

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**EFEITO DOS TRATAMENTOS A PLASMA E SOL-GEL EM FIBRAS DE
POLIPROPILENO NA ADERÊNCIA SOBRE PASTA DE CIMENTO**

Engenheiro Harald Fradera Wächter

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2019

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**EFEITO DOS TRATAMENTOS A PLASMA E SOL-GEL EM FIBRAS DE
POLIPROPILENO NA ADERÊNCIA SOBRE PASTA DE CIMENTO**

Engenheiro Harald Fradera Wächter

Trabalho realizada no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre

2019

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Shigueaki Takimi (UFRGS)

Co-orientador: Prof. Dr. Daniel Hastenpflug (UFSC)

Banca Examinadora:

Professor Dr. Carlos Arthur Ferreira– UFRGS

Professora Dra. Eleani Maria da Costa– PUCRS

Professor Dr. Jairo Jose de Oliveira Andrade– PUCRS

Prof. Dr. Afonso Reguly.
Coordenador do PPGEM

*“I cannot remember the books I’ve read any more than the meals I have eaten;
even so, they have made me.”*
Ralph Waldo Emerson.

DEDICATÓRIA

Gostaria de dedicar esse trabalho a Deus, pois Dele tudo deriva.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço a minha esposa Juliana pela paciência durante esta construção;
- Agradeço aos meus pais por todo apoio;
- Agradeço ao LaPol por dar acesso ao seu laboratório de pesquisa e por receber suporte de toda equipe (Alessandra, Ana, Jessica, Sara, Nicolle, Adriana e Helena), em especial ao meu amigo Mauro Ricardo, ao Professor Dr. Carlos Ferreira e ao Professor Dr. Sandro Amico;
- Ao meu orientador, Professor Dr. Antonio Takimi, por todo suporte e orientação;
- Ao meu amigo e coorientador, Professor Dr. Daniel Hastenpflug;
- À equipe do Eletrocorr (Daniel, Lucas, Pedro, Germano, Thiago, Vinicius, Natália, Janine, Aline, Lurdes e Jorge) pelo companheirismo e suporte em todos os momentos;
- Agradeço ao PhD. Vicente Castelo Branco Leitune do Laboratório de Materiais Dentários (LAMAD) da UFRGS, pelo suporte prestado;
- Aos meus amigos da ferramentaria do CT da UFRGS, Luis e Vitor;
- Agradeço à PUCRS por dar acesso aos seus laboratórios de pesquisa e por receber suporte de toda equipe (Douglas e Eduardo);
- Agradeço ao LACER por disponibilizar sua infraestrutura em especial ao professor Carlos Pérez Bergmann;
- Agradeço ao Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LDSM) da UFRGS pelo suporte prestado;
- Agradeço à CAPES pelo fomento à pesquisa;
- Agradeço ao PPGE3M e à UFRGS pelo programa de excelência.

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 1 – DISTRIBUIÇÃO DO MERCADO BRASILEIRO DE FIBRAS DE AÇO POR TIPO DE APLICAÇÃO NO ANO DE 2009 E NO PRIMEIRO SEMESTRE DE 2010. (4) | 2 |
| FIGURA 2 – DISTRIBUIÇÃO DO MERCADO BRASILEIRO DE MACROFIBRAS POLIMÉRICAS POR TIPO DE APLICAÇÃO QUE SE MANTEVE CONSTANTE NO ANO DE 2009 E NO PRIMEIRO SEMESTRE DE 2010. (4) | 2 |
| FIGURA 3 - REAÇÕES DE FASE EM FARINHA INDUSTRIAL PARA PRODUÇÃO DE CIMENTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. (13) (14) | 7 |
| FIGURA 4 - RESUMO DAS PRINCIPAIS NOMENCLATURAS UTILIZADAS. | 8 |
| FIGURA 5 - INTERVALO DIMENSIONAL DE SÓLIDOS E POROS EM UMA PASTA ENDURECIDA. ADAPTADO DE MEHTA (12) | 11 |
| FIGURA 6 – GRÁFICO QUE CORRELACIONA A POROSIDADE DE UM MATERIAL COMPÓSITO CIMENTÍCIO COM A RESISTÊNCIA MECÂNICA EM FUNÇÃO DO VOLUME DE GC ADICIONADO. ADAPTADO DE HANIF (25) | 12 |
| FIGURA 7 - INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO E O GRAU DE HIDRATAÇÃO NA RESISTÊNCIA E PERMEABILIDADE DO CONCRETO. ADAPTADO DE MEHTA (24) | 13 |
| FIGURA 8 - DISTRIBUIÇÃO DE FIBRAS (A) MICROFIBRAS RECOBERTAS COM LATÃO, (B) FIBRA DE AÇO COM GANCHO E (C) MICROFIBRAS DE VIDRO. ADAPTADO DE GESOGLU ET AL (33). | 15 |
| FIGURA 9 - GRÁFICOS DE RESISTÊNCIA A FLEXÃO, COMPRESSÃO E SPLITTING EM FUNÇÃO DO VOLUME DE FIBRAS. ADAPTADO DE SENGUL (34). | 16 |
| FIGURA 10 - DISPOSIÇÃO DAS FIBRAS METÁLICAS NO MOLDE. SENGUL (34). | 16 |
| FIGURA 11 - NÚMERO DE CICLOS DE CONGELAMENTO VERSUS A PERDA DE MASSA. ADAPTADO DE BARIČEVIĆ ET AL (32). | 17 |
| FIGURA 12 - GRÁFICOS DE PERDA DE MASSA POR ABRASÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE FIBRAS. NO GRÁFICO DA ESQUERDA PARA FIBRAS DE PP COM TEMPO DE CURA DO CONCRETO DE 28 DIAS E A DIREITA CONCRETO COM FIBRAS DE PVA COM CURA DE 28 DIA | 18 |
| FIGURA 13 - ESQUEMA DA FORMAÇÃO DO COMPÓSITO CIMENTÍCIO REFORÇADO COM FIBRAS NATURAIS. ADAPTADO DE SOROUSHIAN ET AL (40). | 20 |
| FIGURA 14 - CURVA TÍPICA DE TENSÃO VS. DEFORMAÇÃO DE CIMENTO COMPARADO COM UM COMPÓSITO CIMENTÍCIO REFORÇADO COM FIBRAS NATURAIS. ADAPTADO DE ARDANUY ET AL (38). | 21 |
| FIGURA 15 - PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS COM FIBRAS LONGAS DE SISAL (42)..... | 21 |
| FIGURA 16 - LIGAÇÃO MECÂNICA POR ATRITO COM A PRESENÇA DE ESFORÇOS NORMAIS(σ_r) E TANGENCIAIS(τ_i). ADAPTADO DE CHAWLA (43). | 24 |
| FIGURA 17 - EXEMPLO DE COMPATIBILIDADE DE MATRIZ E REFORÇO COM O USO DE SILANO COMO AGENTE DE ACOPLAMENTO. ADAPTADO DE CHAWLA (43). | 25 |
| FIGURA 18 - INTERDIFUSÃO MOLECULAR ATRAVÉS DE UMA INTERFACE. ADAPTADO DE PETRIE (44)..... | 26 |
| FIGURA 19 - ILUSTRAÇÃO DE BOA E MÁ MOLHABILIDADE DE UM ADESIVO SOBRE UM SUBSTRATO. ADAPTADO DE PETRIE (44). | 27 |
| FIGURA 20 - MICROGRAFIA DE MEV DA ZONA DE FRATURA DA FIBRA DE PP EM COMPÓSITO CIMENTÍCIO. ADAPTADO DE PAKRAVAN HR ET AL (48). | 29 |
| FIGURA 21 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA RELAÇÃO CORRENTE X VOLTAGEM E A CLASSIFICAÇÃO DO PLASMA. ADAPTADO DE WASA (55). | 31 |
| FIGURA 22 - MECANISMO DE OXIDAÇÃO DO PP NA DESCARGA CORONA. ADAPTADA DE SELLIN ET CAMPOS (57). | 32 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 23 - MODIFICAÇÃO MORFOLÓGICA DA SUPERFÍCIE DO FILME DE PP APÓS O TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA MOSTRADO POR ATR EM CONTRATE DE FASE. ADAPTADO DE CÁCERES <i>ET AL</i> (67). | 34 |
| FIGURA 24 - TOPOGRAFIA POR AFM DO FILME DE PP TRATADO POR PLASMA COM TEMPOS DIFERENTES DE EXPOSIÇÃO: (A) NÃO TRATADO, (B) 2 MIN, (C) 5 MIN, (D) 10 MIN, (E) 15 MIN E (F) 20 MIN. ADAPTADO DE PANDIYARAJ <i>ET AL</i> (68). | 35 |
| FIGURA 25 - GRÁFICO DE PERDA DE MASSA DA PLACA DE PP POR TEMPO DE EXPOSIÇÃO. ADAPTADO DE PANDIYARAJ <i>ET AL</i> (68). | 35 |
| FIGURA 26 - (A) GRÁFICO DE <i>PULLOUT</i> DAS FIBRAS TRATADAS A PLASMA FRIO COM METANO, (B) IMAGEM DAS FIBRAS NÃO TRATADA APÓS O <i>PULLOUT</i> E (C) IMAGEM DA FIBRA TRATADA APÓS O <i>PULLOUT</i> . (69). | 37 |
| FIGURA 27 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFERENTES TIPOS DE TRATAMENTOS QUÍMICOS E A ABSORÇÃO DE ÁGUA. ADAPTADO DE AKAND <i>ET AL</i> (49). | 39 |
| FIGURA 28 - GRÁFICO DE <i>PULLOUT</i> COM OS DIFERENTES TRATAMENTOS QUÍMICOS ESTUDADOS. ADAPTADO DE AKAND <i>ET AL</i> (49). . | 40 |
| FIGURA 29 - MECANISMO DE HIDRÓLISE DO SILANO, FORMAÇÃO DO SILANO E SILOXANO; SEGUIDA DA FORMAÇÃO DE UMA LIGAÇÃO COVALENTE COM O POLÍMERO. ADAPTADO DE BUCKLEY <i>ET GREENBLATT</i> (103). | 41 |
| FIGURA 30 - REPRESENTAÇÃO DA FORMAÇÃO DO XEROGEL, ADAPTADO DE BUCKLEY <i>ET GREENBLATT</i> . (103) | 41 |
| FIGURA 31 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FORMAÇÃO DO XEROGEL, ADAPTADO DE BUCKLEY <i>ET GREENBLATT</i> . (103) | 42 |
| FIGURA 32 - MICROGRAFIA DAS FIBRAS DE PP NÃO TRATADAS (A, C E E) E DAS FIBRAS TRATADAS POR SOL-GEL (B, D E F) ANTES DE SEREM EMBEBIDAS NA MATRIZ CIMENTÍCIA. ADAPTADO DE MAIDA <i>ET A</i> (6).L..... | 43 |
| FIGURA 33 - MICROGRAFIA DO PP (A) DESENGRAXADO, (B) TRATADO POR APPT, (C) DESENGRAXE SEGUIDO DE SOL-GEL E (D) TRATADO POR APPT SEGUIDO DE SOL-GEL. ADAPTADO DE PANTOJA <i>ET AL</i> (5) | 44 |
| FIGURA 34 - GRÁFICO DO ENSAIO MECÂNICO <i>PULLOUT</i> POR ESCORREGAMENTO EM CONJUNTO COM A TENSÃO CISALHANTE. ADAPTADO DE MOBACHER (MOBACHER, 2012) (80). | 46 |
| FIGURA 35 - A ESQUERDA A REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO TÍPICO DE <i>PULLOUT</i> QUANDO HÁ UMA FORTE INTERAÇÃO ENTRE A MATRIZ E O REFORÇO, ONDE P_{MAX} É A TENSÃO MÁXIMA E P_{FR} É A TENSÃO DE FRICÇÃO. AO LADO DIREITO O GRÁFICO DO ENSAIO MECÂNICO <i>PULLOUT</i> ESTUDADO POR PELED <i>ET AL</i> . ADAPTADO DE PELED <i>ET AL</i> (81). | 47 |
| FIGURA 36 - GRÁFICO DO ENSAIO MECÂNICO <i>PULLOUT</i> EM DIFERENTES VELOCIDADES. ADAPTADO DE CAO <i>ET AL</i> (82). | 48 |
| FIGURA 37 - MODELO CONCEITUAL DE FUNCIONALIZAÇÃO DA INTERFACE FIBRA/MATRIZ EM (A) CURTO PRAZO E (B) LONGO PRAZO. ADAPTADO DE CASAGRANDE <i>ET AL</i> (74). | 49 |
| FIGURA 38 - IMAGEM DA FIBRA STICKLOCK®. ADAPTADA (84). | 50 |
| FIGURA 39 – FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL UTILIZADO. | 52 |
| FIGURA 40 - ESQUEMA DO CORPO-DE-PROVA E SUPORTE UTILIZADO PARA O ENSAIO DE <i>PULLOUT</i> | 55 |
| FIGURA 41 - TERMOGRAMA DSC DO PP UTILIZADA PARA FABRICAR AS FIBRAS DESTE TRABALHO. | 56 |
| FIGURA 42 - NESTE TERMOGRAMA TGA É POSSÍVEL VERIFICAR A ANÁLISE TGA DO PP UTILIZADO NAS FIBRAS DO PRESENTE TRABALHO. | 57 |
| FIGURA 43 – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA AMOSTRA DE PP NÃO TRATADA COM INDICAÇÃO GRÁFICA DOS COMPRIMENTOS DE ONDE DE INTERESSE. | 58 |
| FIGURA 44 - MICROGRAFIA DE MEV DA AMOSTRA NÃO TRATADA COM OS PONTOS 1 E 2 INDICANDO ONDE FOI REALIZADO O EDS. . | 59 |
| FIGURA 45 – CONJUNTO DE CURVAS TENSÃO POR DESLOCAMENTO DAS AMOSTRAS DE FIBRA DE PP SEM TRATAMENTO EM MATRIZ CIMENTÍCIA SUBMETIDAS AO ENSAIO DE <i>PULLOUT</i> . OS NÚMEROS INFERIORES SÃO REFERENTES AO NÚMERO DA AMOSTRA ILUSTRADA. AMOSTRAS QUE ROMPERAM DURANTE O ENSAIO FORAM DESCARTADAS..... | 60 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 46 - REPRESENTAÇÃO DE FORMA VISUAL OS RESULTADOS DE TENSÃO MÁXIMA APRESENTADOS NA FIGURA 45. A LINHA CENTRAL ESCURA REPRESENTA O VALOR MÉDIO ENCONTRADO E A ÁREA EM DESTAQUE A REGIÃO ABRANGIDA PELO DESVIO PADRÃO..... | 62 |
| FIGURA 47 - IMAGEM DA GOTA FORMADA NA SUPERFÍCIE DE UMA PLACA DE PP SEM TRATAMENTO, COM TRATAMENTO CORONA E TRATAMENTO PLASMA AO VÁCUO, DA ESQUERDA PARA A DIREITA..... | 62 |
| FIGURA 48 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS TRATADA PELO PLASMA AO VÁCUO, PELA DESCARGA CORONA E SEM TRATAMENTO..... | 64 |
| FIGURA 49 - MICROGRAFIA COM 15 kV E AMPLIAÇÃO DE 1500X, INDICANDO ONDE FORAM REALIZADOS OS ENSAIOS DE MEV-EDS..... | 65 |
| FIGURA 50 - MICROGRAFIA POR MEV EM AMPLIAÇÃO 2500X E 5kV DAS SUPERFÍCIES: NÃO TRATADA, TRATADA POR DESCARGA CORONA E POR PLASMA AO VÁCUO. NA SUPERFÍCIE DA DESCARGA CORONA ESTÃO DESTACADOS UM PONTO NEGRO QUE REPRESENTA UM FURO NA PLACA E OS GRÂNULOS FORMADOS APÓS O TRATAMENTO. NA SUPERFÍCIE TRATADA POR PLASMA AO VÁCUO ESTÁ DESTACADA A DIFERENÇA NA MORFOLOGIA SUPERFICIAL PÓS TRATAMENTO..... | 67 |
| FIGURA 51 - CONJUNTO DE CURVAS TENSÃO POR DESLOCAMENTO DAS AMOSTRAS DE FIBRA DE PP TRATADAS POR DESCARGA CORONA EM MATRIZ CIMENTÍCIA SUBMETIDAS AO ENSAIO DE <i>PULLOUT</i> . OS NÚMEROS INFERIORES SÃO REFERENTES AO NÚMERO DA AMOSTRA ILUSTRADA. AMOSTRAS QUE ROMPERAM DURANTE O ENSAIO FORAM DESCARTADAS. | 69 |
| FIGURA 52 - REPRESENTAÇÃO VISUAL DOS RESULTADOS DE TENSÃO MÁXIMA APRESENTADOS NO GRÁFICO ANTERIOR. A LINHA CENTRAL ESCURA REPRESENTA O VALOR MÉDIO ENCONTRADO E A ÁREA EM DESTAQUE A REGIÃO ABRANGIDA PELO DESVIO PADRÃO..... | 70 |
| FIGURA 53 - CONJUNTO DE CURVAS TENSÃO POR DESLOCAMENTO DAS AMOSTRAS DE FIBRA DE PP TRATADAS POR PLASMA AO VÁCUO EM MATRIZ CIMENTÍCIA SUBMETIDAS AO ENSAIO DE <i>PULLOUT</i> . OS NÚMEROS INFERIORES SÃO REFERENTES AO NÚMERO DA AMOSTRA ILUSTRADA. AMOSTRAS QUE ROMPERAM DURANTE O ENSAIO FORAM DESCARTADAS. | 71 |
| FIGURA 54 - REPRESENTAÇÃO DE FORMA VISUAL OS RESULTADOS DE TENSÃO MÁXIMA APRESENTADOS NO GRÁFICO ANTERIOR. A LINHA CENTRAL ESCURA REPRESENTA O VALOR MÉDIO ENCONTRADO E A ÁREA EM DESTAQUE A REGIÃO ABRANGIDA PELO DESVIO PADRÃO..... | 71 |
| FIGURA 55 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO POR ATR DA AMOSTRA DE PP ATIVADA POR PLASMA E POSTERIORMENTE TRATADA POR SOL-GEL..... | 73 |
| FIGURA 56 - MICROGRAFIA DA AMOSTRA DE PP TRATADA COM SOL-GEL DE SILANO COM OS PONTOS 1, 2, 3 E 4 INDICANDO ONDE FOI REALIZADO O MEV-EDS..... | 74 |
| FIGURA 57 - MICROGRAFIA DE MEV DA AMOSTRA DE PP TRATADO COM SOL-GEL DE SILANO, COM AMPLIAÇÃO DE 500X E UMA DIFERENÇA DE POTENCIAL DE 15 kV. | 75 |
| FIGURA 58 - CONJUNTO DE CURVAS TENSÃO POR DESLOCAMENTO DAS AMOSTRAS DE FIBRA DE PP TRATADAS POR SOL-GEL DE TEOS EM MATRIZ CIMENTÍCIA SUBMETIDAS AO ENSAIO DE <i>PULLOUT</i> . OS NÚMEROS INFERIORES SÃO REFERENTES AO NÚMERO DA AMOSTRA ILUSTRADA. AMOSTRAS QUE ROMPERAM DURANTE O ENSAIO FORAM DESCARTADAS. | 77 |
| FIGURA 59 - REPRESENTAÇÃO DE FORMA VISUAL OS RESULTADOS DE TENSÃO MÁXIMA APRESENTADOS NO GRÁFICO ANTERIOR. A LINHA CENTRAL ESCURA REPRESENTA O VALOR MÉDIO ENCONTRADO E A ÁREA EM DESTAQUE A REGIÃO ABRANGIDA PELO DESVIO PADRÃO..... | 79 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| TABELA 1 - PROPRIEDADES DAS FIBRAS DE AÇO UTILIZADAS. ADAPTADO DE PAJAK ET AL (32)..... | 15 |
| TABELA 2 - COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS (TRAÇOS) PROPOSTAS. ADAPTADO DE PAN ET AL (37). | 19 |
| TABELA 3 - TABELA ILUSTRANDO A TEORIA ADESIVA E A SUA ESCALA DE AÇÃO. ADAPTADO DE EBNEAJAD (46). | 23 |
| TABELA 4 - TABELA COM A MÁXIMA MELHORA NAS PROPRIEDADES DE INTERFACE PELOS DIFERENTES TRATAMENTOS A PLASMA. (11). | 36 |
| TABELA 5 - INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO A PLASMA COM ATMOSFERA DE OXIGÊNIO EM FUNÇÃO DO TEMPO SOBRE FIBRAS DE PET COMERCIAIS VIRGENS E RECICLADAS. ADAPTADO DE TREJBA ET AL (70). | 37 |
| TABELA 6 - DISTRIBUIÇÃO DO CONSUMO DOS PRINCIPAIS ADITIVOS EM PORCENTUAL EM MASSA, NOS EUA. ADAPTADO DE RABELLO (77). | 45 |
| TABELA 7 - RESULTADOS DE ÂNGULO DE CONTATO, EM ÁGUA, DAS AMOSTRAS DE PP QUE NÃO SOFRERAM TRATAMENTO SUPERFICIAL. | 57 |
| TABELA 8 – RESULTADO COM A LISTA DOS ELEMENTOS ENCONTRADOS NO MEV-EDS DOS PONTOS 1 E 2 DA AMOSTRA NÃO TRATADA. | 59 |
| TABELA 9 - RESULTADOS DA MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO NO PP APÓS O TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA E PLASMA AO VÁCUO. | 63 |
| TABELA 10 - RESULTADOS DE MEV-EDS DAS PLACAS DE PP TRATADAS POR DESCARGA CORONA E POR PLASMA AO VÁCUO. | 66 |
| TABELA 11 - RESULTADOS DA MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO NO PP APÓS O TRATAMENTO A SOL-GEL. | 72 |
| TABELA 12 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE MEV-EDS COM A LISTA DOS ELEMENTOS ENCONTRADOS NOS PONTOS 1 ATÉ 4 DA AMOSTRA TRATADA POR SOL-GEL. | 75 |

SÍMBOLOS E ABREVEATURAS

| | |
|---------------|--|
| ABCP | <i>Associação Brasileira de Cimentos Portland;</i> |
| AFt | <i>Etringita;</i> |
| AFM | <i>Microscopia de força atômica;</i> |
| APPT | <i>Atmospheric pressure plasma torch;</i> |
| ATR | <i>Attenuated total reflectance (Reflectância total atenuada);</i> |
| CP | <i>Cimento Portland;</i> |
| C-S-H | <i>Família de silicatos com composição variada de CaO, SiO₂ e H₂O;</i> |
| DSC | <i>Calorimetria exploratória diferencial;</i> |
| ECC | <i>Engineered Cementitious Composites;</i> |
| EDS | <i>Espectroscopia de energia dispersiva;</i> |
| FTIR- | <i>Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier;</i> |
| G | <i>energia de aderência;</i> |
| HDFRCC | <i>High ductility fiber reinforced cementitious composites;</i> |
| LMWOM | <i>Low-molecular-weight oxidized material (material de baixo peso molecular oxidado);</i> |
| MEV | <i>Micrografia eletrônica de varredura;</i> |
| PET | <i>Politereftalato de etileno;</i> |
| PP | <i>Polipropileno;</i> |
| PVA | <i>Polivinil álcool;</i> |
| SFRC | <i>Steel fiber reinforced concrete;</i> |
| SIFCON | <i>Slurry infiltrated fiber concrete;</i> |
| TEOS | <i>Tetraetil ortosilicato (Tetraetoxissilano);</i> |
| TGA | <i>Análise termogravimétrica;</i> |
| UV | <i>Ultravioleta;</i> |
| V | <i>velocidade de separação;</i> |
| W | <i>energia de aderência termodinâmica;</i> |
| XPS | <i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio x;</i> |
| α_t | <i>fator de deslocamento de equivalência tempo/temperatura de William-Landel-Ferry;</i> |
| Φ | <i>função de dissipação.</i> |

RESUMO

O concreto tem dominado o mercado da construção civil por muito tempo, contudo com o avanço das tecnologias de construção mais complexas nasceu no mercado a necessidade de adicionar novas propriedades a este material. Com o propósito de modificar propriedades como controle de fissuras de retração, resistência à tração, resistência à flexão e ductilidade, muitas empresas adicionam fibras de diversas naturezas (metálicas, poliméricas e naturais) a uma matriz cimentícia. As propriedades finais do compósito são altamente dependentes da eficácia da ligação entre a matriz e o reforço. Uma ligação ineficiente promove uma transferência de carga pequena e conseqüentemente um compósito com baixas propriedades mecânicas (tração, compressão e flexão). Em uma situação extrema, a ausência total de ligação promove um vazio entre o reforço e a matriz, prejudicando em muito as propriedades finais do compósito. O presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito dos tratamentos por descarga corona, plasma ao vácuo e sol-gel de TEOS sobre a fibra no comportamento mecânico do compósito de matriz cimentícia. Foram avaliados dois tratamentos sobre as fibras: plasma ao vácuo e descarga corona, seguido de um depósito de sol-gel de TEOS sobre o primeiro. Foi possível constatar que os tratamentos superficiais físicos foram eficientes na melhora da molhabilidade da fibra, reduzindo o ângulo de contato com a água de 88 ° para 54 ° (descarga corona) e 33 ° (plasma ao vácuo). Para a descarga corona, mesmo com aumento na energia superficial, observou-se uma redução da resistência média ao arrancamento em relação à fibra não tratada, esta redução foi de 0,33 MPa para 0,25 MPa, sendo esta atribuída ao excesso de tratamento. O tratamento plasma ao vácuo apresentou um leve incremento na sua resistência média ao arrancamento em relação à fibra não tratada, aumentando de 0,33 MPa para 0,35 MPa. Já com o tratamento sol-gel, a molhabilidade retornou à patamares semelhantes à fibra não tratada, de 80 ° para 82 °. Para o arrancamento da fibra tratada por deposição sol-gel, houve uma redução na resistência média, 0,33 MPa para 0,31 MPa, todavia observou-se uma mudança expressiva no perfil de escorregamento da fibra, aumentando o estágio III de arrancamento.

ABSTRACT

Concrete has long dominated the construction market, however with the advancement of more complex construction technologies the need to add new properties to this material was needed. With the purpose of modifying properties such as control of retraction fissures, tensile strength, bending resistance and ductility, many companies add fibers of various natures (metallic, polymeric and natural) to a cementitious matrix. The final properties of the composite are highly dependent on the effectiveness of the link between the matrix and the reinforcement. An inefficient connection promotes a small load transfer and consequently a composite with low mechanical properties (traction, compression and bending). In an extreme situation, the total absence of connection promotes a void between reinforcement and matrix, greatly damaging the final properties of the composite. The present work aims to study the effect of corona discharge, vacuum plasma and TEOS sol-gel treatments on PP fiber on the pullout behavior of cementitious matrix composite. Two kinds of treatments on the fibers were evaluated: vacuum plasma and corona discharge, followed by a TEOS sol-gel deposit over the first. It was possible to verify that physical surface treatments were efficient in improving the wettability of the fiber, reducing the angle of contact with water from 88° to 54° (corona discharge) and 33° (plasma to vacuum). For corona discharge, even with an increase in surface energy, a reduction in the mean resistance to pullout was observed in relation to untreated fiber, this reduction was from 0.33 MPa to 0.25 MPa, which was attributed to overtreatment. Plasma vacuum treatment showed a slight increase in its average pullout resistance compared to untreated fiber, increasing from 0.33 MPa to 0.35 MPa. With the sol-gel treatment, the wettability returned to levels similar to untreated fiber, from 80 ° to 82 °. For the pullout resistance of the fiber treated by sol-gel deposition, there was a reduction in the mean resistance, 0.33 MPa to 0.31 MPa, however, a significant change in the fiber slip profile was observed, increasing stage III of pullout.

1 Sumário

| | | |
|--------|--|----|
| 2 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 3 | OBJETIVOS | 5 |
| 3.1 | OBJETIVO GERAL | 5 |
| 4 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 6 |
| 4.1 | CIMENTO E CONCRETO..... | 6 |
| 4.2 | ORIGEM DO CIMENTO..... | 6 |
| 4.3 | NOMENCLATURA DE MISTURAS RECORRENTES..... | 7 |
| 4.4 | TIPOS DE CIMENTOS..... | 8 |
| 4.5 | HIDRATAÇÃO DO CIMENTO | 9 |
| 4.6 | POROSIDADE | 10 |
| 4.7 | RELAÇÃO ESTRUTURA-PROPRIEDADE NA PASTA ENDURECIDA..... | 12 |
| 4.8 | ZONA DE TRANSIÇÃO (ZT)..... | 13 |
| 4.9 | FIBRAS PARA CONCRETOS..... | 14 |
| 4.9.1 | Fibras Metálicas | 14 |
| 4.9.2 | Fibras Poliméricas | 17 |
| 4.9.3 | Fibras Naturais | 20 |
| 4.10 | TIPO DE INTERAÇÃO/LIGAÇÃO NA INTERFACE | 22 |
| 4.10.1 | Ligação Mecânica ou Travamento Mecânico..... | 23 |
| 4.10.2 | Ligação Física | 24 |
| 4.10.3 | Ligação Química | 24 |
| 4.10.4 | Por adsorção ou molhabilidade | 26 |
| 4.10.5 | Considerações sobre fibras poliméricas em matriz cimentícia..... | 27 |
| 4.11 | MODIFICAÇÃO/TRATAMENTOS DE FIBRAS POLIMÉRICAS PARA REFORÇO..... | 29 |
| 4.11.1 | Tratamentos Físicos | 30 |
| 4.11.2 | Tratamentos Químicos | 38 |

| | | |
|--------|--|----|
| 4.11.3 | Agentes de Acoplamento | 40 |
| 4.11.4 | Aditivos para Polímeros..... | 44 |
| 4.12 | ENSAIO MECÂNICO PULLOUT | 46 |
| 5 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 50 |
| 5.1 | MATERIAIS..... | 50 |
| 5.2 | METODOLOGIA | 51 |
| 5.2.1 | Fluxograma Experimental..... | 51 |
| 5.2.2 | Produção e Caracterização das placas e fibras de PP | 52 |
| 6 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 56 |
| 6.1 | PRIMEIRA ETAPA..... | 56 |
| 6.1.1 | Análise Térmica..... | 56 |
| 6.1.2 | Molhabilidade | 57 |
| 6.1.3 | Composição Química | 58 |
| 6.1.4 | Resistência ao Arrancamento (Ensaio mecânico <i>Pullout</i>)..... | 60 |
| 6.2 | SEGUNDA ETAPA..... | 62 |
| 6.2.1 | Molhabilidade | 62 |
| 6.2.2 | Composição Química | 63 |
| 6.2.3 | Topografia | 66 |
| 6.2.4 | Resistência ao Arrancamento (Ensaio mecânico <i>Pullout</i>)..... | 68 |
| 6.3 | TERCEIRA ETAPA | 72 |
| 6.3.1 | Molhabilidade | 72 |
| 6.3.2 | Composição Química | 72 |
| 6.3.3 | Topografia | 75 |
| 6.3.4 | Resistência ao Arrancamento (Ensaio mecânico <i>Pullout</i>)..... | 76 |
| 7 | CONCLUSÕES | 80 |
| 8 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 81 |
| 9 | Bibliografia..... | 82 |

2 INTRODUÇÃO

O concreto é sem sombra de dúvidas o material compósito mais exaustivamente empregado na atualidade. As principais vantagens da utilização do concreto são a sua economia de construção, resistência a agressões químicas e físicas do ambiente e sua adaptabilidade de forma de construção (1).

A demanda por versatilidade nas suas propriedades é uma resposta direta do mercado. Uma das alternativas utilizadas para modificar as propriedades finais do concreto é o uso de fibras, estas podem ser de origem metálica, polimérica e até natural. Segundo Costa (2) o uso de fibras no concreto veio se estabelecer no final do século XX com o advento dos *Engineered Cementitious Composites (ECC)* ou *High Ductility Fiber Reinforced Cementitious Composites (HDFRCC)*.

Kamal et al (3) confeccionaram um concreto com elevada resistência a compressão associado a uma elevada ductilidade com o auxílio de microfibras de PP (polipropileno) de elevada resistência e alto módulo. No seu estudo, os autores comprovaram que a adição de microfibras não só alterou a resistência a tração, a flexão e ao *zero-span test* em número absoluto como também o formato da sua curva de tensão por deformação, chamando a atenção para o uso nas áreas de reparos estruturais, uma vez que as fissuras são meio de entrada de agentes nocivos ao concreto e a armadura.

No Brasil uma fatia majoritária do mercado de fibras, tanto metálicas quando poliméricas, é destinada à construção civil. Segundo Figueiredo (4) em 2009, 74% do mercado de fibras metálicas era destinado a fabricação de pavimentos, 20% para concreto projetado, 3% para pré-fabricados e restante para outros. No mesmo ano, o 85% das fibras poliméricas eram utilizadas em pavimentação, 10% na confecção de pré-fabricados, 3% no concreto projetado e o restante em outros. As Figura 1 e Figura 2 ilustram estes dados.

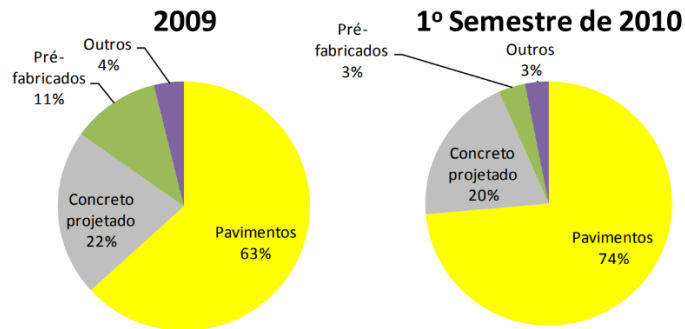


Figura 1 – Distribuição do mercado brasileiro de fibras de aço por tipo de aplicação no ano de 2009 e no primeiro semestre de 2010. (4)

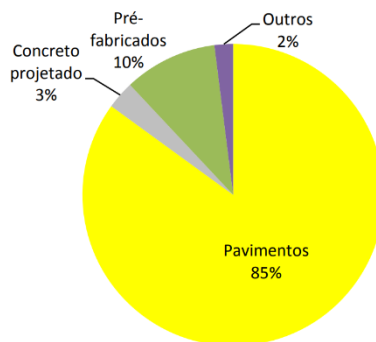


Figura 2 – Distribuição do mercado brasileiro de macrofibras poliméricas por tipo de aplicação que se manteve constante no ano de 2009 e no primeiro semestre de 2010. (4)

Segundo Figueiredo (4), o uso de fibras para reforço em concreto é um processo bastante empírico, desta forma o uso de concentrações fixas de fibras é bastante frequente. A falta de preocupação na otimização do consumo e a ausência de um método de controle consagrado só corroboram com o fato da adição de fibras ser ainda uma ciência experimental.

A utilização de fibras em compósitos cimentícios tem como objetivo principal melhorar a resistência a flexão, a tração e sua resistência a fissuração. Como consequência, propriedades derivadas do controle de fissuração também respondem positivamente, como é o exemplo da durabilidade, resistência aos cloretos, estanqueidade, entre outras. Uma das grandes dificuldades encontradas por pesquisadores é a compatibilização das fibras com a matriz (5) (6) (7).

Um estudo guiado por Pajak *et al* (8) comparou a influência da macro aderência de fibras sob flexão. Neste estudo foram utilizados dois tipos de fibras, o primeiro com as extremidades em gancho e o centro ondulado, o segundo tipo somente com as extremidades em gancho e o centro liso. No seu trabalho, Pajak *et al* (8) observou que sob flexão os corpos de prova que apresentavam um maior retardo na formação de fissuras eram aqueles com fibras onduladas. Em outras palavras, o poder de transferência de carga pela macro rugosidade é um fator importante na performance do concreto reforçado com fibra metálica – *Steel fiber reinforced concrete (SFRC)*.

O controle também se dá pela transferência de carga da matriz para a fibra através da zona de transição. Assim como ressaltou He *et al* (9), apesar das fibras apresentarem uma resistência a tração que pode chegar a 3000 MPa, as fibras de poliméricas são de superfície lisa e hidrofóbica, dificultando o seu acoplamento em matriz cimentícia. Em suma, as fibras têm função mecânica, contudo como atuam no controle da formação e da coalescência de fissuras.

