durante todo o processo:

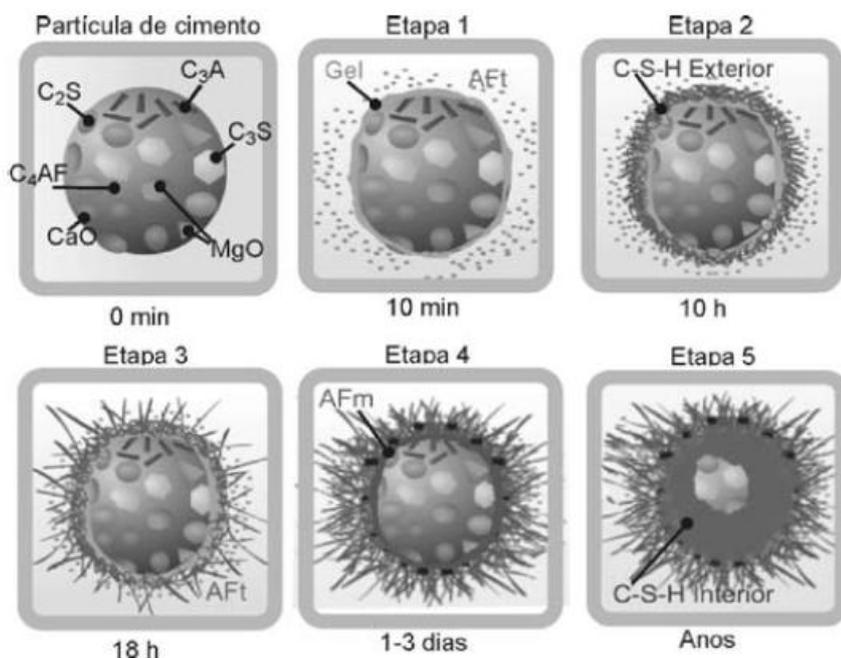


Figura 3.1 – Etapas de hidratação do cimento Portland – extraída de Costa *et al* [38]

Portanto, considera-se a microestrutura dos componentes hidratados de base cimentícia a presença de fases sólidas (essencialmente, C-S-H, CH, AFt, AFm, partículas de cimento ainda por hidratar e inertes); poros (com diferentes

formas, dimensões e conectividades); e, fases líquidas e gasosas (no interior dos poros) [28], [30], [38], [39].

Os compostos presentes no cimento Portland são componentes que possuem reações de elevada temperatura na geração de produtos de não equilíbrio e, portanto, apresentam um estado de alta energia [30], [35], [39]. Quando estas partículas são submetidas ao processo de hidratação, os componentes reagem com a água para a obtenção de baixa energia e permanência em seus estados estáveis, com a liberação desta energia na forma de calor, ou seja, a reação de hidratação de cimento Portland é uma reação exotérmica [30], [38], [39]. Entretanto, esta liberação de energia na forma de calor pode ser prejudicial ou também pode ser um excelente controlador de reação do processo.

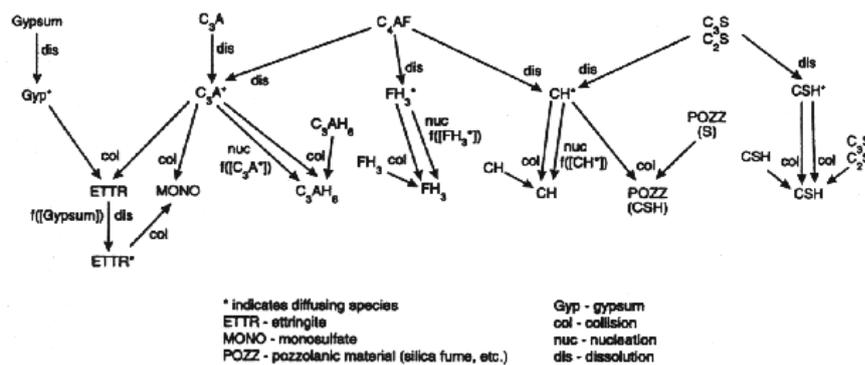


Figura 3.2 - Diagrama de transição de estado para o modelo de hidratação do cimento – extraída de Bullard, Jeffrey W., Lothenbach, Barbara, Stutzman, Paul E. *et al* [41]

3.2 Fibras de Reforço para Compósitos de Matriz Cimentícia

As definições de fibras são amplamente encontradas na literatura. Para Canevarolo Jr [42], define-se uma fibra polimérica como um termoplástico orientado com a direção principal das cadeias poliméricas posicionadas paralelas ao sentido longitudinal (eixo maior). Além disso, deve-se satisfazer a condição geométrica de o comprimento ser, no mínimo, cem vezes maior que o diâmetro ($L/D > 100$). Espera-se também que a orientação das cadeias e dos cristais, feita de modo forçado durante o processo de fiação, aumenta-se a

resistência mecânica desta classe de materiais, tornando-os possíveis de serem usados na forma de fios finos.

Para Mano [43], compreende-se por fibra como sendo um termo geral que designa um corpo flexível, cilíndrico e pequeno, com seção transversal reduzida e com fator de forma (relação entre o comprimento e o diâmetro) elevado.

O caráter e o desempenho dos compostos de matriz cimentícia reforçados com fibras é definido em função das formulações empregadas para a elaboração do compósito, assim como das características da composição da matriz cimentícia e da fibra de reforço empregada, ou seja, o tipo de fibra, a geometria, a distribuição, a orientação das fibras na matriz e a concentração volumétrica são fatores que afetam o comportamento mecânico dos compósitos [7], [44].

Pelas considerações de Bezerra [7] Harris [45], Naaman [46], de uma maneira sucinta e geral, considera-se que as fibras com baixa rigidez (Módulo de flexão < 2 GPa) possuem maior capacidade de deformar quando em alguma solicitação mecânica externa e tem a característica de ocupar os vazios presentes no interior da matriz cimentícia. As fibras de diâmetro equivalente superior a $30\mu\text{m}$ e que possuem elevada rigidez (módulo de flexão > 20 GPa) acarretam ao compósito reforçado algumas dificuldades no empacotamento das matérias-primas constituintes, promovendo o aumento da fração de poros [47]–[49].

Para estas aplicações de reforço, a utilização de fibras sintéticas e naturais para compósitos de matriz cimentícia é um desenvolvimento bastante estudado em diversos lugares do mundo, com um avanço tecnológico bem considerável. Com isso, além de inúmeros trabalhos científicos produzidos, constata-se também diversos depósitos de registros de patentes concebidos pelos órgãos responsáveis, com diferentes atribuições de propriedades para os compósitos, tanto pela tentativa de modificação das características das fibras de reforço incorporadas, como também pelas avaliações de condições de processamento, desenhos industriais e teores de dosagem dos reforços fibrosos. Entretanto, nota-se que a interação fibra-matriz é bastante determinante para a efetivação da aplicação do reforço fibroso e alguns estudos evoluíram para a busca de soluções para estas interações.

Fibras Naturais

As fibras naturais são compreendidas por aquelas encontradas na natureza e utilizadas no estado “in natura” ou após algum tipo de tratamento ou beneficiamento. As fibras naturais podem ser divididas em fibras de origem animal, fibras de origem vegetal e fibras de origem mineral [50].

Pode-se exemplificar as fibras naturais vegetais utilizadas para reforço de compósitos as fibras nativas brasileiras - sisal, coco, juta, rami, curauá, fibra de bagaço de cana de açúcar e soja; fibras do exterior - kenaf [51] e fique; amidos; resíduos de madeira – também denominados comercialmente de “farinha de madeira” ou pó de madeira; e casca de arroz [52].

Para as avaliações de fibras vegetais como reforço de compósitos de matriz cimentícia, apesar da atratividade comercial e abundância de matéria-prima, estes reforços apresentam-se em constante desenvolvimento tecnológico, porém com alguns resultados expressivos e bem direcionados para a aplicação em diversos segmentos [49], [52], [53].

Fibras Metálicas

As fibras metálicas mais comuns utilizadas para reforço de compósitos de matriz cimentícia são as de aço e possuem grande variedade de geometrias, bem como diversos processos de manufatura [10].

Um dos processos de fabricação das fibras de aço considera-se a técnica de fusão-extração e este método consiste na utilização de uma roda giratória que toca uma superfície de metal fundido com o lançamento de metal fundido, congelando-o rapidamente em fibras que são jogados fora pela força centrífuga. Neste processo, as fibras apresentam uma superfície irregular e uma seção transversal em forma de crescente [54], [55]

De acordo com Figueiredo [4], geralmente, estas fibras possuem extremidades na forma de gancho para aumentar sua ancoragem e têm comprimento variando de 25 mm, (chamadas fibras curtas), a 60 mm (chamadas fibras longas). Para este tipo de reforço, o Brasil já conta com uma norma de

especificação - ABNT NBR 15530 (2007) e nela são previstos três tipos básicos de fibras em função de sua conformação geométrica:

Tipo A: fibra de aço com ancoragens nas extremidades

Tipo C: fibra de aço corrugada

Tipo R: fibra de aço reta

Deve-se atentar para o fato que a configuração geométrica, associada a cada um dos tipos de fibra de aço, não contempla o formato da seção transversal, mas somente o perfil longitudinal da fibra. O formato da seção transversal irá depender do tipo de aço utilizado na produção da fibra que pode ser trefilado ou laminado. Assim, além dos tipos, a especificação brasileira prevê três classes de fibras, as quais foram associadas ao tipo de aço, ou seja, identifica-se a classe I - fibra oriunda de arame trefilado a frio; a classe II - fibra oriunda de chapa laminada cortada a frio e a classe III - fibra oriunda de arame trefilado e escarificado.

Fibras Sintéticas Poliméricas

As fibras sintéticas poliméricas tornaram-se mais atrativas nos últimos anos para a utilização de reforços em compósitos de matriz cimentícia. Entende-se por fibras sintéticas poliméricas aquelas fibras que foram produzidas pelo homem, resultado de pesquisa da indústria de petróleo e têxtil, sendo elas fibras acrílicas, aramida, fibra de carbono, fibra de nylon, fibra de poliéster e fibra de polietileno e polipropileno, dentre outras [55]. As propriedades das fibras sintéticas variam amplamente, principalmente quando considerado seus módulos de elasticidade. Para aumentar as características de resistência mecânica dos compósitos, as fibras devem possuir o módulo de elasticidade maior do que o módulo de elasticidade da matriz [44], [55], [56]

Quando considera-se as matrizes de compósitos cimentícios, compreende-se que, em sua grande maioria, essas matrizes possuem o módulo de elasticidade variando de 15 a 30 GPa [19] e por isso as condições de desenvolvimento de fibras com estas características são bastante complicadas.

De uma maneira geral, para alguns autores [14], [57], [58] as fibras utilizadas para reforço de compósito de matriz cimentícia, dependendo da disposição/orientação/dispersão delas dentro da matriz, estas auxiliam na melhoria do desempenho da ductilidade pós-pico de resistência, resistência à tração na região de pré-fissuramento, aumento da resistência ao impacto e eliminação de fissuras ocasionadas pela retração da matriz.

3.3 Fibras de Polipropileno modificadas para aplicações de compósitos cimentícios

Para os estudos de reforços de fibras de polipropileno, apesar deste material apresentar caráter hidrofóbico e baixa rugosidade superficial - que poderiam comprometer a utilização deste material como reforço por possíveis complicações de adesão e ancoragem à matriz - identifica-se uma interessante evolução nos resultados de pesquisa, com avaliações desenvolvidas tanto com a utilização de tratamentos superficiais pós processamento de fibras (tratamentos físicos e/ou químicos), como também com a incorporação de aditivos específicos para a migração (ou não) de alguns componentes para a superfície do reforço e conseqüente interação superficial da fibra com a matriz cimentícia .

Um dos trabalhos desenvolvidos e depositados como documento de patente é o apresentado pela Polymer Group Inc. [59], que descreve a tecnologia de produção do reforço com a incorporação de um pacote de aditivos tensoativos na massa fundida do polímero em fase de processamento da fibra que migram para a superfície, aumentando a característica de hidrofiliçidade da superfície da fibra de polipropileno, sem que haja interação significativa do aditivo com a matriz polimérica. Esta possível baixa interação dos aditivos tensoativos com a matriz polimérica pode comprometer a interação fibra-matriz, uma vez que, mesmo que haja a ancoragem do aditivo com a matriz cimentícia, não há efetiva interação do aditivo com a matriz polimérica da fibra de reforço.

O documento de patente depositado pela empresa Saint-Gobain Materiaux de Construction S.A.S [60] apresenta o desenvolvimento de fibras de

reforço para compósitos de matriz cimentícia através da utilização de polipropileno como polímero e um pacote de aditivos com a presença de grupos funcionais polares como os agentes modificadores das fibras, porém com a incorporação destes modificadores (Polietilenoglicol – PEG e Polipropilenoglicol – PPG) na superfície da fibra e em etapa posterior à etapa de estiramento (fiação), com estas substâncias modificadoras de propriedades superficiais não possuindo o papel somente de ancoradores da fibra na matriz cimentícia, mas também tendo a função de auxiliar no processo de estiramento do fio durante as etapas de produção, com o intuito de amenizar a presença de cargas eletrostáticas presentes no processo. Entretanto, a presença destes agentes modificadores com o equipamento produtivo e com os insumos presentes no processo (água, por exemplo), poderia apresentar a perda da incorporação destes aditivos através da formação de espuma durante a fabricação do reforço ou também através da lixiviação do agente incorporado, acarretando em possível fragilização do processo de recobrimento e consequente inconsistência na adesão dos aditivos empregados à superfície da fibra.

Para o documento de patente depositado pela Braskem S.A. [20] desenvolveu-se um processo de granulação capaz de produzir uma fibra de reforço através da incorporação de um pacote de aditivos tensoativos iônicos e não iônicos durante o processo de granulação do polímero, tendo o agente modificador misturado na matriz polimérica no estado fundido e sob cisalhamento, contribuindo para melhor dispersão e incorporação deste aditivo, sendo capaz de atribuir à fibra um maior caráter polar em sua superfície e, conseqüentemente, maior tensão superficial do reforço, permitindo sua melhor dispersão e aderência em compósitos de matriz cimentícia. A adição dos tensoativos na etapa de granulação da poliolefina permite uma melhor incorporação dos tensoativos na matriz polimérica e, conseqüentemente, proporciona um aumento da adesão entre a fibra de polimérica e o compósito cimentício sem que haja perda do componente modificador por quaisquer ações de meios exteriores envolvidos no processo de fabricação do reforço.

3.4 Materiais Compósitos

Com o desenvolvimento de novas tecnologias e a exigência de desempenho técnico de materiais cada vez mais intensivos, identificou-se a necessidade de evolução de propriedades físico-químicas dos materiais e o alcance destas características através da combinação de materiais poliméricos, metálicos e cerâmicos. A maioria dos compósitos foi criada para melhorar características mecânicas, tais como rigidez, tenacidade e as resistências às condições do ambiente e a altas temperaturas [58], [61], [62].

Genericamente, um material compósito é um material formado por uma mistura ou combinação adequada de dois ou mais micro ou macro constituintes que diferem na forma e na composição química e que, na sua essência, são insolúveis uns nos outros. Com um pouco mais de rigor considera-se um material como compósito quando cada um dos constituintes estiver presente com pelo menos 5% em volume [45].

Outra condição é que os constituintes tenham propriedades diferentes, conferindo ao compósito, propriedades distintas destes primeiros [63]. E por último, um compósito é obtido quando os constituintes são intimamente misturados e combinados por alguma ação externa, isto é, deve haver uma interação satisfatória entre os constituintes produzindo um material com desempenho otimizado [64], [65]

Para Brandt [66], define-se como compósito ou material multifásico um material composto por duas ou mais fases, que ocupam regiões separadas no espaço. O autor separa também o entendimento de material compósito como sendo o material formado por componentes sintéticos, modificados pelo homem e define como material multifásico os materiais compostos por produtos naturais e sintéticos.

Para Campello [32], define-se um compósito pela união de dois ou mais constituintes que mantêm individualmente as suas características anteriores à união, com obtenção de uma interface bem definida, caracterizada quase sempre por uma mudança brusca de propriedades. Ainda completa que as fases

constituintes do compósito devem ser quimicamente distintas e estar separadas por uma interface distinta.

A matriz é o constituinte que se apresenta como fase contínua, enquanto que, as fases descontínuas, normalmente mais rígidas que a matriz, são os reforços adicionados à matriz com o intuito de modificar suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Os reforços, quanto a geometria, podem ser fibrosos, em que uma das dimensões (comprimento) for bem maior que as demais dimensões (diâmetro), sendo que a razão do comprimento pela seção transversal (diâmetro) da fibra é conhecida como Razão de Aspecto (ou fator de forma), ou em forma de partículas. Quanto à regularidade podem se dispor de forma contínua, descontínua, alinhada ou aleatória [67], [68].

De acordo com Campello [32] e Naaman [46], a figura a seguir ilustra os principais tipos de compósitos com seus respectivos tipos de matriz e fibras que podem ser incorporadas

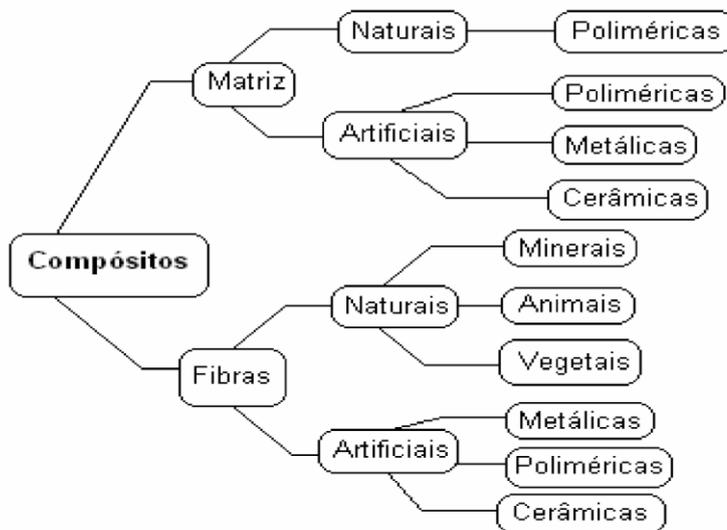


Figura 3.3 – Interação dos compósitos com os possíveis respectivos tipos de reforços – Campello [32]

Os principais parâmetros relacionados com o desempenho dos materiais compósitos cimentícios podem ser isoladamente avaliados de acordo com os itens descritos a seguir [69], assumindo que as variações das propriedades descritas abaixo são atingidas independentemente:

Teor de Fibra – Um alto teor de fibras propicia ao compósito uma maior resistência pós-fissuração e uma menor dimensão das fissuras, desde que as fibras possam absorver as cargas adicionais causadas pela fissura;

Módulo de Elasticidade das Fibras – Um alto valor do módulo de elasticidade da fibra, maior será a probabilidade de haver o arrancamento (*pullout*) dos reforços, pois o reforço apresentará maior rigidez e menor flexibilidade, facilitando o processo de extração;

Aderência entre a Fibra e a Matriz – As características de resistência, deformação e padrões de ruptura de uma grande variedade de compósitos cimentícios reforçados com fibras dependem fundamentalmente da aderência fibra na matriz, sendo que com uma alta aderência entre do reforço possibilita a redução do tamanho das fissuras e amplia a dispersão do reforço pelo compósito, pois assim há maior probabilidade de dissipação de energia entre a interface do reforço com a matriz, reduzindo a propagação dos defeitos.

