UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Física de São Carlos

Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais

**“Propriedades da Pasta de Cimento Portland com
adições do Copolímero Va/VeoVa e fibras de
Poliamida – Estudo da Interface fibra-matriz”**

Carlos Eduardo Marmorato Gomes

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais
para obtenção do título de Doutor
em Ciência e Engenharia de Materiais

prof. Dr. Osny Pellegrino Ferreira
orientador

2005

“Propriedades da Pasta de Cimento Portland com Adições do Copolímero Va/VeoVa e Fibras de Poliamida – Estudo da Interface Fibra-Matriz”

Carlos Eduardo Marmorato Gomes

Tese apresentada à Área
Interunidades em Ciência e
Engenharia de Materiais, da
Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de
Doutor em Ciência e
Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Osny Pellegrino Ferreira

Gomes, Carlos Eduardo Marmorato

G633p

Propriedades da Pasta de Cimento Portland com Adições do Copolímero Va/VeoVa e Fibras de Poliamida – Estudo da Interface Fibra-Matriz/ Carlos Eduardo Marmorato Gomes – São Carlos, 2005.
200p.

Tese (Doutorado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, 2005.

Área: Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Osny Pellegrino Ferreira

1. Cimento 2. Fibra 3. Poliamida 4. Copolímero Va/VeoVa 5. Interface

1. Título

*“... ainda que tivesse o dom de profecia,
e conhecesse todos os mistérios e toda ciência,
... e não tivesse amor, nada seria.”
(Co 1 - 13, 2)*

Dedicatória:

“Dedico este trabalho à toda minha família, em especial, aos meus pais Flávio e Regina, à minha esposa Regina, aos nossos filhos Gabriel e Isabela, e àqueles que estiveram ao meu lado nesta difícil caminhada.”

Agradecimentos:

À RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALIDADES LTDA.

e seus profissionais intervenientes

*Richard Macret, Américo Luvizotto, Thomas Canova e Tarcis Bastos, pelo
financiamento e apoio irrestrito à presente pesquisa.*

*Ao professor Dr. Osny Pellegrino Ferreira, pela orientação e discernimentos
durante a realização deste trabalho.*

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	viii
ABREVIATURAS E SIGLAS	ix
RESUMO.....	x
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	I
1.1. Objetivo Geral	1
1.2. Objetivos Específicos	3
1.3. Justificativa da Pesquisa	4
1.4. Conteúdo e Estrutura da Tese	10
2. COMPÓSITOS ESPECIAIS À BASE DE CIMENTO PORTLAND	12
2.1. Compósitos Especiais à Base de Cimento Portland	12
2.1.1. Generalidades sobre polímeros	12
2.1.2. O acetato de vinila-vinil versatato (Va/VeoVa)	16
2.1.3. Propriedades dos compósitos de cimento modificados com polímero (CMP)	21
2.1.3.1. Resistência Mecânica	21
2.1.3.2. Aumento de tenacidade	22
2.1.3.3. Consistência	22
2.1.3.4. Hidrofobicidade	23
2.1.3.5. Incorporação de Ar	23
2.1.3.6. Retração por Secagem	23
2.2. Compósitos de Cimento Portland Modificados com Polímero (CMP)	24
2.2.1. As Fibras	24
2.2.1.1. Relação de Aspecto	24
2.2.1.2. Conceito de Espaçamento	25
2.2.1.3. Conteúdo de Fibras	26
2.2.1.4. Índice de Reforço	26
2.2.2. As fibras Poliamídicas	27
2.2.3. Propriedades dos Compósitos de Cimento Reforçados com Fibras (CRF)	29
2.2.3.1. Propriedades no Estado Fresco	30
2.2.3.2. Propriedades Mecânicas	31
2.2.4. Aspectos da Interação Fibra-Matriz	32
2.2.4.1. O Mecanismo de Reforço	33
2.2.4.2. Comprimento Crítico da Fibra	34
2.2.4.3. Princípio do Reforço	35
3. MICROESTRUTURA DA PASTA DE CIMENTO E INTERFACE FIBRA-MATRIZ	36
3.1. Considerações Gerais sobre as Técnicas de Investigação	36
3.1.1. Termogravimetria (TG)	36
3.1.2. Difratomia de Raios-X (DRX)	37
3.1.3. Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)	38
3.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrografia por Dispersão de energias (EDS)	40
3.2. Microestrutura da Pasta de Cimento Portland	41
3.2.1. O Cimento Portland e sua Composição Química	42
3.2.2. O Cimento Portland e sua Hidratação	44
3.2.2.1. A função dos Sulfatos	47
3.2.2.2. Alguns Aspectos sobre a Estequiometria das Reações de Hidratação	49
3.2.3. A Estrutura do C-S-H e da Portlandita (CH)	50
3.3. Zona de Transição entre as Fibras e a Matriz de Cimento	54

4. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	59
4.1. Métodos	59
4.1.1. Estado Fresco	60
4.1.1.1. Ensaio de Kantro (Mini-Slump)	60
4.1.1.2. Tempo de Pega	61
4.1.2. Estado Endurecido	62
4.1.3. Estudo Microestrutural	64
4.1.3.1. Termogravimetria (TG)	65
4.1.3.2. Difratometria de Raios-X	66
4.1.3.3. Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	66
4.1.3.4. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio	66
4.1.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) por BSEI e com EDS	66
4.2. Materiais	67
4.2.1. Cimento Portland	67
4.2.2. Superplastificante (SP)	69
4.2.3. Hidróxido de Cálcio – Ca(OH)_2	70
4.2.4. Fibra de Poliamida	70
4.2.5. Copolímero Va/VeoVa	70
5. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	74
5.1. Estado Fresco	74
5.1.1. Ensaio de Kantro	74
5.1.2. Tempo de Pega	75
5.2. Estado Endurecido	77
5.2.1. Ensaio de Compressão	77
5.2.1.1. Resistência à Compressão Axial aos 7 dias	78
5.2.1.2. Resistência à Compressão Axial aos 28 dias	78
5.2.2. Módulo de Deformação	79
5.2.3. Impacto Charpy	81
5.2.4. Resistência à Tração na Flexão	83
5.2.4.1. Módulo de Ruptura	83
5.2.4.2. Resiliência	84
5.2.4.3. Curva Tensão X Deslocamento	86
5.3. Análises Microestruturais	89
5.3.1. Pastas à Base de Cimento Portland e Copolímero Va/VeoVa	89
5.3.1.1. Análises Termogravimétricas	90
5.3.1.2. Difratometria de Raios-X (DRX)	98
5.3.1.3. Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	104
5.3.1.4. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio	109
5.3.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	111
5.3.1.5.1. Análises de MEV em Amostras Fraturadas e EDS	111
5.3.1.5.2. Análises de MEV em Amostras Polidas	120
5.3.1.5.3. MEV com Auxílio da Técnicas de <i>line-scan</i> e mapeamento químico	150
5.3.2. MEV em Pastas à Base de Hidróxido de Cálcio e Copolímero Va/VeoVa	161
6. DISCUSSÕES E CONCLUSÃO	163
6.1. Estado Fresco	163
6.2. Estado Endurecido	164
6.3. Análises de Microscopia	166
6.4. Conclusões	169
6.5. Possíveis Linhas de Pesquisa	170
ANEXO A – Análise Estatística (ANOVA)	172
ANEXO B – Modelo hipotético da adesão entre poliamida e Va/VeoVa	194
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	196

LISTA DE FIGURAS

figura 1 – Deficiência de aderência entre pasta de cimento Portland e fibra de poliamida.....	02
figura 2- Fissura em concreto modificado com polímero	14
figura 3- Mod. idealizado da formação do filme de pol. na partícula de cimento hidratado.....	15
figura 4- Mod. idealizado da modificação das argamassas e concretos de cimento hidratado...	16
figura 5 – Monômero VeoVa 10	18
figura 6 – Monômero acetato de vinila	18
figura 7 – Temperatura mínima de formação do filme e Tg do VeoVa 10	19
figura 8 – Tensão superficial de filmes de polímero sobre o Va/VeoVa	19
figura 9 – Resistência aos álcalis do copolímero Va/VeoVa	20
figura 10 – Proteção à hidrólise do acetato de vinila pelo grupo VeoVa	20
figura 11- Disposição dos átomos nos grupos amídicos	27
figura 12 – Materiais e processo de produção da poliamida 6.6	28
figura 13 – Diagrama representativo da curva força X deslocamento	31
figura 14 – Tensão na fibra em função de seu comprimento	34
figura 15 – Pormenor do diagrama de fase ternário ($\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$)	43
figura 16 – Diag. Esq. do desenvolvim. estrutural durante a hidratação do cimento	45
figura 17 – Ação do gesso e do hemidrato sobre o tempo de início de pega	47
figura 18 – Morfologia do C-S-H e do hidróxido de cálcio	52
figura 19 – Morfologia do hidróxido de cálcio	53
figura 20 – Zona de transição entre placa de vidro e pasta de cimento Portland	55
figura 21 – Zona de transição entre pasta de cimento Portland e agregado.....	56
figura 22 – Cone do mini-slump	61

figura 23 - Aparelho de Vicat	61
figura 24 – Esquema do ensaio de tração na flexão	63
figura 25 – Impacto Charpy	63
figura 26 – Difratoograma do cimento anidro	68
figura 27 – Espectro de infravermelho do cimento anidro	68
figura 28 – Estrutura química de um éter-carboxílico	69
figura 29 – Fibra de poliamida 6.6	71
figura 30 – Corte transversal da fibra de poliamida 6.6	71
figura 31 – Espectro de infravermelho do copolímero Va/VeoVa	72
figura 32 – Partículas de látex coalescidas formando o filme do copolímero Va/VeoVa	73
figura 33 – Avaliação da consistência da pasta pelo ensaio de Kantro	74
figura 34 – Influência das adições no tempo de pega da pasta de cimento	76
figura 35 – Resistência à compressão axial aos 7 dias	78
figura 36 – Resistência à compressão axial aos 28 dias	78
figura 37 – Valores do módulo de deformação aos 7 dias e aos 28 dias	80
figura 38 – Dispositivo de ensaio para o módulo de deformação	80
figura 39 – Resistência ao impacto aos 28 dias	81
figura 40 – Instante do impacto	82
figura 41 – Módulo de ruptura aos 7 dias	83
figura 42 – Módulo de ruptura aos 28 dias	84
figura 43 – Resiliência aos 7 dias	85
figura 44 – Resiliência aos 28 dias	86
figura 45 – Curvas carac. tensão x deslocamento – matrizes com 10% de Va/VeoVa	87
figura 46 – Curvas carac. tensão x deslocamento – matrizes com 20% de Va/VeoVa	87
figura 47 – Curvas carac. tensão x deslocamento – matrizes com 40% de Va/VeoVa.....	88
figura 48 – Análise termogravimétrica da pasta 1 (sem copolímero – $a/c=0,35$)	91
figura 49 – Análise termogravimétrica da pasta 2 (10% de copolímero – $a/c=0,35$)	91

figura 50 – Análise termogravimétrica da pasta 3 (20% de copolímero – $a/c=0,35$)	92
figura 51 – Análise termogravimétrica da pasta 4 (40% de copolímero – $a/c=0,35$).....	92
figura 52 – Análise termogravimétrica da pasta 5 (10% de copolímero – $a/(c+p) =0,35$).....	93
figura 53 – Análise termogravimétrica da pasta 6 (20% de copolímero – $a/(c+p) =0,35$).....	93
figura 54 – Análise termogravimétrica da pasta 7 (40% de copolímero – $a/(c+p) =0,35$).....	94
figura 55 – Difrátograma da pasta sem copolímero ($a/c=0,35$)	98
figura 56 – Difrátograma da pasta com 10% de copolímero ($a/c=0,35$)	99
figura 57 – Difrátograma da pasta com 20% de copolímero ($a/c=0,35$).....	99
figura 58 – Difrátograma da pasta com 40% de copolímero ($a/c=0,35$)	100
figura 59 – Difrátograma da pasta com 10% de copolímero ($a/(c+p) =0,35$)	100
figura 60 – Difrátograma da pasta com 20% de copolímero ($a/(c+p)=0,35$)	100
figura 61 – Difrátograma da pasta com 40% de copolímero ($a/(c+p)=0,35$)	101
figura 62 – Intensidade do pico principal da portlandita e silicato anidro.....	101
figura 63 – Pormenor dos difratogramas destacando picos característicos da fase alita	102
figura 64 – Intens. de pico est. da fase portlandita conf. massa inicial de cimento Portland	103
figura 65 – Espectros de infravermelho das pastas 1, 2, 3 e 4 ($a/c=0,35$)	104
figura 66 – Espectros de infravermelho das pastas 1, 5, 6 e 7 ($a/(c+p)=0,35$)	105
figura 67 – Pormenor dos espectros de infravermelho das pastas 1, 2, 3 e 4 ($a/c=0,35$)	105
figura 68 – Pormenor dos espectros de infravermelho das pastas 1,5, 6 e 7	106
figura 69 – Pormenor do espectro de infravermelho do Va/VeoVa	107
figura 70 – Pormenor dos espectros de infravermelho das pastas 1, 2, 3 e 4	107
figura 71 – Pormenor dos espectros de infravermelho das pastas 1,5, 6 e 7	108
figura 72 – Curva volume acumulado X diâmetro médio dos poros	110
figura 73 – MEV na pasta 1 (sem Va/VeoVa)	112
figura 74 – Espectrograma do ponto 1 (pasta 1)	112
figura 75 – Espectrograma do ponto 2 (pasta 1)	112
figura 76 – Espectrograma do ponto 3 (pasta 1)	112

figura 77 – MEV na pasta 1 (sem Va/VeoVa)	112
figura 78 – Espectrograma do ponto 4 (pasta 1)	113
figura 79 – Espectrograma do ponto 5 (pasta 1)	113
figura 80 – Pormenor da seção de fratura na região próxima à interface fibra/matriz	113
figura 81 – MEV na pasta 2 (10% de Va/VeoVa)	114
figura 82 – MEV na pasta 2 (10% de Va/VeoVa)	114
figura 83 – Espectrograma do ponto 1 (pasta 2)	114
figura 84 – Espectrograma do ponto 2 (pasta 2)	114
figura 85 – Espectrograma do ponto 3 (pasta 2)	114
figura 86 – Pormenor da seção de fratura na região próxima à interface fibra/matriz	115
figura 87 – MEV na pasta 3 (20% de Va/VeoVa)	115
figura 88 – MEV na pasta 3 (20% de Va/VeoVa)	116
figura 89 – Espectrograma do ponto 1 (pasta 3)	116
figura 90 – Espectrograma do ponto 3 (pasta 3)	116
figura 91 – Espectrograma do ponto 4 (pasta 3)	116
figura 92 – Pormenor da seção de fratura na região próxima à interface fibra/matriz	117
figura 93 – Ação do Va/VeoVa na interface fibra-matriz da pasta 2	117
figura 94 – Ação do Va/VeoVa na interface fibra-matriz da pasta 2	118
figura 95 – Ação do Va/VeoVa na interface fibra-matriz da pasta 2	118
figura 96 – MEV na pasta 4 (40% de Va/VeoVa)	119
figura 97 – Espectrograma do ponto 1 (pasta 4)	119
figura 98 – Espectrograma do ponto 2 (pasta 4)	119
figura 99 – Aspecto geral da pasta A	121
figura 100 – Interface fibra-matriz da pasta A	121
figura 101 – Interface fibra-matriz da pasta A	122
figura 102 – Interface fibra-matriz da pasta A	122
figura 103 – Interface fibra-matriz da pasta A	123

figura 104 – Interface fibra-matriz da pasta A	123
figura 105 – Aspecto geral da pasta B	125
figura 106 – Interface fibra-matriz da pasta B	125
figura 107 – Interface fibra-matriz da pasta B	126
figura 108 – Interface fibra-matriz da pasta B	126
figura 109 – Interface fibra-matriz da pasta B	127
figura 110 – Pontos de aderência na interface	127
figura 111 – Aspecto geral da pasta C	128
figura 112 – Interface fibra-matriz da pasta C	129
figura 113 – Interface fibra-matriz da pasta C	129
figura 114 – Interface fibra-matriz da pasta C	130
figura 115 – Interface fibra-matriz da pasta C	130
figura 116 – Aspecto geral da pasta D	131
figura 117 – Aspecto geral da pasta D	132
figura 118 – Bolhas do copolímero	132
figura 119 – Interface fibra/matriz – região selada	133
figura 120 – Aspecto geral da pasta E	134
figura 121 – Aspecto geral da pasta E	134
figura 122 – Aspecto geral da pasta E	135
figura 123 – Aspecto geral da pasta E	135
figura 124 – Aspecto geral da pasta E	136
figura 125 – Interface fibra/matriz da pasta E	136
figura 126 – Aspecto geral da pasta F	137
figura 127 – Aspecto geral da pasta F	138
figura 128 – Aspecto geral da pasta G	139
figura 129 – Aspecto geral da pasta G	139
figura 130 – Aspecto geral da pasta G	140

figura 131 – Interface fibra-matriz da pasta G	140
figura 132 – Aspecto geral da pasta H	141
figura 133– Interface fibra-matriz da pasta H	142
figura 134– Interface fibra-matriz da pasta H	142
figura 135 – Bolha formada pelo Va/VeoVa nas pasta H	143
figura 136 – Interface fibra-matriz da pasta H	143
figura 137 – Interface fibra-matriz da pasta H	144
figura 138 – Aspecto geral da pasta I	144
figura 139 – Interface fibra-matriz da pasta I	145
figura 140 – Interface fibra-matriz da pasta I	145
figura 141 – Interface fibra-matriz da pasta I	146
figura 142 – Aspecto geral da pasta L	147
figura 143 – Aspecto geral da pasta L	147
figura 144 – Interface fibra-matriz da pasta J	148
figura 145 – Interface fibra-matriz da pasta J	148
figura 146 – Aspecto geral da pasta L	149
figura 147 – Aspecto geral da pasta L	149
figura 148 – Interface fibra-matriz da pasta L	150
figura 149 – Mapeamento químico da pasta A	151
figura 150 – Mapeamento químico da pasta A – destaque para o teor de carbono	152
figura 151 – Mapeamento químico da pasta A – destaque para o teor de silício	152
figura 152 – Mapeamento químico da pasta A – destaque para o teor de cálcio	152
figura 153 – Mapeamento químico da pasta G (2,5% de copolímero)	153
figura 154 – Mapeamento químico da pasta G – destaque para o teor de carbono	153
figura 155 – Mapeamento químico da pasta G – destaque para o teor de silício	154
figura 156 – Mapeamento químico da pasta G – destaque para o teor de cálcio	154
figura 157 – Mapeamento químico da pasta H (5% de copolímero)	155

figura 158 – Mapeamento químico da pasta H – destaque para o teor de carbono	155
figura 159 – Mapeamento químico da pasta H – destaque para o teor de silício	156
figura 160 – Mapeamento químico da pasta H – destaque para o teor de cálcio	156
figura 161 – Mapeamento químico da pasta I (10% de copolímero)	157
figura 162 – Mapeamento químico da pasta I – destaque para o teor de carbono	157
figura 163 – Mapeamento químico da pasta I – destaque para o teor de silício	158
figura 164 – Mapeamento químico da pasta I – destaque para o teor de cálcio	158
figura 165 – Line scan aplicado na pasta G (2.5% de copolímero)	159
figura 166 – Line scan aplicado na pasta H (5% de copolímero)	159
figura 167 – Line scan aplicado na pasta I (10% de copolímero)	160
figura 168 – Line scan aplicado na pasta J (20% de copolímero)	160
figura 169 – MEV (pasta de $\text{Ca}(\text{OH})_2$)	161
figura 170 – MEV (pasta de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 10% cop.)	161
figura 171 – MEV (pasta de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 20% cop.)	162
figura 172 – MEV (pasta de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 40% cop.)	162

LISTA DE TABELAS

tabela 1: Propriedades dos homopolímeros	17
tabela 2: Propriedades de algumas fibras	26
tabela 3 – Compostos principais do cimento Portland comum	43
tabela 4 – Traços dos compostos	62
tabela 5 - Composições das pastas analisadas	64
tabela 6 - Composições de hidróxido de cálcio e Va/VeoVa	65
tabela 7 – Análise química do cimento Portland	67
tabela 8 – Propriedades do superplastificante	69
tabela 9 – Especificações do Ca(OH)_2	70
tabela 10 – Propriedades da fibra de poliamida	70
tabela 11 - Propriedades do copolímero	71
tabela 12 – Bandas características do copolímero Va/VeoVa	72
tabela 13 – Composições ensaiadas no estado endurecido	77
tabela 14 – Composições das pastas definidas para os ensaios de microestrutura	90
tabela 15 – Resultados de Termogravimetria	94
tabela 16 – Porcentagem de massa referente à massa do CH corrigida	96
tabela 17 – Símbolos das fases anidras e hidratadas do cimento	98
tabela 18 – Bandas da pasta de cimento Portland	109
tabela 19 – Resultados das análises de PIM	109
tabela 20 – Quocientes de massas atômicas para identificação das fases	111
tabela 21 - Composições das pastas analisadas por MEV com QBSE	120

ABREVIATURAS E SIGLAS

a/c	Relação água/cimento	E	Etringita
a/(c+p)	Relação água/(cimento+polímero)	EDS	Espectroscopia por dispersão de Energias
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas	F	Ferrita
Al	Alumínio	FT-IR	Infravermelho por transformada de Fourier
AFm	Monosulfoaluminato de cálcio	Fe	Ferro
AFt	Trissulfoaluminato de cálcio (etringita)	L/d	Relação de aspecto (comprimento/diâmetro)
ANOVA	Análise estatística de variância	LOP	Tensão no Limite de proporcionalidade
ARI	Alta resistência Inicial	MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ASTM	American Society for Testing and Materials	MOR	Módulo de ruptura
BSE	Elétrons retro-espalhados	PIM	Porosimetria por intrusão de Mercúrio
C	Calcita (carbonato de cálcio) ou carbono	TG	Termogravimetria
C₂S	Silicato dicálcio (belita)	P	Portlandita
C₃S	Silicato tricálcio (alita)	PF	Perda ao fogo
C₄AF	Ferroaluminato tetracálcio	QBSD	Quadrant Back-Scattering Detector – Elétrons retroespalhados
Ca	Cálcio	S	Enxofre ou silicatos anidros
CMP	Cimento ou concreto modificado com polímero	SE	Elétrons Secundários
CRF	Cimento ou concreto reforçado com fibras	Si	Silício
CH	Hidróxido de Cálcio (portlandita)	SP	Aditivo superplastificante
DRX	Difratometria de raios-X	RILEN	International Union of Testing and Research Lab. for Materials and Structures
DTG	Termogravimetria diferencial	ZTI	Zona de transição interfacial

RESUMO

O crescente emprego de compósitos fibrosos pela indústria da construção civil, nos últimos anos, comprova a eficiência da adoção de fibras como reforço de matrizes frágeis, a exemplo das pastas, argamassas e concreto de cimento Portland.

Com o desenvolvimento de novas fibras sintéticas em suas propriedades, com custo similar ao das fibras comuns, faz-se supor que os produtos reforçados por essas fibras tenham grande avanço nos próximos anos.

Especificamente em relação à fibra poliamida 6.6, constata-se que a mesma possui módulo de elasticidade menor em relação às matrizes de cimento Portland convencionais e pobre interface fibra/matriz.

O incremento do módulo de elasticidade dessas fibras constitui grande desafio à indústria têxtil devido às características de seu processo de fabricação, especificamente no que se refere à fiação, porém, isso não bastaria, havendo também a necessidade de aumentar sua aderência com as matrizes cimentícias.

Dessa maneira, o presente trabalho buscou, pela adição de um copolímero redispersável (Va/VeoVa – vinil acetato/ vinil éster do ácido versático), tornar compatível o valor do módulo de elasticidade da matriz cimentícia ao das fibras de poliamida, além de proporcionar o desenvolvimento da zona de transição interfacial (ZTI), com melhor transferência de tensões entre a matriz de cimento modificada e as fibras de poliamida.

Além desses objetivos, o emprego conjunto das tecnologias do cimento/concreto modificado com polímero (CMP) e do cimento/concreto reforçado com fibras (CRF) permitiu à presente pesquisa a exploração de sinergismos em

propriedades como tenacidade, flexibilidade, resistência à tração e resistência ao impacto.

Para caracterização desses compostos, foram realizados ensaios no estado fresco (mini-slump e tempo de pega), ensaios mecânicos (compressão axial, tração na flexão e impacto) e análises microscópicas, com intuito de analisar a interface fibra-matriz e a possível interação química entre o copolímero e a pasta de cimento Portland, por meio das técnicas de Termogravimetria (TG), Difratometria de Raios-X (DRX), Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com sistema de Espectroscopia por Dispersão de Energias (EDS) em amostras fraturadas e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) por imagem de elétrons retroespalhados (BSEI) em amostras polidas.

ABSTRACT

In the last years, the increasing employment of fiber reinforced composites by the building industry shows the efficiency of the fibers as reinforcement of brittle matrices such as the pastes, mortars and Portland cement concrete.

The development of the synthetic fibers characteristics with costs that are compatible with other fibers allows us to preview the biggest improvement of the products reinforced by these fibers.

In relation to polyamide 6.6 specifically, it is verified that its elasticity modulus is slower compared with the value of conventional Portland cement matrices and poor interface fiber/matrix.

The increase of elasticity modulus of these fibers is the biggest challenge for the textile industry due to characteristics of their fabrication, specifically to cord production. But it is not sufficient, because the adherence between polyamide fiber and Portland cement matrices needs to be improved.

In this way, the goals of this present research were to make the elasticity modulus of the Portland cement matrix compatible with the elasticity modulus of polyamide fibers and to allow the development of the interfacial transition zone (ITZ) by the addition of the redispersible copolymer Va/VeoVa (acetate-versatate).

Moreover, the use of both technologies, fiber reinforcement and polymer-modified cement, allowed the present work to reach synergism in several properties, such as toughness, flexibility, traction strength and impact strength.

The composites characterization was realized by tests in the fresh state, mechanical tests and microscopic analyses (Thermogravimetric Analyses, X-Ray Diffraction, Fourier-Transform Infrared, Mercury Intrusion Porosity and Scanning Electronic

Microscopy), which also had, as goals, to verify possible chemical interaction between copolymer and Portland cement paste.

Capítulo I

1. INTRODUÇÃO

1.1. OBJETIVO GERAL

As aplicações de polímeros e fibras em compostos à base de cimento Portland constituem práticas bastante antigas e, basicamente, surgiram pela necessidade de proporcionar aos concretos e argamassas convencionais um melhor desempenho em aplicações nas quais eram exigidas maior capacidade de absorção de energia e maior resistência à tração.

Atualmente, com a crescente industrialização das argamassas, diversas inovações tecnológicas foram introduzidas e um grande número de adições minerais e orgânicas passaram a ser empregadas para produção de compostos especiais, destinados a aplicações cada vez mais específicas, tais como: assentamento de pedras, reparos estruturais, tratamento de trincas e fissuras.

De acordo com BENTUR (2002), os polímeros redispersáveis são o mais novo foco das empresas, que recentemente aumentaram a produção das argamassas prontas para aplicação e também o consumo de diversas adições, como as fibras. Para OHAMA (1997), a produção desses novos materiais de características multifuncionais e de alta performance marca um novo horizonte para a construção

civil e revela um crescente interesse pelo emprego de polímeros em compostos à base de cimento Portland.

De modo geral, especificamente em relação às fibras sintéticas, algumas de suas características ainda restringem sua aplicação em compostos à base de cimento Portland, principalmente o seu baixo módulo de elasticidade e a falta de aderência na interface dessas fibras com a matriz de cimento convencional (figura 1).

Dentro desse contexto, o presente trabalho buscou, pela adição de um copolímero redispersável (Va/VeoVa – vinil acetato/ vinil éster do ácido versático), tornar compatível o valor do módulo de elasticidade da matriz cimentícia ao das fibras de poliamida e proporcionar o desenvolvimento da zona de transição interfacial (ZTI) com melhor transferência de tensões entre a matriz de cimento modificada e as fibras de poliamida.