A tensão superficial das fibras em comparação com a matriz faz com que essas não sejam bem aderidas quimicamente. Segundo Pakravan *et al* (10) a melhor aderência das fibras de PVA (álcool polivinílico) na matriz em relação as fibras de PP é em virtude do PVA possuir um grupo hidroxila (Grupo Polar). Também segundo Pakravan *et al* (10), enquanto as fibras metálicas tendem a aumentar a resistência mecânica do concreto devido ao seu elevado módulo e rigidez, as fibras poliméricas, como é o caso do polipropileno que possui baixo módulo, acabam por melhorar a ductilidade.

No intuito de melhorar a adesão das fibras poliméricas com a matriz Wu et Li (11) relembram que modificadores de superfície, majoritariamente por métodos oxidantes, já eram usados em tratamento para fibras em materiais compósitos. Dentre estes métodos os mais comuns são a oxidação química, tratamento corona e tratamento a plasma. A modificação na superfície se dá pela remoção de átomos de hidrogênio da cadeia principal do polímero seguida pela formação de um grupo polar. Para o mesmo autor, o efeito do tratamento a plasma na propriedade física da fibra é mínimo, uma vez que os efeitos estão concentrados na superfície. Pequenas alterações de módulo e resistência podem ser encontradas após o tratamento, pois há a possibilidade de radicais poliméricos com grupos polares reagirem e formarem ligações cruzadas.

Wu et Li (11) não só modificaram a superfície das fibras com plasma, como também tentaram modificar a química da matriz. No seu estudo os autores adicionaram à pasta de cimento uma pequena quantidade de PVA e de cimento rico em alumina. Foi constatado que a modificação da matriz não se mostrou um método promissor na melhora na resistência ao arrancamento (*pullout*), pois as diferenças eram negligenciáveis se comparadas com o efeito do tratamento a plasma que aumentava a resistência em de 4 vezes.

A utilização de fibras para reforço e controle de fissuração em concreto de engenharia é uma prática que vem crescendo nos últimos anos. A incorporação de reforços fibrosos já é uma prática comercial, contudo como o conhecimento da ciência por detrás dos eventos é pequena, os fabricantes sugerem um volume de fibras bastante reduzido. Desta forma, ainda existe um campo enorme e pouco explorado no estudo de compatibilidade entre a fibra e a matriz cimentícia (4).

Com o intuito de melhorar a interação entre a matriz e o reforço, neste trabalho serão estudados dois tratamentos superficiais sobre a fibra de PP. O primeira envolve tratamentos físicos (descarga corona e plasma ao vácuo), melhorando a molhabilidade da fibra. Já o segundo será sol-gel de TEOS sobre uma superfície ativada por plasma ao vácuo, fazendo crescer um xerogel sobre a fibra. A melhora mecânica da aderência de cada um destes tratamentos será avaliada por ensaio mecânico *pullout*.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o efeito dos tratamentos superficiais de descarga corona, plasma ao vácuo e revestimento sol-gel em fibras de PP sobre a adesão destes em pasta de cimento.

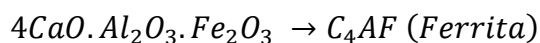
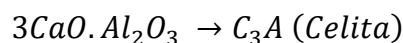
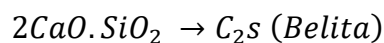
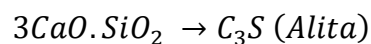
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 CIMENTO E CONCRETO

O cimento é conhecido na construção civil por sua excelente relação propriedades/preço. Dentre os diferentes tipos de cimento, a primeira grande divisão está em sua capacidade de resistir meios úmidos; nesta classificação temos os aglomerantes aéreos que assumem este nome por não tolerarem água (e.g. cimento de Cal) e os aglomerantes hidráulicos que resistem a presença da água. Neste último o mais famoso deles é o cimento Portland, descoberto em 1824 por Joseph Aspdin, que no intuito de homenagear a ilha britânica o apelidou de Portland (12).

4.2 ORIGEM DO CIMENTO

O clínquer é a matéria-prima mais importante na fabricação do cimento moderno. O Clínquer consiste no produto de reação de carbonado de cálcio, quartzo, minerais de argila e óxidos de ferro. Estes reagem em elevadas temperaturas para formar os constituintes do clínquer (*vide* Figura 3), Cal livre, Alita, Belita, Celita e Ferrita, cujas composições químicas estão ilustradas abaixo. É muito comum na engenharia civil a simplificação da simbologia clássica de química para uma simplificada, de tal maneira que $\text{CaO} = \text{C}$; $\text{SiO}_2 = \text{S}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{F}$. Na mesma linha de raciocínio $\text{H}_2\text{O} = \text{H}$ e $\text{SO}_3 = \text{S}$. (13) (14)



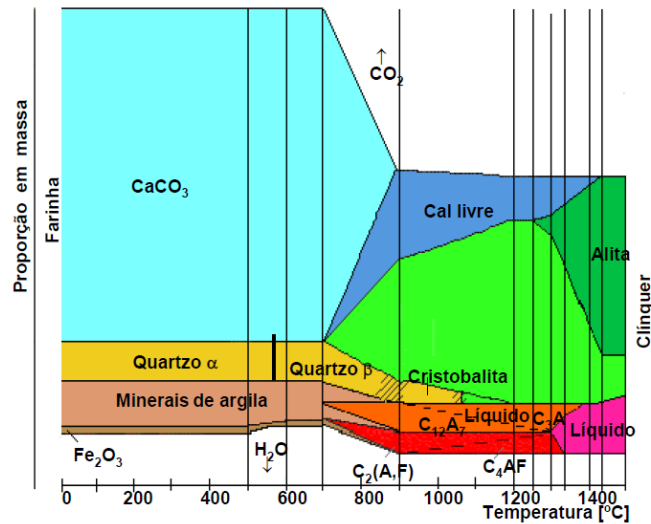


Figura 3 - Reações de fase em farinha industrial para produção de cimento em função da temperatura. (13) (14)

O cimento Portland segundo a ABNT NBR 16697:2018 (15) consiste “no ligante hidráulico obtido pela moagem do clínquer Portland, ao qual se adiciona, durante a fabricação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio e adições minerais nos teores estabelecidos nesta norma”.

4.3 NOMENCLATURA DE MISTURAS RECORRENTES

O cimento misturado com apenas água é denominado pasta. Esta é muito utilizada para a ancoragem de tirantes. A pasta acrescida de areia é denominada argamassa, esta tem como principal finalidade recobrimento de superfícies e assentamento. A argamassa acrescida de brita é conhecida como concreto, este possui uma gama enorme de aplicações, principalmente estruturais. O concreto pode receber adições para melhorar alguma propriedade específica, ganhando a nova classificação de concreto especial. Tanto o concreto quanto o concreto especial quando acrescidos de aço (armadura) recebem o nome de concreto armado. Um resumo é ilustrado pela Figura 4. É importante salientar que o Brasil padece de uma norma com as terminologias associadas ao cimento e ao concreto. O Brasil adotou uma nomenclatura muito semelhante à ACI 116R (16), sendo esta adotada pelo presente autor.

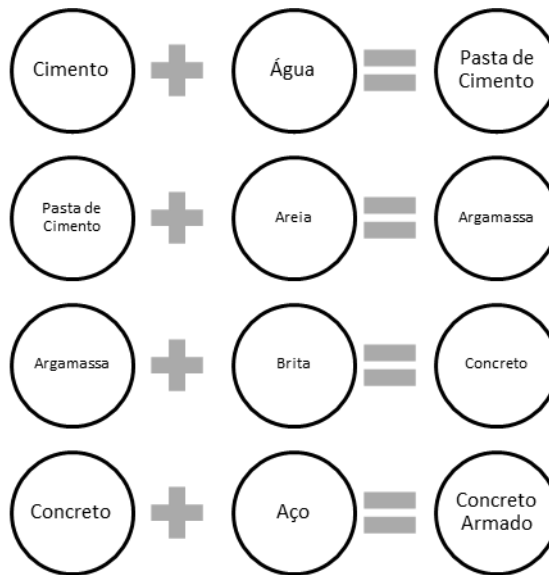


Figura 4 - Resumo das principais nomenclaturas utilizadas.

4.4 TIPOS DE CIMENTOS

No Brasil a Associação Brasileira de Cimentos Portland (ABCP), no seu boletim técnico 106 de 2003 reconhece apenas 8 tipos diferentes de cimentos (17):

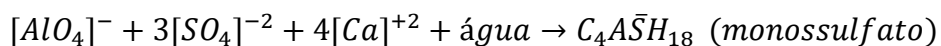
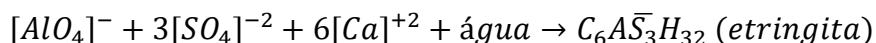
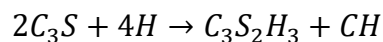
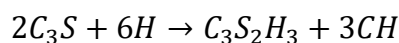
- Cimento Portland Comum CP I e CP I-S (NBR 5732 (18)) – *Foi o primeiro cimento a ser lançado no mercado brasileiro e por muito tempo foi referência para outras composições de cimento.*
- Cimento Portland CP II (NBR 11578 (19)) – *Esta classe de cimentos compostos (mistura de CP I com adições) ganhou mercado a partir de 1991 quando ficaram competitivos com o CP I.*
- Cimento Portland de Alto Forno CP III (com escória – NBR 5735 (20)) – *Classe de cimento cuja mistura incorpora escória de alto forno.*
- Cimento Portland CP IV (com pozolana – NBR 5736 (21)) – *Classe de concreto que incorpora a sua mistura de cimentos cerâmicas que reagem pozolanicamente.*
- Cimento Portland CP V ARI – (Alta Resistência Inicial – NBR 5733 (22)) – *Classe de cimento que atinge elevada resistência inicial. Muito utilizada na indústria de pré-moldados.*

- Cimento Portland CP (RS) – (Resistente a sulfatos – NBR 5737 (23)) – *Classe de cimento desenvolvida para ambientes agressivos como esgotos, mares e plantas industriais.*
- Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação (BC) – (NBR 13116 (24)) – *Classe de cimento desenvolvida para aplicar quando há a necessidade de elevado volume de concreto.*
- Cimento Portland Branco (CPB) – (NBR 12989 (25)) – *Classe de concreto que apresenta coloração branca e não cinza escura como os tradicionais. Ideal para obras com apela arquitetônico, e.g. Museu Iberê Camargo (26).*

Vale ressaltar que todas as normas que classificavam os diferentes tipos de cimento foram substituídas em 03/07/2018 pela ABNT NBR 16697:2018, que tem como finalidade unificar as normas.

4.5 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

Uma vez em contato com a água a reação de hidratação do cimento dá início. O primeiro a reagir é o C₃A, seguido pelos C₃S, C₄AF e C₂S, respectivamente. Segundo Yushiro (27), este processo pode ser entendido como a estabilização dos minerais metaestáveis do clínquer pela água, gerando uma mistura de fases de baixa cristalinidade como o C-S-H (família de silicatos com composição variada de CaO, SiO₂ e H₂O), etringita (AFt) (Ca₃Al₂O₆.3CaSO₄.32H₂O) e portlandita(Ca(OH)₂).



Para explicar o processo de hidratação foram propostos dois mecanismos. O primeiro é conhecido como dissolução-precipitação que envolve a dissolução dos sais anidros e, quando atingida a concentração crítica, a precipitação dos hidratos. O segundo, também conhecido como topoquímico ou hidratação no estado sólido, é a hidratação do cimento diretamente sobre os componentes do cimento. Supõe-se que o primeiro mecanismo ocorra no início do processo de hidratação, quando a mobilidade iônica ainda é elevada. À medida que aquela é dificultada, esta prevalece. (12)

A reação de hidratação do cimento é uma reação exotérmica que pode ser dividida em 5 etapas distintas. A primeira etapa (pré-indução) que ocorre nos primeiros minutos e é caracterizada pela elevação acentuada da temperatura, formação de um gel de C-S-H e AFt sobre a superfície do grão de cimento. Este gel precipita sobre o grão de cimento e acaba por blindá-lo, sendo esta nova etapa (Indução ou Dormência), que ocorre nas primeiras horas, é reconhecida por uma redução acentuada na geração de precipitados e, por consequência, do calor gerado. A ruptura da blindagem, que pode ocorrer até o fim das primeiras 24h, e a retomada nas reações de hidratação caracterizam a terceira etapa de hidratação (Aceleração). Nesta etapa ocorre o início da pega, ou seja, o tempo em que é possível trabalhar e moldar o concreto. Após o segundo pico de calor, a hidratação do cimento continua a ocorrer, principalmente nos espaços intergranulares, refinando os poros e consequentemente adensando o compósito cimentício. Na penúltima etapa (Pós-Aceleração) ocorre a conversão de etringita em monossulfato e formação da portlandita. Por fim, última etapa, que ocorre ao longo de anos, há a conversão de alguns precipitados em outros mais estáveis, aumentando a resistência do concreto final (12).

O processo de hidratação do cimento, por ser um processo exotérmico, acaba por gerar fissuras, diminuindo a resistência mecânica final do compósito. Estas possuem origens diversas como variação volumétrica, expulsão da água interna, entre outras. É importante salientar que este efeito é mais pronunciado quanto maior for o volume de concreto aplicado, grandes volumes de concretagem demandam um estudo prévio e complexo sobre o calor de hidratação. Um exemplo icônico no mundo inteiro foi o da usina hidroelétrica de Itaipu. Com o estudo foi possível prever que a temperatura máxima de concretagem seria de 7°C, sendo necessário adicionar uma camada de gelo lamelar entre as diferentes camadas de concretagem como intuito de controlar a temperatura. (12)

4.6 POROSIDADE

Adicionalmente os sólidos supracitados (C-S-H, Etringita, Portlandita), o concreto no seu estado endurecido apresenta uma quantidade não negligenciável de vazios. Estes têm tamanhos e distribuições distintas. O primeiro tipo é o vazio entre as lâminas de C-S-H, que apesar de pequenos, 5 a 25 Å, podem conter água presas por pontes de hidrogênio. Sob certas condições estes vazios podem ser importantes para o encolhimento e para o entendimento da fluência do concreto. (12)

Todo espaço que não for preenchido pelo cimento -hidratado ou não- acaba por virar vazio capilar. Tanto o tamanho quanto o volume dos capilares são diretamente relacionados com a relação água/cimento (a/c) da pasta inicial, desta forma quando mais seca a pasta, menor o volume de vazios capilares e mais resistente é o concreto final. Considerando uma pasta bem hidratada, uma relação a/c baixa terá vazios capilares entre 10 e 50 nm; já para uma relação a/c alta estes variarão entre 3 e 5 µm. (12)

Como era de se esperar, o ar também pode ficar aprisionado no concreto. Estes poros possuem formato irregular com tamanho podendo chegar até 3 mm. O ar aprisionado no concreto não é sempre indesejável. A incorporação de ar ao concreto é uma prática bastante comum em países de clima frio, pois nestes o processo de gelo/degelo que normalmente degradaria o concreto acaba por permitir que a água possa se expandir pelos vazios de ar incorporado, mitigando este efeito indesejável. O ar incorporado, diferentemente dos capilares que possuem formato irregular, são esféricos com tamanho que vai de 50 a 200 µm. A Figura 5 exemplifica o intervalo dimensional dos precipitados e dos poros em uma pasta curada. (12)

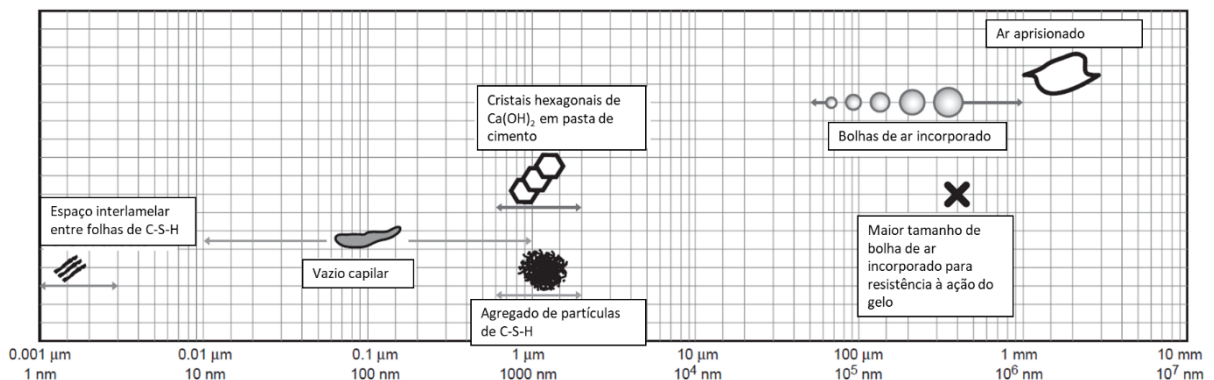


Figura 5 - Intervalo dimensional de sólidos e poros em uma pasta endurecida. Adaptado de Mehta (12)

Hanif et al (28) trabalharam com compósito cimentício reforçado com fibras, no qual eles além das fibras de PVA adicionaram cinzas volantes do tipo cenosférico vítreo (GC) à mistura, variando a concentração deste último. A tendência, ilustrada na Figura 6, é bem clara. A medida que se adiciona GC há um aumento na porosidade e, por consequência, uma redução na resistência a compressão.

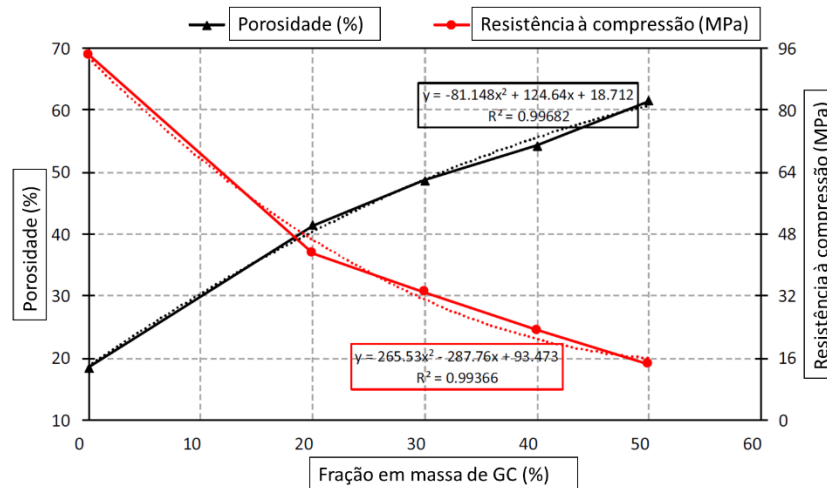


Figura 6 – Gráfico que correlaciona a porosidade de um material compósito cimentício com a resistência mecânica em função do volume de GC adicionado. Adaptado de Hanif (25)

4.7 RELAÇÃO ESTRUTURA-PROPRIEDADE NA PASTA ENDURECIDA

Em escala molecular, a resistência mecânica associada ao concreto é a forte atração de Van der Waals que ocorre entre os seus cristais, os pequenos cristais de C-S-H e os aluminados de cálcio hidratados possuem uma elevada área superficial associada com uma proximidade também elevada, resultando em uma forte interação de ligações secundárias.

Os poros têm um papel importante na determinação da resistência final do concreto. Como já mencionado no item anterior, os vazios entre a estrutura de C-S-H e aqueles espaços que estão sobre a influência das forças de Van der Waals não são considerados nocivos para a resistência, contudo os poros capilares são maléficos para a resistência a compressão, tração e flexão dos concreto e a ocorrência destes possui uma relação direta com a quantidade de água na pasta de cimento no estado fresco. Os poros não só baixam a resistência como também aumentam a permeabilidade do concreto, reduzindo a sua durabilidade. Os gráficos da Figura 7 ilustram bem a ideia de que a resistência é inversamente proporcional à permeabilidade, que por sua vez tem uma ligação direta com a quantidade de poros na pasta. (12)

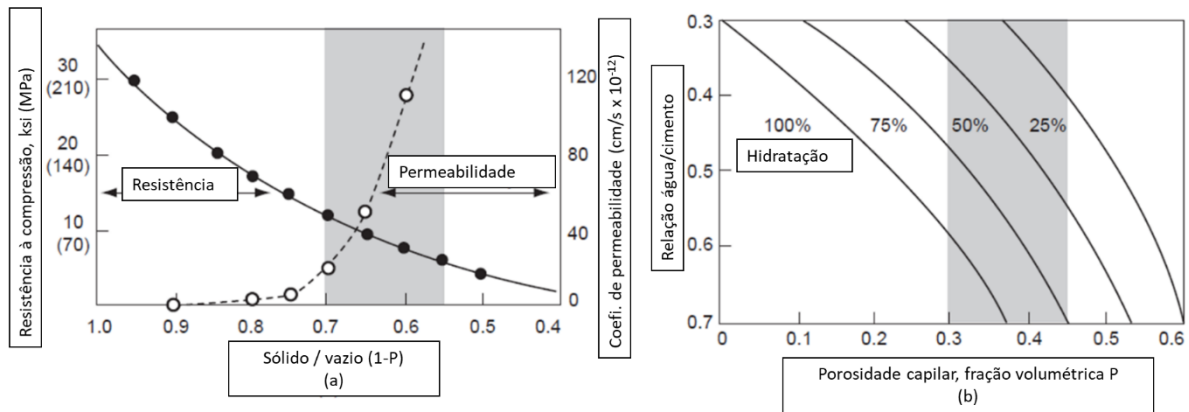


Figura 7 - Influência da relação água/cimento e o grau de hidratação na resistência e permeabilidade do concreto. Adaptado de Mehta (24)

4.8 ZONA DE TRANSIÇÃO (ZT)

Maso (29) entende que a zona de transição pode ser compreendida como uma região ao redor dos agregados, mais precisamente entre o agregado em si e a pasta de cimento. Esta região, como o próprio nome sugere, é a zona que une um agregado de estrutura geralmente ordenada a uma estruturalmente aleatória representada pela pasta de cimento.

Para Mehta e Monteiro (12) a fragilidade da ZT é relacionada a sua formação. O concreto no seu estado fresco apresenta ao redor das partículas de agregado gráudo um filme de água, elevando a relação água/cimento. Analogamente ao que ocorre na matriz, na ZT também há precipitação de cristais de etringita e hidróxido de cálcio, contudo como a relação água/cimento é elevada estes cristais tendem a crescer mais que aqueles da matriz, deixando esta estrutura mais porosa. Em uma segunda etapa de precipitação, C-S-H de baixa cristalinidade e pequenos cristais de etringita e hidróxido de cálcio tentam fechar esta rede porosa.

Por seu caráter poroso e pela grande concentração de cristais com plano de clivagem preferencial (i.e., placas de hidróxido de cálcio) a zona de transição é uma região de baixa resistência mecânica, sendo reconhecida como o elo fraco dos concretos (12).



4.9 FIBRAS PARA CONCRETOS

Uma peça cimentícia que é reforçada com fibra pode apresentar três tipos de comportamento. O primeiro é conhecido como *strain-hardening* que é o mecanismo que justifica a elevada ductilidade e resistência à tração do material, devido a capacidade de fissurar pequenas aberturas em diversos pontos e o “endurecimento” sob deformação. Outro tipo de comportamento é conhecido como *strain-softening* que é o comportamento apresentado pelo compósito que apresenta uma resistência à tração menor após a primeira fissuração, cuja abertura continua a se expandir à medida que a sollicitação continua. Por fim, *deflection-hardening* é o comportamento de fissuração múltipla quando sollicitado, contudo, este não apresenta em sollicitações de tração como é o caso do *strain-hardening*. (2) (30) (31)

4.9.1 Fibras Metálicas

Adicionar fibras metálicas ao concreto já é uma atividade corriqueira. Os *shotcrates* – um tipo especial de concreto que é projetado -, são muito utilizados em obras de túneis e reforços geotécnicos. Estes são frequentemente reforçados com fibras metálicas. Sabe-se que o único travamento/ligação que existe entre a matriz e o reforço fibroso é mecânico. Tendo em vista isto, Pajak et al (32) investigaram a influência das ondulações (*Crimps*) em fibras com ganchos (*Hooks*), como ilustrado na Tabela 1. No seu estudo os pesquisadores puderam concluir que o formato das curvas de flexão é influenciado pela presença de *crimp* nas fibras. Foi possível verificar também que a resposta do compósito utilizado é muito mais sensível a quantidade de fibras utilizada que pelo seu formato, apresentando, em ambos os reforços, respostas mecânicas de flexão semelhantes.

Tabela 1 - Propriedades das fibras de aço utilizadas. Adaptado de Pajak et al (32).

| DESIGNAÇÃO | COMPRIMENTO (L) [MM] | DIÂMETRO (D) [MM] | RAZÃO DE | | | |
|--|----------------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|-------------------------|------------|
| | | | ASPECTO (L/D) | FORMATO DA FIBRA | RESISTÊNCIA À TRAÇÃO | E (GPA) |
| H  | 50 ± 10 % | 0,65 ± 5 % | 77 | c/ gancho | 1100 | 210 |
| CH  | 55 ± 10 % | 0,65 ± 5 % | 85 | c/ gancho e ondulado | 1100 | 210 |

Em outro estudo sobre a influência dos tipos de fibras e sua concentração, Gesoglu et al (33) testaram microfibras metálicas recobertas com latão, fibra de aço com ganchos e microfibras de vidro. Foi verificado que existem um limite (1,5% V_f) no qual o compósito final começa a perder propriedade mecânica, independentemente do tipo de fibra apresentado. No ensaio de tração por compressão diametral foi constatado que as microfibras metálicas apresentavam melhor resposta mecânica que as de vidro e que a de aço com gancho, atribuindo-se a este fenômeno o fato das fibras se orientarem favoravelmente à resistência ao carregamento e também a sua melhor dispersão na matriz, vide Figura 8. Outra conclusão importante, foi de sugerir que o formato da fibra influencia no tipo de resistência mecânica. As fibras do tipo *hooked*, i.e. resistem mais a flexão que a compressão em comparativo com os outros tipos de fibras estudadas.

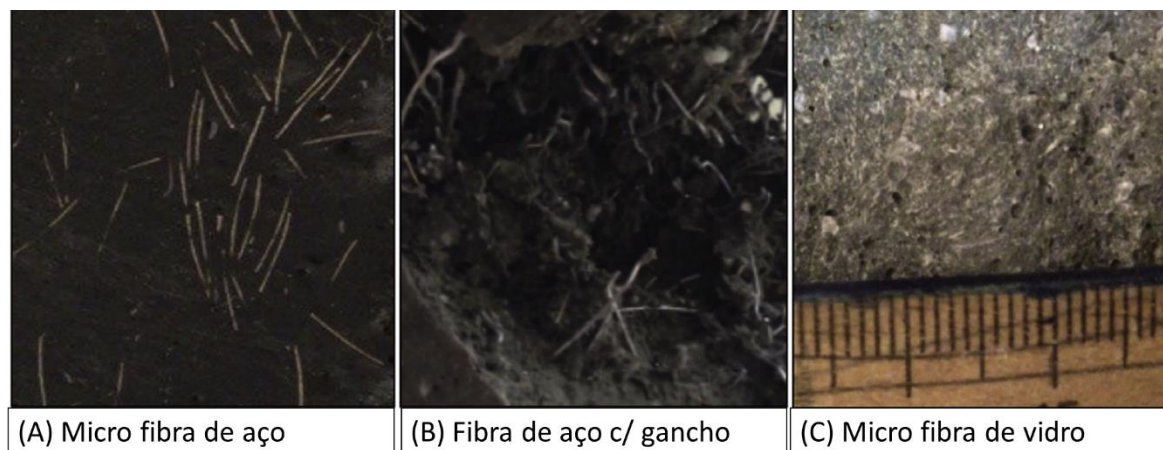


Figura 8 - Distribuição de fibras (a) Microfibras recobertas com latão, (b) fibra de aço com gancho e (c) microfibras de vidro. Adaptado de Gesoglu et al (33).

Um método de fabricação de peças de concreto recente e que promete aumentar em muito o volume de fibras é o *Slurry Infiltrated Fiber Concrete* (SIFCON). Neste processo, as fibras são acomodadas no molde e posteriormente realiza-se a infiltração de uma argamassa bastante fluída. Aliando a este método e com intuito ecológico, Sengul (34) utilizou fibras metálicas oriundas de pneus velhos pela separação mecânica e posterior pirólise. Em seus resultados, foi possível verificar que a resistência a compressão não é uma propriedade muito afetada pela presença das fibras de reforço, contudo em solicitações como flexão e *Splitting* foram mais afetadas, principalmente quando volume de fibras era de 5%, indicado na Figura 9. Devido a razão de aspecto ser muito elevada e a variação de espessura também ser significativa, optou-se por distribuir as fibras aleatoriamente, como é ilustrado na Figura 10.

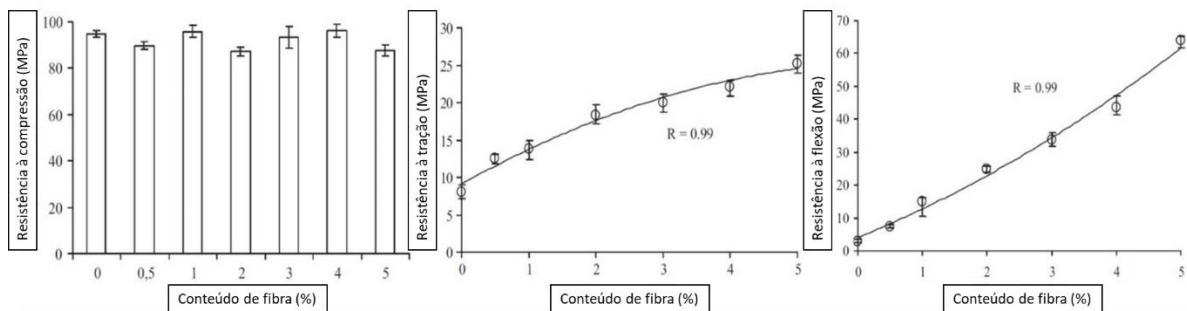


Figura 9 - Gráficos de resistência a flexão, compressão e *splitting* em função do volume de fibras. Adaptado de Sengul (34).

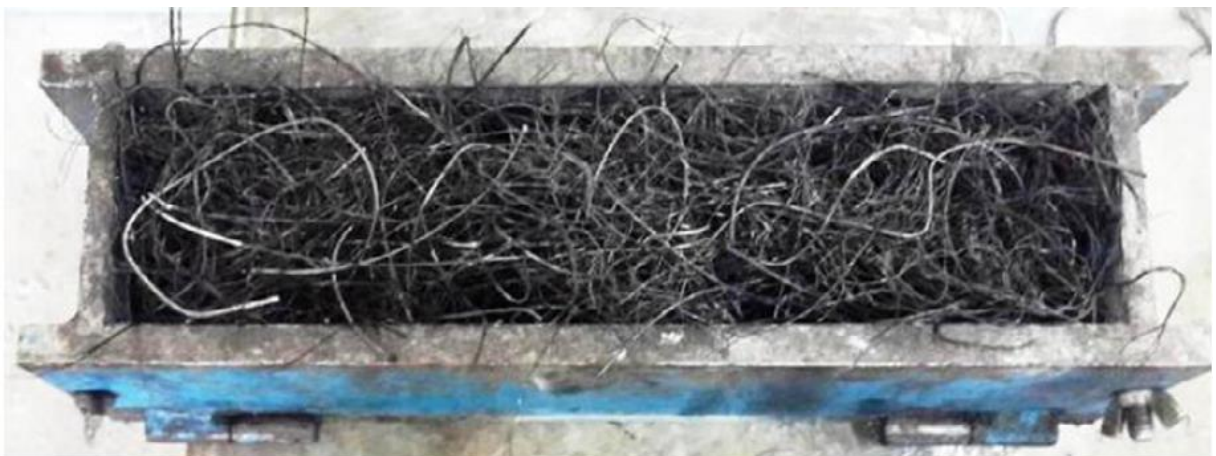


Figura 10 - Disposição das fibras metálicas no molde. Sengul (34).

4.9.2 Fibras Poliméricas

O uso de fibras poliméricas em concreto pode ser atribuído pelas suas propriedades específicas (boa propriedade à tração quanto se leva em consideração a densidade o material). Fibras poliméricas são frequentemente adicionadas ao concreto para o controle de retração térmica do concreto e das fissurações.

Em sua pesquisa Baričević et al (35) pesquisou a influência da adição de microfibras poliméricas obtidas pela reciclagem de pneus velhos. Na sua pesquisa houve 3 grupos de amostras: o controle, a fibras como recebidas do centro de reciclagem e as fibras após o processo de limpeza e remoção da borracha remanescente. Foi possível concluir que à medida que as fibras são adicionadas à mistura a quantidade de vazios acumulados aumentava, creditando-se este efeito ao ar aprisionado entre as fibras. Outra conclusão foi de que para ciclos de congelamento, todas as fibras apresentarem respostas positivas, destacando-se as fibras recebidas sujas que ainda continham traços de borracha, como ilustrado na Figura 11. Supõe-se que a melhor resistência mecânica causada pelas variações volumétricas (oriundas do gelo e degelo) possa ser parcialmente atribuída a presença da borracha, uma vez que agentes incorporadores de ar não foram utilizados (o que é um procedimento corriqueiro em países de clima frio).

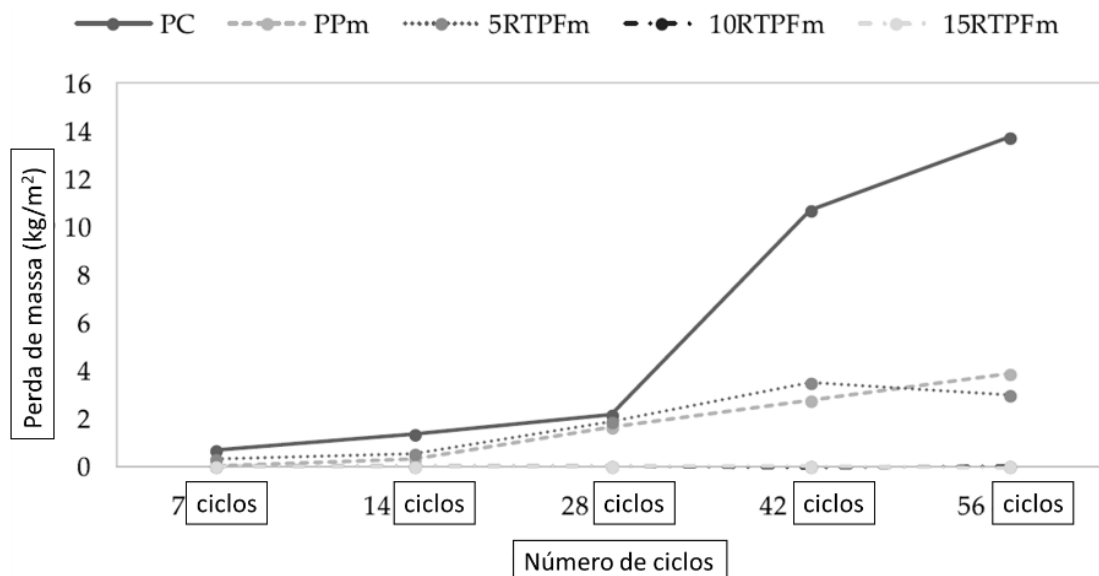


Figura 11 - Número de ciclos de congelamento versus a perda de massa. Adaptado de Baričević et al (32).