Resistência mecânica da Fibra – Aumentando-se a resistência mecânica das fibras, espera-se que haja o aumento da ductibilidade do compósito, assumindo que não ocorre o rompimento das ligações de aderência.

Deformabilidade da Fibra – A ductibilidade pode ser aumentada com a utilização de fibras que apresentem alta deformação de ruptura. Isto se deve ao fato de compósitos com fibras de elevado grau de deformabilidade consumirem energia sob a forma de alongamento da fibra.

Compatibilidade entre a Fibra e a Matriz – A compatibilidade química, física e geométrica entre as fibras e a matriz é muito importante. A curto prazo, as fibras que absorvem água podem causar excessiva perda de trabalhabilidade do concreto. Além disso, as fibras que absorvem água sofrem variação de volume, e a aderência fibra/matriz é comprometida. A longo prazo, alguns tipos de fibras poliméricas não possuem estabilidade química frente à presença de álcalis, como ocorre nos materiais a base de cimento Portland. Nesses casos, a deterioração rápida das propriedades da fibra e do compósito pode ser significativa. Assim também, incompatibilidades geométricas entre a fibra e a matriz fazem com que as fissuras não sejam combatidas adequadamente, conforme demonstrado na figura a seguir, extraída do trabalho de Araújo [69]:

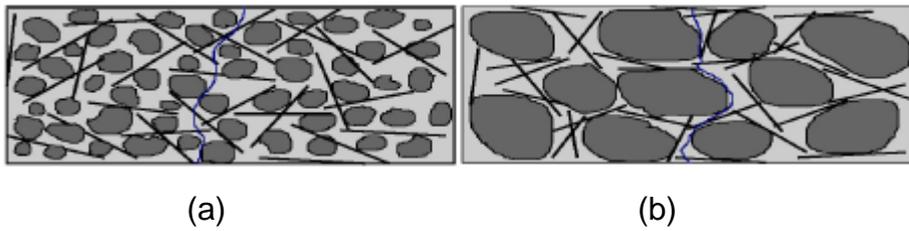


Figura 3.4 – Disposição das fibras de reforço na matriz cimentícia:
(a) - compatibilidade do reforço; (b) - incompatibilidade do reforço – Araújo [69]

Comprimento da Fibra – Quanto menor for o comprimento das fibras de reforço, maior será a probabilidade delas serem extraídas da matriz, ou seja, para uma dada tensão de cisalhamento superficial aplicada à fibra, esta será mais bem utilizada se o seu comprimento for suficientemente capaz de permitir que a tensão cisalhante desenvolva uma tensão de tração igual à sua resistência à tração. Em outras palavras, a facilidade de extração da fibra da matriz está relacionada com seu comprimento, ou seja, a tensão de cisalhamento superficial está diretamente relacionada ao comprimento do reforço, na qual existe um comprimento limite para uma dada tensão superficial aplicada e caso esta tensão superficial seja maior do que a tensão limite relacionada ao comprimento da fibra, a fibra será extraída da matriz; caso esta tensão seja igual ou inferior à tensão limite, a fibra permanecerá inserida na matriz. A figura a seguir, extraída do trabalho de Araújo [69], explicita as geometrias envolvidas da fibra de reforço.

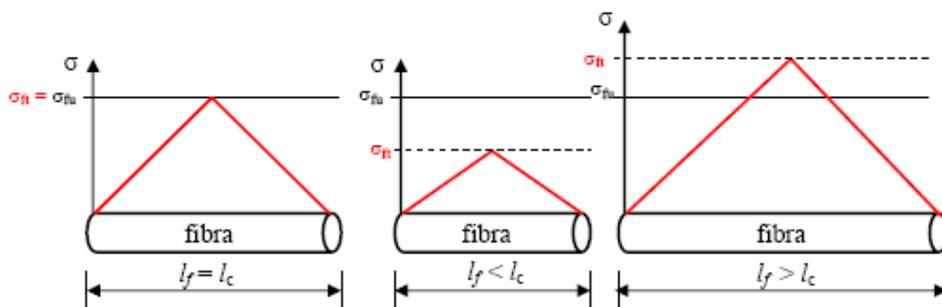


Figura 3.5 - Relação comprimento da fibra vs tensão de ruptura – Araújo [69]

3.4.1 Interação Fibra-Matriz

A interação fibra-matriz do compósito é fator determinante para o comportamento mecânico das peças produzidas. Algumas teorias podem ser aplicadas para a determinação das características das interações entre a fibra de reforço e a matriz, trazendo uma avaliação da capacidade de adesão destes reforços com a matriz.

Para Gomes [27], a capacidade de reforço da fibra depende do grau de transferência das tensões da matriz para as fibras, tanto na fase de pré-fissuração como após a ocorrência da primeira fissura, sendo que este mecanismo é regido pelas características próprias da fibras, ou seja, pela resistência à tração e alongamento; módulo de deformação, pois quanto maior o módulo de deformação da fibra, maior será o esforço que essa suportará (desde que seja mantida a aderência) [70]; resistência ao cisalhamento [71], [72], diretamente dependente da adesão, fricção e entrelaçamento mecânico na interface; relação de Poisson, pois as diferenças entre estas relações (da matriz e da fibra) geram esforços perpendiculares à fibra; fluência; pois pode ocorrer com o tempo um relaxamento na fibra; relação de aspecto (comprimento/diâmetro); pois quando a fibra é mais curta que um comprimento crítico, essa é arrancada por falha de aderência; forma e textura; pois a aderência fibra-matriz é afetada diretamente pelas diversas formas e texturas existentes nos elementos fibrosos; comprimento absoluto, uma vez que para o autor, recomenda-se ser maior que três vezes a dimensão máxima do agregado utilizado no compósito; estruturas das fibras; pois essas podem ser mono ou multifibrilares e podem colaborar ou não com sua aderência à matriz.

Para Guimarães [73], para que o compósito possa ter eficiência e apresentar resultados melhores que o material original, é indispensável que a interface fibra-matriz tenha um bom desempenho, pois independente do material empregado em sua composição, o elemento matricial deve responder de forma a preservar a orientação das fibras e seu espaçamento, transmitir as forças de cisalhamento entre as camadas das fibras e oferecer proteção ao elemento de reforço. Dessa maneira, como a matriz envolve e protege a fibra, esta também

colabora interagindo e melhorando as propriedades da matriz. As fibras atuam como pontes de transferência de tensões, minimizando a concentração de tensões nas extremidades das fissuras, ocorrendo assim uma grande redução da velocidade de propagação das fissuras no material. A figura a seguir, extraída da dissertação do mesmo autor, ilustra a atuação do mecanismo de reforço defendida por ele:

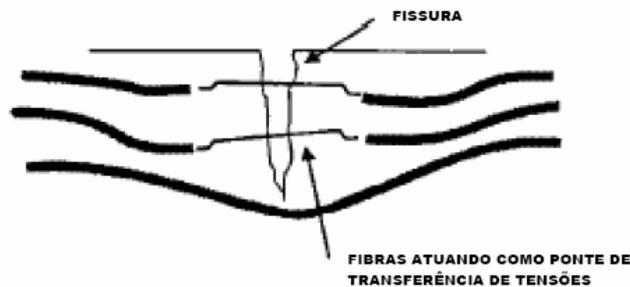


Figura 3.6 – Fibras de reforço em matriz cimentícia atuando como ponte de transferência de tensões – Guimarães [73]

Para Pakravan et al [74], o controle da molhabilidade e adesão interfacial das fibras são condições preliminares importantes para a determinação das propriedades interfaciais dos compósitos reforçados com fibras. Uma boa adesão interfacial entre a fibra e a matriz auxilia na eficiência da transmissão da tensão através da interface. Este autor, de maneira geral, separa os mecanismos de adesão em dois grandes grupos, sendo que o primeiro relaciona-se diretamente com a adesão mecânica da fibra com a matriz (chamada também de intertravamento mecânico) e a segunda através da relação de interações físicas e químicas do reforço, considerando-se o comportamento eletrostático, a difusão e a adsorção/reação superficial entre as camadas envolvidas mais frágeis.

3.4.2 Fator de Forma

Para Gomes [27], a relação entre o comprimento da fibra e o seu diâmetro equivalente, ou seja, a relação de aspecto (ou fator de forma), é um dos melhores parâmetros para a caracterização de uma fibra. Esta relação expressa a avaliação entre o comprimento (L) e o diâmetro da fibra ou diâmetro equivalente (d), sendo comuns os valores na faixa de 30 a 150.

Para Bezerra [7], a razão de aspecto das fibras para reforço em compósitos de matriz cimentícia podem ter razão de aspecto variando de aproximadamente 40 até 1000, mas tipicamente assumem valores inferiores a 300.

De maneira geral, o fator de forma, taxa de aspecto ou coeficiente de aspecto pode ser definido como a razão entre o comprimento da fibra e seu diâmetro e essa variável torna-se importante devido ser um parâmetro numérico muito utilizado para descrever e diferenciar as fibras.

Naaman [46], retrata que quanto maior a relação do comprimento pelo diâmetro da fibra, maior será a quantidade de fibras presentes em 1kg de material, garantindo um melhor reforço da matriz.

Para Casagrande [75], a geometria da fibra influencia no desempenho pós-fissuração dos compósitos, pois devido a diversos tamanhos e formatos, criou-se um parâmetro que melhor representa a geometria das fibras, denominado fator de forma. Para a autora, as fibras que possuem comprimentos muito pequenos estão mais sujeitas à ocorrência do processo de arrancamento (*pullout*), sendo que é necessário que as fibras de reforço apresentem, no mínimo, o dobro da dimensão máxima dos agregados envolvidos na formulação da matriz cimentícia, fazendo com que reforcem totalmente o compósito, trabalhando assim, como uma ponte de transferência de tensões. A figura a seguir, extraída do trabalho de Casagrande, representa esquematicamente a relação do fator de forma da fibra de reforço:

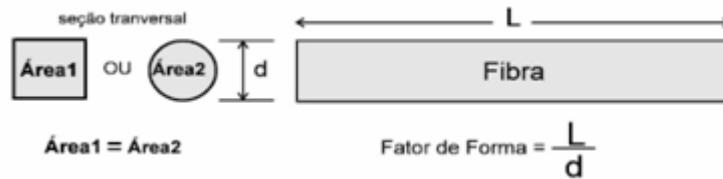


Figura 3.7 – Desenho esquemático dos aspectos geométricos considerados para o dimensionamento do fator de forma das fibras de reforço – Casagrande [75]

De qualquer maneira, além da importância da taxa de aspecto, ressalta-se também que as demais características das fibras, são preponderantes e bastante importantes para que haja um maior aproveitamento da contribuição do mecanismo de reforço para a matriz cimentícia.

3.4.3 Mecânica da Fratura

Materiais cimentícios possuem algumas particularidades que o limitam quando submetidos à solicitações mecânicas mais severas, apresentando-se como um produto com baixa resistência à tração e ductilidade, sendo considerado como um material quase-frágil [67]. A figura a seguir, extraída do trabalho do mesmo autor, apresenta curvas tensão-deformação características do comportamento mecânico de alguns materiais

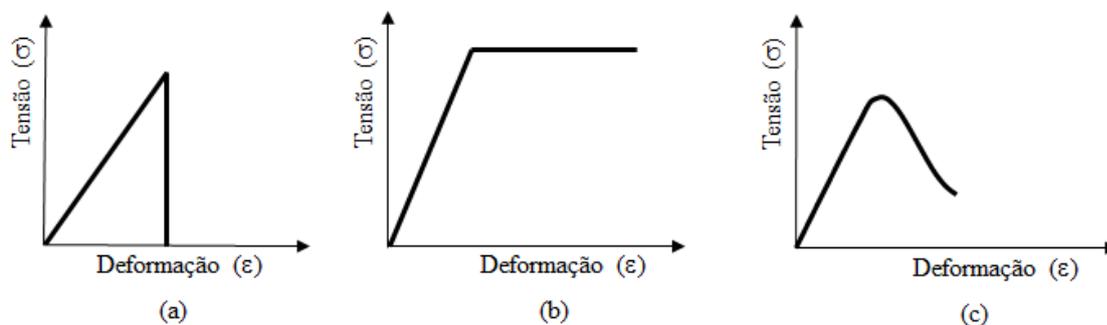


Figura 3.8 - Possíveis curvas de tensão-deformação: a) material frágil; b) material dúctil; c) material quase-frágil – Vasconcelos [67].

Para Figueiredo [4], em materiais cimentícios, uma fissura irá proporcionar uma barreira à propagação de tensões de tração, sendo que esse desvio das linhas de tensão irá implicar numa concentração de tensões nas extremidades da fissura e, no caso de essa tensão superar o valor da tensão crítica, ocorrerá a ruptura abrupta do material. Com isso, caso o esforço seja cíclico, pode-se interpretar a ruptura por fadiga da mesma forma, tendo assim, para cada ciclo uma pequena propagação das microfissuras e, conseqüentemente, um aumento progressivo na concentração de tensões em sua extremidade até que ocorra a ruptura completa do material, ou seja, a partir do momento em que a fissura atinge um comprimento crítico, ocorre a ruptura abrupta do material, caracterizando um comportamento tipicamente frágil. Ainda para as avaliações deste mesmo autor, quando se adicionam fibras de resistência e módulo de elasticidade adequados e num teor apropriado, o compósito de matriz cimentícia deixa de ter o caráter marcadamente frágil, devido ao fato de a fibra servir como ponte de transferência de tensões pelas fissuras, cuja concentração de tensões nas extremidades será então minimizada.

Bentur & Mindess [76], Li [77] e Naaman [46] defendem que uma das características do reforço proporcionado pelas fibras é o fato de estas se distribuírem aleatoriamente no material, reforçando toda a peça, e não uma determinada posição, como ocorre com as armaduras convencionais.

A incorporação de fibras de reforços em matriz cimentícia, tem a função de contribuir e aumentar a capacidade deste compósito em suportar esforços mecânicos externos, já que parte da carga é transferida pela matriz para a fibra por deformação de cisalhamento na região interfacial entre fibra e matriz [78].

A transferência de cargas é originada pelas diferenças de propriedades físicas entre a fibra e a matriz e se intensifica após a presença de fissuração da matriz, sendo que os diferentes mecanismos de fratura do compósito podem ocorrer dependendo das propriedades mecânicas e geometria das fibras e suas interações com a matriz [7], [14].

Para Naaman [79], diversos mecanismos de fratura são possíveis para materiais compósitos reforçados com fibras, desde a ruptura da matriz ou da fibra, como também o arrancamento – “*pullout*” da fibra do reforço ou também o

escorregamento das fibras por limitações de ancoramento delas em relação à matriz.

3.4.4 Fatores que determinam as propriedades mecânicas dos materiais compósitos

As propriedades mecânicas dos materiais compósitos são parâmetros caracterizados pela resposta destes materiais quando submetidos a esforços de tensão ou deformação, sendo que estas características físicas são correlacionadas a partir de constantes de proporcionalidades dependentes do tempo, da temperatura e do nível de sollicitação mecânica aplicada e também dependem indiretamente de alterações físicas e/ou químicas ocorridas na estrutura morfológica, resultante de condições de processamento e das interações interfaciais alcançadas [45], [80].

Para Paixão [81] aspectos reológicos da mistura da argamassa com os reforços é bastante determinante para as características do comportamento mecânico do compósito, ou seja, a reologia contribui significativamente para entender a relação entre a morfologia de sistemas compósitos e o potencial desempenho de produtos. Ainda para Paixão [81], considerando-se a argamassa como uma suspensão reativa - a reatividade da suspensão está diretamente relacionada com a modificação da consistência da argamassa ao longo do tempo, devido à atuação do cimento - e concentrada - denomina-se de suspensão concentrada, aquela que a concentração de sólidos e as partículas passam a interagir entre si - dois parâmetros são essenciais para a avaliação do comportamento reológico: a “tensão de escoamento” e “viscosidade”. A tensão de escoamento é definida pela autora como sendo “a tensão mínima de cisalhamento para que o escoamento da suspensão se inicie” e é governada pelo tipo e quantidade de contato entre as partículas, enquanto a viscosidade é definida como sendo “a resistência que o fluido oferece ao escoamento” e está diretamente associada com a distância entre os sólidos existentes na matriz. Portanto, a adição de fibras em uma suspensão de matriz cimentícia concentrada, como é o caso dos compósitos de matriz cimentícias reforçadas

com fibras, contribuirá para o aumento da tensão de escoamento e da viscosidade. A figura a seguir [81] apresenta um comportamento reológico dos compósitos reforçados em estado fresco para cada tipo de reforço utilizado.

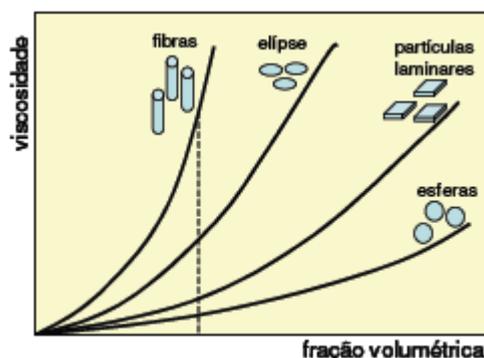


Figura 3.9 – Comportamento da variação da viscosidade do compósito no estado fresco com a variação da fração volumétrica do reforço, para diferentes tipos e geometrias de reforço – Paixão [81]

Portanto, para Paixão [81], nota-se que o efeito da fibra nos dois parâmetros, tensão de escoamento e viscosidade, está relacionado principalmente diferentes razões, ou seja: o formato das fibras é mais alongado do que o do agregado, logo sua área superficial, no mesmo volume, é mais elevada; a concentração e a aleatoriedade das fibras contribuem para diferentes e grandes quantidades de contato entre as partículas sólidas, seja com o grão de cimento, agregado ou com a própria fibra; as fibras rígidas têm o potencial de modificar o arranjo estrutural da granulométrica dos grãos da matriz, sendo uma barreira à sua movimentação, enquanto as fibras flexíveis tem o potencial de se dobrar, preenchendo o espaço entre os grãos. Com isto, através das interações do reforço com a matriz e as respostas às solicitações mecânicas externas, as características mecânicas da peça final estão intrinsicamente ligadas com o comportamento reológico apresentado no momento de conformação da peça final.

De outra maneira, um dos fatores de relativa importância para a determinação das propriedades mecânicas dos compósitos é a proporção

relativa entre os reforços e a matriz. Verificaram-se experimentalmente, para compósitos com fibras contínuas unidirecionais, que diversas propriedades globais do compósito (tais como densidade, difusividade, módulo elástico, tensão de ruptura, coeficiente de Poisson) são calculadas por uma expressão simples envolvendo a soma dos produtos das propriedades da matriz e do reforço pelas suas respectivas frações volumétricas [7], [45], [82], [83]

Para Bentur & Mindess [76], a determinação do comportamento mecânico de compósitos de matriz cimentícia reforçadas com fibras está diretamente ligada ao comportamento desempenhado pelas fibras na zona de pós-fissuração, na qual as fibras formam uma espécie de ponte entre a matriz fraturada, ou seja, as fibras possuem dois papéis importantes nesta zona: elas atuam podendo aumentar a resistência do compósito sobre o da matriz, fornecendo um meio de transferência de tensões e carga em todas as fraturas, implicando em uma curva tensão-deformação crescente após o aparecimento da primeira fratura, sendo este comportamento conhecido como endurecimento por deformação; como a segunda contribuição, os reforços fibrosos aumentam a resistência do compósito, proporcionando mecanismos de absorção de energia, relacionados com a descolagem e processos de “*pullout*” das fibras que comportam-se como ponte entre as fissuras, ocorrendo mesmo quando a curva de tensão-deformação é descendente após a primeira fissura, conhecido como tensão de amolecimento do compósito [84].