Além desses objetivos, o emprego conjunto das tecnologias do cimento/concreto modificado com polímero (CMP) e do cimento/concreto reforçado com fibras (CRF) também permitiu à presente pesquisa a exploração de possíveis sinergismos em propriedades como tenacidade, flexibilidade, resistência à tração e resistência ao impacto.

figura 1 – Deficiência de aderência entre pasta de cimento Portland e fibra de poliamida

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Constituíram objetivos específicos da presente pesquisa:

- Análise da influência do copolímero Va/VeoVa nas propriedades reológicas da pasta de cimento Portland, especificamente mini-slump e tempo de pega;
- Análise da influência do copolímero Va/VeoVa nas propriedades mecânicas da pasta de cimento Portland reforçada com fibras de poliamida, especificamente resistência à compressão axial, resistência à tração na flexão e resistência ao impacto;
- Análise da influência do copolímero Va/VeoVa nas propriedades microestruturais da pasta de cimento Portland por meio das técnicas de Termogravimetria (TG), Difratometria de Raios-X (DRX), Infravermelho (FT-IR), Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) por imagem de elétrons retroespalhados (QBSD) e com Espectroscopia por Dispersão de Energias (EDS);
- Análise da influência do copolímero Va/VeoVa na hidratação da pasta de cimento Portland e na formação do hidróxido de cálcio (portlandita);
- Análise da influência do copolímero Va/VeoVa na zona de transição interfacial (ZTI) entre a fibra de poliamida (de característica hidrofílica) e a pasta de cimento modificada, por meio das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) por imagem de elétrons retroespalhados (QBSD), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Dispersão de Energias (EDS), sistema *line scan* e mapeamento químico.

1.3. JUSTIFICATIVA DA PESQUISA

Por meio de uma breve revisão da literatura, observa-se que tanto a adição dos polímeros quanto a adição de fibras são empregadas há vários anos e com vários benefícios atribuídos a uma matriz cimentícia.

Segundo os autores CHANDRA & FLODIN (1987), TEZUKA (1989), OHAMA (1998) e FOWLER(1999), a aplicação de polímeros em matrizes de base cimentícia teve seu início há mais de oitenta anos.

Conforme OHAMA (1998) e TEZUKA (1989), a primeira patente nesta área foi obtida em 1923 e se referia à utilização de um látex de borracha natural e cimento para produção de pavimentos.

Durante vários anos, diversos estudos foram realizados e muitos compostos foram desenvolvidos com características muito distintas quando comparados aos convencionais.

Segundo SILVA (2001), percebe-se ainda, no Brasil, uma enorme carência no conhecimento fundamental das características desses compostos, especialmente em relação a sua estrutura interna, formas de interação com os demais materiais e a seu comportamento durante a sua vida útil de uma edificação.

Em relação às fibras, observa-se que os primeiros fibrocimentos utilizavam-se, principalmente, de fibras de silicatos cristalinos (amianto) e eram produzidos através do processo Hatschek, desenvolvido na Áustria. Posteriormente, surgiram as fibras de vidro para produção dos compostos então chamados de GRC (*Glass Reinforced Cement*).

Com o desenvolvimento de novas fibras pela indústria, inúmeras pesquisas foram realizadas, porém, segundo NAAMAN (2003), a maioria com emprego das fibras de aço.

Nas últimas décadas, conforme BENTUR (2002), vários estudos orientaram-se para o desenvolvimento de fibras duráveis no meio alcalino e de geometrias especiais para melhor compatibilidade e aplicação em compostos à base de cimento.

Atualmente, modernas tecnologias na indústria têxtil têm oferecido uma grande variedade de produtos de alta flexibilidade quanto à tecelagem e à geometria dos fios que, segundo PELED & BENTUR (2000), contribuem para a produção de compostos cimentícios de melhor desempenho.

De acordo com TANESI & FIGUEIREDO (1999), as fibras sintéticas apresentam grande horizonte de utilização na construção civil em uma variada gama de aplicações específicas. Especificamente em relação às fibras de baixo módulo de elasticidade, PELED & BENTUR (2003) revelam que o interesse por sua aplicação tem se tornado cada vez maior. Como exemplo, em 1997, segundo KURTZ & BALAGURU (2000), praticamente 10% de todo o concreto produzido nos EUA continha fibras de polipropileno.

Recentemente, conforme BENTUR (2002), constata-se o desenvolvimento de macrofibras sintéticas para aplicações que, antes, eram restritas às fibras de aço.

Apesar do atual estágio de desenvolvimento, de acordo com TANESI & FIGUEIREDO (1999), a maioria dos estudos internacionais e brasileiros enfocam predominantemente o papel das fibras sintéticas no controle da fissuração dos concretos, principalmente em pavimentos, uma vez que ainda há carências em muitas

de suas propriedades, restringindo sua utilização como reforço da matriz de cimento Portland em seu estado endurecido.

As fibras de poli (álcool vinílico) (PVA), conforme KANDA & LI (1999), REDON, LI, ASCE, HOSHIRO, SAITO & OGAWA (2001) e LI, WU, WANG, OGAWA & SAITO (2002), apresentam módulo de elasticidade compatível (20 à 25 GPa), boa aderência com uma matriz de cimento Portland convencional e são, atualmente, as fibras sintéticas mais empregadas para a produção dos fibrocimentos; porém, no Brasil, possui emprego ainda limitado pela necessidade de sua importação em grande parte de países como a China.

As demais fibras sintéticas, como a poliamida adotada neste trabalho, possuem, além de interface pobre, módulo de elasticidade menor e alongamento maior em relação a uma matriz de cimento Portland convencional. Essas características inviabilizavam, até o momento da presente pesquisa, o emprego da fibra de poliamida para produção de compostos cimentícios de alta performance e faziam com que esta ficasse restrita a aplicações como o controle da fissuração proveniente da retração hidráulica durante as primeiras idades do composto. (PATEL, J. K.; DESAR, N.B. & RANA, J.C., 1989; BENTUR, A.; PELED, A. & YANKELEVSKY, D., 1997; WU & LI, 1999; KURTZ & BALAGURU, 2000; PELED & BENTUR, 2003)

Em parte, essa realidade constituiu, também, mais um desafio à presente pesquisa, ou seja, tornar possível a produção de um composto à base de cimento Portland, polímeros e fibras sintéticas, com diferenciada capacidade de deformação e absorção de energia, capaz de contribuir ao aumento do campo de aplicação das fibras sintéticas como, por exemplo, em juntas de dilatação, tratamento de fissuras e acabamento superficiais de pisos.

A eficiência da aplicação conjunta de polímeros e fibras em compostos de cimento foi descrita por diversos autores - MANGAT & SWAMY (1985), DUNSTAN (1986), BENTUR & MINDESS (1990), IGARASHI, BENTUR. & MINDESS, S. (1996) e FU & CHUNG (1997)-, sendo relacionada, principalmente, à ação dos polímeros como promotor de aderência junto à fibra e à proteção de certas fibras frente à alcalinidade da matriz.

Conforme BENTUR & MINDESS (1990), o emprego conjunto de ambas as adições pode conduzir a mudanças drásticas no comportamento mecânico dos compostos cimentícios.

Atualmente, sabe-se que os polímeros não agem somente na interface, mas também interferem na zona de transição interfacial (ZTI) pasta/agregados ou pasta/fibra.

KIM & ROBERTSON (1998) estudaram o efeito do látex de PVA na ZTI entre pasta e agregado com auxílio das técnicas de microscopia e infravermelho, concluindo que a adição de PVA contribuiu para a diminuição dos poros da interface, com a inibição da nucleação do hidróxido de cálcio.

Pelo uso das técnicas de microscopia eletrônica e difratometria de raios-X, ROSSIGNOLO (2003) analisou a influência do látex estireno-butadieno (SB) na interface pasta-agregado em concretos leves de alto desempenho e constatou que a adição de SB diminuiu a espessura da zona de transição.

A análise da ZTI com adoção de microscopia eletrônica por elétrons retroespalhados foi realizada de forma pioneira no Brasil há pouco mais de uma década por PAULON (1991), com a investigação das propriedades da auréola formada entre agregado e pasta de cimento.

Outros estudos nacionais relevantes em compostos de fibrocimento foram realizados por KIYOHARA (1991), que analisou a interface entre as fibras de silicatos cristalinos (amianto crisotila) e a pasta de cimento por adoção de métodos ópticos-eletrônicos, e SAVASTANO JÚNIOR (1992), que avaliou a ZTI em compostos de cimento, fibras vegetais e de polipropileno.

Segundo SHAH & OUYANG (1991), a interação entre as fibras e as matrizes cimentícias envolve aspectos ainda pouco entendidos.

Conforme SAVASTANO JÚNIOR (1992), no Brasil, há escassez de estudos de interface e sobre a microestrutura dos compostos fibrosos. Essa carência também foi observada em relação aos compostos modificados com polímeros.

De acordo com SILVA (2001), embora as propriedades macroscópicas das argamassas e dos concretos com polímeros sejam amplamente estudadas e divulgadas, não se observa o mesmo quadro para as características microestruturais desses materiais e poucos são os dados na literatura sobre o efeito da adição de látices poliméricos nas características dos produtos de hidratação do cimento, como composição, morfologia e cristalinidade.

A tecnologia dos polímeros redispersáveis empregada nesta pesquisa, segundo OHAMA (1997), tem progredido de forma considerável principalmente quanto à formação do filme do polímero e às propriedades atribuídas às argamassas de modo geral.

Em relação ao copolímero Va/VeoVa, constatou-se que os trabalhos até o momento publicados são escassos e bastante específicos.

AFRIDI, OHAMA, ZAFAR & DEMURA (1989), por exemplo, analisaram a influência desse copolímero comparativamente a outros na formação do hidróxido de cálcio e AFRIDI, OHAMA, DEMURA & IQBAL (2003) analisaram

sua coalescência e formação do filme do polímero. Outros trabalhos publicados que mencionaram o copolímero Va/VeoVa, OHAMA (1997) e OHAMA (1998), resumiram-se, apenas, ao estado da arte.

No Brasil, há enorme carência de pesquisas sobre compostos à base de cimento Portland modificados com Va/VeoVa, tanto relativamente a propriedades macroscópicas, quanto à sua microestrutura. Tal fato é atribuído ao início da fabricação nacional desse copolímero ter ocorrido apenas em 2002. Mais claramente, constatou-se que apenas CESTARI (2001) fez uso do Va/VeoVa ainda de origem francesa em argamassas de revestimento, sendo analisadas as propriedades macroestruturais da argamassa modificada.

Os demais trabalhos, em geral, referem-se às argamassas industrializadas, especificamente às colantes, empregadas no assentamento de pedras e placas cerâmicas.

As propriedades benéficas desse copolímero e a crescente produção das argamassas especiais no Brasil fazem supor a breve necessidade de estudos mais amplos e investigativos, principalmente no que diz respeito às propriedades da pasta modificada e sua ação nas interfaces geradas, como o caso das fibras e dos agregados de maneira geral.

Conforme apresentado, especificamente em relação à fibra de poliamida, sua aplicação em compósitos de cimento Portland convencionais torna-se restrita não somente por seu baixo módulo de elasticidade em relação às matrizes convencionais, mas também pela ocorrência de deslizamentos entre as fibras e a matriz de cimento, fatos esses que motivaram a adoção de teores mais elevados de fibras e/ou copolímero.

Em síntese, mediante o crescente emprego das argamassas industrializadas pela construção civil e o quadro exposto acima, a presente pesquisa buscou analisar as propriedades macro e microestruturais da pasta de cimento Portland com adição de fibras de poliamida e copolímero Va/VeoVa, para a produção de compostos de maior absorção de energia e deformação, além do desenvolvimento da ZTI, gerando através das técnicas de infravermelho, termogravimetria, difração de raios-X, porosimetria por intrusão de mercúrio, microscopia eletrônica por BSEI e com EDS, *line scan* e mapeamento químico, conhecimentos até então desconhecidos ou não explorados pelas pesquisas sobre CMP ou CRF.

1.4. CONTEÚDO E ESTRUTURA DA TESE

Os capítulos seguintes foram estruturados de maneira a tornar claros os conceitos fundamentais envolvidos neste trabalho, o desenvolvimento da pesquisa, as conclusões e as contribuições desta tese.

Dessa maneira, o presente trabalho está dividido em seis capítulos, sendo o Capítulo 2 referente aos compostos especiais de cimento Portland, com ênfase para os compostos reforçados com fibras e os compostos modificados com polímeros.

O capítulo 3 refere-se aos aspectos microestruturais da pasta de cimento Portland e sua interface com as fibras de poliamida. Também neste capítulo, são descritas as técnicas de ensaios empregadas nesta pesquisa, como termogravimetria (TG), difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

No capítulo 4, é apresentado o desenvolvimento experimental da pesquisa. Constam também neste capítulo, o planejamento experimental, a caracterização dos materiais e procedimentos relativos aos ensaios e análises de modo geral.

Os resultados são apresentados no capítulo 5 por meio de dois principais sub-itens. O primeiro, relativo aos ensaios mecânicos de compressão, tração na flexão e resistência ao impacto, ou seja, ensaios de caráter macroestrutural. O segundo, relativo às análises de microestrutura, TG, DRX, FT-IR, PIM, MEV por BSEI e MEV com EDS, *line scan* e mapeamento químico.

Na sequência, são apresentadas, no capítulo 6, as discussões e conclusões da presente pesquisa. Por fim, no anexo A, são apresentados os relatórios estatísticos das análises de variância (ANOVA), aplicadas aos resultados de compressão axial, tração na flexão (MOR e resiliência) e impacto e, no anexo B, um modelo hipotético da adesão entre a poliamida 6.6 e o copolímero Va/VeoVa.

Capítulo 2

2. COMPÓSITOS ESPECIAIS À BASE DE CIMENTO PORTLAND

Para melhorar o desempenho das argamassas e concreto de cimento Portland em suas propriedades, dentre outras, a resistência mecânica, a permeabilidade, a aderência, a abrasão, a retração e a capacidade de absorção de energia, são comuns as utilizações dos polímeros e das fibras. Tais adições podem ser empregadas tanto individualmente quanto de forma conjunta, uma vez que a característica adesiva dos polímeros permite melhor transferência de tensões da matriz para as fibras e conseqüentes ganhos de resistência, durabilidade e tenacidade ao compósito. A seguir, são apresentadas algumas de suas peculiaridades.

2.1. COMPÓSITOS DE CIMENTO MODIFICADOS COM POLÍMERO (CMP)

2.1.1. Generalidades sobre polímeros

Existe uma grande variedade de polímeros usados na modificação dos concretos e argamassas (WALTERS, 1987; TEZUKA, 1988; OHAMA, 1993; AFRIDI, OHAMA, IQBAL & DEMURA, 1995; SILVA, 1996; CHODOUNSKY & BINA, 1997), tais como:

- acetato de polivinila (PVA);
- acetato de vinila-vinil versatato (Va/VeoVa);
- estireno-butadieno (SB);
- acetato de vinila- acrílico;
- acetado de vinila e etileno (EVA);
- estireno-acrílico;
- metil- metacrilato.

No que se refere aos materiais, as matrizes de cimento modificadas com polímero divergem das convencionais apenas pela adição de um monômero ou polímero, que pode estar disperso ou não em solução aquosa para realização de uma polimerização “in situ”.

Basicamente, conforme TEZUKA (1979); CHODOUNSKY & BINA (1997), esses compósitos são materiais em que a fase aglomerante é composta por dois componentes ativos: o cimento Portland e a dispersão de um monômero ou polímero em água. Em outras palavras, tais matrizes cimentícias modificadas com polímero são produtos da associação de um composto inorgânico (cimento) e um composto orgânico (polímero) que, segundo CHODOUNSKY & BINA (1997), possui uma estrutura que consiste no gel do cimento e as microfibras do polímero (figura 2). Conseqüentemente, incrementos em diversas propriedades são observados.

figura 2: Fissura em concreto modificado com polímero – FONTE: TEZUKA (1988)

Segundo os autores, OHAMA (1987) e CHODOUNSKY & BINA (1997), a modificação dos concretos e argamassas é consequência da hidratação do cimento e da coalescência das partículas de polímero, formando um filme contínuo de polímero (figura 3).

A hidratação do cimento, geralmente, precede o processo de formação do filme de polímero. Inicialmente, todas as partículas são uniformemente dispersas na pasta de cimento Portland; enquanto, gradualmente, ocorre a hidratação do cimento, a fase líquida está saturada de hidróxido de cálcio. Posteriormente, as partículas do polímero depositam-se parcialmente na superfície do gel já formado e dos grãos ainda não hidratados de cimento (figura 4). À medida que se desenvolve a hidratação do cimento Portland, o teor de gel aumenta, sendo as partículas remanescentes do polímero gradualmente confinadas nos poros capilares. Por fim, com a redução da água combinada da hidratação do cimento, as partículas do polímero são compactadas e coalescem, formando filmes contínuos ou membranas. Essas membranas ligam os géis hidratados e os agregados, formando uma massa

monolítica em que a fase do polímero interpenetra através da fase do cimento hidratado.

figura 3: Modelo idealizado da formação do filme de polímero na partícula de cimento hidratado. FONTE: OHAMA (1987)

Segundo CHODOUNSKY & BINA (1997), os polímeros na forma de látices, apresentam partículas esféricas muito pequenas, da ordem de 0,05 μm a 1,0 μm de diâmetro, mantidas em suspensão na água pelo uso de agentes de superfície, que estabilizam os polímeros na presença dos íons polivalentes do cimento e previnem a coagulação das partículas sob a ação de forças cisalhantes que se desenvolvem quando o concreto é misturado.

Segundo STORTE (1991), a melhoria de desempenho dos concretos e argamassa de cimento Portland modificados com polímero ocorre, basicamente, pela diminuição da quantidade e redução do diâmetro dos poros capilares do material e pelo aumento das forças de ligação entre os agregados e a matriz hidratada de cimento.

Conforme CHODOUNSKY & BINA (1997), os principais benefícios da adição de polímeros em matrizes cimentícias são o decréscimo da permeabilidade à penetração de água ou cloretos, a redução da intensidade das microfissuras, o incremento da flexibilidade, o aumento da resistência à abrasão, a redução da retração, o aumento da resistência à ação do gelo e degelo, o aumento da resistência às intempéries e o aumento da resistência ao impacto.

figura 4: Modelo idealizado da modificação das argamassas e concretos de cimento hidratado - FONTE: OHAMA (1987)

2.1.2. O Acetato de vinila-vinil versatato (Va/VeoVa)

O acetato de vinila-vinil versatato, ou acetato de vinila-VeoVa, é um copolímero bastante utilizado na construção civil, principalmente para produção de tintas e adesivos de modo geral. Recentemente, também se observa seu crescente emprego na produção das argamassas colantes e adesivas, utilizadas no assentamento de pedras e placas cerâmicas aos substratos. No Brasil, a produção desse copolímero

iniciou-se apenas em 2002, tendo boa aceitação no mercado, principalmente por sua boa estabilidade no meio alcalino.

Basicamente, o Va/VeoVa é constituído pelos monômeros VeoVa (vinil éster do ácido versático 10) e acetato de vinila (figuras 5 e 6), os quais se complementam em muitas propriedades para formação do copolímero. Embora o acetato de vinila seja mais economicamente viável, possui menor flexibilidade e durabilidade requerida em muitas aplicações. Por outro lado, o monômero VeoVa 10 possui boa resistência aos raios ultravioleta e resistência à hidrólise, principalmente em ambientes alcalinos (tabela 1).

tabela 1: Propriedades dos homopolímeros

Propriedades do homopolímero	Acetato de vinila	VeoVa 10
Resistência aos álcalis	Pobre	Muito boa
Hidrofobicidade	Baixa	Alta
Resistência ao UV	Boa	Muito Boa
Tg (°C)	+38	-3

FONTE: SHELL CHEMICALS (1999)

Conforme tabela 1, outra diferença significativa refere-se à temperatura de transição vítrea dos homopolímeros. O acetato de vinila, com Tg de 38°C, torna-se frágil e quebradiço à temperatura ambiente, enquanto o VeoVa 10 com Tg de -3°C possibilita a redução da temperatura de transição vítrea do copolímero, conferindo-lhe maior flexibilidade.

Comumente, o copolímero Va/VeoVa é estabilizado por um colóide protetor e uma combinação de surfactantes (aniônicos e não-iônicos). A presença deste colóide atribui uma boa estabilidade, requerida durante o processo de produção, transporte, estocagem e processamento.

O colóide protetor mais comumente empregado é o hidroxietil celulose (HEC); porém, também pode ser usado o álcool poli-vinílico (PVOH), como é o caso do copolímero adotado nesta pesquisa.

figura 5 – Monômero VeoVa 10 – FONTE: SHELL CHEMICALS (1999)

figura 6 – Monômero acetato de vinila

Geralmente, o teor do VeoVa 10 adotado é de 20% à 30%. Essa proporção confere ao copolímero propriedades desejadas em muitas aplicações. Um

maior teor de VeoVa 10, além de reduzir a temperatura de transição vítrea, também diminui a temperatura mínima de formação do filme do copolímero (figura 7).

figura 7 – Temperatura mínima de formação do filme e Tg do VeoVa 10
FONTE: SHELL CHEMICALS (1999)

Além dessas características, devido à sua baixa tensão superficial, o VeoVa 10 confere uma característica hidrofóbica aos copolímeros (figura 8). Dessa forma, a razão entre massas de VeoVa 10 e Va/VeoVa também implica diretamente uma maior ou menor quantidade de ligações de éster hidrolisadas (figura 9).

figura 8 – Tensão superficial de filmes de polímeros sobre o Va/VeoVa

Figura 9 – Resistência aos álcalis do copolímero Va/VeoVa
FONTE: SHELL CHEMICALS (1999)

Especificamente no caso do Va/VeoVa, a baixa tensão superficial do VeoVa também causa proteção ao acetato de vinila contra sua possível hidrólise em ambientes alcalinos, reduzindo a formação dos íons acetato (figura 10).

figura 10 – Proteção à hidrólise do acetato de vinila pelo grupo VeoVa
FONTE: SHELL CHEMICALS (1999)

2.1.3. Propriedades dos compósitos de cimento modificados com polímero (CMP)

Os maiores benefícios da adição de polímeros em concretos e argamassas são, basicamente, o aumento da durabilidade, a melhor adesão, a maior resistência à ação do gelo e degelo, a maior resistência à abrasão e a maior resistência ao impacto. Porém, tais características e propriedades dependem também dos seguintes fatores:

- Tipo do polímero;
- Quantidade do polímero;
- Relação polímero/cimento;
- Condições de cura;
- Mecanismo de interação do material e o meio ambiente.

A seguir, são apresentadas as principais propriedades dos compostos à base de cimento Portland modificados com polímero.

2.1.3.1. Resistência mecânica

Em geral, tanto à resistência à compressão, quanto à resistência à tração dos compósitos cimentícios são incrementadas com a adição de polímeros, especialmente os látices que se comportam também como redutores da água de amassamento.

Segundo WALTERS (1987), a melhora do desempenho e da resistência mecânica das argamassas e dos concretos é consequência das reações químicas que ocorrem entre grupos reativos presentes no látex, íons metálicos e sais de superfícies do gel de cimento e dos agregados. Essas reações provocam um aumento da adesão entre a matriz de cimento hidratada e os agregados.

As argamassas e concretos modificados com látex, normalmente, possuem valor do módulo de deformação estático menor em relação às argamassas e concretos convencionais, fazendo com que a capacidade de absorver deformações aumente, melhorando o desempenho e a durabilidade do material.

2.1.3.2. Aumento de tenacidade

Os concretos modificados com polímeros possuem excelente propriedade adesiva. Em geral, segundo os autores AFRID (1995) e CHODOUNSKY & BINA (1997), a resistência ao arrancamento do CMP é cerca de duas vezes maior do que a do concreto convencional, permitindo significativos ganhos de tenacidade.

2.1.3.3. Consistência

A adição de polímeros em compostos à base de cimento Portland, pode proporcionar melhorias no estado fresco da mistura, principalmente em relação à sua trabalhabilidade. Alguns autores mencionam que a adição destes látices permite a redução da relação água/cimento a valores abaixo do necessário à hidratação da pasta de cimento Portland.

Esse efeito plastificante, segundo STORTE (1991), é causado pela ação das partículas do polímero, que agem como esferas lubrificantes e reduzem a quantidade de água de amassamento. Entretanto, tal característica está diretamente relacionada com a quantidade e a característica do látex adicionado.

2.1.3.4. Hidrofobicidade

Para os autores CHODOUNSKY & BINA (1997), os polímeros produzem hidrofobicidade e reduzem a permeabilidade do concreto. Devido a estas características, a absorção de água, por exemplo, de soluções salinas e de outros agentes agressivos é substancialmente reduzida. Consequentemente, a corrosão das armaduras do concreto, causada pela penetração dessas substâncias, também se reduz e permite o aumento da vida útil desses compósitos.

2.1.3.5. Incorporação de Ar

Certos polímeros possuem propriedade de incorporação de ar. Uma excessiva incorporação de ar causa redução na resistência mecânica e precisa ser controlada. Em alguns desses casos, aditivos redutores de ar ou anti-espumantes podem ser necessários

A incorporação de ar, apesar de geralmente diminuir a resistência à compressão, melhora a capacidade de absorção das deformações, oriundas dos esforços solicitantes das argamassas e concretos, além de melhorar a trabalhabilidade do material no estado fresco, pois as bolhas de ar podem também funcionar como esferas lubrificantes.

2.1.3.6. Retração por Secagem

Os concretos modificados com látex podem apresentar valores de retração por secagem menores ou maiores do que os concretos convencionais.

Normalmente, observa-se uma retração maior quando submetidos à cura seca, porém, esta propriedade depende muito do tipo de polímero e da relação cimento/polímero adotada.

2.2. COMPÓSITOS DE CIMENTO REFORÇADOS COM FIBRAS (CRF)

2.2.1. As fibras

A relação entre o comprimento e o diâmetro equivalente, ou seja, a relação de aspecto, é o melhor parâmetro para a caracterização de uma fibra, porém, na prática, devido ao extenso campo dos diâmetros e comprimentos observados, pode-se tornar difícil caracterizar ou distinguir uma fibra somente por esta relação. Dessa forma, outros parâmetros podem ser considerados, sendo os mais comuns apresentados a seguir.

2.2.1.1. Relação de aspecto

Expressa pela relação entre o comprimento (L) e o diâmetro da fibra ou diâmetro equivalente (d), a relação de aspecto (L/d) é uma importante característica em matrizes de cimento reforçada com fibras, sendo comuns os valores na faixa de 30 a 150.

Em compostos reforçados com fibras vegetais, essa relação também denomina-se índice de enfiamento.

2.2.1.2. Conceito de espaçamento

Segundo os autores ROMUALDI & MENDEL (1964), o espaçamento médio das fibras pode ser expresso pela seguinte equação:

$$S = 13,8 d (1/p)^{0,5}$$

onde:

S= espaçamento médio;

d= diâmetro da fibra;

p= volume da fibra em percentagem.

Como modelo, os autores apresentaram que, para compostos à base de cimento reforçados com fibra de aço, a resistência à tração é proporcional ao inverso da raiz quadrada do espaçamento das fibras. Porém, cabe acrescentar que a maioria desses modelos não predizem com adequada precisão os dados experimentais e, além disso, tais teorias não explicam o comportamento do compósitos no estágio de pós-fissuração, bem como sua resistência final, parâmetros esses importantes para os projetos de maneira geral.

2.2.1.3. Conteúdo de fibras

A maneira mais comum de expressarmos o conteúdo de fibras em um material compósito é por meio do percentual volumétrico das fibras em relação ao volume total de concreto ou argamassa, denominado Vf.