Um dos grandes problemas do uso de concreto em estruturas hidráulicas é a perda de material por abrasão. Sabendo que as fibras tem o poder de controlar a formação de trincas no concreto, Abid et al (36) propuseram avaliar o desempenho de fibras de PP e PVA em matriz cimentícia com concentrações de fibras de 0.5, 1.0, 1.5 e 2.0% em volume. No seu estudo foi possível verificar que as fibras de PP têm uma resposta superior as de PVA na perda de massa por abrasão por jato de água. Mais que isso, descobriram que à medida que a quantidade de fibras na matriz aumenta, a perda de

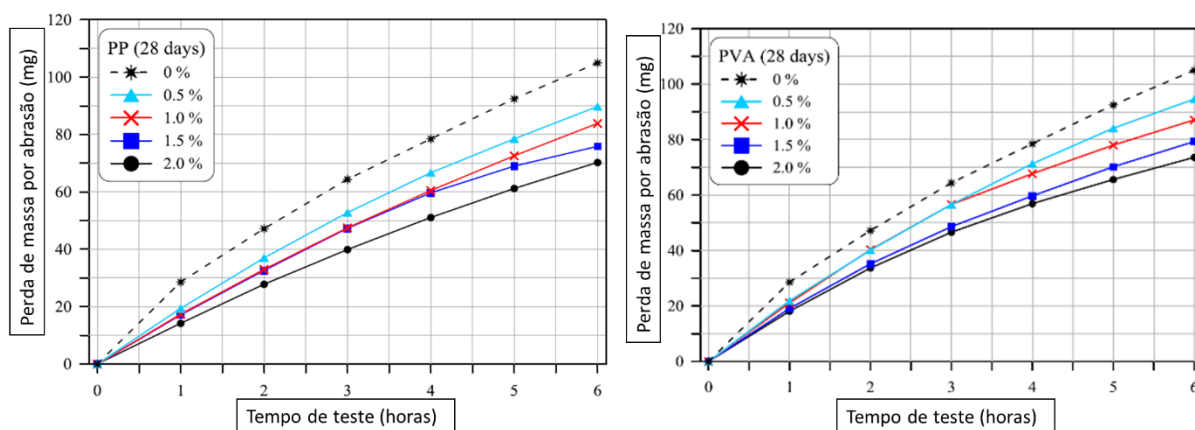


Figura 12 - Gráficos de perda de massa por abrasão em função do tempo de exposição para diferentes concentrações de fibras. No gráfico da esquerda para fibras de PP com tempo de cura do concreto de 28 dias e a direita concreto com fibras de PVA com cura de 28 dia

massa por abrasão diminui, como é indicado na Figura 12. Desta forma, o uso de fibras poliméricas para o reforço quanto a abrasão em concretos é uma prática promissora, contudo, como ressalva o autor, são necessários mais estudos para compreender melhor os fenômenos envolvidos.

Dentre os cimentos de alta performance (*high performance fiber reinforced cement composite – HPFRCC*), existe a família dos *Engineered Cementitious Composites (ECC)* que recebe este nome pelo conhecimento em micromecânica e mecânica da fratura envolvido no desenvolvimento do seu traço. Este tipo de compósito geralmente é associado com alta deformação, podendo alcançar até 5% na flexão, e excelente resistência mecânica, principalmente à flexão e à tração. Dentre as fibras mais utilizadas se encontra a fibra de PVA (polivinil álcool), que devido ao seu grupo hidroxila, tem uma excelente ligação com a matriz cimentícia. Estas fibras possuem um valor impeditivo para o uso em grande escala, pois, para diminuir a forte interação entre reforço e matriz, estas são oleadas, aumentando o custo. Pan et al (37) propuseram um estudo que visa misturar diferentes frações de fibras de PVA oleadas e não oleadas. No seu estudo, eles propuseram um método de dosagem para a

mistura das fibras de modo que as propriedades finais pudessem ser previstas com bastante exatidão, as composições estudadas estão ilustradas na Tabela 2. Eles propuseram 3 misturas diferentes para 3 diferentes critérios. A primeira mistura M7 (com somente fibras não oleadas) que apresenta o menor preço (2x preço do referência – sem fibras) e propriedades mecânicas inferiores (0,5% de deformação sob tração), a mistura M17 (um híbrido de fibras oleadas e não oleadas) com preço mediano (6,5X o preço do referência), com propriedades medianas (2,37% de deformação) e a M21 com preço elevado (11.5X o preço do referência) e propriedades ótimas (4,25% de deformação sob tração).

Tabela 2 - Composição das misturas (traços) propostas. Adaptado de Pan et al (37).

| COMPOSIÇÃO | CIMENTO | FLY ASH | AREIA/ LIGANTE | ÁGUA/ CIMENTO | ADITIVO | | V _F |
|------------|---------|------------|-------------------|------------------|-----------------------|---------------|----------------|
| | | | | | REDUTOR DE ÁGUA | NÃO OLEADA | |
| M1 | 1,0 | 1,2 | 0,36 | 0,3 | 0,0054 | 1,3 | - |
| M2 | 1,0 | 1,8 | 0,36 | 0,3 | 0,0052 | 1,3 | - |
| M3 | 1,0 | 2,4 | 0,36 | 0,3 | 0,0050 | 1,3 | - |
| M4 | 1,0 | 3,0 | 0,36 | 0,3 | 0,0048 | 1,3 | - |
| M5 | 1,0 | 3,6 | 0,36 | 0,3 | 0,0047 | 1,3 | - |
| M6 | 1,0 | 1,8 | 0,36 | 0,28 | 0,0083 | 1,3 | - |
| M7 | 1,0 | 1,8 | 0,36 | 0,32 | 0,0045 | 1,3 | - |
| M8 | 1,0 | 2,4 | 0,36 | 0,28 | 0,0080 | 1,3 | - |
| M9 | 1,0 | 2,4 | 0,36 | 0,32 | 0,0042 | 1,3 | - |
| M10 | 1,0 | 3,0 | 0,36 | 0,28 | 0,0078 | 1,3 | - |
| M11 | 1,0 | 3,0 | 0,36 | 0,32 | 0,0040 | 1,3 | - |
| M12 | 1,0 | 2,4 | 0,30 | 0,3 | 0,0050 | 1,3 | - |
| M13 | 1,0 | 2,4 | 0,42 | 0,3 | 0,0050 | 1,3 | - |
| M14 | 1,0 | 1,8 | 0,36 | 0,3 | 0,0020 | 0 | - |
| M15 | 1,0 | 1,0 | 0,36 | 0,3 | 0,0050 | 1,2 | - |
| M16 | 1,0 | 1,8 | 0,36 | 0,3 | 0,0054 | 1,4 | - |
| M17 | 1,0 | 2,4 | 0,36 | 0,28 | 0,0029 | 0,6 | 1 |
| M18 | 1,0 | 2,4 | 0,36 | 0,26 | 0,0032 | 0,6 | 1 |
| M19 | 1,0 | 2,4 | 0,36 | 0,28 | 0,0020 | - | 1 |
| M20 | 1,0 | 2,4 | 0,36 | 0,28 | 0,0025 | - | 1,6 |
| M21 | 1,0 | 2,4 | 0,36 | 0,28 | 0,0028 | - | 2 |

Nota: Ligante inclui cimento e fly ash; V_f fração volumétrica de fibra

4.9.3 Fibras Naturais

O uso de fibras naturais com matriz cimentícia e pesquisas nesta área são ainda pequenos. Em um estudo recente sobre argamassas permeáveis, Palomar et al (38) adicionaram perlita (um tipo de vidro vulcânico rico em SiO_2) e fibra de celulose da Fibracel® em diferentes relações com o intuito de melhor entender a relação entre composição, microestrutura e propriedade da argamassa permeável. Neste estudo foi possível verificar, entre outras coisas, que a adição de fibras naturais melhorava a propriedade acústica do compósito formado.

Em outro estudo de Palomar et al (39), os autores avaliaram a resposta mecânica, acústica e térmica de argamassa de revestimento com diferentes composições de fibras (naturais e de PP) e agregados leves (argila expandida, perlita e vermiculita). No seu estudo foi possível verificar que altos volumes de fibra diminuía em pelo menos um terço a condutividade térmica do compósito. Mais que isso, foi possível concluir que a concentração de fibras não influenciava muito na porosidade e que, por outro lado, a capilaridade era mais sensível.

Para a fabricação de um compósito reforçado mecanicamente com fibras naturais existem poucas rotas conhecidas. Para reforço de fibras aleatórias, Soroushian et al (40) sugerem criar uma suspensão contendo a polpa de fibras, cimento, areias e aditivos. Esta pasta é então pressionada contra um molde para eliminação do excesso de água. Posteriormente a chapa é levada ao vácuo, onde o restante da umidade é então eliminada com o auxílio de uma prensa (vide Figura 13).

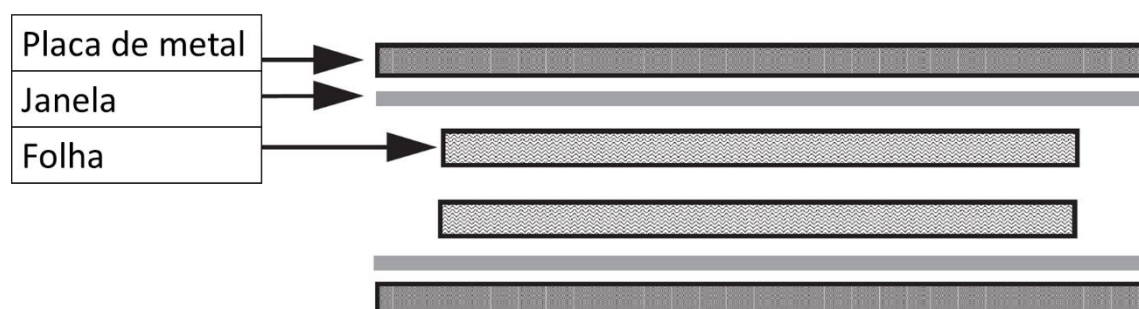


Figura 13 - Esquema da formação do compósito cimentício reforçado com fibras naturais. Adaptado de Soroushian et al (40).

O uso de fibras naturais como reforço mecânico em peças de concreto e seu comportamento mecânico foram bastante estudados por Ardanuy et al (41). Em seu

artigo eles mostram que o comportamento à flexão do compósito reforçado com fibras naturais é bastante diferente da pasta de cimento. Nesse há uma resposta frágil de baixa deformação, naquele um comportamento mais plástico, apresentando deformações bastantes expressivas para cimento, como pode ser observado na Figura 14. Em sua pesquisa utilizaram até 10% em volume de fibras.

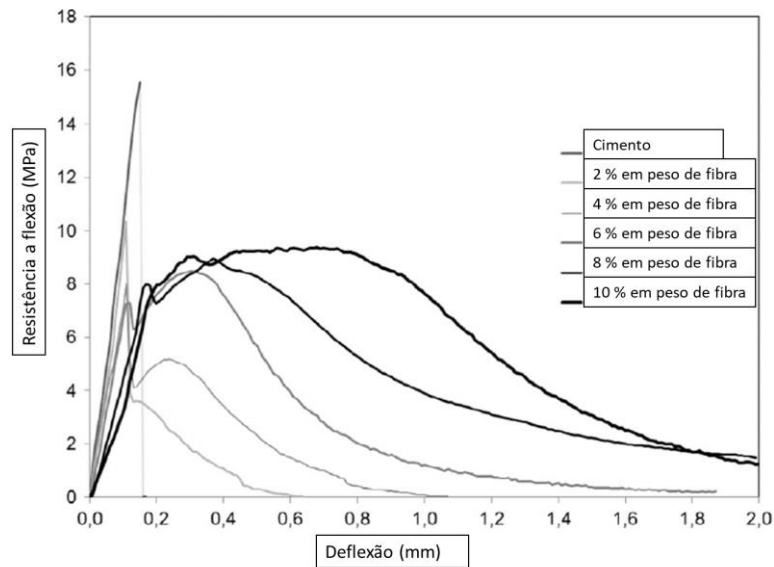


Figura 14 - Curva típica de tensão vs. deformação de cimento comparado com um compósito cimentício reforçado com fibras naturais. Adaptado de Ardanuy et al (38).

A fim de incorporar fibras longas de origem natural foi necessário adaptar métodos de compactação e *lay-up* muito semelhantes ao preparo de compósitos poliméricos do que de concreto tradicional. Neste âmbito, Silva et al (42), costuraram fibras de sisal com linha de algodão para garantir uma separação adequada dos feixes. Estas mantas foram então empilhadas em camadas alternadas de argamassa e mantas de fibras, como é ilustrado na Figura 15. Uma vez moldado o compósito, este foi levado à prensa para consolidação final.



Figura 15 - Processo de produção de compósitos cimentícios com fibras longas de sisal (42).

4.10 TIPO DE INTERAÇÃO/LIGAÇÃO NA INTERFACE

A compreensão dos diferentes modos de interação entre o reforço e a matriz é importante para se controlar as propriedades finais do compósito. Existem várias teorias de adesividade reforço/matriz. Chawla (43), por exemplo, sugere a seguinte classificação segundo a natureza da interação: ligação mecânica, física e química. Já Petrie (44), sugere seis teorias principais: da adsorção e molhabilidade, da difusão, das interações eletrostáticas, das ligações químicas e da camada limite fraca. O autor também ressalta que a teoria adesiva não foi completamente definida, variando-se a teoria para adequar ao substrato e reforço em questão (44).

Uma teoria de aderência que se propõe a prever a força adesiva entre camadas foi proposta por Sharpe (45). Para o autor, ao se analisar a adesividade entre duas superfícies como camadas de volume (aderentes 1, aderente 2 e adesivo) se está incorrendo no erro de considerar as camadas superficiais com propriedades idênticas às de volume. Na sua teoria, chamada de teoria da deformação mecânica ou teoria reológica de juntas adesivas, o autor sugere que o rompimento da camada se dá essencialmente de maneira coesiva nas camadas superficiais, desta forma, a previsão mecânica da magnitude da força interfacial será dependente das propriedades de fronteira dos materiais envolvidos. Há uma ressalva em sua teoria de que ele não considera forças interfaciais (Van der Waals, valência, eletrostática) ou mecânica, se concentrando nos fenômenos de fronteira, mas a compreensão dos fenômenos de fronteira é uma poderosa ferramenta prever o comportamento mecânico da adesão.

Existem diversas propostas para compreender os fenômenos de aderência entre duas superfícies, sendo cada uma das teorias propostas mais adequadas para um conjunto de materiais, não existindo uma teoria plena que explique por completo os fenômenos regentes em suas diversas configurações, muitas vezes, fazendo-se necessária a combinação de duas ou mais teorias para justificar os eventos (43) (46). O evento adesivo pode ocorrer em diversas escalas entre os materiais: para adesividade originárias do travamento mecânico, ou seja, em escala microscópica, a área superficial específica (área superficial por unidade de peso) é um dado de interesse. Pelo mecanismo eletrostático, a superfície carregada é a variável de interesse, logo atua sobre uma escala macroscópica. Por fim, eventos adesivos conduzidos por

efeitos de difusão e molhabilidade atuam em escala molecular e atômica. (46). Na Tabela 3, na qual está ilustrada as teorias mais recentes sobre a adesividade e a escala de ação. A seguir, seguem algumas das principais teorias adesivas destacadas pelo presente autor.

Tabela 3 - Tabela ilustrando a teoria adesiva e a sua escala de ação. Adaptado de Ebnesajjad (46).

| TEORIAS | ESCALA DE AÇÃO |
|----------------------------|----------------|
| Travamento Mecânico | Microscópica |
| Eletrostático | Macroscópica |
| Difusão | Molecular |
| Molhabilidade | Molecular |
| Ligação Química | Atômica |

4.10.1 Ligação Mecânica ou Travamento Mecânico

A ligação mecânica é reconhecida pelo intertravamento entre as duas superfícies de interesse: reforço e matriz. Esta interação também pode ser mencionada como ligação de atrito ou de fricção. Na Figura 16 está exemplificado o mecanismo de funcionamento com a presença de esforços normais e tangenciais. A irregularidade das duas superfícies – rugosidade- em conjunto com uma força cisalhante, contando ou não com esforço normal junto à superfície, comprimindo-a, resulta na ligação mecânica. Este tipo de interação não necessita de ligação química para ocorrer, bastando haver contato físico suficiente entre as duas superfícies para que haja a transferência de esforços paralelo a esta superfície. (43) (44) (45)

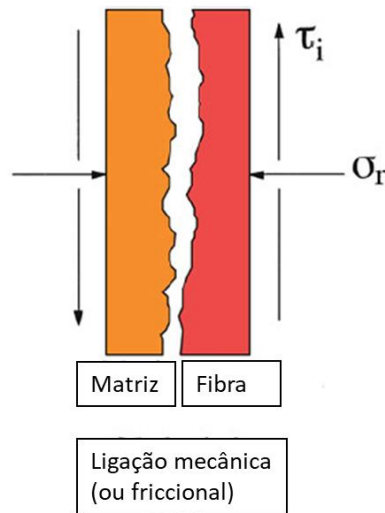


Figura 16 - Ligação mecânica por atrito com a presença de esforços normais(σ_r) e tangenciais(τ_i). Adaptado de Chawla (43).

4.10.2 Ligação Física

A ligação do tipo física consiste em qualquer ligação secundária ou de van der Waals, ponte de hidrogênio e ligações dipolo, ou seja, qualquer ligação fraca. Esta ligação ocorre em distâncias curtas, desta forma, um contato íntimo entre as superfícies deve estar presente. A energia associada a esta ligação é da ordem de 8-16 kJ/mol. (43)

4.10.3 Ligação Química

Este tipo de ligação envolve todos os tipos de ligação primária -covalente, iônica e metálica-, portanto alta energia de ligação são encontradas, estas estão na faixa de 40-400 kJ/mol. Visto que este tipo de ligação envolve o transporte atômico ou molecular, uma solução sólida ou composto pode se formar na interface, levando ao espessamento deste. (43). Para Petrie, adesivos que contenham grupos funcionais reativos, como hidroxilas ou carbonilas, tentem a aderir mais firmemente ao substrato que possua também possua estes grupos funcionais (44).

4.10.3.1 Por dissolução

Este subgrupo da ligação química ocorre quando há uma interação eletrônica entre as superfícies. Para que este tipo de interação ocorra é necessário que não haja contaminação, pois é imperativo que haja contato íntimo entre as superfícies em escala atômica. (43). Segundo Petrie, esta interação somente ocorre em distâncias

inferiores à 0.5 nm e sua efetividade reduz exponencialmente com o sexto ou sétimo da distância. (44)

4.10.3.2 Por reação

As ligações de reação são caracterizadas pela transferência de íons, átomos ou moléculas entre as superfícies do reforço e da matriz, logo é um processo governado por difusão. Com a finalidade de melhorar a interação entre as partes envolvidas, tratamentos oxidativos como o uso de agentes de acoplamento são regularmente utilizados (43). A Figura 17 ilustra o papel do silano como agente de acoplamento entre uma matriz e o reforço.

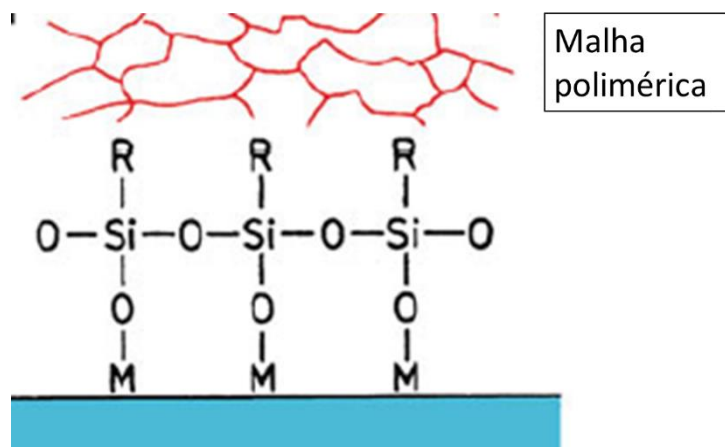


Figura 17 - Exemplo de compatibilidade de matriz e reforço com o uso de silano como agente de acoplamento. Adaptado de Chawla (43).

A teoria da difusão é particularmente aplicada quando as entidades em questão são de origem polimérica. Para que haja difusão molecular é importante que as entidades envolvidas sejam poliméricas e que estas estejam em temperatura suficientemente elevada para promover a mobilidade molecular. Este é um processo de dois estágios: o primeiro implica na molhabilidade de uma superfície em relação à outra seguido pelo estágio de interdifusão molecular, como exemplificado pela Figura 18. (44) (45)

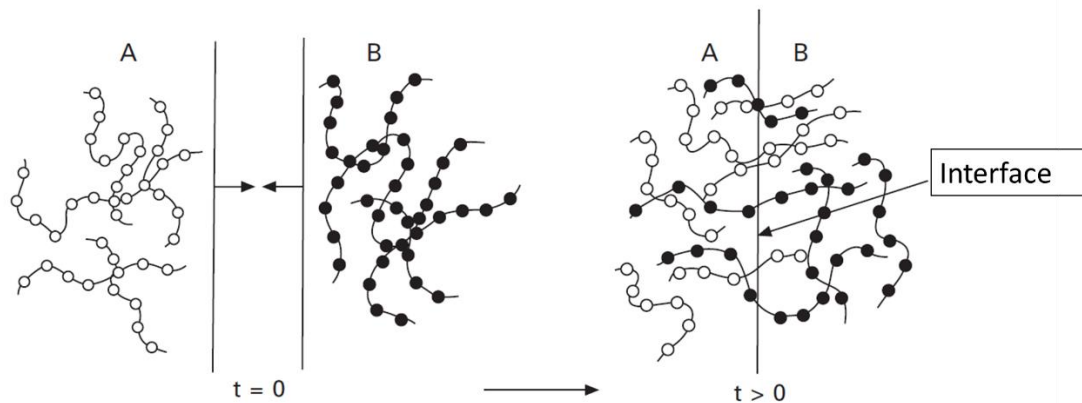


Figura 18 - Interdifusão molecular através de uma interface. Adaptado de Petrie (44).

4.10.4 Por adsorção ou molhabilidade

Nesta teoria a adesividade das duas superfícies resulta da interação de forças superficiais atrativas (Van der Waals ou secundárias). Para haver uma boa aderência entre o adesivo e a superfície, o primeiro deve ser capaz de molhar o último, não sendo separados por uma camada superior que alguns angstroms. Uma boa molhabilidade implica em que o adesivo flua sobre a superfície do substrato, preenchendo a superfície por completo, como ilustrado na Figura 19. Uma boa molhabilidade ocorre quando o substrato possui elevada energia superficial e o líquido que o molhará, baixa (44).

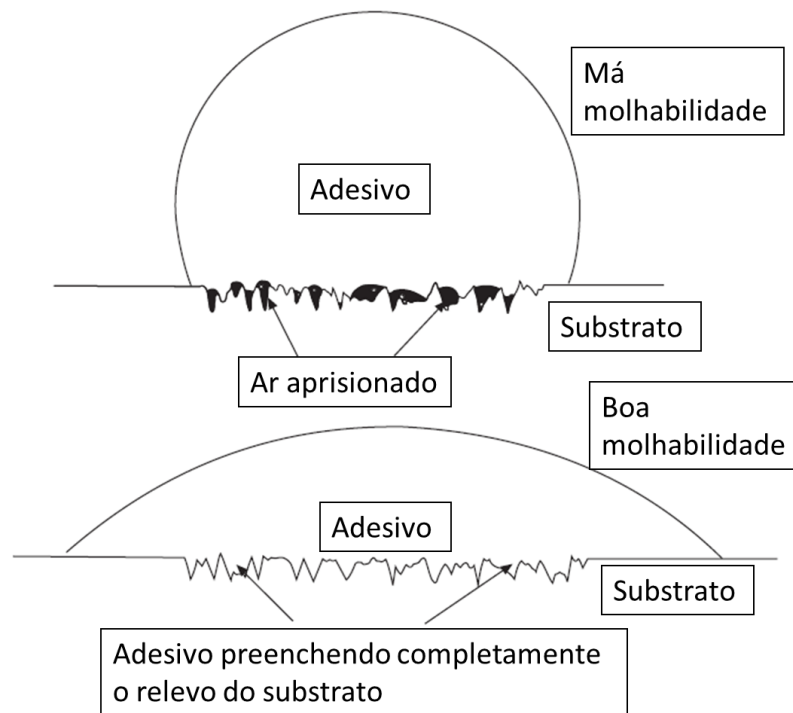


Figura 19 - Ilustração de boa e má molhabilidade de um adesivo sobre um substrato. Adaptado de Petrie (44).

4.10.5 Considerações sobre fibras poliméricas em matriz cimentícia

A adesividade das fibras poliméricas e a matriz pode ser compreendida de maneira energética. A energia envolvida no processo de separação de duas superfícies ligadas (adesivadas) é uma função complexa que envolve a energia adesiva (energia necessária para se formar duas novas superfícies) e das propriedades dissipativas do adesivo e do substrato, que para o caso de materiais poliméricos envolve o comportamento viscoelástico. Em outras palavras, parte da energia necessária dada ao sistema é perdida na ruptura da ligação do adesivo/substrato, bem como no fluxo viscoso do polímero, que por sua vez depende da temperatura, velocidade de separação e frequência do sistema. A equação (1) proposta por Gent *et Shoultz* (47):

$$G = W \cdot \Phi(\alpha_t \cdot V) \quad (1)$$

onde G é a energia de aderência, W é a energia de aderência termodinâmica, Φ é a função de dissipação, α_t é a fator de deslocamento de equivalência tempo/temperatura de William-Landel-Ferry e V é a velocidade de separação.

Baseando-se nos estudos de Gent *et Shoultz* (47), Pakravan HR *et al* (48) propuseram uma análise simplificada da interação de fibras poliméricas com a matriz cimentícia.

Os autores separaram a influência energética da ligação (trabalho termodinâmico, quebra das interações químicas interfaciais) com a porção dissipativa, a equação (2):

$$G = W \cdot (1 + \varphi) \quad (2)$$

onde G é a energia de aderência, W é a energia de aderência termodinâmica e φ é a função de perda dissipativa.

Pakravan HR et al propôs estudar três tipos de fibras: PP, acrílica e Nylon 66, todas em matriz cimentícia de relação água/cimento de 0,5. No seu estudo, os autores afirmam que a magnitude da interação química(W) entre as partes é várias vezes menor que a função dissipativa(φ). Como era esperado, a fibra de PP apresentou a menor interação química com matriz, contudo apresentou resultados semelhantes ao Nylon 66 no ensaio mecânico *pullout*, apesar deste último possuir uma maior interação química com a matriz. A proposta para o entendimento deste fenômeno tem como base dois fenômenos. O primeiro envolve a deformação da fibra (alongamento), levando ao amortecimento das tensões (dissipando energia). O segundo leva em consideração a baixa interação entre a fibra e a matriz, promovendo poros na interface. Estes espaços permitem o crescimento de grandes cristais de hidróxido de cálcio, que por sua vez aumentam a energia friccional (energia adesiva), elevando a perda de energia do sistema como um todo. Ambos os efeitos podem ser visualizados na Figura 20. Os resultados encontrados demonstram a importância na compreensão dos fenômenos de dissipação pseudo-elástica de compósitos de matriz cimentícia reforçados com fibras poliméricas, não se restringindo inteiramente aos fenômenos de ligação química. (48)

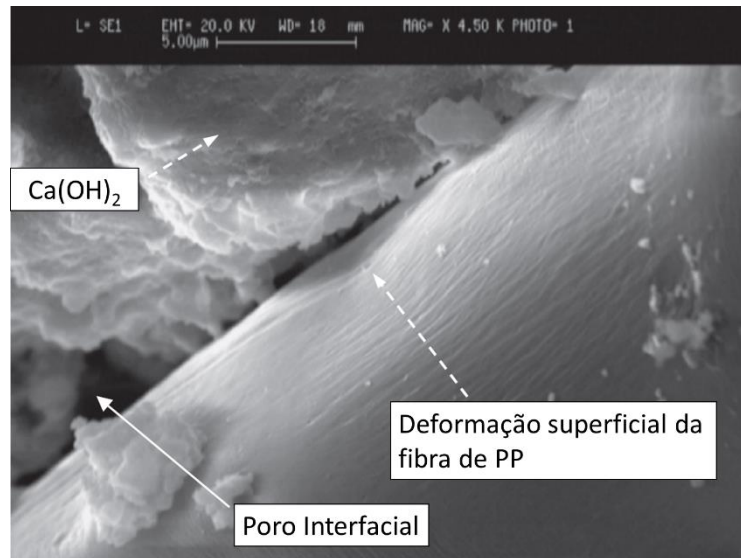


Figura 20 - Micrografia de MEV da zona de fratura da fibra de PP em compósito cimentício. Adaptado de Pakravan HR et al (48).

As energias de trabalho termodinâmico (W) e dispersivas (φ) variam de acordo com a relação água/cimento e com o tempo de cura do cimento. Quanto maior a idade do cimento, maior será a energia dissipativa associada, pois mais densa a matriz se torna, ancorando melhor a fibras, facilitando os efeitos previamente discutidos de deformação como absorção energética. Em complementação, quanto maior a idade da matriz, menor será a contribuição do trabalho termodinâmico, atribuindo-se esta queda à diminuição da água disponível; esta responsável pela adesividade química. De maneira análoga, quanto maior a relação água/cimento da matriz, maior será o aporte do trabalho termodinâmico no trabalho de adesão. Desta forma, apesar de uma melhora nas interações químicas seja de vital importância para confecção de um compósito, as interações mecânicas em de amortecimento/dissipação entre a fibra a matriz devem ser levadas em consideração, ou seja, não se pode escolher o reforço baseando-se apenas na estrutura química da fibra. (49)

4.11 MODIFICAÇÃO/TRATAMENTOS DE FIBRAS POLIMÉRICAS PARA REFORÇO.

O tratamento superficial de polímeros é uma maneira de modificar o substrato superficialmente, adequando aos requisitos necessários em questão, sem que propriedades de volume, como módulo de elasticidade e resistência mecânica, sejam afetadas (50). Desta forma, um dos objetivos destes tratamentos é adequar a energia superficial para se obter um conjunto sob medida e é este que será abordado mais adiante.

Segundo a sua natureza, os tratamentos superficiais podem ser classificados como: mecânicos, químicos ou energéticos (físicos). Estes têm a finalidade aumentar a energia superficial do substrato para melhorar a molhabilidade deste (44). Outra maneira de modificar a superfície e, portanto, criando uma interface sob medida é utilizando agentes de acoplamento. Por fim, é possível adicionar aditivos durante o processamento do polímero para que este melhore sua molhabilidade, como é o caso do polietileno enxertado com anidrido maleico (PEAM) cuja interação dos grupos hidroxila alteram a energia superficial (51).

4.11.1 Tratamentos Físicos

O plasma, também pode ser conhecido como o quarto estado da matéria (52), é um gás ionizado, ou seja, o elétron não está mais intimamente ligado ao átomo ou à molécula, que agora apresenta carga positiva, mantendo o sistema neutro (53). A energia necessária para ionizar o gás pode ser atingida de diversas maneiras: pela energia térmica proveniente de reações exotérmicas (que o caso mais comum, representando 99% do universo visível), por compressão adiabática, por raios de partículas neutras (que possuem a vantagem não se perturbarem por campos elétricos ou magnéticos), por raios de partículas carregadas (especialmente elétrons e fótons) e por campo elétrico em um gás neutro (industrialmente o método mais comum) (54).

O plasma pode ser classificado de acordo com a voltagem e corrente de excitação, como mostrado na Figura 21. Quanto a corrente de excitação é alta há a formação do plasma luminescente, já quando a corrente e a voltagem necessários são menores o plasma corona é formado. O plasma também pode ser classificado de acordo com a sua temperatura. Quando a temperatura do elétron é muito superior à do íon, que por sua vez é muito superior à do gás, o plasma formado é dito frio. Se as temperaturas do elétron e do gás forem semelhantes, o plasma formado é dito quente (que é a forma mais comum de plasma) (55). Durante o presente trabalho será utilizada a nomenclatura de plasma ao vácuo, salientando o método de obtenção deste e não a sua classificação usual de plasma luminescente frio em baixas pressões.

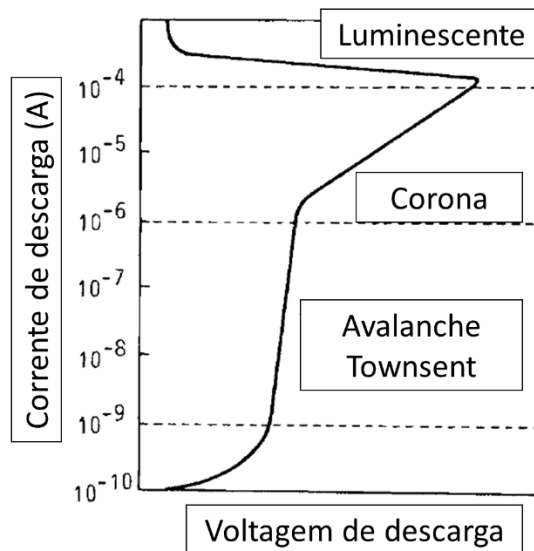


Figura 21 - Representação gráfica da relação corrente x tensão e a classificação do plasma. Adaptado de Wasa (55).

Uma das técnicas utilizadas para funcionalizar e, portanto, modificar a superfície dos polímeros é a descarga corona. Com o auxílio de um transformador de alta tensão, dois eletrodos separados por um gás que, uma vez excitado, se dissocia em torno de dois eletrodos, formando o plasma. Como o plasma formado pela descarga corona não é uniforme, pois a densidade de plasma cai rapidamente com a distância do ponto que o gerou formado do eletrodo é muito importante para determinar a área afetada e sua intensidade (56). Estes espécimes formados podem reagir com a superfície do polímero, quebrando a macromolécula e introduzindo grupos polares derivados do oxigênio (majoritariamente COH, C=O e C-O), ativando-a. (57)

O plasma luminescente é outra técnica utilizada para ativar a superfície de um material. Esta técnica envolve um reator no qual estará em pressão menor que 600 Pa, uma bomba de vácuo, uma fonte de alta frequência, que pode variar de kHz até GHz, e um gás. (56) A natureza do gás determinará a natureza das espécies ionizadas e desta forma se a energia superficial do substrato podendo aumentar ou diminuir. Tratamento com gases como CF₄ e SF₆ levam ao aumento do ângulo de contato e diminuição da energia superficial, já quando se utiliza oxigênio, nitrogênio, amônia, argônio ou hélio há uma diminuição do ângulo de contato e um aumento da energia superficial. (58)

Tanto o processo por descarga corona como por plasma ao vácuo são técnicas que promovem a oxidação do polímero, aumentando a sua molhabilidade devido a criação

de grupos polares, desta forma aumentando a interação química entra o reforço (fibra) e a matriz (pasta de cimento). O mecanismo de oxidação do PP na descarga corona sugerido por Sellin *et Campos* (57) inicia pela excitação do gás graças à diferença de potencial aplicada entre os eletrodos; dissociando algumas moléculas de gás. Estas entidades ativas reagem com a cadeia polimérica, que por sua vez também está ativa, pois algumas de suas ligações moleculares foram quebradas. Esta reação geralmente promove a formação de grupos do tipo COH, C=O e C-O. O esquema sugerido por Sellin *et Campos* encontra-se de maneira resumida na Figura 22.

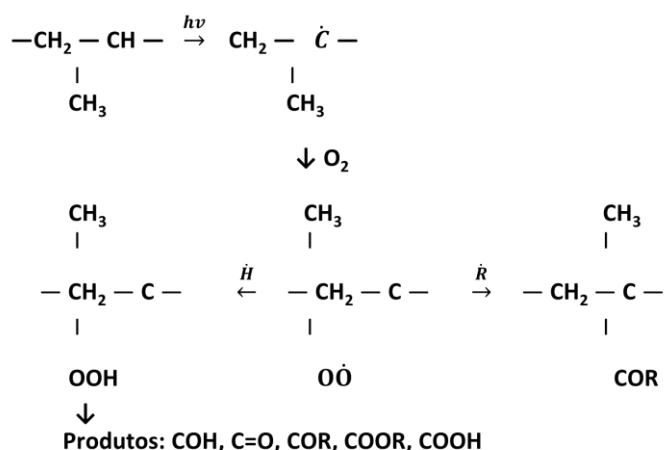


Figura 22 - Mecanismo de oxidação do PP na descarga corona. Adaptada de Sellin *et Campos* (57).

O tratamento corona assume usualmente a forma de uma série de micro descargas, cujo tamanho varia de dezenas a centenas de micrometros em diâmetro e são distribuídos em centenas de descargas por centímetro quadrado (59). Quando o tratamento aplicado for severo, existe a possibilidade da formação de um material de baixo peso molecular oxidado (*low-molecular-weight oxidized material* - LMWOM) que não é firmemente aderido ao substrato, sendo ele a causa da baixa adesividade (60). LMWOM é um produto solúvel em líquidos polares como água, álcool e acetona (61), de forma que após tratado e enxaguado com água somente os produtos com maior oxidação permanecem presentes, aqueles de maior massa molecular são lavados (62). Quando a energia de ativação por unidade, E_j , for superior a 4 kJ/m² a energia desprendida pelo plasma quebra as ligações do PP, oxidando-o. Se esta energia for superior a 5 kJ/m², a estrutura do polímero se altera, há um aumento da rugosidade com o aparecimento de uma superfície granular. O LMWOM só surge em energia superior a 8 kJ/m² e em descargas superiores a 10 kJ/m² a amostra sofre

muito dano, apresentado craquelamento nas bordas (62). A energia de ativação por unidade pode ser calculada pela equação (3):

$$E_j = \frac{P}{L \cdot v} \quad (3)$$

onde E_j é a energia de ativação por unidade (kJ/m^2), P é a potência da descarga corona (W), L é o comprimento do eletrodo utilizado para a descarga (m) e v é a velocidade aplicada (m/s).