3.5 Matrizes Cimentícias Reforçadas com Fibras

3.5.1 Comportamento Mecânico de Compósitos de Matrizes Cimentícias Reforçadas com Fibras

De uma maneira geral, a adição de fibras de reforço em compósitos de matriz cimentícia resulta em um material com maior resistência mecânica quando submetido à solicitações externas, um material tenaz e com propriedades mais dúcteis [85].

Geralmente a incorporação de fibras melhora a distribuição dos esforços em todas as direções e modifica o comportamento frágil das matrizes cimentícias. As fibras de alto módulo de elasticidade, quando incorporadas adequadamente à matriz, incrementam sua resistência à propagação de fissuras, a impactos, à abrasão e, principalmente, sua capacidade de absorção de energia (tenacidade). Em relação às fibras de baixo módulo de elasticidade, estas exercem importante papel no controle da fissuração, proveniente da retração hidráulica nas idades iniciais do compósito [27].

Quando submetidos à compressão, de acordo com o trabalho de Rodrigues [86], o maior efeito das fibras sobre o comportamento das pastas sobre compressão acontece após o início da fissuração. As fibras presentes no compósito ligam as superfícies das fissuras, criando pontes de tensões, que retarda a propagação das fissuras e previne uma falha catastrófica com a fragmentação do corpo de prova. Entretanto, a adição das fibras pode acarretar uma maior viscosidade na pasta, diminuindo a trabalhabilidade o que pode aumentar porosidade nas pastas e diminuir a resistência à compressão e o módulo de elasticidade do material. De outra forma, o uso de fibra pode causar o efeito de confinamento da matriz, diminuindo a segregação da pasta, podendo

O trabalho de Balthar [87] determinou a resistência à compressão uniaxial com pastas de cimentação leve para diferentes teores de fibras de PVA e polipropileno, apresentando uma análise estatística para as pastas com 0,50 kg/m³ e 1,00 kg/m³ de fibras de PVA sem que houvesse mudança significativa nos resultados de tensão de ruptura, módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson, e deformação axial em relação aos resultados para o corpo de prova padrão.

Uma das teorias que avaliam o possível comportamento mecânico de compósitos reforçados com fibras é a regra das misturas.

Para Campello [32], a regra das misturas apresenta bons resultados na determinação das propriedades mecânicas de compósitos, desde que seja considerado um elemento volumétrico representativo do compósito, com as seguintes hipóteses satisfeitas: perfeita aderência entre fibras e matriz; a matriz

deve ser homogênea e isotrópica; as fibras longas e alinhadas; igualdade de deformação na fibra e na matriz.

Considerando-se as hipóteses citadas, propôs-se uma equação que permite determinar a tensão unidirecional no compósito:

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f + \sigma_m \cdot V_m \quad \text{Equação 1}$$

σ_f - tensão referente à fibra de reforço;

σ_m - tensão referente à matriz;

V_f - fração volumétrica da fibra de reforço;

V_m - fração volumétrica da matriz

O módulo de elasticidade do compósito reforçado com fibras - E_c pode ser obtido através da condição de isodeformação, o que permite diferenciar a equação acima em relação a deformação, resultando na equação a seguir:

$$E_c = E_f \cdot V_f + E_m \cdot V_m \quad \text{Equação 2}$$

E_f - módulo de elasticidade longitudinal da fibra

E_m - módulo de elasticidade longitudinal da matriz

De acordo com Campello [32], para que a avaliação das equações tenha sentido e seja aplicável, considera-se também que o carregamento no compósito seja feito transversalmente à direção das fibras e que exista uma perfeita aderência entre fibras e matriz, Portanto, com essas condições, obtém-se que as equações da regra das misturas para a deformação e módulo de elasticidade são as apresentadas a seguir:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_f \cdot V_f + \varepsilon_m \cdot V_m \text{ Equação 3}$$

ε_c – deformação do compósito;

ε_f – deformação da fibra;

ε_m – deformação da matriz

Podendo ser agrupadas e reescritas da maneira a seguir:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{V_m}{E_m} \text{ Equação 4}$$

Entretanto, segundo Campello *apud* Brescansin [32], a obtenção de compósitos reforçados por fibras alinhadas é tecnicamente difícil e por isso normalmente os compósitos utilizados na construção civil são compósitos com fibras aleatoriamente orientadas e uniformemente distribuídas, sendo necessárias a utilização de fatores de correção para as equações.

A figura extraída do livro de Bentur & Mindess [76], representa o comportamento mecânico e suas respectivas atribuições de grandezas em um gráfico de tensão-deformação:

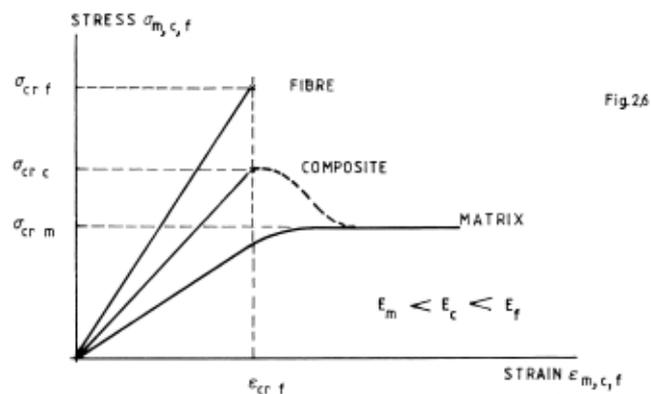


Figura 3.10 – Representação dos comportamentos mecânicos de fibra, matriz cimentícia e compósitos em um gráfico de tensão-deformação - Bentur & Mindess [76]

Há também a teoria de Halpin-Tsai para a determinação das características de compósitos cimentícios reforçados com fibras, considerando a dispersão aleatória do reforço na matriz. Esta relação considera a presença de fatores de correção para a equação da regra das misturas, dependente do tipo de material de reforço utilizado, como também das relações possíveis que estes reforços apresentam entre si. Esta teoria é bastante complexa e não será discutida neste trabalho, mas está apresentada na revisão da teoria [88].

Uma outra característica bastante avaliada por pesquisadores ao redor do mundo é a capacidade de arrancamento (*pullout*) da fibra de reforço da matriz cimentícia.

Para Naaman [14], em seu trabalho de avaliação do comportamento de arrancamento para diversas fibras, o autor defende que a transmissão de forças entre as fibras e a matriz é conseguida através de uma ligação interfacial entre o reforço e a matriz cimentícia. Ele considera que a ligação entre o reforço e a matriz é o ponto fraco de ligação e é onde se localiza o comportamento mecânico que definirá as características mecânicas do compósito.

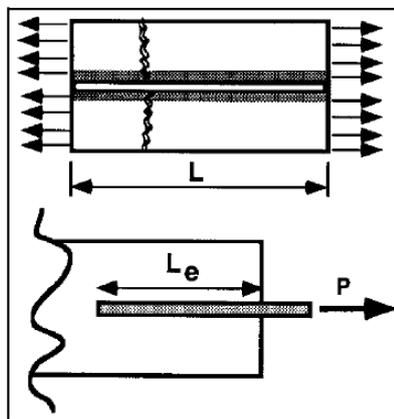


Figura 3.11 – Modelo de célula unitária com fratura (acima) e correlação com o arrancamento da fibra da matriz – Naaman [14]

Na imagem, tem-se que a imagem acima representa o teste de *pullout* e a imagem abaixo simula a interação entre a fibra com a matriz envolvendo-a.

Para o mesmo autor, a “ligação de atrito” ou “forças de atrito” da fibra com a matriz depende da superfície lateral de contato entre a fibra e a matriz, o nível de confinamento da fibra pela matriz e o coeficiente de atrito entre eles [71], [89], [90]. Considerando-se o coeficiente de atrito como constante e também o nível de confinamento da fibra como constante, tem-se que a área lateral da superfície do reforço como única variável do processo para otimizar e melhorar a resistência ao arrancamento (*pullout*) da fibra da matriz. Considera-se então uma célula unitária contendo uma fibra de reforço na matriz fazendo o papel de ponte em uma fissura.

Em testes típicos de arrancamento de fibra, fibras de aços lisas e um certo número de fibras poliméricas geralmente são extraídas antes de romper [89], [91].

Naaman [14] desenvolveu uma correlação matemática para a definição da taxa intrínseca de eficiência da fibra ou Fiber Intrinsic Efficiency Ratio (FIER), que é dado pela equação:

$$FIER = \frac{\text{área de superfície lateral da fibra}}{\text{seção transversal da fibra}} = \frac{\Sigma_0}{A} \cdot L \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

A – seção transversal da fibra

Σ - perímetro da seção transversal da fibra

L – comprimento da fibra

A figura a seguir, extraída do trabalho de Naaman [14] apresenta os valores relativos de FIER, comparados com a fibra de seção circular.

Section Shape				
Relative FIER	1	1.13	1.28	> 1.28

Figura 3.12 – Possíveis seções de fibras e seus valores correspondentes de taxa intrínseca de eficiência de fibra (FIER, em inglês), comparada a uma fibra circular – Naaman [14]

Portanto, pelas avaliações de Naaman [14] compreende-se por FIER uma medida relativa de força de atrito de fibras de reforço com a matriz cimentícia por unidade de comprimento de fibra ou por um dado comprimento de fibra embutido na matriz.

3.5.2 Matrizes Cimentícias reforçados com fibras de Polipropileno

A utilização de fibras de polipropileno como reforços de compósitos tem sido utilizada desde 1960. As fibras de PP possuem propriedades singulares que fazem com que elas sejam bastante adequadas para a incorporação em compósitos de matriz cimentícia [48], [92]. Estas fibras são quimicamente inertes a estáveis para meios alcalinos e elas possuem um ponto de fusão relativamente alto, não absorvem água e possuem custo relativamente baixo [47]

A utilização de fibras de polipropileno para reforço de compósitos de matriz cimentícia é direcionada para a atuar contra os mecanismos de retração plástica e consequente formação de fissuras no compósito, tanto para matrizes de argamassa como para matrizes de concreto [15], [47], [53], [55]. Além disso, estes compósitos de matriz cimentícia reforçados com fibras de PP apresentam-se também com interessantes desempenhos de propriedades mecânicas, com o desempenho mecânico de melhor resultado com teores de fibras aplicadas em torno de 1,5 kg/m³ a 2,0 kg/m³ [81], [93].

Para a avaliação de Oktay et al [47], a incorporação de fibras de PP em teores de 1,0 a 1,5 kg/m³ aumenta significativamente o valor de resistência à compressão dos corpos de prova produzidos.

Já para Martínez et al [93], que utilizaram como reforço de matriz cimentícia fibras com tratamentos de irradiação gama, o valor máximo de resistência à compressão dos compósitos foi obtido com a incorporação de cerca de 1,5 kg/m³ em volume de fibra.

Para Paixão [81], que avaliou o efeito da adição de fibras de PP no teor de ar incorporado de argamassas, os compósitos reforçados com fibras de polipropileno apresentaram um comportamento apresentado na imagem a seguir:

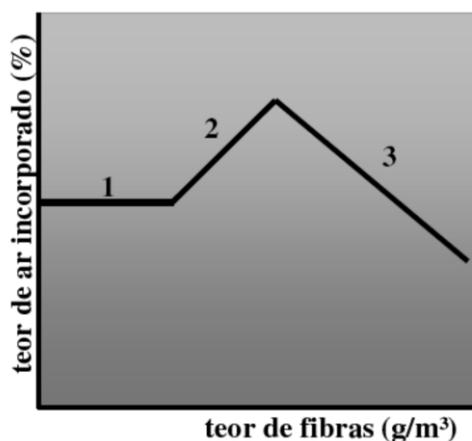


Figura 3.13 – Variação da fração de teor de fibras incorporados na matriz pelo teor de ar incorporado no compósito – Paixão [81]

Para a autora, no estágio identificado com o número 1 na figura, o teor de fibras não influencia no teor de ar incorporado; na região de estágio 2, as fibras passam a influenciar no aumento do teor de ar; e no estágio 3, a incorporação de fibras faz com que haja a redução do teor de ar.

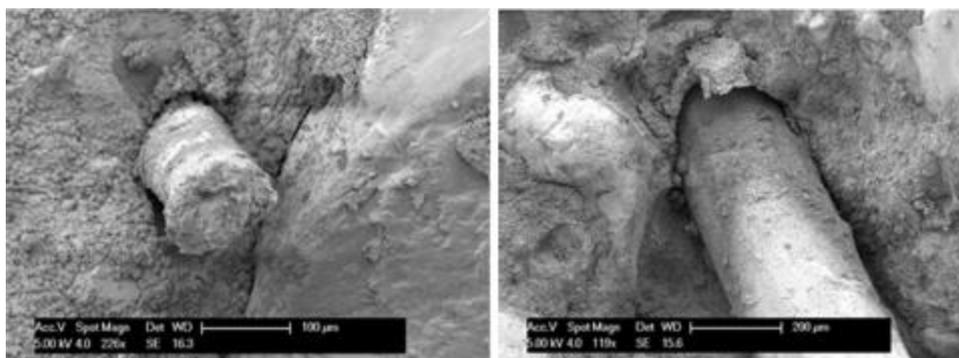
Para Vasconcelos [67] a variação dos teores de incorporação de fibras, partindo de uma incorporação de 3 kg/m³ e atingindo o valor de 6 kg/m³, ocorre um decréscimo para os valores de resistência à compressão uniaxial, ou seja, a incorporação de fibras de PP na matriz cimentícia atrapalha no desempenho mecânico do corpo de prova.

O trabalho elaborado por Carnio [10], avaliou-se a capacidade de propagação de trincas com a incorporação de baixos teores de fibras de reforço, sendo que em teores com cerca de $0,25 \text{ kg/m}^3$, não houve melhoria significativa, sendo que para os teores de $0,38 \text{ kg/m}^3$ e até para $0,50 \text{ kg/m}^3$ de fibras incorporadas, notou-se uma mudança de comportamento do material à propagação da trinca.

O trabalho apresentado por Casagrande [75], apresenta que a adição de fibras de polipropileno pode influenciar no grau de desgaste superficial devido a alguns fatores, uma vez que para ela e outros autores citados no trabalho, a fibra reduz o índice de microvazios, diminuindo assim a quantidade de poros no compósito. A perda de massa do ensaio de abrasão aumenta com o aumento do tempo de exposição do compósito ao ensaio, chegando a uma perda de cerca de 3,5% em massa da amostra.

Os estudos de Campello [32] apresentam a avaliação de resistência à compressão, módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson de compósitos cimentícios com matriz argamassa reforçados com fibras de PP em diferentes teores, sendo que, com o aumento dos teores de incorporação de fibras, os valores da resistência à compressão diminuí, tendo como valor ótimo de incorporação de fibras para a máxima obtenção da resistência a compressão em torno de $1,4 \text{ kg/m}^3$, com a obtenção de valores constantes para as demais variáveis.

Coppola *et al* [94], avaliaram o desempenho mecânico de compósitos reforçados com nanofibras de polipropileno produzidas pelo processo de “fiber spinning”, sendo que estes reforços apresentaram valores de módulo de elasticidade bastante maiores que as fibras convencionais, tendo valores de 3706 MPa para as nanofibras e 2762 MPa para as fibras convencionais. Além disso, o autor comparou as características mecânicas dos compósitos reforçados com os dois tipos de fibras e também com reforços particulados de nanoargilas, tendo os maiores valores de resistência à flexão obtidos atribuídos aos compósitos reforçados com fibras convencionais. O autor também avaliou pela técnica de MEV a relação de aderência entre a fibra convencional de PP com a nanofibra de PP e as imagens a seguir apresentam os resultados [94]:



(a)

(b)

Figura 3.14 – (a) - aderência da fibra de PP em dimensões convencionais e (b) nanofibra de PP – Coppola *et al* [94].

Para o autor, a adesão das fibras não apresentou nenhuma diferença com a alteração da dimensão da reforço utilizado, sendo necessária a inclusão de algum outro mecanismo para que esta propriedade seja alcançada e a fibra em dimensão diferente possua aderência superior à fibra tradicional.

3.6 Deterioração de Compósitos de Matriz Cimentícia

A durabilidade dos compósitos cimentícios são fortemente dependentes de condições de exposição destes materiais ao ambiente. Este fator é um dos problemas mais significantes para o mercado de construção civil e diversos trabalhos são executados para a avaliação dos limites ou dos fenômenos envolvidos neste processo de degradação [49], [85].

Estes processos, de acordo com Segre [26], podem ser classificados em duas categorias, de acordo com o processo - físico ou químico. Entretanto, os processos ocorrem simultaneamente, reforçando-se mutuamente e gerando o fenômeno de deterioração conjuntamente.

Para Segre [26], os processos físicos de deterioração envolvem abrasão (pedestres e veículos), erosão (material abrasivo), cavitação, exposição a altas temperaturas (degradação da matriz de cimento e dos agregados e transformação dos agregados), ação gelo-degelo (expansão de volume) e a carga estrutural, dos quais os três últimos processos são os principais

responsáveis pela formação de fissuras nesses materiais além de criar grandes pressões internas, comprometendo a qualidade da estrutura.

Para Ferreira [95], o processo de deterioração das estruturas de também está relacionado com a porosidade permeável do compósito. Os poros permeáveis são espaços onde a água e demais agentes físico-químicos podem atuar, provocando tensões internas e, desta forma, desencadeando a fissuração

Vasconcelos [67] e Metha e Monteiro [39] classificam as causas físicas da deterioração em duas categorias, ou seja, separam as ocorrências de deterioração em dois grandes grupos: desgaste superficial e fissuração. A figura a seguir, extraída do trabalho de Vasconcelos [67] apresenta uma ideia sobre a classificação das classes:

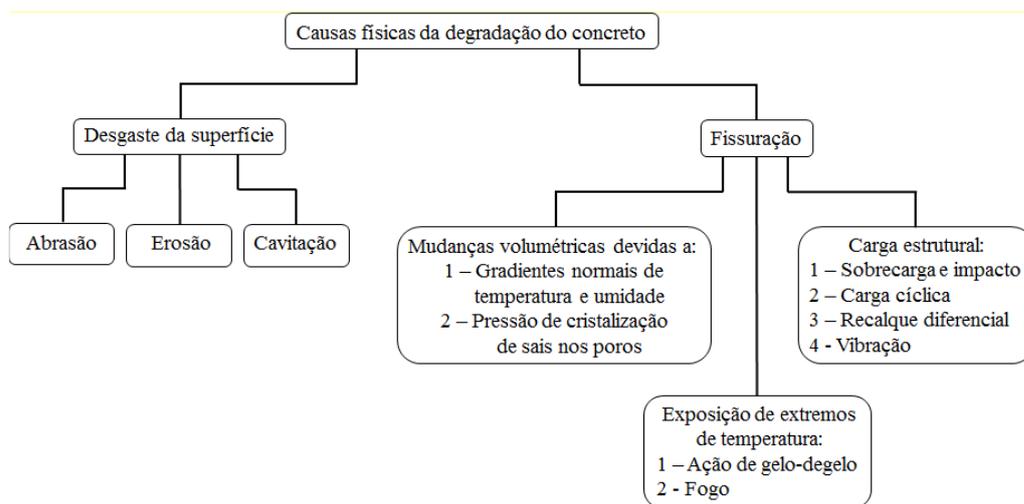


Figura 3.15 – Causas físicas de degradação dos compósitos de matriz cimentícia – Vasconcelos [67]

Vasconcelos [67] considera o desgaste abrasivo quando há a presença de partículas que em movimento relativo, como por exemplo os desgastes em pavimentos e pisos industriais onde o tráfego de veículos seja intenso. Além disso, a erosão pode ser definida como o processo de desgaste da superfície através do arrastamento de partículas. Outro dano causado pelo desgaste é a cavitação que se dá ao fenômeno de vaporização de um líquido pela redução de

pressão, identificada pelo surgimento de sinais randômicos de mudança de direção do líquido, fluindo em alta velocidade.