Outro parâmetro, porém menos comum, é o percentual em massa de fibras em relação ao volume de concreto (Wf). No caso particular da fibra de poliamida, com massa específica média de 1.140 Kg/m³, e do concreto de cimento

Portland, com massa específica média de 2.300 Kg/m^3 , teríamos a seguinte expressão:

$$W_f = (V_f \times 1.140) / 2.300 = 0,5 V_f$$

2.2.1.4. Índice de reforço

Também denominado em muitos trabalhos como carga de fibras, o índice de reforço é expresso pelo conteúdo das fibras (em volume ou massa) multiplicado pela relação de aspecto. Dessa forma, o índice de reforço também é um parâmetro relevante na análise comparativa em concreto reforçado com fibras, sendo um bom valor de referência quanto à carga de fibras inseridas no compósito.

A seguir, são apresentadas, na tabela 2, algumas propriedades das fibras mais empregadas.

tabela2: Propriedades de algumas fibras - FONTE: TEZUKA (1989)

Tipo de Fibra	Diâmetro (µm)	Massa Específica (kg/m³)	Resistência à Tração (N/mm²)	Módulo de Young (kN/mm²)	Alongamento ruptura (%)	Teores típicos volume (%)
Amianto (crisotila)	0,02 a 20,0	2550	3500	168	2,0 a 3,0	10,0
Aço	5,0 a 500,0	7840	1000 a 3000	196 a 210	3,0 a 4,0	0,5 a 2,0
Vidro E	9,0 a 15,0	2550	2100 a 3500	77	2,0 a 3,5	1,0 a 8,0
Vidro CEM-FIL	10,0 a 20,0	2700	2000 a 2800	70 a 84	2,0 a 3,0	1,0 a 8,0
Carbono	8,0	1900	2450 a 3150	230 a 315	1,0	2,0 a 12,0
Kevlar (*)	10,0	1450	2900	130 a 140	2,0	< 2
Polipropileno fibrilado	4,0 a 30,0	910	300 a 400	6,0 a 8,0	8,0	0,2 a 2,0
Coco	100,0 a 400,0	-	120 a 200	19 a 26	10,0 a 25,0	1,0 a 5,0
Sisal	7,0 a 47,0	-	280 a 568	13 a 26	3,0 a 5,0	1,0 a 5,0
Juta	20,0 a 100,0	-	250 a 350	26 a 32	1,5 a 2,0	1,0 a 5,0

(*) KEVLAR - poliamida aromática da *Du Pont*.

2.2.2. As fibras poliamídicas

Conforme ALFIERI (1999) e a FUNDAÇÃO VANZOLINI (2001), as fibras poliamídicas mais importantes são a poliamida 6 e a poliamida 6.6. Essas fibras contêm grupos amídicos na mesma proporção ao longo da cadeia molecular.

Basicamente entre elas, a única diferença em termos de constituição química está no fato de que esses grupos estão dispostos de maneira reversa (figura 11). É dessa diferença da disposição dos átomos na formação dos grupos amídicos que resultam alguns aspectos importantes. O primeiro é a maior polaridade das macromoléculas da poliamida 6 e a menor polaridade da poliamida 6.6. Esse fato, aparentemente pouco relevante, é uma das razões pelas quais existem diferenças de velocidade de cristalização entre as duas fibras.

figura 11: Disposição dos átomos nos grupos amídicos – FONTE: ALFIERI (1999)

Resumidamente, a poliamida 6.6 é obtida a partir de dois componentes: o ácido adípico e a hexa-metileno-diamina, produzidos a partir da nafta (figura 12). Destes, resulta o monômero conhecido como sal N, que realiza a polimerização.

Comparativamente, a variação entre a densidade cristalina da poliamida 6 e da poliamida 6.6 não é muito grande, 1,24 g/cm³ e 1,25 g/cm³, respectivamente.

Outras diferenças nas propriedades físicas ou químicas das poliamidas têm origem em fatores como, por exemplo, as particularidades do processo de polimerização. A poliamida 6 resulta, em equilíbrio, com 9 a 10% de monômeros e oligômeros na polimerização, enquanto a poliamida 6.6 resulta em aproximadamente 2% de oligômeros. Em geral, o peso molecular das poliamidas se equivalem, sendo da ordem de 15.000 a 22.000 g/mol aproximadamente.

figura 12: Materiais e processo de produção da poliamida 6.6
FONTE: FUNDAÇÃO VANZOLINI (2001)

Conforme ALFIERI (1999), a estrutura molecular das poliamidas é tipicamente flexível, porém, as ligações intermoleculares de hidrogênio dificultam a rotação dos átomos em vários pontos das macromoléculas, mesmo nas regiões amorfas. Porém, a flexibilidade da estrutura é pouco diminuída.

Em relação à formação da fibra (solidificação), como existe um alto grau de liberdade molecular devido à alta flexibilidade individual das macromoléculas, essas podem dobrar sobre si mesmas de maneira ordenada. A formação de ligações intramoleculares consolida em forma, o que resulta numa estrutura micelar com dobramento de cadeias (fraldada).

Normalmente, as poliamidas são estruturadas e resfriadas rapidamente. A velocidade de resfriamento determina, em larga escala, as dimensões dos cristalitos que se formam a partir de núcleos que persistiram no polímero fundido. Os núcleos podem ser, por exemplo, impurezas ou mesmo pequeníssimas unidades cristalinas de polímero que não chegaram a se fundir.

Quanto maior o tempo de resfriamento, maior será o tamanho dos cristalitos, que podem chegar a formar estruturas cristalinas grosseiramente esféricas, ditas esferulitas. Essas esferulitas são, de maneira geral, encontradas nas fibras grossas e causam grande disformidade nas propriedades da fibra, como resistência e alongamento

2.2.3. Propriedades dos compósitos de cimento reforçados com fibras (CRF)

De forma simplificada, a adição de fibras curtas em uma matriz cimentícia resulta em um compósito denominado *concreto ou cimento reforçado com fibras*, de maior resistência à tração, resistente ao impacto, resistente à fadiga, tenaz e dúctil.

Geralmente, as fibras melhoram a distribuição dos esforços em todas as direções e modificam o comportamento frágil das matrizes cimentícias. As fibras de

alto módulo de elasticidade, quando incorporadas adequadamente à matriz, incrementam sua resistência à propagação de fissuras, a impactos, à abrasão e, principalmente, sua capacidade de absorção de energia (tenacidade). Em relação às fibras de baixo módulo de elasticidade, estas exercem importante papel no controle da fissuração, proveniente da retração hidráulica nas idades iniciais do compósito

2.2.3.1. Propriedades no estado fresco

Pelo próprio formato alongado do material fibroso, a consistência do compósito torna-se, via de regra, mais seca e proporciona à mistura perda de trabalhabilidade. No que se refere à coesão, é possível a obtenção de melhorias, porém, essa propriedade está muito relacionada ao tipo de fibra empregada.

A maneira mais adequada de medir a consistência destes compósitos fibrosos é distinta da normalmente empregada nos concretos comuns. Para os CRF, deve-se preferir ensaios que medem o tempo de escoamento ou compactação da mistura. Um método mais adequado e de fácil execução, inclusive para obra, é o cone invertido, desenvolvido especialmente para o CRF e que consiste na medida do tempo de escoamento do concreto fibroso, no próprio cone de Abrams, colocado na posição invertida.

Em síntese, a trabalhabilidade é diretamente influenciada pela adição de fibras, sendo tanto menor quanto maior for o teor de fibras, a relação de aspecto da fibra e a dimensão máxima dos agregados.

2.2.3.2. Propriedades mecânicas

Quando os compósitos com fibras são submetidos a esforços de flexão pura, dois estágios de comportamento são observados (figura 13). Primeiramente, ocorre um trecho linear até um determinado ponto denominado resistência de primeira fissura (1) ou tensão limite de proporcionalidade (LOP), posteriormente, observa-se um trecho irregular que pode atingir um ponto máximo, denominado resistência última ou limite de resistência (2). Para os compósitos que empregam fibras de baixo módulo de elasticidade, a ruptura é brusca e não se atingem valores maiores de resistência após o limite de proporcionalidade. A tensão máxima suportada pelo compósito denomina-se módulo de ruptura (MOR).

Variações na forma dessa curva são observadas em função do teor, comprimento e orientação das fibras, sua resistência, sua ductilidade, tipo de conformação de superfície e existência de possíveis pontas de ancoragem.

Para as fibras de módulo de elasticidade maior que o da matriz cimentícia, após a ocorrência da primeira fissura, a redução da força com o aumento dos deslocamentos evidencia consideráveis aumentos de tenacidade.

figura 13 – Diagrama representativo da curva força X deslocamento

O comportamento do CRF à flexão é diferente dos compósitos cimentícios convencionais. Para os compósitos reforçados com fibras de alto módulo de elasticidade, a força máxima é controlada, primeiramente, pelo arrancamento gradual das fibras. Conforme apresentado anteriormente na figura 13, após o limite de resistência, o decréscimo na carga medida com o aumento das deformações resulta em energia absorvida, pelo menos 10 vezes a 40 vezes maior dos que os compósitos convencionais não reforçados com fibras.

De acordo com SILVA (1990), outras propriedades típicas nesses compostos podem ser observadas em comparação aos convencionais, dentre elas:

- A resistência à compressão praticamente não se altera ou são mínimos os ganhos;
- A resistência à tração simples possui ganhos similares ao da flexão;
- A resistência ao impacto é melhorada, uma vez que as fibras ajudam dissipar as energias recebidas por forças dinâmicas;
- A resistência à fadiga é maior.

2.2.4. Aspectos da interação fibra–matriz

O comportamento de uma matriz de concreto ou argamassa reforçada com fibras, está intimamente ligado à interação fibra–matriz. Dessa maneira, o conceito básico do reforço com fibras é o da transferência das tensões da matriz para a fibras, tanto na fase de pré-fissuração como após a ocorrência da primeira fissura.

A capacidade de reforço da fibra depende do grau de transferência dessas tensões, que é regido pelas características próprias da fibras, descritas a seguir:

- Resistência à tração e alongamento;
- Módulo de deformação; pois quanto maior o módulo de deformação da fibra, maior será o esforço que essa suportará (desde que seja mantida a aderência);
- Resistência ao cisalhamento; que depende da adesão, fricção e entrelaçamento mecânico na interface;
- Relação de Poisson; pois as diferenças entre estas relações (da matriz e da fibra) geram esforços perpendiculares à fibra;
- Fluência; pois pode ocorrer com o tempo um relaxamento na fibra;
- Relação de aspecto (L/d); pois quando a fibra é mais curta que um comprimento crítico (L_c), essa é arrancada por falha de aderência. Em caso contrário, a fibra rompe por tração (desde que mantenha a aderência na interface);
- Forma e textura; pois a aderência fibra–matriz é afetada diretamente pelas diversas formas e texturas existentes nos elementos fibrosos.;
- Comprimento absoluto; que se recomenda ser maior que três vezes a dimensão máxima do agregado utilizado no compósito;
- Estruturas das fibras; pois essas podem ser mono ou multifibrilares e podem colaborar ou não com sua aderência à matriz.

2.2.4.1. O mecanismo de reforço

As fibras são, por definição, um material heterogêneo. As tensões nelas aplicadas distribuem-se de uma maneira não uniforme, causando tensões interfaciais, decorrentes das diferenças de expansibilidade térmica e das propriedades elásticas entre o material fibroso e a matriz de cimento.

Para as fibras de alto módulo de elasticidade em particular, a falência da aderência matriz–fibra geralmente ocorre quando é atingida a resistência final do conjunto. A fissuração inicial irá ocorrer quando as deformações do conjunto excederem a capacidade de deformação da matriz. Nessa fase, as fibras impedem a propagação da fissuração até o limite de resistência do conjunto, por ter a fibra atingido o seu limite de escoamento ou por ter sido superada a resistência de aderência.

2.2.4.2. Comprimento crítico da fibra:

Quando o conjunto fibra–matriz é submetido a uma determinada tensão ocorre, por tensões de cisalhamento na interface fibra–matriz, uma tensão de tração ao longo da fibra (σ_f). Essa tensão pode variar de zero no extremo da fibra até o valor máximo em seu centro. Logo, quando a fibra é bastante curta, a tensão máxima (σ_{fu}) não atinge a de escoamento da fibra e, por conseqüência, a sua ruptura, ocorrendo, então, o arrancamento da fibra (figura 14).

figura 14 – Tensão na fibra em função de seu comprimento –

FONTE: BENTUR & MINDESS (1990)

O valor do comprimento da fibra, acima do qual ocorre o escoamento da fibra, é definido como *comprimento crítico* (L_c) e o valor ($L_c/2$), o comprimento de transferência.

2.2.4.3. Princípio do reforço

Fibras de módulo de elasticidade maior que o da matriz cimentícia funcionam como “*grampeamento*” à fissura, papel semelhante ao do agregado nos concretos comuns. No entanto, a aderência fibra–matriz é superior à do agregado–matriz, devido basicamente à sua forma alongada, comparativamente à forma arredondada do agregado. O mesmo raciocínio pode ser estendido às fibras de baixo módulo de elasticidade em sua ação no controle da fissuração por retração hidráulica, nas idades iniciais do compósito.

As fibras, de modo geral, agem como controladoras de fissuras, pois produzem forças de compressão que tendem a fechar ou inibir o aumento de suas aberturas e, conseqüentemente, seu comprimento.

Capítulo 3

3. MICROESTRUTURA DA PASTA DE CIMENTO E INTERFACE FIBRA-MATRIZ

3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1.1. Termogravimetria (TG)

De acordo com SILVA (2001), a análise termogravimétrica (TG) permite a determinação de variações de massa da amostra durante seu aquecimento no interior de um forno. As variações de massa podem ser causadas por alterações físicas no material, tais como: sublimação, evaporação e sorção, ou por interações químicas. São aplicações da termogravimetria: a decomposição térmica de substâncias inorgânicas, orgânicas e poliméricas, a determinação da umidade e voláteis, e a determinação das taxas de evaporação.

Conforme SOUZA SANTOS (1989), o equipamento consiste, basicamente, em um forno e uma termobalança, que permitem a pesagem contínua da amostra durante o aquecimento. Controladores de temperatura e registradores

também fazem parte do aparato. Alguns equipamentos modernos podem atingir temperaturas de 2400°C ou mais, empregando-se atmosferas diversas como ar, vácuo, argônio e nitrogênio.

A termogravimetria é um método quantitativo. Como resultado da análise, obtêm-se dados para o traçado de um gráfico que relaciona as variações de massa ocorridas na amostra durante seu aquecimento e a temperatura. A partir dessa curva, pode-se obter sua primeira derivada e determinar as temperaturas limites das reações, além de verificar a ocorrência de reações sobrepostas na mesma faixa de temperatura.

3.1.2. Difratometria de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X permite a identificação das fases cristalinas que compõem materiais à base de cimento e a obtenção de importantes informações sobre suas características cristalográficas. Conforme SILVA (2001), por meio dessa técnica, pode-se também quantificar fases cristalinas e amorfas presentes no material em estudo por meio de métodos especiais.

A análise de difração de raios-X consiste, basicamente, na incidência de um feixe de raios-X monocromático na amostra em estudo. Os sucessivos planos atômicos das diversas células unitárias que compõem a estrutura cristalina das fases presentes na amostra produzem um efeito de difração dos raios-X em várias direções. Entretanto, conforme SOUZA SANTOS (1989), devido às interações entre as ondas da radiação X produzidas pelas células unitárias, aparece um feixe difratado de raios-X somente nas direções em que os efeitos de células vizinhas entre si provocam uma

interferência construtiva completa. Essas direções são representadas por picos nos diagramas de difração.

As condições de difração de raios-X por uma família de planos cristalográficos são definidas pela seguinte fórmula, denominada Lei de Bragg:

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda,$$

onde, **d** é a distância entre os sucessivos planos do cristal (denominada distância ou espaçamento interplanar), **θ** é o ângulo de difração (formado pelo plano atômico e os feixes incidente e refletido), **n** é um número inteiro de comprimento de onda e, **λ** é o comprimento de onda da radiação incidente.

Durante a análise, determina-se o ângulo **θ**. Conhecido **λ**, os valores de **d** podem ser calculados, permitindo, assim, a identificação das fases cristalinas presentes.

3.1.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A radiação de infravermelho faz parte do espectro eletromagnético entre as regiões visível e microondas. Radiações com frequência entre 10.000 cm⁻¹ e 100 cm⁻¹ são absorvidas pelas moléculas e convertidas em energia de vibração molecular. Conforme SILVA (2001), se houver variação do momento dipolar da molécula, as vibrações podem ser captadas pelo espectrômetro de infravermelho.

Segundo SILVERSTEIN (1991), no espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), a radiação gerada pelo aquecimento de um

filamento é dividida em dois feixes. Um espelho móvel gera um feixe de comprimento variável, enquanto um outro espelho fixo gera um feixe de comprimento constante. Os feixes são, então, combinados e o resultado é uma série oscilatória de combinações construtivas ou destrutivas, ou seja, um interferograma, que é transformado em um espectro completo de infravermelho por transformada de Fourier. Essa radiação passa pela amostra resultando no espectro final.

Obtém-se, na análise, um espectro que é resultante de vários fenômenos relativos à vibração rítmica molecular, que depende de dois tipos de movimentos (vibrações):

- Estiramento: movimento rítmico no plano de ligação entre átomos, causando aumento e redução da distância interatômica. Em moléculas triatômicas, as variações de estiramento podem ser simétricas (as distâncias aumentam ou diminuem de forma igual e simultânea) ou assimétricas (as distâncias interatômicas variam de forma desigual);
- Deformação: movimento de mudança no ângulo de ligação com um átomo ou movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula. Esse movimento pode acontecer no plano que engloba todas as ligações, ou planos das ligações individuais, quando é chamado de movimento fora do plano. Geralmente, a energia associada à vibração de deformação é menor que para vibração de estiramento.

O espectro é formado por bandas, cuja posição é dada em função do comprimento de onda ($\text{\AA}$ ou μm) ou número de onda (cm^{-1}), que é proporcional à

energia de vibração. Conforme SILVERSTEIN (1991), a intensidade das bandas pode ser expressa em transmitância, que é a relação entre a energia radiante pela amostra e a energia radiante incidente na amostra, ou em absorbância, que é obtida pelo logaritmo na base 10 do inverso da transmitância.

De acordo com BORBA (2000), a posição da banda no espectro está relacionada à força de ligação: ligações mais fortes resultam em bandas de número de onda maior. A geometria e a massa do átomo, a eletronegatividade e o grau de ordenação das moléculas também influenciam a posição da banda no espectro.

Da mesma forma que os raios-X difratados, segundo SILVA (2001), cada substância tem um espectro característico de infravermelho, que pode servir de análises quantitativas e qualitativas. Por isso, a espectroscopia de infravermelho demonstra ser eficiente ferramenta para estudar a influência de diversos fatores na hidratação do cimento.

3.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) por Imagem de Elétrons Retroespalhados (BSEI) e Espectrografia por Dispersão de Energias (EDS)

Conforme GOODEHEW e HUMPHREYS (1988), o princípio da microscopia eletrônica de varredura é a emissão e incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra a ser analisada, que interagem com o feixe incidente e emite diversos sinais. Esses sinais, se convenientemente detectados e analisados, podem fornecer informações e imagens da amostra. Como a varredura é suficiente e rápida, a imagem é contínua para o olho humano.

No processo de varrimento da amostra pelo feixe de elétrons, ocorrem interações que geram, entre outros tipos de sinais, elétrons retroespalhados (BSE), elétrons secundários (SE) e raios-X, que podem ser captados por detectores específicos. Segundo BALENDRAN (1998), nas amostras de pastas e concretos, a interação entre a amostra e o feixe ocorre em um volume aproximado de 2 a 3 μm de profundidade e diâmetro.

A espectrografia de raios-X por dispersão de energias (EDS) associada a sistemas de análises de raios-X permite proceder a análise química elementar em um ponto ou em uma área da amostra em termos qualitativos, semi-quantitativos e quantitativos.

Os métodos de análise qualitativa e semiquantitativa encontram-se disponíveis no sistema EDS e são usualmente utilizados, pois permitem de forma rápida a identificação e determinação da composição dos elementos presentes na amostra. Nesse sistema, a análise é feita pela comparação da intensidade das riscas espectrais características da amostra com espectros de referência. Conforme ROSSIGNOLO (2003), a análise dos espectros de raios-X é feita, atualmente, utilizando o recurso de sistemas informatizados de bibliotecas de espectros, tornando o processo bastante simples e rápido.

3.2. MICROESTRUTURA DA PASTA DE CIMENTO PORTLAND

A pasta de cimento Portland é uma reunião relativamente heterogênea de partículas, filmes, microcristais e elementos sólidos, ligados entre si por uma massa porosa, contendo, em seu estado nativo, espaço com soluções e alguns vazios. (DIAMOND, 1980)

Esses espaços vazios podem ser classificados em duas espécies: *relativamente grandes*, na maioria de forma esférica, contendo ar e revestidos internamente por uma camada fina de hidróxido de cálcio; e *pequenos poros capilares*, representando espaços remanescentes entre os grãos do cimento.

Os poros capilares tendem a ser preenchidos com os produtos da hidratação, dando origem a poros ainda menores entre as partículas dos produtos da hidratação e alguns prolongamentos de poros de gel dentro deles.

Para melhor compreensão da microestrutura da pasta de cimento Portland, bem como de seu desenvolvimento microestrutural, são apresentados, nos próximos itens, alguns aspectos relativos à química dos cimentos, hidratação e morfologia dos compostos hidratados e anidros.

3.2.1. O cimento Portland e sua composição química

Basicamente, as matérias-primas do cimento Portland comum são o calcário, a sílica, a alumina, o óxido de ferro e o sulfato de cálcio, sendo que os quatro primeiros óxidos são usados para produção do clínquer. Já o sulfato de cálcio, na forma de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ou hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), ou CaSO_4 , ou uma mistura destes três, é adicionado posteriormente, durante a etapa de moagem, para controle da hidratação inicial do cimento, uma vez que na ausência desse, a pasta de cimento sofreria uma pega muito rápida e irreversível.

Compreende-se, então, como fase de calcinação e clinquerização, a mistura bem proporcionada dos quatro óxidos principais (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3), que reagem entre si em alto forno dando origem a uma série de produtos

complexos, tais como o silicato tricálcio, o silicato dicálcio, o aluminato tricálcio e o ferroaluminato de cálcio, que possuem constituições conforme tabela abaixo.

tabela 3: Compostos principais do cimento Portland comum

Composto	Constituição	Fórmula	Símbolo	% em massa
Silicato tricálcio	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	Ca_3SiO_5	C_3S	50 – 70
Silicato dicálcio	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	Ca_2SiO_4	C_2S	15 – 30
Aluminato tricálcio	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C_3A	5- 10
Ferroaluminato de cálcio	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Ca}_2(\text{Al/Fe})\text{O}_5$	C_4AF	5- 15

Segundo AÏTCIN (2000), durante a fase de clinquerização, ajusta-se a composição química das matérias-primas em um diagrama de fase ternário ($\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$), para que a mistura dessas matérias-primas caia em uma região sob forma de triângulo e composição limitada por C_3S , C_2S e C_3A , conforme apresentado na figura 15.

figura 15 – Pormenor do diagrama de fase ternário ($\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$) - triângulo de composição limitada por C_3S , C_2S e C_3A – FONTE: AÏTCIN (2000)

O silicato tricálcio (C_3S) normalmente é encontrado em maior quantidade e, segundo NEVILLE (1982), está presente sob a forma de pequenos grãos incolores de dimensões iguais. Já o silicato dicálcio (C_2S) pode ser encontrado em diferentes formas, porém, a fase presente no clínquer é a β - C_2S , em forma de grãos arredondados e geralmente geminados. Usualmente, na literatura, denominam-se alita e belita as fases impuras de C_3S e C_2S , respectivamente.

Conforme NEVILLE (1982), o C_3A apresenta-se como cristais regulares, porém, no interior do clínquer resfriado, forma uma fase amorfa intersticial. Já o ferroaluminato de cálcio caracteriza-se como uma solução sólida que varia de C_2F a C_6A_2F , sendo simplificado pela representação C_4AF .

Em relação à composição química, AÏTCIN (2000) relata que, embora possam dois clínqueres ter exatamente a mesma composição, suas características microestruturais podem ser muito diferentes e, evidentemente, ter propriedades hidráulicas muito distintas. Dessa forma, também subentende-se que os tamanhos médios dos cristais de alita e belita podem ser muito diferentes de um clínquer para o outro, além de outras significativas diferenças em suas propriedades hidráulicas oriundas do processo de moagem.

3.2.2. O Cimento Portland e sua hidratação

Em contato com a água, os quatro componentes principais do cimento Portland (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF) formam compostos hidratados por meio de um mecanismo bastante complexo.

Basicamente, a hidratação do cimento Portland pode ser entendida como um fenômeno composto por duas fases. A primeira refere-se à fixação direta de

algumas moléculas d'água e constitui uma reação de hidratação propriamente dita. A segunda é uma reação chamada hidrólise, em que diversos íons são liberados pelas diferentes fases.

Especificamente em relação ao C_3S , MELO (2000) relata que o início de sua hidrólise ocorre precocemente, ou seja, logo após quinze segundos do início da hidratação, dando origem aos primeiros íons em solução.

Segundo AÏTCIN (2000), nesse estágio, os primeiros hidratos são formados, recobrindo a superfície das partículas de cimento, sendo eles, o silicato de cálcio (C-S-H) formado pelos íons Ca^{+2} , $H_2SiO_4^{-2}$ e OH^- , e a etringita (trissulfoaluminato de cálcio hidratado), formada pela combinação dos íons Ca^{+2} , AlO_2^- , SO_4^{-2} e OH^- .

Para melhor compreensão da microestrutura da pasta de cimento, SCRIVENER (1988) mostrou, através de um diagrama esquemático, uma simplificação de seu desenvolvimento microestrutural, modelo aceito por diversos autores (BENTUR & MONTEIRO 1990; PAULON, 1991; TAYLOR, 1992), conforme apresentado na figura 16.

figura 16 – Diagrama esquemático do desenvolvimento estrutural durante a hidratação do cimento - FONTE: SCRIVENER (1988)

A partir desse diagrama, PAULON (1991) descreveu o desenvolvimento microestrutural da pasta de cimento Portland da seguinte maneira: primeiramente, o grão anidro de cimento começa a se dissolver e a concentração de íons aumenta consideravelmente. Formam-se, então, lâminas de C-S-H na superfície do C_3S e um gel na superfície do C_3A . Após uma hora de hidratação, formam-se pequenos bastões de etringita (Aft – trissulfoaluminato de cálcio). Como visto no terceiro desenho da figura 16, ocorre um período acelerador e um rápido crescimento de cristais de C-S-H e hidróxido de cálcio (portlandita). A estrutura do C-S-H é lamelar e o hidróxido de cálcio precipita-se nos poros saturados como discos hexagonais. O crescimento secundário de etringita aparece logo após (quarto desenho), sendo que, nesse estágio desenvolvem-se produtos internos durante a hidratação do C_3S . Por fim, segue a evolução da hidratação em idades mais avançadas.

Constatam-se, dessa forma, três estágios considerados principais:

1º estágio) Após o contato do cimento anidro com a água, ocorre a dissolução do gesso e o início precoce da hidratação dos silicatos de cálcio (conformação de uma membrana semipermeável de C-S-H) e dos aluminatos de cálcio;

2º estágio) Os primeiros cristais passíveis de serem detectados são os de etringita (trissulfoaluminato de cálcio). Formam-se, igualmente, os monosulfoaluminatos e, em seguida, os aluminatos hidratados;

3º estágio) Por serem os íons silicatos pouco móveis, o crescimento do C-S-H (silicato hidratado de cálcio) fica limitado às vizinhanças do envelope inicial dos grãos anidros. Durante esta fase, ocorrem alguns mecanismos complementares. A portlandita (hidróxido de cálcio) se forma por reação do tipo dissolução–germinação–crescimento e os

compostos hidratados na pasta não puros podem conter núcleos de cristalização de outros hidratos.