A redução na aderência após uma longa exposição ao plasma não é exclusividade do tratamento por descarga corona, há evidências também de excesso de tratamento e dano à aderência também em plasma em baixa pressão e na combinação do ozônio com a irradiação ultravioleta (63). No tratamento do PTFE em plasma de baixa pressão com a presença de hidrogênio, todas as amostras aumentaram o seu ângulo de contato de $62-67^\circ$ para $84-90^\circ$ em tempos que variaram de 10-120s após o processo de limpeza. Creditou-se este aumento da hidrofobicidade pela remoção de produtos de degradação do tratamento aplicado (64). E.M.Liston *et al* alertam que a super exposição a tratamentos oxidativos da superfície pode levar a um excesso de ligações químicas rompidas, manifestando-se com a formação de LMWOM (65). Num estudo comparativo do efeito dos tratamentos corona e plasma em baixa pressão nas propriedades de superfície e adesão de polímeros em PE/PET, Sapieha *et al* encontraram que ambos os tratamentos possuíam um tempo ótimo e que uma vez ultrapassado, as propriedades adesivas reduziam. Os autores afirmam que estes eventos são governados pelo mesmo mecanismo: em tratamentos prolongados um excesso de grupos carboxílicos são formados a partir do rompimento da cadeia polimérica, que por sua vez está relacionado com a formação de LMWOM (66).

Num estudo proposto por Cáceres *et al* (67), a energia aplicada por descarga corona sobre um substrato de copolímero de PP foi analisado. No seu estudo, foi possível verificar a diferença morfológica superficial do polipropileno em diferentes energias de descarga corona. É possível visualizar na Figura 23 que à medida que o tratamento por descarga corona aumenta a sua energia de excitação, maior a formação de uma estrutura granular. Para os autores, as formações granulares são na sua maioria aglomerados de LMWOM criados pelo excesso de exposição. A equação (4) para cálculo da energia do tratamento por descarga corona utilizada pelo autor foi:

$$CDE = \frac{V \cdot i \cdot t}{S} \quad (4)$$

onde CDE é a energia da descarga corona (J/cm^2), V é a voltagem da descarga corona (volts), i é a corrente da descarga corona (amperes), t é o tempo de tratamento (s) e S é a superfície da placa de metal (cm^2).

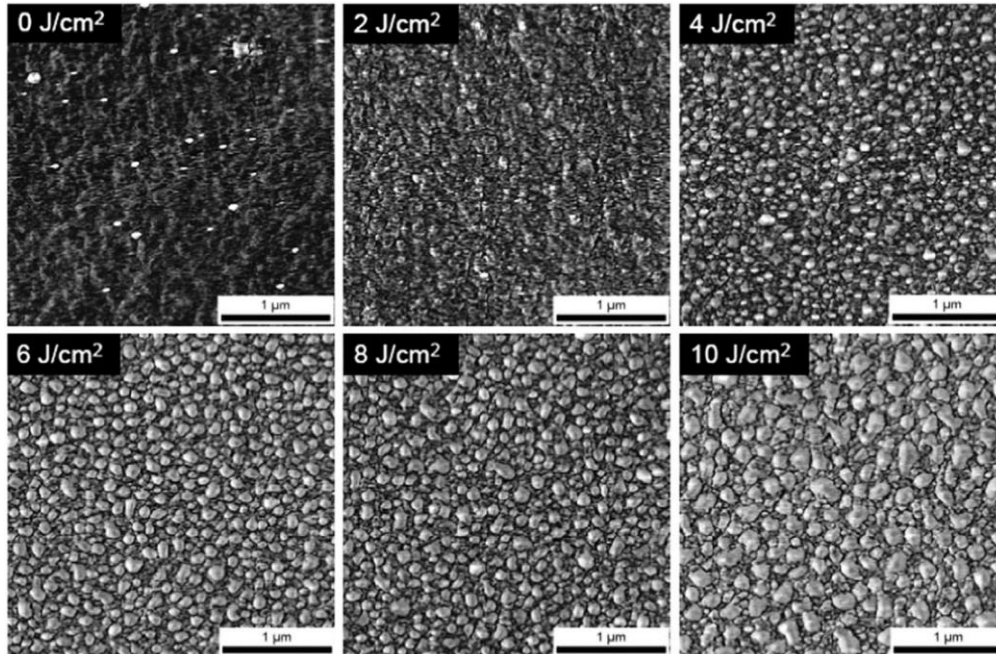


Figura 23 - Modificação morfológica da superfície do filme de PP após o tratamento por descarga corona mostrado por ATR em contraste de fase. Adaptado de Cáceres *et al* (67).

Como comentado anteriormente por Izdenska (62), quando o tratamento superficial atinge um certo grau energético, a morfologia superficial se altera. Para Pandiyaraj *et al* (68) a interação da superfície do polímero com espécimes de alta energia provenientes do plasma pode causar uma rápida remoção de contaminantes de baixo peso molecular, este processo é conhecido como limpeza por plasma ou plasma *etching*. Se este processo prosseguir, há a cisão e remoção de partes da cadeia polimérica. O início do processo de *etching* é rápido e desacelera com o tempo. Existem duas explicações para este fenômeno: a primeira que este ataque se dá predominantemente sobre a região amorfa do polímero. Quando a disponibilidade desta região diminui, o processo desacelera. A segunda é a possibilidade de recombinação dos fragmentos ejetados. Os autores comprovaram a sua teoria da modificação morfológica da superfície e da perda de massa da amostra em função do tempo de exposição. O AFM das amostras por tempo (Figura 24) e o gráfico da variação de massa por tempo (Figura 25) estão ilustradas abaixo.

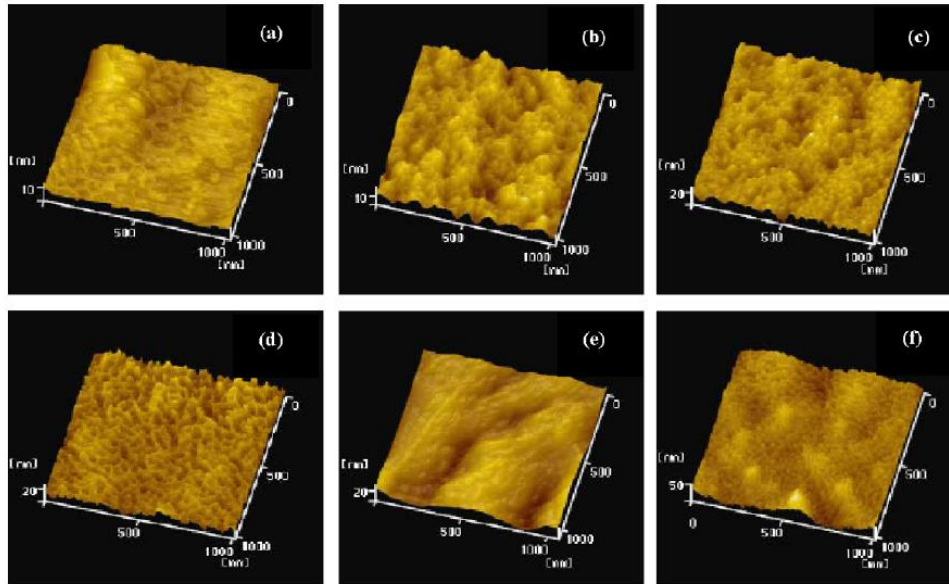


Figura 24 - Topografia por AFM do filme de PP tratado por plasma com tempos diferentes de exposição: (a) não tratado, (b) 2 min, (c) 5 min, (d) 10 min, (e) 15 min e (f) 20 min. Adaptado de Pandiyaraj *et al* (68).

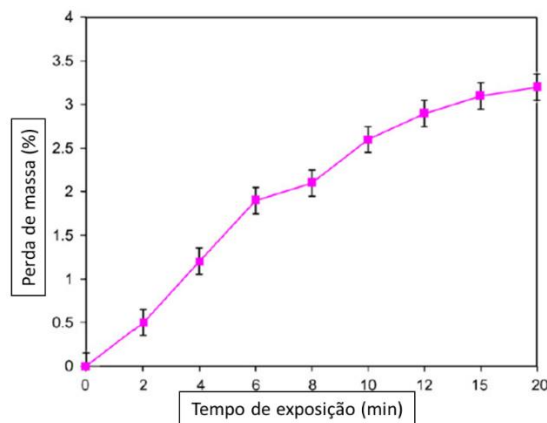


Figura 25 - Gráfico de perda de massa da placa de PP por tempo de exposição. Adaptado de Pandiyaraj *et al* (68).

Com o propósito de melhorar a adesão entre a fibra e a matriz Wu *et al* (11) pesquisaram a aderência em fibras de PE com diferentes tratamentos. O autor utilizou duas potências: 100 e 300W, quatro tipos de gás (Argônio, Amônia, Oxigênio e Ar), pressão inicial de 100 mTorr, fluxo de 58 ml/min, tempo de 1, 5 e 10 min de tratamento. Para verificar a eficácia dos tratamentos, as amostras foram ensaiadas pelo ensaio mecânico *pullout*. Em sua pesquisa foi possível verificar que prolongar o tratamento para além do tempo ótimo não aumentaria consideravelmente o poder adesivo da fibra. Um resumo dos resultados encontrados está apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Tabela com a máxima melhora nas propriedades de interface pelos diferentes tratamentos a plasma. (11).

| GÁS | POTÊNCIA (W) | LIGAÇÃO, T/T ₀ | TENACIDADE, F/F ₀ | TEMPO ÓTIMO (MIN) |
|----------|--------------|---------------------------|------------------------------|-------------------|
| Argônio | 100 | 3,5 | 4,9 | 10 |
| | 300 | 4,5 | 6,9 | 5 |
| Amônia | 100 | 3,7 | 3,6 | 1 |
| | 300 | 2,8 | 3,8 | 1 |
| Oxigênio | 100 | 4 | 5,4 | 10 |
| | 300 | 6,3 | 1,3 | 10 |
| Ar | 100 | 4 | 3,8 | 10 |
| | 300 | 6 | 0,7 | 10 |

T = ligação friccional; F = Tenacidade Interfacial; T₀ e F₀ = referente à amostra controle

O tratamento a plasma também pode ser usado para diminuir a molhabilidade de uma superfície, como é o caso do tratamento a plasma frio com metano. Neste tratamento o metano pode gerar fragmento de sólidos e até mesmo se polimerizar, sendo este produto adsorvido pela superfície do material. Em um estudo de Barra et al (69) para melhora nas propriedades de um compósito de cimento e fibra de sisal, o autor fez uso deste tratamento com o propósito de impedir a formação de cristais de hidróxido de cálcio no interior das fibras durante a cura do cimento e o ataque de outros íons em suspensão sobre a superfície da fibra. Em seu ensaio de absorção de água, foi possível verificar que as fibras tratadas por este método diminuía pela metade a absorção total. A efetividade do tratamento também foi avaliada pela modificação do ângulo de contato da fibra, que subiu de 83° para 105°. Ensaio de *pullout* foram realizados confirmando que o tratamento modificou a superfície a ponto de aumentar a resistência e mudar o perfil de arrancamento. A Figura 26 do ensaio mecânico de *pullout* com a micrografia das fibras com e sem tratamento após este ensaio. Nota-se que o atrito lateral foi muito maior nas fibras tratada que aquelas não tratadas.

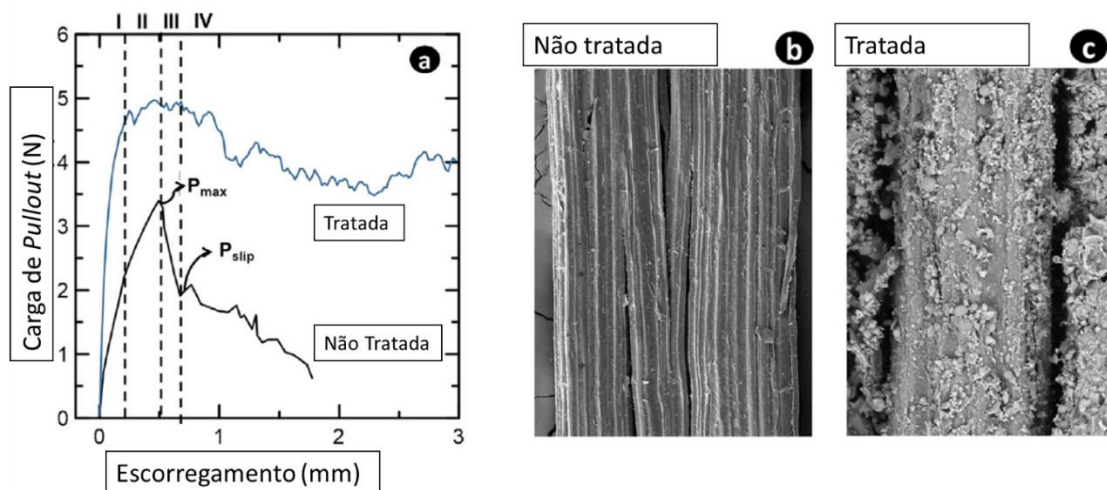


Figura 26 - (a)Gráfico de *pullout* das fibras tratadas a plasma frio com metano, (b) imagem das fibras não tratada após o *pullout* e (c) imagem da fibra tratada após o *pullout*. (69).

O apelo por tecnologias e materiais menos danosa ao meio ambiente é foco de muitos estudos atualmente. O uso de fibras recicladas de PET para melhoramento de performance de compósitos cimentícios foi objeto de estudo de Trejbal et al (70). No seu estudo o autor propõe o uso de plasma em atmosfera de oxigênio para a formação de grupos polares sobre a superfície da fibra e, por consequência, melhorar a sua adesividade com a matriz cimentícia. Neste trabalho foram analisados cinco grupos de cimentos: um referência, dois de fibras de PET comercial sendo um com e outro sem tratamento a plasma e, por fim, o mesmo para fibras PET recicladas. Ambas as fibras apresentaram mudança morfológica após o tratamento a plasma, corroborando com a efetividade do tratamento houve também uma mudança mensurável na diferença de ângulo de contato medido, como é demonstrado na Tabela 5. Assim como ocorreu com outros autores, a resistência a compressão não foi melhorada de forma significativa, a exceção da fibra reciclada com tratamento que apresentou piora nesta propriedade, atribuindo-se esta perda ao fato destas apresentarem uma seção menor após o tratamento que as outras fibras.

Tabela 5 - Influência do tratamento a plasma com atmosfera de oxigênio em função do tempo sobre fibras de PET comerciais virgens e recicladas. Adaptado de Trejbal et al (70).

| DURAÇÃO DO TRATAMENTO [MIN] | ÂNGULO DE CONTATO [°] | |
|-----------------------------|-----------------------|---------------|
| | PET PRIMÁRIO | PET RECICLADO |
| 0 | 65 ± 10 | 64 ± 8 |
| 4 | 27 ± 8 | 29 ± 10 |
| 8 | 24 ± 7 | 22 ± 6 |
| 16 | 26 ± 8 | 23 ± 7 |

4.11.2 Tratamentos Químicos

Tratamentos químicos em fibras para uso em compósitos cimentícios é um procedimento bastante raro e a literatura sobre este assunto é escassa. Um maneira de oxidar a superfície do polímero é pela imersão do substrato em solução que segundo Fourche (58) podem ser apenas soluções salinas de ácido sulfúrico ou crômico, podendo contar com a presença de ácido fosfórico. Este autor ressalva que este ataque aumenta a rugosidade da superfície do substrato, já que as áreas mais fracas possuem a preferência ao ataque. Com esta solução a molhabilidade também é incrementada pela presença de grupos polares como C-OH, C=O, COO e SO₃H que são facilmente observados em infravermelho e XPS.

Adicionalmente ao tratamento sugerido a cima, Akand et al (71) estudaram quatro diferentes tratamentos químicos para melhorar a interação de fibras de PP(1% Vf) em matriz cimentícia. O primeiro tratamento é dito como *porification*, uma vez que agressividade do tratamento com Bromo aquoso é capaz de induzir rugosidade e porosidade sobre a fibra. O segundo tratamento envolvia em mergulhar as fibras em um detergente não iônico. O terceiro tratamento envolvia em mergulhar as fibras já tratadas por *porification* em uma solução aquosa de polivinil acetato (PVAC). O último tratamento consistia em mergulhar as fibras em um banho de ácido sulfúrico 10% e dicromato de sódio. Para verificar a eficácia de cada tratamentos foram analisados: a absorção de água pelas fibras, a porosidade do compósito formado, AFM, resistência ao *pullout*, resistência a flexão e a compressão, vide Figura 27 que mostra a absorção de água em função do tempo e do tipo de tratamento imposto, destacando-se o tratamento com detergente não iônico.

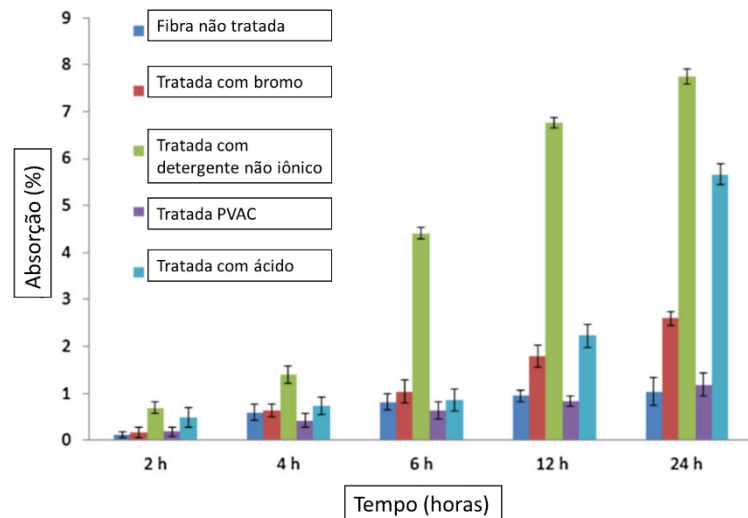


Figura 27 - Comparação entre os diferentes tipos de tratamentos químicos e a absorção de água. Adaptado de Akand et al (49).

Foi possível verificar que a variação na porosidade não foi significativa, apesar na mudança na rugosidade encontrada pelo AFM. A variação de absorção de água foi bastante significativa para os tratamentos com detergente não iônico e o ácido, resultados ilustrados na Figura 27. O aumento na resistência ao *pullout* foi bastante significativo para o tratamento ácido, sendo este o único que apresentou a curva esperada para um material cimentício dúctil, vide Figura 28. Os ensaios de compressão não apresentaram mudança significativa de resistência, sustendo a afirmação de Trejbal et al (70) que afirma que na este tipo de solicitação é pouco afetado pela presença das fibras. O ensaio de flexão apresentou uma melhora de 16% devido ao tratamento com 24,11 kN para a fibra não tratada e 27,98 kN para as fibras com tratamento ácido (49).

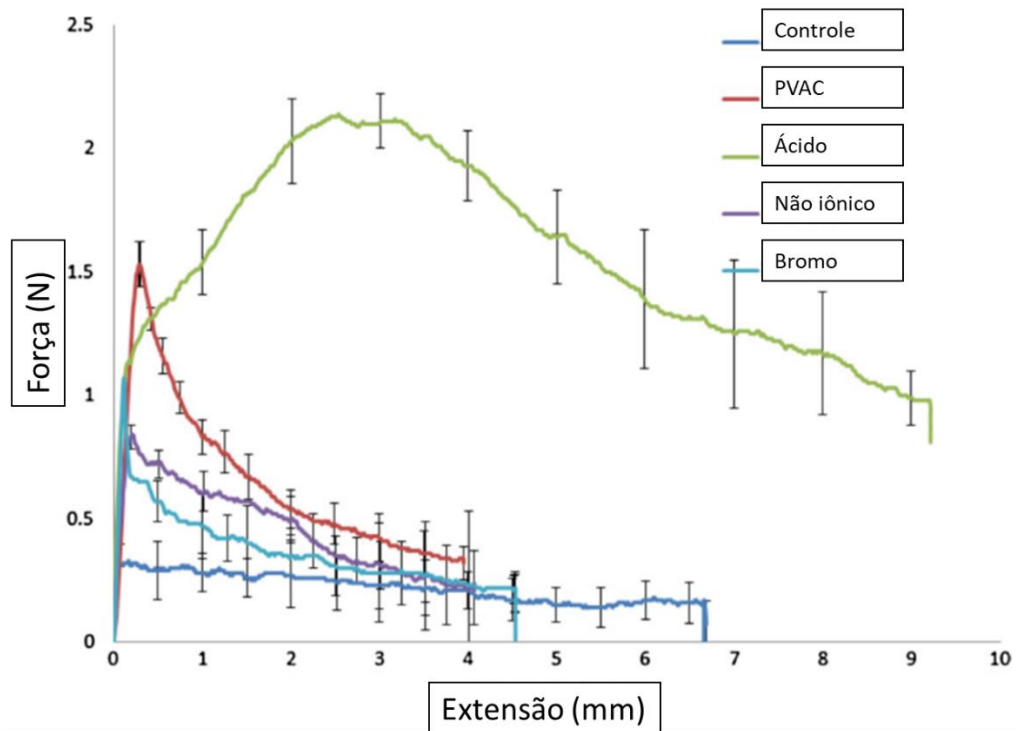


Figura 28 - Gráfico de *pullout* com os diferentes tratamentos químicos estudados. Adaptado de Akand et al (49).

4.11.3 Agentes de Acoplamento

O TEOS é um agente de acoplamento corriqueiramente utilizado na compatibilização de superfícies. Com este é possível crescer sobre o substrato, por um sol-gel, uma camada de siloxano, ou seja, um polímero formado por policondensação com cadeia principal Si-O-Si (72) (73), como está exemplificado na Figura 29. A formação da superfície com siloxano e a formação do xerogel podem visualizados pelas Figura 30 e Figura 31. Este processo apenas envolve a evaporação do solvente e coalescência das moléculas num arranjo mais compacto.

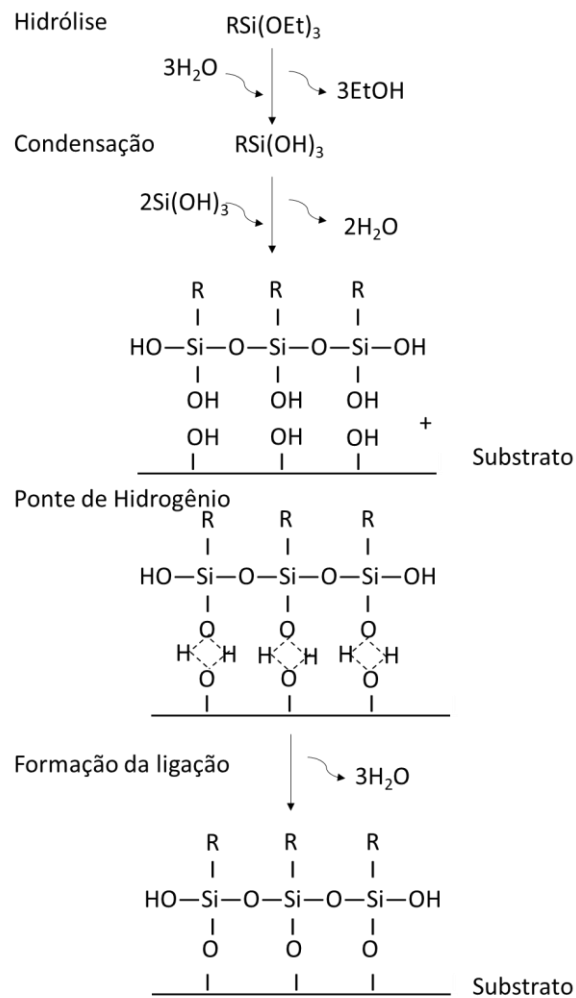


Figura 29 - Mecanismo de hidrólise do silano, formação do silano e siloxano; seguida da formação de uma ligação covalente com o polímero. Adaptado de Buckley *et* Greenblatt (103).

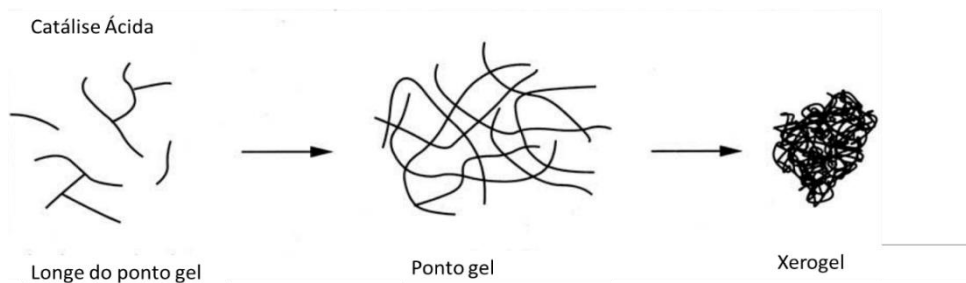


Figura 30 - Representação da formação do Xerogel, adaptado de Buckley *et* Greenblatt. (103)

Casagrande *et al* (74) incorporaram grupos silanol sobre a superfície de uma microfibras metálica recoberta com latão. Em seu estudo os autores trataram a superfície da fibra com TEOS (tetraetoxisilano) em concentrações de 0,1, 0,5 e 1,0%

em volume. Neste estudo foi possível verificar um aumento de 35,6% na resistência ao arrancamento e 49,5% na redução da abertura de fissuras.

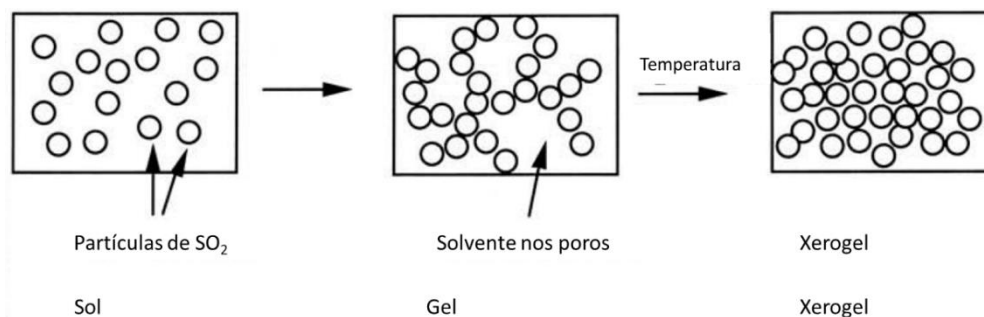


Figura 31 - Representação esquemática da formação do Xerogel, adaptado de Buckley et Greenblatt. (103)

Dentre as fibras mais cobiçadas para o reforço estrutural estão as fibras de carbono. A grande dificuldade encontrada por estas fibras está relacionada com o seu carácter de superfície lisa, impedindo a ancoragem mecânica e a falta de qualquer tipo de ligação química com a matriz cimentícia. Uma solução proposta por Lu et al (75) foi recobrir com nano-SiO₂ a superfície da fibra de carbono. O processo envolvia ativar a superfície da fibra com um banho ácido para então reagir com TEOS solubilizado em álcool etílico. Supõe-se que houve reação pozolânica, uma vez que as fibras foram deixadas em reação com Ca(OH)₂ por até 28 dias. Verificou-se por MEV e EDS a presença de C-S-H na superfície da fibra, confirmado pela melhora na performance no ensaio mecânico *pullout*.

A precipitação de nano-sílica sobre a superfície do substrato promove uma mudança superficial, aumentando a sua rugosidade e incluindo a presença de grupo siloxano sobre ela. Num estudo conduzido por Maida *et al*, o tratamento sol-gel com TEOS foi conduzido sobre o PP utilizando a rota alcalina. A superfície do polímero não tratado apresentou baixa rugosidade, como é evidenciado pela Figura 32(a, c e e). Graças ao tratamento sol-gel, precipitados esféricos de diâmetro médio de 50 nm foram identificados na superfície do polímero. Estes precipitados tendem a formar aglomerados que se orientam preferencialmente na direção de extrusão da fibra, como ilustrado pela Figura 32 (b, d e f). Um incremento de quase 100% na carga média de *pullout* foi observado. Este aumento é atribuído a densificação da zona de transição. No seu estudo, também foi observado que a fibra sofre alongação durante o arrancamento, ou seja, a fibra deforma a medida que é arrancada da matriz (6).

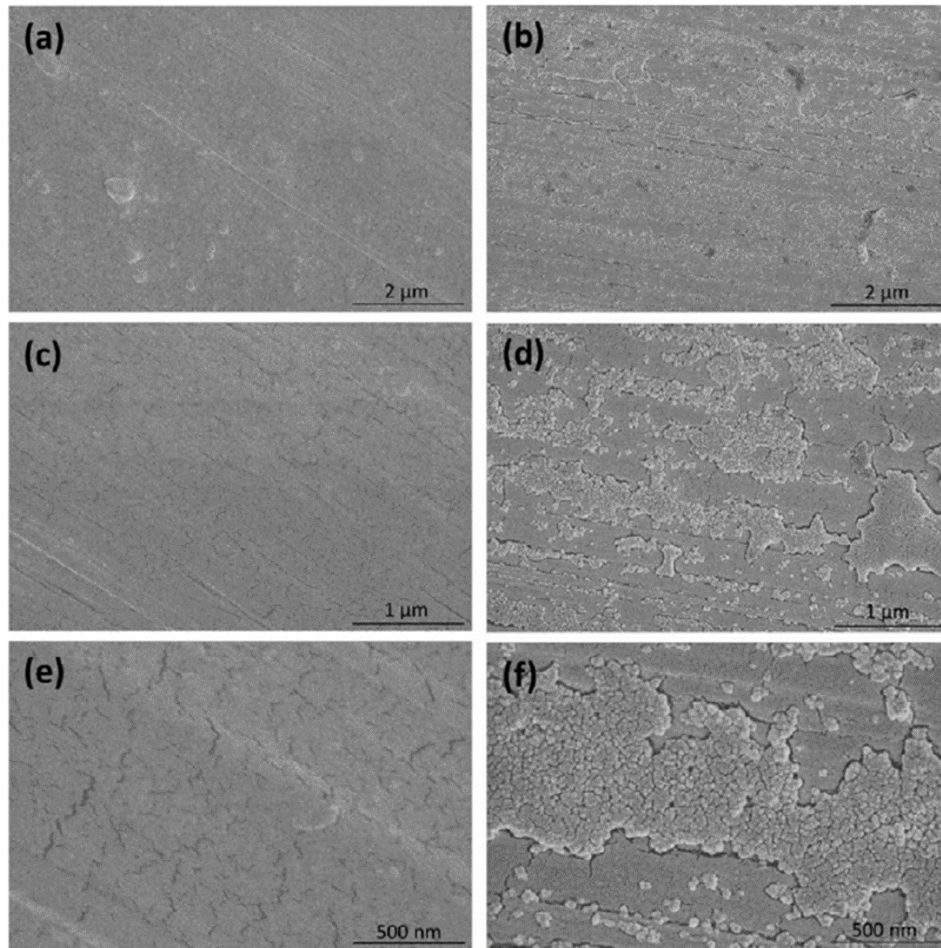


Figura 32 - Micrografia das fibras de PP não tratadas (a, c e e) e das fibras tratadas por sol-gel (b, d e f) antes de serem embebidas na matriz cimentícia. Adaptado de Maida *et al* (6)./

A rota ácida para a precipitação de siloxano sobre a superfície do PP foi estudada por M. Pantoja *et al*. Os autores salientam que o tempo de tratamento deve ser um compromisso entre uma boa hidrólise do TEOS e uma pequena condensação destes produtos em solução. O tempo de 30 min foi selecionado pelos autores. Neste trabalho a superfície do polímero foi limpa com metiletilcentona previamente a todos os tratamentos. O substrato foi ativado por APPT (*atmospheric pressure plasma torch*), seguido do tratamento sol-gel. As micrografias geradas podem ser analisadas na Figura 33. É possível notar que ao se comparar a amostras desengraxada (Figura 32a) com o tratamento por APPT (Figura 32b), este promove um desgaste da superfície, o efeito granular encontrado é mais associado a oxidação do polímero que a fusão deste. Na (Figura 32c, a amostra foi apenas sujeita a limpeza seguido do tratamento sol-gel. A limpeza após o tratamento mostrou a pouca aderência do produto formado com o substrato, salientando a pouca adesão deste. Por fim, na Figura 32d, que foi ativada por APPT e tratada com sol-gel, uma superfície com

contraste de regiões claras e escuras, correspondendo a alta e baixa concentração de produtos de TEOS, respectivamente. No processo de cura desta superfície, a camada formada por TEOS sobre reticulação com a eliminação de água, gerando uma rede tridimensional de silano (5).

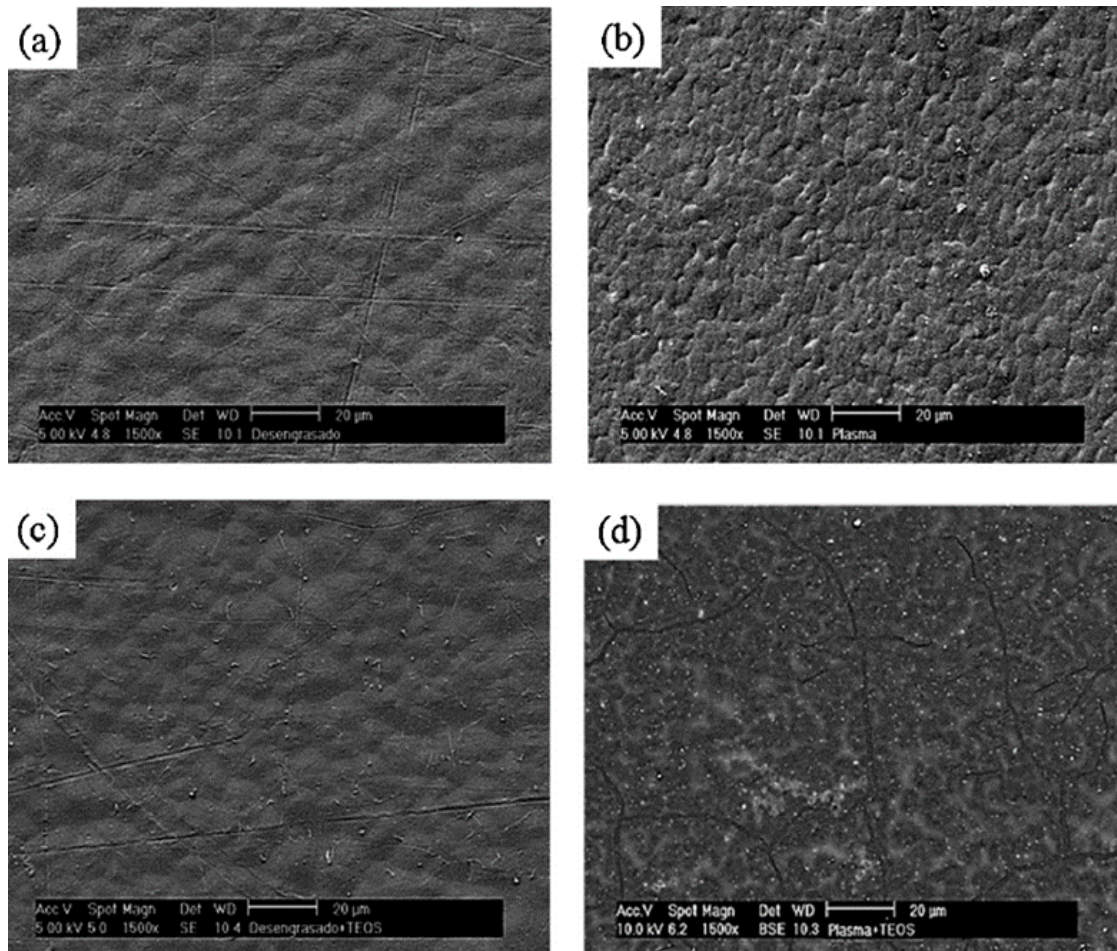


Figura 33 - Micrografia do PP (a) desengrasado, (b) tratado por APPT, (c) desengraxe seguido de sol-gel e (d) tratado por APPT seguido de sol-gel. Adaptado de Pantoja *et al* (5)

4.11.4 Aditivos para Polímeros

Segundo (76), os aditivos são substâncias dispersas na massa polimérica com a função de alterar sua processabilidade ou as propriedades finais deste material, não interferindo ou minimamente interferindo na estrutura molecular do polímero. Ele ressalva que nesta definição não abrange os catalisadores, os iniciadores, os agentes reticulantes etc., pois estes modificam a estrutura do polímero.

