

# CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS



Dissertação de Mestrado

Rithyeli Lage Souza

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE EPÓXI/FIBRA DE VIDRO (50:50) REFORÇADOS COM GRAFENO PARA UTILIZAÇÃO COMO VERGALHÕES NA CONSTRUÇÃO CIVIL

> Belo Horizonte Outubro / 2022

**Rithyeli Lage Souza** 

# OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE EPÓXI/FIBRA DE VIDRO (50:50) REFORÇADOS COM GRAFENO PARA UTILIZAÇÃO COMO VERGALHÕES NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Dissertação apresentada à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

Belo Horizonte Outubro / 2022

# Souza, Rithyeli Lage. S7290 Obtenção e caracterização de compósitos de epóxi/fibra de vidro (50:50) reforçados com grafeno para utilização como vergalhões na construção civil / Rithyeli Lage Souza. – 2022. 134 f. : il. Orientador: Sidney Nicodemos da Silva. Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2022. Bibliografia. 1. Materiais compósitos. 2. Resinas epoxi. 3. Fibras de vidro. 4. Nanocompósitos (Materiais). 5. Grafeno. 6. Barras de aço. I. Silva, Sidney Nicodemos da. II. Título.

Ficha elaborada pela Biblioteca - *campus* Nova Suíça - CEFET-MG Bibliotecária: Rosiane Maria Oliveira Gonçalves - CRB6-2660



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS - NS



#### ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº 41/2022 - POSMAT (11.52.07)

Nº do Protocolo: 23062.055620/2022-71

Belo Horizonte-MG, 27 de outubro de 2022.

#### DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

#### "CONVITE DEFESA DE DISSERTAÇÃO: "OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE EPÓXI/FIBRA DE VIDRO (50:50) REFORÇADOS COM GRAFENO PARA UTILIZAÇÃO COMO VERGALHÕES NA CONSTRUÇÃO CIVIL".

Autor: Rithyeli Lage Souza

Orientador: Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou em 28 de outubro de 2022 esta Dissertação:

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva (ORIENTADOR) Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ivete Peixoto Silva (EXAMINADOR INTERNO) Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Prof. Dr. Mateus Justino da Silva (EXAMINADOR EXTERNO) Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG

> (Assinado digitalmente em 06/11/2022 21:19) IVETE PEIXOTO PINHEIRO SILVA PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO CAP (11.68.01) Matrícula: ###06#3

> (Assinado digitalmente em 08/11/2022 10:52) SIDNEY NICODEMOS DA SILVA PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO DF (11.56.10) Matrícula: ###199#7

(Assinado digitalmente em 02/11/2022 20:20) MATEUS JUSTINO DA SILVA PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO DET (11.55.11) Matrícula: ###689#5 Visualize o documento original em <u>https://sig.cefetmg.br/public/documentos/index.jsp</u> informando seu número: **41**, ano: **2022**, tipo: **ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO**, data de emissão: **27/10/2022** e o código de verificação: **a746f4cf3d** 

#### AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por ter me direcionado e capacitado para o desenvolvimento deste trabalho. Porque Dele, por Ele e para Ele são todas as coisas!

Ao Professor Dr. Sidney Nicodemos da Silva pela oportunidade de realização deste trabalho, pela atenção, paciência e orientação, por toda assistência prestada ao longo da pesquisa e por estar presente em todas as fases desta pesquisa.

À empresa Alltec de São José dos Campos pela parceria e confecção dos componentes da pesquisa que permitiram a execução deste trabalho e à empresa Graphen Pesquisa e Tecnologia Ltda pelas amostras de grafenos.

Ao colega de mestrado Silvio Osório pela parceria, generosidade e cooperação durante a realização do trabalho.

Aos professores Dr. Wellington Lopes, Dr. Augusto Bezerra e Dr. João Paulo pela disponibilidade e suporte técnico na realização dos ensaios mecânicos.

Ao Professor Dr. Mateus Justino da Silva e a Professora Dra. Ivete Peixoto Pinheiro pelo envolvimento, disponibilidade e incentivo à pesquisa e por aceitar o convite de participação na banca.

Aos técnicos do DEMAT, Jorge Wanderson Barbosa e Bruno Cordeiro Silva pela paciência e auxílio na execução dos ensaios e no desenvolvimento das atividades experimentais deste trabalho.

À PUC-Minas pela oportunidade de realização da microscopia eletrônica de varredura, em especial a profa. Sara Dafé e a técnica Edilene Braga pela atenção e colaboração.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Centro Federal Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) pelo financiamento e regulamentação do curso e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela bolsa de fomento que possibilitou a realização deste trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram, apoiaram, incentivaram e torceram pela conclusão deste trabalho.

"Não podemos esperar construir um mundo melhor sem melhorar os indivíduos. Cada um de nós deve trabalhar na sua própria melhora."

#### RESUMO

A literatura vem demonstrando que recentes desenvolvimentos de novos nanocompósitos podem exibir aprimoramentos com vantagens comparativas nas propriedades mecânicas, térmicas e/ou triboquímicas, lhes conferindo viabilidade técnica e econômica, para usos na indústria da construção civil. Uma das aplicações potenciais seria a otimização microestrutural e físico-químicas dos compósitos de matriz polimérica epóxi reforçados com fibra de vidro para confecção de vergalhões de GFRP (Glass Fiber Reinforced Polymer) e/ou, em especial, nos nanocompósitos desta mesma matriz reforçados com nanotubos e/ou grafenos. Embora, o aço seja hoje um dos materiais mais utilizados na construção civil, possuindo um desempenho mecânico muito satisfatório, no entanto, apresenta como principal desvantagem sua susceptibilidade a corrosão/erosão, afetando a sua integridade estrutural reduzindo a vida útil em servico ou durabilidade do concreto armado, principalmente pelo acúmulo de umidade, água do mar ou por fenômenos como chuvas ácidas. Assim, a combinação desse tipo de nanocompósito utilizando fibra de vidro e grafeno podem representar um aumento considerável em suas propriedades. Neste trabalho foram confeccionados corpos de prova de vergalhões GFRP a partir de 5 composições distintas: 2 compósitos de matriz epóxi/fibras de vidro 50:50 m/m com fibras orientada (rover) e o outra com fibras picada (FVP), e 3 outras variações nanocompósitos de grafeno (com 0,30%, 0,50% e 0,70% m/m). Foram na sequência realizadas caracterizações físico-químicas e avaliadas as propriedades mecânicas, triboquimicas e térmicas de corpos de prova (CPs) dos vergalhões de GFRP confeccionados. Por meio das microanálises obtidas na microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de análises química por espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS) foi possível obter a porcentagem de carbono, a dispersão e distribuição das fibras de vidro e das nanoplacas de grafeno, bem como avaliar a morfologia dos compósitos. Nas amostras dos vergalhões de GFRP foram realizados ensaios térmicos (DSC, TGA, ensaio de difusividade térmica por meio do método flash laser), mecânicos (flexão em 3 pontos e impacto) e de degradação salina para avaliação do tipo de desgaste triboquímico dos nanocompósitos com o objetivo de comparações dessas propriedades entre eles e também em relação aos vergalhões metálicos (CA50). A avaliação dos nanocompósitos com MEV/EDS mostrou um pequeno aumento de carbono à medida que a concentração de grafeno aumenta nas amostras, confirmando a presença do grafeno adicionado durante o processamento dos CPs. Os valores obtidos para a resistência à flexão em 3 pontos mostraram que houve variação significativa desta propriedade para os diferentes compósitos, para a amostra G05 (0.5% de grafeno), o valor da resistência na flexão teve ganho de 41,1% em relação a amostra Rover (0% de grafeno), atingindo (80,8±1,0) MPa. Também os valores obtidos nos ensaios de impacto mostraram que a adição de grafeno no compósito também promoveu uma elevação significativa da resistência ao impacto em comparação a amostra Rover compósito tradicional, tendo a amostra G07 apresentado um aumento na resistência ao impacto de 43,5% em relação à amostra Rover. Os resultados compilados indicam que os nanocompósitos com grafenos para vergalhões GFRP possuem inúmeras vantagens competitivas em relação aos vergalhões de aço, podendo ser uma opção futura para trade-off em construções e.g. em ambientes maritimos.