Em relação à fase ferrita (C_4AF), é observado que sua reação de hidratação ocorre paralelamente à do C_3A , com formação de produtos análogos, ou seja, AFm e Aft (monossulfoaluminato de cálcio e trissulfoaluminato de cálcio – etringita)

3.2.2.1. A função dos sulfatos

A adição de sulfato de cálcio ao clínquer tem por finalidade a geração de íons sulfatos para controlar a hidratação do C_3A , uma vez que, na ausência desses, ocorreria um enrijecimento muito rápido da pasta de cimento Portland, conhecido como pega instantânea (figura 17).

figura 17 – Ação do gesso e do hemidrato sobre o tempo de início de pega da pasta de cimento Portland – FONTE: PAULON (1991)

Conforme NEVILLE (1982), o gesso e o C_3A reagem formando sulfoaluminato de cálcio insolúvel ou, eventualmente, aluminato tricálcio hidratado, porém, o retardamento da reação entre o C_3A e a água pela presença de íons sulfatos não é unânime entre os diversos autores.

Para AİTCIN (2000), o sulfato de cálcio é um poderoso agente retardador, o qual transforma o C_3A em etringita ($C_3A.3CaSO_4.32H_2O$), formando uma camada impermeável que bloqueia qualquer nova hidratação do C_3A .

Segundo PAULON (1991), algumas teorias sobre esse mecanismo de retardamento foram descritas por diversos autores, sendo, então, destacadas as seguintes hipóteses:

- A fixação dos íons SO_4^{-2} pelo C_3A ocorreria pela criação de uma película carregada positivamente, ou seja, a barreira assim criada se opõe à difusão da água em direção ao C_3A ;
- Os íons SO_4^{-2} formariam uma camada de hidratos hexagonais entre o C_3A e a etringita;
- Os íons SO_4^{-2} seriam fixados por defeitos de superfície do C_3A ;
- Na presença do gesso, uma concha de etringita circundaria rapidamente os grãos de C_3A .

É evidente que, independentemente da maneira que ocorra as reações, os íons sulfatos possuem importante papel no controle da hidratação das pastas de cimento Portland.

3.2.2.2. Alguns aspectos sobre a estequiometria das reações de hidratação

Embora ocorra interação entre as diversas fases presentes na pasta de cimento Portland, pode-se considerar que os produtos da hidratação sejam os mesmos da hidratação dos componentes individuais. (NEVILLE, 1982)

Segundo METHA & MONTEIRO (1994), a estequiometria da reação de hidratação do C_3S produziria 61% de C-S-H e 39% de $Ca(OH)_2$ e a estequiometria da reação de hidratação do C_2S produziria 82% de C-S-H e 18% de $Ca(OH)_2$.

Para NEVILLE (1982), fazendo-se a suposição aproximada de que o produto da hidratação do C_3S e do C_2S seja $C_3S_2H_3$, as seguintes reações poderiam ser escritas, porém, ressalta-se a inexistência da exatidão estequiométrica:

Dessa forma, conforme observado pelos autores acima, comprova-se que na reação de hidratação dos silicatos, o C_3S produz mais que o dobro de hidróxido de cálcio do que o C_2S .

Em relação ao C_3A , conforme NEVILLE (1982), a forma mais estável do aluminato de cálcio hidratado é um cristal cúbico C_3AH_6 , podendo sua reação ser simplificada da seguinte maneira:

3.2.3. Estrutura do C-S-H e da Portlandita (CH)

Na reação dos silicatos de cálcio C_3S e C_2S com a água, dá-se origem ao silicato hidratado de cálcio (C-S-H) e ao hidróxido de cálcio sendo, dessa forma, consideradas as reações mais importantes da hidratação da pasta de cimento Portland, devido não somente ao relevante papel do C-S-H na resistência final dos compósitos à base de cimento, mas também porque parte dos íons Ca^{+2} liberados durante as reações de hidratação do C_3S e C_2S formam, a partir de núcleos, uma grande quantidade de CH nas interfaces entre a pasta de cimento Portland e as adições, tais como os agregados e as fibras empregadas neste trabalho, ou seja, há ocorrência de uma região com microestrutura e propriedades distintas daquelas encontradas no interior da pasta, denominada zona de transição interfacial, foco principal deste trabalho, exposto em maiores detalhes no item 3.3.

De modo geral, existem mais de trinta compostos conhecidos e denominados genericamente como C-S-H, os quais podem ser preparados sinteticamente à temperatura ambiente, onde se obtêm estruturas que variam desde semicristalinas à praticamente amorfas. (CHEN et al., 2004)

O produto das reações de hidratação do C_3S e do C_2S , conhecido como C-S-H gel, possui estrutura diferente daqueles obtidos sinteticamente. O C-S-H gel pode apresentar desde uma estrutura pouco cristalina, praticamente amorfa, até a forma de um reticulado cristalino com relação Ca/Si (C/S), que pode variar de 0,7 a 2,0.

Conforme RAHMAN et al. (1999), dois diferentes tipos de C-S-H gel podem ser formados, o C-S-H (I) e o C-S-H (II). Segundo o mesmo autor, a

diferença entre eles está na relação C/S, de 0,7 a 1,5 para o C-S-H (I) e, de 1,5 a 2,0, para o C-S-H (II).

Segundo o SWEDISH CEMENT AND CONCRETE RESEARCH INSTITUTE – SCCRI (2001), devido à fase do C-S-H ser pouco cristalina, sua estrutura deve ser investigada por métodos alternativos à difratometria de raios-X como, por exemplo, por meio de analogias com os C-S-H's naturais ou sintetizados.

Conforme CHEN et al. (2004), foi desta forma que grande parte do conhecimento sobre a microestrutura do C-S-H foi obtido, ou seja, através de sua correlação com os silicatos de cálcio cristalinos, tais como a tobermorita ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e a jenita ($\text{Ca}_9(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Segundo o mesmo autor, quando o C_2S é hidratado sob determinadas condições, obtém-se uma imperfeita versão da tobermorita, enquanto o C_3S , uma imperfeita versão da jenita.

Conforme SAVASTANO JÚNIOR (1992), o produto inicial da hidratação dos silicatos de cálcio é formado em solução saturada e com menor relação C/S, sendo esse produto de difícil observação por espectroscopia de raios-X. Na sequência da hidratação, há ocorrência da formação de um reticulado de estrutura bastante porosa que, à medida que evolui a hidratação, há também o incremento da relação de massas C/S.

Segundo ESCALANTE-GARCIA et al. (1999), o real valor da relação C/S pode não assumir valores exatos conforme as diferentes técnicas de caracterização. Em seu trabalho, para uma relação C/S calculada de 1,74, foram obtidos, por meio de técnicas microscopia, valores de C/S entre 1,6 e 2,0.

Conforme METHA & MONTERIO (1994), a fase C-S-H, quando completamente hidratada, ocupa 55% à 60% do volume de sólidos da pasta de cimento. Segundo os mesmos autores, a morfologia do C-S-H, que pode variar de

fibras pouco cristalinas até reticulado cristalino, possui tendência de aglomeração e pode apresentar uma estrutura de camadas irregular, as quais são aleatoriamente arranjadas, formando espaços intercamadas com dimensão aproximada de 5 à 20 Å .

Segundo TAYLOR (1967), o C-S-H (I), com relação molar Ca/Si < 1,5, aparece no microscópio eletrônico como uma estrutura em forma de camadas corrugadas, enquanto o C-S-H (II), com relação molar Ca/Si > 1,5, aparece como uma estrutura em forma de fibras ou lâminas que tendem a formar uma textura definida, mais precisamente ondulada ou fibrosa (figura 18).

figura 18 – Morfologia do C-S-H e do hidróxido de cálcio - Fonte: Stutzman (2001)

Se por um lado a fase C-S-H possui estrutura praticamente amorfa e relevante papel na resistência dos compósitos à base de cimento, a fase CH possui morfologia bem definida e pouco contribui à resistência final do compósito.

Conforme (TAYLOR,1967; PAULON, 1991; SAVASTANO JÚNIOR, 1992; METHA & MONTEIRO, 1994), a estrutura da portlandita (CH) é cristalina e prismática, com tendência ao formato hexagonal (figura 19).

figura 19 – Morfologia do hidróxido de cálcio - Fonte: Stutzman (2001)

A fase CH pode ocupar entre 20% a 25% do volume da pasta de cimento, sendo sua morfologia bastante influenciada pelo espaço disponível. Basicamente, o tamanho dos cristais são maiores conforme o aumento do espaço disponível e da relação água/cimento da pasta.

Conforme será apresentado no próximo item, tais cristais têm sua forma e dimensão afetadas pela presença das fibras e dos agregados de um modo geral.

3.3. ZONA DE TRANSIÇÃO ENTRE AS FIBRAS E A MATRIZ DE CIMENTO

Devido às características diferenciadas da zona de transição interfacial (ZTI) entre a pasta de cimento e adições, tais como as fibras e os agregados, vários estudos orientaram-se nos últimos anos com a finalidade de investigar e melhor compreender sua formação, sua microestrutura e a influência nas propriedades macroscópicas dos compósitos à base de cimento Portland.

A pasta de cimento Portland em seu estado fresco forma, através do efeito parede, uma película d'água no entorno dos agregados e das fibras, sendo tal efeito influenciado diretamente pelas propriedades físicas da fibra ou do agregado como, por exemplo, sua tensão superficial ou sua capacidade de absorção d'água.

A maior quantidade d'água nessa interface em relação ao interior da pasta, ou seja, maior relação água/cimento, faz com que ocorra a difusão preferencial de alguns íons, tais como o cálcio, o sódio, o potássio, os aluminatos e os sulfatos que, devido à maior liberdade, formam grandes cristais.

Os primeiros cristais a se precipitarem nessa interface são os de etringita e de hidróxido de cálcio sendo, desta forma, possível a formação de um primeiro filme rico em portlandita sobre a superfície da adição. Posteriormente, esse filme pode vir a ser coberto por outra camada de silicato hidratado de cálcio, formando dessa maneira, um filme duplo de aproximadamente 1μ de espessura.

A existência desse filme duplo foi mostrada pela primeira vez por BARNES et. al. (1978), em estudos sobre a microestrutura da interface entre a pasta de cimento Portland e uma placa de vidro (figura 20).

figura 20 – Zona de transição entre placa de vidro e pasta de cimento Portland
FONTE: BARNES (1978)

Vários estudos foram realizados posteriormente, porém, por ser uma região de difícil observação e fortemente influenciada pelas propriedades da adição, nem todos puderam constatar o mesmo. Dessa maneira, não há consenso sobre a efetiva formação do filme duplo sobre os mais diversos tipos de agregados ou fibras.

Dos estudos microestruturais sobre a ZTI, ficou constatado por diversos autores que, além do possível filme duplo, a presença do agregado ou da fibra interfere na microestrutura da pasta até a espessura aproximada de 50μ à 100μ , formando-se, assim, uma “auréola de transição”.

A microestrutura dessa auréola caracteriza-se pela presença de grandes cristais de portlandita, C-S-H, etringita e também de alguns grãos de Hadley, que são conchas de C-S-H ocas ou parcialmente preenchidas por grãos anidros de cimento ou mesmo alguns compostos hidratados.

Verifica-se, desta forma, que a ZTI é uma região bastante heterogênea, frágil pela presença de grandes cristais, principalmente de CH.

Sendo a microestrutura dessa auréola diferente daquela encontrada no interior da pasta, torna-se evidente que essa região possui propriedades distintas do restante da pasta de cimento hidratada, sendo também caracterizada como o elo mais fraco do conjunto pasta/ZTI/fibra (ou agregado), susceptível à formação de microfissuras e com maior permeabilidade frente aos agentes agressivos para os compostos de cimento Portland.

Como pioneiro dos estudos sobre interfaces, FARRAN (1956) mostrou, em seus estudos sobre a ZTI de pasta e agregados, que os cristais de hidróxido de cálcio crescem em determinadas direções preferenciais (figura 21).

figura 21 – Zona de transição entre pasta de cimento Portland e agregado
FONTE: MEHTA (1986)

De maneira geral, o crescimento dos cristais de hidróxido de cálcio normalmente é orientado segundo seu eixo c, normal às placas hexagonais de portlandita e à superfície do agregado ou da fibra. Ademais, também é esperado que

os cristais de portlandita tenham uma orientação preferencial de crescimento à medida que se aumenta a relação água/cimento.

Como já mencionado, tais características dependem e são fortemente influenciadas pelas propriedades físicas e químicas das adições, seja esta um agregado ou uma fibra. Dessa forma, são relevantes não somente características como o fator forma ou a absorção d'água, mas também outros de natureza química como, por exemplo, a possível liberação pela adição de íons em solução, o que a caracterizaria como não inerte.

Na presente pesquisa, atenção especial foi dada à formação do hidróxido de cálcio na zona de transição interfacial (ZTI), ou melhor, na interface fibra/matriz, uma vez que, além de abundante, trata-se de um cristal frágil, com planos de clivagem preferenciais, o que contribui para maior fragilidade desta região em relação ao interior da pasta de cimento.

Especificamente no que se refere à fibra de poliamida, verifica-se a ocorrência de uma pobre interface fibra/matriz convencional, com diversos pontos de descolamentos, havendo, desta forma, a necessidade de uma modificação nesta região para se obter melhor performance dos compósitos cimentícios reforçados por tais fibras.

Conforme literatura, verifica-se o emprego de várias adições minerais, tal como a sílica ativa, com finalidade de densificar a ZTI, reduzindo sua espessura e, conseqüentemente, seus efeitos nefastos aos compósitos cimentícios. Em relação às adições orgânicas, tais como os polímeros, muitos trabalhos exploraram um melhor desempenho dos compósitos de cimento reforçados com fibras, a partir da capacidade desses no incremento da adesão entre a pasta e as fibras.

Conforme exposto na introdução do presente trabalho, o emprego do copolímero Va/VeoVa por esta pesquisa visou não somente a redução do módulo de elasticidade da matriz cimentícia e sua compatibilização ao módulo das fibras de poliamida, mas também alterar a microestrutura da interface fibra/matriz em vista de uma possível interação física ou química entre o copolímero, a pasta de cimento e as fibras. Dessa maneira, nos estudos sobre a microestrutura da pasta de cimento Portland modificada com Va/VeoVa, apresentado no capítulo 5, item 5.3, também verificou-se a possibilidade da formação do acetato de cálcio através da interação dos íons Ca^{+2} , provenientes da hidratação da pasta de cimento e os íons acetato, provenientes de uma possível hidrólise do monômero acetato de vinila no meio alcalino do cimento.

Capítulo 4

4. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. MÉTODOS

Conforme apresentado anteriormente nos itens 1.1, 1.2 e 3.3, a presente pesquisa buscou, por meio da adição do copolímero Va/VeoVa, além de compatibilizar o valor do módulo de elasticidade da pasta de cimento Portland (~ 10 GPa à 30 GPa) ao das fibras de poliamida (~ 2 GPa à 4 GPa), proporcionar o desenvolvimento da zona de transição interfacial (ZTI) com melhor transferência de tensões entre a matriz de cimento modificada e as fibras de poliamida, em vista de possíveis sinergismos entre tais adições, em propriedades como tenacidade, flexibilidade, resistência à tração e resistência ao impacto.

Ademais, considerando o crescente emprego das argamassas industrializadas, principalmente as argamassas colantes, foram analisadas as propriedades reológicas, mecânicas e microestruturais da pasta de cimento Portland com adição do copolímero Va/VeoVa e/ou fibras de poliamida, para a produção de compostos de maior absorção de energia e deformação, além de gerar, por meio das técnicas de infravermelho, termogravimetria, difração de raios-X, porosimetria por intrusão de mercúrio, microscopia eletrônica por BSEI e com EDS,

conhecimentos até então desconhecidos ou não explorados pelas pesquisas sobre CMP ou CRF.

4.1.1. Estado fresco

No estado fresco, foi analisada a influência do copolímero Va/VeoVa na consistência da pasta de cimento por meio do ensaio de Kantro (mini-slump) e sobre o tempo de pega, conforme descrição dos métodos apresentada a seguir.

4.1.1.1. Ensaio de Kantro (MINI-SLUMP)

O ensaio do mini-slump consiste na medida do espalhamento de uma porção de pasta moldada em forma tronco-cônica (figura 22) sobre uma placa de vidro nivelada horizontalmente. O cone é preenchido cuidadosamente pela pasta, com posterior rasamento para que não se formem bolhas de ar dentro do mesmo. Após esse procedimento, retira-se o cone e, no dia seguinte, com a pasta já seca mede-se o espalhamento causado pelo peso da pasta. A área de espalhamento é calculada pela medição de dois diâmetros ortogonais, sendo a média aritmética desses o valor do diâmetro efetivo

O ensaio é feito com variação da relação água/aglomerante em 0,36, 0,40, 0,45, 0,51 e 0,60, para que se consigam reduções no teor de água de amassamento de 0%, 10%, 20%, 30% e 40%, respectivamente. Essa técnica também pode ser empregada para analisar o efeito dos aditivos sobre a pasta, fixando-se, então, a relação água/aglomerante em 0,36 e variando-se a porcentagem de aditivo.

figura 22 – Cone do mini-slump

4.1.1.2. Tempo de pega (NBR-11581)

O ensaio do tempo de pega consiste na leitura da distância entre o fundo de um molde e a extremidade de uma sonda ou agulha, medida por meio da utilização do aparelho de Vicat (figura 23).

figura 23 - Aparelho de Vicat

Dessa maneira, a pasta deve ser acrescentada ao molde de formato tronco-cônico com posterior rasamento, devendo ser deixada em repouso até que a distância entre o fundo do molde e a agulha seja de $1 \pm 0,25$ mm; quando isso ocorrer deu-se início a pega. O tempo de final de pega é conseguido quando a agulha não faz mais marcas na superfície do cimento.

4.1.2. Estado endurecido

Para as análises mecânicas de compressão axial, tração na flexão, impacto e módulo de deformação, foram definidas as composições apresentadas na tabela 4.

tabela 4 – Traços dos compostos

Traço	cimento	Va/VeoVa (%)	Volume de fibras			% aditivo SP	Relação (a/c)
Ref.0	I	0	-	-	-	I	0,35
Ref.1	I	10	0	-	-	I	0,35
Ref.2	I	10	-	2,5	-	I	0,35
Ref.3	I	10	-	-	5	I	0,35
Ref.4	I	20	0	-	-	I	0,35
Ref.5	I	20	-	2,5	-	I	0,35
Ref.6	I	20	-	-	5	I	0,35
Ref.7	I	40	0	-	-	I	0,35
Ref.8	I	40	-	2,5	-	I	0,35
Ref.9	I	40	-	-	5	I	0,35

teor de aditivo superplastificante: 1%

Os ensaios de compressão axial e tração na flexão foram realizados aos 7 dias e 28 dias de idade, segundo as normas NBR-5739 e ASTM C 947-99, respectivamente. Foram definidos, para compressão axial, quatro corpos-de-prova cilíndricos de 5cm de diâmetro e 10cm de altura e, para tração na flexão, quatro placas com as dimensões de 5cm de largura, 35cm de comprimento e 1,5cm de espessura (figura 24).

figura 24 – Esquema do ensaio de tração na flexão

A resistência ao impacto dos compósitos foi verificada pelo ensaio de Charpy em dez corpos-de-prova prismáticos, com seção transversal de 0,5cm x 0,5cm e comprimento de 5,5cm, ensaiados aos 28 dias, conforme procedimento descrito pelo RILEM TECHNICAL COMMITTEE 49 TFR (figura 23), porém, com adoção de um pêndulo de 15J, ao invés de 7,5J, como recomendado nesse procedimento. Embora a energia adotada tenha sido maior, houve sensibilidade suficiente para obtenção das leituras durante o ensaio.

figura 25 – Impacto Charpy

Para determinação do módulo de deformação, optou-se somente pelas composições sem fibras, sendo os ensaios realizados aos 7 dias e aos 28 dias, segundo a norma brasileira NBR-8522.

4.1.3. Estudo microestrutural

Com finalidade de analisar a influência do copolímero Va/VeoVa nas propriedades microestruturais da pasta de cimento, sua influência na interface fibra/matriz e possível interação química com os produtos hidratados de cimento, foram definidas novas composições conforme tabela 5, com variação também da relação água/cimento, ou seja, das condições de hidratação.

tabela 5 - Composições das pastas analisadas

Composição	Cimento	% Polímero (adição)	Água/ cimento	Água/ (cimento+pol.)
Pasta 1	I	0	0,35	-
Pasta 2	I	10	0,35	-
Pasta 3	I	20	0,35	-
Pasta 4	I	40	0,35	-
Pasta 5	I	10	-	0,35
Pasta 6	I	20	-	0,35
Pasta 7	I	40	-	0,35

teor de aditivo superplastificante: 1%

Para as análises de TG, DRX e FT-IR, as amostras foram preparadas por meio do seguinte procedimento: moldagem de corpos-de-prova cilíndricos com dimensões iguais a 5cm de diâmetro e 10cm de altura; cura; trituração e maceração em cadinho de ágata. Para obtenção do pó, utilizou-se a fração passante na peneira 200, com abertura de 0,074 mm. A seguir, as amostras foram colocadas em dissecador e analisadas aos 28 dias de idade.

Para as análises de porosimetria por intrusão de mercúrio, os corpos de prova, após curados, foram serrados para obtenção de cubos de aresta aproximadamente igual a 1cm, imersos em álcool iso-propílico, limpos por ultra-som e secos a vácuo por 24 horas.

Em relação às análises de microscopia eletrônica, as amostras foram preparadas no Laboratório de Construção Civil, da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/LCC/USP), seguindo-se os seguintes procedimentos: cura; interrupção da hidratação do cimento por imersão durante 24 horas em álcool isopropílico; limpeza da amostra por ultra-som; secagem em estufa e vácuo ($T \sim 70^{\circ}\text{C}$) por 24 horas; metalização com ouro.

De forma complementar, também foram realizadas análises de MEV em composições de hidróxido de cálcio e Va/VeoVa, conforme tabela 6.

tabela 6 - Composições de hidróxido de cálcio e Va/VeoVa

Composição	Ca(OH)_2	% Polímero (adição)	Água/ Ca(OH)_2 + polímero
I	I	10	0,35
II	I	20	0,35
III	I	40	0,35

4.1.3.1. Termogravimetria (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos (IQSC), usando-se de um módulo termogravimétrico TGA 951 acoplado a um termoanalisador TA 2000 (TA Instruments), sob vazão de ar de 100 ml/min e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em suporte de amostra de platina e massas de amostra de aproximadamente 7 mg.

4.1.3.2. Difratometria de Raios-X

As análises de difratometria foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos (IQSC), com Difratomômetro Universal de raios-X, modelo URD6, marca Frieberger, com as seguintes características:

- Intervalo de varredura: de 3 a 100 (2 θ);
- Velocidade de varredura: 3 graus/min;
- Potência de trabalho: 30kV/20mA;
- Tubo de Cobre (Cu) $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ (Angstrom).

4.1.3.3. Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

As análises de infravermelho foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos (IQSC). Utilizou-se de um equipamento FTIR marca BOMEM, modelo MB-102, medidas feitas em pastilha de KBr com 1mg de amostra para 100 mg de KBr, número de scans = 16, resolução = 4 cm⁻¹, faixa espectral = 4000 - 300 cm⁻¹.

4.1.3.4. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)

As análises de porosimetria foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos (IFSC), usando-se de um equipamento PoreSizer 9320, da Micromeritics.

4.1.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) por BSEI e com EDS

As análises foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos (IQSC), usando-se de um microscópio eletrônico de varredura por elétrons secundários, marca LEO-440, com sistemas de EDS (amostras fraturadas), elétrons retroespalhados – QBSE (amostras polidas), *line scan* e mapeamento químico.

4.2. MATERIAIS

A seguir, apresenta-se a caracterização dos materiais usados pela presente pesquisa.

4.2.1. Cimento Portland

O cimento Portland usado foi o CPV-ARI PLUS (cimento de alta resistência inicial), sendo suas propriedades apresentadas na tabela 7.

tabela 7 – Análise química do cimento Portland

Análise química do CPV ARI PLUS (%) – Ciminas S.A.		
Elemento	Média em 4 amostras	Desvio-padrão
SiO ₂	19,52	0,10
Al ₂ O ₃	5,03	0,05
Fe ₂ O ₃	3,02	0,04
CaO	64,76	0,10
MgO	0,62	0,03
SO ₃	2,85	0,03
CO ₂	2,25	0,28
K ₂ O	0,70	0,01
P.F.	2,86	0,16
Resíduo	0,27	0,03

Também foram realizadas análises de DRX e infravermelho, preparadas conforme item 4.1.3.3, apresentadas nas figuras 26 e 27, respectivamente.

Em relação à análise de DRX, foram identificadas as seguintes fases, apresentadas no difratograma da figura 26.

figura 26 – Difratograma do cimento anidro

A seguir, na figura 27, apresenta-se o espectro de infravermelho do cimento anidro.

figura 27 – Espectro de infravermelho do cimento anidro

A partir do espectro apresentado, foram identificadas as seguintes bandas (cm^{-1}): ligação S-O em 3410, 1618, 1147, 655; ligações Si-O do tetraedro SiO_4^{-4} (alita e belita) em 922, 520; ligações Al-O do tetraedro AlO_4 em 874 e 520; e ânion CO_3^{-2} do carbonato de cálcio em 1424, 874 e 718.

4.2.2. Superplastificante (SP)

O superplastificante empregado consiste em um poli(éter-carboxílico), cuja estrutura química está apresentada na figura 28. Na tabela 8, são apresentadas suas principais características.

figura 28 – Estrutura química de um éter-carboxílico

tabela 8 – Propriedades do superplastificante

Superplastificante Glenium 51 – MBT Ind. Com. Ltda.	
Forma	Líquido viscoso
Cor	Marrom
Massa específica	1,100 g/cm^3
pH	6,6
Viscosidade	128 $\pm$ 30 cps (20°C)

4.2.3. Hidróxido de Cálcio – Ca(OH)₂

Na tabela 9, são apresentadas as principais características do hidróxido de cálcio empregado nesta pesquisa.

tabela 9 – Especificações do Ca(OH)₂

Ca(OH) ₂ - Labsynth Prod. p/ Laboratórios Ltda.	
Teor mínimo	95%
Máximo de impurezas:	
Cloretos	0,03%
Compostos sulfurados	0,1%
Ferro	0,05%
Insolúveis em HCl	0,03%
Magnésio e sais alcalinos	1,0%
Metais pesados	0,003%

4.2.4. Fibra de Poliamida

Optou-se pela fibra de poliamida 6.6, de seção circular (figuras 29 e 30), com finalidade de verificar a ação do copolímero Va/VeoVa na interface fibra/matriz. Embora haja uma grande variedade de seções, a seção transversal adotada foi considerada a mais desfavorável na aderência fibra/matriz, devido a sua menor área superficial em comparação às demais fibras com diferentes seções transversais e mesmo *tex*, unidade empregada no setor têxtil para representar o peso medido em 1000 metros de fio.

tabela 10 – Propriedades da fibra de poliamida

Fibra de poliamida 3,3 dtex – Rhodia Poliamida Ltda.	
Título (dtex)	3,7 ± 0,2
Alongamento (%)	45,4 ± 11,6
Tenacidade (cN/tex)	41,3 ± 3,2
Força de ruptura (cN)	15,1 ± 1,2
Comprimento do corte (mm)	6
Densidade (g/cm ³)	1,1465 ± 0,0004
Diâmetro (µm)	20,8 ± 0,3

figura 29 – Fibra de poliamida 6.6

figura 30 – Corte transversal da fibra de poliamida 6.6

4.2.5. Copolímero Va/VeoVa

As propriedades do copolímero são apresentadas na tabela 11.

tabela 11- Propriedades do copolímero

Propriedades do copolímero Va/VeoVa – Rhodia Pol. e Esp. Ltda.	
Teor de sólidos	99 ± 1
Teor de agente anti-blocante	12 ± 2
Densidade (g/cm ³)	0,45 à 0,60
Tamanho médio de partícula (µm)	80 ± 10
Colóide protetor	álcool polivinílico

Para caracterização do copolímero, foi realizada, conforme item 4.1.3.3, uma análise de infravermelho para obtenção de seu espectro, apresentado na figura 31.

figura 31 – Espectro de infravermelho do copolímero Va/VeoVa

A partir da análise do espectro acima, foi possível a identificação das seguintes bandas, apresentadas na tabela 12.

tabela 12 – Bandas características do copolímero Va/VeoVa

Identificação das bandas do Va/VeoVa	
Bandas (cm ⁻¹)	Grupo
3696	OH
3620	CH ₂
3380-3450	OH
2940 e 2864	CH ₂ ; CH ₃
1740	C=O
1442	CH ₂ ; CH ₃ ; CO ₃ ²⁻
1378	C-O
1244	C-O
1102	C-O; CH ₃
944	C-C do ester
882	CO ₃ ²⁻
748	CH ₂ ; CO ₃ ²⁻
630	OCO
606	C-O do ester
540	C=O

Como ilustração, apresenta-se, na figura 32, uma imagem do filme de Va/VeoVa, obtida por microscopia eletrônica de varredura.

figura 32 – Partículas de látex coalescidas formando o filme do copolímero Va/VeoVa

Capítulo 5

5. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

5.1. ESTADO FRESCO

5.1.1. Ensaio de Kantro

Na figura 33, são apresentados os resultados obtidos pelo ensaio de Kantro (mini-slump). Com finalidade de verificar a influência do Va/VeoVa na consistência da pasta de cimento e sua interação com o aditivo superplastificante, foram considerados os teores de 5% e 10% de copolímero e 0,5%, 1% e 1,5% de aditivo superplastificante, ambos em adição sobre a massa de cimento. Conforme item 4.1.1.1, fixou-se a relação água/cimento em 0,36.

figura 33 – Avaliação da consistência da pasta pelo ensaio de Kantro

Observa-se, nos histogramas apresentados, que o aditivo superplastificante adotado, mais especificamente o polímero de éter-carboxílico, possui bom desempenho e eficiência na plastificação das pastas de cimento modificadas com copolímero Va/VeoVa, ou seja, sua ação em repelir eletrostaticamente as partículas de cimento não foi inibida pela presença do copolímero, ocorrendo, durante a execução dos ensaios de Kantro, consideráveis aumentos na área de espalhamento das pastas modificadas.