Bentur & Mindess [76] e Naaman [79], consideram como causa física na degradação dos compósitos a fissuração. As fissuras podem promover a condução de vários agentes agressivos ao concreto. Vasconcelos *apud* Souza e Ripper [67] reportam que as fissuras podem ser consideradas como a manifestação patológica característica das estruturas de compósitos cimentícios e reporta que a origem das fissuras pode ocorrer devido a mudanças de volume através de gradientes de temperatura e umidade, pressão de cristalização de sais nos poros. Há também a consideração pelos autores que a expansibilidade de certos constituintes do cimento podem ocasionar fissuras, desenvolvendo problemas patológicos nos compósitos, sendo que a cal livre, que é um dos constituintes do cimento, quando hidratada é expansiva, podendo iniciar e propagar a fissuração superficial e até mesmo provocar sua debilitação e destruição.

Além dos processos físicos de deterioração, consideram-se também os processos químicos. Este processo de deterioração é causado, em geral, pela penetração de substâncias nocivas e no interior dos materiais a base de cimento e pela corrosão dos componentes utilizados como reforços. Para Naaman [46] e Segre [26], a durabilidade desses materiais é satisfatória quando expostos a várias condições atmosféricas e ambientes químicos. Existem, no entanto, alguns ambientes que podem ser agressivos, diminuindo sua vida útil. A imersão de materiais a base de cimento em água do mar provoca uma série de reações entre os componentes hidratados do cimento e os íons agressivos Cl^- , SO_4^- , CO_3^{2-} e Mg^{+2} dissolvidos na água do mar, resultando numa destruição progressiva desses materiais.

Para Metha e Monteiro [39] as causas de degradação química estão relacionadas a três categorias: hidrólise dos componentes da pasta de cimento por água pura; trocas iônicas entre fluidos agressivos e a pasta de cimento; e reações causadoras de produtos expansíveis, tais como na expansão por sulfatos, reação álcali-agregado e corrosão dos componentes presentes no compósito.

A expansão da fissuração também podem resultar de reação química envolvendo íons alcalinos e hidroxilas da pasta de cimento Portland e alguns minerais silicosos reativos que podem estar presentes no agregado dos compósitos [30]

Metha e Monteiro [39] e Tan [68] relatam ainda que as causas mais comuns da manifestação biológica nas estruturas de compósitos cimentícios são resultantes da produção de anidrido carbônico que podem ser gerados pelo crescimento de algas ou pequenas plantas que se instalam nos poros da estrutura, acelerando a danificação através de suas raízes. A ação dos sulfetos presentes nas galerias de esgoto, inicialmente em forma de gás sulfídrico (H_2S), quando dissolvidos na água, entram em contato com cálcio do concreto, desencadeando a calcificação do concreto, resultando no amolecimento da pasta de cimento.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados para o desenvolvimento experimental deste trabalho de mestrado foram matérias-primas de pureza comercial, obtidas em condições de comercialização do produto, sem nenhum tratamento de purificação para as avaliações.

Os métodos de fabricação dos materiais utilizados foram elaborados de acordo com as boas práticas de produção industriais mesmo quando produzidas em escala laboratorial.

Os corpos de provas produzidos para as caracterizações laboratoriais seguiram as características apresentadas em diversos trabalhos acadêmicos, como também seguiram as boas práticas de fabricação da indústria da construção civil.

4.1 Agentes Cimentantes e Agregados

Os agentes cimentantes utilizados para a avaliação deste trabalho foram gentilmente cedidos pelo grupo empresarial Holcim Brasil e as principais características dos produtos estão brevemente apresentados a seguir:

- CP II-32 Z – Cimento Portland composto com pozolana:

Este agente cimentante, por conter a adição de material pozolânico (varia de 6% à 14% em massa), que na presença de água reage com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente, formando silicatos de cálcio estáveis com apreciável capacidade cimentante, avaliando-se a capacidade de interação das fibras com e sem modificação superficial com a matriz cimentícia.

- CP III – Cimento Portland de alto-forno:

O cimento Portland de alto-forno contém adição de escória no teor de 35% a 70% em massa, que lhe confere propriedades como o baixo calor de

hidratação, maior impermeabilidade e durabilidade, com a expectativa de que este produto apresente interações mais evidentes com o reforço fibroso.

– CP IV – Cimento Portland Pozolânico:

O cimento Portland Pozolânico possui em sua formulação básica a adição de pozolana em teores que variam de 15% a 50% em massa. Essa característica possibilita ao cimento uma capacidade nos mesmos moldes do cimento CP-II-Z, ou seja, este composto na presença de água reage com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente, formando silicatos de cálcio estáveis com apreciável capacidade cimentante avaliando-se a capacidade de interação das fibras com e sem modificação superficial com a matriz cimentícia.

– CP V-ARI – Cimento Portland de alta resistência inicial:

Este agente cimentante, não possui em sua formulação tradicional nenhuma adição de quaisquer componentes, apesar de permitir a presença de até 5% em massa de material carbonático. Entretanto, como o processo de dosagem e produção do clínquer é diferenciada quando avaliados os processos e teores de calcário e argila quando comparado aos demais tipos de cimento, além de ter o processo de moagem mais fina.

– RS – Cimento Portland Resistente a Sulfatos:

Este agente cimentante possui todas e quaisquer características de qualquer cimento comercial brasileiro, diferenciando-se pela presença de alguns componentes, ou seja, teor de aluminato tricálcico (C_3A) do clínquer e teor de adições carbonáticas de no máximo 8% e 5% em massa, respectivamente; cimentos do tipo alto-forno que contiverem entre 60% e 70% de escória granulada de alto-forno, em massa; cimentos do tipo pozolânico que contiverem entre 25% e 40% de material pozolânico, em massa. Através destas atribuições, esperou-se que este agente cimentante interagisse de maneira diferenciada com

as fibras tratadas superficialmente, propiciando variações nas características mecânicas dos corpos de prova produzidos.

Agregado Miúdo

Para a preparação das argamassas utilizou-se uma areia de rio, normalmente comercializada na cidade de São Carlos - São Paulo, classificada segundo a norma brasileira NBR 7211 quanto à finura em como areia média.

4.2 Formulação da Matriz Cimentícia

Para a confecção dos compósitos de matriz cimentícia reforçado com fibras de polipropileno foram estabelecidas as formulações base da matriz, apresentadas a seguir:

- Formulação traço: Para a elaboração das amostras de traço de cimento, seguiu-se a proporção em massa de *cimento:água* de 1:0,6, variando somente o tipo de cimento incorporado em cada formulação;

- Formulações de Argamassa: Para a elaboração das amostras de argamassa, foram utilizadas as seguintes proporções em massa dos componentes *cimento:areia grossa:areia fina:água* de 1:1,5:1:0,6

- Formulações de Argamassa com Cal: Para a elaboração das amostras de argamassa com presença de cal, utilizou-se a mesma proporção dos componentes da formulação da argamassa, com adição de 0,5 em massa de cal, ou seja, seguiu-se a formulação *cimento:areia grossa:areia fina:água:cal* de 1:1,5:1:0,6:0,5.

4.3 Fibras de Polipropileno

4.3.1 Fibras sem incorporação de aditivos modificadores de superfície

O polímero base produzido para o processo de fiação das fibras foi elaborado partindo-se de esferas de reator de um polímero base de polipropileno homopolímero produzido a partir de um catalisador do tipo Ziegler-Natta, com índice de fluidez em torno de 4 g/ 10 min, misturados previamente em um misturador mecânico com um pacote de aditivos esteáricos, antioxidantes e peróxido, sendo que o teor de peróxido foi variado até que se fosse alcançado o requisito técnico para a obtenção de um polímero com índice de fluidez na faixa de 16 a 20 g/10min (ASTM D-1238 na temperatura de 230°C e célula de carga de 2,16 kg). Posteriormente, o material foi seco em estufa por cerca de 4h em temperaturas próximas a 80°C.

As amostras foram preparadas utilizando-se uma extrusora dupla rosca modelo ZSK 18 com um perfil de rosca previamente definido pelos responsáveis técnicos da Braskem, de maneira que as características do equipamento fossem semelhantes aos perfis de rosca presentes em suas plantas industriais.

4.3.2 Fibras com incorporação de aditivos modificadores de superfície

Para a produção das fibras com aditivos modificadores de superfície, seguiu-se a mesma rotina de granulação e produção do polímero base com acréscimo dos aditivos modificadores, ou seja, o polímero base foi produzido partindo-se de esferas de reator de um polímero polipropileno homopolímero produzido a partir de um catalisador do tipo Ziegler-Natta, com índice de fluidez em torno de 4 g/10 min, misturados previamente em um misturador mecânico com um pacote de aditivos esteáricos, antioxidantes e agentes tensoativos modificadores de superfície, sendo que o teor de peróxido foi variado até que se fosse alcançado o requisito técnico para a obtenção de um polímero com índice

de fluidez na faixa de 16 a 20 g/10min (ASTM D-1238 na temperatura de 230°C e célula de carga de 2,16 kg). Posteriormente, o material foi seco em estufa por cerca de 4h em temperaturas próximas a 80°C.

Foram produzidas quatro formulações de fibras com agentes modificadores de superfície distintos com os produtos descritos abaixo e os reforços foram submetidos à avaliação de ensaios de extração de matriz (*pullout*):

- ✓ Surfactante 1: Copolímero de álcool laurílico com razão de 3EO/6PO, viscosidade 45 cP (25°C) e densidade de 0,96g/cm³ (25°C).
- ✓ Surfactante 2: Copolímero de álcool isotridecílico com razão de 4EO/6PO, viscosidade 60 cP (25°C) e densidade de 0,97 g/cm³ (25°C).
- ✓ Surfactante 3: Polipropileno glicol, PPG, viscosidade de 58 cP (20°C) e densidade de 1,04g/cm³ (20°C).
- ✓ Surfactante 4: Copolímero Castor oil PM 1700 com 20% EO.

A seleção do aditivo ideal para a utilização na fibra de reforço foi definido através da correlação dos conjuntos de resultados obtidos no ensaio de *pullout*, sendo que os valores e correlações estão descritos e discutidos em capítulo pertinente.

A seguir encontra-se uma figura, extraída do trabalho de Lemos,C. e Oviedo, M.A.S [96], que representa o mecanismo de migração dos aditivos para a superfície de fibra:

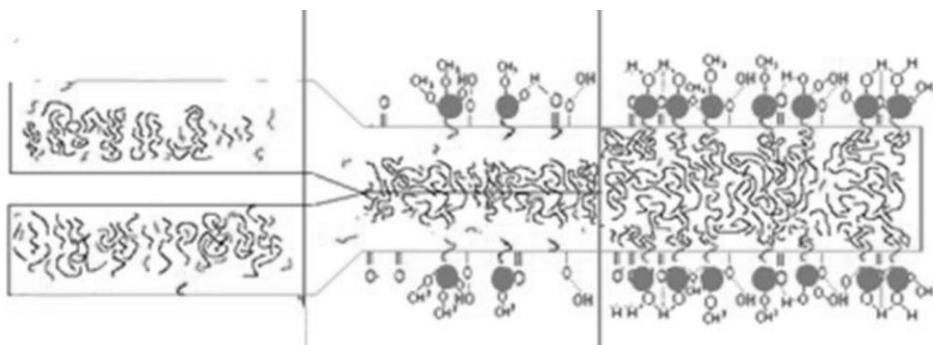


Figura 4.1 – Mecanismo de migração do aditivo para a superfície das fibras de Polipropileno – Lemos, C., Oviedo, M.A.S. [96].

Condições de Processamento

As fibras utilizadas para as avaliações deste trabalho de pesquisa foram processadas em extrusora multifilamento marca Hill's Lab Fiber Line, cujos parâmetros de máquina e condições de processamento estão brevemente apresentadas a seguir:

- Velocidade de Alimentação (RPM): 200
- Velocidade de Bobinamento 1º rolo (RPM): 830
- Velocidade de Relaxação (RPM): 1200
- Temperatura Rolo de Alimentação (°C): 80
- Temperatura de Rolo de Bobinamento (°C): 125
- Temperatura de Rolo de Relaxação (°C): 125
- Temperatura de Resfriamento (°C): 65
- Estiragem: 1:6 (200:1200)
- Temperatura da extrusora: 3 zonas configuradas a 260°C cada.



Figura 4.2 - Foto esquemática de equipamento utilizado para o processamento das fibras de polipropileno

4.4 Caracterização dos Polímeros e das fibras de Polipropileno

4.4.1 Cromatografia Líquida por Permeação em Gel (GPC)

As massas molares médias e a distribuição das amostras foram obtidas através da técnica de cromatografia líquida por permeação em gel (GPC). O equipamento usado foi um cromatógrafo líquido Viscotek dotado de um detector de índice de refração (RI) e um detector viscosimétrico (DV) modelo Viscotek. Para calibração do equipamento utilizaram-se uma série de padrões monodispersos de poliestireno, para montagem da curva de calibração. Para checagem da curva, foi utilizado um padrão polidisperso de polietileno NBS 1475. As condições de análise utilizadas foram às seguintes:

- ✓ Colunas: 4 colunas Toso-Hass (HT₃, HT₄, HT₅, HT₆) e uma pré-coluna 500 Å;
- ✓ Solvente: 1,2,4 Triclorobenzeno grau HPLC aditivado com 0,1g/L de BHT;
- ✓ Temperatura: 140 °C;
- ✓ Fluxo: 1 ml/min.;
- ✓ Tempo de corrida: 60 min.
- ✓ Volume de injeção: 250 µL;
- ✓ Calibração: Tipo universal; padrões de Poliestireno na faixa de 500 – 8 x 10⁶
- ✓ Concentração da amostra: 1 mg/mL;

4.4.2 Reometria Capilar

A execução de testes de reometria capilar foram baseados na norma ASTM D3835 - Standard Test Method for Determination of Properties of Polymeric Materials by Means of a Capillary Rheometer.

A reometria capilar consiste basicamente em extrudar o polímero fundido através de uma matriz de dimensões conhecidas. O polímero a ser ensaiado é

devidamente compactada no cilindro do equipamento já aquecido. Após o tempo de pré-fusão e estabilização térmica, o polímero é então comprimido através de um pistão que se move a uma velocidade fixa pré-determinada, correspondendo à aplicação de uma taxa de cisalhamento constante.

A força necessária para fazer com que o polímero flua através do capilar é monitorada. Após o fluxo polimérico atingir o estado estacionário (correspondendo ao momento na qual a força se estabiliza) a tensão de cisalhamento é calculada. O ensaio é reiniciado com uma nova velocidade de descida do pistão, o que corresponde à aplicação de uma nova taxa de cisalhamento. A tensão de cisalhamento (τ_w), taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}_w$) e a viscosidade (η) podem ser calculadas a partir das equações (Equação 6), (Equação 7) e (Equação 8) respectivamente, onde ΔP é a queda de pressão ao longo do capilar, R_c e L_c são respectivamente o raio e comprimento do capilar e Q é a vazão do capilar.

$$\tau_w = \frac{\Delta P \cdot R_c}{2 \cdot L_c} \quad \text{Equação 6}$$

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot R_c^3} \quad \text{Equação 7}$$

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad \text{Equação 8}$$

A reometria capilar é uma técnica consagrada para a análise reológica de materiais poliméricos sob altas taxas de cisalhamento, sendo muito utilizada para pesquisa e desenvolvimento de polímeros que sofram altas taxas de cisalhamento nas etapas de processamento.

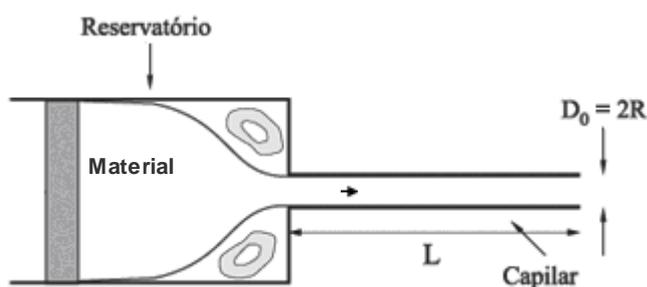


Figura 4.3 - Esquema de fluxo no reômetro capilar

Para esta avaliação utilizou-se o equipamento Reômetro Capilar Rheo-Tester 2000, com as condições do ensaio - Capilar $L/D = 30/1 = 30$

4.4.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As análises de Microscopia de Força Atômica foram obtidas utilizando o aparelho Veeco NanoScope V, operado em condições ambiente (23°C , 50 ± 5 % Umidade Relativa). As imagens foram simultaneamente coletadas no “tapping mode” na resolução padrão de 512×512 linhas. Um dos lados da amostras foi coberto com barras de silício e foram submetidas a frequência de ressonância de 366-401 kHz, sendo que, de acordo com o fabricante das barras de silício, estas possuem uma constante elástica de 20-80 N/m, comprimento de 110-140 micras, largura de 25-35 micras e raio de 2-5 nm. As amostras das fibras possuem o diâmetro nominal de 12-18 micras e foram submetidas previamente a tratamento com hidróxido de sódio 0,1N sob agitação durante 18h, seguidas por lavagem com água destilada. As amostras foram submetidas para análise em diferentes áreas, usando uma taxa de varredura entre 0,0313 a 0,878 Hz.

4.4.4 Avaliação das Propriedades Mecânicas

As fibras de polipropileno foram submetidas à diversas caracterizações mecânicas, sendo obtidos a determinação de título, tenacidade e alongamento.

O título de produtos têxteis em fio é representado por um número que expressa uma relação entre um determinado comprimento e a massa correspondente. Geralmente o título é expresso em Denier, sendo esse igual a

massa em gramas de 9000 metros desse fio. Para esse experimento a fibra foi enrolada em um equipamento com circunferência de 1 m até se obter 90 m de comprimento, tendo assim a massa (gramas) em 90 m de fio. Por outro lado, o título pode também ser expresso em tex, que representa a massa em gramas de 1000 metros desse fio. Para converter denier em tex é necessário multiplicar o valor do título em denier pelo fator de 0,111.

$$\text{Título (Denier)} = \frac{m \cdot 9000}{90} \quad \text{Equação 9}$$

Sendo m referente a massa em gramas em 90 m de amostra.

A tenacidade é a capacidade do material de absorver energia antes de romper, dada pela razão da carga de 1000 N no momento da ruptura pelo título do fio (expresso em tex).

O alongamento na ruptura refere-se ao aumento da distância entre as garras de fixação do corpo de prova em relação a distância inicial, produzidas por uma carga de tração no ponto onde ocorre a sua ruptura, sendo essa expressa em percentual (%). A velocidade usada para determinar a tenacidade e o alongamento foi 300 mm/min.

Para os ensaios de propriedades mecânicas, as amostras foram climatizadas e analisadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ UR por no mínimo 40h.

4.5 Compósitos de Fibra de Polipropileno em Matriz Cimentícia

Os compósitos de fibra de polipropileno em matriz cimentícia foram preparados em três grupos de avaliação distintos. Para o primeiro grupo, produziu-se a matriz cimentícia com cimento Portland comum, mantendo-se a proporção de 0,6 de água, variando-se a presença de fibra com e sem o agente modificador de superfície (mantendo-se a proporção de $1,2 \text{ kg/m}^3$ para cada composição que contivesse a fibra).