**Palavras-chave**: compósitos epóxi e fibra de vidro, nanocompósitos com grafeno, vergalhões de GFRP.

#### ABSTRACT

The literature has shown that recent developments of new nanocomposites can show improvements with comparative advantages in mechanical, thermal and/or tribochemical properties, giving them technical and economic feasibility for use in the civil construction industry. One of the potential applications would be the microstructural and physicochemical optimization of epoxy polymer matrix composites reinforced with glass fiber for making GFRP (Glass Fiber Reinforced Polymer) rebars and/or, in particular, in nanocomposites of this same matrix reinforced with nanotubes and/or graphenes. In addition, steel is today one of the most used materials in civil construction, having a very satisfactory mechanical performance, however, its main disadvantage is its susceptibility to corrosion/erosion, affecting its structural integrity, reducing the useful life in service or durability of concrete reinforced, mainly by the accumulation of humidity, sea water or by phenomena such as acid rain. Thus, the combination of this type of nanocomposite using fiberglass and graphene can represent a considerable increase in its properties. In this work, specimens of GFRP rebar were made from 5 different compositions: 2 composites of epoxy matrix/glass fibers 50:50 m/m with oriented fibers (rover) and the other with chopped fibers (FVP), and 3 other variations graphene nanocomposites (with 0.30%, 0.50% and 0.70% w/w). Subsequently, physicochemical characterizations were carried out and the mechanical, tribochemical and thermal properties of specimens (CPs) of the GFRP rebars were evaluated. Through the microanalyses obtained in scanning electron microscopy (SEM) and chemical analysis by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) it was possible to obtain the percentage of carbon, the dispersion and distribution of glass fibers and graphene nanoplates, as well as evaluating the morphology of the composites. Thermal (DSC, TGA, thermal diffusivity test using the flash laser method), mechanical (3-point bending and impact) and saline degradation tests were carried out on the GFRP rebar samples to evaluate the type of tribochemical wear of the nanocomposites with the objective of comparisons of these properties between them and also in relation to metallic rebars (CA50). The evaluation of the nanocomposites with SEM/EDS showed a slight increase in carbon as the graphene concentration increases in the samples, confirming the presence of graphene added during the processing of the CPs. The values obtained for the flexural strength at 3 points showed that there was a significant variation of this property for the different composites, for the sample G05 (0.5% graphene), the flexural strength value had a gain of 41.1% in compared to the Rover sample (0% graphene), reaching (80.8±1.0) MPa. In addition, the values obtained in the impact tests showed that the addition of graphene in the composite also promoted a significant increase in impact resistance compared to the traditional composite Rover sample, with the G07 sample showing an increase in impact resistance of 43.5% in compared to the Rover sample. The compiled results indicate that graphene nanocomposites for GFRP rebars have numerous competitive advantages over steel rebars, and may be a future option for trade-off in constructions in marine environments.

**Keywords**: epoxy and fiberglass composites, graphene nanocomposites, GFRP rebar.

## **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 - Eficácia do reforço em relação a diferentes orientações da fibra de vidro em
compósitos29
Figura 2 - Desenvolvimento da nanotecnologia ao longo da história
Figura 3 - Formas de carbono ligado por sp2. (a) Fulereno (0D), (b) nanotubos de
carbono de parede simples (1D), (c) grafeno (2D), (d) grafite (3D)
Figura 4 - Ilustração da folha de grafeno37
Figura 5 - Comparação de movimentação de elétrons em materiais semincondutoes e
no grafeno
Figura 6 - Comparação do módulo de Young em diversos materiais
Figura 7 - Esquema de distribuições das nanoparticulas nas matrizes das amostras.
a) boa dispersão e distribuição ruim b) dispersão e distribuição ruins c) boa dispersão
e distribuição ruim d) boas dispersões e distribuições43
Figura 8 - Tipos de vergalhões de FRP44
Figura 9 - Tipos de superfície dos vergalhões nervurados de FRP: (A) fibra enrolada
helicoidalmente, (B) fibra enrolada helicoidalmente e revestimento de com areia e (C)
com conformação na resina45
Figura 10 - Vergalhão de fibra de vidro submetida ao esforço de cisalhamento
transversal48
Figura 11 - Diagrama tensão x deformação dos polímeros reforçados com fibras de
aramida (AFRP), basalto (BFRP), carbono (CFRP) e vidro (GFRP) e do aço
convencional49
Figura 12 - Esquematização da reação de termoxidativa e danos à matriz polimérica,
com o aparecimento de microtrincas na superfície dos vergalhões de GFRP52
Figura 13 - Variação da resistência à tração de acordo com o diâmetro do vergalhão
de GFRP e o aumento de temperatura53
Figura 14 - Fluxograma do processamento do compósito da amostra Rover e FVP de
resina pura
Figura 15 - Fluxograma do processamento dos nanocompósitos (amostras G03, G05
e G07) dispersão da resina epóxi com adição de Grafeno63
Figura 16 - Processamento dos vergalhões de nanocompósitos de GFRP64
Figura 17 - Difusivímetro QuadruFlash 1200 utilizado para o ensaio de difusividade
térmica69