Pelos resultados apresentados, foi verificado que, para compósitos de cimento modificados com Va/VeoVa, não se justifica o emprego de teores acima de 1% de superplastificante, embora, conforme apresentado na figura 33, ainda tenha sido possível a obtenção de ganhos na plasticidade das pastas com adição de 1,5% do aditivo.

Dessa forma, foi fixado para todas as composições dessa pesquisa o teor de aditivo superplastificante em 1% de adição sobre a massa de cimento Portland, independentemente do teor de copolímero adotado, o que contribuiu para a adoção de uma relação água/cimento fixa para todas as composições e, por consequência, nas análises microestruturais sobre a ação do copolímero Va/VeoVa nas reações de hidratação da pasta de cimento Portland.

5.1.2. Tempo de pega

A análise da influência das adições sobre o tempo de pega da pasta de cimento foi realizada para os teores de 5% e 10% de copolímero e 1,5% de aditivo superplastificante. Os resultados estão expressos na figura 34.

figura 34 – Influência das adições no tempo de pega da pasta de cimento

Verifica-se, a partir dos histogramas, que tanto o polímero de éter-carboxílico empregado (superplastificante) quanto o copolímero Va/VeoVa retardaram os tempos de início e fim de pega da pasta de cimento Portland, sendo tal efeito mais evidente conforme os maiores teores empregados.

Tal fato foi relacionado à influência dos polímeros nas reações de hidratação da pasta de cimento Portland e à ação do polímero de éter-carboxílico na dispersão eletrostática das partículas de cimento.

Conforme exposto na revisão de literatura, item 2.1.1, figuras 3 e 4, a hidratação do cimento, geralmente, precede o processo de formação do filme do copolímero. Neste estágio, as partículas de copolímero estão uniformemente dispersas na pasta de cimento Portland. Enquanto, gradualmente, acontece a hidratação do cimento, as partículas do copolímero depositam-se parcialmente na superfície do gel já formado e dos grãos ainda não hidratados de cimento, contribuindo, dessa forma, ao retardo dos tempos de início e fim de pega da pasta de cimento.

Dessa maneira, tornou-se evidente que, quanto maior o teor de polímero adotado, maior será a influência dessa adição no tempo de pega das pastas à base de cimento Portland.

5.2. ESTADO ENDURECIDO

A seguir, são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de compressão axial, tração na flexão, módulo de deformação e impacto.

5.2.1. Ensaio de compressão

As resistências dos compósitos à compressão axial estão apresentadas na figura 35 (aos 7 dias) e na figura 36 (aos 28 dias). A pasta de referência (ref.0), sem fibras e sem copolímero, também foi analisada nas mesmas condições, apresentando resistência à compressão axial de 63,7 MPa e 68,4 MPa, respectivamente. Para melhor interpretação dos resultados, todas as composições analisadas à compressão axial, à tração na flexão, módulo de deformação e impacto Charpy são novamente apresentadas na tabela abaixo.

tabela 13 – Composições ensaiadas no estado endurecido

Traço	cimento	Va/VeoVa (%)	Volume de fibras			% aditivo SP	Relação (a/c)
Ref.0	I	0	-	-	-	I	0,35
Ref.1	I	10	0	-	-	I	0,35
Ref.2	I	10	-	2,5	-	I	0,35
Ref.3	I	10	-	-	5	I	0,35
Ref.4	I	20	0	-	-	I	0,35
Ref.5	I	20	-	2,5	-	I	0,35
Ref.6	I	20	-	-	5	I	0,35
Ref.7	I	40	0	-	-	I	0,35
Ref.8	I	40	-	2,5	-	I	0,35
Ref.9	I	40	-	-	5	I	0,35

teor de aditivo superplastificante: 1%

5.2.1.1. Resistência à compressão axial aos 7 dias

figura 35 – Resistência à compressão axial aos 7 dias

5.2.1.2. Resistência à compressão axial aos 28 dias

figura 36 – Resistência à compressão axial aos 28 dias

A partir das figuras 35 e 36, percebe-se a significativa redução dos valores de resistência à compressão dos compósitos conforme aumentou-se o teor do copolímero Va/VeoVa.

Tais resultados foram relacionados principalmente à redução do consumo de cimento Portland, ou seja, à medida que adiciona-se maiores teores de copolímero, tem-se menor quantidade de cimento Portland por um determinado volume fixo; de outra forma, há uma redução da quantidade de aglomerante principal (cimento Portland), o qual é substituído em parte pelo aglomerante secundário (copolímero) de menor resistência à compressão.

Outro importante aspecto está relacionado à incorporação de ar na massa ocasionada pela presença do copolímero, conforme expresso no item 2.1.3.5 e posteriormente constatado nas análises de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM), item 5.3.1.4.

Em relação à presença das fibras de poliamida, embora tenha havido incremento de resistência em determinadas composições, a geração de uma quantidade excessiva de interfaces influiu na dispersão dos resultados. Conforme literatura, nenhum incremento ou pouco incremento na resistência à compressão é esperado pela adição de fibras, sendo os maiores benefícios dessa adição relacionados ao aumento de tração, flexibilidade e absorção de energia dos compósitos cimentícios.

5.2.2. Módulo de deformação

Conforme apresentado no item 4.1.2, os valores do módulo de deformação dos compósitos foram obtidos conforme a norma NBR-8522 para as composições sem fibras, com finalidade de verificar a influência do teor do

copolímero nessa propriedade e possível compatibilização com o módulo de elasticidade das fibras.

Na sequência, são apresentados, na figura 37, os valores do módulo de deformação obtidos e, na figura 38, o dispositivo de ensaio.

figura 37 – Valores do módulo de deformação aos 7 dias e aos 28 dias

figura 38 – Dispositivo de ensaio para o módulo de deformação

Como esperado, observa-se, nos histogramas da figura 37, a redução significativa do módulo de deformação das pastas de cimento, conforme se incrementou-se o teor do copolímero Va/VeoVa.

Dessa forma, tais resultados mostraram ser possível a exploração, já em teores de 10% de copolímero, de possíveis sinergismos em propriedades como resistência ao impacto e capacidade de absorção de energia dos compósitos cimentícios.

Conforme observado na figura 37, acima de 20% de adição do copolímero Va/VeoVa sobre a massa de cimento, foi possível a compatibilização dos módulos de elasticidade da matriz cimentícia ao das fibras de poliamida.

5.2.3. Impacto Charpy

A resistência ao impacto dos compósitos obtida pelo método de Charpy é apresentada na figura 39. Como ilustração, apresenta-se, na figura 40, o instante do impacto em uma das composições e o martelo usado neste ensaio.

figura 39 – Resistência ao impacto aos 28 dias

figura 40 – Instante do impacto

Conforme observado, as fibras de poliamida exerceram importante papel na resistência ao impacto dos compósitos analisados, sendo esse efeito mais pronunciado conforme o aumento de seu teor, o que está relacionado à alta resistência à tração das fibras de poliamida (500 MPa) e sua elevada tenacidade, uma vez que, conforme apresentado anteriormente, as mesmas não contribuem de maneira significativa na resistência à compressão dos compósitos.

Diferentemente do esperado, não se notou o mesmo por parte do copolímero Va/VeoVa. Tais resultados foram atribuídos à significativa redução da resistência à compressão dos compósitos à medida que se aumentou o teor de Va/VeoVa (vide item 5.2.1) e, conforme será mostrado adiante, à maior quantidade de vazios presente na matriz modificada. Ou seja, especificamente em relação ao copolímero, para composições de mesma relação água/cimento e crescentes teores de Va/VeoVa, a perda de resistência à compressão parece ser mais significativa do que os possíveis incrementos na resistência à tração dos compósitos.

Dessa forma, foi verificado que, independentemente da matriz, a dissipação da energia no teste de impacto está relacionada às fibras, as quais exerceram o papel de costurar as microfissuras, aumentando a tenacidade à fratura do compósito.

Também, devido ao fato do martelo empregado nos ensaios fornecer 15J ao invés de 7,5J, houve menor sensibilidade para a análise comparativa entre as composições.

5.2.4. Resistência à tração na flexão

A seguir, são apresentadas as propriedades relativas aos ensaios de tração na flexão, ou seja, módulo de ruptura, resiliência e curva tensão x deformação.

5.2.4.1. Módulo de ruptura

figura 41 – Módulo de ruptura aos 7 dias

A partir das figuras 41 e 42, verifica-se que tanto o copolímero Va/VeoVa quanto as fibras de poliamida colaboraram no acréscimo da resistência à tração dos compósitos, porém, a incorporação de ar causada pela adição do

copolímero influenciou na resistência final dos compósitos e, principalmente, na aderência entre a fibra e a matriz, diminuindo, dessa forma, a capacidade de reforço da fibra.

Embora tenha sido verificada uma diminuição da resistência à tração na flexão em determinados compostos (ref. 4 e ref. 7 – aos 28 dias), foi constatada a existência de possível sinergismo entre a fibra de poliamida e o copolímero Va/VeoVa, por meio da maximização dos valores de resistência obtidos pelas matrizes com adição de 20% e 40% de Va/VeoVa aos 28 dias, sendo tal fato comprovado pelas análises de variância, apresentadas em maiores detalhes no item 5.2.4.4.

figura 42 – Módulo de ruptura aos 28 dias

5.2.4.2. Resiliência

As figuras 43 e 44 apresentam os valores de resiliência dos compósitos, respectivamente aos 7 dias e aos 28 dias.

Embora o comportamento dos fibrocimentos em geral e dos compósitos analisados por esta pesquisa seja elastoplástico, optou-se em verificar a energia absorvida pelo material convencionando-se o LOP (limite de proporcionalidade) como sendo o ponto de primeira fissura da matriz, identificado a partir dos gráficos obtidos pelos ensaios de tração na flexão.

Não foi verificada nesta pesquisa, a tenacidade do material após a primeira fissura da matriz, uma vez que, para as matrizes com adição de 10% de copolímero, mais frágeis, a ruptura acontece de forma mais brusca. Dessa forma, não assumiria sentido prático a análise da capacidade da absorção de energia dessas matrizes em deslocamentos maiores do que o LOP, em comparação às demais composições com adições de 20% e 40% de copolímero, que apresentam ruptura tenaz, conforme observado nos gráficos das figuras 45, 46 e 47.

figura 43 – Resiliência aos 7 dias

figura 44 – Resiliência aos 28 dias

Conforme apresentado nas figuras 43 e 44 e gráficos das figuras 45, 46 e 47, a utilização conjunta do copolímero Va/VeoVa e fibra de poliamida colaboram substancialmente na capacidade de absorção de energia dos compósitos cimentícios, como discutido no item 5.2.4.

Tais resultados estão relacionados não somente à fibra de poliamida, material polimérico que permite maior absorção de energia, mas também, conforme mostrado adiante nas análises de microscopia eletrônica de varredura, à ação do copolímero na interface fibra/matriz, promovendo, desta forma, a transferência dos esforços solicitantes da matriz cimentícia para as fibras de poliamida de uma maneira mais eficiente.

5.2.4.3. Curva tensão x deslocamento

A seguir, são apresentadas, de forma ilustrativa, as curvas características tensão x deslocamento, obtidas pelos compósitos nos ensaios de flexão aos 28 dias.

Na figura 45, são mostrados os compósitos com 10% de copolímero, comparados à composição sem adições (referência 0), com variação do teor de fibras.

figura 45 – Curvas características tensão x desloc. – matrizes com 10% de Va/VeoVa (28 dias)

De forma análoga, nas figuras 46 e 47, são mostradas as curvas características dos compostos com 20% e 40% de copolímero respectivamente.

figura 46 – Curvas características tensão x desloc. – matrizes com 20% de Va/VeoVa (28 dias)

Conforme descrito anteriormente, para as matrizes com adição de 10% de copolímero, as rupturas são mais frágeis e aconteceram de forma brusca. Para as demais composições com adições de 20% e 40% de copolímero, já se observou uma ruptura tenaz, com crescentes ganhos em tenacidade à medida que se incrementou os teores de fibras de poliamida e do copolímero Va/VeoVa, o que comprovou, juntamente com as análises de variância, a eficiência da utilização conjunta de tais adições para obtenção de melhores resultados nas propriedades expostas na introdução do presente trabalho, ou seja, tenacidade, flexibilidade, resistência à tração e resistência ao impacto.

figura 47 – Curvas características tensão x deslocamento – matrizes com 40% de Va/VeoVa

5.2.4.4. Análise estatística

Os resultados obtidos nos ensaios de compressão, tração na flexão e impacto foram submetidos às análises de variância, apresentadas no ANEXO A,

onde foram levados em consideração a idade de cura, o teor de fibras e o teor de copolímero.

Para compressão axial, na análise da combinação entre os três níveis de copolímero, os três níveis de fibras e os dois tempos de cura, foi constatada a presença de interação entre todos os fatores analisados, sendo 98% da variabilidade explicada pelo modelo adotado. O modelo permitiu concluir: maior resistência à compressão axial para menores teores de Va/VeoVa.

Em relação ao módulo de ruptura (MOR), o modelo adotado explicou 83% da variabilidade, sendo também confirmada a interação entre os fatores analisados, com valor máximo de resistência para a composição com 40% de Va/VeoVa e 2,5% de fibras. Para a resiliência, o modelo revelou interação entre as condições de cura, teor de fibras e teor de copolímero e explicou 96% da variância.

Para os valores de resistência ao impacto, o ajuste foi de 94,9%. Para esta propriedade, foram testados apenas os fatores relativos ao teor de fibras e teor de copolímero, uma vez que a cura foi fixada em 28 dias. Nesta análise, também foi constatada a interação entre esses dois fatores, porém, com influência predominante do teor de fibras.

5.3. ANÁLISES MICROESTRUTURAIS

5.3.1. Pastas à base de cimento e copolímero Va/VeoVa

A seguir, são apresentados os resultados das análises de termogravimetria, infravermelho, difração de raios-X, porosimetria e microscopia eletrônica de varredura, realizadas nas pastas de cimento modificadas com

Va/VeoVa, conforme item 4.1.3, cujas composições são novamente expressas na tabela 14.

tabela 14 - Composições das pastas definidas para as análises de microestrutura

Composição	Cimento	% Polímero (adição)	Água/ Cimento	Água/ (cimento+pol.)
Pasta 1	I	0	0,35	-
Pasta 2	I	10	0,35	-
Pasta 3	I	20	0,35	-
Pasta 4	I	40	0,35	-
Pasta 5	I	10	-	0,35
Pasta 6	I	20	-	0,35
Pasta 7	I	40	-	0,35

teor de aditivo superplastificante: 1%

Observa-se que as composições 5, 6 e 7 da tabela 14 possuem a mesma massa de cimento Portland e copolímero Va/VeoVa das pastas 2, 3 e 4, respectivamente, porém, hidratadas conforme a relação $\text{água}/(\text{cimento} + \text{polímero}) = 0,35$. Dessa forma, buscou-se analisar, de forma comparativa, a influência da adição do copolímero Va/VeoVa nas reações de hidratação da pasta de cimento Portland.

5.3.1.1. Análises termogravimétricas

Conforme descrito anteriormente, as análises termogravimétricas das pastas à base de cimento foram realizadas usando um módulo termogravimétrico TGA 951 acoplado a um termoanalisador TA 2000 (TA Instruments), sob vazão de ar de 100 ml/min e razão de aquecimento de 10°C/min, em suporte de amostra de platina e massas de amostra de aproximadamente 7 mg. Os gráficos referentes às análises estão expressos em função da curva TG e sua derivada (DTG) e são apresentados, respectivamente, nas figuras 48 à 54.

figura 48 – Análise termogravimétrica da pasta I (sem copolímero – $a/c=0,35$)

figura 49 – Análise termogravimétrica da pasta 2 (10% de copolímero – $a/c=0,35$)

figura 50 – Análise termogravimétrica da pasta 3 (20% de copolímero – $a/c=0,35$)

figura 51 – Análise termogravimétrica da pasta 4 (40% de copolímero – $a/c=0,35$)

figura 52 – Análise termogravimétrica da pasta 5 (10% de copolímero – $a/(c+p) = 0,35$)

figura 53 – Análise termogravimétrica da pasta 6 (20% de copolímero – $a/(c+p) = 0,35$)

figura 54 – Análise termogravimétrica da pasta 7 (40% de copolímero – $a/(c+p) = 0,35$)

Dos gráficos apresentados, obteve-se o quadro resumo exposto na tabela 15, o qual possui a finalidade de auxiliar nas análises comparativas entre as pastas. Dessa forma, cabe salientar que as temperaturas apresentadas foram aproximadas para melhor compreensão dos resultados.

tabela 15 - Resultados de Termogravimetria

Composição	Desidratação e Decomposição do C-S-H* 25°C ~ 200°C	Decomposição do polímero 200°C ~ 400°C	Decomposição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandita) 400°C ~ 500°C	Decomposição do CaCO_3 500°C ~ 750°C	Decomposição de fase carbonática** 700°C ~ 850°C	Resíduo Acima de 850°C
1	6,540 %	0 %	2,928 %	6,423 %	-	81,56 %
2	8,213 %	5,077 %	2,005 %	6,318 %	1,545 %	76,87 %
3	5,822 %	9,608 %	2,075 %	6,690 %	2,141 %	73,67 %
4	4,499 %	17,81 %	1,364 %	6,689 %	-	65,78 %
5	7,965 %	4,993 %	2,642 %	6,146 %	2,381 %	75,67 %
6	9,107 %	8,863 %	1,965 %	8,119 %	3,290 %	68,78 %
7	8,770 %	15,96 %	1,650 %	7,715 %	1,854 %	64,07 %

*silicato hidratado de cálcio **outros carbonatos

Conforme observado na tabela 15, todas as curvas apresentaram perda de massa característica dos compósitos cimentícios modificados com polímero, com

destaque para as perdas de massa referentes à desidratação da amostra e decomposição do C-S-H, à decomposição do copolímero, à decomposição do hidróxido de cálcio e à decomposição das fases carbonáticas.

Constata-se que a decomposição do copolímero Va/VeoVa ocorreu de forma parcial na faixa de temperatura entre 200°C e 400°C. Conforme SILVA (2001), a decomposição completa dos polímeros realmente pode ocorrer em temperaturas mais elevadas (~850°C), assim como a decomposição de possíveis produtos da interação entre o cimento e os polímeros.

Das curvas TG, verificam-se duas alterações bem definidas na comparação das curvas representativas das pastas modificadas com Va/VeoVa à curva obtida pela pasta 1, sem adição do copolímero. A primeira notória alteração refere-se à menor quantidade de hidróxido de cálcio presente nas matrizes modificadas com Va/VeoVa, independentemente da forma de hidratação, e a segunda refere-se ao incremento de perda de massa relativo às fases carbonáticas, bem como o alargamento da faixa de temperatura referente à sua decomposição.

Especificamente em relação ao hidróxido de cálcio, verifica-se, nas pastas modificadas, uma tendência para teores maiores de CH à medida que se aumentou a relação água/cimento. Tal fato torna-se evidente nas análises comparativas entre as pastas 2, 3 e 4, de relação $a/c=0,35$, respectivamente, às pastas 5, 6 e 7, de relação $a/(c+p)=0,35$. Em contrapartida, ao considerarmos, conforme tabela 16, a perda de massa relativa à decomposição da portlandita corrigida pela massa de cimento em cada composição, verifica-se a redução dos teores de CH à medida que se aumentou o teor do copolímero Va/VeoVa.

tabela 16 – Porcentagem de massa referente à decomposição do CH corrigida pela massa inicial de cimento

Composição	Decomposição do Ca(OH)_2 (portlandita) 400°C ~ 500°C
1	2,928 %
2	2,205 %
3	2,490 %
4	1,910 %
5	2,906 %
6	2,358 %
7	2,310 %

Dessa forma, a redução da formação da portlandita pela adição de Va/VeoVa está relacionada principalmente à:

- Ação do copolímero Va/VeoVa nas reações de hidratação dos compostos anidros do cimento, principalmente C_3S e C_2S , por meio da coalescência de suas partículas sobre os grãos anidros e parcialmente hidratados de cimento;
- Possível interação química entre os íons cálcio provenientes das reações de hidratação do cimento com produtos de uma possível hidrólise do copolímero Va/VeoVa no meio alcalino, especificamente o monômero acetato de vinila, com liberação do ânion acetato $(\text{CH}_3\text{COO})^-$ e formação do acetato de cálcio $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, conforme será discutido em maiores detalhes nas análises de infravermelho. Tal processo de interação também foi apresentado por SILVA (2001) em pastas modificadas com EVA – poli(acetato de vinila e etileno).

Em relação à decomposição das fases carbonáticas, verifica-se que a adição de maiores teores do copolímero implicou o alargamento da faixa de temperatura referente ao início e término das reações e maiores perdas de massa.

Como mencionado, na hipótese da formação do acetato de cálcio, haveria como consequência um aumento da perda de massa relativa à decomposição das fases carbonáticas, uma vez que, durante sua decomposição, ocorre a liberação de acetona e formação do carbonato de cálcio, conforme exposto a seguir:

Nas análises de TG, não foi possível a identificação dessa perda de massa, sendo tal fato relacionado provavelmente à sobreposição de efeitos nesta faixa de temperatura.

Porém, o alargamento da faixa de temperatura correspondente à decomposição das fases carbonáticas justifica a hipótese sobre a formação do acetato de cálcio. Conforme ADANEZ et. al. (1999), o carbonato de cálcio proveniente da decomposição do acetato de cálcio apresenta diferenças em sua estrutura e, por consequência, pode se decompor em temperaturas diferentes.

Outro fato relacionado ao maior teor de carbonato nas amostras, porém não tão relevante, refere-se à maior quantidade de ar introduzida nas amostras durante o processo de mistura e moldagem das pastas de cimento modificadas com polímero, fato esse observado nas análises de porosimetria por intrusão de mercúrio, que serão discutidas posteriormente. Dessa forma, uma maior quantidade de CO₂ presente na amostra também colaboraria para uma maior carbonatação da amostra.

5.3.1.2. Difratometria de Raios-X (DRX)

Os resultados obtidos nas análises de difratometria de raios-X são apresentados nas figuras a seguir, com identificação das principais fases conforme tabela 17.

tabela 17 – Símbolos das fases anidras e hidratadas do cimento

Símbolo dos compostos	Fase
P	Portlandita
S	Silicatos anidros
C	Calcita
E	Etringita
F	Ferrita

figura 55 – Difratograma da pasta sem copolímero (a/c=0,35)

Verifica-se, no difratograma apresentado da pasta de referência 1, que, devido à alta cristalinidade do hidróxido de cálcio (portlandita - P), obtém-se uma clara identificação desta fase nos picos correspondentes aos espaçamentos interplanares de 4,91 Å, 2,63 Å, 1,93 Å e 1,79 Å, os quais correspondem, respectivamente, aos ângulos de Bragg (2θ) de: 18,1°; 34,1°; 47,2° e 50,9°.

Devido à estrutura do C-S-H ser pouco cristalina, sua identificação torna-se difícil, porém, apareceu como uma leve elevação da linha base entre os ângulos $2\theta = 26^\circ$ e $2\theta = 35^\circ$.

As demais fases apresentaram-se em picos sobrepostos como, por exemplo, os silicatos anidros, a calcita, a etringita e a ferrita.

A seguir, são apresentados os difratogramas correspondentes às pastas modificadas pelo copolímero Va/VeoVa.

figura 56 – Difratograma da pasta com 10% de copolímero ($a/c=0,35$)

figura 57 – Difratograma da pasta com 20% de copolímero ($a/c=0,35$)

figura 58 – Difratograma da pasta com 40% de copolímero ($a/c=0,35$)

figura 59 – Difratograma da pasta com 10% de copolímero ($a/(c+p)=0,35$)

figura 60 – Difratograma da pasta com 20% de copolímero ($a/(c+p)=0,35$)

figura 61 – Difratograma da pasta com 40% de copolímero ($a/(c+p)=0,35$)

Sendo a principal fase em análise o hidróxido de cálcio, a partir dos difratogramas acima, apresenta-se, na figura 62 um histograma referente aos picos da fase portlandita ($2\theta=18,1^\circ$ e $2\theta=47,2^\circ$), que teve por finalidade realizar uma análise qualitativa e comparativa entre as pastas modificadas com Va/VeoVa, assim como em relação à pasta pura (pasta 1).

figura 62 – Intensidade dos picos principais da portlandita

Assim como apresentado nos resultados de termogravimetria, verifica-se, também, a forte influência do copolímero na hidratação e formação da portlandita, na comparação das pastas modificadas (2, 3 e 4), com relação $a/c=0,35$, às pastas modificadas (5, 6 e 7), com relação $a/(c+p)=0,35$.

figura 63 –Pormenor dos difratogramas destacando picos característicos da fase alita

Por meio da figura 63, verifica-se a presença da alita em todas as pastas analisadas, onde os picos de intensidade sugerem a menor hidratação das pastas modificadas. Observa-se, na comparação dos picos em $2\theta=51,8^\circ$ referentes às pastas 1, 2, 3 e 4, a tendência para picos de intensidade ligeiramente maior conforme se incrementou o teor de Va/VeoVa, ou seja, por esse raciocínio, conclui-se haver redução da quantidade de C-S-H formada e, por consequência, da portlandita. Nas pastas 5, 6, e 7, devido ao incremento da relação água cimento, a influência do copolímero na hidratação e formação do gel de C-S-H é minimizada.