De acordo com Rabello (77), os aditivos podem ser classificados de diversas maneiras, sendo uma mais abrangente que outra. A classificação mais completa segue:

- **Auxiliares de polimerização** que inclui os catalisadores, iniciadores e outros agentes como solventes, agentes de transferência, emulsificantes etc.;
- **Auxiliares de processamento** que inclui os lubrificantes, auxiliares de fluxo e solventes (para diminuir a viscosidade da resina ou emulsão);
- **Estabilizantes** que inclui os antioxidantes, os estabilizantes térmicos, desativadores de metais, estabilizantes de UV e os preservativos (fungicidas e bactericidas);
- **Aditivos modificadores de propriedades** que inclui os antiestéticos, retardantes de chama, pigmentos, plastificantes, cargas, agentes de reticulação (utilizado em termoplásticos), agentes de expansão e nucleantes.

Ainda segundo Rabello (77), os percentuais ponderais do uso de aditivos variam bastante com a natureza do uso destes. Alguns dos aditivos mais utilizados e suas porcentagens em massa encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Distribuição do consumo dos principais aditivos em percentual em massa, nos EUA. Adaptado de Rabello (77).

| TIPO | CONSUMO PERCENTUAL |
|--------------------|--------------------|
| Antiestático | 0,1 |
| Lubrificante | 1,0 |
| Agente de expansão | 1,4 |
| Estabilizante | 1,5 |
| Pigmento | 3,9 |
| Antichama | 4,6 |
| Plastificante | 16,6 |
| Cargas | 70,6 |

A aditivação das fibras poliméricas é bastante complexa, pois ela ocorre tanto na síntese quanto no processamento. Segundo Barken (78), nas fibras poliméricas, sempre está presente uma quantidade traço de sal metálico ou óxido oriundo da sua fabricação. Alguns produtores de fibras adicionam a sua fibra um aditivo rastreável, para que a sua possa ser facilmente distinguida da dos concorrentes. Dentre os aditivos encontrados em fibras estão também dióxido de titânio ou outro óxido para retirar o brilho, um aditivo antiestático, um lubrificante e até aditivos antichama. Os principais aditivos para fibras distribuídos pela BASF® (79) são: estabilizante térmico,

estabilizador de UV, retardador de chama, antiestático, modificador de polímero e estabilizador de processamento.

4.12 ENSAIO MECÂNICO PULLOUT

O ensaio mecânico pullout tem como objetivo avaliar a resistência ao arrancamento da fibra sobre a matriz, associando este esforço ao cisalhamento entre as partes. Este ensaio pode ser dividido em três estágios principais, como ilustrado na Figura 34.

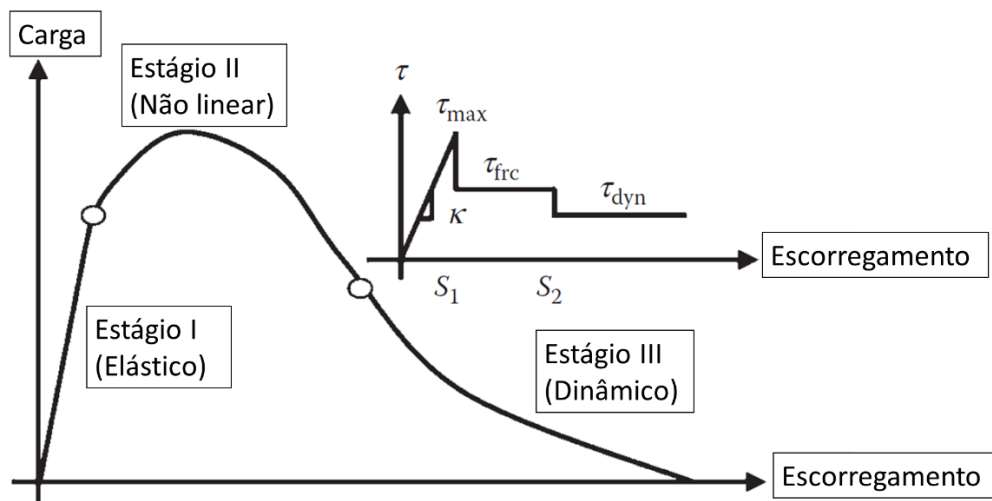


Figura 34 - Gráfico do ensaio mecânico *pullout* por escorregamento em conjunto com a tensão cisalhante. Adaptado de Mobacher (Mobasher, 2012) (80).

Segundo Mobacher (80), o primeiro estágio compreende a resposta linear entre a carga aplicada e o deslocamento registrado da fibra em relação à matriz, portanto é dito estágio elástico. Com o avanço do esforço, inicia-se o estágio II reconhecido pelo processo de descolamento do reforço; este começa e se propaga ao longo de toda a fibra, caracterizando uma resposta não mais linear que culmina com um máximo de tensão cisalhante. O descolamento prossegue após o pico de maior tensão cisalhante até que toda a fibra se encontre descolada, representando o fim do segundo estágio e início do terceiro. Este pode ser identificado pela interação entre a fibra e a matriz através do atrito dinâmico e a permanência de uma resposta não linear.

O tipo de fibra influencia bastante no comportamento ao arrancamento da fibra. Quando a fibra possui uma boa interação química com a matriz, o final do estágio 1 é marcado com uma queda abrupta da tensão. Num estudo proposto por Peled *et al* (81), que comparou as fibras de PVA e PP em ensaio mecânico pullout fica evidente esta diferença. Como é possível verificar na Figura 35 o PVA possui não só a maior tensão máxima como também a maior tensão friccional, sendo atribuída esta diferença

a forte ligação química desenvolvida. O PP não apresenta esta queda características supracitada, no seu caso a ligação entre matriz e reforço é governada por efeito de atrito.

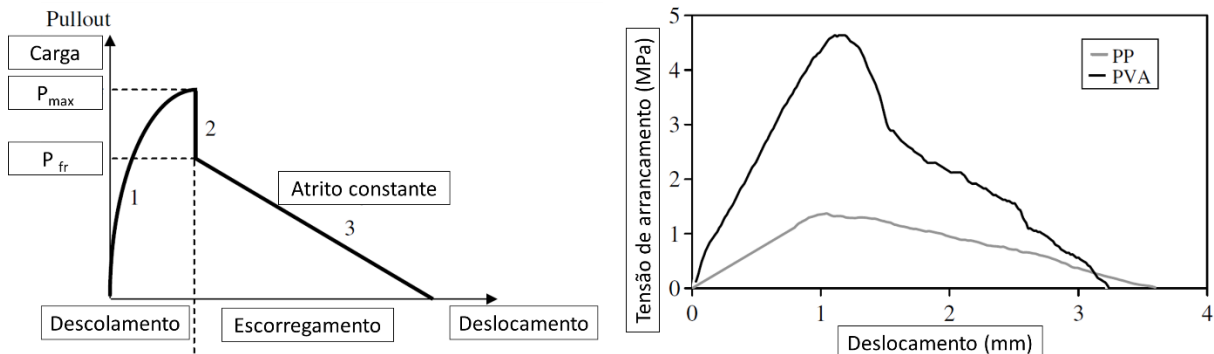


Figura 35 - A esquerda a representação gráfica do comportamento típico de pullout quando há uma forte interação entre a matriz e o reforço, onde P_{max} é a tensão máxima e P_{fr} é a tensão de fricção. Ao lado direito o gráfico do ensaio mecânico pullout estudado por Peled *et al.* Adaptado de Peled *et al* (81).

A velocidade utilizada para o ensaio mecânico pullout influencia no resultado. Num estudo realizado por Cao *et al* (82), com fibras metálicas com gancho de ancoragem nas extremidades foram ensaiadas em velocidades que variaram de 5 até 1000 mm/min, encontrou-se que a velocidade atua principalmente nos estágios que são governados por deformações plásticas da fibra e por atrito (estágios B-C e C-D da Figura 36, respectivamente). Para Gokoz et Naaman (83), a velocidade de ensaio em fibras de aço ou PP não impacta significativamente na tensão máxima. Quanto à energia absorvida durante o ensaio, as fibras poliméricas apresentaram a maior variação, absorvendo maiores energias em altas velocidades de carregamento, as metálicas foram constantes. A porcentagem de quebra de fibra durante o ensaio é altamente dependente da natureza desta: nenhuma fibra metálica se rompeu durante o ensaio e as fibras de PP apresentaram um comportamento que variou com a velocidade, maiores quebras em baixas velocidades. Este autor trabalhou com velocidades de 0,042 até 300 cm/s.

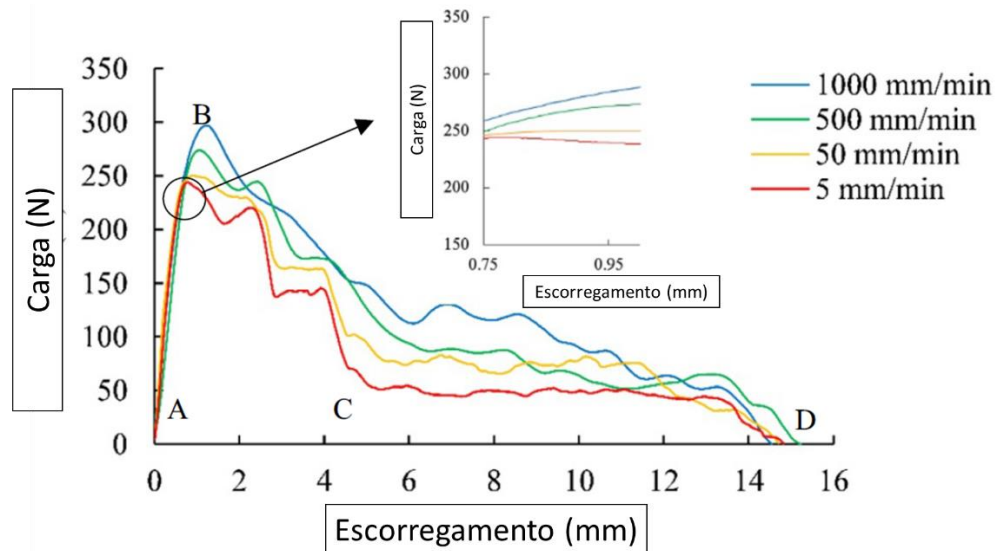


Figura 36 - Gráfico do ensaio mecânico *pullout* em diferentes velocidades. Adaptado de Cao *et al* (82).

A eficácia do tratamento sol-gel na melhora da aderência da fibra sobre a matriz cimentícia pode ser entendida pelo mecanismo proposto por Casagrande *et al* (74). No seu estudo, os autores trabalharam com fibras de aço recobertas por latão que passaram pelo tratamento sol-gel de rota ácida e foram submetidas ao ensaio de *pullout*. O incremento encontrado pelos autores foi de aproximadamente de 5 MPa para quase 7 MPa na tensão máxima. Quando a fibra tratada com TEOS entra em contato com a matriz, uma reação de solubilização parcial desta camada ocorre, aumentando localmente a concentração de Si^{+4} e OH^{-1} . Estes íons reagiriam com o cálcio provido pela solubilização do hidróxido de cálcio e precipitariam C-S-H, criando uma camada difusa que avançaria com a solubilização da camada de TEOS. Quando a relação Si/Ca chegar por volta de 0,6, a concentração de cálcio seria insuficiente para reagir com o filme de siloxano e a reação cessaria. Este mecanismo proposto está ilustrado pela Figura 37.

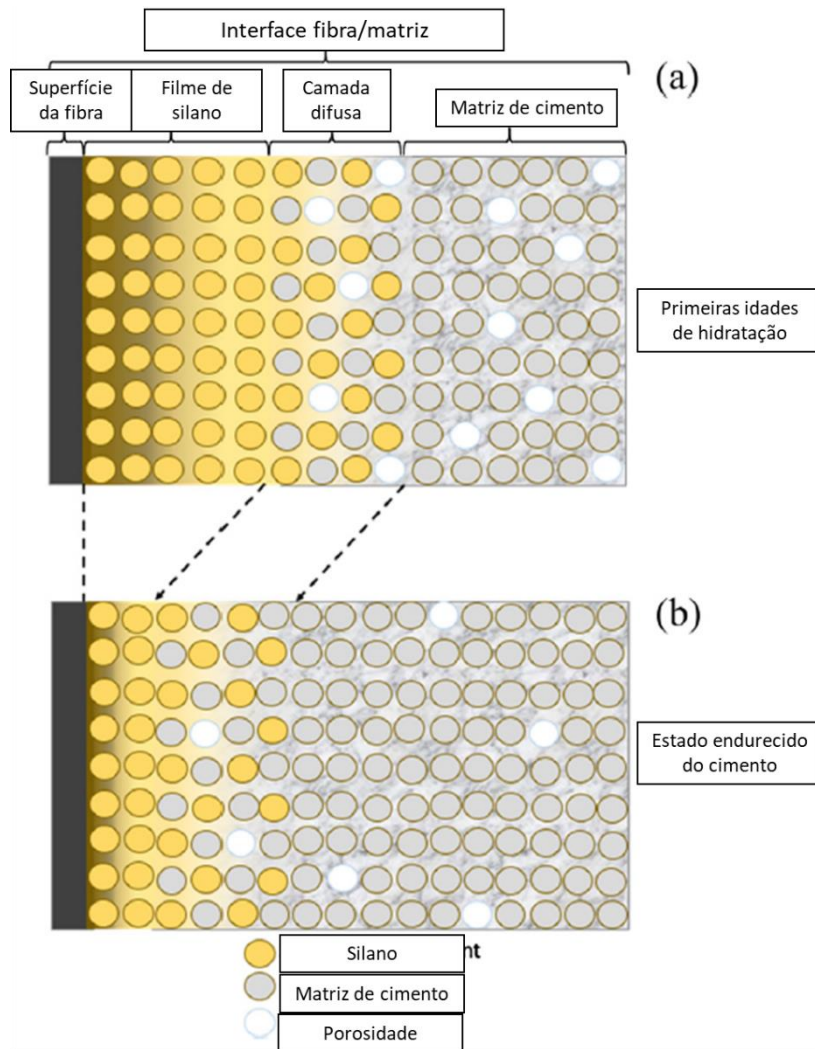


Figura 37 - Modelo conceitual de funcionalização da interface fibra/matriz em (a) curto prazo e (b) longo prazo. Adaptado de Casagrande *et al* (74).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

O cimento utilizado foi da marca CAUÊ® da CIMPOR do tipo CP-V, cujas especificações estão de acordo com a ABNT NBR 16698:2018, vide Anexo A.

As fibras utilizadas são produzidas pela empresa Etruria sob o nome comercial de StickLock® (Figura 38), cujas características, de acordo com a empresa, estão listadas abaixo: (84)

- Matéria prima: Polipropileno;
- Densidade: 0,90 g/cm³;
- Cor: Cinza;
- Largura: 1,20 mm;
- Espessura: 0,21 mm;
- Diâmetro aproximado: 0,57 mm;
- Comprimento: 60 mm;
- Formato: retangular com nervuras *auto-split*;
- Fator de forma: 500;
- Fios por kg (aprox.): 150.000 fios;
- Módulo de elasticidade: >5 GPa;
- Resistência à tração: 500MPa;
- Absorção de água: Zero.

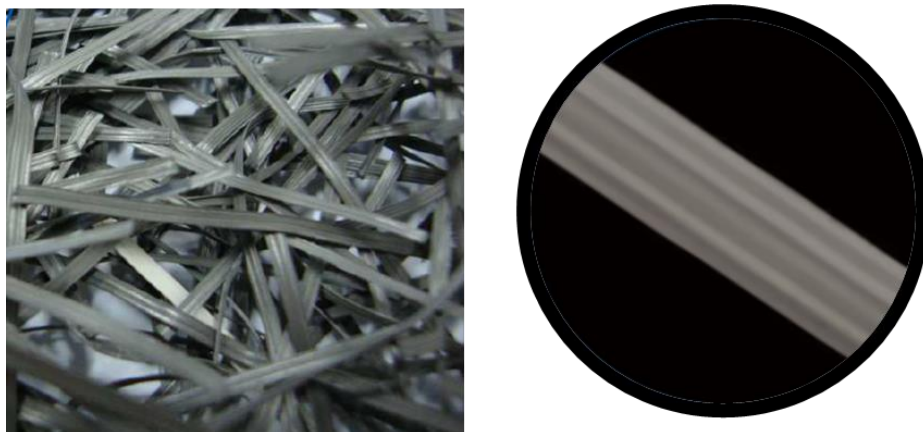


Figura 38 - Imagem da fibra Sticklock®. Adaptada (84).

Para a preparação do sol-gel foi utilizado Ácido Acético Glacial, 99,8% P.A. da marca Neon Comercial, Álcool Etílico Absoluto, 99,8% P.A. da marca Neon comercial e Tetraethyl orthosilicate (TEOS),98% da marca Aldrich (Nº 131903)

5.2 METODOLOGIA

5.2.1 Fluxograma Experimental

Este trabalho foi dividido em três etapas, como ilustrado pela Figura 39. A primeira consiste em caracterizar a fibra sem tratamento e então realizar ensaio mecânico pullout. Na segunda etapa foram estudados dois tipos de tratamentos (plasma ao vácuo e descarga corona), verificando-se efetividade da técnica pela caracterização da superfície, seguida do ensaio mecânico. Na terceira etapa foi utilizado o tratamento sol-gel e as mesmas verificações e testes realizados na etapa anterior.

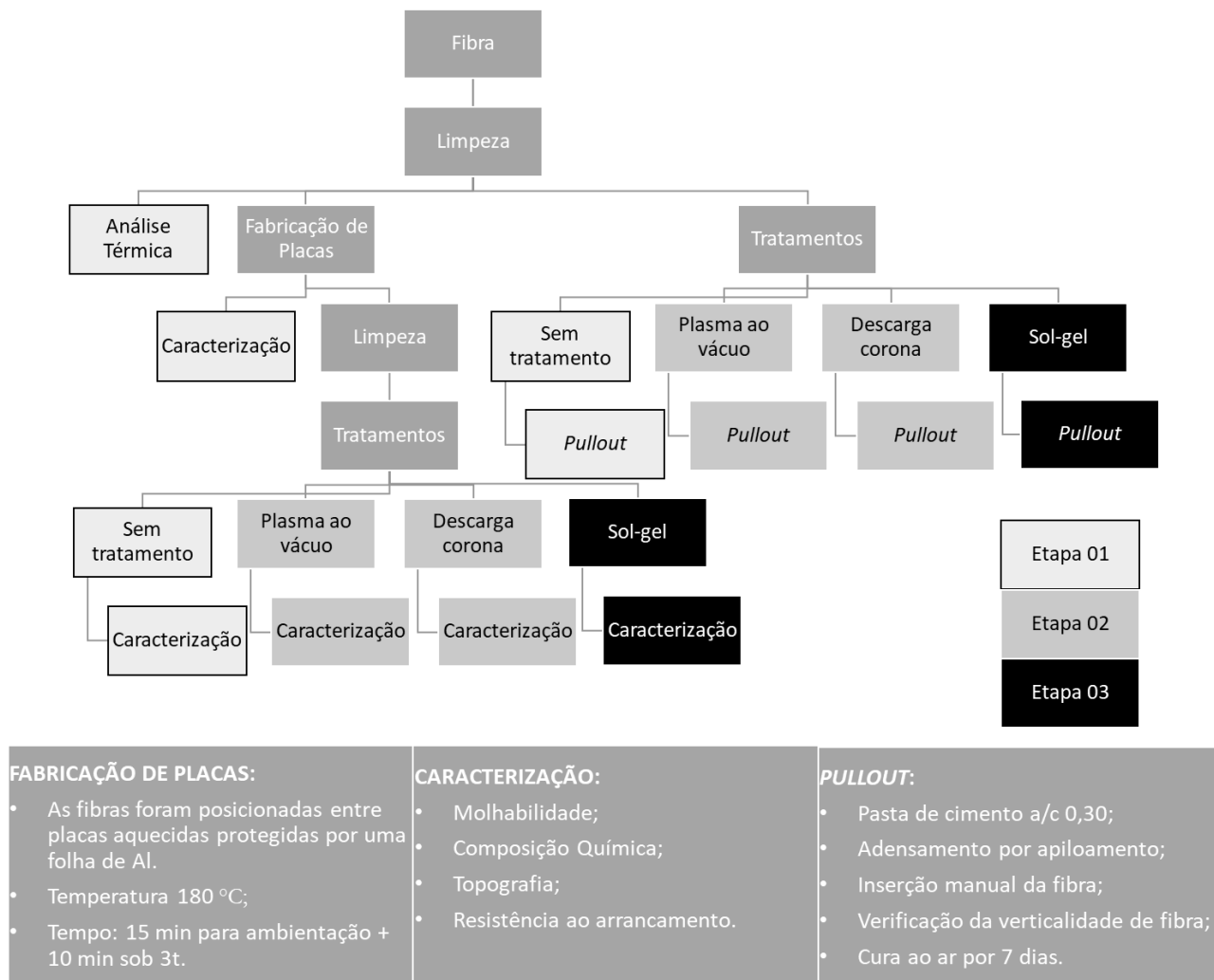


Figura 39 – Fluxograma do procedimento experimental utilizado.

5.2.2 Produção e Caracterização das placas e fibras de PP

5.2.2.1 Produção das placas de PP

Com o intuito de facilitar a análise da efetividade do tratamento superficial sobre o polímero, foram confeccionadas placas de PP com o auxílio de uma prensa à quente. Na prensagem, as fibras foram ambientadas a temperatura de 180 °C por 15 minutos, posteriormente uma prensagem de duração de 10 minutos, na mesma temperatura e com uma pressão de 3 toneladas. O uso de uma superfície lisa e homogênea facilita a execução e captura da variação da energia superficial por ângulo de contato e na espectroscopia por infravermelho. Com o intuito de não contaminar a superfície foi utilizado papel alumínio entre o polímero e a prensa.

5.2.2.2 Tratamentos superficiais das placas e fibras de PP

Para o tratamento corona foi utilizado uma fonte de tensão modulada com tensão de pico de 14kV, valor de tensão médio de 9 kV e frequência de 15 kHz. Um dos terminais apresentava uma placa condutora metálica isolada por uma placa de vidro, noutro uma placa condutora presa a uma haste isolante, que era movida sobre a amostra. A distância entre placas era de 1,5 mm. Para o tratamento superficial eram realizados 5 passes a uma velocidade aproximada de 1,0 – 1.5 cm/s controlados pelo operador.

Para o tratamento de plasma ao vácuo, foi utilizado como fonte um transformador de alta tensão Ventilux de 10 kV e 60Hz. O procedimento adotado consistia em reduzir a pressão com a bomba de vácuo por 1 min, tempo necessário para estabilizar a pressão, e posteriormente ligava-se a fonte por 30 s. A distância entre as placas de alumínio era constante de 19 mm.

A preparação da solução de sol-gel seguiu as seguintes etapas: primeiramente uma solução de 1:1 em volume de água deionizada e álcool etílico p.A. foram misturados e ambientados a uma temperatura de 25 °C. Posteriormente foi adicionado, 3,33% v/v de solução de TEOS e a mistura foi então aquecida para 60 °C sob agitação magnética. Uma vez completa a hidrólise do TEOS, as fibras de polipropileno – no caso das amostras para o ensaio mecânico *pullout*- ou placa de PP – para as análises de infravermelho, ângulo de contato, MEV e EDS- foram imersas na solução por 15 minutos. A amostra foi limpa com água deionizada para eliminar qualquer componente não aderido à superfície e, então colocada em estufa por 18h à temperatura de 60 °C para extração do solvente.

5.2.2.3 Caracterização das fibras, das placas e da superfície

As fibras de polipropileno foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA) da marca TA Instruments, modelo TGA Q50, em atmosfera inerte (N₂) , por calorimetria exploratório diferencial (DSC) da marca TA Instruments, modelo DSC Q20 também em atmosfera inerte (N₂) e por MEV-EDS (*scanning electron microscope Phenom World* modelo Pro X – Phenom) acelerado com voltagem de 5 e 15 kV.

Para a primeira análise, TGA, foram utilizadas 8.398 mg, uma vazão de gás de nitrogênio de 90,0 ml/min e uma rampa de aquecimento de 20 °C/min até a temperatura de 940 °C.

Já para a segunda análise, DSC, foram utilizadas 5,120 mg, uma vazão de nitrogênio e oxigênio de 50 ml/min de cada, uma rampa de aquecimento de 10 °C/min até atingir 250 °C, um resfriamento de 10 °C/min até atingir 25 °C e um posterior aquecimento com uma rampa de 10 °C/min até atingir 250 °C, finalizando o terceiro ciclo.

Para a avaliação do ângulo de contato foi utilizado o equipamento da S.E.O. modelo Phoenix Mini. Foi realizada a análise de 25 gotas por setup (sem tratamento, tratamento corona e tratamento de plasma ao vácuo). A água utilizada era de pureza Milli-Q, produzida pelo laboratório. Foi utilizado a software SURFTENSE ® para avaliação do ângulo de contato da gota com a superfície. Utilizou-se 7 pontos por gota. As imagens utilizadas nesta dissertação para a medição do ângulo de contato estão dispostas no ANEXO B

Para análise de infravermelho FTIR-ATR utilizou-se o equipamento Plantinum ATR-QL da Bruker, com resolução de 4 cm⁻¹, realizando leituras de 400 até 5000 cm⁻¹, 30 leituras da amostra e 50 leituras de fundo.

O ensaio mecânico *pullout* foi realizado no equipamento da Instron EMIC 23-5D, a velocidade de tracionamento utilizado foi de 5 mm/min, para minimizar a influência da fibra. As amostras foram confeccionadas dentro de cápsulas de acrílico produzindo um corpo de prova cilíndrico de dimensões finais de 30 mm de diâmetro e 11 mm de altura, vide Figura 40. Na fabricação da pasta de cimento utilizou-se uma relação água/cimento de 0,30. Uma vez a pasta ser homogeneizada e conformada na cápsula, uma única fibra por cápsula foi inserida manualmente com o auxílio de uma pinça e posicionada verticalmente, ocupando toda a totalidade da altura da amostra (11mm). A cura dos corpos de prova foi realizada ao ar. Foram ensaiadas 20 amostras por família: sem tratamento, com tratamento corona, tratamento plasma e tratamento plasma com sol-gel de TEOS sobre a superfície ativada. Aquelas amostras que romperam durante o ensaio foram descartadas da análise.

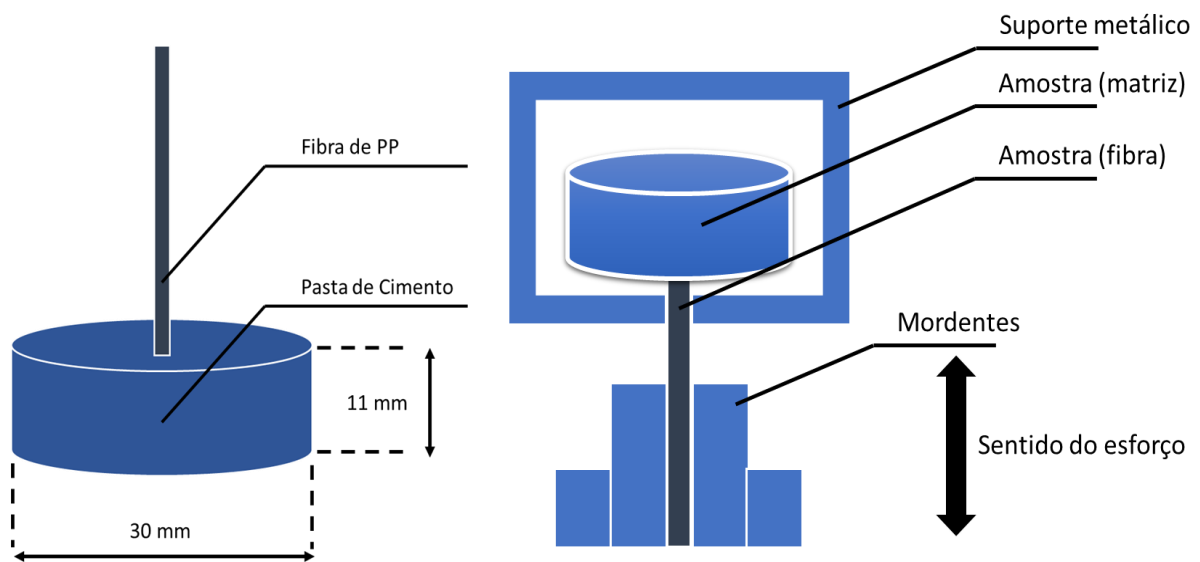


Figura 40 - Esquema do corpo-de-prova e suporte utilizado para o ensaio de *pullout*.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 PRIMEIRA ETAPA

6.1.1 Análise Térmica

Os ensaios de análise térmica (DSC e TGA) tem como objetivo avaliar o comportamento do fluxo de calor e da variação da massa em diferentes temperaturas. A Figura 41 apresenta o termograma DSC da fibra de PP desde os 25 °C até os 250 °C e a Figura 42 apresenta o termograma TGA.

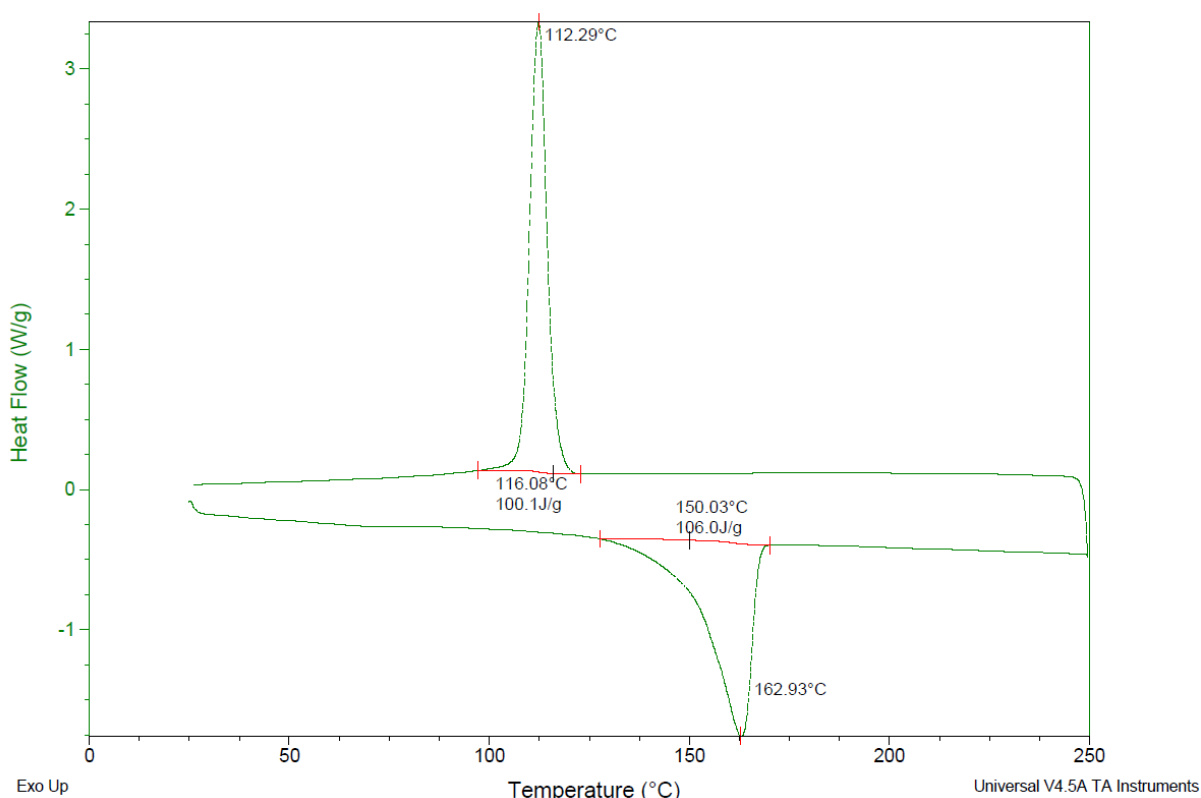


Figura 41 - Termograma DSC do PP utilizada para fabricar as fibras deste trabalho.

Na temperatura de 112,29 °C o PP apresenta a recristalização do polímero. Este efeito é comum em polímeros que foram resfriados rapidamente, após um ciclo de aquecimento. No resfriamento o PP apresenta uma temperatura de fusão de aproximadamente 162 °C, valor este que condiz com a literatura, que varia de 160-165 °C (85). Como estes valores condizem com a literatura, é possível afirmar que o aditivo que é adicionado, segundo a fabricante, não interfere na sua propriedade térmica do PP.

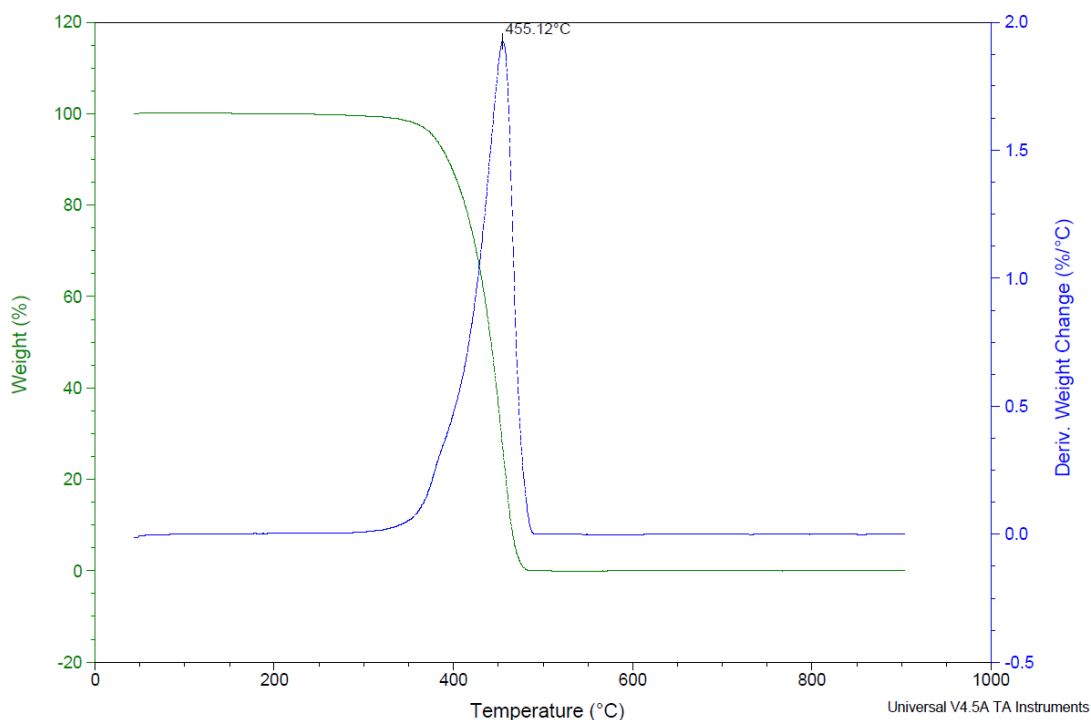


Figura 42 - Neste termograma TGA é possível verificar a análise TGA do PP utilizado nas fibras do presente trabalho.

Na temperatura de 455,12 °C a amostra sobre o pico da sua degradação térmica. Nesta temperatura o carbono das cadeias oxida, transformando-se em CO₂. É possível notar uma pequena inflexão da primeira derivada próxima à temperatura de 400°C, supõe-se que esta inflexão é a decomposição de algum aditivo no polímero, pois existe uma tendência de o pico da derivada da massa ser simétrico em relação à temperatura de decomposição. Uma vez que não foi identificável resíduo sólido nesta análise, pode-se atestar que o aditivo utilizado é de natureza volátil ou que seu produto de oxidação o seja.

6.1.2 Molhabilidade

Foi realizada a leitura do ângulo de contato de 25 gotas de água distribuídas sobre a placa de PP sem tratamento. A média dos resultados e o desvio padrão encontrados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados de ângulo de contato, em água, das amostras de PP que não sofreram tratamento superficial.

| SEM TRATAMENTO | | |
|----------------|----------------------------|----|
| Nº DE GOTAS | ÂNGULO DE CONTADO EM GRAUS | |
| 25 | Média | 80 |
| | Desvio | 6 |

Na literatura o polipropileno apresenta um ângulo de contato com a água bastante variável que depende da sua orientação, taticidade e temperatura, está variando entre 78-95° (46). Segundo Bonnerup et Gatenholm, o PP apresenta um ângulo de contato de 80±1° (47), já para Gotoh (86) o ângulo de contato varia de 110,4° (para o método Sessile para 112,0° para o método Wilhelmy. Cabello et al (87) propuseram um novo método de medida do ângulo de contato do PP com água, neste foi encontrado valor igual a 100,7°. De acordo com Chen et al (88), o ângulo de contato entre o PP e a água é de 96,3°. Assim o ângulo de contato encontrado é de 80° e está de acordo com os valores da literatura de Bonnerup et Gatenholm (47), situando-se no patamar inferior destes valores.