Figura 18 - Modelização para o método quadrupolo térmico
Figura 19 - Máquina universal de ensaios mecânicos para o ensaio de flexão em 3
pontos
Figura 20 - Máquina para o ensaio de impacto Charpy72
Figura 21 - a) Molde inicial b) Molde adaptado74
Figura 22 - Vergalhões GFRP fabricados75
Figura 23 - Fotomicrografia de MEV da microestrutura do vergalhão (G03) de GFRP
na matriz de epóxi LY5052, detalhe de uma bolha76
Figura 24 - Fotomicrografia de MEV da amostra G03, com as medições dos diâmetros
das fibras e com as setas indicam as nanoplacas de grafenos77
Figura 25 - Fotomicrografia de MO da microestrutura do vergalhão (G03) de GFRP
com 0,3% de grafeno, as setas indicam as fibras de vidro longitudinais e as
nanoplacas de grafenos78
Figura 26 - Fotomicrografia de MEV amostra G03 (ampliação 2200x), as setas indicam
as nanoplacas de grafenos79
Figura 27 - Fotomicrografias de MEV da amostra G03 detalhes da matriz, da
distribuição das fibras e com as setas indicando as nanoplacas de grafenos80
Figura 28 - Fotomicrografia de MEV da microestrutura do vergalhão (G05) de GFRP
com 0,5% de grafeno, as setas indicam as nanoplacas de grafenos
Figura 29 - Fotomicrografia de MEV da microestrutura do vergalhão (G07) de GFRP
com 0,7% de grafeno, as setas indicam as nanoplacas de grafenos
Figura 30 - Fotomicrografia de MEV da microestrutura do vergalhão de GFRP com
fibra de vidro picada (FVP)83
Figura 31 - Fotomicrografia de MEV da microestrutura do vergalhão de GFRP com
fibra de vidro longitudinais (Rover)84
Figura 32 - Difratogramas (DRX) dos vergalhões de GFRP
Figura 33 - Curva DSC de aquecimento para os compósitos
Figura 34 - Curva DSC de aquecimento para os compósitos90
Figura 35 – Comparação da difusividade térmica para os compósitos
Figura 36 - Amostras dos vergalhões de aço e GFRP após ensaios de corrosão por
48 dias93
Figura 37 - Produto de corrosão na superfície do vergalhão de aço
Figura 38 - Solução salina (NaCl) com produtos da corrosão do vergalhão de aço94

Figura 39 - Ensaio de corrosão dos vergalhões de aço e de GFRP em solução salina
(NaCl) por 48 dias, com a variação de massa (%)95
Figura 40 – Ajuste logarítmico da curva de corrosão dos vergalhões de aço e de GFRP
em solução salina (NaCl), com a perda de massa (g) ponderada96
Figura 41 - Ensaio de corrosão dos vergalhões de aço e de GFRP em solução salina
(NaCl) por 48 dias, com a perda de massa (g) acumulada97
Figura 42 - Curvas tensão vs deformação a flexão dos compósitos com fibra picada
(FVP)
Figura 43 - Curvas tensão vs deformação a flexão dos compósitos com 0% de grafeno
(Rover)
Figura 44 - Curvas tensão vs deformação a flexão dos compósitos com 0,3% de
grafeno (G03)
Figura 45 - Curvas tensão vs deformação a flexão dos compósitos com 0,5% de
grafeno (G05)
Figura 46 - Curvas tensão vs deformação a flexão dos nanocompósitos com 0,7% de
grafeno (G07)100
Figura 47 - Amostras após o ensaio de impacto103
Figura 48 - Amostras G07 após o ensaio de impacto104
Figura 49 - Comparativo de fraturas entre as amostras G07 e FVP105
Figura 50 - Processo de produção do vergalhão106
Figura 51 - Processo de fabricação dos vergalhões de GFRP com nervuras helicoidais
Figura 52 - Tensão da aderência versus deslizamento entre os três tipos de barras:
Aço, GFRP e CFRP109
Figura 53 - Tensões de tração na barra, ruptura da barra versus ruptura da aderência
Figura 54 - Diagrama de tensão e deformação médias por diâmetro110
Figura 55 - Resistência à Ruptura 112

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas de algumas resinas
Tabela 2 - Propriedades das fibras de carbono, vidro e aramida27
Tabela 3 - Tipos de fibra de vidro e suas principais aplicações
Tabela 4 - Propriedades de fibras de vidro tipo E.    28
Tabela 5 - Classificação dos vergalhões de GFRP conforme diâmetro e resistência à
tração, de acordo com a ASTM D795744
Tabela 6 - Coeficiente de expansão térmica (CET) típico do concreto, do vergalhão de
GFRP e do aço46
Tabela 7 - Resistência à tração dos vergalhões de GFRP expostos à elevadas
temperaturas55
Tabela 8 - Grupos amostrais (% em massa) de grafeno na matriz polimérica59
Tabela 9 - Fibras de vidro utilizadas nos compósitos60
Tabela 10 - Compósitos de resina epóxi e nanomateriais61
Tabela 11 - Composição química do Sistema epóxi LY505265
Tabela 12 - Características mecânicas e viscodidade do sistema epóxi LY505265
Tabela 13 - Palavras-Chave73
Tabela 14 - Média e o desvio padrão dos diâmetros das fibras de vidro77
Tabela 15 - EDS do nanocompósito (G03) com 0,3% de grafeno80
Tabela 16 - EDS do nanocompósito (G05) com 0,5% de grafeno81
Tabela 17 - EDS do nanocompósito (G07) com 0,7% de grafeno82
Tabela 18 - EDS do compósito com fibra de vidro picada (FVP)83
Tabela 19 - EDS do compósito com fibra de vidro longitudinais (Rover)84
Tabela 20 - Espectrometria por fluorescência de Raios X (XRF) dos compósitos e
nanocompósitos85
Tabela 21 - Propriedades térmicas relevantes para a resina, os compósitos e os
nanocompósitos
Tabela 22 - Difusividade térmica dos vergalhões de GFRP91
Tabela 23 - Resultado da pesagem dos vergalhões de aço e de GFRP por 48 dias de
imersão na solução salina94
Tabela 24 - Valores da tensão de flexão em 3 pontos para as amostras100
Tabela 25 – Módulo de Elasticidade através do ensaio de flexão em 3 pontos para as
amostras101

abela 26 - Valores de resistência ao impacto para as amostras
abela 27 - Valores da energia absorvida do ensaio de impacto para as amostras
abela 28 - Resumo dos dados do ensaio de tração para barras de aço110
abela 29 - Vantagens e Desvantagens dos vergalhões GFRP em relação ao
ergalhões de aço11 <sup>,</sup>

# LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- °C Graus Celcius
- AISI American Iron and Steel Institute
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Óxido de alumínio
- CA 50 Aço carbono do tipo CA 50
- CaCl<sub>2</sub> Cloreto de Cálcio
- CEFET-MG Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
- CI Cloro
- cm<sup>2</sup>/Vs Unidade de medida (mobilidade do elétron) centímetro quadrado por Volts por segundos
- CO<sub>2</sub> Dióxido de carbono
- Cr Cromo
- CVD Deposição Química de Vapor
- DRX Difração de raios-X
- EDS Espectroscopia de Energia Dispersiva
- EDX Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva
- EIS Esprectroscopia de Impedânica Eletroquímica
- Fe Ferro
- FTIR Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
- g Unidade de medida grama
- GO Óxido de grafeno
- GFRP Glass Fibers Reforced Polymer
- GPa Unidade de medida Gigapascal
- H Hidrogênio
- H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Ácido carbônico
- IUPAC União Internacional de Química Pura e Aplicada
- m²/g unidade de medida metro quadrado por grama
- MPa Unidade de medida megapascal
- MEV Microscopia eletrônica de varredura
- MIT Massachusetts Institute of Technology
- NaCI Cloreto de Sódio
- PIB Produto interno bruto
- rGO Óxido de grafeno Reduzido

- S/cm Unidade de medida (condutância elétrica) Siemens por centímetro
- TiO<sub>2</sub> Dióxido de Titânio
- TPa Unidade de medida Terapascal
- W/mK Unidade de medida (condutividade térmica) watt por metro por kelvin
- Wt (ou m/m)% Porcentagem em peso
- Zn Zinco

# SUMÁRIO

1.	INT	ROD	DUÇÃO	17
2.	OB,	JETI	VOS	20
	2.1	Obj	etivo geral	20
	2.2	Obj	etivos específicos	20
3.	REI	LEV	ÂNCIA E JUSTIFICATIVA	21
4.	FUN	NDA	MENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
	4.1	Mat	teriais compósitos	24
	4.1.	1	Matrizes poliméricas termofixas	25
	4.1.	2	Fibras de vidro	27
	4.1.	3	Polímeros reforçados com fibra de vidro (GFRP)	
	4.2	Nar	notecnologia	
	4.2.	1	Grafeno	
	4.2.	2	Propriedades do grafeno	
	4.2.	3	Grafeno em polímeros termofixos	40
	4.2.	4	Processo de Dispersão de nanopartículas	42
	4.3	Ver	galhões com fibras de vidro	43
	4.3.	1	Características geométricas	
	4.3.	2	Características físicas	45
	4.3.	3	Características mecânicas	46
	4.3.	4	Efeitos térmicos nos vergalhões GFRP	51
	4.3.	5	Aplicações dos vergalhões GFRP	56
5.	MA	TER	IAIS E MÉTODOS	58
	5.1	Mat	eriais	
	5.1.	1	Nanomateriais	
	5.1.	2	Matriz polimérica	
	5.1.	3	Fibra de vidro	60

	5.1.	4	Molde dos corpos de prova	61
5	.2	Mét	odos de confecção dos corpos de prova de GFRP	.61
	5.2.	1	Preparação dos compósitos	61
	5.2.	2	Dispersão das partículas de grafeno	62
	5.2.	3	Características da matriz polimérica	64
	5.2.	4	Caracterização do grafeno	65
5	.3	Ens	aios físico-químicos dos vergalhões	.66
	5.3.	1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	66
	5.3.	2	Espectrometria de fluorescência de Raios X (XRF)	67
	5.3.	3	Difração de Raios X (DRX)	67
	5.3.	4	Calorimetria Exploratória Diferencia (DSC)	67
	5.3.	5	Análise termogavimétrica (TGA)	68
	5.3.	6	Difusividade térmica	69
	5.3.	7	Corrosão químicas (degradação triboquímica) dos vergalhões	70
	5.3.	8	Ensaio de flexão	71
	5.3.	9	Ensaio de impacto	72
	5.3.	10	Estudo de viabilidade técnica, econômica e ambiental	73
6.	RE	SULI	TADOS E DISCUSSÃO	.74
6	.1	Des	envolvimento do molde alumínio e produção das amostras	74
6	.2	Car	acterização topografica e análise química por MEV/EDS	75
6	.3	Esp	ectrometria por fluorescência de Raios X (XRF) dos compósitos	.84
6	.4	Difra	ação de raios-X (DRX) dos vegalhões de GFRP	.85
6	.5	Calo	primetria Exploratória Diferencial (DSC)	.87
6	.6	Aná	lise termogavimétrica TGA	.89
6	.7	Difu	sividade térmica	91
6	.8	Deg	ıradação química dos vergalhões	93
6	.9	Ens	aio de flexão	97

6	6.10	Ensaio de Impacto1	102
6	6.11	Estudo de viabilidade Técnica, econômica e ambiental – EVTEA1	105
7.	CO	NCLUSÃO1	115
8.	SUG	GESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS1	18
RE	FERÍ	ÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS1	119

#### 1. INTRODUÇÃO

A indústria da construção civil demanda um enorme volume de materiais/serviços tecnológicos e gera uma quantidade significativa de resíduos. O concreto é hoje o material mais utilizado pela civilização, só perdendo em volume para a água. No entanto, mesmo com importantes aprimoramentos nas técnicas de construção e melhorias nos controles de qualidade recentemente nos canteiros de obras ou em laboratórios de P&D, o setor da construção civil continua sendo responsável por inúmeros impactos sociais, econômicos e ambientais. Para se produzir o concreto - uma mistura de pedra, areia, água e cimento - são necessários gerar uma grande emissão de poluentes na atmosfera e.g. na produção de uma tonelada de cimento emite-se cerca de 800kg de dióxido de carbono. Em geral, existem três tipos de material que são utilizados para se projetar estruturas em obras civis: a madeira, o metal e o concreto armado. Estimam-se que os prejuízos causados pela corrosão do aço nas armaduras de concreto no Brasil (prédios, casas, pontes, rodovias e estruturas pré-moldadas) representem cerca de 3,5% do produto interno bruto. No caso do concreto armado, essas patologias são induzidas pelo ataque químico gerados por precipitações atmosféricas (soluções aquosas), constituindo-se como a principal causa de degradação destas estruturas (CRUZ et al, 2017). Uma vez iniciada, a corrosão progride, resultando na perda de volume do vergalhão de aço e na formação de sub-produtos dos mecanismos de corrosão. Como resultado, ocorre a formação de fissuras no concreto, subsequentemente, a sua fragmentação, implicando em consideráveis consequências técnicas e financeiras para sanar estas patologias (MEET et al., 2021).