Conforme observado na figura 64, as pastas modificadas possuem menor quantidade de hidróxido de cálcio, porém, seu teor voltou a elevar consideravelmente à medida que se aumentou a relação água/cimento.

figura 64 – Intensidade de pico estimada da fase portlandita conforme a massa inicial de cimento Portland

Dessa forma, diferentemente das análises de termogravimetria, a redução do teor de hidróxido de cálcio parece estar mais relacionada à ação do copolímero Va/VeoVa nas reações de hidratação do cimento do que ao consumo de íons Ca^{+2} , devido à possível interação química entre o copolímero Va/VeoVa e a pasta de cimento Portland.

A análise da presença do acetato de cálcio nos difratogramas tornou-se prejudicada por dois motivos principais. Primeiro, se houve formação dessa fase, sua quantidade não foi suficientemente para ser detectada e, segundo, pelo fato de seus picos característicos (*strong lines*) ocorrerem em uma região fortemente influenciada pela incidência do feixe direto dos raios-X e de difícil percepção. Como exemplo, a fase alfa do acetato de cálcio possui picos característicos em $2\theta = 8,2^\circ$; $8,6^\circ$ e $9,1^\circ$, já a fase beta, em $2\theta = 7,4^\circ$; $9,2^\circ$ e $9,6^\circ$. O mesmo ocorre em relação ao acetato de cálcio hidratado.

Dessa forma, a identificação dessas fases e a conseqüente confirmação da existência do acetato de cálcio nas pastas modificadas com Va/VeoVa (2, 3, 4, 5, 6 e 7), não foi possível por meio das análises de difratometria de raios-X, porém, tal fato não exclui sua formação.

5.3.1.3. Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Nas figuras 65 e 66, são apresentados os espectros das pastas de cimento com identificação de duas bandas principais. A primeira, em 3640 cm^{-1} , corresponde à vibração de estiramento da ligação O-H, uma banda aguda que indica a presença de hidróxido de cálcio. A segunda, em 1558 cm^{-1} , refere-se ao ânion carboxilato.

figura 65 – Espectros de infravermelho das pastas 1, 2, 3 e 4 (a/c=0,35)

figura 66 – Espectros de infravermelho das pastas 1, 5, 6 e 7 ($a/(c+p)=0,35$)

figura 67 – Pormenor dos Espectros de infravermelho das pastas 1, 2, 3 e 4 ($a/c=0,35$) –
indício de hidrólise do acetato de vinila

Conforme apresentado por SILVA (2001) em análises com pastas de cimento modificadas com EVA, a presença da banda 1558 cm^{-1} , juntamente com uma leve depressão em 1376 cm^{-1} , são informações características da presença do

ânion carboxilato ($-\text{COO}^-$), presente nas pastas modificadas (2, 3, 4, 5, 6 e 7), não encontrado na pasta pura (figuras 67 e 68) e no copolímero (figura 69), o que sinaliza para a ocorrência da hidrólise parcial dos grupos acetato do Va/VeoVa.

Dessa forma, na ocorrência de tal hidrólise, também há possibilidade da formação do acetato de cálcio, ou seja, da interação química entre o copolímero Va/VeoVa e os íons metálicos provenientes das reações de hidratação do cimento Portland.

A diferença entre o copolímero empregado nesta pesquisa em relação ao EVA – poli(acetato de vinila e etileno) está relacionada à quantidade reduzida dessas possíveis reações, uma vez que, conforme mostrado no item 2.1.2, para o copolímero Va/VeoVa a hidrólise do monômero acetato de vinila é fortemente reduzida pela ação protetora dos monômeros VeoVa à cadeia do polímero.

figura 68 – Pormenor dos Espectros de infravermelho das pastas 1, 5, 6 e 7 ($a/(c+p)=0,35$)
indício de hidrólise do acetato de vinila

figura 69 – Pormenor do Espectro de infravermelho do copolímero Va/VeoVa

figura 70 – Pormenor dos Espectros de infravermelho das pastas 1, 2, 3 e 4 ($a/c=0,35$) – vibração de estiramento da ligação -OH da portlandita

De forma geral, também se observa nos espectros que a banda 3640cm^{-1} , relativa ao estiramento da ligação --OH da portlandita, possui menor intensidade nas pastas modificadas com Va/VeoVa em relação à pasta pura (figuras 70 e 71). Também como nas análises de termogravimetria e difratometria de raios-X, observa-se, nos gráficos apresentados que, à medida que se aumentou a relação água/cimento, houve maior intensidade dessas vibrações, indicando, desta forma, uma maior quantidade de portlandita na matriz cimentícia.

figura 71 – Pormenor dos Espectros de infravermelho das pastas 1, 5, 6 e 7 ($a/(c+p)=0,35$) – vibração de estiramento da ligação --OH da portlandita

A tabela 18 apresenta as demais bandas identificadas nos espectros das pastas de cimento modificadas, as quais estão relacionadas às fases da matriz de cimento.

tabela 18 – Bandas das pastas de cimento Portland

Bandas	Grupo	Descrição
3640	- OH	Banda aguda referente à vibração de estiramento e indica a presença de Ca(OH)_2
3440 – 3646	- OH	Banda difusa que referente à vibração de estiramento das moléculas de água adsorvidas
1640 – 1654	- OH	Banda referente à vibração de deformação das ligações -OH da água molecular
1424 – 1436	CO_3^{2-}	Banda referente à vibração assimétrica e indica presença de carbonatos
1116 – 1118	S-O	Banda referente à vibração de estiramento e indica presença de etringita e/ou monosulfoaluminato de cálcio
970 – 986	Si-O	Banda referente à vibração de estiramento das ligações Si-O do tetraedro SiO_4^{-4} do C-S-H
874 – 880 704 – 712	CO_3^{2-}	Banda referente às vibrações do ânion CO_3^{2-} e indica presença de carbonatos
820 – 840	SiO_4^{-4}	Banda referente à vibração de estiramento das ligações Si-O do tetraedro SiO_4^{-4}
526 – 544	Si-O	Banda referente à vibração de deformação fora do plano da ligação Si-O no tetraedro
458- 464	Si-O	Banda referente à vibração de deformação fora do plano da ligação Si-O SiO_4^{-4} e representa a parcela não hidratada de alita e belita

5.3.1.4. Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

Os resultados de porosimetria estão expressos a partir do volume acumulado dos poros X diâmetro médio do poros (figura 72). Para verificação da influência do copolímero Va/VeoVa na porosidade das pastas, foram consideradas as composições 1, 2, 3 e 4. Na tabela 19, são apresentados os demais resultados obtidos por estas análises.

tabela 19 – Resultados das análises de PIM

Propriedades	Pasta 1	Pasta 2	Pasta 3	Pasta 4
Densidade real (g/cm^3)	2,44	2,25	2,14	1,97
Densidade aparente (g/cm^3)	1,82	1,62	1,47	1,33
Porosidade (%)	25,26	28,06	31,24	32,27
Diâmetro médio (μm)	0,0751	0,0534	0,0258	0,0191

figura 72 – Curva volume acumulado x diâmetro médio dos poros

Observa-se, a partir da figura 72, o deslocamento das curvas, volume introduzido acumulado (%) X diâmetro médio dos poros para regiões de diâmetros de poros menores conforme incrementou-se o teor do copolímero Va/VeoVa. Dessa forma, fica evidente o efeito do copolímero na redução dos diâmetros dos poros e sua influência nas tensões que atuam sobre as bolhas de ar introduzidas durante a produção das pastas, permitindo, dessa maneira, seu particionamento em microbolhas.

Se, por um lado, ocorreu a redução dos diâmetros médio dos poros, houve, também, um aumento na porosidade total das pastas analisadas, um comportamento típico das pastas de cimento modificadas com polímero que, para uma melhor performance dos compósitos em questão, haveria necessidade também da aplicação conjunta de aditivos redutores de ar incorporado.

Devido à menor densidade do copolímero Va/VeoVa ($\sim 0,55 \text{ g/cm}^3$) em relação ao cimento Portland ($\sim 3,14 \text{ g/cm}^3$), houve redução das densidades real e aparente dos compósitos à medida que se incrementou seu teor, possibilitando, desta forma, uma redução de até 20% do peso nos teores de 40% em adição de copolímero sobre a massa de cimento.

5.3.1.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

5.3.1.5.1. Análises de MEV em amostras fraturada e EDS

Com a finalidade de verificar a interface fibra/matriz, foram realizadas análises de MEV e EDS em amostras fraturadas, retiradas dos ensaios de tração na flexão da pasta pura e com adição de 10%, 20% e 40% do copolímero Va/VeoVa sobre a massa de cimento (pastas de referência 1 a 7).

Para identificação dos compostos, foram usados os quocientes de massa atômica usualmente encontrados na literatura, os quais estão expressos na tabela abaixo:

tabela 20 – Quocientes de massas atômicas para identificação das fases

C-S-H	$0,8 < \text{Ca/S} \leq 2,5$	$(\text{Al} + \text{Fe})/\text{Ca} < 0,2$	-
CH	$\text{Ca/Si} > 10$	$(\text{Al} + \text{Fe})/\text{Ca} < 0,04$	$\text{S/Ca} < 0,04$
Afm	$\text{Ca/Si} > 4$	$(\text{Al} + \text{Fe})/\text{Ca} > 4$	$\text{S/Ca} > 0,15$

Na sequência, são apresentadas as pastas de 1 a 4 com relação $a/c=0,35$ e, posteriormente, as pastas de 5, 6 e 7 com relação $a/(c+p)=0,35$.

Dessa forma, inicialmente, as figuras 73 e 74 apresentam seções de fratura correspondentes à pasta pura (pasta 1), com seus respectivos espectrogramas.

figura 73– MEV na pasta I (sem Va/VeoVa)

figura 74 – Espectrograma do ponto 1 (pasta I)

figura 75 – Espectrograma do ponto 2 (pasta I)

figura 76 – Espectrograma do ponto 3 (pasta I)

Conforme os quocientes de massa atômica, foram identificados na figura 73, o ponto 1 e 2 como hidróxido de cálcio (CH) e o ponto 3 como silicato hidratado de cálcio (C-S-H), depositado sobre a fibra de poliamida.

figura 77 – MEV na pasta I (sem Va/VeoVa)

figura 78 – Espectrograma do ponto 4 (pasta 1)

figura 79 – Espectrograma do ponto 5 (pasta 1)

Da mesma forma, conforme os quocientes de massa atômica, foram identificados, na figura 77, os pontos 4 e 5 como silicato hidratado de cálcio (C-S-H).

Destaca-se, na figura abaixo (figura 80), a estrutura do C-S-H identificado por meio da análise de espectrografia por dispersão de energias, em um pormenor da figura 77. Verifica-se, também a partir dessa aproximação, a estrutura laminar do C-S-H formado próximo à interface da pasta de cimento com a fibra de poliamida.

figura 80 – Pormenor da seção de fratura na região próxima à interface fibra/matriz

Nas figuras 81 e 82, são apresentadas seções de fratura correspondentes à pasta com adição de 10% de Va/VeoVa em massa (pasta 2), com seus respectivos espectrogramas.

figura 81 – MEV na pasta 2 (10% de Va/VeoVa)

figura 82 – MEV na pasta 2 (10% de Va/VeoVa)

figura 83 – Espectrograma do ponto 1 (pasta 2)

figura 84 – Espectrograma do ponto 2 (pasta 2)

figura 85 – Espectrograma do ponto 3 (pasta 2)

Conforme os quocientes de massa atômica, foram identificados, nas figuras 81 e 82, os pontos 1 e 4 como hidróxido de cálcio (CH), o ponto 2 como etringita e o ponto 3 como silicato hidratado de cálcio (C-S-H).

Verifica-se, também nas análises da pasta 2, a formação de grandes cristais de hidróxido de cálcio próximos à região de interface fibra/matriz, além do C-S-H com morfologia em formas de fibras e etringita em formas de agulhas, melhor visualizadas na aproximação da figura 86.

figura 86 – Pormenor da seção de fratura na região próxima à interface fibra/matriz (figura 81)

Nas figuras 87 e 88, são apresentadas seções de fratura correspondentes à pasta com adição de 20% de Va/VeoVa em massa (pasta 3), com seus respectivos espectrogramas.

figura 87 – MEV na pasta 3 (20% de Va/VeoVa)

figura 88 – MEV na pasta 3 (20% de Va/VeoVa)

figura 89 – Espectrograma do ponto 1 (pasta 3)

figura 90 – Espectrograma do ponto 3 (pasta 3)

figura 91 – Espectrograma do ponto 4 (pasta 3)

Conforme os quocientes de massa atômica, foram identificados, nas figuras 86 e 87, o ponto 1 como silicato hidratado de cálcio (C-S-H) e o ponto 2 como hidróxido de cálcio. O ponto 3, conforme figura 90, apresentou um alto teor de carbono, caracterizando-se, dessa forma, como um produto oriundo da modificação da pasta de cimento pelo copolímero Va/VeoVa que, conforme mostrado pela aproximação da figura 92, possui microestrutura tipicamente lisa e de aspecto brilhante.

figura 92 – Pormenor da seção de fratura na região próxima à interface fibra/matriz (figura 88)

A seguir, nas figuras 93, 94 e 95, são apresentadas seções fraturadas referentes à pasta 2, onde foi possível a detecção da presença e ação do copolímero junto à interface fibra/matriz.

figura 93 – Ação do Va/VeoVa na interface fibra-matriz da pasta 2

figura 94 – Ação do Va/VeoVa na interface fibra-matriz da pasta 2

figura 95 – Ação do Va/VeoVa na interface fibra-matriz da pasta 2

Apresenta-se, na figura 96, uma seção de fratura correspondente à pasta com adição de 40% de Va/VeoVa em massa (pasta 4), com seus respectivos espectrogramas.

figura 96 – MEV na pasta 4 (40% de Va/VeoVa)

figura 97 – Espectrograma do ponto 1 (pasta 4)

figura 98 – Espectrograma do ponto 2 (pasta 4)

Conforme observado, a pasta com 40% de Va/VeoVa em adição apresenta uma microestrutura fortemente modificada pelo copolímero, não sendo possível identificar ou distinguir suas principais fases. Observa-se, também, nos espectrogramas das figuras 97 e 98, um alto teor de carbono na região próxima à interface, sendo que, nos pontos 1 e 2 analisados por EDS, tais compostos apresentaram pontualmente teores de carbono respectivamente de 50,38% e 47,92% em massa atômica.

5.3.1.5.2. Análises de MEV em amostras polidas (QBSE)

Para as análises da zona de transição interfacial com imagem de elétrons retroespalhados, foram consideradas as matrizes da tabela 21, onde foram adicionados os teores de 2,5% e 5% de Va/VeoVa, com variação da relação água/cimento, conforme apresentado abaixo:

tabela 21 - Composições das pastas analisadas por MEV com QBSE

Composição	Cimento	% Polímero (adição)	Água/ Cimento	Água/ (cimento+pol.)
A	I	0	0,35	-
B	I	2,5	0,35	-
C	I	5	0,35	-
D	I	10	0,35	-
E	I	20	0,35	-
F	I	40	0,35	-
G	I	2,5	-	0,35
H	I	5	-	0,35
I	I	10	-	0,35
J	I	20	-	0,35
L	I	40	-	0,35

teor de aditivo superplastificante: 1%

Apresentam-se, a seguir, as seções de interface fibra/matriz analisadas, conforme a ordem exposta na tabela acima.

- PASTA A (0% de Va/VeoVa e a/c=0,35):

figura 99 – Aspecto geral da pasta A

figura 100 – Interface fibra-matriz da pasta A

figura 101 – Interface fibra-matriz da pasta A

figura 102 – Interface fibra-matriz da pasta A

figura 103 – Interface fibra-matriz da pasta A

figura 104 – Interface fibra-matriz da pasta A

Por meio das análises de microscopia eletrônica, pôde ser identificada a presença das seguintes fases:

- Cor branca: cimento anidro;
- Tons de cinza claro: Portlandita (CH);
- Tons de cinza escuro: outros produtos hidratados do cimento;
- Cor preta: poros;
- Manchas escuras: presença do copolímero ou produtos modificados por este.

Para a pasta A, sem o copolímero, foi verificada uma quantidade pequena de grãos anidros e, conforme literatura, manchas claras características da presença de hidróxido de cálcio, ocupando cerca de 25% da área das seções apresentadas.

Em relação à interface fibra de poliamida/matriz cimentícia, verifica-se, na aproximação das figuras 103 e 104, a presença de descolamentos e ausência de uma zona de transição interfacial, ou seja, características de uma pobre interface da fibra de poliamida junto às matrizes cimentícias convencionais.

- PASTA B (2,5% de Va/VeoVa e a/c=0,35):

figura 105 – Aspecto geral da pasta B

figura 106 – Interface fibra-matriz da pasta B

figura 107 – Interface fibra-matriz da pasta B

figura 108 – Interface fibra-matriz da pasta B

figura 109 – Interface fibra-matriz da pasta B

figura 110 – Pontos de aderência na interface

Nas análises referentes à pasta B, com adição de 2,5% do copolímero Va/VeoVa e $a/c=0,35$, conforme exposto pelas figuras, verifica-se, ainda, a ocorrência de pobre interface fibra/matriz e pouca influência do copolímero na microestrutura da zona de transição. Porém, ressaltam-se dois aspectos: primeiro, a presença de uma maior quantidade de vazios e, segundo, conforme observado na figura 110, houve o surgimento de pontos de aderência entre a matriz cimentícia e a fibra de poliamida, possivelmente originados pela presença do Va/VeoVa.

- PASTA C (5% de Va/VeoVa e $a/c=0,35$):

figura 111 – Aspecto geral da pasta C

figura 112 – Interface fibra-matriz da pasta C

figura 113 – Interface fibra-matriz da pasta C

figura 114 – Interface fibra-matriz da pasta C

figura 115 – Interface fibra-matriz da pasta C - grãos anidros de cimento

Nas análises referentes à pasta C, com adição de 5% do copolímero Va/VeoVa e $a/c=0,35$, verificou-se, de forma mais evidente, a ação do copolímero na redução da hidratação do cimento Portland pela presença de maior quantidade de grãos anidros de cimento, caracterizados pela cor branca, em destaque na figura 115.

- PASTA D (10% de Va/VeoVa e $a/c=0,35$):

Conforme apresentado nas figuras a seguir, a partir da adição de 10% de Va/VeoVa sobre a massa de cimento Portland, foi possível verificar a presença de fases relacionadas ao copolímero. Tais fases apresentam um aspecto liso e brilhante em tons de cinza médio ou, então, em tons de cinza médio próximo às fibras de poliamida.

figura 116 – Aspecto geral da pasta D

figura 117 – Aspecto geral da pasta D

figura 118 – Bolhas do copolímero

figura 119 – Interface fibra/matriz –região selada

A partir da adição do teor de 10% do copolímero, conforme as micrografias apresentadas, foram verificados, de forma mais evidente, as mudanças na microestrutura da pasta de cimento e, conforme apresentado na figura 119, na interface fibra de poliamida/matriz, com aparecimento de regiões seladas pela presença do Va/VeoVa.

- PASTA E (20% de Va/VeoVa e $a/c=0,35$):

A adição do teor de 20% do copolímero, mantendo-se a mesma relação a/c de 0,35, ao contrário do esperado, não acarretou maiores benefícios à zona de interface, conforme demonstrado nas micrografias da pasta E. Tal fato foi relacionado à perda de consistência da pasta, uma vez que melhores resultados foram observados quando se adotou a relação $a/(c+p)$ constante.

Constata-se, também, nas micrografias apresentadas a seguir, maior heterogeneidade das pastas e a presença de fases relacionadas ao copolímero, as

quais foram identificadas em tons de cinza médio ou em formas de manchas, além da presença de poros de dimensões da ordem de 20μ à 30μ .

figura I20 – Aspecto geral da pasta E

figura I21 – Aspecto geral da pasta E

figura 122 – Aspecto geral da pasta E

figura 123 – Aspecto geral da pasta E

figura 124 – Aspecto geral da pasta E

figura 125 – Interface fibra/matriz da pasta E

NOTA: Nas micrografias das figuras 120, 121 e 125, aparece, em tom de cinza escuro, parte do embutimento das amostras.

- PASTA F (40% de Va/VeoVa e $a/c=0,35$):

Assim como verificado nas análises referentes à pasta G, sendo mantida a mesma relação $a/c=0,35$, a adição de 40% do copolímero fragilizou as matrizes pela excessiva quantidade de vazios presentes na pasta, de maneira a comprometer as análises da ação do copolímero Va/VeoVa na zona de interface. Tais teores foram melhor analisados nas pastas J e L, hidratadas conforme relação $a/(c+p)=0,35$.

figura 126 – Aspecto geral da pasta F

figura 127– Aspecto geral da pasta F

A seguir, são apresentadas as micrografias referentes às pastas hidratadas, conforme a relação $a/(c+p)=0,35$. Dessa forma, além da alteração no comportamento das pastas em seus estados frescos, tornando-as mais plásticas, conforme verificado nas análises de termogravimetria, difratometria de raios-X e infravermelho, tais pastas apresentaram maiores teores de hidróxido de cálcio em relação às pastas hidratadas pela relação $a/c=0,35$, considerando-se, evidentemente, o mesmo teor do copolímero.

- PASTA G (2,5% de Va/VeoVa e $a/(c+p)=0,35$):

figura 128 – Aspecto geral da pasta G

figura 129 – Aspecto geral da pasta G

Verifica-se, na figura 129, a presença de grandes cristais de hidróxido de cálcio, formados, evidentemente, pela maior relação água/cimento. Nas figuras 130 e

131, constata-se, também, o aparecimento de uma interface fibra/matriz, com áreas de descolamento entre a fibra e a matriz, reduzidas quando comparadas à pasta sem copolímero.

figura 130 – Aspecto geral da pasta G

figura 131 – Interface fibra-matriz da pasta G

- PASTA H (5% de Va/VeoVa e $a/(c+p)=0,35$):

De maneira mais evidente, verificam-se a partir das micrografias a seguir, o desenvolvimento de uma interface fibra/matriz e pontos de aderência provocados pela presença do copolímero Va/VeoVa. Ou seja, do ponto de vista microestrutural, a partir da adição de 5% do copolímero em massa sobre o cimento e, mantendo-se a relação $a/(c+p)$ fixa, tornaram-se mais evidentes as alterações produzidas pelo copolímero Va/VeoVa na zona de interface, inclusive, conforme apresentado nas figuras 136 e 137, atuando de forma mais nítida como uma ponte de transferência de tensões entre a matriz e a fibra de poliamida.

figura 132 – Aspecto geral da pasta H

figura 133 – Interface fibra-matriz da pasta H

figura 134 – Interface fibra-matriz da pasta H

figura 135 – Bolha formada pelo Va/VeoVa na pasta H

figura 136 – Interface fibra-matriz da pasta H

figura 137 – Interface fibra-matriz da pasta H

- PASTA I (10% de Va/VeoVa e $a/(c+p)=0,35$):

figura 138 – Aspecto geral da pasta I

figura 139 – Interface fibra-matriz da pasta I

figura 140 – Interface fibra-matriz da pasta I

figura 141 – Interface fibra-matriz da pasta I

De forma semelhante às micrografias anteriores das pastas G e H, também se observa, nas figuras 140 e 141, a presença de uma interface fibra/matriz gerada pela presença do copolímero que, conforme verificado nas figuras 144 e 145, atuou de forma a selar determinadas regiões, proporcionando o surgimento de uma interface entre a fibra e a matriz cimentícia, também constatado nas análises por *line-scan*, que serão apresentadas posteriormente.

- PASTA J (20% de Va/VeoVa e $a/(c+p)=0,35$):

figura 142 – Aspecto geral da pasta J

figura 143 – Aspecto geral da pasta J

figura I 44 – Interface fibra-matriz da pasta J

figura I 45 – Interface fibra-matriz da pasta J

- PASTA L (40% de Va/VeoVa e $a/(c+p)=0,35$):

figura 146 – Aspecto geral da pasta L

figura 147 – Aspecto geral da pasta L

figura 148 – Interface fibra-matriz da pasta L

Conforme observado, a adição de 40% do copolímero Va/VeoVa sobre a massa de cimento fragilizou demasiadamente a matriz e, conforme os resultados das análises mecânicas, foram os compósitos de menor desempenho, principalmente no que se refere aos esforços de tração e compressão axial. Da mesma forma, constatou-se, nos ensaios de tração na flexão e pelas análises de variância, que os compósitos que apresentaram melhores resultados foram os que adotaram 20% de adição do copolímero sobre a massa de cimento, teor esse que também apresentou, nas análises de microscopia eletrônica, a presença de fases modificadas pelo copolímero entre a fibra e a matriz cimentícia, selando vazios e proporcionando, pelo menos em parte, o surgimento de uma interface.

5.3.1.5.3. MEV com auxílio das técnicas de *line-scan* e mapeamento químico

Como complemento das análises de microscopia eletrônica, foram empregadas as técnicas de *line-scan*, EDS e mapeamento químico.

A seguir, são apresentados os mapeamentos químicos da pasta A (sem copolímero), da pasta G (2,5% de copolímero), da pasta H (5% de copolímero) e da pasta I (10% de copolímero) .

- PASTA A (sem copolímero – a/c=0,35)

figura 149 – Mapeamento químico da pasta A

Nas figuras 150 a 153, foram colocadas em destaque as imagens referentes aos teores de carbono, silício e cálcio, respectivamente.

figura 150 – Mapeamento químico da pasta A - Destaque ao teor de carbono (500X)

figura 151 – Mapeamento químico da pasta A - Destaque ao teor de silício (500X)

figura 152 – Mapeamento químico da pasta A - Destaque ao teor de cálcio (500X)

- PASTA G (2,5% de copolímero – $a/(c+p)=0,35$)

figura 153 – Mapeamento químico da pasta G (2,5% de copolímero)

figura 154 – Mapeamento químico da pasta G - Destaque ao teor de carbono (700X)

figura 155 – Mapeamento químico da pasta G - Destaque ao teor de silício (700X)

figura 156 – Mapeamento químico da pasta G - Destaque ao teor de cálcio (700X)

Na comparação das pasta A e G, verifica-se uma ligeira tendência para maiores teores de carbono para a pasta modificada, porém, devido ao teor pequeno de copolímero, demais modificações não foram perceptíveis.

- PASTA H (5% de copolímero e $a/(c+p)=0,35$):

figura 157 – Mapeamento químico da pasta H (5% de copolímero)

figura 158 – Mapeamento químico da pasta H - Destaque ao teor de carbono (700X)

figura 159 – Mapeamento químico da pasta H - Destaque ao teor de silício (700X)

figura 160 – Mapeamento químico da pasta H - Destaque ao teor de cálcio (700X)

- PASTA I (10% de copolímero e $a/(c+p)=0,35$):

figura 161 – Mapeamento químico da pasta I (10% de copolímero)

figura 162 – Mapeamento químico da pasta I – Destaque ao teor de carbono (750X)

figura 163 – Mapeamento químico da pasta I – Destaque ao teor de silício (750X)

figura 164 – Mapeamento químico da pasta I – Destaque ao teor de cálcio (750X)

Por meio das análises de mapeamento químico, foi possível verificar que o copolímero Va/VeoVa apresentou boa dispersão em toda a matriz cimentícia, sendo percebida apenas maior concentração de carbono, próxima aos vazios relacionados à incorporação de ar e formação de bolhas por sua adição.

A seguir, são apresentadas as análises por *line-scan*.

- PASTA G (2,5% de copolímero e $a/(c+p)=0,35$):

figura 165 – *Line scan* aplicado na pasta G (2.5% de copolímero) - comprimento da linha 43,56 μm

- PASTA H (5% de copolímero e $a/(c+p)=0,35$):

figura 166 – *Line scan* aplicado na pasta H (5% de copolímero) - comprimento da linha 13,77 μm

- PASTA I (10% de copolímero e $a/(c+p)=0,35$):

figura 167 – *Line scan* aplicado na pasta I (10% de copolímero) - comprimento da linha 10,60 μm

- PASTA J (20% de copolímero e $a/(c+p)=0,35$):

figura 168 – *Line scan* aplicado na pasta J (20% de copolímero) - comprimento da linha 17,03 μm

Da mesma forma que o mapeamento químico, as análises por *line-scan* revelaram a presença de fases modificadas pelo copolímero Va/VeoVa junto às interfaces da matriz cimentícia com as fibras de poliamida, demonstrando, dessa forma, a existência de um alto teor de carbono e a atuação do copolímero Va/VeoVa nessa região, permitindo-nos concluir ter sido possível o desenvolvimento de uma zona de transição interfacial entre as fibras de poliamida e a matriz cimentícia.