Para o segundo grupo de corpos de prova do compósito, considerou-se a formulação de argamassa com fibra e para eles variou-se a presença de fibra

com e sem o agente modificador de superfície, variando-se a proporção de teor de fibra de 0,4 kg/m³ até 2,6 kg/m³.

Para o terceiro grupo de corpos de prova, manteve-se a composição da matriz cimentícia com argamassa variando-se o tipo de cimento utilizado, alterando-se somente o tipo de fibra que foi aplicado, ou seja, se a fibra continha ou não o agente modificador de superfície.

4.6 Ensaios Mecânicos dos Compósitos

Os ensaios mecânicos de compressão uniaxial para carga máxima dos compósitos foram realizados a temperatura ambiente, em um equipamento universal de ensaios INSTRON, modelo 5500R, com célula de carga de 500 kg, taxa de ensaio de 0,5 mm/min e aquisição de dados por meio do *software* Blue Hill, em corpos de prova com 35 dias de idade, mantidos em câmara úmida controlada.

4.7 Ensaios de *pullout* da fibra

Com o objetivo de determinar e avaliar o aumento da interação superficial da fibra com a matriz e, conseqüentemente, o aumento de sua polaridade e energia de fricção superficial e química, submeteu-se as amostras aos testes de *pullout* (teste de extração da fibra da matriz cimentícia).

Um filamento único de polipropileno com diferentes aditivos modificadores de superfície foi submetido ao teste de *pullout* em equipamento MTS Bionix 200 com uma célula de carga de 44N e com o comprimento de fibra inserido na matriz com comprimento entre 0,5 mm a 2,0 mm. A velocidade de teste foi avaliada em 0,003 mm/min \pm 0.002mm/min. A figura a seguir representa a avaliação do teste de *pullout* [97]:

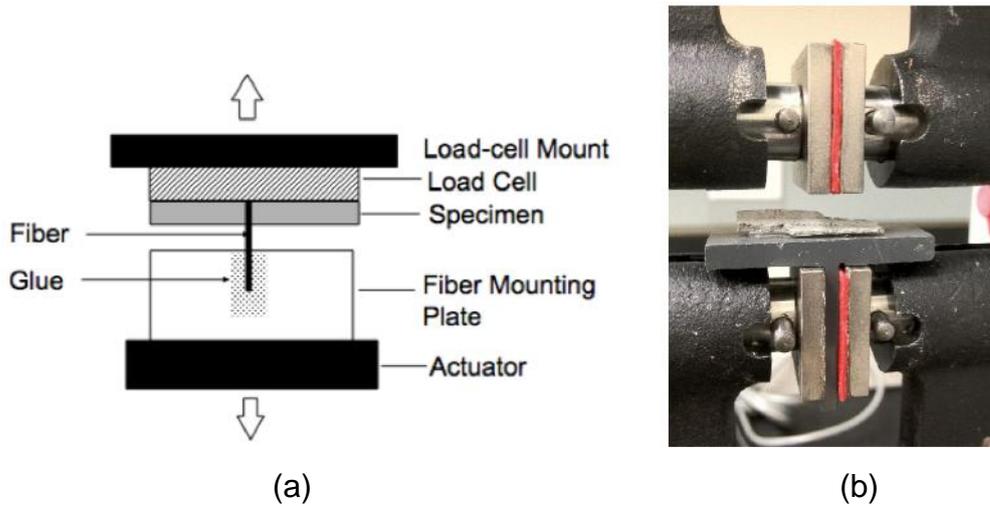


Figura 4.4 – Teste de *pullout* para a fibra de reforço. (a) desenho esquemático do teste; (b) foto com a execução do teste – Lemos *et al* [97]

Para a avaliação das características de *pullout* das fibras, cada teste foi submetido para uma mesma matriz cimentícia, ou seja, elaborou-se uma matriz cimentícia com mesmas composições, apresentadas a seguir [97]:

Tabela 4.1 – Composição da matriz cimentícia para teste de *pullout*

Composição	Proporção
Cimento Comum	1.0
Cinzas	1.2
Areia	0.8
Água	0.55
Superplastificante	0.01
Modificador de Viscosidade	0.0011

A matriz com o filamento único de polipropileno foi submetida a um tempo de maturação de, no mínimo, 28 dias em condições de umidade controladas.

O superplastificante usado neste trabalho para esta avaliação foi um polycarboxylate-based de nome comercial Melflux 2641 produzido pela BASF.

O modificador de viscosidade utilizado foi o hydroxypropylmethyl cellulose com nome comercial Methocel, produzido pela Dow.

As variáveis avaliadas para o teste de *pullout*, como a metodologia do teste foi baseada no artigo de Redon et al [98], dos quais o autor determina a ligação química e ligação de atrito criadas entre a matriz e a fibra circundada pela matriz. A ligação química, denominada de G_d é calculada usando a queda inicial da carga seguida pela porção elástica da curva de *pullout* da fibra, tendo a magnitude desta grandeza calculada pela equação:

$$G_d = \frac{2(P_a - P_b)^2}{\pi^2 E_f d_f^3} \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

G_d – ligação química (*chemical bond*) - (J/m²)

P_a - carga de arrancamento de desligamento químico (*chemical debonding pullout load*) – (N)

P_b – (*frictional pullout load*) – (N),

E_f – módulo elástico da fibra (fiber elastic modulus) – (Pa)

d_f – diâmetro da fibra (fiber diameter) – (m).

A ligação de atrito, denominada de τ_0 , é calculada através da equação:

$$\tau_0 = \frac{P_b}{\pi \cdot d_f \cdot l_e} \quad \text{Equação 11}$$

Onde:

τ_0 – (*frictional bond*) – (Pa),

d_f – (fiber diameter) – (m)

l_e – (fiber embedment length into the test specimen) – (m)

4.8 Ensaios de Envelhecimento dos Compósitos

Para a avaliação de possível degradação dos compósitos, os corpos de prova foram submetidos a um ensaio de exposição baseado na norma Norma

ASTM G-154, submetidos em um equipamento de Câmara C-UV, Modelo 003 SPI - Híbrido, do fabricante COMEXIM Matérias Primas Indústria e Comércio Ltda.

Os corpos de prova foram submetidos a um tipo de exposição (ultravioleta B/Condensação) em ciclos de 4 horas de exposição a raios ultravioleta (QUVB), ciclo 2, com irradiância de $0,71 \text{ W/cm}^2$, sem umidade, a temperaturas de $60 \pm 2^\circ\text{C}$, intercalados com ciclos de 4 horas de exposição à umidade até a saturação, sem ultravioleta, a temperaturas de $50 \pm 2^\circ\text{C}$, atingindo-se o tempo de envelhecimento acelerado de 500 horas.

4.9 Ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Compósitos

As análises microestruturais foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect S 50 (resolução máxima de 3nm) em compósitos fixados em porta amostras por meio de tinta prata e recobertos por *sputtering* com uma fina camada de ouro. Foram obtidas micrografias das superfícies de fratura e fibras dos compósitos em modo de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE) com tensão de aceleração de 5 a 25 kV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos Polímeros e das Fibras de Polipropileno

5.1.1 Caracterização das esferas de reator e das formulações de Polipropileno

Ensaio de Índice de Fluidez (MFI), Densidade e Cromatografia Gasosa (GPC)

As caracterizações das esferas de reator de polipropileno foram executadas pela Braskem S.A. para a certificação das especificações do produto, como também para a avaliação das características dos produtos para o processamento da fibra. Os ensaios foram executados em amostras definidas aleatoriamente de um mesmo lote industrial e após tratamento estatístico foram apresentados a seguir:

Tabela 5.1 – caracterização das esferas de reator de polipropileno

Amostra	MFI 230°C/2,16kg (g/10min)	Densidade (g/cm ³)	Mn (g/gmol)	Mw (g/gmol)	Mw/Mn
Esferas de PP	18	0.905	88	191	2,2

Ensaio de Reometria Capilar

As formulações de polipropileno foram submetidas à caracterização de comportamento reológico pela Braskem S.A. e os resultados obtidos foram apresentados em gráfico a seguir:

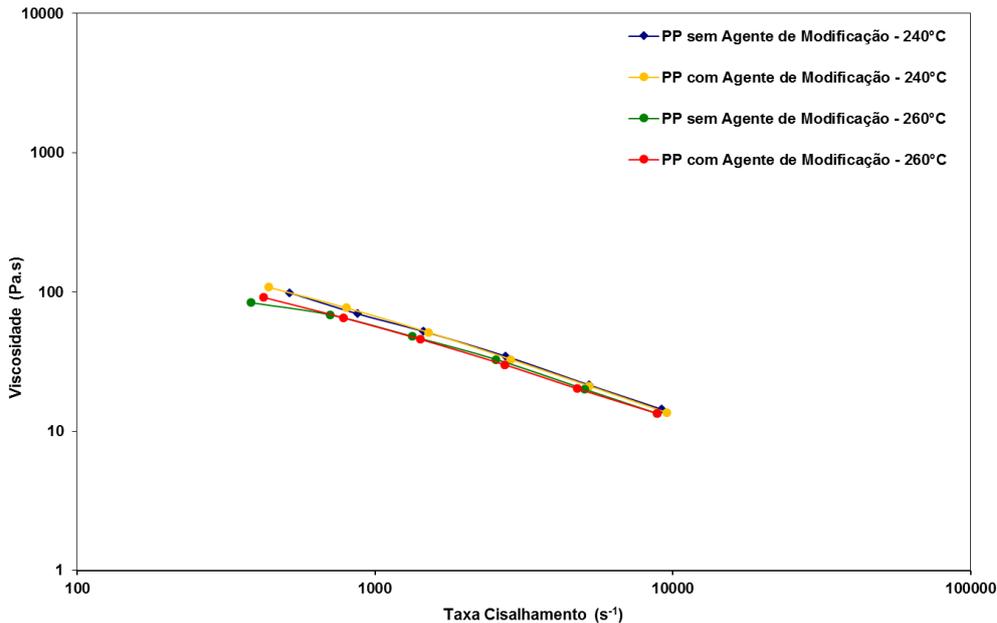


Figura 5.1 – Curva de Reometria Capilar das composições utilizadas para a fabricação das fibras de PP para o reforço do compósito.

Através da elucidação dos resultados e curvas apresentadas, notou-se que, independente da temperatura ensaiada, o agente modificador de superfície não interfere no comportamento reológico do polipropileno, ou seja, a aditivação não tem nenhum efeito ou interação com o polipropileno que seja capaz de alterar seu comportamento reológico, não interferindo em seu processamento para a produção das fibras. Com isto, entendeu-se também que não houve nenhuma alteração necessária para o processamento das fibras de PP, deixando assim os parâmetros de máquina nas mesmas condições, tanto para o produto sem aditivação como também para o produto com aditivação.

5.1.2 Caracterização das fibras de Polipropileno

5.1.2.1 Ensaios de Microscopia de Força Atômica das Fibras (AFM)

As avaliações de Microscopia de Força Atômica nas fibras de PP com e sem os agentes modificadores de superfície propiciaram a identificação da

migração dos aditivos para a superfície, elucidando a efetividade de atuação do aditivo. A seguir encontram-se os resultados obtidos através do emprego desta técnica:

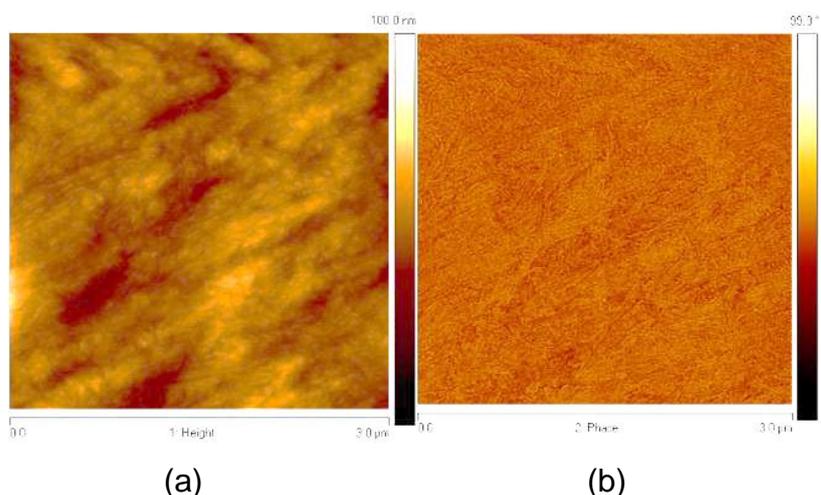


Figura 5.2 – (a) AFM da Fibra de PP sem agente modificador de superfície – “direção altura”; (b) AFM da Fibra de PP sem agente modificador de superfície – “Phase”

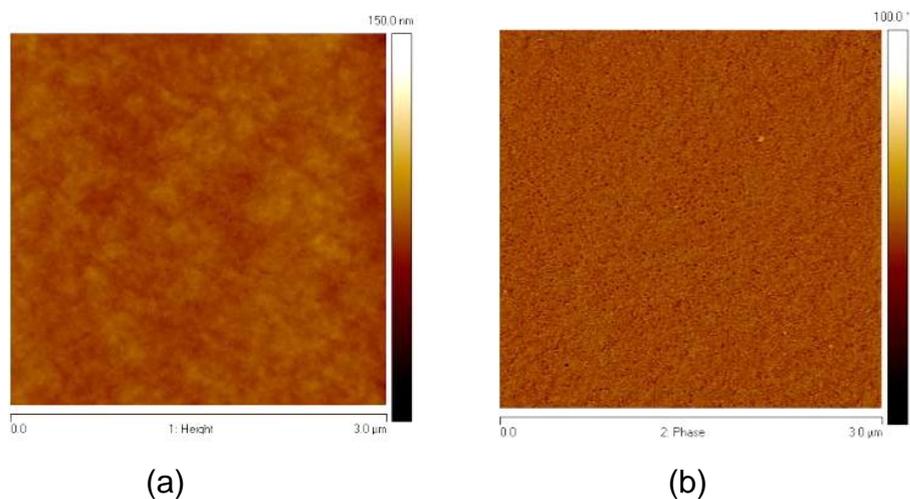


Figura 5.3 – (a) AFM da Fibra de PP com agente modificador de superfície – “direção altura”; (b) AFM da Fibra de PP com agente modificador de superfície – “phase”

Através das avaliações das imagens obtidas, nota-se claramente que as fibras com os agentes modificadores de superfície apresentaram imagens com círculos mais escuros, evidenciando a presença dos aditivos na superfície, ou

seja, os aditivos realmente migraram para a superfície, o que possibilitará a interação da fibra com a matriz cimentícia do compósito.

5.1.2.2 Ensaios Mecânicos das Fibras

As fibras de polipropileno sem agente modificador de superfície e com agente modificador de superfície foram submetidas aos ensaios de tenacidade, alongamento até ruptura e carga máxima na ruptura. Os resultados estão expostos e discutidos a seguir:

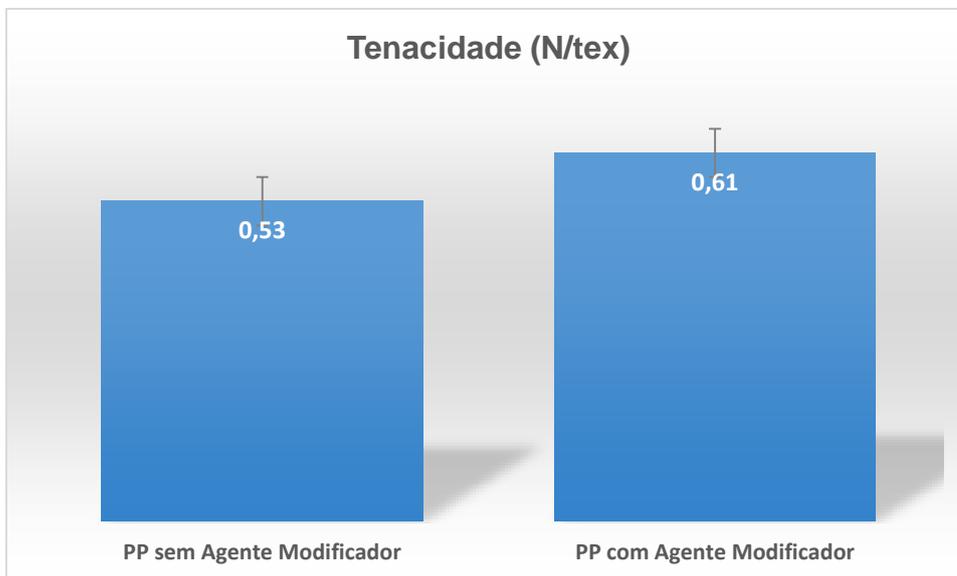


Figura 5.4 – Resultados de ensaios de tenacidade das fibras de PP com e sem agentes modificadores de superfície.

Pelas avaliações dos resultados obtidos, notou-se claramente uma diferença de resultados entre as duas amostras de cerca de 14% aproximadamente, porém sem grandes variações significativas, uma vez que estas variações aproximam-se bastante dos desvios dos ensaios executados. Portanto, a incorporação dos aditivos modificadores de superfície não acarreta em grandes variações de tenacidade e provavelmente não haja diferenças significativas desta propriedade para a utilização destes componentes como fibras de reforço para matrizes cimentícias.

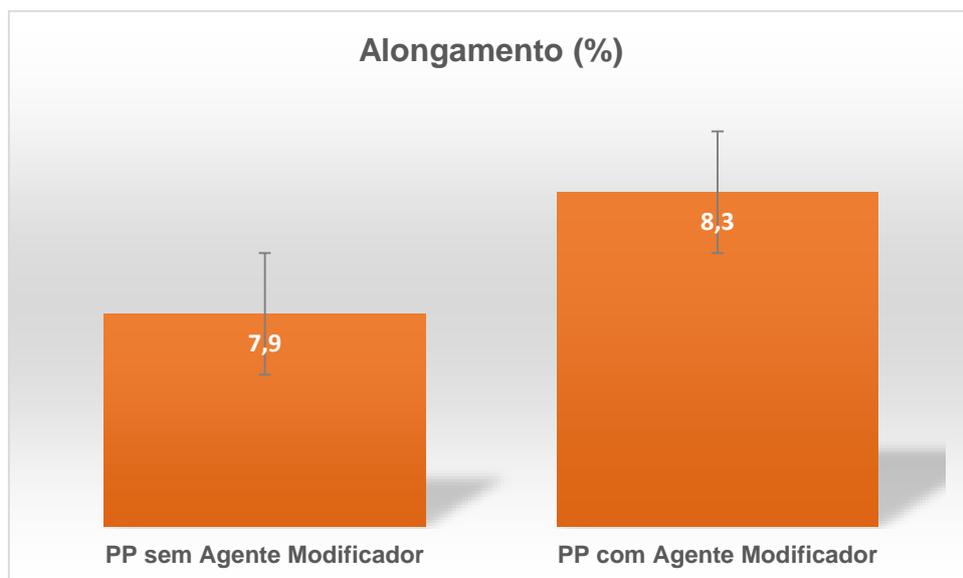


Figura 5.5 - Resultados de ensaios de alongamento das fibras de PP com e sem agentes modificadores de superfície.

Considerando-se os resultados obtidos da avaliação de alongamento das fibras de PP com e sem agentes modificadores de superfície, avaliou-se que as diferenças obtidas pelos ensaios realizados estão dentro dos desvios intrínsecos dos testes realizados, ou seja, independentemente da incorporação dos aditivos no polímero para a fabricação das fibras, o comportamento de alongamento entre os dois reforços produzidos está bastante similar, não havendo diferenças consideráveis entre elas. Com isto, entende-se também que a incorporação dos aditivos não alterou significativamente as características mecânicas de alongamento dos reforços produzidos.