Quando submetidas a locais mais agressivos, estruturas de concreto com aço, podem sofrer ao decorrer do tempo, corrosão de suas armaduras de forma mais severa. Em muitas regiões do mundo, principalmente nas proximidades de áreas com grande concentração industrial, podendo ocorrer fenômenos de chuvas ácidas, com precipitação pluvial (água de chuvas) com pH bem abaixo de 5,5. Em outras regiões costeiras ou agricolas, observa-se uma elevada sanilização do solo ou ar, que podendo em contato com a camada passivadora nas armaduras de aço das edificações, por meio de pequenas trincas, fissuras ou porosidade do concreto, causar significativos danos estas estruturas.

A busca de novos materiais na indústria da construção é uma necessidade constante especialmente nas últimas décadas, à priori norteada pela iniciativa global de governança e sustentabilidade - ESG (Environmental, Social and Governance), num concatenamento com a responsabilidade socioambiental motivada pelo interesse e urgência em minimizar os impactos provenientes desta indústria que geram grandes volumes de resíduos, o que vem provocando ao redor do mundo problemas de ordem ambiental e social. Uma importante característica é a capacidade desses materiais de manterem bem estruturadas as edificações de concreto armado, todavia é necessário que tais materiais estejam em harmonia com o meio ambiente e o desenvolvimento sustentável (PAULA et al, 2019). Cabe também destacar que as estruturas de concreto armado sofrem degradação quando em contato com ambientes agressivos como, por exemplo, as chuvas ácidas e regiões litorâneas, onde a maresia pode danificar as estruturas. Dessa forma, uma opção para diminuir a degradação das estruturas de concreto armado seria o uso de vergalhões com maior resistência à agressividade ambiental, como os vergalhões de compósitos reforçados com fibras de vidro (GFRP - Glass Fiber Reinforced Polymer) (ARCZEWSKA et al, 2021).

Embora possuam propriedades satisfatórias, os vergalhões de GRFP podem ser degradados por alguns fatores ambientais como degradação térmica, mecânica e química. Logo, tais condições podem diminuir sua vida útil e principalmente seu desempenho estrutural quando em condições mais severas. O concreto é um material poroso e com elevada alcalinidade, com pH entre 12 a 13,5, logo os vergalhões de GFRP quando usados como reforço interno no conreto entram em contato com esse ambiente alcalino (RIBEIRO, 2018). Na solução alcalina existente nos poros do concreto, predominantemente básica, há a presença de íons hidroxila (OH<sup>-</sup>), originados da dissolução dos hidróxidos da matriz cimentícia (NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> e KOH), que podem ser difundidos na matriz polimérica (MOURA et al., 2021). Quando no meio ambiente é naturalmente formada esta solução, haverá um recinto propício a degradação química dos vergalhões de GFRP.

Cabe ressaltar que em consequência da natureza orgânica da matriz polimérica, os vergalhões de GFRP podem sofrer deterioração térmica quando as estruturas de concreto armado são expostas a elevadas temperaturas, o que pode resultar em modificações nas suas características físicas, químicas e mecânicas, e levar à diminuidação de durabilidade (D'ANTINO et al., 2018). A vulnerabilidade dos polímeros orgânicos diante de temperaturas elevadas é de fato a maior desvantagem

de materiais compósitos como as barras de GFRP. Entretanto, existem muitas edificações de concreto armado reforçados com barras de GFRP em todo o mundo, bem como o crescimento de sua utilização em construções em que o fogo não é uma condição relevante no projeto.

Tendo em vista o problema da corrosão em aços, a fim de ampliar a vida útil de estruturas de concreto armado expostas a ambientes agressivos, ao longo do tempo são estudados materiais que podem substituir o aço, dentre os quais, destaca-se os polímeros reforçados com fibras de vidro. Os vergalhões de GFRP são aplicados no segmento da engenharia civil ao redor do mundo (concreto armado) e esse trabalho busca desenvolver um vergalhão nanocompósito de matriz epóxi/fibra de vidro com adição de nanopartículas de grafeno e avaliá-lo quanto a sua resistência a mecânica, propriedades térmicas, bem como relatar o resultado de um ensaio químico do vergalhão de fibras de vidro reforçado com grafeno de forma simples, porém eficiente, o seu desempenho diante da ação de substâncias ácidas e de grande molaridade de NaCI.

## 2. OBJETIVOS

#### 2.1 Objetivo geral

Desenvolver um nanocompósito a ser aplicado como vergalhão de construção de matriz polimérica à base de epóxi, a partir da fibra de vidro com inserção de grafeno, visando a melhoria das propriedades mecânicas, térmicas e triboquímicas, por meio da otimização físico-química e/ou microestrutural induzidas pelas nanopartículas.

### 2.2 Objetivos específicos

- Adquirir e caracterizar físico-quimicamente as matérias primas utilizadas nesta pesquisa: resina epóxi, fibra de vidro e grafeno.
- Construir o molde de alumínio para a confecção dos corpos de provas (CPs) dos nanocompósitos, através da técnica de moldagem por transferência da resina epóxi e dispersão do grafeno na malha de fibra de fibra unidirecional e de fibras aleatórias.
- Avaliar os desempenhos mecânicos, térmicos e corrosão química (degradação triboquímica) dos corpos de prova de resina epóxi/fibra de vidro (50:50 m/m), e comparar os desempenhos a partir da inserção de grafeno, nos teores de 0%, 0,3 %, 0,5 e 0,7 % em massa;
- A partir da comparação dos dados obtidos nos ensaios para as composições de resina epóxi/fibra de vidro com inserções grafeno tomando os dados da resina epóxi pura como refererência, avaliar a viabilidade técnica e econômica dos nanocompósitos;
- Identificar a composição que proporciona os melhores resultados em relação à resina epóxi pura e avaliar o potencial de utilização deste novo material na indústria da construção civil.

#### 3. RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA

O cimento Portland é uma das matérias-primas beneficiadas de mais baixo custo que em concatenamento estrutural com o aço formando o concreto armado, um dos materiais de construção mais utilizados em todo o mundo desde o século XIX. Os aços utilizados nesses tipos de estrutura são divididos em 2 tipos - conforme seu processo de fabricação – os aços de tipo A e os aços de tipo B. Sendo os vergalhões do tipo A fabricados por trefilação (ou laminação) a frio, sem posterior encruamento (deformação à frio), com bitolas (ou diâmetro) acima de 5 mm, e são chamados de barras de aço. Já os vergalhões de aço do tipo B, são fabricados pelo processo de laminação à quente, com posterior deformação à frio, com bitolas (diâmetro) de 5,0 a 12,5 mm, e são normalmente, denominados de fios de aço. Em geral, na construção civil, as barras mais usadas são aquelas que possuem uma superfície com saliências, chamadas de nervuras. As nervuras proporcionam maior aderência do aço com o concreto, evitando deslocamento dos vergalhões dentro das estruturas em relação à massa do concreto. Essas têm dimensões dos fios e barras de aço são normalizadas e especificadas por cálculos estruturais, tendo influência direta na aderência do concreto e do aço, e portanto, no seu desempenho do concreto armado ou durabilidade. Os fios e barras de aço utilizados nas estruturas de concreto armado (CA) são classificados em categorias, conforme sua resistência no limite de escoamento, por exemplo esses aços são divididos nas seguintes especificações de engenharia: CA 25; CA 40; CA 50 ou CA 60, sendo a unidade tradicional de medida o kgf/mm<sup>2</sup>, ou seja, o CA 40, por exemplo, tem sua resistência de escoamento de 400 MPa (OLIVEIRA et al, 2017).