5.3.2 MEV em pastas à base de hidróxido de cálcio e copolímero Va/VeoVa

A seguir, são apresentadas micrografias das pastas puras de hidróxido de cálcio e copolímero Va/VeoVa.

figura 169 – MEV (pasta de Ca(OH)_2)

figura 170 – MEV (Ca(OH)_2 + 10% cop.)

figura 171 – MEV (Ca(OH)_2 + 20% cop.)

figura 172 – MEV (Ca(OH)_2 + 40% cop.)

Verifica-se, a partir das micrografias apresentadas, a ocorrência da formação de um filme do copolímero Va/VeoVa entre os cristais de hidróxido de cálcio (portlandita) e, também, de pontos de aderência.

Embora pelas análises por FT-IR tenha sido constatados indícios de interação entre os íons cálcio e os ânions acetato do copolímero, provenientes, respectivamente, das reações de hidratação da pasta de cimento e da possível hidrólise do monômero acetato de vinila no meio alcalino, tanto através das figuras 171 e 172, quanto através das análises de interface fibra/matriz apresentadas, as adesões entre o filme do copolímero e as fibras de poliamida e entre o filme de copolímero e os cristais de hidróxido de cálcio parecem ocorrer por meio de pontes de hidrogênio, conforme modelo apresentado no anexo B.

A possibilidade da interação química entre o filme de copolímero e um possível *coating* das fibras de poliamida foi descartada por meio das análises de microscopia eletrônica nas seções transversais das fibras, conforme exemplo apresentado na figura 29, do capítulo 4.

Capítulo 6

6. DISCUSSÕES E CONCLUSÃO

6.1. ESTADO FRESCO

Por meio dos ensaios de mini-slump, foi observado que copolímero Va/VeoVa altera a consistência da pasta de cimento Portland, reduzindo ligeiramente a área de espalhamento, ou seja, a adição do copolímero tende a aumentar a coesão das pastas, ao contrário do normalmente observado, por exemplo, com os polímeros em emulsão.

A partir dos ensaios de Kantro, também foi observado que o aditivo superplastificante empregado (polímero de base éter-carboxílica) conferiu maior plasticidade às pastas modificadas, não se fazendo necessário o uso de teores mais elevados do que 1% em adição sobre a massa de cimento. Dessa forma, foi verificado que a ação do superplastificante em dispersar eletrostaticamente as partículas não foi comprometida, satisfazendo as condições de trabalhabilidade das pastas à base de cimento Portland e copolímero Va/VeoVa.

Em relação ao tempo de pega, verificou-se que tanto o aditivo superplastificante empregado quanto o copolímero Va/VeoVa aumentaram os

períodos de início e fim de pega, sendo maior quanto maior os teores empregados. Para essa propriedade, foi demonstrado ser o copolímero empregado o maior responsável pelo retardo no fim de pega das pastas analisadas.

Tal fato caracterizou-se como mais um indício da ação do Va/VeoVa na redução da velocidade de hidratação das pastas de cimento Portland, provavelmente, pela deposição de suas partículas sobre os compostos anidros durante os primeiros estágios das reações de hidratação.

6.2. ESTADO ENDURECIDO

Os resultados obtidos nos ensaios de compressão axial mostraram a diminuição da resistência dos compostos com o aumento do teor do copolímero, fato esse atribuído à redução da quantidade de cimento Portland nos compostos, ou seja, à substituição de parte do aglomerante principal pelo Va/VeoVa e à maior quantidade de vazios na matriz cimentícia, conforme mostrado pelas análises de porosimetria por intrusão de mercúrio e microscopia eletrônica de varredura.

Embora a adição do copolímero Va/VeoVa tenha reduzido a resistência à compressão dos compósitos analisados, consideráveis aumentos de ductilidade nos compostos foram observados, sendo o mesmo também constatado em relação à adição das fibras.

Conforme apresentado, a adição das fibras de poliamida alterou os valores de resistência à compressão axial, porém, foi observada uma variabilidade nos resultados, ou seja, a ocorrência de ganhos e perdas de resistência conforme as características de cada matriz analisada. Tal fato pode estar relacionado à dispersão

das fibras nas matrizes, conforme foi comprovado pelas análises de microscopia eletrônica de varredura, as quais mostraram que, quanto maior o teor de fibras e maior o teor de polímeros, menos dispersas apresentaram-se as fibras na matriz.

Em relação aos ensaios de tração na flexão, verificou-se ser possível a obtenção de ganhos de resistência pela adição conjunta do copolímero Va/VeoVa e as fibras de poliamida, ou seja, os valores do módulo de ruptura para os compósitos modificados apresentaram-se, em geral, maiores em relação ao valor obtido pela pasta pura. Outro fato observado foi a tendência de maximização desses valores quando utilizada a fibra de poliamida.

A modificação da pasta de cimento Portland com o copolímero Va/VeoVa demonstrou ser possível a compatibilização do valor do módulo de elasticidade da matriz cimentícia pura (~22 GPa) ao valor do módulo de elasticidade das fibras de poliamida (~2 a 4GPa). Assim sendo, pode-se concluir que, nos compostos com alto teor de copolímero – 40% de Va/VeoVa em adição ($E \sim 3,6\text{GPa}$), as fibras de poliamida foram empregadas explorando-se suas principais características, ou seja, elevada tenacidade e grande capacidade de absorção de energia.

Foi verificado, também, que a resistência à tração na flexão, calculada pelo limite de proporcionalidade, apresentou valores máximos para as composições com 40% de Va/VeoVa e 2,5% de fibras de poliamida (aos 28 dias) e 20% de Va/VeoVa e 5% de fibras de poliamida (aos 7 dias).

Em relação à energia absorvida pelos compostos nos ensaios de flexão, ou seja, a resiliência, foi verificada a ocorrência de valores maiores quanto maior o teor do copolímero e o volume das fibras de poliamida adicionado. As composições

que apresentaram maior capacidade de absorção de energia foram aquelas em que se empregaram teores de 40% de Va/VeoVa e fibras de poliamida em 2,5% e 5% do volume da matriz.

Conforme já mencionado, os resultados obtidos nos ensaios de tração a flexão, principalmente a resiliência, demonstraram ser viável a utilização conjunta do copolímero Va/VeoVa e das fibras de poliamida, fato esse confirmado pelas análises de microscopia eletrônica de varredura, que demonstraram a formação de uma interface entre as fibras e a matriz.

Nos testes de impacto, foi demonstrado ser a fibra de poliamida a maior responsável pelos incrementos de resistência independente da matriz analisada, ou seja, a adição de Va/VeoVa pouco interferiu nos resultados, sendo esse fato comprovado pela análise de variância, que apresentou valores da soma dos quadrados de 6,674 para as fibras de poliamida e de 0,068 para o copolímero, revelando, dessa maneira, a forte influência das fibras nesta propriedade.

6.3. ANÁLISES DE MICROSCOPIA

Pelas análises de termogravimetria, difração de raios-X e infravermelho, foi verificada a influência do copolímero Va/VeoVa nas principais fases do cimento hidratado e, de forma particular, sobre a portlandita (hidróxido de cálcio), presente em abundância nas interfaces geradas entre a pasta de cimento e as fibras.

Verificou-se, dessa forma, que as matrizes modificadas com Va/VeoVa apresentaram menor quantidade de hidróxido de cálcio em relação à pasta pura, ou seja, sem copolímero, sendo esse fato atribuído, principalmente, à menor hidratação

das pastas modificadas pela possível deposição das partículas do copolímero sobre os compostos do cimento anidro, principalmente sobre a alita e a belita.

A partir das análises, também foi verificada a possibilidade de parte dessa redução ser atribuída à possível interação química entre o copolímero e a pasta de cimento Portland.

Conforme apresentado, o grupo acetato do monômero acetato de vinila pode sofrer hidrólise no meio alcalino e gerar íons acetato, os quais, na interação com os cátions metálicos Ca^{+2} , formam o acetato de cálcio. Dessa forma, seria possível atribuir parte da diminuição da quantidade de hidróxido de cálcio presente na matriz cimentícia à ocorrência desta reação.

Por meio das análises de infravermelho, pôde-se observar a presença do ânion carboxilato ($\sim 1558 \text{ cm}^{-1}$), indicando a ocorrência de hidrólise do grupo acetato. Essa banda mostrou-se mais intensa quanto maior o teor de Va/VeoVa. Esse fato, somado aos expressivos aumentos das fases carbonáticas nas análises de termogravimetria, constitui indício da interação química entre o copolímero e os íons Ca^{+2} , provenientes da hidratação do cimento Portland.

Ao contrário das análises de infravermelho, não foi possível detectar por DRX a presença do acetato de cálcio nas amostras modificadas por Va/VeoVa, ou pela pequena quantidade formada, ou por tal fase apresentar picos de intensidade na região próxima à incidência direta dos feixes de raios-X ($2\theta = 8,2^\circ$; $8,6^\circ$ e $9,1^\circ$ - fase alfa e $2\theta = 7,4^\circ$; $9,2^\circ$ e $9,6^\circ$ - fase beta).

Salienta-se, também, que o aumento das perdas de massa relativas às fases carbonáticas nas análises de TG pode também estar relacionado à maior quantidade de CO_2 introduzido nas pastas durante a mistura dos materiais

constituintes. De acordo com os dados de porosimetria por intrusão de mercúrio, maior introdução de ar foi constatada conforme se incrementou o teor do copolímero. Outra possível fonte de carbonatos pode ainda ser relacionada ao colóide protetor empregado no copolímero em questão, a saber, o álcool polivinílico, seguindo-se, então, a mesma linha de raciocínio já realizada para o Va/VeoVa

Mesmo sendo possível a hidrólise do VA, a redução na quantidade de portlandita parece estar mais relacionada à menor hidratação das pastas modificadas. Isso tornou-se evidente na comparação entre as pastas que adotaram a relação $a/(c+p)$ e as pastas hidratadas pela relação a/c .

Em relação às análises de microscopia eletrônica de varredura, foi observada a formação de uma zona de transição interfacial entre a fibra de poliamida e a matriz modificada. Essa interface foi melhor visualizada nas pastas que adotaram a relação $a/(c+p)$.

Também por meio dessas análises, foi constatada a formação de uma fase composta pelo filme de copolímero, principalmente, nas composições que empregaram maiores teores, sendo também observada a formação de uma ponte de aderência entre os compostos hidratados de cimento e as fibras de poliamida.

Dessa forma, além de ser possível a alteração da zona de transição entre a matriz cimentícia e as fibras de poliamida pela formação de produtos da interação entre o copolímero Va/VeoVa e o cimento Portland, há, também, uma ação mecânica do filme de copolímero que, provavelmente por pontes de hidrogênio, adere à superfície das fibras de poliamida e a alguns compostos do cimento, como mostrado nas análises de microscopia eletrônica de varredura, em pastas de hidróxido de cálcio e Va/VeoVa.

Pelas análises de porosimetria por intrusão de mercúrio, foi observado um aumento na quantidade dos poros formados, sendo as matrizes mais porosas quanto maior o teor de Va/VeoVa, porém, ocorreu uma diminuição dos diâmetros médios, o que contribui para melhor aderência junto às fibras.

6.4. CONCLUSÕES

- A adição conjunta do copolímero Va/VeoVa e fibras de poliamida melhoram as propriedades da pasta de cimento Portland, principalmente sua deformabilidade e absorção de energia;
- A adição de Va/VeoVa aumenta a porosidade da matriz, porém, diminui o diâmetro médio dos poros, conferindo, dessa forma, melhor aderência entre a fibra de poliamida e a matriz cimentícia;
- A adição do copolímero Va/VeoVa reduz a formação da portlandita, sendo este resultado atribuído, principalmente, à menor hidratação da matriz cimentícia, principalmente dos silicatos anidros alita (C_3S) e a belita (C_2S);
- O copolímero Va/VeoVa proporciona melhor aderência entre as fibras de poliamida e a matriz cimentícia, havendo formação de filme, o qual, possivelmente por meio de pontes de hidrogênio, atua,

também, como ponte de transferência de tensões da matriz cimentícia para as fibras de poliamida, permitindo, dessa maneira, a obtenção de ganhos em resistência à tração e tenacidade;

- A adição de Va/VeoVa proporciona a formação de uma zona de transição interfacial entre as fibras de poliamida e a matriz modificada, principalmente, em composições com maior teor de copolímero, sendo, então, possível a formação, nessa zona, de possíveis produtos da interação química entre o copolímero e íons provenientes da hidratação do cimento Portland, mais especificamente, o acetato de cálcio, produto da interação entre o ânion acetato, proveniente da hidrólise do monômero acetato de vinila e o cátion metálico Ca^{+2} , oriundo das reações de hidratação do cimento Portland.

6.5. POSSÍVEIS LINHAS DE PESQUISA

A partir do presente trabalho, propõem-se como futuras linhas de pesquisa:

- Análise microscópica da influência do copolímero Va/VeoVa na hidratação dos silicatos anidros, C_3S e C_2S ;

- Análise da reatividade entre o monômero acetato de vinila mediante sua hidrólise no meio alcalino do cimento e os íons metálicos como o Ca^{+2} ;
- Incremento do módulo de elasticidade das fibras de poliamida por adição de cargas minerais;
- Emprego, na fibra de poliamida, de *coatings* orgânicos (polímeros) ou inorgânicos (cargas minerais) mediante aplicação de silanos para que, por meio da reação pozolânica ou consumo de cátions metálicos presentes nas interfaces fibra/matriz, possam, durante a hidratação das pastas à base de cimento Portland, promover ganhos na aderência entre a fibra de poliamida e a matriz cimentícia.

ANEXO A

ANÁLISE DE VARIÂNCIA - ANOVA

Os resultados das análises de variância relativas aos ensaios de compressão axial, tração na flexão e impacto são apresentados neste anexo.

I – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL

Neste relatório, foi comparada, estatisticamente, a combinação entre os três níveis de fibras, os três níveis de copolímero e os dois diferentes tempos de cura. Após a constatação da interação entre os fatores, foi verificado qual deles resultou em maior resistência à compressão, ou então, quais fatores foram importantes e quais foram os níveis para obtenção das melhores respostas.

I.I – DELINEAMENTO

Experimento fatorial (3 fatores), com medidas repetidas, não balanceado e de efeitos fixos.

Níveis de copolímero testados:

- 1 – 10%;
- 2 – 20%;
- 3 – 40% .

Níveis de fibras testados:

- 1 – 0%;
- 2 – 2,5%;
- 3 – 5%.

Tempo de cura:

- 7 dias;
- 28 dias.

I.II – DADOS

tabela I – Dados dos ensaios de compressão aos 7 dias e aos 28 dias

Cura	Va/ VeoVa	Fibras	Res. Compr.	Cura	Va/ VeoVa	Fibras	Res. Compr.	Cura	Va/ VeoVa	Fibras	Res. Compr.
7	10	0	39,98	7	40	0	12,99	28	20	2,5	32,33
7	10	0	44,06	7	40	0	12,73	28	20	2,5	29,43
7	10	0	43,55	7	40	0	10,44	28	20	2,5	32,33
7	10	2,5	39,22	7	40	0	12,73	28	20	2,5	35,22
7	10	2,5	46,09	7	40	2,5	12,73	28	20	2,5	34,02
7	10	2,5	42,27	7	40	2,5	13,24	28	20	5	32,87
7	10	2,5	41,00	7	40	2,5	12,73	28	20	5	34,74
7	10	5	37,18	7	40	2,5	12,48	28	20	5	30,88
7	10	5	39,73	7	40	2,5	11,46	28	20	5	31,36
7	10	5	38,45	7	40	5	11,71	28	20	5	29,67
7	10	5	39,47	7	40	5	10,70	28	20	5	32,57
7	20	0	27,76	7	40	5	11,10	28	20	5	30,65
7	20	0	29,54	7	40	5	10,44	28	40	0	16,89
7	20	0	23,43	28	10	0	32,57*	28	40	0	14,92
7	20	0	29,09	28	10	0	42,29	28	40	0	16,77
7	20	2,5	26,23	28	10	0	43,61	28	40	0	17,59
7	20	2,5	24,96	28	10	0	55,01*	28	40	2,5	16,25
7	20	2,5	24,70	28	10	2,5	46,09	28	40	2,5	15,76
7	20	2,5	23,68	28	10	2,5	43,00	28	40	2,5	16,02
7	20	2,5	20,37	28	10	2,5	41,50	28	40	2,5	14,90
7	20	5	17,83	28	10	5	40,00	28	40	2,5	20,07
7	20	5	17,06	28	10	5	39,10	28	40	2,5	19,36
7	20	5	18,34	28	10	5	39,47	28	40	2,5	19,09
7	20	5	14,52	28	20	0	27,90	28	40	5	18,50
7	20	5	18,59	28	20	0	30,00	28	40	5	17,92
7	20	5	15,02	28	20	0	29,10	28	40	5	17,37
7	40	0	12,83	28	20	2,5	32,57	28	40	5	15,92
7	40	0	12,73	28	20	2,5	33,53				

* Observações retiradas da análise.

I.III – DELINEAMENTO

A seguir, foram considerados os dados de 1 a 9, referentes ao tempo de cura de 7 dias e, de 10 à 18, referentes às composições ensaiadas aos 28 dias.

figura I – Média e desvio-padrão dos compostos (res. à compressão)

tabela II – Estatística descritiva dos ensaios de compressão

Estatística Descritiva					
cura	copolímero	fibras	Resistência média	desvio-padrão	N
7	10	0	42,53	2,22	3
7	10	2,5	42,15	2,91	4
7	10	5	38,71	1,16	4
7	20	0	27,45	2,79	4
7	20	2,5	23,99	2,22	5
7	20	5	16,89	1,73	6
7	40	0	12,41	0,97	6
7	40	2,5	12,53	0,66	5
7	40	5	10,99	0,56	4
28	10	0	43,37	9,19	4
28	10	2,5	43,53	2,34	3
28	10	5	39,52	0,45	3
28	20	0	29,00	1,05	3
28	20	2,5	32,77	1,81	7
28	20	5	31,82	1,70	7
28	40	0	16,54	1,14	4
28	40	2,5	17,35	2,08	7
28	40	5	17,43	1,11	4

figura II – Influência dos fatores (res. compressão)

A partir do gráfico acima, verifica-se que o tempo de cura e o percentual de copolímero alteraram a resistência média dos compósitos.

tabela III –Análise de Variância dos resultados de compressão axial

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr > F
Cura	1	416,658	41,666	138,340	<.0001
Polímero	2	8.137,078	4.068,539	1.350,890	<.0001
Fibras	2	125,791	62,896	20,880	<.0001
cura*polímero	2	159,085	79,543	26,410	<.0001
cura*fibras	2	80,176	40,088	13,310	<.0001
pol*fibras	4	43,663	10,916	3,620	0.0101
cura*polímero*fibras	4	100,941	25,235	8,380	<.0001

Verifica-se, por meio da tabela III, que o valor do R^2 obtido com o ajuste foi de 98%, ou seja, o modelo explica 98% da variabilidade existente nos dados.

A partir da Análise de Variância, verificou-se a presença de interação entre os fatores (p -valor<0.0001) e, assim, para análise, não se pôde considerar os efeitos “cura”, “copolímero” e “fibras” separadamente. Dessa forma, para buscar a melhor combinação

entre os fatores, foi realizado o teste de Duncan para comparações múltiplas das médias, exposto a seguir.

tabela IV- Tabela de Duncan (Res. Compressão)

Médias com a mesma letra não são significativamente diferentes.					
Agrupamento de Duncan	Média	N	Cura	Polímero	Fibras
A	43.531	3	28	10	2,5
A					
A	42.950	2	28	10	0
A					
A	42.527	3	7	10	0
A					
A	42.145	4	7	10	2,5
B	39.524	3	28	10	5
B					
B	38.708	4	7	10	5
C	32.775	7	28	20	2,5
C					
C	31.819	7	28	20	5
D	29.000	3	28	20	0
D					
D	27.453	4	7	20	0
E	23.989	5	7	20	2,5
F	17.427	4	28	40	5
F					
F	17.351	7	28	40	2,5
F					
F	16.892	6	7	20	5
F					
F	16.542	4	28	40	0
G	12.529	5	7	40	2,5
G					
G	12.410	6	7	40	0
G					
G	10.988	4	7	40	5

Na tabela de comparações múltiplas de Duncan, observa-se que a resistência à compressão é maior nos seguintes compostos:

- 28 dias de cura, 10% de copolímero e 2,5% de fibras;
- 28 dias de cura, 10% de copolímero e 0% de fibras;
- 7 dias de cura, 10% de copolímero e 2,5% de fibras;
- 7 dias de cura, 10% de copolímero e 0% de fibras.

O nível de significância para as comparações, nesse caso, foi de 5%.

I.IV – ADEQUABILIDADE DO MODELO

figura III – Adequabilidade do modelo (res. compressão)

Observa-se, nos gráficos acima (figura III), a adequação do modelo, pois o mesmo atendeu às suposições de normalidade (pelo teste de Anderson-Darling p-valor=0.237), homocedasticidade e independência nos resíduos.

I.V – CONCLUSÃO

Na análise da combinação entre os três níveis de “copolímero”, os três níveis de “fibras” e os dois “tempos de cura” testados, constatou-se a presença de interação entre todos os fatores.

A resistência à compressão foi maior nos grupos com menor percentual de copolímero (10%) em sua composição.

II – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO (MOR)

Neste relatório, foi comparada, estatisticamente, a combinação entre três níveis de “fibras” e três níveis de “copolímero” utilizados na composição das pastas, em dois diferentes “tempos de cura”. Após a confirmação da interação entre os fatores, determinou-se qual deles resultou em maior resistência à flexão ou, então, quais fatores foram importantes e quais foram os níveis para obtenção das melhores respostas.

II.I – DELINEAMENTO

Experimento fatorial (3 fatores) com medidas repetidas, não balanceado e de efeitos fixos.

Níveis de copolímero testados: 1 (10%); 2 (20%); 3 (40%) ;

Níveis de fibras testados: 1 (0%); 2 (2,5%); 3 (5%);

Tempo de cura: 7 dias; 28 dias.

II.II – DADOS

tabela V – Dados dos ensaios de tração na flexão aos 7 dias e aos 28 dias

Cura	Va/ VeoVa	Fibras	Resis- tência	Cura	Va/ VeoVa	Fibras	Resis- tência	Cura	Va/ VeoVa	Fibras	Resis- tência
7	10	0	6,29	7	20	5	5,70	28	20	0	8,63
7	10	0	3,94	7	40	0	3,61	28	20	0	8,28
7	10	0	4,73	7	40	0	2,97	28	20	2,5	7,77
7	10	0	4,12	7	40	0	3,50	28	20	2,5	8,65
7	10	2,5	5,86	7	40	2,5	4,58	28	20	2,5	7,45
7	10	2,5	4,84	7	40	2,5	4,53	28	20	2,5	8,87
7	10	2,5	5,43	7	40	2,5	4,50	28	20	5	7,90
7	10	2,5	4,05	7	40	5	5,17	28	20	5	7,45
7	10	5	5,04	7	40	5	6,33	28	20	5	7,75
7	10	5	5,81	7	40	5	6,20	28	20	5	7,13
7	10	5	3,70	28	10	0	8,73	28	40	0	6,98
7	10	5	4,30	28	10	0	7,22	28	40	0	7,25
7	20	0	5,64	28	10	0	8,30	28	40	0	7,38
7	20	0	5,33	28	10	2,5	6,84	28	40	0	9,94
7	20	0	6,43	28	10	2,5	6,16	28	40	0	11,11
7	20	0	4,33	28	10	2,5	6,77	28	40	2,5	11,15
7	20	2,5	5,12	28	10	2,5	5,31	28	40	2,5	9,63
7	20	2,5	5,11	28	10	5	6,25	28	40	2,5	12,02
7	20	2,5	5,13	28	10	5	7,37	28	40	5	6,82
7	20	5	5,56	28	10	5	5,93	28	40	5	9,96
7	20	5	5,69	28	20	0	5,50	28	40	5	11,05

II.III – ANÁLISE

figura IV – Média e desvio-padrão dos compostos (res. tração na flexão)

tabela VI – Estatística descritiva dos ensaios de tração na flexão

Estatística Descritiva					
cura	polímero	fibras	resistência média	desvio-padrão	N
7	10	0	4,77	1,07	4
7	10	2,5	5,05	0,78	4
7	10	5	4,71	0,91	4
7	20	0	5,43	0,87	4
7	20	2,5	5,12	0,01	3
7	20	5	5,65	0,08	3
7	40	0	3,36	0,34	3
7	40	2,5	4,54	0,04	3
7	40	5	5,90	0,64	3
28	10	0	8,08	0,78	3
28	10	2,5	6,27	0,71	4
28	10	5	6,52	0,76	3
28	20	0	7,47	1,72	3
28	20	2,5	8,19	0,68	4
28	20	5	7,56	0,34	4
28	40	0	8,53	1,87	5
28	40	2,5	10,93	1,21	3
28	40	5	9,28	2,20	3

figura V – Influência dos fatores (res. tração na flexão)

Os gráficos apresentados na figura V indicam que o tempo de cura, evidentemente, alterou o nível da resistência dos compósitos. Também houve indicativo da presença de interação entre os fatores, pois o comportamento nos níveis de copolímero foi diferente para os diferentes níveis de fibras.

tabela VII –Análise de Variância dos resultados de tração na flexão

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr > F
Cura	1	0,100	0,100	151,990	<,0001
Polímero	2	0,011	0,005	8,260	0,001
Fibras	2	0,011	0,005	8,340	0,001
cura*polímero	2	0,013	0,006	9,620	0,000
cura*fibras	2	0,007	0,003	5,000	0,011
pol*fibras	4	0,016	0,004	6,120	0,001
cura*polímero*fibras	4	0,009	0,002	3,340	0,018

tabela VIII- Tabela de Duncan (res. tração na flexão)

Médias com a mesma letra não são significativamente diferentes.								
Agrupamento de Duncan				Média	N	Cura	Polímero	Fibras
		A		3,36	3	7	40	0
		B		4,54	3	7	40	2,5
		B						
		B		4,71	4	7	10	5
		B						
		B		4,77	4	7	10	0
		B						
C		B		5,05	4	7	10	2,5
C		B						
C		B	D	5,12	3	7	20	2,5
C		B	D					
C		B	D	5,43	4	7	20	0
C		B	D					
C	E	B	D	5,65	3	7	20	5
C	E		D					
C	E		D	5,90	3	7	40	5
C	E		D					
C	E	F	D	6,27	4	28	10	2,5
	E	F	D					
G	E	F	D	6,52	3	28	10	5
G	E	F						
G	E	F		7,47	3	28	20	0
G	E	F						
G	E	F	H	7,56	4	28	20	5
G		F	H					
G		F	H	8,08	3	28	10	0
G		F	H					
G		F	H	8,19	4	28	20	2,5
G		F	H					
G		F	H	8,53	5	28	40	0
G			H					
G			H	9,28	3	28	40	5
			H					
			H	10,93	3	28	40	2,5

Na análise de variância realizada, os dados da resposta (resistência) sofreram uma transformação (1/resistência) para satisfazer a condição de normalidade nos resíduos. O R^2 obtido com o ajuste foi de 83%, ou seja, o modelo explica 83% da variabilidade existente nos dados.

Por meio da Análise de Variância, foi confirmada a presença de interação entre os fatores (p-valor=0.018) e, assim, para a análise, não se pôde considerar os efeitos cura, copolímero e fibras separadamente. Dessa maneira, para verificar a melhor combinação entre

os fatores, foi realizado o teste de Duncan (tabela VIII), para comparações múltiplas de médias.