6.1.3 Composição Química

O espectro encontrado para o PP sem tratamento é mostrado na Figura 43. A espectroscopia de raio X por dispersão de energia fornece uma composição elementar da amostra. Os elementos encontrados e a posição das análises estão disponíveis na Tabela 8 e na Figura 44, respectivamente.

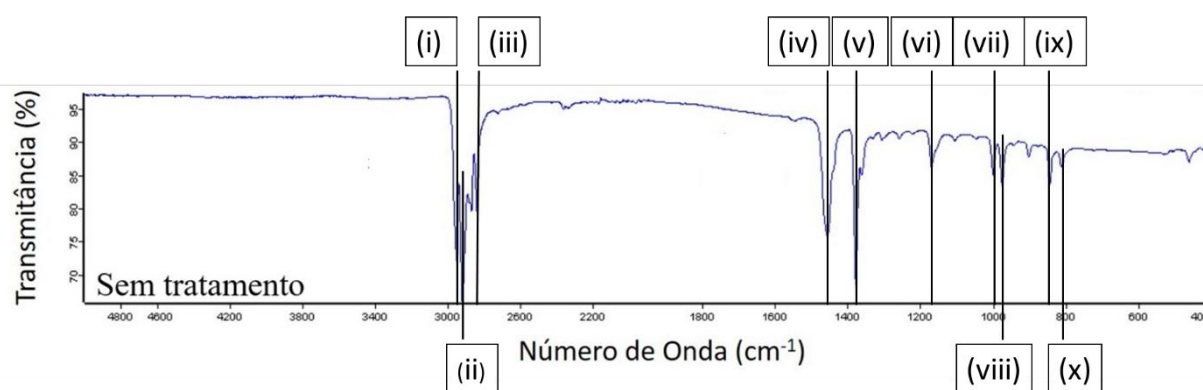


Figura 43 – Espectro de infravermelho da amostra de PP não tratada com indicação gráfica dos comprimentos de onda de interesse.

Os picos encontrados no espectro de infravermelho do presente trabalho, ilustrados na Figura 43, condizem com aqueles encontrados por Jung *et al* (89) para o PP. O autor associa o pico de: (i) 2950 cm⁻¹ com o estiramento da ligação C-H, (ii) 2915 cm⁻¹ com o estiramento da ligação C-H, (iii) 2838 cm⁻¹ com o estiramento da ligação C-H, (iv) 1455 cm⁻¹ com a deformação angular do CH₂, (v) 1377 cm⁻¹ com a deformação angular do CH₂, (vi) 1166 cm⁻¹ com a deformação angular do CH, deformação angular assimétrica do CH₃ e com o estiramento da ligação C-C, (vii) 997 cm⁻¹ com a deformação angular assimétrica do CH₃, deformação angular do CH₃ e do CH, (viii)

972 cm^{-1} com a deformação angular assimétrica do CH_3 e com o estiramento da ligação C-C, (ix) 840 cm^{-1} com a deformação angular assimétrica do CH_2 e o estiramento da ligação C- CH_3 e (x) 808 cm^{-1} com a deformação angular assimétrica do CH_2 e o estiramento das ligações C-C e C-CH.

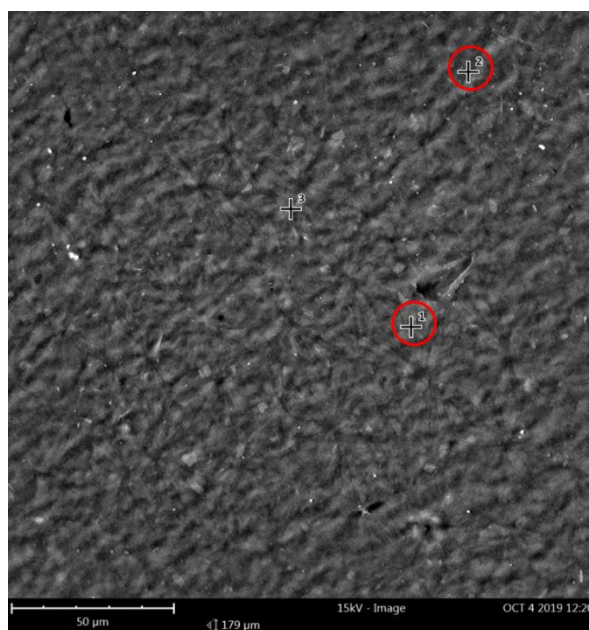


Figura 44 - Micrografia de MEV da amostra não tratada com os pontos 1 e 2 indicando onde foi realizado o EDS.

Tabela 8 – Resultado com a lista dos elementos encontrados no MEV-EDS dos pontos 1 e 2 da amostra não tratada.

| SEM TRATAMENTO | | |
|----------------|----------|----------------------|
| LOCAL | ELEMENTO | CONCENTRAÇÃO ATÔMICA |
| PONTO 1 | C | 99,86 |
| | Al | 0,14 |
| PONTO 2 | C | 100,00 |

Na micrografia foram encontrados pontos claros sobre a superfície do polímero não tratado. No ensaio de espectroscopia por energia dispersiva destes pontos foi possível identificar uma pequena quantidade de alumínio sobre um dos pontos selecionados (Ponto 1). Supõe-se que esta contaminação seja proveniente do processo de fabricação das placas de PP, pois este envolvia em cobrir as fibras em papel alumínio a fim de proteger estas contra qualquer contaminação.

6.1.4 Resistência ao Arrancamento (Ensaio mecânico *Pullout*)

O ensaio mecânico *pullout* tem como objetivo avaliar mecanicamente a interação da superfície da fibra sem tratamento com a pasta de cimento. Os resultados dos ensaios mecânicos *pullout* obtidos com as fibras sem tratamento estão apresentados na Figura 45 e as resistências máximas estão disponíveis na Figura 46.

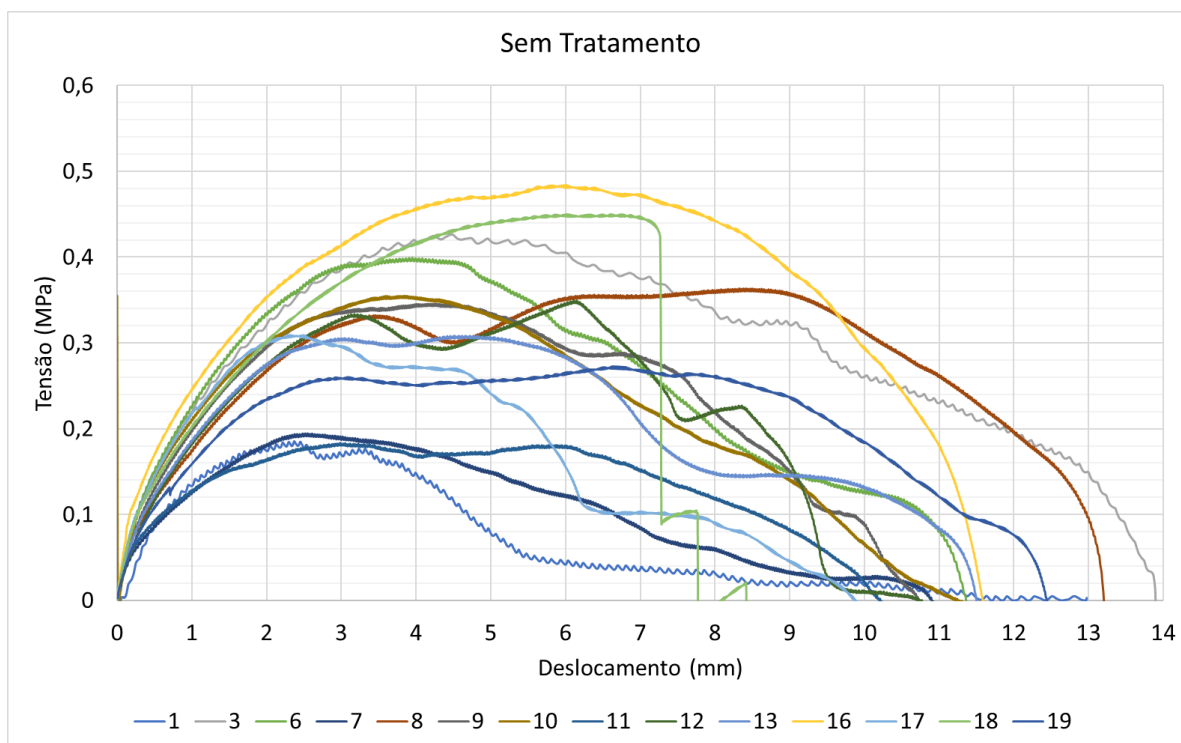


Figura 45 – Conjunto de curvas tensão por deslocamento das amostras de fibra de PP sem tratamento em matriz cimentícia submetidas ao ensaio de *pullout*. Os números inferiores são referentes ao número da amostra ilustrada. Amostras que romperam durante o ensaio foram descartadas.

A partir da Figura 45 é possível observar que o estágio I é pouco visível, ficando bem característico o predomínio dos estágios II e III. Algumas amostras, durante os escorregamentos, sofreram pequenas quebras internas (quebras de filamentos e reorganização dos esforços internos à fibra), o que causou a queda abrupta de tensão seguida por uma retomada oriunda do atrito lateral, o que está em concordância com o proposto por Pakravan HR *et al* que afirmam que as fibras de PP podem se romper durante o arrancamento devido ao atrito, muitos vezes associado ao crescimento de cristais de hidróxido de cálcio (48). As amostras que romperam foram desconsideradas neste trabalho, sendo apenas mantidas aquelas que ainda apresentaram aderência após a primeira quebra.

Quando há uma ligação forte entre a matriz e a fibra, como é o encontrado nas fibras PVA, o fim do estágio I e o início do estágio II é marcado por uma queda abrupta de

tensão. Sabe-se que o PP não possui uma boa molhabilidade, e, portanto, uma pequena/nula aderência química entre as partes envolvidas (81). Desta forma, a ausência desta queda abrupta de tensão nos resultados apresentados pela Figura 35 é uma indicação de que não há adesão química entre a fibra e a matriz, sendo a transição entre estágio suave.

Segundo Peled *et al* (81), o PVA, após a quebra da interface química, apresenta uma queda mais pronunciada da tensão que o PP, pois este último possui elevado atrito com a matriz. A tendência a horizontalização da tensão é encontrada na Figura 45, portanto os resultados apresentados estão de acordo com a literatura quando é possível afirmar que o mecanismo principal de dissipação energética do PP é pelo atrito.

Apesar das amostras serem confeccionadas com 11 mm milímetros de imersão de fibra, com uma pequena variação atribuída a contração do cimento, deslocamentos superiores a este foram encontrados. Como sugerido na literatura (47) (48), parte da energia dada ao sistema durante o arrancamento é gasta na deformação das fibras poliméricas, entre estas deformações está o estiramento sob tensão. O PP possui uma Tg muito baixa (Sindiotático -3,95 °C; Atático -6,15 °C; Isotático -18,15 °C) (90), ou seja, na temperatura ambiente este polímero se encontra no estado borrachoso. Em conformidade com estes fatos, é possível afirmar que as amostras sofreram estiramento durante o ensaio, portanto parte da deformação encontrada está intimamente ligada ao polímero e não à interface.

Na Figura 46, onde os resultados da maior tensão são apresentados em conjunto com a linha da resistência média (0.331 MPa) e uma área que corresponde a área coberta pelo desvio padrão (0.096 MPa). Estes valores foram obtidos a partir da média aritmética e desvio padrão da tensão máxima dos resultados válidos, ou seja, aqueles no qual não houve rompimento completo da fibra. Os resultados tabelados podem ser apreciados no Anexo C deste trabalho.

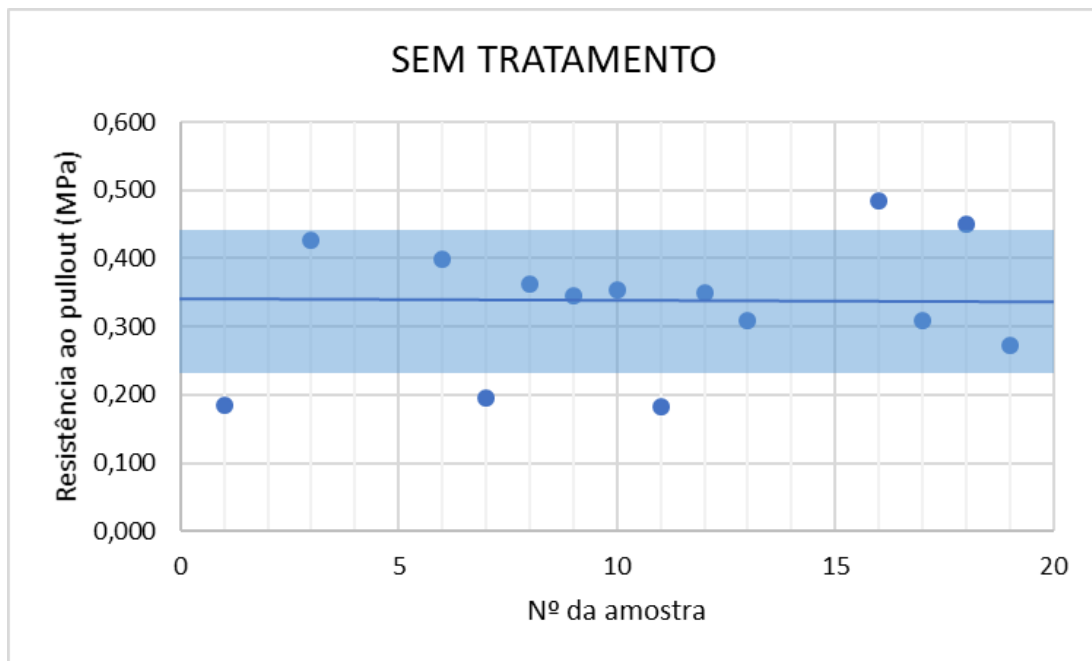


Figura 46 - Representação de forma visual os resultados de tensão máxima apresentados na Figura 45. A linha central escura representa o valor médio encontrado e a área em destaque a região abrangida pelo desvio padrão.

6.2 SEGUNDA ETAPA

6.2.1 Molhabilidade

Foi realizada a leitura do ângulo de contato de 25 gotas de água distribuídas sobre a placa de PP tratada. A média dos resultados e o desvio padrão estão apresentados na Tabela 9.



Figura 47 - Imagem da gota formada na superfície de uma placa de PP sem tratamento, com tratamento corona e tratamento plasma ao vácuo, da esquerda para a direita.

Convencionalmente estas técnicas melhoram a adesividade do substrato, pois a presença de grupos polares pode realizar ligações de segunda ordem, como pontes de hidrogênio, melhorando a aderência sobre o polímero (65) (91) (92). Uma das maneiras de avaliar a efetividade dos tratamentos físicos na superfície é pelo aumento

da energia superficial e, por consequência, pela queda no ângulo de contato com a água, ou seja, aumentando a sua molhabilidade (58) (93).

Tabela 9 - Resultados da medida de ângulo de contato no PP após o tratamento por descarga corona e plasma ao vácuo.

| DESCARGA CORONA | | | PLASMA AO VÁCUO | | |
|-----------------|----------------------------|----|-----------------|----------------------------|----|
| Nº DE GOTAS | ÂNGULO DE CONTADO EM GRAUS | | Nº DE GOTAS | ÂNGULO DE CONTADO EM GRAUS | |
| 25 | Média | 54 | 25 | Média | 33 |
| | Desvio | 4 | | Desvio | 3 |

A partir da Figura 47 fica evidente que o efeito da oxidação do polímero promove um aumento considerável na molhabilidade da superfície, como era esperado. A superfície da placa de PP sem tratamento possui um ângulo de contato de $80^{\circ} \pm 6^{\circ}$. Após os dois tratamentos, devido a formação de grupos polares na superfície e, portanto, aumento da energia do substrato (princípio da técnica), este ângulo reduziu para $54^{\circ} \pm 4^{\circ}$ e $33^{\circ} \pm 3^{\circ}$, para descarga corona e tratamento plasma ao vácuo respectivamente. A diferença nos ângulos de contato observados na Tabela 9 estão associados à energia de excitação promovida por cada um dos processos, um é descarga corona e outro é plasma luminescente (55), como anteriormente discutido e representado na Figura 21.

6.2.2 Composição Química

O espectrograma de infravermelho encontrado para o PP sem tratamento, tratado com descarga corona e tratado por plasma ao vácuo é mostrado na Figura 48. A espectroscopia de raio X por dispersão de energia fornece uma composição elementar da amostra. Os elementos encontrados e a posição destes estão disponíveis na Tabela 10 e na Figura 49, respectivamente.

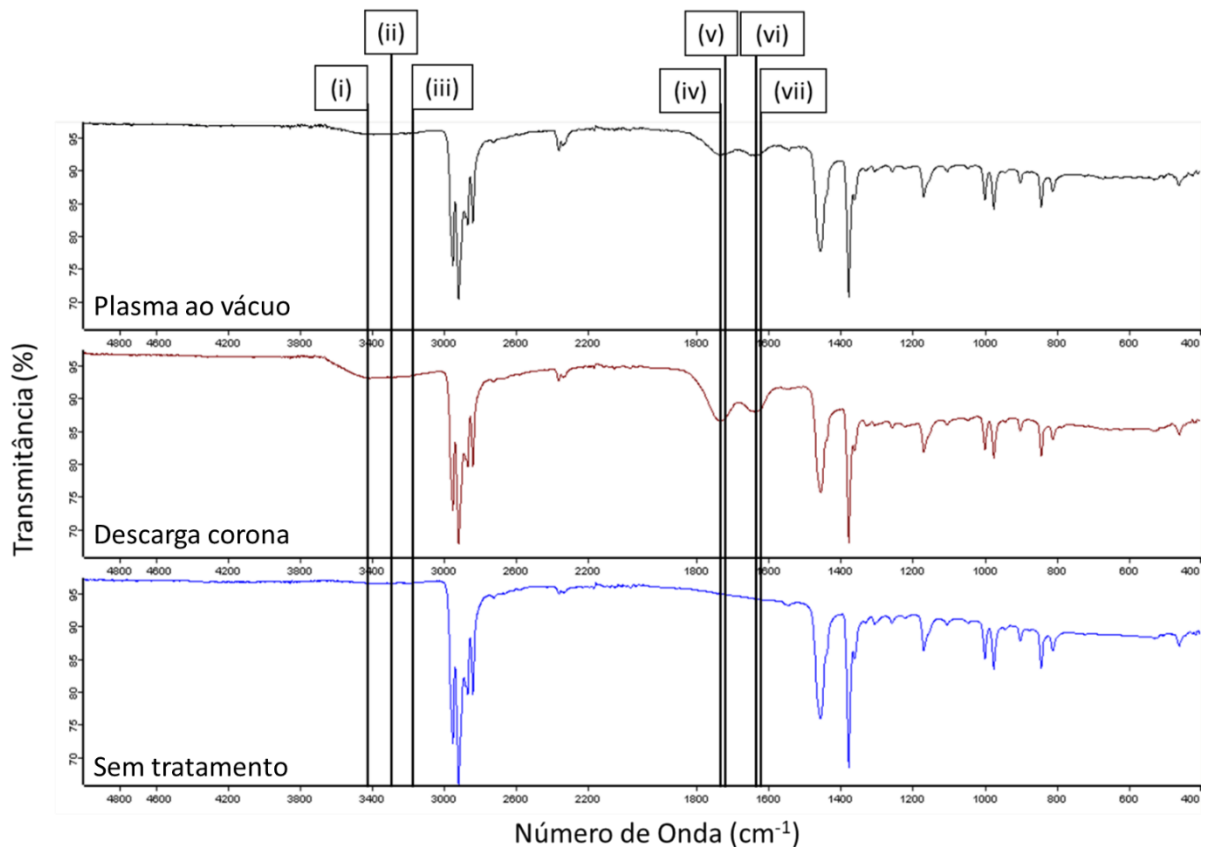


Figura 48 - Espectro de infravermelho das amostras tratada pelo plasma ao vácuo, pela descarga corona e sem tratamento.

Pelo espectro de FTIR-ATR, ilustrado pela Figura 48, é possível identificar que as superfícies dos polímeros tratados apresentaram mudança na sua composição química. Esta mudança é fortemente correlacionada com a formação de grupos funcionais oxidados ou produtos destes (63) (66). As bandas alteradas indicam: a banda de (i) 3425 cm^{-1} é atribuída ao grupamento hidropéroxido (-O-OH) (67), a banda de (ii) 3300 cm^{-1} é atribuída à vibração por estiramento da ligação OH (93), a banda de (iii) 3214 cm^{-1} pode ser associado ao grupamento hidroxila (C-OH) (67), a banda de (iv) 1720 cm^{-1} está associada ao grupo carbonila (C=O) (93), a banda de (v) 1708 cm^{-1} é atribuída ao grupamento do ácido carboxílico (HOC=O) (67), a banda de (vi) 1650 cm^{-1} é associada à ligação O-C=C (94), a banda de (vii) 1630 cm^{-1} é diretamente associada a ligação dupla C=C (93). Para Cáceres *et al.* as bandas relacionadas aos grupos (C-OH) e (HOC=O) são as mais importantes, por, segundo o autor, elas apresentarem maior energia de ligação que outros grupos carboxílicos como as cetonas (C=O), os aldeídos (C=O) e os ésteres (C-COH) (67). Já para Sapieha *et al.*, uma boa adesão se encontra quando a concentração de grupo como hidroxilas, éter ou epóxi é alta e a concentração de ácido carboxílico é baixa (66).

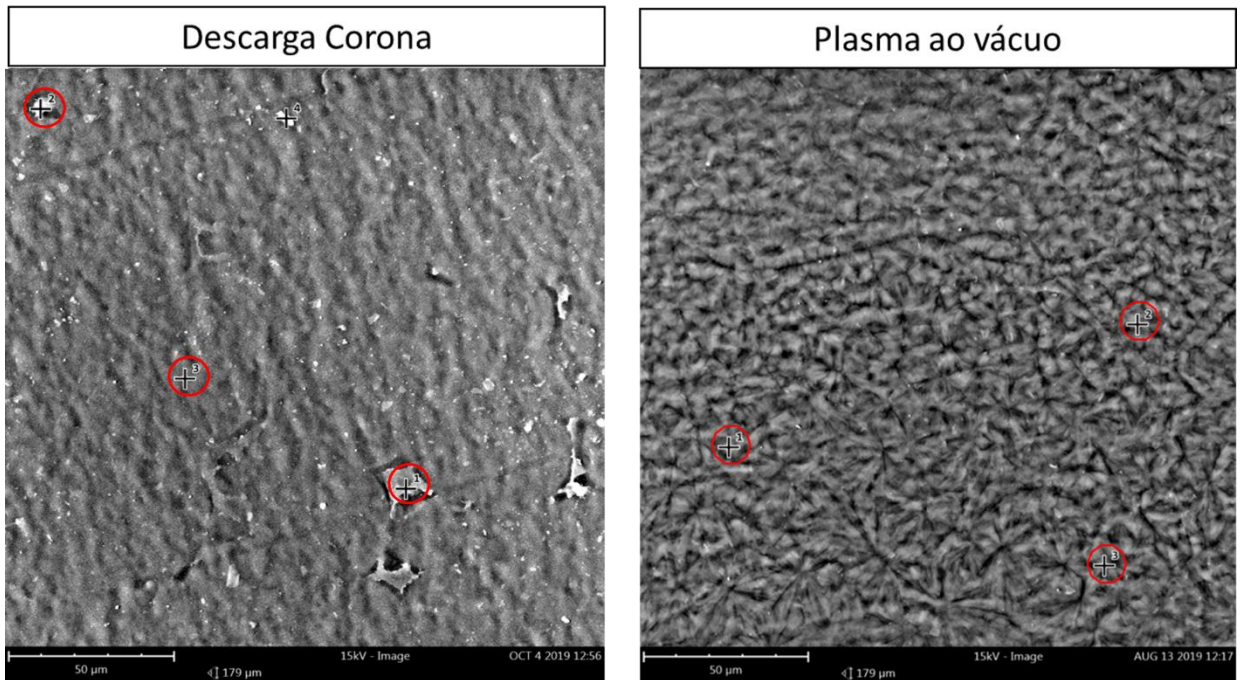


Figura 49 - Micrografia com 15 kV e ampliação de 1500x, indicando onde foram realizados os ensaios de MEV-EDS.

Na Figura 49, é possível visualizar os pontos selecionados para realizar a análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Para ambas as análises apresentadas a presença do Al é uma constante e esta já foi discutida anteriormente. O EDS não se mostrou a técnica adequada para a identificação da boa execução dos tratamentos propostos, pois não é possível identificar a presença de oxigênio oriundo da reação de oxidação (princípio das técnicas utilizadas) do tratamento por plasma ao vácuo. O EDS tem uma profundidade de análise de poucos micrometros (95), o tratamento plasma a baixa pressão na presença de hidrogênio, por exemplo, possui uma profundidade de penetração ao redor de 50 nm (96), ou seja, o EDS capta informação de camadas mais profundas que a superfície tratada. Neste caso o XPS, que extrai informação da amostra a uma profundidade por volta de 10 nanômetros (97), seria a técnica mais adequada. O baixo teor de oxigênio encontrado nos pontos 2 e 3 do tratamento corona pode ser associado a oxidação do alumínio somada a concentrações residuais do produto de limpeza, pois num trabalho de Sapieha *et al* (66), o autor recomenda a não se realizar a limpeza da superfície do polímero anteriormente ao tratamento plasma, pois, segundo o autor, todo solvente puro utilizado para limpeza são conhecidos por deixar traços de oxigênio.

Tabela 10 - Resultados de MEV-EDS das placas de PP tratadas por descarga corona e por plasma ao vácuo.

| DESCARGA CORONA | | |
|-----------------|----------|----------------------|
| LOCAL | ELEMENTO | CONCENTRAÇÃO ATÔMICA |
| PONTO 1 | C | 99,86 |
| | Al | 0,14 |
| PONTO 2 | C | 95,86 |
| | O | 3,78 |
| | Al | 0,35 |
| PONTO 3 | C | 96,86 |
| | O | 2,86 |
| | Al | 0,27 |
| PLASMA AO VÁCUO | | |
| LOCAL | ELEMENTO | CONCENTRAÇÃO ATÔMICA |
| PONTO 1 | C | 98,6 |
| | Al | 1,4 |
| PONTO 2 | C | 99,85 |
| | Al | 0,15 |
| PONTO 3 | C | 100 |

6.2.3 Topografia

Após o tratamento por descarga corona e por plasma ao vácuo foi gerada a feita a análise da superfície por MEV. As micrografias das amostras tratadas e não tratada que foram geradas encontram-se expressadas na Figura 50

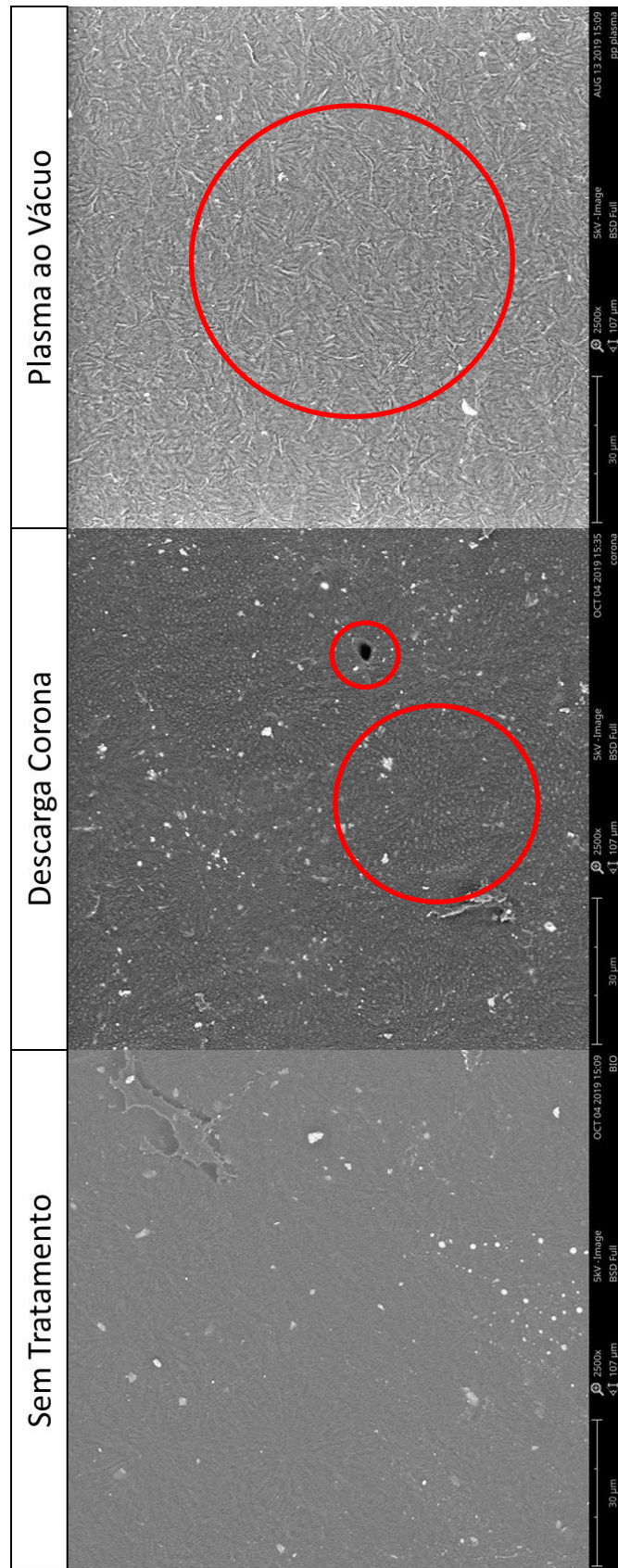


Figura 50 - Micrografia por MEV em ampliação 2500x e 5kV das superfícies: não tratada, tratada por descarga corona e por plasma ao vácuo. Na superfície da descarga corona estão destacados um ponto negro que representa um furo na placa e os grânulos formados após o tratamento. Na superfície tratada por plasma ao vácuo está destacada a diferença na morfologia superficial pós tratamento.

Houve uma mudança significativa na morfologia da superfície em após ambos os tratamentos propostos. Em *Principles of textile finishing* de Choudhury (56), o autor comenta que o tratamento plasma modifica fisicamente o material, atuando na química da superfície, na estrutura da superfície e nas propriedades físicas da superfície.

O tratamento corona, por exemplo, é reconhecido, quando aplicado em excesso, promover a formação de uma camada de material de baixo peso molecular (LMWOM) (60) (61) (57) (62). Este produto apresenta-se como grânulos superficiais (62) como os ilustrados pela Figura 23. A partir Figura 50b, é perceptível a formação desta mesma estrutura na amostra tratada por descarga corona, desta forma, o tratamento estudado foi realizado em excesso (tempo de exposição). O ponto negro na imagem com tratamento corona é um furo sobre a superfície do polímero, o que corrobora com a possibilidade de exposição em demasia neste tratamento. Os resultados neste trabalho estão de acordo com o trabalho de Louzi *et al*/ sobre a influência do tratamento corona em PP, PET e PA-6, em sua pesquisa fica evidente que este tratamento não só é capaz de modificar quimicamente como também morfologicamente a superfície do polímero, não interferindo nas propriedades de volume (98).

A Figura 50c que ilustra o tratamento plasma ao vácuo mostra uma superfície que possivelmente sofreu o processo de *etching*. Este fenômeno já é conhecido na literatura (63) (65) (68) (56) (96) (99). Como discutido anteriormente, os espécimes excitados pelo plasma quando interagem com o substrato causam uma rápida remoção de contaminantes de baixo peso molecular, como os aditivos. Estas mesmas partículas excitadas causam a fragmentação da cadeia polimérica, degradando a superfície. Este ataque se dá preferencialmente sobre a região amorfa do polímero (68). Desta forma, as regiões mais altas (menos afetadas pelo tratamento) representam as regiões cristalinas ou regiões amorfas de elevada aderência.

6.2.4 Resistência ao Arrancamento (Ensaio mecânico *Pullout*)

Os resultados dos ensaios mecânicos *pullout* obtidos com as fibras tratadas por descarga corona e plasma ao vácuo estão apresentados nas Figura 51 e Figura 52 e as resistências máximas estão disponíveis nas Figura 53 e Figura 54, para descarga corona e plasma ao vácuo respectivamente. Segundo Vacková *et al*, o tratamento do tipo plasma sobre as fibras possui a finalidade de melhorar a aderência entre a fibra a matriz em um material compósito (100), portanto havia uma expectativa de que os

tratamentos físicos aqui propostos melhorariam de forma considerável a interface, como os encontrados por Wu et al (11) e Barra et al (69) e Trejbal et al (70), fato que não ocorreu.

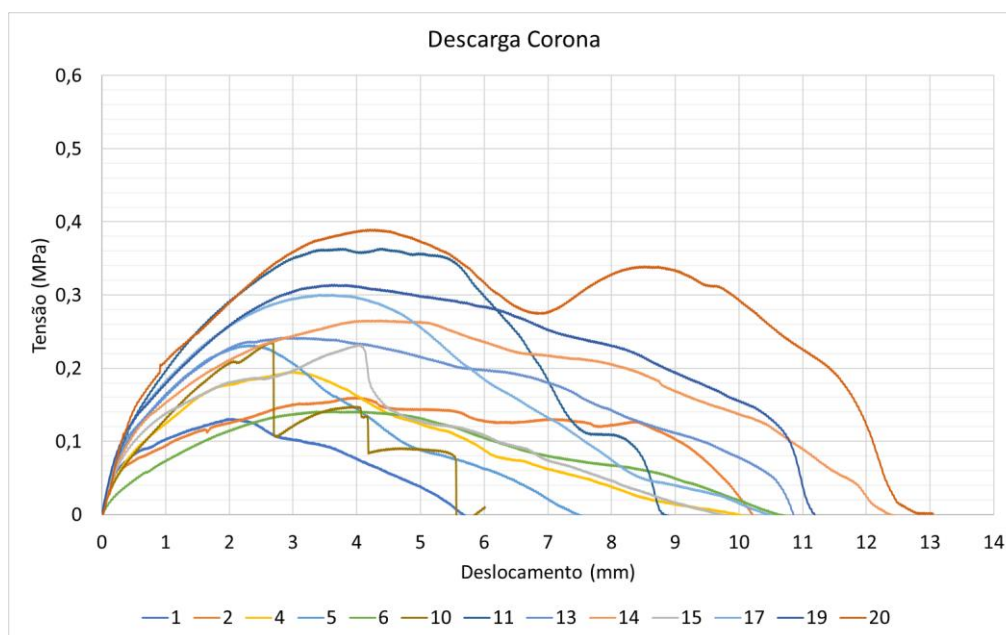


Figura 51 - Conjunto de curvas tensão por deslocamento das amostras de fibra de PP tratadas por descarga corona em matriz cimentícia submetidas ao ensaio de *pullout*. Os números inferiores são referentes ao número da amostra ilustrada. Amostras que romperam durante o ensaio foram descartadas.

Como discutido na etapa anterior, quando se aumenta a molhabilidade de uma fibra hidrofóbica, é esperado que a matriz reaja e forme uma ligação química com o reforço. Esta ligação é reconhecida pela queda da tensão de forma abrupta ao final do estágio I para o estágio II no ensaio de pullout. Esta mudança de comportamento não foi observada em nenhum dos tratamentos estudados. Existem indícios de que a presença de uma camada de LMWOM tenha se formado, como é ilustrado e discutido no item anterior, vide Figura 50.

Segundo Tuominen *et al* (60) a camada de LMWOM é de baixa aderência ao substrato, somando-se a este fato Strobel *et al* (61) afirmam que estes produtos de oxidação do polímero são solúveis em solventes polares. Assim, há uma tendência forte de que o LMWOM tenha se formado, uma fração deste produto tenha se solubilizado, uma vez que a água é o solvente utilizado nesta pesquisa, outra fração tenha sido descolada facilmente e apenas uma pequena fração de todo o tratamento tenha efetivamente contribuído melhorado a aderência química reforço/matriz. Este fato justificaria o pequeno incremento atribuído aos tratamentos, uma vez que as médias das resistências máximas ao arrancamento encontradas das fibras tratadas

foram: 0.33 ± 0.10 MPa para a fibra sem tratamento, 0.25 ± 0.80 MPa para a fibra tratada por descarga corona e 0.35 ± 0.10 MPa para a fibra tratada.