Atualmente corrosão é um grande problema para vários tipos de obras. A maresia castiga materiais feitos de aço e reduz consideravelmente a vida útil dessas construções. Em estruturas de concreto armado podem aparecem rachaduras e trincas por intemperismos. Consequentemente, é necessária a realização de reformas e reparos e, assim, os gastos (custos da obra) acabam sendo mais altos. No entanto, a corrosão das armaduras de aço, induzida pelo ataque por cloretos e/ou carbonatação, constitui-se como a principal causa de degradação destas estruturas (MEET et al, 2021). Uma vez iniciada, a corrosão progride, resultando na perda de volume do vergalhão de aço e na formação de produtos de corrosão. Como resultado,

ocorre a formação de fissuras no concreto, subsequentemente, a sua fragmentação, implicando em consideráveis consequências técnicas, financeiras e sociais.

Os vergalhões de Fibra de Vidro (GFRP) apresentam elevada resistência à corrosão em relação a grande maioria dos agentes agressivos externos, possuindo ainda elevada resistência à tração e podem ser cortadas ou trabalhados com facilidade. Podem ser comercialmente disponíveis em diversos diâmetros e comprimentos. Como algumas de suas utilizações mais importantes, pode-se citar armadura de concreto em locais sujeitos à corrosão intensa e maresia, reforço da frente de túneis para escavação mecanizada, estabilização de galeria pela aplicação radial de ancoragem e seu posterior alargamento por fresas, dentre inúmeras outras aplicações. Possuem em geral, resistência mecânica maior do que o aço CA 50, densidade de 1/4 do aço, não são magnéticos ou condutores térmicos ou elétricos (como o aço) (JIA et al., 2021).

Os vergalhões de fibra de vidro podem ser utilizados tanto em obras de grande porte, como pontes e túneis, como em aplicações de uso comercial ou residencial (casas lojas, prédios etc). Em muitas indústrias que utilizam altas temperaturas, as barras poliméricas de fibra de vidro podem isolar o calor (por não ser condutora térmica). Ou ainda, no caso de uso da eletricidade em grandes máquinas, o compósito de epóxi/fibra de vidro por não conduzir a eletricidade como o aço pode tornar a estrutura muito mais segura (JIA et al., 2021.

#### 4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os principais conceitos e estudos abrangendo: materiais compósitos, matrizes termofixas, fibras de vidro, nanomateriais e a aplicação de nanocompósitos na fabricação de vergalhões.

Os vergalhões de GFRP (polímero reforçado com fibras de vidro) são materiais compósitos fabricados a partir de uma matriz polimérica com fibras de vidro uniformemente dispersadas (orientadas ou não). Esta matriz pode ser do tipo termorrígida como éster vinil, poliéster ou epóxi, e também outras adições e aditivos (BENMOKRANE et al, 2017). Geralmente, as fibras de vidro utilizadas no GRFP são do tipo contínuas. Estas barras de GFRP têm sido usadas em edificações de concreto armado, pontes, portos, viadutos e obras de arte especiais (D'ANTINO et al, 2018; JIA et al, 2020), em virtude de suas propriedades como elevada resistência e rigidez específicas, por não ser suscetível a corrosão eletroquímica, além de possuir transparência eletromagnética e como também ter fabricação e transporte fáceis (EL HASSAN; EL MAADAWY, 2019).

O concreto uma mistura de cimento, brita, areia e água é o segundo material mais consumido no mundo, perdendo apenas para a água. Essa mistura é utilizada nos dias atuais principalmente pelo seu baixo custo, maleabilidade na forma e fácil acesso. Quando se projeta seu uso estrutural, ou seja, como elemento de sustentação de uma construção, transferindo o peso da obra para as fundações, as quais acabam distribuindo a carga para o solo, nestes casos se utilizam referencialmente uma combinação de concreto com aço, chamada de concreto armado. Na qual cada peça da estrutura é composta por uma armação feita com barras de aço e coberta com concreto. A principal vantagem do uso desses dois materiais é a resistência. Isso porque o concreto possui uma alta resistência à compressão (esforços de tensão e deformação verticais), enquanto o aço é mais resistente à tração (cargas laterais ou cisalhantes e.g. causadas pelo vento). Assim, a estrutura de concreto armado é bastante confiável e uma das mais usadas em praticamente todos os tipos de obras. Por exemplo, na construção unifamiliares ou residencial, as estruturas de concreto armado mais empregadas são as do tipo coluna-viga-laje, nas quais as paredes (alvenaria não estrutural) não estão sobre esforços de cargas mecânicas (peso da laje ou telhados, caixa de água e outras estruturas), sendo as tensões diretamente repassadas às fundações (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Segundo Metroke et al (2001) os materiais metálicos englobam um grupo de propriedades muito importantes na indústria naval, civil, automotiva petroquímica, e em especial na construção civil, sendo estas, a elevada resistência mecânica e alta tenacidade à fratura. Entretanto, há um problema global que atinge os materiais metálicos que é o processo de corrosão que afeta de forma negativa suas propriedades limitando o tempo de vida útil das peças metálicas, e consequentemente seu desempenho também é afetado. A corrosão metálica é hoje no mundo inteiro uma das maiores dificuldades enfrentados pela indústria de construção civil, sendo a principal patologia em estruturas de concreto armado. Ela é originada pela presença de moléculas de água e oxigênio no meio ambiente que devido à diferença de potencial elétrico nos metais, geram oxirredução e consequentemente a corrosão da peça metálica.

A evolução tecnológica demanda novos materais em especial materiais compósitos ou conjugados desenvolvidos de forma a obter propriedades bastante específicas para utilização em aplicações que exijam um alto grau de desempenho. Grande parte das pesquisas atualmente são voltadas para melhoria da eficiência desses materiais aplicados a indústria de construção civil, por ser o setor de atividades humanas (ou segmento antrópico) que mais demandam recursos naturais e utiliza energia de forma intensiva, gerando consideráveis impactos ambientais pelos grandes volumes de materiais, segundo dados do Conselho Internacional para a Pesquisa e Inovação em Construção (CIB). Há também inúmeros impactos além dos relacionados ao consumo de matéria e energia, como os associados à geração de resíduos sólidos, líquidos e gasosos. Tais aspectos ambientais, somados à qualidade de vida que o ambiente construção e meio ambiente (D'ANTINO et al, 2018; JIA et al, 2020).