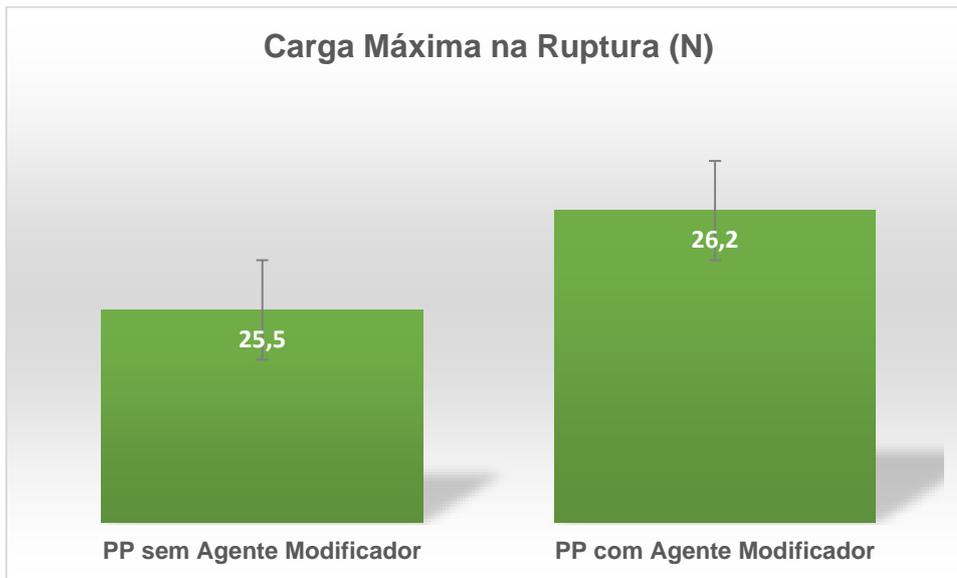


Figura 5.6 - Resultados de ensaios de Carga Máxima na Ruptura das fibras de PP com e sem agentes modificadores de superfície.

Quando avaliou-se as características das fibras de PP produzidas, tanto as que obtiveram a incorporação dos agentes modificadores de superfície, como também as que não continham em sua formulação os aditivos, identificou-se que os resultados das avaliações de carga máxima na ruptura obtidos foram bastante próximos uns dos outros, ou seja, a incorporação dos aditivos não interfere significativamente nos valores de carga máxima na ruptura para tais amostras.

5.2 Caracterização dos Compósitos

5.2.1 Ensaios de *Pullout* da fibra

A interação da fibra de reforço com a matriz é bastante determinante para a efetiva avaliação da incorporação do reforço e consequente atuação deste componente com o desempenho mecânico do compósito. Uma das maneiras de tentar mensurar esta interação com a matriz é através do teste de *pullout*, ou seja, através de um teste que mensura a resistência que a fibra possui quando submetida a uma força para “retirar” o reforço da matriz, como também através de uma força simulando a retirada pelo escorregamento da fibra pela matriz.

Para cada cálculo de resultados, considerou-se o diâmetro de fibra de 18 micrômetros, embasado pelo denier informado pelos responsáveis técnicos da Braskem S.A.

Diversas análises foram executadas para cada único filamento de PP em diferentes formulações com modificadores de superfície e as tabelas a seguir apresentam os valores obtidos para cada ensaio.

Tabela 5.2 – Energia de ligação química das fibras para ensaio de *pullout*

	Ligação química da fibra - Gd (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de Variação (%)
Fibra Padrão	33.3	48.3	130
Fibra Aditivo 1	24.0	9.71	40
Fibra Aditivo 2	4.41	0.95	21
Fibra Aditivo 3	18.7	12.6	67
Fibra Aditivo 4	54.5	30.8	57

Tabela 5.3 – Valores de fricção das fibras para o ensaio de *pullout*

	Valores de Fricção da fibra (τ_0) (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de Variação (%)
Fibra Padrão	0.54	0.28	52
Fibra Aditivo 1	0.44	0.20	45
Fibra Aditivo 2	0.24	0.10	42
Fibra Aditivo 3	0.32	0.15	46
Fibra Aditivo 4	0.65	0.38	58

Considerando-se o valor da fibra padrão (sem aditivação) como sendo o valor de normatização dos resultados, podem-se obter os valores comparativamente de acordo com a tabela a seguir:

Tabela 5.4 – Valores normalizados dos ensaios de *pullout*

	Ligação química da fibra – Gd normalizado (MPa)	Valores de Fricção da fibra - τ_0 (MPa)
Fibra Padrão	1,0	1,0
Fibra Aditivo 1	0,72	0,81
Fibra Aditivo 2	0,13	0,44
Fibra Aditivo 3	0,55	0,59
Fibra Aditivo 4	1,63	1,20

Para complementar as avaliações de eficiência dos aditivos utilizados, a Braskem providenciou alguns ensaios de hidrofobicidade das formulações de PP com os aditivos modificadores de superfície, ou seja, foram determinados ensaios de afinidade de água com as formulações, dos quais estes serão somente apresentados neste trabalho para melhor compreensão das características dos produtos utilizados.

Para estas avaliações de hidrofobicidade, foram preparados filmes finos a partir das formulações utilizadas para cada fibra, sendo que cada polímero foi submetido a uma prensa a quente a 200°C e o ângulo de contato do líquido com o filme foi avaliado através de um goniômetro acoplado ao sistema, conforme demonstrado na figura a seguir:

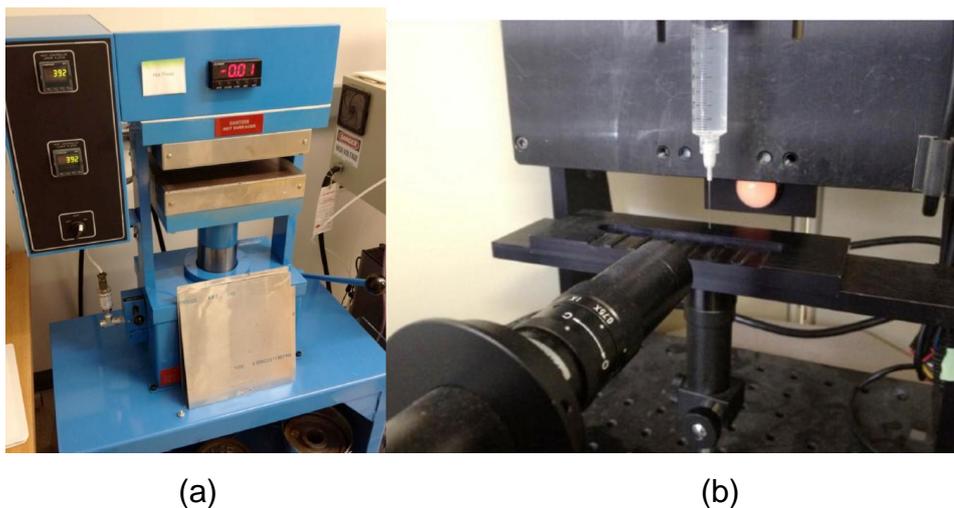


Figura 5.7 – (a) prensa a quente utilizada para a fabricação dos filmes; (b) goniômetro digital

O ângulo de contato da gota de água foi capturado através de uma câmera digital e calculada utilizando um algoritmo padronizado para a avaliação.

A tabela a seguir apresenta os resultados obtidos para cada avaliação:

Tabela 5.5 – Valores obtidos através da avaliação da hidrofobicidade de cada formulação das fibras com aditivos modificadores de superfície

	Ângulo de contato
Fibra Padrão	85.6°
Fibra Aditivo 1	95.4°
Fibra Aditivo 2	92.1°
Fibra Aditivo 3	82.9°
Fibra Aditivo 4	89.3°

A incorporação dos agentes modificadores de superfície acarreta em uma alteração da hidrofobicidade superficial das fibras de polipropileno, ou seja, a migração dos aditivos faz com que haja uma maior compatibilidade das fibras com a matriz cimentícia. Com isto, quanto maior os valores de energia de ligação química (Chemical Bonding Energy), maior foi a interação da fibra com a matriz e, conseqüentemente, melhor o desempenho do compósito. Entretanto, quando comparam-se os aditivos utilizados, nota-se claramente que o aditivo incorporado à fibra com o aditivo 4 propiciou valores bastante diferentes dos demais, trazendo maiores benefícios para a aplicação do produto.

Portanto, pelos resultados obtidos, identificou-se que os aditivos agentes modificadores de superfície propiciaram à fibra de PP uma considerável interação com a matriz, acarretando em um resultado bastante interessante, quando comparado com a fibra de PP sem os aditivos.

Já para os resultados de Energia de Ligação de Fricção (Frictional Bonding energy), constatou-se também que a fibra com o aditivo 4 propiciou melhores resultados de interação da fibra com a matriz, quando comparados com as demais formulações avaliadas.

Os resultados obtidos com a avaliação de hidrofobicidade das formulações de fibras de PP aditivadas apresentaram melhor desempenho para a fibra contendo o aditivo 2. Porém, como os resultados das demais avaliações foram mais significativos para a fibra com o aditivo 4, considerou-se para a

avaliação deste trabalho esta última formulação, mais especificamente, o aditivo Surfactante 2: Copolímero de álcool isotridecílico com razão de 4EO/6PO, viscosidade 60 cP (25°C) e densidade de 0,97 g/cm³ (25°C).

5.2.2 Ensaios Mecânicos dos Compósitos

Os corpos de prova dos compósitos foram submetidos ao ensaio de compressão uniaxial em equipamento universal de ensaios em sentido longitudinal e os resultados foram agrupados por composição da matriz e teores de fibra incorporados.

Para a avaliação do comportamento mecânico e resistência dos corpos de prova em solitação de compressão para compósitos produzidos com matriz de cimento, obteve-se os resultados apresentados a seguir:

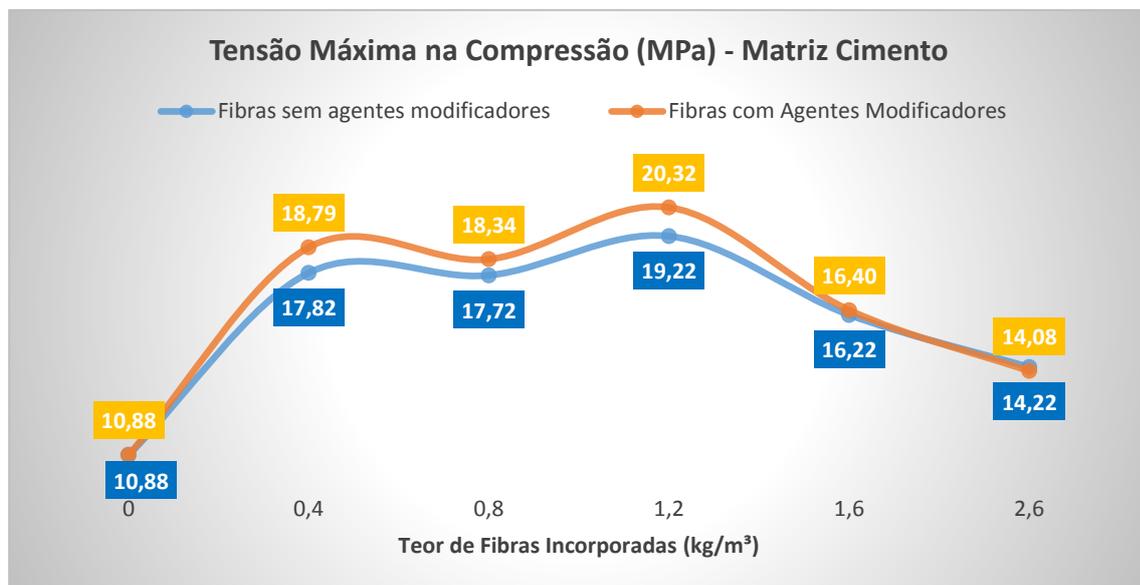


Figura 5.8 - Resultados do Ensaio de Compressão Uniaxial para os compósitos produzidos com matriz cimentícia e com variação de teores de fibras

Para todas as avaliações, os desvios de valores das análises foram inferiores a 10%.

A incorporação de fibras de polipropileno como reforço em matrizes cimentícias é comprovadamente eficiente, com o incremento de diversas

propriedades mecânicas, conforme já discutido neste trabalho e apresentado na revisão bibliográfica.

Para a avaliação das características de tensão máxima de compressão dos corpos de prova com matriz base cimento, identificou-se claramente que a incorporação das fibras fez com que o valor de tensão aumentasse significativamente para a incorporação de teores de fibra de $0,4 \text{ kg/m}^3$, com cerca de 73% de aumento para o compósito com as fibras com o agente modificador de impacto e cerca de 64% de aumento para as fibras sem o agente modificador de impacto, quando comparados com o corpo de prova padrão, sem adição de fibras.

Já para a avaliação das tensões máximas de compressão para os corpos de prova com teores de fibras com $0,8 \text{ kg/m}^3$, identificou-se um aumento de 69% de incremento da tensão máxima para os corpos de prova com os reforços com os agentes modificadores de superfície e cerca de 63% de aumento para os compósitos reforçados com as fibras sem o agente modificador, sendo que este aumento de $0,4 \text{ kg/m}^3$ de fibras fez com que a tensão máxima de compressão tivesse pouca ou praticamente nenhuma variação, quando comparados com o corpo de prova sem a adição de fibras.

Para os corpos de prova com a composição de fibras de reforço em torno de $1,2 \text{ kg/m}^3$, valores estes próximos aos apresentados como composição ótima para a incorporação de fibras sintéticas para o reforço de matrizes cimentícias, obteve-se um incremento de tensão máxima de compressão de cerca de 87% para as fibras com os agentes modificadores de superfície e cerca de 77% para os compósitos reforçados com fibras de polipropileno convencionais, quando comparados com o corpo de prova padrão, apesar de que esta incorporação de mais $0,4 \text{ kg/m}^3$ de fibras de reforço apresentou acréscimo de cerca de 15% para os dois compósitos, quando comparados com as avaliações dos compósitos com reforços em torno de $0,8 \text{ kg/m}^3$.

A partir de teores de incorporação de fibra de $1,6 \text{ kg/m}^3$, para os dois casos (com e sem agentes modificadores de superfície), notou-se claramente um decaimento dos valores de tensão máxima na compressão dos corpos de prova avaliados quando comparados com os ensaios executados nos corpos de

prova com teores de fibra em torno de $1,2 \text{ kg/m}^3$, ou seja, a tensão máxima de compressão para os compósitos saiu de 20,32 MPa para 16,40 MPa para os compósitos com fibra aditivada com agentes modificadores – uma queda de quase 20% - e para os compósitos com fibras sem os agentes modificadores, os valores partiram de 19,22 MPa para 16,22 MPa, resultando também em uma perda de resistência a compressão de cerca de 15%.

Para os ensaios com compósitos com teores de fibras com cerca de $2,6 \text{ kg/m}^3$, a diminuição de resistência a compressão foi ainda mais acentuada, ou seja, os valores de tensão máxima na compressão chegou a 14,08 MPa para as amostras feitas com fibras com agente modificador de superfície e para as amostras com os reforços sem os agentes modificadores, os valores de tensão foram pra cerca de 14,22 MPa.

Apesar das quedas de valores de tensão máxima de compressão para os corpos de prova com teores de fibra de $1,6$ e $2,6 \text{ kg/m}^3$, os valores obtidos estão cerca de 50% acima dos valores resultantes para os corpos de prova com fibras aditivadas com o agente modificador de superfície, quando comparada com o corpo de prova padrão e cerca de 30% para os corpos de prova reforçados com a fibra sem o aditivo, para as mesmas comparações.

A redução dos valores de tensão máxima de compressão para os compósitos com teores de fibras com $1,6 \text{ kg/m}^3$ e com $2,6 \text{ kg/m}^3$ está atrelada ao limite de fator de empacotamento das fibras no compósito, ou seja, os teores superaram o teor limite de acomodação das fibras no compósito, acarretando em uma interação destrutiva entre elas, tornando-se ineficiente para o reforço de matrizes cimentícias, apesar de apresentarem valores de resistência acima dos valores obtidos para a amostra sem a incorporação de fibras.

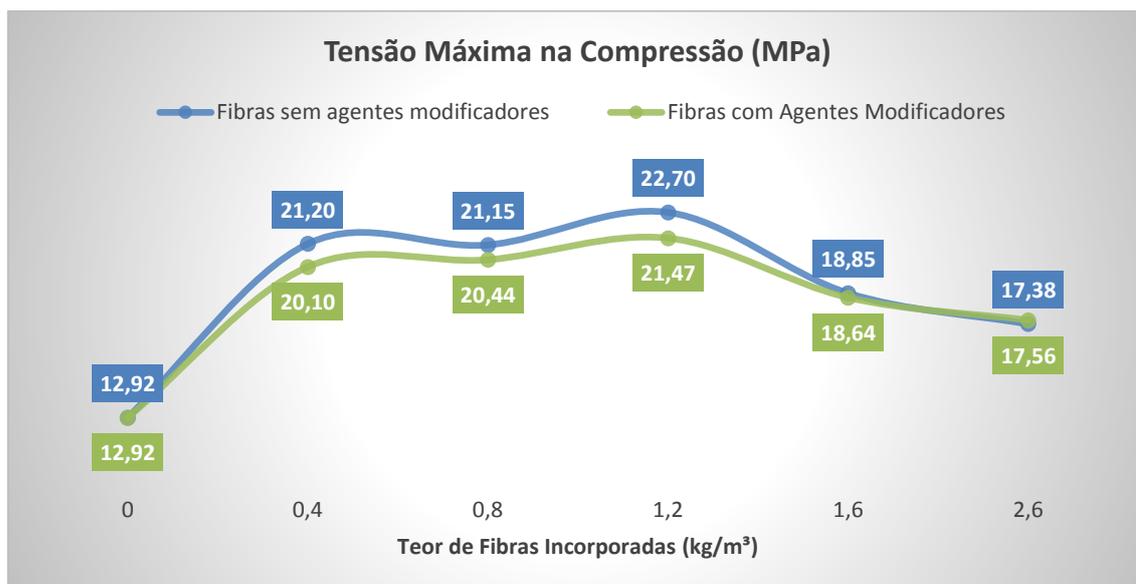


Figura 5.9 – Resultados do Ensaio de Compressão Uniaxial para os compósitos produzidos com matriz argamassa e com variação de teores de fibras

Para todas as avaliações, os desvios de valores das análises foram inferiores a 10%.

Para a avaliação das características de tensão máxima de compressão dos corpos de prova com matriz argamassa, identificou-se que o comportamento destas avaliações foi bastante similar ao comportamento obtido para os compósitos de matriz cimentícia. Constatou-se que a incorporação das fibras fez com que o valor de tensão aumentasse significativamente para a incorporação de teores de fibra de 0,4 kg/m³, com um aumento de cerca de 64% de aumento para o compósito com as fibras com o agente modificador de superfície e cerca de 55% de aumento para as fibras sem o agente modificador de superfície, quando comparados com o corpo de prova padrão, sem incorporação de fibras. A incorporação de teores de fibras de 0,8 kg/m³ apresentou valores de tensão máxima de compressão bastante próximos dos valores obtidos para os ensaios dos corpos de prova com teor de 0,4 kg/m³, com pequenas diferenças de resultados, sem grandes variações, para ambas as formulações, tanto com as fibras com agentes modificadores de superfície, como as fibras sem os aditivos.