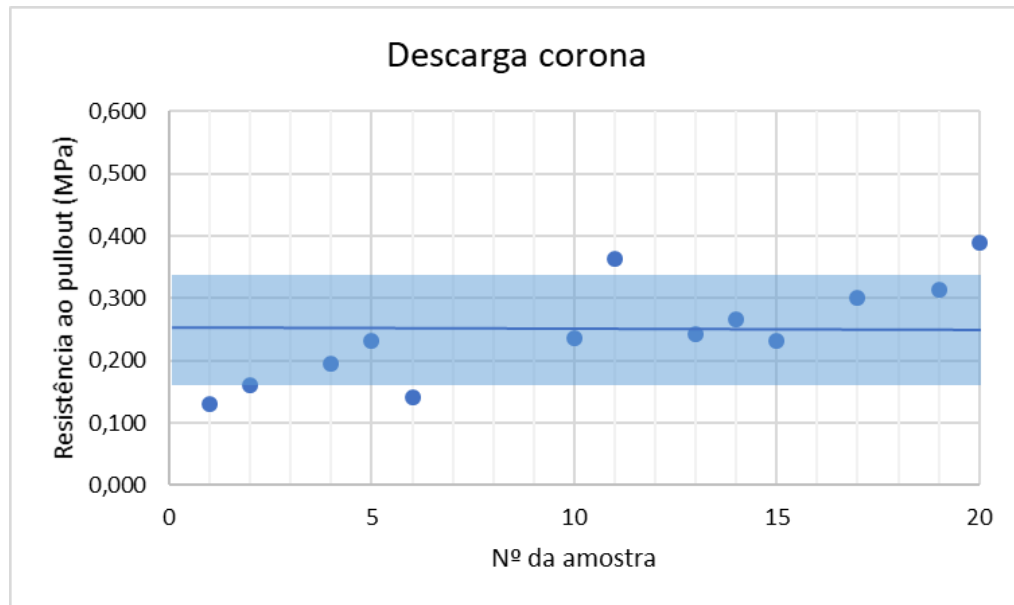


Figura 52 - Representação visual dos resultados de tensão máxima apresentados no gráfico anterior. A linha central escura representa o valor médio encontrado e a área em destaque a região abrangida pelo desvio padrão

Não houve mudança pronunciada no escorregamento da fibra após os tratamentos, supõe-se que uma vez que a camada de LMWOM fosse removida, seja por atrito seja por solubilização, o substrato de PP fica à mostra e, por consequência, deveria apresentar um comportamento (e não em magnitude) semelhante nos estágios II e III que o PP não tratado. Fato este que é evidenciado quando se compara os gráficos apresentados pelas Figura 45, Figura 51 e Figura 53.

Segundo Sapieha *et al*, como os tratamentos por descarga corona quanto o plasma em baixas pressões apresentam resistência ao descolamento semelhantes do PE/PET quando a concentração de oxigênio na superfície é equivalente, o que sugere que o mecanismo que governa o evento seja mesmo (66). Assim sendo, uma vez que há semelhança nos mecanismos, a diferença na resistência ao arrancamento por *pullout* encontrada nos tratamentos estudados pode ser associada ao excesso de tempo de exposição ao tratamento por parte da descarga corona.

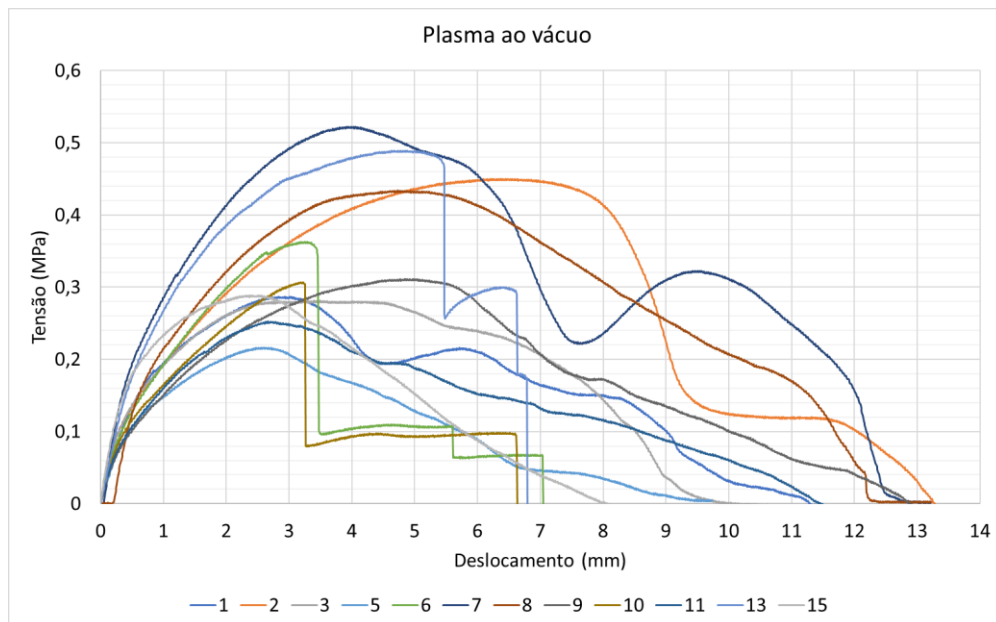


Figura 53 - Conjunto de curvas tensão por deslocamento das amostras de fibra de PP tratadas por plasma ao vácuo em matriz cimentícia submetidas ao ensaio de *pullout*. Os números inferiores são referentes ao número da amostra ilustrada. Amostras que romperam durante o ensaio foram descartadas.

Ao se comparar os dois tratamentos físicos entre si, representado pelo plasma ao vácuo, apresenta um conjunto melhor efeitos que a descarga corona. Devido à tendência de aumentar consideravelmente a molhabilidade com o tratamento, bem como de diminuir a dispersão dos dados e supõe-se apresentar menor presença de LMWOM, este tratamento foi selecionado para servir de base para o posterior tratamento sol-gel.

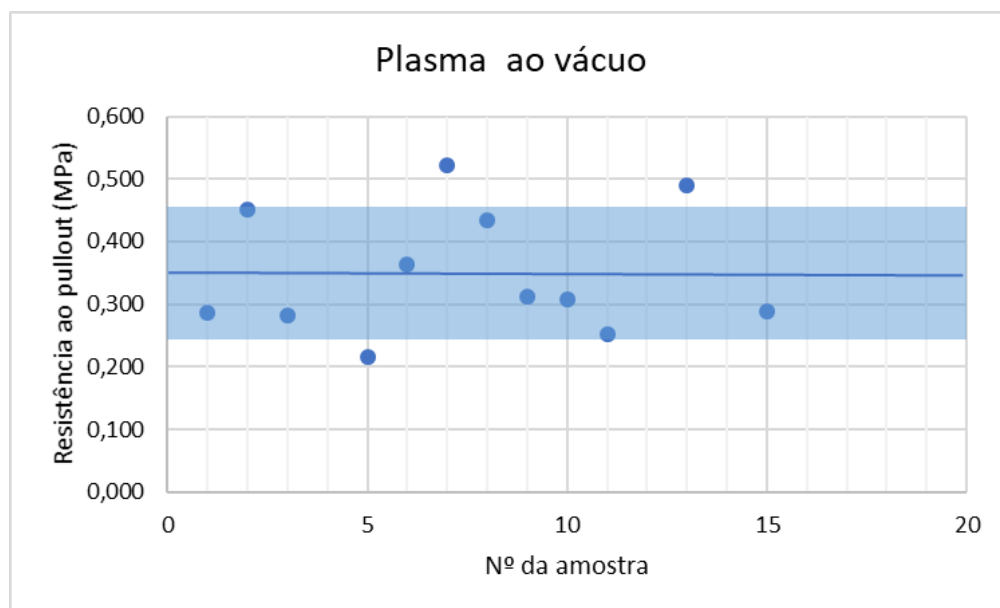


Figura 54 - Representação de forma visual os resultados de tensão máxima apresentados no gráfico anterior. A linha central escura representa o valor médio encontrado e a área em destaque a região abrangida pelo desvio padrão.

6.3 TERCEIRA ETAPA

6.3.1 Molhabilidade

Foi realizada a leitura do ângulo de contato de 25 gotas de água distribuídas sobre a placa de PP tratada por sol-gel. A média dos resultados e o desvio padrão encontrados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados da medida de ângulo de contato no PP após o tratamento a sol-gel.

| SOL-GEL | | |
|-------------|----------------------------|----|
| Nº DE GOTAS | ÂNGULO DE CONTATO EM GRAUS | |
| 25 | Média | 82 |
| | Desvio | 3 |

O aumento expressivo do ângulo de contato da superfície de $33^{\circ} \pm 3^{\circ}$ para $82^{\circ} \pm 3^{\circ}$ indica que o tratamento sol-gel sobre a superfície ativada de PP pelo plasma foi efetivo. Esta diferença se dá pela formação de uma camada de xerogel sobre a superfície do polímero. O aumento do ângulo de contato após o tratamento com silano está de acordo com a tendência estudada por Wei *et al* (101). No seu estudo, o autor confirmou o aumento da hidrofobicidade da superfície para todos os tratamentos com organosilanos.

6.3.2 Composição Química

O espectro de infravermelho encontrado para o PP com o tratamento sol-gel é mostrado na Figura 55. A espectroscopia de raio X por dispersão de energia fornece uma composição elementar da amostra. Os elementos encontrados e a posição destes estão disponíveis na Tabela 12 e na Figura 56, respectivamente.

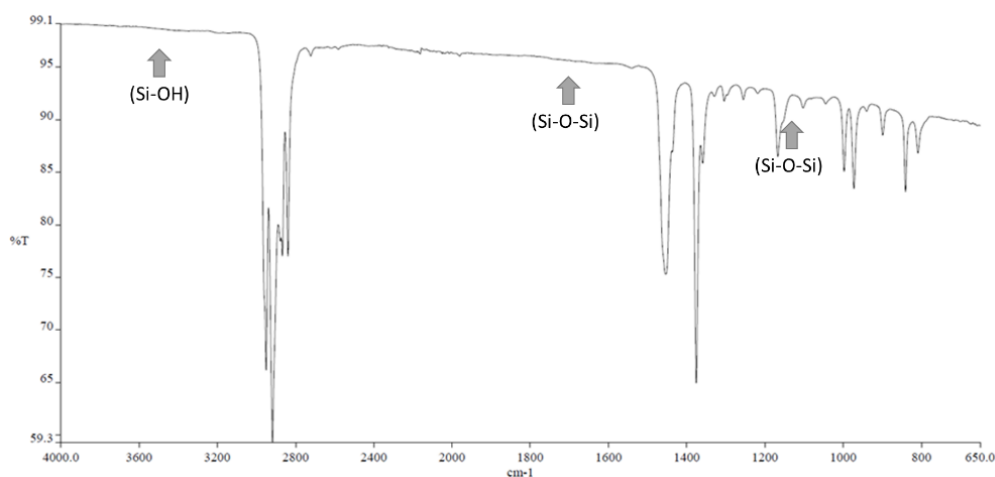


Figura 55 - Espectro de infravermelho por ATR da amostra de PP ativada por plasma e posteriormente tratada por sol-gel.

No espectro ilustrado pela Figura 55 fica evidente que esta técnica apenas captou o polipropileno puro. As alterações das bandas de 3300 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} não estão presentes, pois estas reagiram com o silano (TEOS) hidrolisado e formaram o siloxano.

Não é possível visualizar os picos relacionados ao silanol ou ao siloxano, pois na banda de $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ haveria um pico atribuído ao estiramento do silanol (Si-OH), outro pico em 1150 cm^{-1} que é atribuído ao estiramento simétrico da ligação do siloxano (Si-O-Si) e, por fim, pico em 1750 cm^{-1} atribuído ao estiramento assimétrico do siloxano (Si-O-Si) (102).

Apesar de ser visível a formação de siloxano sobre a superfície do polímero, vide Figura 56, foi realizado o EDS para sua verificação química. Nos pontos 1, 3 e 4, nos quais estão sobre a superfície do xerogel, foi identificada altas concentrações de silício e oxigênio, que correspondem ao siloxano, bem como a presença de carbono é associado ao PP.

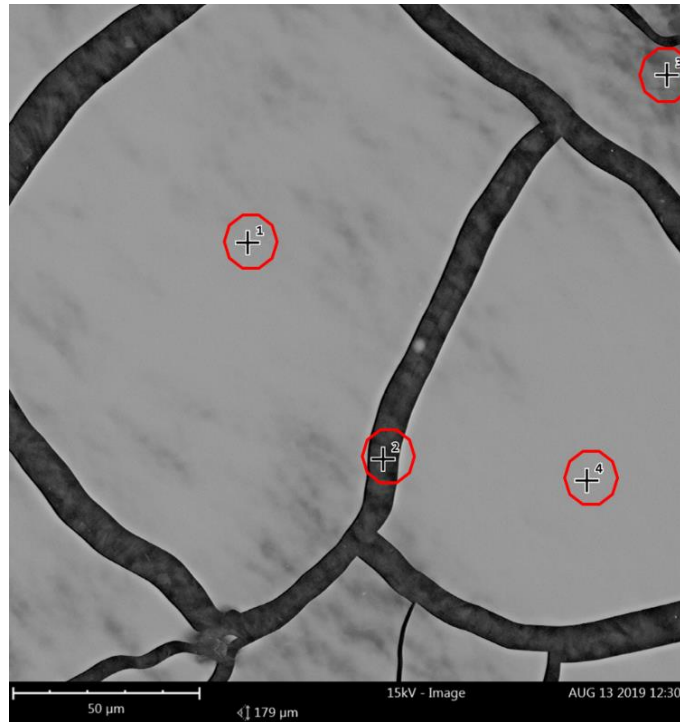


Figura 56 - Micrografia da amostra de PP tratada com sol-gel de silano com os pontos 1, 2,3 e 4 indicando onde foi realizado o MEV-EDS.

O ponto 2 também acusou a presença de silício e oxigênio, contudo se for comparado com os EDS anteriormente discutidos ficará evidente que a sua concentração é pequena, e, portanto, é devido à pequena camada de xerogel que não era espessa suficiente para aparecer mais clara no MEV, mas o suficiente para ser captada pelo EDS. A presença de alumínio é associada a contaminação durante a fabricação das placas para a análise. As fibras, como não sofrem o processo de prensagem, não apresentarão Al.

Tabela 12 – Resultados da análise de MEV-EDS com a lista dos elementos encontrados nos pontos 1 até 4 da amostra tratada por sol-gel.

| SOL-GEL | | |
|---------|----------|----------------------|
| LOCAL | ELEMENTO | CONCENTRAÇÃO ATÔMICA |
| PONTO 1 | O | 55,27 |
| | Si | 17,39 |
| | C | 27,30 |
| PONTO 2 | C | 75,37 |
| | O | 22,31 |
| | Si | 2,25 |
| | Al | 0,08 |
| PONTO 3 | O | 46,60 |
| | C | 46,88 |
| | Si | 6,40 |
| | Al | 0,13 |
| PONTO 4 | O | 57,73 |
| | Si | 18,79 |
| | C | 23,48 |

6.3.3 Topografia

Após o tratamento por sol-gel a amostra foi fotografada por MEV. A micrografia da amostra tratada gerada encontra-se na Figura 57.

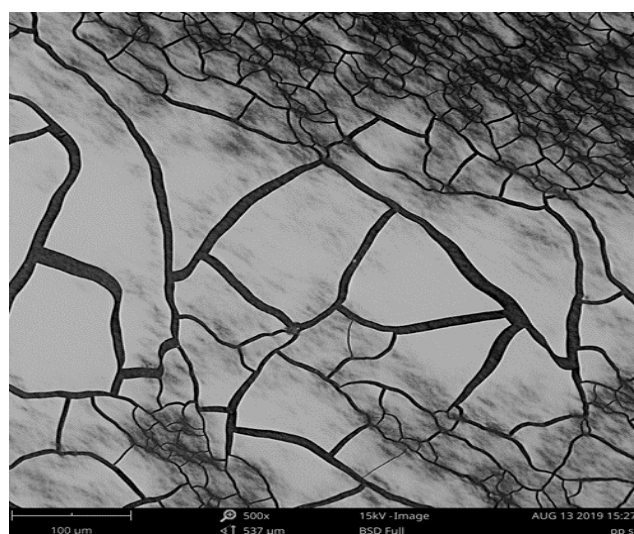


Figura 57 - Micrografia de MEV da amostra de PP tratado com sol-gel de silano, com ampliação de 500x e uma diferença de potencial de 15 kV.

A partir da micrografia, representada pela Figura 57, não fica dúvida da efetividade do tratamento sol-gel com silano. A superfície mais clara representa a formação do grupo

siloxano, pois como o silício, por ser um semimetal, tem uma melhor contraste que o carbono do polímero, a superfície é mais bem definida.

O aspecto de craquelado supõe-se ter relação com o mecanismo de formação do siloxano explicado por Buckley *et Greenblatt*, vide Figura 30 e Figura 31. (103). Durante o processo de formação de gel, as partículas de TEOS hidrolisado se unem formando grande cadeias de siloxano, estas acabam por aprisionar solvente. O gel formado precisa secar para unir as cadeias formadas, para tal o solvente é expulso, nesse esforço em sair o solvente quebra o xerogel em formação e o padrão fissurado encontrado na Figura 57 é formado. Este aspecto craquelado está de acordo com os resultados encontrados por Pantoja *et al* (5) para tratamento de ativação seguido do tratamento sol-gel, disponível na Figura 33 (d). Além disso o autor sugere que a diferença em contraste está associada à concentrados dos produtos de TEOS, as regiões claras são de alta concentração, enquanto às escuras de baixa.

6.3.4 Resistência ao Arrancamento (Ensaio mecânico *Pullout*)

O ensaio mecânico *pullout* tem como objetivo avaliar mecanicamente a interação da superfície da fibra sem tratamento com a pasta de cimento. O resultado do ensaio mecânico *pullout* obtido com as fibras tratados por sol-gel está apresentado na Figura 58 e as resistências máximas estão disponíveis na Figura 59.

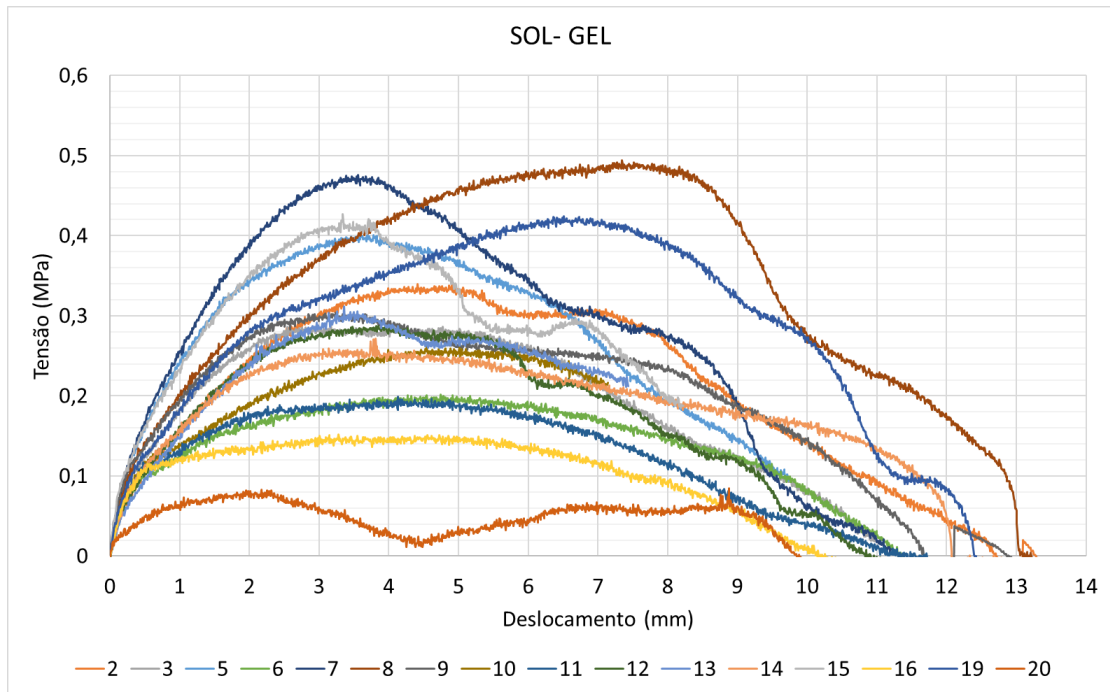


Figura 58 - Conjunto de curvas tensão por deslocamento das amostras de fibra de PP tratadas por sol-gel de TEOS em matriz cimentícia submetidas ao ensaio de *pullout*. Os números inferiores são referentes ao número da amostra ilustrada. Amostras que romperam durante o ensaio foram descartadas.

Existe uma diferença no comportamento do compósito ao arrancamento, como observado pela Figura 58. Após o tratamento sol-gel há uma tendência de a fibra deslizar sobre a matriz prolongando o estágio III do *pullout*, em outras palavras, a curva apresenta um patamar de tensão relativamente constante ao longo de um deslocamento elevado, este fato contribui para o aumento da tenacidade do material. Os deslocamentos válidos apresentados neste tratamento foram todos superiores a 10mm, longos se comparados aos anteriores que alcançaram valores de 5-6, 6-7 e 7-8 mm. Maida *et al* (6) e Casagrande *et al* (74) acreditam que a falha se dá, quando há silano suficiente, pelo arrancamento da superfície tratada sobre o substrato. Assim sendo, supõe-se que a preferência e aumento pelo estágio III do *pullout* poderia estar associada a diminuição do atrito lateral, que era um dos responsáveis pela quebra das fibras segundo Pakravan HR *et al* (48) (104). Isto justificaria tanto o incremento energético do *pullout* como alongamento do estágio III.

Os resultados encontrados apontam pouca alteração na resistência máxima média ao arrancamento, quando compara-se os valores da Figura 59 com os da Figura 46. A intensidade reduzida deste processo de reforço poderia estar associada a dois fatores: o primeiro é a construção da camada de siloxano sobre uma camada pouco aderente de LWMOM proveniente do tratamento excessivo do plasma (uma vez que parâmetros

foram os mesmos, o resultado deveria ser semelhante), a segunda é o enxágue inadequado após o tratamento sol-gel, não eliminando as moléculas pouco aderidas de siloxano. Estas moléculas de baixa aderência ainda reagiriam com a matriz e precipitariam C-S-H na interface (74), contudo, como este conjunto tem baixa ligação com o reforço, o benefício do tratamento não é encontrado. Isto justificaria o aspecto oscilado da curva encontrada, onde a camada de alta aderência com o reforço deslizaria sobre aquela de baixa aderência com o reforço, mas alto com a matriz (queda da tensão), até que haveria o descolamento/rompimento na camada entre o tratamento bem aderido com o mal aderido. Este evento ocorreria concomitante ao descolamento do tratamento bem aderido, como proposto anteriormente (70) (6).

O tratamento sol-gel mostrou-se uma excelente alternativa para a fabricação dos ECC`s (*engineered cementitious compound*). Este efeito de pseudo-plasticidade do concreto é um evento ainda recente que promete promover uma falsa ductilidade ao compósito intrinsecamente frágil. O controle da interação entre a matriz e o reforço é o segredo por detrás dos ECC e sua propriedade final (11) (105). Os tratamentos físicos aqui estudados também poderiam ser utilizados na fabricação de ECC`s, contudo um excesso de ligações de hidrogênio, promoveriam ligação mais forte com a matriz, reduzindo a energia complementar da interface (necessária para o efeito de pseudo-ductilidade (106)), causando a ruptura da fibra e não o seu arrancamento (104). O resultado apresentado pelo tratamento sol-gel é bastante promissor para estes concretos especiais por promover um maior escorregamento e tenacificação.

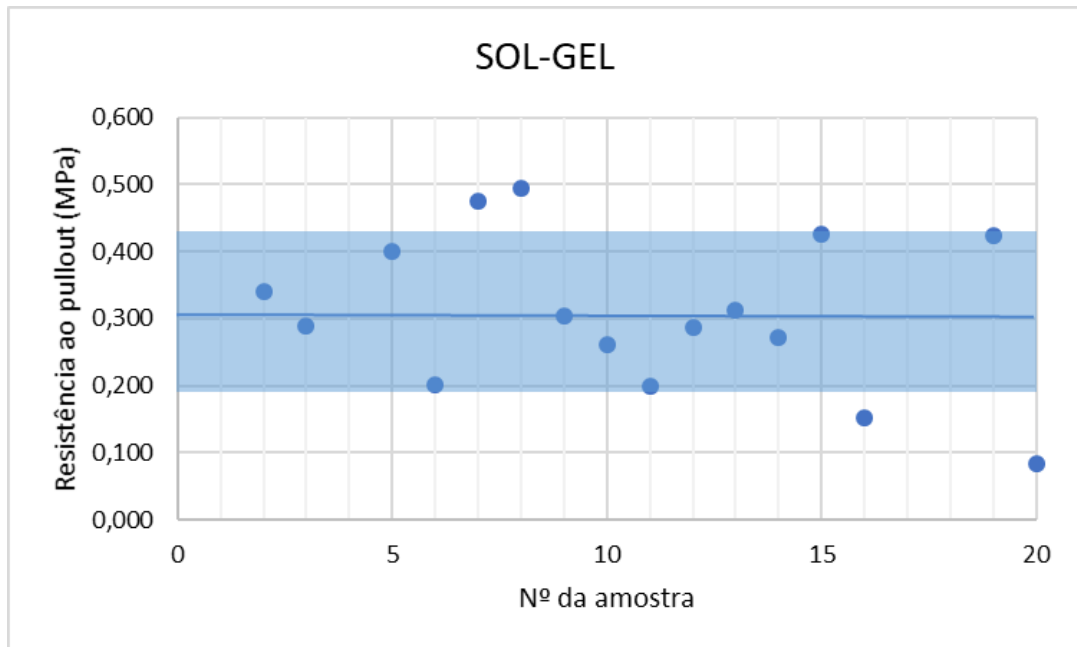


Figura 59 - Representação de forma visual os resultados de tensão máxima apresentados no gráfico anterior. A linha central escura representa o valor médio encontrado e a área em destaque a região abrangida pelo desvio padrão.

Supunha-se que a química da superfície (polaridade) do reforço tivesse uma grande influência sobre a aderência entre este e a matriz (107), de maneira análoga ao que ocorre com os adesivos. Nestes a tensão superficial, bem como os grupos polares, tem grande influência sobre esta adesividade. Entretanto, como se constatou neste trabalho, outros aspectos de interação devem ser levados em consideração quando se projeta um compósito. Estes mecanismos de dissipação energética, por exemplo, justificam o fato de fibras de qualidades (polaridades) aparentemente muito distintas, como o Nylon 66 e o PP (48), apresentarem comportamentos equivalentes quando solicitadas por *pullout*. Noutro estudo o entendimento sobre a precipitação de cristais entre as fibrilas da fibra se mostrou importante (69). Neste estudo houve aumento da aderência mecânica da fibra de sisal em matriz cimentícia quando esta foi submetida a um tratamento plasma com metano, aumentando a sua hidrofobicidade e não o contrário, como seria o corriqueiro e proposto inicialmente aqui.

7 CONCLUSÕES

No presente trabalho foi possível concluir que os efeitos provocados pela descarga corona e pelo plasma ao vácuo sobre as fibras de PP para melhorar a molhabilidade da fibra são limitados a apenas um aspecto da interação reforço matriz, de forma que outras formas de interação e de dissipação energética devem ser consideradas quando se projeta um material compósito. Os tratamentos físicos estudados se mostraram promissores na literatura, contudo, como demonstrado neste trabalho, a exposição prolongada aos tratamentos pode causar dano à aderência entre o reforço e a matriz. O tratamento sol-gel com TEOS se mostrou bastante promissor, pois demonstrou favorecer o escorregamento da fibra sobre a matriz (efeito friccional), mantendo uma tensão de escorregamento constante por longos deslocamentos, o que permite que esta técnica seja explorada para a fabricação de concretos de alta ductilidade, como é o caso do ECC.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar os parâmetros ótimos dos tratamentos estudados;
- Explorar o uso de fibras tratadas pelo método sol-gel para avançar os estudos sobre os ECC`s;
- Avaliar a influência da aderência micromecânica e comparar com aquela desenvolvida pela melhora na molhabilidade da superfície, como uma alternativa ecológica para incorporação de reforços de diferentes naturezas.

9 Bibliografia

1. **Fusco, Péricles Brasiliense.** *Tecnologia do Concreto Estrutural*. São Paulo : Pini Ltda, 2014. 978-85-7266-252-9.
2. **Costa, Fernanda Bianchi Pereira da.** Análise de durabilidade de compósitos cimentícios de elevada capacidade de deformação reforçados com fibras. Porto Alegre : s.n., 2015.
3. **Kamal, Ahmed, et al.** Evaluation of crack opening performance of a repair material with strain hardening behavior. s.l. : Cement & Concrete Composites, 2008. 30 863-871.
4. **Figueiredo, Antonio Domingues de.** Concreto Reforçado com Fibras. *Concreto Reforçado com Fibras*. São Paulo : Universidade de São Paulo, 2011.
5. **Pantoja, M., et al.** Effect of tetraethoxysilane coating on the improvement of plasma treated polypropylene adhesion. s.l. : Applied surface science, 2013. Vol. 280, pp. 850-857.
6. **Maida, P. Di, et al.** Pullout behavior of polypropylene macro-synthetic fibers treated. s.l. : Construction and Building Materials, 2015. Vol. 82, pp. 39-44.
7. **Sun, Zhanying e Wu, Mingming.** Effects of sol-gel modification on the interfacial and mechanical properties of sisal fiber reinforced polypropylene composites. s.l. : Industrial Crops & Products, 2019. Vol. 137, pp. 89-97.
8. **Malgorzata Pajak, Tomasz Ponikiewski.** Investigation on concrete reinforced with two types of hooked fiber under flexure. *Procedia Engineering*. 2017, 193, pp. 128-135.
9. **He, Shan, et al.** Strain hardening ultra-high performance concrete (SHUHPC) incorporating CNF-coated polyethylene fibers. *Cement and Concrete Research*. 2017, 98, pp. 50-60.
10. **H.R. Pakravan, M.Latifi, M. Jamshidi.** Hybrid short fiber reinforcement system in concrete: a review. *Construction and Building Materials*. 142, 2017, pp. 280-294.

11. **Wu, Hwai-Chung e Li, Victor C.** Fiber/cement interface tailoring with plasma treatment. *Cement and Concrete Composite*. 21, 1999, pp. 205-212.
12. **Mehta, P. Kumar e Monteiro, Paulo J. M.** *Concrete: microestrutura, properties and materials*. Third Edition. s.l. : McGraw-Hill, 2006.
13. **Wolter, A.** Influence of kiln system on the clinker properties. [ed.] Wiesbaden. s.l. : Zement-kalk-Gips, 1985. Vol. 38, 12, pp. 327-329.
14. **Maringolo, Vargner.** Clínter co-processado: produto de tecnologia integrada para sustentabilidade e competitividade da indústria do cimento. São Paulo : Programa de pós-graduação em Mineralogia e Petrologia, 2001. Universidade de São Paulo - Instituto de Geociências.
15. **Associação Brasileira de Normas Técnicas.** ABNT NBR 16697:2018 - Cimento Portland - Requisitos. 2018.
16. **American Concrete Institute.** ACI 116R - Cement and Concrete Terminology. 2000.
17. **Associação Brasileira de Cimento Portland.** Boletim Técnico BT-106. 7ª *Guia Básico de Utilização do Cimento Portland*. São Paulo : s.n., 2002. ISBN 85-87024-23-X.
18. **Associação Brasileira de Normas Técnicas.** ABNT NBR 5732:1991 - Cimento Portland Comum. 1991.
19. —. ABNT NBR 11578 - Cimento Portland Composto. 1991.
20. —. ABNT NBR 5735 - Cimento de Alto-Forno. 1991.
21. **Associação Brasileira de Normas Técnicas.** ABNT NBR 5736 - Cimento Portland Pozolânico. 1991.
22. **Associação Brasileira de Normas Técnicas.** ABNT NBR 5733 - Cimento Portland de Alta Resistência Inicial. 1991.
23. **Associação Brasileira de Normas Técnicas.** ABNT NBR 5737 - Cimentos Portland Resistentes a Sulfatos. 1992.

24. **Associação Brasileira de Normas Técnicas.** ABNT NBR 13116 - Cimento de Baixo Calor de Hidratação. 1994.
25. —. ABNT NBR 12989 - Cimento Portland Branco. 1993.
26. **Camargo, Fundação Iberê.** *Museu Iberê Camargo.* [Online] [Citado em: 01 de 08 de 2018.] <http://www.iberecamargo.org.br/default.aspx>.
27. **Kihara, Yushiro e Centurione, Sérgio Luiz.** Cimento Portland. São Paulo : IBRACON, 2005. Vols. Concreto: ensino, pesquisa e realizações.
28. **Hanif, Asad, et al.** Fiber -reinforced cementitious composites incorporating glass cenospheres - Mechanical properties and microstructure. *Construction and Building Materials.* 154, 20117, pp. 529-538.
29. **Maso, J.C.** Proceedings of the Seventh International Congress on the Chemistry of Cements. Paris : Editions Septima, 1980. Vol. Vol. I.
30. **Li, Victor C.** Tailored Composites through Micromechanical Modeling. *Fiber Reinforced Concrete: Present and the Future.* 1998, Vols. p. 64-97.
31. **Naaman, A. E.** Toughness, Ductility, Surface Energy and Deflection-Hardening FRC Composites. Takayama, Japan : Application and Evaluation (DFRCC-02), 2002. Vol. Proceedings of the JCI International Workshop on Ductile Fiber Reinforced Cementitious Composites (DFRCC), pp. 33-57.
32. *Investigation on concrete reinforced with two types of hooked fibers under flexure.* **Pajak, Malgorzata e Ponikiewski, Tomasz.** 2017. International Conference on Analytical Models and New Concepts in Concrete and Masonry Structures AMCM 2017. pp. 128-135.
33. **Gesoglu, Mehmet, et al.** Strain Hardening ultra-high performance fiber reinforced cementitious composites: effect of fiber type and concentration. 103 2016. pp. 74-83.
34. **Sengul, Ozkan.** Mechanical properties of slurry infiltrated fiber concrete produced with waste steel fibers. *Construction and Building Materials.* 186, 2018, pp. 1082 - 1091.
35. **Baričević, Ana, et al.** Influence of recycled tire polymer fiber on concrete properties. *Cement and Concrete Composites.* 91, 2018, pp. 29-41.

36. **Abid, Sallal R., et al.** Hydro-abrasive resistance of engineered cementitious composites with PP and PVA fibers. 187 2018. pp. 168-177.
37. **Pan, Zuanfeng, et al.** Study on mechanical properties of cost-effective polyvinyl alcohol engineered cementitious composites (PVA-ECC). *Construction and Building Materials*. 78, 2015, pp. 397-404.
38. **Palomar, I. e Barluenga, G.** A multiscale model for pervious lime-cement mortar with perlite and cellulose fiber. *Construction and Building Materials*. 160, 2018, pp. 136-144.
39. **Palomar, I., Barluenga, G. e Puentes, J.** performance, Lime-cement mortars for coating with improved thermal and acoustic. 75 2015. pp. 306-314.
40. **Soroushian, Parviz, Won, Jong-Pil e Hassan, Maan.** Durability characteristics of CO₂-cured cellulose fiber reinforced cement composites. *Construction and Building Materials*. 34, 2012, pp. 44-53.
41. **Ardanuy, Mònica, Claramunt, Josep e Filho, Romildo Dias Toledo.** Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: a review of recent research. *Construction and Building Materials*. 79, 2015.
42. **Silva, Flávio de Andrade, Mobasher, Barzin e Filho, Romildo Dias Toledo.** Fatigue behavior of sisal fiber reinforced cement composites. *Materials Science and Engineering A*. 527, 2010, pp. 5507-5513.
43. **Chawla, Krishan K.** Composite Materials. 2013. 2^a Edição. ISBN 978-0-387-74364-6.
44. **M., Petrie E.** Adhesive bonding of textiles: principles, types of adhesive and methods of use. s.l. : Woodhead Publishing Limited, 2013. pp. 225-274.
45. **Sharpe, Louis H.** The interphase in Adhesion. s.l. : Journal of Adhesion, 1971. Vol. 4:1, pp. 51-64.
46. **Ebnesajjad, Sina.** Adhesives Technology Handbook. 2 ed s.l. : William Andrew, 2008. ISBN 978-0-8155-1533-3.