#### 4.1 Materiais compósitos

Os materiais compósitos, basicamente, são desenvolvidos por meio da combinação de dois ou mais materiais, que podem ser de origem metálica, orgânica ou inorgânica. Embora haja ilimitadas prováveis combinações, os tipos de componentes mais utilizados são fibras, lâminas, flocos, matrizes e a mais recente descoberta científica, que são as nanopartículas. A matriz é considerada o corpo do compósito e faz com que todos os componentes se unam dando forma ao compósito.

Já as fibras, flocos, lâminas e nanopartículas são considerados os reforços estruturais e constituem toda a estrutura do compósito. De modo geral, tanto as propriedades quanto o comportamento dos materiais compósitos irão depender do arranjo estrutural, da natureza, da forma, bem como a interação entre os seus componentes (MUNHOZ, 2016; BEBER, 2003).

De acordo com Munhoz (2016) e Beber (2003), o determinante das caraterísticas físicas e químicas, como também das propriedades mecânicas e térmicas de um compósito são as propriedades e características intrísecas de cada um de seus componentes. Todavia, a interação resultante da combinação desses componentes originará novas propriedades que derivam das propriedades individuais dos materiais componentes. Portanto, fatores como a quantidade relativa e também a distribuição de cada componente são variáveis cruciais quanto ao desempenho do compósito e garantem a sua versatilidade de modo geral. Entre os mais variados tipos de compósitos, destaca-se os polímeros reforçados com fibra (FRP), que possuem especial atenção de muitos pesquisadores em sua implementação em aplicações na engenharia estrutural. Esse tipo de compósito possui propriedades como boa resistência mecânica e rigidez elevada, que podem variar de acordo com a matriz polimérica, tipo de fibra e interface de ambas.

#### 4.1.1 Matrizes poliméricas termofixas

Em princípio, a matriz polimérica nos compósitos que possuem fibras como reforço deve apresentar funções específicas como boa capacidade de aglutinação, dessa maneira irá influenciar como o mecanismo pelo qual solicitações externas serão transmitidas, bem como distribuídas para as fibras. Salienta-se que haverá absorção de uma pequena parte desta solicitação pela matriz (CALLISTER, 2013).

Segundo Callister (2013) e Beber (2003), as matrizes poliméricas são responsáveis pela proteção das fibras, de forma que constituem uma camada que isola as fibras do ambiente, logo se torna uma barreira contra a umidade, abrasão, oxidação e agentes agressivos que podem ser de origem biológica ou química. A escolha da matriz polimérica interfere diretamente nas propriedades mecânica, químicas, elétricas e térmicas do compósito, além de manter o posicionamento adequado das fibras. Ademais, a matriz polimérica deve atender os seguintes requesitos:

- Proteger as superfícies das fibras durante o seu manuseio, fabricação e ao longo de sua vida útil, bem como uni-las.
- (ii) Realizar a separação e dispersão, em ordem, das fibras com o propósito de evitar que as fissuras se propaguem e causem a ruptura do compósito como consequência.
- (iii) Fazer a transferência integralmente das tensões paras as fibras por meio de adesão ou atrito.
- (iv) Ter compatibilidade térmica e química com a fibra.

No mercado atual, há uma variedade de matrizes disponíveis para a confecção de compósitos de FRP(Fibers Reforced Polymers). No grupo dos reforços estruturais, são indicadas como matrizes ideais as resinas termofixas ou termorrígidas, pois apresentam boa resistência química, boa estabilidade térmica e baixa fluência. O polímero termofixo, depois de curado, se transforma em um material substacialmente insolúvel e infusível mesmo quando submetido a ação do calor ou tratamentos químicos, possuindo uma estrutura molecular tridimensional complexa (BEBER, 2003).

Na Tabela 1, pode-se observar algumas propriedades mecânicas importantes na caracterização de matrizes poliméricas dos compósitos.

	pricuauco me	cameas ac ai	gunus resinus.
Propriedades		Resinas	;
-	Epóxi	Poliéster	Éster-vinilico
Resistência à tração [MPa]	55 – 130	20 – 100	79 – 90
Módulo de elasticidade [GPa]	2,5 – 4,1	2,1 – 4,1	3,0 - 3,3
Deformação na ruptura [%]	1 – 9	1 – 6	3,9 – 5,2
Resistência à flexão [MPa]	131	125	110 –149
Peso específico [kN/m <sup>3</sup> ]	10,8 – 12,7	9,8 –14,2	10,9 – 12,9
<b>F</b>		2.1	

Tabela 1 - Propriedades mecânicas de algumas resinas.

Fonte: Adaptado de Beber, (2003).

Destaca-se que a resina epóxi não curada possui uma baixa massa molar, essa característica contribui para que haja uma alta mobilidade molecular durante o procedimento de mistura, fazendo com que a resina seja espalhada de maneira fácil sobre a superfície de algumas fibras usadas como reforço. A resina epóxi possui boa resistência à umidade, baixo encolhimento durante a cura, temperatura de uso mais elevada e boa adesão com o reforço. Devido à excelente capacidade de aderência, a resina epóxi é a matriz polimérica mais utilizada, além disso, ela apresenta uma

excelente combinação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão, é dimensionalmente estável e apresenta baixo custo (OSÓRIO, 2018; CHAWLA, 2011 e CHUNG, 2009).

#### 4.1.2 Fibras de vidro

A adição de reforços em compósitos pode ser feita por meio de partículas, nanocristais de celulose, fibras curtas e fibras contínuas. Os estudos de compósitos reforçados com fibras demonstram a eficiência da utilização de fibras e as apontam como a melhor opção, de modo que os compósitos com fibras se tornam bem mais resistentes e rígidos quando comparados a outros tipos de reforços. As principais fibras sintéticas, utilizadas comercialmente em aplicações da engenharia civil, incluindo-se também os concretos reforçados com fibras, são de vidro, de carbono e de aramida (D'ANTINO et al., 2018; JIA et al., 2020). Seu uso se dá essencialmente devido ao excelente custo benefício relacionando às suas propriedades mecânicas e o seu baixo custo de produção. Na Tabela 2, observa-se algumas das propriedades das fibras mais utilizadas no mercado.

	l'abela 2 - Propriedades das fibras de carbono, vidro e aramida.				
	Material	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Deformação última (%)	
Carbono	Alta resistência	215 – 235	3500 – 4800	1,4 – 2,0	
	Ultra alta resistência	215 – 235	4800 – 6000	2,0 - 2,3	
	Alto módulo	350 - 500	2500 – 3100	0,5 - 0,9	
	Ultra alto módulo	500 - 700	2100 – 2400	0,2-0,4	
Vidro	Е	70	1900 – 3000	3,0 - 4,5	
	S	85 – 90	3500 – 4800	4,5 – 5,5	
Aramida	Baixo módulo	70 - 80	3500 - 4100	4,3 - 5,0	
	Baixo módulo	115 – 130	3500 - 4000	2,5 – 3,5	
	Canta, Adam	ada da CID Dullatia 00	(2010)		

Tabela 2 - Propriedades das fibras de carbono, vidro e aramida.