Entretanto, com o aumento dos teores de fibras incorporados com cerca de $1,2 \text{ kg/m}^3$, a tensão máxima de compressão para os compósitos com fibras com agentes modificadores chegou a 22,70 MPa, frente a 21,47 MPa obtidos para os compósitos reforçados com as fibras sem os agentes modificadores de superfície, ou seja, alcançou-se um incremento de resistência a compressão de cerca de 76% para o compósito com fibras com agente modificador de superfície e cerca de 66% para os corpos de prova com fibras de PP sem os aditivos.

A partir de teores de incorporação de fibra de $1,6 \text{ kg/m}^3$ até $2,6 \text{ kg/m}^3$ de fibras, para os dois casos (com e sem agentes modificadores de superfície), notou-se um decaimento dos valores de tensão máxima na compressão dos corpos de prova avaliados com matrizes de argamassa, quando comparados com os resultados obtidos para os corpos de prova com teores de fibras em torno de $1,2 \text{ kg/m}^3$, possivelmente acarretado pelas características dos fatores de empacotamento das fibras com relação à matriz, ou seja, existe um limite máximo de incorporação de fibras, independentemente da presença ou não de aditivos agentes modificadores de superfície, para que as características mecânicas dos compósitos sejam melhoradas.

Quando avalia-se comparativamente os resultados obtidos entre os corpos de prova produzidos com matriz cimentícia e os corpos de prova produzidos com a matriz argamassa, constata-se que os valores para os compósitos com matriz argamassa, de maneira geral, apresentaram resultados superiores de tensão máxima de compressão. Entretanto, acredita-se que esta variação de resultados esteja atrelada não somente pela presença de fibras de reforço, mas também pela presença de agregado (areia) na matriz, o que contribui para o incremento da resistência à compressão dos compósitos.

5.2.3 Ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com as avaliações das imagens obtidas através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), esperou-se identificar a interação da fibra com a matriz cimentícia, identificando-se a eficácia e eficiência do aditivo

modificador de superfície com os componentes presentes na matriz. As imagens estão apresentadas a seguir:

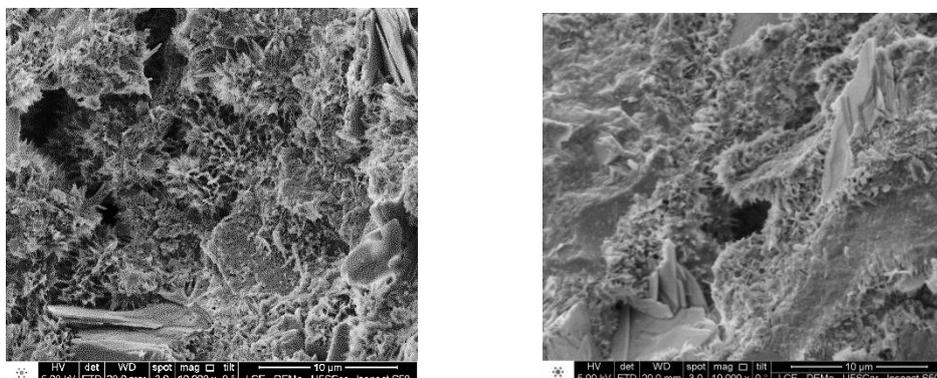


Figura 5.10 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da matriz de argamassa sem adição de fibras

Pela avaliação da imagem obtida, é possível identificar a formação do silicato hidratado presente na matriz cimentícia, ou seja, identificou-se a presença de “agulhas” características da morfologia do silicato hidratado formado no corpo de prova.

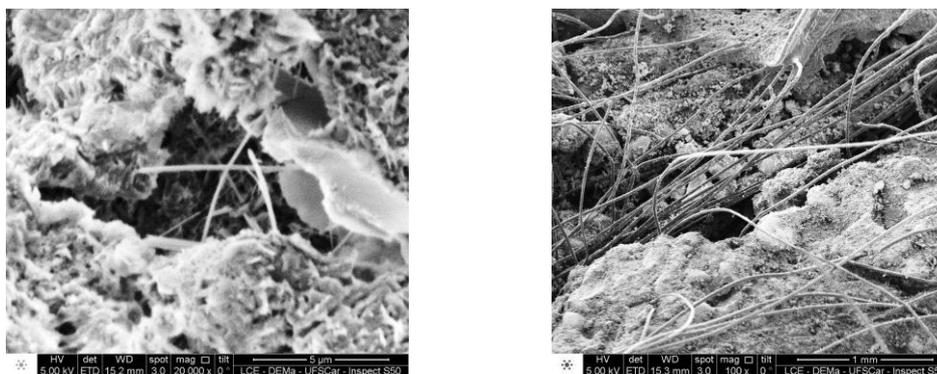


Figura 5.11 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da distribuição das fibras com agentes modificadores de superfície na matriz cimentícia do compósito

Uma das preocupações com a utilização do agente modificador de superfície é a eficiência de dispersão das fibras de reforço pelo compósito, ou

seja, se as fibras estariam dispersas e dispostas no material com um mínimo de interação entre elas e com uma máxima interação com a matriz. A imagem registrada anteriormente foi possível constatar que o reforço distribuiu-se homoganeamente pelo compósito, maximizando sua atuação no corpo de prova.

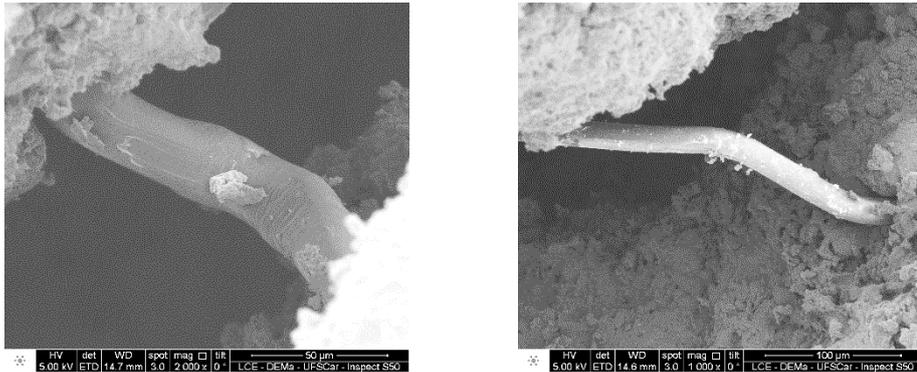


Figura 5.12 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma fibra ancorada à matriz sem agente modificador de superfície.

As imagens anteriores elucidaram a atuação do reforço fibroso para o compósito, ou seja, a fibra tornou-se o “elo de ligação” entre duas partes da matriz cimentícia, tornando-se o ponto de ancoramento entre elas e, possivelmente, o veículo de resistência à propagação dos defeitos dentro do compósito, apesar das amostras retratadas estarem sem a incorporação dos aditivos modificadores de superfície. Independentemente da incorporação dos aditivos modificadores de impacto, a fibra de PP atua como atenuador de propagação de trinca no material, além de ser um excelente dissipador de energia de defeito.

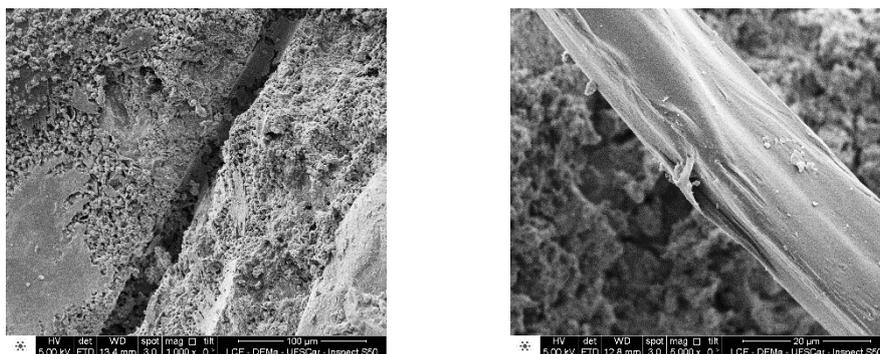


Figura 5.13 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de: lado esquerdo – espaço vazio deixado pelo arrancamento da fibra sem agente modificador de superfície e lado direito – fibra de PP sem a incorporação de agentes modificadores de superfície.

As imagens registradas apresentaram os vazios deixados pelo arrancamento das fibras da matriz através do carregamento ocorrido no teste de compressão, evidenciando que existe uma tensão limite para a permanência das fibras na matriz, além de elucidar a extração do reforço em compósitos produzidos com os reforços sem a adição de modificadores de superfície.

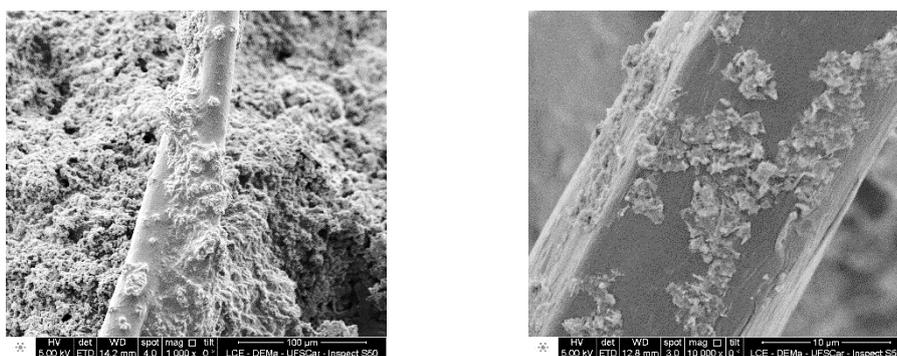


Figura 5.14 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de fibras de PP com agentes modificadores de superfície incorporadas na matriz cimentícia

As imagens apresentadas anteriormente retratam claramente a interação da matriz cimentícia com a fibra com os agentes modificadores, ou seja, a aplicação de solicitações mecânicas no compósito propiciou o rompimento das

interações entre os componentes da matriz cimentícia, porém com algumas partes ainda incrustadas na fibra de reforço, evidenciando a eficiência dos aditivos incorporados.

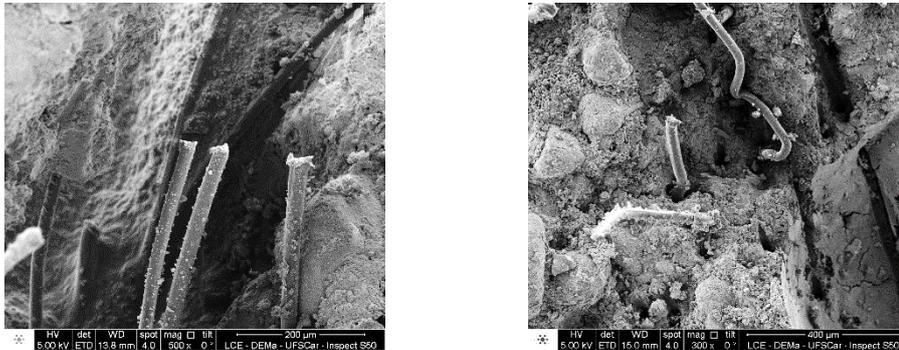


Figura 5.15 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de fibras de PP com agentes modificadores de superfície incorporadas na matriz cimentícia que romperam

Os corpos de prova dos compósitos foram submetidos a esforços de compressão e através das imagens anteriores percebeu-se que, para os ensaios com os materiais que possuíam as fibras com os modificadores de superfície, estes reforços romperam, mantendo-se as fibras ancoradas na matriz cimentícia, elucidando-se que a interação da fibra com a matriz foi suficientemente considerável para que se mantivesse a eficiência do reforço aplicado.

5.2.4 Ensaio de Envelhecimento dos Compósitos

Um dos principais questionamentos da comunidade científica e dos profissionais que fazem a aplicação de compósitos reforçados com fibras de polipropileno está na manutenção destes reforços durante o tempo de vida das peças produzidas, ou seja, se os reforços resistem à intempéries e possíveis presenças de agentes químicos que infiltram nas estruturas e compósitos produzidos.

Para este trabalho, decidiu-se avaliar as influências das avaliações de ensaios de envelhecimento através da microscopia eletrônica de varredura

(MEV), avaliando-se as imagens obtidas e entendendo se houve alguma modificação evidente das matrizes e dos reforços utilizados, como também se houve alguma interação dos aditivos modificadores de superfície com as variáveis do ensaio de envelhecimento.

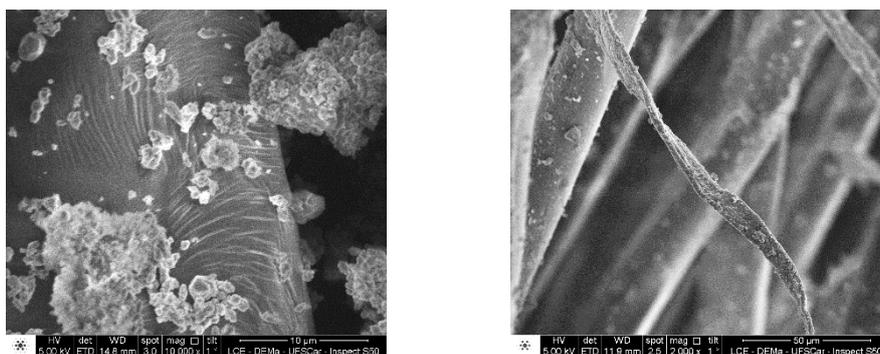


Figura 5.16 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de fibras de PP com agentes modificadores de superfície incorporadas na matriz cimentícia

As imagens obtidas após ensaios de envelhecimento para a formulação de compósito com matriz argamassa apresentaram-se com uma característica de possível degradação superficial da fibra de polipropileno, porém com presença bastante considerável de interações da fibra de reforço com a matriz, evidenciados pela presença de incrustações de matriz na fibra.

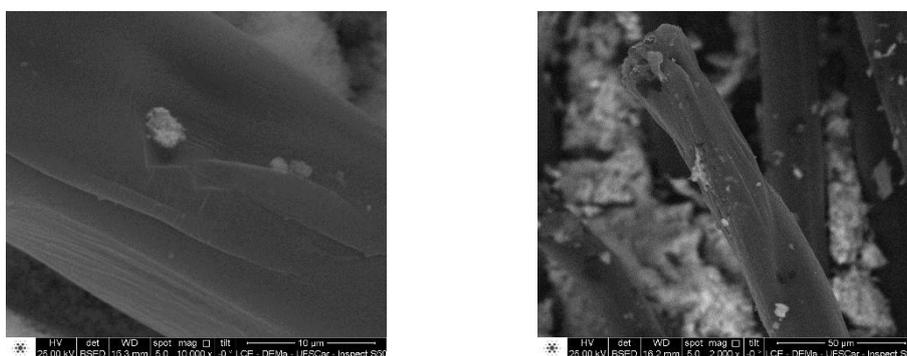


Figura 5.17 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de fibras de PP sem agentes modificadores de superfície incorporadas na matriz cimentícia

As imagens obtidas para os ensaios de envelhecimento com os compósitos produzidos com fibra de PP sem os agentes modificadores de superfície apresentaram-se com um aspecto de deterioração superficial do reforço, com aparecimento de rugosidades superficiais na fibra.

6. CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido tentou avaliar a efetiva influência de fibras de polipropileno como reforços em compósitos de matriz cimentícia, sendo uma delas com aditivos que propiciassem a modificação superficial da fibra para que ela interagisse melhor com a matriz. Com isso, concluiu-se que:

- i. As fibras de polipropileno são realmente eficientes para serem utilizadas como reforços em matrizes cimentícias, aumentando as resistência à compressão dos compósitos;
- ii. As fibras de polipropileno aditivadas com agentes modificadores de superfície apresentaram-se com excelente dispersão na matriz cimentícia, sem a evidência de aglomerações no compósito;
- iii. O teor de incorporação de fibras de polipropileno como reforço em matrizes cimentícias está em torno de $1,2 \text{ kg/m}^3$, sendo que valores acima destes teores acarretam em diminuição da resistência à compressão dos compósitos produzidos;
- iv. Os resultados obtidos para a resistência à compressão (tensão máxima de compressão) para os compósitos produzidos tanto em matriz cimentícia como em matriz argamassa apresentaram-se com comportamentos bastantes similares, sendo que os compósitos em matriz argamassa possuíram maior resistência à compressão, quando comparados com os compósitos de matriz cimento;
- v. Os valores dos ensaios de *pullout* – Energia de Ligação Química (Chemical Bonding Energy) e Energia de Ligação de Fricção (Frictional Bonding Energy) foram bastante superiores para as fibras de polipropileno com agentes modificadores de impacto do

que para as fibras de polipropileno sem os aditivos, evidenciando a maior interação das primeiras fibras, quando comparadas com as fibras tradicionais;

- vi. As análises das interações entre a matriz cimentícia e das fibras de reforço obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura elucidou que a interação das fibras com os agentes modificadores de superfície é mais intensa e eficiente do que as fibras de reforço sem a presença do aditivo, ilustradas pela presença de maiores partículas incrustadas na superfície da fibra que possuía o aditivo;
- vii. Os ensaios de envelhecimento evidenciaram que a presença dos aditivos modificadores de superfície sofreram pouco impacto em seu desempenho, pois mesmo depois das submissões dos testes, haviam ainda a presença de partículas de matriz cimentícia aderidas à superfície da fibra, mesmo que esta fibra apresentasse, aparentemente, mais deteriorada. Os corpos de prova com fibras de reforço sem os aditivos apresentaram-se com as fibras aparentemente bem mais desgastadas, com retorcimento e fratura superficial mais intenso quando comparados com as fibras com aditivos.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para a continuidade deste trabalho de pesquisa, sugere-se o aprofundamento de estudos, descritos a seguir:

- ✓ Avaliação das propriedades mecânicas para as formulações com os teores ótimos de fibras encontrados, com exploração em outras variáveis;

Avaliar as características mecânicas de compósitos cimentícios matriz argamassa reforçados com fibras com o reforço aplicado em diferentes geometrias (avaliação FIER e demais propriedades);

- ✓ Desenvolver as análises das propriedades mecânicas e de microscopia em compósitos cimentícios com formulação direcionada à aplicação de fibrocimentos;

- ✓ Avaliar o desempenho mecânico para corpos de prova com maior espessura, para avaliar se há alguma influência da presença das fibras de polipropileno para dimensões maiores;

- ✓ Avaliar o comportamento mecânico e microestrutural de compósitos reforçados com fibra de polipropileno em matrizes base concreto, com o intuito de avaliar a interação dos reforços fibrosos com os agregados graúdos e miúdos;

- ✓ Avaliar o comportamento mecânico e microestrutural de compósitos produzidos com aditivos dispersantes, sílica reativa, superplastificantes, promotores de resistência mecânica, dentre outros, para avaliar o comportamento do reforço fibroso diante destes componentes.

- ✓

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Petrucci, E. G. R. *Concreto de Cimento Portland*, 13ª Edição. São Paulo, SP: Editora Globo, 2005, p. 307.
- [2] Almeida, H. Serna, D. La. “Agregados para a Construção Civil,” São Paulo, Brasil, 2009.
- [3] Fatima, S. “Mechanical Properties of Polypropylene Fibre Reinforced Concrete (PPFRC) and Structural Applications,” 190 p., Dissertação de Mestrado, Karachi, Pakistan, 2013.
- [4] Figueiredo, A. D. D. E. “Concreto reforçado com fibras,” 256 p., Tese de Livre Docência, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- [5] Carvalho, J. D. N. “Um pouco sobre a história do concreto,” Maringá, PR, Brasil, 2008.
- [6] Gonçalves, C. M. M. “Influência da Adição de Fibras Curtas de Aço e de Nylon no Comportamento e na Resistência ao Esforço Cortante em Vigas de Concreto Armado,” 138 p., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.
- [7] Bezerra, E. M. “Compósitos de Matriz Cimento Portland Reforçados com Fibras Sintéticas de PVA/PP/PAN,” 127 p., Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2005.
- [8] Batista, S. M. de M. “Estudo da Durabilidade dos Compósitos Cimentícios com Fibras Vegetais - Revisão Literária.”, 53 p., Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal Rural do Semiárido, Mossoró - RN, 2011.
- [9] Marques, M. G. dos S. and Junior, C. C. “Compósitos Cimentícios com Reforço de Fibra Amazônica para a Produção de Laminado de Uso Estrutural,” *Cad. Eng. Estruturas*, vol. 15, no. 65, pp. 37–40, 2013.