Observa-se, então, pela tabela de comparações múltiplas de Duncan, que a resistência média do composto com 40% de copolímero, 2,5% de fibras e 28 dias de cura não foi diferente das resistências médias dos compostos:

- 40% de copolímero, 5% de fibras e 28 dias de cura;
- 40% de copolímero, 0% de fibras e 28 dias de cura;
- 20% de copolímero, 2,5% de fibras e 28 dias de cura;
- 20% de copolímero, 5% de fibras e 28 dias de cura;
- 10% de copolímero, 0% de fibras e 28 dias de cura.

Verifica-se, também, que a resistência média do composto com 40% de copolímero, 2,5% de fibras e 28 dias de cura foi diferente das resistências médias dos demais compostos testados. O nível de significância para as comparações foi de 5%.

II.IV – ADEQUABILIDADE DO MODELO

figura VI – Adequabilidade do modelo (res. tração na flexão)

Observa-se, no gráfico da figura VI, que o modelo é adequado, pois o mesmo atendeu às suposições de normalidade, homocedasticidade e independência nos resíduos.

II.V – CONCLUSÃO

Na análise da combinação entre os três níveis de “copolímero”, os três níveis de “fibras” e os dois “tempos de cura” testados, constatou-se a presença de interação entre todos os fatores.

O composto com 40% copolímero, 0% de fibras e 7 dias de cura apresentou resistência média inferior às demais combinações de copolímero, fibras e tempo de cura testadas.

A resistência média do composto com 40% de copolímero, 2,5% de fibras e 28 dias de cura diferenciou-se das resistências médias dos demais compostos testados, porém, não das resistências médias dos compostos abaixo:

- 40% de copolímero, 5% de fibras e 28 dias de cura;
- 40% de copolímero, 0% de fibras e 28 dias de cura;
- 20% de copolímero, 2,5% de fibras e 28 dias de cura;
- 20% de copolímero, 5% de fibras e 28 dias de cura;
- 10% de copolímero, 0% de fibras e 28 dias de cura.

III - RESILÊNCIA

Neste relatório, foi comparada, estatisticamente, a combinação entre três níveis de “fibras”, os três níveis de “copolímero” e os dois diferentes “tempos de cura” empregados nos compostos. Após a confirmação da interação entre os fatores, verificou-se qual destes resultou em maior resistência à flexão ou, então, quais fatores foram importantes e quais os níveis para obtenção das melhores respostas.

III.I – DELINEAMENTO

Experimento fatorial (3 fatores) com medidas repetidas, não balanceado e de efeitos fixos.

Níveis de copolímero testados: 1 (10%); 2 (20%); 3 (40%);

Níveis de fibras testados: 1 (0%); 2 (2,5%); 3 (5%);

Tempo de cura: 7 dias; 28 dias.

III.II – DADOS

tabela IX – Dados dos ensaios de tração na flexão aos 7 dias e aos 28 dias (resiliência)

Cura	Va/ Veova	Fibra	Ener- gia	Cura	Va/ Veova	Fibra	Ener- gia	Cura	Va/ Veova	Fibra	Ener- gia
7	10	0	33,65*	7	20	5	31,64	28	20	0	64,73
7	10	0	10,44	7	40	0	41,70	28	20	0	70,38
7	10	0	14,66	7	40	0	27,03	28	20	2,5	55,56
7	10	0	9,27	7	40	0	38,85	28	20	2,5	64,88
7	10	2,5	48,64*	7	40	2,5	125,03	28	20	2,5	77,85
7	10	2,5	20,33	7	40	2,5	109,85	28	20	2,5	72,73
7	10	2,5	17,92	7	40	2,5	111,38	28	20	5	60,04
7	10	2,5	11,75	7	40	5	98,49	28	20	5	51,41
7	10	5	12,60	7	40	5	135,78	28	20	5	48,83
7	10	5	16,56	7	40	5	125,55	28	20	5	55,26
7	10	5	8,33	28	10	0	62,42	28	40	0	191,95
7	10	5	10,75	28	10	0	42,96	28	40	0	177,99
7	20	0	31,87	28	10	0	50,63	28	40	0	159,41
7	20	0	26,92	28	10	2,5	32,83	28	40	0	294,72
7	20	0	33,44	28	10	2,5	27,41	28	40	0	189,98
7	20	0	18,40	28	10	2,5	31,48	28	40	2,5	368,51
7	20	2,5	25,09	28	10	2,5	29,21	28	40	2,5	294,20
7	20	2,5	25,29	28	10	5	37,19	28	40	2,5	204,34
7	20	2,5	18,72	28	10	5	44,22	28	40	5	139,81
7	20	5	23,63	28	10	5	37,95	28	40	5	159,86
7	20	5	35,85	28	20	0	36,58	28	40	5	249,18

* Observações removidas da análise

III.III – ANÁLISE

figura VII – Média e desvio-padrão dos compostos (resiliência)

tabela X – Estatística descritiva (resiliência)

Estatística Descritiva					
cura	polímero	fibras	Energia média	desvio-padrão	N
7	10	0	11,46	2,84	3
7	10	2,5	16,66	4,43	3
7	10	5	12,06	3,47	4
7	20	0	27,66	6,77	4
7	20	2,5	23,04	3,74	3
7	20	5	30,37	6,21	3
7	40	0	35,86	7,78	3
7	40	2,5	115,42	8,36	3
7	40	5	119,94	19,27	3
28	10	0	52,00	9,80	3
28	10	2,5	30,23	2,40	4
28	10	5	39,79	3,86	3
28	20	0	57,23	18,11	3
28	20	2,5	67,75	9,73	4
28	20	5	53,88	4,88	4
28	40	0	202,81	52,99	5
28	40	2,5	289,01	82,21	3
28	40	5	182,95	2,84	3

figura VIII – Influência dos fatores (resiliência)

O gráfico acima indica que o tempo de cura, evidentemente, alterou o nível da resistência dos compostos. Também, o percentual de copolímero alterou a resistência média.

tabela XI –Análise de Variância dos resultados (resiliência)

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr > F
cura	1	2,654	2,654	287,870	<,0001
polímero	2	1,606	0,803	87,090	<,0001
fibras	2	0,259	0,129	14,030	<,0001
cura*polímero	2	0,053	0,026	2,850	0,069
cura*fibras	2	0,178	0,089	9,650	0,000
pol*fibras	4	0,388	0,097	10,510	<,0001
cura*polímero*fibras	4	0,284	0,071	7,710	<,0001

tabela XII - Tabela de Duncan (resiliência)

Médias com a mesma letra não são significativamente diferentes.								
Agrupamento de Duncan				Média	N	Cura	Polímero	Fibras
	A			10,93	3	28	40	2,5
	B			8,53	5	28	40	0
	B							
	B			9,28	3	28	40	5
	C			5,90	3	7	40	5
	C							
	C			4,54	3	7	40	2,5
	D			8,19	4	28	20	2,5
	D							
E	D		E	7,47	3	28	20	0
E	D		E					
E	D		E	7,56	4	28	20	5
E	D		E					
E	D		E	8,08	3	28	10	0
E			E					
E	F		E	6,52	3	28	10	5
	F							
G	F		G	3,36	3	7	40	0
G	F		G					
G	F	H	G	6,27	4	28	10	2,5
G	F	H	G					
G	F	H	G	5,65	3	7	20	5
G		H	G					
G		H	G	5,43	4	7	20	0
		H						
	I	H		5,12	3	7	20	2,5
	I							
J	I		J	5,05	3	7	10	2,5
J			J					
J	K		J	4,71	4	7	10	5
	K							
	K			4,77	3	7	10	0

Na análise de variância realizada, os dados da resposta (energia) sofreram uma transformação ($\log(\text{energia})$) para satisfazer a condição de normalidade nos resíduos. O R^2 obtido com o ajuste foi de 96%, ou seja, o modelo explica 96% da variabilidade existente nos dados.

A partir da Análise de Variância, verifica-se a presença de interação entre os fatores ($p\text{-valor} < 0.0001$) e, assim, para a análise, não se pôde considerar os efeitos cura, copolímero e fibras separadamente. Dessa forma, para verificar melhor a combinação entre os fatores, foi realizado o teste de Duncan para comparações múltiplas de médias.

Conforme tabela de comparações múltiplas de Duncan, apresentada anteriormente, observa-se que a energia média do composto com 40% de copolímero, 2,5% de fibras e 28 dias de cura foi diferente das energias médias das demais argamassas. O nível de significância para as comparações foi de 5%.

III.IV – ADEQUABILIDADE DO MODELO

figura IX – Adequabilidade do modelo (Resiliência)

Observa-se, pelo gráfico acima, que o modelo é adequado, pois o mesmo atendeu às suposições de normalidade, homocedasticidade e independência nos resíduos.

III.V – CONCLUSÃO

Na análise da combinação entre os três níveis de “copolímero”, os três níveis de “fibras” e os dois “tempos de cura” testados, constatou-se a presença de interação entre todos os fatores.

A energia média do composto com 40% de copolímero, 2,5% de fibras e 28 dias de cura foi diferente das energias médias das demais argamassas.

IV – RESISTÊNCIA AO IMPACTO

Neste relatório, foi comparada, estatisticamente, a combinação entre três níveis de “fibras” e três níveis de “copolímero”, utilizados para produção dos compostos, com o objetivo de determinar, em caso de interação entre os fatores, qual deles resultou em maior resistência ao impacto ou, então, quais fatores foram mais importantes e quais foram os níveis para obtenção das melhores respostas.

IV.I – DELINEAMENTO

Experimento fatorial (2 fatores) com medidas repetidas, não balanceado e de efeitos fixos.

Níveis de copolímero testados:

- 1 – 10%;
- 2 – 20%;
- 3 – 40% .

Níveis de fibra testados:

- 1 – 0%;
- 2 – 2,5%;
- 3 – 5%.

IV.II – DADOS

tabela XIII – Dados dos ensaios de impacto aos 28 dias

Va/ VeoVa	Fibras	Impacto	Va/ VeoVa	Fibras	Impacto	Va/ VeoVa	Fibras	Impacto
10	0	0,0018	10	5	0,0050	40	0	0,0017
10	0	0,0016	10	5	0,0049	40	0	0,0014
10	0	0,0018	20	0	0,0014	40	0	0,0015
10	0	0,0017	20	0	0,0014	40	0	0,0015
10	0	0,0015	20	0	0,0012	40	0	0,0016
10	0	0,0016	20	0	0,0011	40	0	0,0015
10	0	0,0016	20	0	0,0018	40	0	0,0016
10	0	0,0015	20	0	0,0015	40	0	0,0014
10	0	0,0018	20	0	0,0014	40	0	0,0016
10	0	0,0018	20	0	0,0015	40	0	0,0020
10	0	0,0014	20	0	0,0015	40	0	0,0018
10	0	0,0016	20	0	0,0013	40	0	0,0017
10	0	0,0015	20	0	0,0014	40	0	0,0015
10	0	0,0017	20	0	0,0013	40	2,5	0,0052
10	0	0,0014	20	0	0,0015	40	2,5	0,0039
10	0	0,0015	20	2,5	0,0049	40	2,5	0,0054
10	2,5	0,0039	20	2,5	0,0040	40	2,5	0,0051
10	2,5	0,0047	20	2,5	0,0047	40	2,5	0,0049
10	2,5	0,0057	20	2,5	0,0040	40	2,5	0,0059
10	2,5	0,0044	20	2,5	0,0042	40	2,5	0,0061
10	2,5	0,0043	20	2,5	0,0039	40	2,5	0,0056
10	2,5	0,0046	20	2,5	0,0038	40	2,5	0,0044
10	2,5	0,0043	20	2,5	0,0037	40	2,5	0,0047
10	2,5	0,0052	20	2,5	0,0047	40	2,5	0,0047
10	2,5	0,0046	20	2,5	0,0035	40	2,5	0,0050
10	2,5	0,0050	20	2,5	0,0043	40	2,5	0,0042
10	2,5	0,0052	20	5	0,0051	40	5	0,0047
10	5	0,0082	20	5	0,0070	40	5	0,0044
10	5	0,0046	20	5	0,0054	40	5	0,0047
10	5	0,0059	20	5	0,0057	40	5	0,0050
10	5	0,0053	20	5	0,0049	40	5	0,0063
10	5	0,0050	20	5	0,0042	40	5	0,0054
10	5	0,0061	20	5	0,0048	40	5	0,0051
10	5	0,0061	20	5	0,0050	40	5	0,0041
10	5	0,0046	20	5	0,0041	40	5	0,0066
10	5	0,0081	20	5	0,0038	40	5	0,0040
10	5	0,0063	40	0	0,0014	40	5	0,0040

IV.III – ANÁLISE

figura X – Média e desvio-padrão dos compostos (res. ao impacto)

tabela XIV – Estatística descritiva dos ensaios de impacto

Estatística Descritiva				
copolímero	Fibras	resistência média	desvio-padrão	N
10%	0%	0,0016	0,0001	16
10%	2,5%	0,0047	0,0005	11
10%	5%	0,0058	0,0012	12
20%	0%	0,0014	0,0002	13
20%	2,5%	0,0042	0,0005	11
20%	5%	0,0050	0,0009	10
40%	0%	0,0016	0,0002	14
40%	2,5%	0,0050	0,0007	13
40%	5%	0,0049	0,0009	11

figura XI – Influência dos fatores (res. impacto)

tabela XV –Análise de Variância dos resultados de impacto

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr > F
Polímero	2	0,068	0,034	9,630	0,000
Fibras	2	6,674	3,337	942,470	<,0001
Polímero*Fibras	4	0,034	0,009	2,430	0,053

Na análise de variância realizada, os dados da resposta (resistência) sofreram uma transformação ($\log(\text{resistência})$) para satisfazer a condição de normalidade nos resíduos. O R^2 obtido com o ajuste foi de 94,9%, ou seja, o modelo explica 94,9% da variabilidade existente nos dados.

O gráfico acima indica a presença de interação, que foi confirmada pela Análise de Variância ($p\text{-valor}=0,053$). Assim, não se pôde considerar os efeitos do copolímero e das fibras separadamente. Dessa forma, para buscar a melhor combinação entre os fatores, foi então realizado o teste de Duncan para comparações múltiplas de médias, apresentado na tabela a seguir.

tabela XVI - Tabela de Duncan (res. impacto)

Médias com a mesma letra não são significativamente diferentes.				
Agrupamento de Duncan	Média	N	Polímero	Fibras
A	0,0016	16	40	0
B	0,0047	11	40	2,5
B				
B	0,0058	12	10	5
B				
B	0,0014	13	10	0
B				
B	0,0042	11	10	2,5
C	0,005	10	20	2,5
D	0,0016	14	20	0
D				
D	0,005	13	20	5
E	0,0049	11	40	5

Médias com a mesma letra não são significativamente diferentes.				
Agrupamento de Duncan	Média	N	Polímero	Fibras
A	0,0058	12	10	5
B	0,0050	13	40	2,5
B				
B	0,0050	10	20	5
B				
B	0,0049	11	40	5
B				
B	0,0047	11	10	2,5
C	0,0042	11	20	2,5
D	0,0016	16	10	0
D				
D	0,0016	14	40	0
E	0,0014	13	20	0

Na tabela de comparações múltiplas de Duncan, observa-se que a resistência média do composto 10% copolímero e 5% fibras foi maior que as resistências médias dos demais compostos e a resistência média dos compostos sem fibras foi inferior às resistências médias das demais argamassas.

IV.IV – ADEQUABILIDADE DO MODELO

figura XII – Adequabilidade do modelo (res. impacto)

Observa-se, pelos gráficos da figura XII, que o modelo é adequado, ou seja, atendeu às suposições de normalidade (pelo teste de Anderson-Darling $p\text{-valor}=0.117$), homocedasticidade e independência nos resíduos.

IV.V – CONCLUSÃO

Na análise da combinação entre os três níveis de “copolímero” e os três níveis de “fibras”, constatou-se a presença de interação entre os dois fatores.

A resistência média do composto com 10% de copolímero e 5% de fibras foi superior às resistências médias das demais argamassas.

A resistência média dos compostos com e sem fibras foi inferior às resistências médias das demais argamassas.

V – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO ANEXO A

Montgomery, D. C. Design and Analysis of Experiments, John Wiley & Sons, 4ª edição, p. 276 – 281

Vieira, Sônia & Hoffmann, Rodolfo. Estatística Experimental, Editora Atlas, São Paulo, 5ª edição, 1989.

Carpinetti, Luiz C. R. Planejamento e Análise de Experimentos, Editora USP, São Carlos, 2000.

ANEXO B

figura XIII – Modelo hipotético da adesão por pontes de hidrogênio entre a poliamida 6.6 e o copolímero Va/VeoVa

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFRIDI, M.U.K.; OHAMA, Y.; IQBAL, M.Z. & DEMURA, K. Behavior of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in polymer modified mortars. *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, vol. 11, n.4, p.235-244, 1989.
- AFRIDI, M.U.K.; OHAMA, Y.; DEMURA, K. & IQBAL, M.Z. Development of polymer films by the coalescence of polymer particles in powdered and aqueous polymer-modified mortars. *Cement and Concrete Research*, vol. 33, p. 1715-1721, 2003.
- AİTCIN, P. *Concreto de Alto Desempenho*. São Paulo, PINI, 2000.
- ALFIERI, P. *As fibras sintéticas*, 1999. (Relatório Técnico, 99)
- BALAGURU, P. Contribution of fiber to crack reduction of cement composites during the initial and final setting period. *ACI Materials Journal*, vol. 91, nº 3, p.260-288, 1994.
- BALENDRAN, R. V.; PANG, H.W.; WEN, H. X. Use of scanning electron microscopy in concrete studies. *Structural Survey*, v.16, nº3, 11p., 1998.
- BARNES, B. D. et al. The Contact Zone Between Portland cement Pastes and Glass Aggregate Surfaces. *Cement and Concrete Research*, vol.8, p. 263-268, 1978.
- BENTUR, A. Cementitious materials – Nine millenia and a new century: Past, present and future. *Journal of Materials in Civil Engineering*, Jan./Feb., p.2-22, 2002.
- BENTUR, A.; PELED, A. & YANKELEVSKY, D. Enhanced bonding of low modulus polymer fibers-cement matrix by means crimped geometry. *Cement and Concrete Research*, vol. 237, p.1089-1111, 1997.
- BENTUR, A. & MINDESS, S. *Fibre Reinforced Cementitious Composites*. Elsevier Applied Science, London and New York, 1990.
- BENTUR, A. & MONTEIRO, P. J. M. *Microstructure of High Strength Concrete*. Rilem Committee Report. Paris, 1990.
- BORBA, C. D. G. *Obtenção e caracterização de vitrocerâmicos de nefelina: medição de tamanho cristalino e quantificação de fases por difração de raios-X*. Florianópolis, 2000, 137p. Tese (Doutorado). PGMAT//UFSC.

- CESTARI, D.J. O Efeito da adição do copolímero Vinil VeoVa em argamassas de revestimento. UNICAMP, Dissertação de mestrado, 154p., 2001.
- CHANDRA,S & FLODIN; P. Interactions of polymers and organic admixtures on Portland Cement Hydration, *Cement Concrete Research*, vol.17, p.975-890, 1990.
- CHEN, J.J.; THOMAS, J.J.; TAYLOR, H.F.W.; JENNINGS, H. M. Solubility and Structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, vol. 34, p. 1499-1519, 2004.
- CHODOUNSKY, M.A.; BINA, P. Concretos Poliméricos. In: 39ª Reunião do Ibracon, São Paulo, 1997. *Anais*. São Paulo, Ibracon,1997. Vol 1, p.297-310.
- DIAMOND, S. Cement Pastes: Rheology, Evolution of the Properties and Structure, IN: International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, 1980, v.4, p.113-123.
- DUNSTAN, I. Fibre reinforced cement and concrete: research into practice. In: Rilem Symposia, FRC-86 Symposium, 14 to 17 July 1986, Sheffield, UK.
- ESCALANTE-GARCIA, J.I.; MENDONZA, G.; SHARP, J.H. Indirect determination of the Ca/Si ratio of the C-S-H gel in Portland cement. *Cement and Concrete Research*, nº 29, p. 1999-2003, 1999.
- FARRAN, J. Contribution Minéralogique à L'étude de L'Adhérence entre les Constituants Hydratés des Ciments et les Matériaux de Construction. Paris, Juil/Aoul, 155-172, 1956.
- FU, X. & CHUNG, D.D.L. Improving the bond strength between steel rebar and concrete by ozone treatment of rebar and polymer addition to concrete. *Cement and Concrete Research*, vol. 27, p. 643-648, 1997.
- FUNDAÇÃO VANZOLINI. A competitividade das cadeias produtivas da indústria têxtil baseadas em fibras químicas, 2001. (BNDS, Relatório Final do Estudo, 79)
- FOWLER, D. W. Polymers in concrete: a vision for the 21st century. *Cement & Concrete Composites*, vol.21, p.449-452, 1999.
- GOODHEW, P. J.; HUMPEHREYS, V. M. *Electron Microscopy and Analysis*. London, Taylor & Francis, 2º Ed., 1988.
- IGARASHI, S; BENTUR, A. & MINDESS, S. The effect of processing on the bond and interfaces in steel fiber reinforced cement composites. *Cement and Concrete Research*, vol. 18, p. 313-322, 1996.
- KANDA, T. & LI, V. Effect of fiber strength and fiber-matrix interface on crack bridging in cement composites. *Journal of Engineering Mechanics*, mar., p.290-299, 1999.
- KIM, J. & ROBERTSON, R. E. Effects of polyvinyl alcohol on aggregate-paste bond strength and the interfacial transition zone. *Adv. Cem Bas Mat*, vol. 8, p. 66-76, 1998.
- KIYOHARA, P. K. Estudo da interface crisotila-cimento Portland em compósitos de fibrocimento por métodos ópticos eletrônicos. Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, tese de doutorado, 123p., 1991.

- KURTZ, S. & BALAGURU, P. Post crack creep of polymeric fiber-reinforced concrete in flexure. *Cement and Concrete Research*, vol. 30, p. 183+-190, 2000.
- LI, V.; WU, C.; WANG, S.; OGAWA, A. & SAITO, T. Interface tailoring for strain-hardening polyvinyl alcohol – Engineered Cementitious Composite (PVA-ECC). *ACI Materials Journal*, p.463-471, Set./Oct., 2002.
- MANGAT, P.S. & SWAMY, R. N. Some properties of fibre-polymer concrete systems. *Matériaux et Constructions*, vol. 10, nº 60, p.339-349, 1985.
- MELO, A. B. Influência da cura térmica (vapor) sob pressão atmosférica no desenvolvimento da microestrutura do concreto. São Carlos, 2000. 271p. Tese (Doutorado) – IFSC/INTER, Universidade de São Paulo.
- MONTEIRO, P. J. M. The Aggregate-mortar Interface. *Cement and Concrete Research*, vol.15, p.953-958, 1985.
- MONTEIRO, P. J. M. & METHA, P. K. Ettringite Formation on the Aggregate-Cement Paste Interface. *Cement And Concrete Research*, vol.15, p.378-390, 1985.
- NAAMAN, A. Engineered steel fibers with optimal properties for reinforced of cement composites. *Journal of Advanced Concrete Technology*, vol.1, nº3, p. 241-252, 2003.
- NEVILLE, A. M. *Propriedades do Concreto*. São Paulo, PINI, 1982.
- OHAMA, Y. Polymer-base admixtures. *Cement and Concrete Composites*, vol.20, p.189-212, 1998.
- OHAMA, Y. Recent Progress in Concrete-Polymer Composites. *Advanced Cement Bas. Materials*, v.5, p.31-40, 1997.
- PATEL, J. K.; DESAR, N.B. & RANA, J.C. Properties and applications of steel, polypropylene and polyester fiber reinforced concrete. *Fibre reinforced cements and concretes – Recent developments*, RLE, 1989.
- PAULON, V. A. Estudos da microestrutura da zona de transição entre a pasta de cimento e o agregado. Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, tese de doutorado, 190p., 1991.
- PELED, A. & BENTUR, A. Quantitative description of the pull-out behavior of crimped yarns from cement matrix. *Journal of Materials in Civil Engineering*, Nov./Dec., p. 537-544, 2003.
- PELED, A. & BENTUR, A. Geometrical characteristics and efficiency of textile fabrics for reinforcing cement composites. *Cement and Concrete Research*, vol. 30, p. 781-790, 2000.
- PERRIN, B. et al. Existence D'une Auréole de Transition entre les Granulats D'un Mortier ou D'un Béton et la Masse de la Pâte de Ciment Hydraté, Consequences sur les Propriétés Mécaniques. Paris, C. R. Sc.1972.
- RAHMAN, Md. M.; NAGASAKI, S.; TANAKA, S. A model for dissolution of CaO-SiO₂-H₂O gel at Ca/Si>1. *Cement and Concrete Research*, nº 29, p. 1091-1097, 1999.

- REDON, C.; LI, V; ASCE, F.; HOSHIRO, H.; SAITO, T. & OGAWA, A. Measuring and modifying interface properties of PVA fibers in ECC matrix. *Journal of Materials in Civil Engineering*, Nov./Dec., p. 339-406, 2001.
- ROMUALDI, J. P. & MANDEL, J. A. Tensile Strength of Concrete Affected by Uniformly Distributed Closely Spaced Short Lengths of Wire Reinforcement. *ACI Journal*, Jun, Vol. 61, No. 6, pp. 657-671. 1964.
- ROSSIGNOLO, J.A. Microconcretos leves de alto desempenho modificados com SB para pré-fabricados de pequena espessura – Estudo das propriedades e da Interface entre pasta de cimento e agregado. São Carlos, 2000. Tese (Doutorado) – IFSC/INTER, Universidade de São Paulo.
- SAVASTANO Jr., H. Zona de transição entre fibras e pasta de cimento Portland: Caracterização e inter-relação com as propriedades mecânicas do compósito. Universidade de São Paulo, Tese de doutorado, Escola Politécnica, 249p., 1992.
- SCRIVENER, K. L. The microstructure of concrete. In: *Materials Science of Concrete*, p. 127-161, 1988.
- SHAH, S. & OUYANG, C. Mechanical behavior of fiber-reinforced cement-based composites. *Journal of America Ceramic Society*, vol. 74, p. 2727-39 e 2947-53, 1991.
- SHELL CHEMICALS. An introduction to VeoVa monomers, 1999. (Relatório Técnico Shell Chemicals)
- SILVA, D. A. Efeitos dos polímeros HEC e EVA na microestrutura de pastas de cimento Portland. UFSC, Tese de Doutorado, 246p., 2001.
- SILVA, L.F. *Comportamento à Flexão de Placas de Argamassa Armada com Fibras de Aço Onduladas*. São Paulo, 1990. 145p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- SILVERTEIN, R.M.; BASSLER, C.; MORRIL, T.C. *Spectrometric identification of Organic Compounds*. New York, 5º ed., 1991.
- SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, São Paulo, Editora Blücher, vol.1, 1989.
- STORTE, M. *Látex Estireno-Butadieno: Aplicações em concreto de cimento e polímero*. São Paulo, Palanca Editora Técnica, 1991.
- SWEDISH CEMENT AND CONCRETE RESEARCH INSTITUTE. Leaching performance of concrete based on studies of samples from old concrete constructions. Technical Report TR-01-27, september, 2001.
- TANESI, J. & FIGUEIREDO, A. D. Materiais com fibras de polipropileno para construção civil. In: *Congresso Internacional de não tecidos e tecidos técnicos*, São Paulo, 1999.
- TAYLOR, T.F.W. *Química de los cementos*. Bilbao, Urno, 1967.
- TEZUKA, Y. *Concreto Armado com Fibras*. São Paulo, ABCP, 1989.

WALTERS, D.G. What are latexes? Concrete International: Design & Construction. Vol.9, nº12, dez., 1987

WU, H. & Li, V.C. Fiber/cement interface tailoring with plasma treatment. Cement & Concrete Composites nº 21, pp. 205-212, 1999.