47. **Guillemenet, J., Bistac, S. e Shoultz, J.** Relationship between polymer viscoelastic properties and adhesive behaviour. s.l. : International Journal of Adhesion and Adhesives, 2002. Vol. 22, pp. 1-5.
48. **Pakravan, H. R., et al.** Evaluation of adhesion in polymeric fibre reinforced cementitious composites. s.l. : International Journal of Adhesion and Adhesives, 2012. Vol. 32, pp. 53-60.
49. **Pakravan, H.R., et al.** Polymeric fibre adhesion to the cementitious matrix related to the fibres type, water to cement ratio and curing time. s.l. : International Journal of Adhesion and Adhesives, 2012. Vol. 35, pp. 102-107.
50. **Nemani, Srinivasa Kartik, et al.** Surface Modification of Polymers: Methods and Applications. s.l. : Advanced Materials Interfaces, 2018. p. 1801247.
51. **Araújo, Joyce Rodrigues de.** COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ OBTIDOS POR EXTRUSÃO E INJEÇÃO. Campinas : UNICAMP - INSTITUTO DE QUÍMICA - DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, 2009.
52. **Gerchman, Daniel.** Deposição e caracterização de filmes finos fabricados através da técnica de polimerização por plasma de D-Limoneno. s.l. : Tese de doutorado - UFRGS, 2019.
53. **Friedman, Alexander.** Plasma Chemistry. s.l. : Cambridge University Press, 2008.
54. **Conrads, H. e Schmidt, M.** Plasma generation and plasma sources. s.l. : Plasma Sources Science Technology, 2000. Vol. 9, pp. 441-454.
55. **Wasa, Kiyotaka e Hayakawa, Shigeru.** Handbook of sputter deposition technology. s.l. : Noyes publications, 1992.
56. **Choudhury, Asim Kumar Roy.** Principles of Textile Finishing. s.l. : Elsevier, 2017. 467-525.
57. **Sellin, Noeli e Campos, João Sinézio de C.** Surface Composition Analysis of PP Films Treated by Corona Discharge. s.l. : Materials Research, 2003. Vol. 6, pp. 163 - 166.

58. **Fourche, Georges.** An Overview of the Basic Aspects of Polymer Adhesion. Part II: Application to Surface Treatments. s.l. : POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, 1995. Vol. 35, pp. 968-975.
59. **Strobel, Mark, et al.** A comparison of corona-treated and flame-treated polypropylene films. 1 s.l. : Plasmas and Polymers, 2003. Vol. 8, pp. 61-95.
60. **Tuominen, Mikko, et al.** The Influence of Flame, Corona and Atmospheric Plasma Treatments on Surface Properties and Digital Print Quality of Extrusion Coated Paper. s.l. : Journal of Adhesion science and technology, 2010. Vol. 24, pp. 471-492.
61. **Strobel, Mark, et al.** Analysis of air-corona-treated polypropylene and poly(ethylene terephthalate) films by contact-angle measurements and X-ray photoelectron spectroscopy. 4 s.l. : Journal of adhesion science and technology, 1992. Vol. 6, pp. 429-443.
62. **Izdenska, Joanna.** Corona treatment - Printing in polymers. s.l. : Elsevier, 2016. pp. 123-142.
63. **Choi, H.S, et al.** Surface oxidation of poethylene using an atmospheric pressure glow discharge with liquid eletryte cathode. s.l. : Journal of colloid and interface science, 2006. Vol. 300, pp. 640-647.
64. **Inagaki, N., Tasaka, S. e Uhmehara, T.** Effects of surface modification by remote hydrogen plasma on adhesion in (Polytetrafluoroethylene)/copper composites. s.l. : Journal of Applied Polymer Science, 1999. Vol. 71, pp. 2191-2200.
65. **Liston, E. M., Martinu, L. e Wetheimer, M. R.** Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review. s.l. : Journal of adhesion science and technology, 1993. Vol. 7:10, pp. 1091-1127.
66. **Sapieha, S., et al.** Corona Versus Low Pressure Plasma Treatment: Effect on Surface Properties and Adhesion of Polymers. s.l. : Journal of adhesion, 2009. Vols. 42:1-2, pp. 91-102.
67. **Cáceres, Carlos A., et al.** Controlling in-line the energy level applied during the corona treatment. s.l. : Polymer Testing, 2012. Vol. 31, pp. 505-511.

68. **Pandiyaraj, K. Navaneetha, et al.** Modification of surface properties of polypropylene (PP) film using DC glow discharge air plasma. s.l. : Applied Surface Science, 2009. Vol. 255, pp. 3965-3971.
69. **Barra, B.N., et al.** Residual sisal fibers treated by methane cold plasma discharge for potential application in cement based material. *Industrial Crops and Products*. 77, 2015, pp. 691-702.
70. **Trejbal, J., et al.** Impact of surface plasma treatment on the performance of PET fiber reinforcement in cementitious composites. *Cement and Concrete Research*. 89, 2016, pp. 276-287.
71. **Akand, Lutfur, Yang, Mijia e Wang, Xinnan.** Effectiveness of chemical treatment on polypropylene fibers as reinforcement in pervious concrete. *Construction and Building Materials*. 163, 2018, pp. 32-39.
72. **Bismarck, A., et al.** Modification et caractérisation de la surface de fibre de verre pour son insertion postérieure dans des matériaux cimentaires. s.l. : Journal de Chimie Physique, 1999. Vol. 96, pp. 1269-1294.
73. **Danks, A. E., Hall, S. R. e Schnepf, Z.** The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. s.l. : Materials Horizon, 2016. Vol. 3, pp. 91-112.
74. **Casagrande, Cézer Augusto, Cavalaro, Sergio Pialarissi e Repette, Wellington Longuini.** Ultra-high performane fibre-reinforced cementitious composite with steel microfibres functionalized with silane. *Construction and Building Materials*. 178, 2018, pp. 495-506.
75. **Lu, Mengyuan, et al.** Improved interfacial strength of SiO₂ coated carbon fiber in cement matrix. *Cement and Concrete Composites*. 91, 2018, pp. 21-28.
76. **Daoust, J. Stepek · H.** Additives for Plastics. s.l. : Springer , 1983.
77. **Rabello, Marcelo.** *Aditivação de polímeros*. s.l. : ArtLiber - ABPol, 2011.
78. **Barker, Robert H.** Additives in fiber and fabrics. s.l. : Environmental Health Perspectives, 1975. Vol. 11, pp. 41-45.

79. **BASF.** Fibers & textile. [Online] [Citado em: 17 de 10 de 2019.] http://www.plasticadditives.basf.com/ev/internet/plastic-additives/en_GB/content/plastic-additives/Industries/Textiles_Fibers/index.
80. **Mobasher, Barzin.** Mechanics of fibers and textile reinforced cement composites. s.l. : CRC Press, 2012. ISBN-13: 978-1-4398-0661-6.
81. **Peled, Alva, Zaguri, Einat e Marom, Gad.** Bonding Characteristics of multifilament polymer yarn and cement matrices. s.l. : Composites: Part A, 2008. Vol. 39, pp. 930-939.
82. **Cao, Y.Y.Y., et al.** Predicting the rate effects on hooked-end fiber pullout performance from Ultra-High Performance Concrete (UHPC). s.l. : Cement and Concrete Research, 2019. Vol. 120, pp. 164-175.
83. **Gokoz, Ulker N. e Naaman, Antoine E.** Effect of strain-rate on the pull-out behaviour of fibres in mortar. 3 s.l. : The international Journal of Cement Composites, 1981. Vol. 3, pp. 187-202.
84. **Etruria Engenharia.** *Etruria Engenharia*. [Online] [Citado em: 15 de 06 de 2019.] <http://www.etruriaengenharia.com.br/>.
85. **Jr., Sebastião V. Canevaloro.** Técnicas de caracterização de polímeros. s.l. : Artliber, 2007.
86. **GOTOH, KEIKO.** Wettability and surface free energies of polymeric materials exposed to excimer ultraviolet light and particle deposition onto their surfaces in water. s.l. : Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion, 2004. Vol. 3, pp. 125-137.
87. **Ruiz-Cabello, F. J. Montes, Rodríguez-Valverde, M. A. e Cabrerizo-Vílche, M.** A new method for evaluating the most stable contact angle using tilting plate experiments. s.l. : Soft Matter, 2011. Vol. 7, pp. 10457-10461.
88. **Chen, Yukun, et al.** In Situ Reactive Compatibilization of Polypropylene/Ethylene-Propylene-Diene Monomer Thermoplastic Vulcanizate by Zinc Dimethacrylate via Peroxide-Induced Dynamic Vulcanization. s.l. : The journal of physical chemistry B, 2013. Vol. 117, pp. 10619-10628.

89. **Jung, Melissa R., et al.** Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. s.l. : Marine Pollution Bulletin, 2018. Vol. 127, pp. 704-716.
90. **Burfield, David R. e Doi, Yoshiharu.** Differential Scanning Calorimetry Characterization of polypropylene. Dependence of Tg on polymer tacticity and molecular weight. s.l. : American Chemical Society - Macromolecules, 1983. Vol. 16(4), pp. 702-704.
91. **Owens, D. K.** Estimation of the surface free energy of polymers. s.l. : Journal of applied polymre science, 1969. Vol. 13, pp. 1741-1747.
92. **Briggs, D. e Kendall, C. R.** Chemical basis of adhesion to eletrical discharge treated polyethylene. s.l. : Polymer, 1979. Vol. 20, pp. 1053-1054.
93. **Gutowski, W. S., Wu, D. Y. e Li, S.** Surface Silanization of Polyethylene. s.l. : The Journal of Adhesion, 1993. Vol. 43, p. 139.
94. **López-Buendía, Angel M., et al.** Surface treated polypropylene (PP) fibres for reinforced concrete. s.l. : Cement and Concrete Research, 2013. 54, pp. 29-35.
95. **Goodhew, Peter J., Humphreys, John e Beanland, Richard.** Electron Microscopy and Analysis. s.l. : Taylor & Francis, 2001.
96. **Holländer, Andreas, Wilken, Ralph e Behnisch, Jürgen.** Subsurface chemistry in the plasma treatment of polymers. s.l. : Surface & coating technology, 1999. Vols. 116-119, pp. 788-791.
97. **Donley, Alexander S. Gorzalski: Carrie e Coronell, Orlando.** Elemental composition of membrane foulant layers using EDS, XPS, and RBS. s.l. : Journal of membrane science, 2017. Vol. 522, pp. 31-44.
98. **Louzi, Vitor César e Campos, João Sinézio de Carvalho.** Corona treatment applied to synthetic polymeric monofilaments (PP, PET and PA-6). s.l. : Surfaces and Interfaces, 2019. Vol. 14, pp. 98 - 107.
99. **Kikani, P., et al.** Comparison of low and atmospheric pressure air plasma treatment of polyethylene. s.l. : Surface Engineering, 2013. Vol. 29, pp. 211-221.

100. **Vacková, Taťana, Špatenka, Petr e Balakrishna, Syam.** Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials. s.l. : Elsevier, 2019. Vol. Cap. 7, pp. 193-210.
101. **Wei, Mike, et al.** Wetting properties and stability of silane-treated glass exposed to water, air and oil. 1993 : Journal of colloids and interface science. Vol. 157, pp. 154-159.
102. **Nguyen, Hong K. D., Hoang, Phuong T. e Dinh, Ngo T.** Synthesis of Modified Silica Aerogel Nanoparticles for Remediation of Vietnamese Crude Oil Spilled on Water. 8 s.l. : Journal of the Brazilian Chemical Society, 2018. Vol. 29, pp. 1714-1720.
103. **Greenblatt, A. M. Buckley and M.** The sol-gel preparation of silica gels. s.l. : Journal of Chemical Education, 1994. Vol. Volume 71 number 7, pp. 599-602.
104. **Rathod, J. D. e Patodi, S. C.** Interface Tailoring of Polyester-Type Fiber in Engineered Cementitious Composite Matrix against Pullout. s.l. : ACI Materials Journal, 2010.
105. **Wu, Chao e Li, Victor C.** CFRP-ECC hybrid for strengthening of the concrete structures. 2017. Vol. 178, Composite Structures, pp. 372-382.
106. **Li, Victor C., et al.** Micromechanics-Based Durability Study of Polyvinyl Alcohol-Engineered Cementitious Composite. s.l. : ACI Materials Journal, 2004. pp. 242-248.
107. **Li, Victor C. e Stangt, Henrik.** Interface Property characterization and strengthening mechanisms in fiber reinforced cement based composites. s.l. : Advanced Cement Based Materials, 1997. Vol. 6, pp. 1-21.
108. **Guerra, Alejandro S., Rocha, Elórah R. D. e Okabayashi, Juliani Y.** Estudo de viabilidade técnica para a reutilização de polietileno tereftalato (pet) residual em substituição ao agregado miúdo no concreto. 3 Florianópolis : Mix Sustentável, 2017. Vol. 3, pp. 35-40.
109. **OCCHIELLO, E., et al.** On Oxygen Plasma-Treated Polypropylene Interfaces with Air, Water, and Epoxy Resins. II. Epoxy Resins. s.l. : Journal of Applied Polymer Science, 1991. Vol. 42, pp. 2045-2052.

110. **Bonnerup, C. e Gatenholm, P.** The effect of surface energetics and molecular interdiffusion on adhesion in multicomponent polymer systems. s.l. : Journal of Adhesion Science and Technology, 1993. Vol. 3, pp. 247-262.
111. **William D. Callister, Jr.** Materials Science and Engineering. 2007. 7. ISBN-13: 978-0-471-73696-7 , ISBN-10: 0-471-73696-1 .
112. **Pakravan, Hamid Reza e Memariyan, Farnaz.** Modification of Low-surface Energy Fibers used as Reinforcement in Cementitious Composites: A Review. s.l. : Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2017. Vol. 3, pp. 227-239.
113. **Aranha, Isabele B. e Lucas, Elizabete F.** Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. 4 s.l. : Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2001. Vol. 14, pp. 174-181.
114. **Fahad, Arain Muhammad, et al.** (PVA-SHCC), Study on PVA fiber surface modification for strain-hardening cementitious composites. s.l. : Construction and Building Materials, 2019. Vol. 197, pp. 107-116.
115. **Naaman, Antoine E.** Fiber to matrix bond mechanisms in frc composites. s.l. : BEFIB2012 - Fiber reinforced concrete, 2012.

TRABALHOS PUBLICADOS

Congressos

WÄCHTER, H. F.; TAKIMI, A.; HASTENPFLUG, D. Estudo do tratamento superficial na incorporação de polímero em pasta de cimento: uma alternativa verde para a destinação final. In: 15^o Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves-RS.

ANEXO A

Designação normalizada, sigla e classe do cimento Portland, adaptado de ABNT NBR 16697.

| Designação normalizada, sigla e classe do cimento Portland | | | | |
|--|---------|-------|-----------------------|------------------------------------|
| Designação normalizada (tipo) | Subtipo | Sigla | Classe de resistência | Sufixo |
| Cimento Portland de alta resistência inicial | | CP V | ARI ^d | RS ^a ou BC ^b |

^a O sufixo RS significa resistente a sulfetos e se aplica a qualquer tipo de cimento Portland que atenda aos requisitos estabelecidos no item 5.3 da ABNT NBR 16697, além dos requisitos para o seu tipo e classe originais.

^b O sufixo BC significa baixo calor de hidratação e se aplica a qualquer tipo de cimento Portland que atenda aos requisitos estabelecidos no item 5.4 da ABNT NBR 16697, além dos requisitos para seu tipo e classe originais.

^d Cimento Portland de alta resistência inicial, CP V, que apresenta a 1 dia de idade resistência igual ou maior que 14 MPa, quando ensaiado de acordo com a ABNT NBR 7215 e atente aos demais requisitos estabelecidos pela ABNT NBR 16697 para este tipo de cimento.

Limites de composição do cimento Portland (porcentagem em massa), adaptado de ABNT NBR 16697.

| Limites de composição do cimento Portland (porcentagem em massa) | | | | | | | |
|--|-------------------|-----------------------|----------|------------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|
| Designação normalizada | Sigla | Classe de resistência | Sufixo | Clinker + sulfatos de cálcio | Escória granulada de alto-forno | Material pozolânico | Material Cabonático |
| Cimento Portland de alta resistência inicial | CP V ^a | ARI | RS ou BC | 90 - 100 | 0 | 0 | 0 - 10 |

^a No caso do cimento Portland de alta resistência inicial resistente a sulfatos (CP V-ARI RS), podem ser adicionadas escórias granuladas de alto-forno ou materiais pozolânicos.

Requisitos químicos do cimento Portland (expresso em porcentagem de massa), adaptado de ABNT NBR 16697.

| Requisitos químicos do cimento Portland (expresso em porcentagem de massa) | | | | |
|--|------------------------|--------------------|-------------------------|--|
| Sigla | Resíduo Insolúvel (RI) | Perda ao fogo (PF) | Óxido de magnésio (MgO) | Trióxido de enxofre (SO ₃) |
| CP V ^b | ≤ 3,5 | ≤ 6,5 | ≤ 6,5 | ≤ 4,5 |

^b No caso de cimentos resistentes a sulfatos derivados do cimento tipo CP V, não há limitação para RI e MgO.

Requisitos físicos e mecânicos, adaptado de ABNT NBR 16697.

| Requisitos físicos e mecânicos | | | | | | | | | |
|--------------------------------|--------|-------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|------------------------------|-------------|-------------|--------------------|---|
| Sigla | Classe | Finura | Tempo de início de pega min | Expansividade a quente mm | Resistência à compressão MPa | | | índice de brancura | |
| | | Resíduo na peneira 75 μm | | | 1 dia | 3 dias | 7 dias | 28 dias | |
| CP V | ARI | $\leq 6,0$ | ≥ 60 | ≤ 5 | $\geq 14,0$ | $\geq 24,0$ | $\geq 34,0$ | - | - |

Determinações facultativas, adaptado de ABNT NBR 16697.

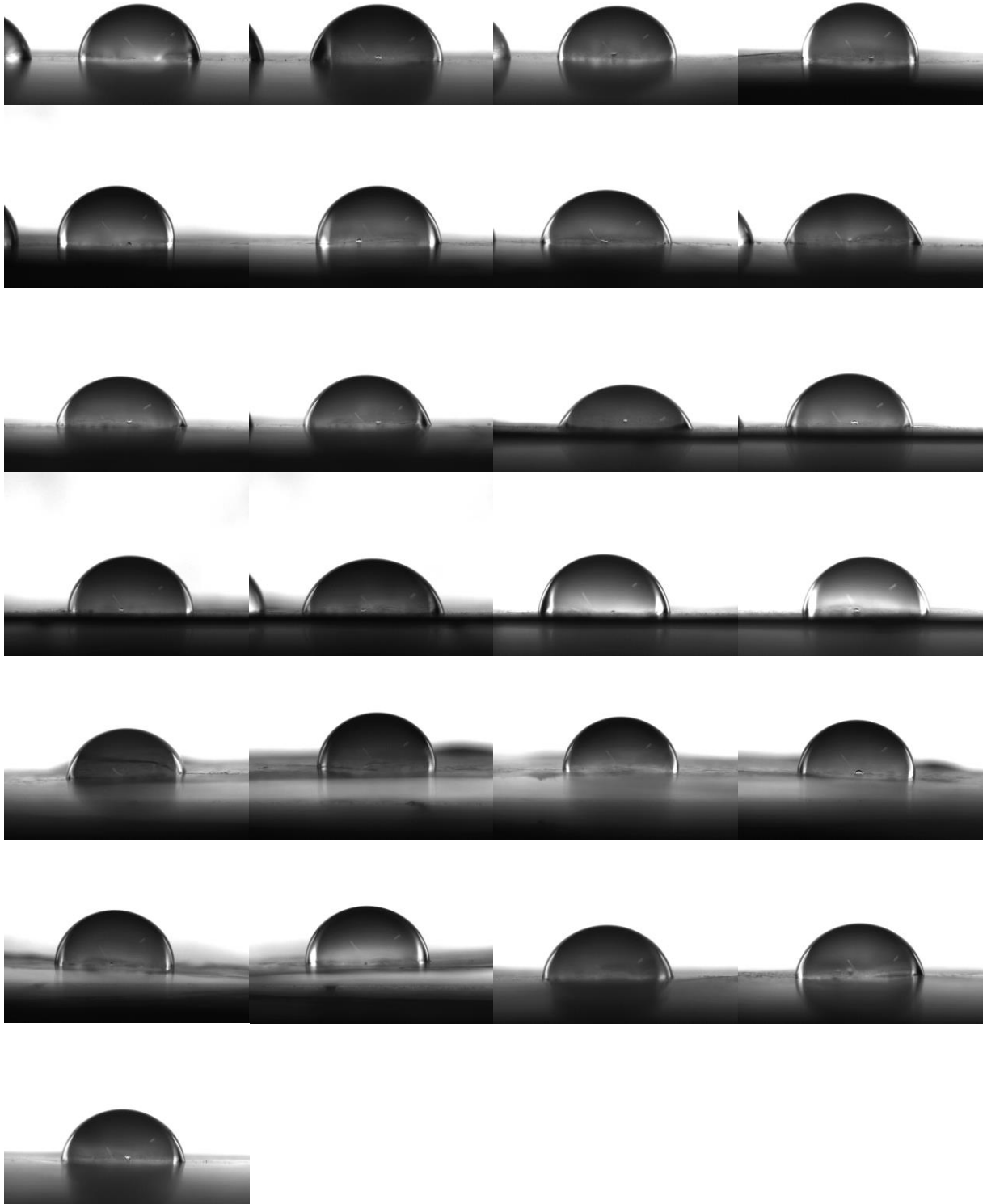
| Determinações facultativas | | | | | | |
|----------------------------|--------|-------------------------------|-------------------|---------------------------|--|---|
| Sigla | Classe | Enxofre na forma de sulfeto % | Tempo de pega min | Expansibilidade a frio mm | Resistência à compressão aos 91 dias MPa | Anidros Carbônicos (CO ₂) % |
| CP V | ARI | - | ≤ 600 | ≤ 5 | - | $\leq 5,5$ |

Crítérios de conformidade para classe de resistência, adaptado de ABNT NBR 16697.

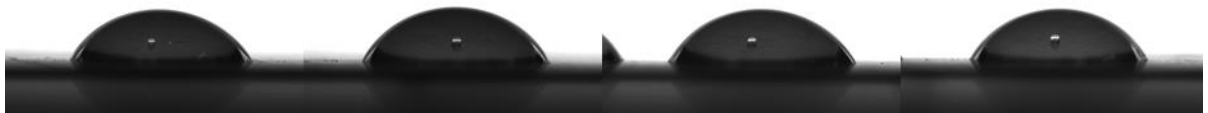
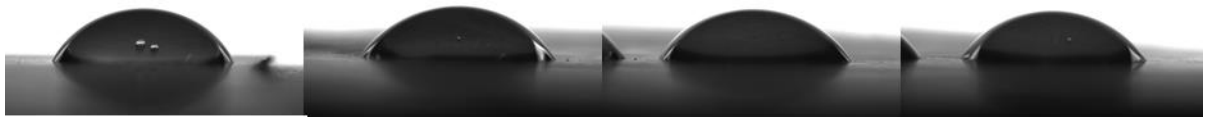
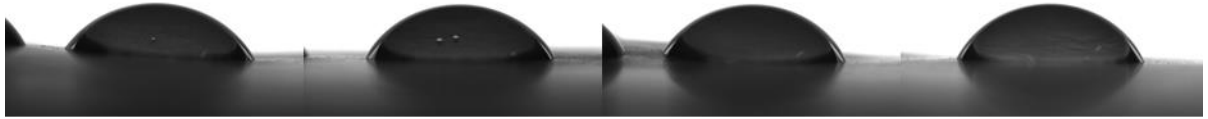
| Crítérios de conformidade para classe de resistência | | | | |
|--|-----------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Tipo de cimento | Classe de resistência | Resistência à compressão (MPa) | | |
| | | Limite inferior aos 7 dias | Limite inferior aos 28 dias | limite superior aos 28 dias |
| CP V | ARI | 34,0 | - | |

ANEXO B

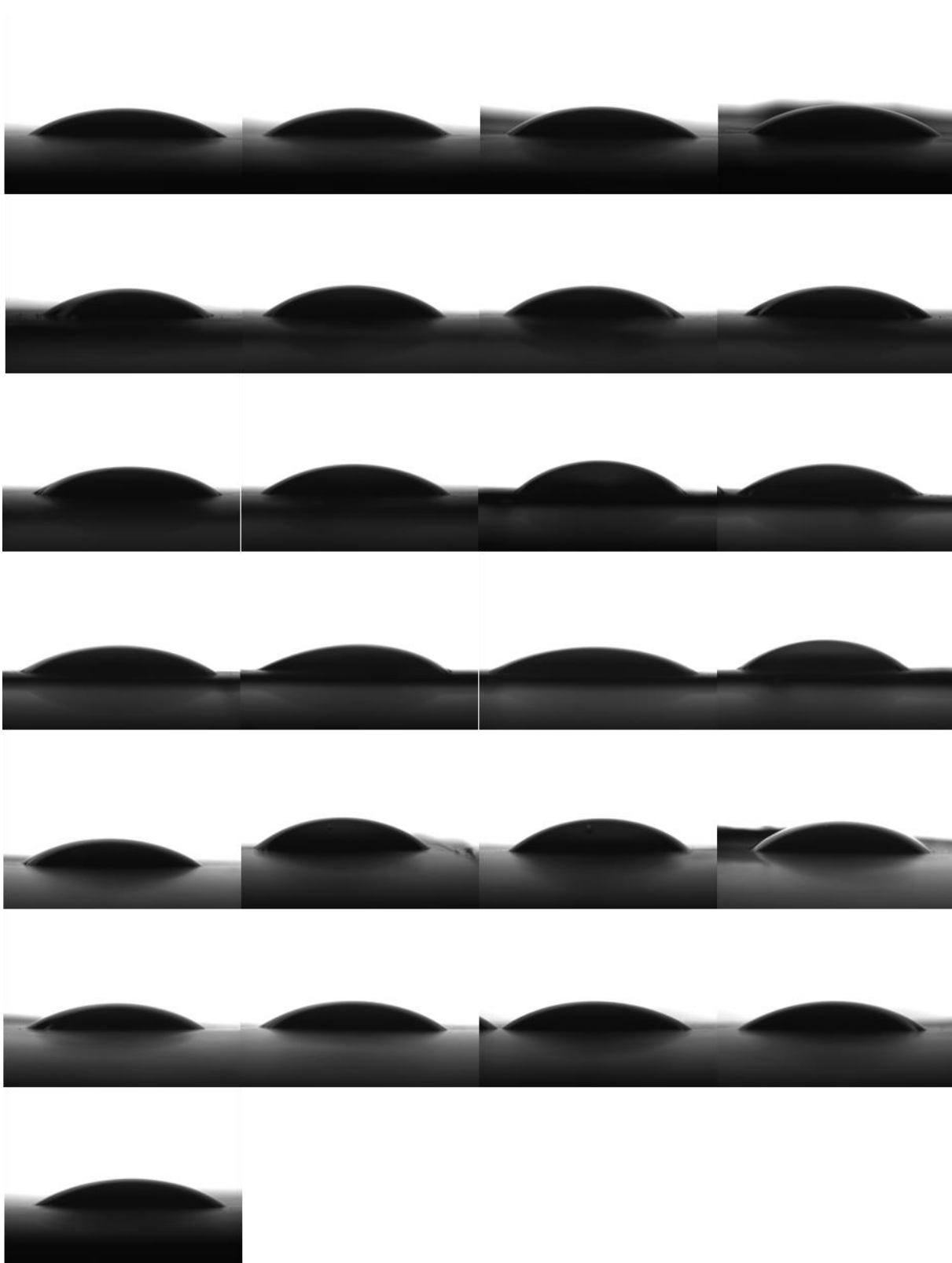
Imagem das placas de PP sem tratamento utilizadas para realizar a coleta do ângulo de contato via Surftens®.



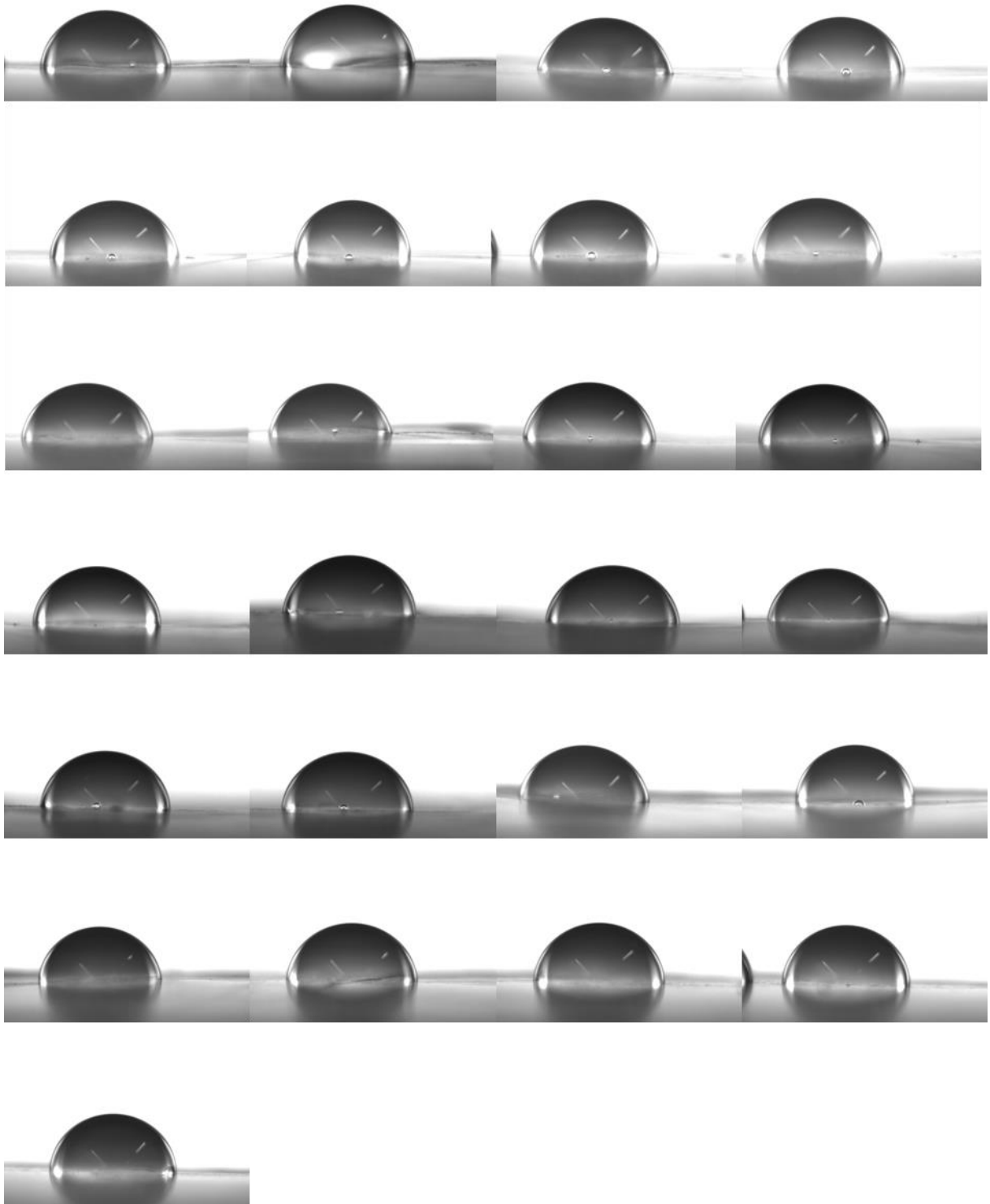
Imagens das placas de PP tratadas pela descarga corona utilizadas para realizar a coleta do ângulo de contato via Surftens®.



Imagens das placas de PP tratadas por plasma ao vácuo utilizadas para realizar a coleta do ângulo de contato via Surftens®.



Imagens das placas de PP tratadas por sol-gel utilizadas para realizar a coleta do ângulo de contato via Surftens®.



ANEXO C

| SEM TRATAMENTO | | | |
|----------------------|-----------------|-------|----------------------------|
| Amostra | Tensão (MPa) | | Observações |
| | 1 | 0,185 | |
| 2 | 0,024 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 3 | 0,426 | 0,426 | |
| 4 | 0,183 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 5 | 0,121 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 6 | 0,399 | 0,399 | |
| 7 | 0,195 | 0,195 | |
| 8 | 0,364 | 0,364 | |
| 9 | 0,346 | 0,346 | |
| 10 | 0,355 | 0,355 | |
| 11 | 0,183 | 0,183 | |
| 12 | 0,350 | 0,350 | |
| 13 | 0,308 | 0,308 | |
| 14 | 0,123 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 15 | 0,116 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 16 | 0,484 | 0,484 | |
| 17 | 0,309 | 0,309 | |
| 18 | 0,450 | 0,450 | |
| 19 | 0,273 | 0,273 | |
| 20 | 0,000 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| Média | 0,244 | 0,331 | |
| Desvio Padrão | 0,170 | 0,096 | |

| CORONA | | | |
|----------------------|--------------|-------|----------------------------|
| Amostra | Tensão (MPa) | | Observações |
| 1 | 0,131 | 0,131 | |
| 2 | 0,160 | 0,160 | |
| 3 | 0,471 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 4 | 0,196 | 0,196 | |
| 5 | 0,232 | 0,232 | |
| 6 | 0,142 | 0,142 | |
| 7 | 0,284 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 8 | 0,349 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 9 | 0,531 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 10 | 0,236 | 0,236 | |
| 11 | 0,364 | 0,364 | |
| 12 | 0,224 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 13 | 0,242 | 0,242 | |
| 14 | 0,266 | 0,266 | |
| 15 | 0,232 | 0,232 | |
| 16 | 0,378 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 17 | 0,301 | 0,301 | |
| 18 | 0,419 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 19 | 0,314 | 0,314 | |
| 20 | 0,390 | 0,390 | |
| Média | 0,293 | 0,246 | |
| Desvio Padrão | 0,109 | 0,080 | |

| PLASMA AO VÁCUO | | | |
|----------------------|-----------------|-------|----------------------------|
| Amostra | Tensão (MPa) | | Observações |
| | 1 | 0,286 | |
| 2 | 0,450 | 0,450 | |
| 3 | 0,281 | 0,281 | |
| 4 | 0,335 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 5 | 0,216 | 0,216 | |
| 6 | 0,363 | 0,363 | |
| 7 | 0,522 | 0,522 | |
| 8 | 0,434 | 0,434 | |
| 9 | 0,311 | 0,311 | |
| 10 | 0,307 | 0,307 | |
| 11 | 0,252 | 0,252 | |
| 12 | 0,228 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 13 | 0,489 | 0,489 | |
| 14 | 0,378 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 15 | 0,289 | 0,289 | |
| 16 | 0,418 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 17 | 0,306 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 18 | 0,173 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 19 | 0,207 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 20 | 0,000 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| Média | 0,329 | 0,350 | |
| Desvio Padrão | 0,099 | 0,100 | |

| SOL-GEL | | | |
|----------------------|-------------------------|-------|----------------------------|
| Amostra | Tensão (MPa) | | Observações |
| 1 | 0,286 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 2 | 0,340 | 0,340 | |
| 3 | 0,288 | 0,288 | |
| 4 | 0,335 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 5 | 0,401 | 0,401 | |
| 6 | 0,201 | 0,201 | |
| 7 | 0,476 | 0,476 | |
| 8 | 0,494 | 0,494 | |
| 9 | 0,304 | 0,304 | |
| 10 | 0,261 | 0,261 | |
| 11 | 0,199 | 0,199 | |
| 12 | 0,287 | 0,287 | |
| 13 | 0,312 | 0,312 | |
| 14 | 0,272 | 0,272 | |
| 15 | 0,427 | 0,427 | |
| 16 | 0,151 | 0,151 | |
| 17 | 0,345 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 18 | 0,419 | 0,000 | Descartada por rompimento. |
| 19 | 0,425 | 0,425 | |
| 20 | 0,084 | 0,084 | |
| Média | 0,315 | 0,308 | |
| Desvio Padrão | 0,107 | 0,116 | |