- [10] Carnio, M. A. "Propagação de Trinca por Fadiga do Concreto Reforçado com Baixos Teores de Fibra", 181 p., Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- [11] Li, M and Li, V. C. "Rheology, fiber dispersion, and robust properties of Engineered Cementitious Composites," *Mater. Struct.*, vol. 46, no. July, pp. 405–420, Jul. 2012.
- [12] Murthy, A. R. C., Palani, G. S. and Iyer, N. R. "State-of-the-art review on fracture analysis of concrete," *Sadhana*, vol. 34, no. April, pp. 345–367, 2009.
- [13] Wafa, F. F. "Properties and Applications of Fiber Reinforced Concrete," *JKAU Eng. Sci.*, vol. 2, no. September, pp. 49–63, 1990.
- [14] Naaman, A. E. "Cement, Ceramic & Polymeric Composites - New Fiber Technology," *Concr. Int.*, vol. 1, no. July, pp. 57–62, 1998.
- [15] Sadrmomtazi, A. and Fasihi, A. "Influence of Polypropylene Fibers on the Performance on Nano-SiO₂-Incorporated Mortar," *Iran. J. Sci. Technol. - Trans. B Eng.*, vol. 34, no. B4, pp. 385–395, 2010.
- [16] Li, V. C. g"On Engineered Cementitious Composites (ECC) - A Review of the Material and Its Applications," *J. Adv. Concr. Technol.*, vol. 1, no. November, pp. 215–230, 2003.
- [17] Effting, C. "Mecânica da fratura aplicada aos materiais duteis e frágeis", 248 p., Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
- [18] Santos, S. F., Dias, C. M. R., John, V. M., Tonoli, G. H. D. and Silva, W. S. "Evaluation of the Mechanical Behavior by Measuring the Energy of Fracture and Impact Energy of Fibre-Cements," *11th Int. Inorganic-Bonded Fiber Compos. Conf.*, vol. 1, no. 1, pp. 205–212, 2008.

- [19] Bentur, A. and Mindess, S. "Mechanics of Fibre Reinforced Cementitious Composites" in *Fibre Reinforced Cementitious Composites*, First Edit., S. Mindess and A. Bentur, Eds. London and New York: Elsevier Science Publisher Ltd, 2005, pp. 94–144.
- [20] Oviedo, M. A. S. Lemos, C. De and Carvalho, F. P. de "Processo de Granulação de Poliolefina, Resina de Poliolefina, Fibra de Poliolefina, Uso da Fibra de Poliolefina e Compósito Cimentício," WO 2013/166568 A1, 2013.
- [21] Sindicato Nacional da Indústria de Cimento, Departamento de Pesquisa Científica. Relatório. "O Cimento no Brasil," São Paulo, Brasil, 2011.
- [22] Frischtak, C. R. "O Investimento em Infra-estrutura no Brasil: Histórico Recente e Perspectivas," *Pesqui. e Planej. Econômico - PPE*, vol. 38, no. 2, pp. 307–348, 2008.
- [23] Santos, R. E. "A ARMAÇÃO DO CONCRETO NO BRASIL: História da difusão da tecnologia do concreto armado e da construção de sua hegemonia", 338 p, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- [24] ABCP, "Guia Básico de Utilização do Cimento Portland - Boletim Técnico 106 - 7ª Edição," São Paulo, SP, 2002.
- [25] Arruda, S. M. "Clínquer de Cimento Portland," 132 p., Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- [26] Segre, N. C. "Avaliação da estabilidade de fibras de polipropileno em meios agressivos aos materiais a base de cimento," 80 p., Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.
- [27] Gomes, C. E. M. "Propriedades da Pasta de Cimento Portland com adições do Copolímero Va/VeoVa e fibras de Poliamida – Estudo da Interface fibra-matriz", 221 p., Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

- [28] Garcia, J. R., Oliveira, I. R., Pandolfelli, V. C. and Carlos, S. "Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio," *Cerâmica* 53, vol. 53, no. 1, pp. 42–56, 2007.
- [29] T. M. Barghigiani, "Caracterização Experimental de Pastas Cimentícias de Alto Desempenho Reforçadas com Fibras de Polipropileno e PVA", 170 p., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- [30] Taylor, H. F. W. "*Cement Chemistry*", 1st ed. London: Academic Press, 1990, p. 491.
- [31] Luz, A. B. and Lins, F. A. F. "*Rochas & Minerais Industriais - Usos e Especificações*", 2ª Edição . Rio de Janeiro: CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, 2008, p. 974.
- [32] Campello, E. F. "Comportamento Mecânico de Argamassas Reforçadas por Fibras Sintéticas e Metálicas", 168 p., Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2013.
- [33] CFET-PR, "APOSTILA DE TECNOLOGIA DO CONCRETO," Curitiba, PR, Brasil, 2004.
- [34] Trovão, A. P. M. "Pasta de gesso com incorporação de resíduo de gesso e aditivo retardador de pega," 158 p., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.
- [35] Copeland, L. E., Kantro, D. L. and G. Verbeck, "Chemistry of Hydration of Portland Cement," Washington D.C., USA, 1960.
- [36] Kumar, M., Singh, S. K. and Singh, N. P. "Heat evolution during the hydration of Portland cement in the presence of fly ash, calcium hydroxide and super plasticizer," *Thermochim. Acta*, vol. 548, pp. 27–32, Nov. 2012.

- [37] Lin, F. and Meyer, C. "Hydration kinetics modeling of Portland cement considering the effects of curing temperature and applied pressure," *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, pp. 255–265, 2009.
- [38] Costa, C., Carvalho, P. A. D. E., Bordado, J. C. and A. Nunes, "Estudo de Argamassas de Base Cimentícia por Microscopia Electrónica de Varrimento," *Ciência Tecnol. dos Mater.*, vol. 21, no. 1, pp. 31–35, 2009.
- [39] Metha, P. K. and Monteiro, P. J. M. "*Concrete - Microstructure , Properties and Materials*", 3rd Edition. New York, USA: McGraw Hill Education, 2001, p. 239.
- [40] Deschner, F., Winnefeld, F., Lothenbach, B. Seufert, S., Schwesig, P., Dittrich, S., Goetz-Neunhoeffler, F., and Neubauer, J. "Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 10, pp. 1389–1400, Oct. 2012.
- [41] Bullard, J. W., Lothenbach, B., Stutzman, P. E. and Snyder, K. A. "Modelling of Cement Hydration and Microstructure Development," Gaithersburg, MD, 2011.
- [42] Canevarolo Jr, S. V. "Ciência dos Polímeros - Um texto básico para Tecnólogos e Engenheiros, 2ª Edição - revisada e ampliada. São Paulo, Brasil: Artliber, 2006, p. 278.
- [43] Mano, E. "*Introdução a Polímeros*", 2ª Edição. São Paulo, Brasil: Editora Edgard Blücher LTDA, 1999, p. 208.
- [44] Bentur, A. and Mindess, S. *Fibre Reinforced Cementitious Composites*, 2nd Edition. London and New York: Elsevier Applied Science, 2005, p. 493.
- [45] Harris, B. "*Engineering Composite Materials*", 1st ed. London: The Institute of Materials, 1999, p. 193.

- [46] Naaman, A. E. "High Performance Fiber Reinforced Cement Composites: Classification and Applications," *CBM-CI Int. Work. Karachi, Pakistan*, vol. 1, no. 1, pp. 389–401, 2009.
- [47] Oktay, D., Aktürk, B. and N. Kabay, "Properties of Cement Mortars Reinforced with Polypropylene Fibers" *J. Eng. Nat. Sci.*, vol. sigma 32, no. 212, pp. 164–175, 2014.
- [48] Larbi, J. A. and Polder, R. B. "Effects of polypropylene fibres in concrete : Microstructure after fire testing and chloride migration," *HERON*, vol. 52, no. 4, pp. 289–306, 2007.
- [49] Wei, J. and Meyer, C. "Improving degradation resistance of sisal fiber in concrete through fiber surface treatment," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 289, pp. 511–523, Jan. 2014.
- [50] Savastano Jr., H. and V. Agopyan, "Transition zone studies of vegetable fibre-cement paste composites," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 21, no. August, pp. 49–57, 1999.
- [51] Udoeyo, F. F. and Adetifa, A. "Characteristics of Kenaf Fiber-Reinforced Mortar Composites," *Int. J. Res. Rev. Appl. Sci.*, vol. 12, no. July, pp. 1–9, 2012.
- [52] Amezugbe, F. A. "The Performance of Natural and Synthetic Fibers in Low Strength Mortar: A Pilot Study of Six Selected Fibers", 75 p., University of Florida, Gainesville, 2013.
- [53] Bella, G. Di, Fiore, V., Galtieri, G., Borsellino, C. and Valenza, A. "Effects of natural fibres reinforcement in lime plasters (kenaf and sisal vs . Polypropylene)," *Constr. Build. Mater.*, vol. 58, pp. 159–165, 2014.
- [54] Abdul, H. B. "Engineering Properties of Polymer and Natural Fibre Reinforced Mortar", 81 p., Bachelor of Civil Engineering, Universiti Teknologi Malaysia, 2009.

- [55] Daniel, J. I., Ahmad, S. H., Arockiasamy, M., Ball, H. P., Batson, G. B., Criswell, M. E., Gopalaratnam, V. S., Hoff, G. C., Johnston, C. D. "State-of-the-Art Report on Fiber Reinforced Concrete - Manual of Concrete Practice" Farmington Hills, MI, USA, 2002.
- [56] Nascimento, D. R. "Comportamento Cíclico em Flexão de Betão Auto-Compactável Reforçado com Fibras", 166 p. Dissertação de Mestrado, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 2013.
- [57] Gonilho-Pereira, C., Faria, P. Fangueiro, R., Vinagre, P. and A. Martins, "Cement Based Fiber-Reinforced Mortar: The Fiber Influence on the Mortar Performance," *6º Congr. Luso-Moçambicano Eng.*, vol. 4510R, no. Agosto, pp. 2–3, 2011.
- [58] Jevtic, D., Zakic, D. and A. Savic, "Modeling of properties of fiber reinforced cement composites," *Facta Univ. - Ser. Archit. Civ. Eng.*, vol. 6, no. 2, pp. 165–172, 2008.
- [59] Pyle, R. W. "Product and Method for Incorporating Synthetic Polymer Fibers into Cement Mixtures," US 6,258,159 B1, 2001.
- [60] Duran, M., Morlat, R. and E. Dallies, "Method for Functionalising a Polymer Fibre Surface Area," US 2009/0305038 A1, 2009.
- [61] Boughanem, S., Jesson, D. A., Mulheron, M. J., Eddie, P. A. S. C., Psomas, S. and Rimes, M. "Engineered Cement Composite Materials Characterization for Tunneling Applications," *World Acad. Sci. Eng. Technol.*, vol. 7, no. June, pp. 1003–1007, 2013.
- [62] Dhawale, A. W. and Joshi, V. P. "Engineered Cementitious Composites for Structural Applications," *Int. J. Appl. or Innov. Eng. Manag.*, vol. 2, no. 4, pp. 198–205, 2013.

- [63] Wang, Z., Gao, J. Ai, T., Jiang, W. and Zhao, P. "Quantitative evaluation of carbon fiber dispersion in cement based composites," *Constr. Build. Mater.*, vol. 68, pp. 26–30, Oct. 2014.
- [64] U. Department of Defense, *Ceramic Matrix Composites - Vol 5*, 1st ed., vol. 5, no. June. Whashington D.C., USA: Departament of Defense Handbook, 2002, p. 260.
- [65] Suwannakarn, S. W. "Post-Cracking Characteristics of High Performance Fiber Reinforced Cementitious Composites", 327 p., Doctor of Philosophy, University of Michigan, Ann Arbor, 2009..
- [66] Brandt, A. M. "*Cement-Based Composites Materials, Mechanical Properties and Performance*", 2nd edition. New York, NY: Taylor & Francis, 2009, p. 535.
- [67] Vasconcelos, R. E. "Fratura do concreto reforçado com fibras de aço e de polipropileno em meios normal e agressivo", 181 p., Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- [68] Tan, K. H. *Fibre-Reinforced Polymer - Reinforcement for Concrete Structures - Vol 1*. Singapore: Scientific, World, 2003, p. 1525.
- [69] Araújo, C. T. F. "Estudo do Comportamento de Juntas de Argamassa Reforçadas com Fibras de Polipropileno", 94 p., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2005.
- [70] Li, V. C., Lepech, M. and Wang, S. "Development of green engineered cementitious composites for sustainable infrastructure systems," *Int. Work. Sustain. Dev. Concr. Technol.*, vol. 1, no. September, pp. 181–191, 2004.
- [71] Singh, S., Shukla, A. and Brown, R. "Pullout behavior of polypropylene fibers from cementitious matrix," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, pp. 1919–1925, 2004.

- [72] Hernández-cruz, D., Hargis, C. W., Bae, S., Itty, P. A., Meral, C., Dominowski, J., Radler, M. J., Kilcoyne, D. A. and Monteiro, P. J. M. "Multiscale characterization of chemical – mechanical interactions between polymer fibers and cementitious matrix," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 48, pp. 9–18, 2014.
- [73] Guimarães, D. "Pisos industriais em concreto: determinação de teores ótimos de fibras de aço e polipropileno em ensaios mecânicos", 90 p., Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- [74] Pakravan, H. R., Jamshidi, M., Latifi, M. and Pacheco-Torgal, F. "Evaluation of adhesion in polymeric fibre reinforced cementitious composites," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 32, pp. 53–60, Jan. 2012.
- [75] Casagrande, É. Q. "Compósitos cimentícios reforçados com fibras de polipropileno e com adição de cinza volante: estudo do desempenho em pavimentos de concreto," Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- [76] Bentur, A. and Mindess, S. "*Fibre Reinforced Cementitious Composites*", 2nd Edition. London and New York: Elsevier Applied Science, 2005, p. 493.
- [77] Li, V. C. and Chan, Y. W. "Mechanical interactions between synthetic fiber and cement based matrix in FRC composites," Ann Arbor, MI, United States of America, 1993.
- [78] Bernardi, S. T. "Avaliação do Comportamento de Materiais Compósitos de Matrizes Cimentícias Reforçadas com Fibras de Aramida Kevlar", 179 p., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- [79] Naaman, A. E. "High Performance Fiber Reinforced Cement Composites - Chapter 3," in *High Performance Fiber Reinforced Cement Composites 6: HPFRCC 6*, 6th Editio., no. 5, G. J. Parra-Montesinos, H. W. Reinhardt,

and A. E. Naaman, Eds. Ann Arbor, MI, USA: Springer Science & Business Media, 2012, pp. 91–153.

- [80] Clau, B. “Fibers for Ceramic Matrix Composites,” in *Ceramic Matrix Composites*, 2nd ed., W. Krenkel, Ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & KGaA, 2008, pp. 1–20.
- [81] Silva, R. P. “Argamassas com Adição de Fibras de Polipropileno - Estudo do Comportamento Reológico e Mecânico”, 191 p., Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- [82] Pereira, J. C. “Curso de Projeto Estrutural com Materiais Compostos” Florianópolis, SC, 2003.
- [83] Patel, P. A., Desai, A. K. and Desai, J. A. “Evaluation of Engineering Properties for Polypropylene Fibre Reinforced Concrete,” *Int. J. Adv. Eng. Technol.*, vol. III, no. I, pp. 42–45, 2012.
- [84] Moreno, D. M., Trono, W., Jen, G. Ostertag, C. and Billington, S. L. “Tension stiffening in reinforced high performance fiber reinforced cement-based composites,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 50, pp. 36–46, 2014.
- [85] Izaguirre, A., Lanás, J. and Alvarez, J. I. “Effect of a polypropylene fibre on the behaviour of aerial lime-based mortars,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 1, no. 1, p. 39, 2011.
- [86] Rodrigues, C. F. P. “Caracterização Experimental de Pastas de Cimento Reforçadas com Fibras de PVA e Polipropileno”, 103 p., Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- [87] Balthar, V. K. C. B. L. M. “Caracterização Físico-Química e Mecânica de Pastas de Cimento Leves e Fibrosas para Poços de Petróleo”, 361 p., Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

- [88] Halpin, J. C., and Kardos, J. L. "The Halpin-Tsai Equations: A Review," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 16, no. May, pp. 334–352, 1976.
- [89] Markovich, I., Mier, J. G. M. and Walraven, J. C. "Single fiber pullout from hybrid fiber reinforced concrete," *HERON*, vol. 46, no. 3, pp. 191–200, 2001.
- [90] Soranakom, C. and Mobasher, B. "Modeling of tension stiffening in reinforced cement composites: Part I. Theoretical modeling," *Mater. Struct.*, vol. 43, no. 9, pp. 1217–1230, Apr. 2010.
- [91] Peled, A., Sueki, S. and Mobasher, B. "Bonding in fabric – cement systems : Effects of fabrication methods," *Cem. Concr. Res.*, vol. xx, no. May, p. 11, 2006.
- [92] Sounthararajan, V. M., Jain, A., Singh, A. K., Thirumurugan, S. and Sivakumar, A. "Evaluation of Composite Polypropylene Fibre Reinforced Concrete," *Int. J. Eng. Technol.*, vol. 5, no. 2, pp. 1817–1828, 2013.
- [93] Martínez-Barrera, G., Ureña-Nuñez, F., Gencel, O. and Brostow, W. "Mechanical properties of polypropylene-fiber reinforced concrete after gamma irradiation," *Compos. Part A*, vol. 42, no. 2011, pp. 567–572, 2011.
- [94] Coppola, B., Di, L. Courard, L. Scarfato, P. and Incarnato, L. "Nanocomposite fiber reinforced mortars," *22nd Annu. Int. Conf. Compos. Eng.*, vol. 1, no. 1, pp. 2–3, 2014.
- [95] Ferreira, N. F. M. "Influência das Características das Fibras no Desempenho do Betão", 126 p., Tese de Doutorado, Universidade do Porto, Porto, 2008.
- [96] Lemos, C. De, Carvalho, F. P. de, Oviedo, M.A.S., and Lusa, G. G. "Fibras de PP com melhor aderência ao cimento para produção de telhas onduladas com maior performance," Braskem S.A., São Paulo, Brasil, 2012.

- [97] Lemos, C., Oviedo, M. A. S., Carvalho, F. P., Lepech, M. D. and Ali, S. "Fibras de PP com Excelente Adesão à Matriz Cimentícia para Aplicação como Reforço em Compósitos de Fibrocimento," *12° Congr. Bras. Polímeros*, vol. 1, no. 1, pp. 1–4, 2010.
- [98] Redon, C., Li, V. C., Wu, C. Hoshiro, H., Saito, T. and A. Ogawa, "Measuring and Modifying Interface Properties of PVA Fibers in ECC Matrix," *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 1, no. December, pp. 399–406, 2001.