Fonte: Adaptado de FIB Bulletin 90, (2019).

Entretanto, cabe ressaltar que as fibras de vidro do tipo R e S, não são as melhores opções no ramo da construção civil por possuírem um custo de produção mais elevado que outros tipos de fibras, sendo, portanto, mais empregadas na indústria aeroespacial. (OSÓRIO, 2018; CHAWLA, 2012 e BEBER 2003).

Na Tabela 3, apresenta-se alguns tipos de fibras de vidro e suas principais aplicações.

Tipo de fibra	Principal aplicação			
E	aplicações usuais, baixo conteúdo de álcalis (< 1%)			
Α	elevado conteúdo de álcalis (10-15%)			
С	excelente resistência à corrosão, utilizado para acabamento de superfícies			
E=CR	livre de boro, boa resistência à corrosão por ácidos			
R, S	excelentes propriedades mecânicas, utilizados para aplicações de alto desempenho			
AR	resistente à ação de álcalis, empregado em concretos reforçados com fibras			
Fonte: Adaptado de Beber, (2003).				

Tabela 3 - Tipos de fibra de vidro e suas principais aplicações.

Atualmente, o tipo de fibra E e S são os mais utilizados no mercado. A denominação da fibra "E" se deve ao fato de ter sido desenvolvida, a princípio, para aplicações que envolvem eletricidade. Todavia, hoje a fibra de vidro E é utilizada em diversas aplicações, inclusive em aplicações estruturais. Já a denominação "S" foi atribuída para fibras que contém teores mais elevados de sílica, o que mantém melhor resistência a altas temperaturas se comparada com as fibras do tipo E (KAW, 2006). As principais propriedades de fibras de vidro tipo E podem ser observadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades de fibras de vidro tipo E.			
Propriedade	Unidade	e Valor	
Gravidade específica	-	2,54	
Módulo de Young	GPa	72,40	
Resistência à tração	MPa	3447	
Coeficiente de dilatação térmica	Mm / m / °C	5,04	

Fonte: Adaptado de Kaw, (2006).

Segundo Vitorino (2017) e Ventura (2009) o desempenho de um compósito reforçado com fibras de vidro está diretamente relacionado com o comprimento, composição e orientação das fibras, como também as propriedades da matriz. A distribuição, o arranjo e a concentração das fibras no compósito também são variáveis que influenciam na resistência do compósito final.

As fibras de vidros, utilizadas em diversos tipos de compósitos, podem ser classificadas em dois grandes grupos como descontínuas e contínuas. A primeira citada, corresponde a fibras de vidro picadas, sendo muito utilizadas quando as

tensões a serem aplicadas são multidirecionais. Essas fibras permitem a produção de componentes em diferentes geometrias seja por moldagem, por injeção ou outros processos. Dessa forma, tornam-se o reforço mais comum, com custos expressivamente mais baixos que as fibras contínuas. Posto que as fibras podem ter distribuição orientada ou aleatória, frisa-se que compósitos reforçados com fibras descontínuas apresentam uma resistência muito menor se comparados àqueles de fibras alinhadas e contínuas (VITORINO, 2017; VENTURA, 2009).

De acordo com Silva (2014) e Ventura (2009), as fibras de vidro classificadas como contínuas podem ser multidirecionais, bidirecionais ou unidirecionais, dessa forma podem originar diferentes enlaces em mantas ou tecidos. Tratando-se de um tecido unidirecional, o arranjo das fibras é feito de forma que cerca de 95% delas fiquem em um ângulo direcional de 0°. Devido à essa característica, tem-se uma excelente eficácia, pois as fibras estarão posicionadas no mesmo sentido da força aplicada. No entanto, quando as fibras se organizam na direção perpendicular, a sua eficácia terá uma redução e as propriedades se tornam mais dependentes da matriz do compósito. Já quando estão em um tecido plano bidirecional, as fibras serão ordenamento de acordo com a eficácia das fibras de vidro usadas como reforço relacionando as suas variadas orientações em compósitos que podem ser: a) fibras picadas com distribuição aleatória; b) fibras picadas alinhadas; c) fibras contínuas: tecido unidirecional.

Figura 1 - Eficácia do reforço em relação a diferentes orientações da fibra de vidro em compósitos.



Fonte: Adaptado de Riul, (2009).

Conforme Silva (2014), as mantas ou tecidos de fibra de vidro do tipo contínua possuem menor custo e fácil trabalhabilidade, além disso acomodam-se facilmente a

configurações estruturais em que haja curvatura. Em muitos dos compósitos de fibras contínuas, as fibras encontram-se distribuídas em planos perpendiculares à espessura da peça.

O vidro, quando se encontra no formato de fibras, é um eficiente material para ser utilizado como reforço. A partir de sua fundição, é transformado em fibras altamente resistentes com facilidade, além disso está disponível comercialmente e, por meio de diferentes técnicas de confecção de peças e compósitos, é utilizado em plásticos reforçados. Logo, o seu uso dá origem a compósitos poliméricos de alta resistência específica e, na medida em que é adicionado em plásticos, apresenta uma boa inércia química, se tornando um compósito perfeito para aplicações em ambientes corrosivos (CALLISTER, 2013). É importante destacar que as fibras de vidro possuem outras propriedades muito relevantes que as tornam um excelente agente de reforço como baixa absorção de água boa resistência ao impacto, baixo custo, baixo coeficiente de dilatação térmica e incombustibilidade (JAIGOBIND et al, 2007).

#### 4.1.3 Polímeros reforçados com fibra de vidro (GFRP)

Os materiais compósitos GFRP (*Glass Fibers Reforced Polymer*) apresentam elevada rigidez e resistência específicas, além disso não são corrosivos e possuem fácil manuseabilidade e aplicabilidade. Os compósitos GFRP exibem alta resistência à tração e se destacam por serem uma opção a ser usada em estruturas protendidas e possuírem baixa fluência (ANAND et al, 2021; KUNRATH et al, 2019).

De acordo com Anand *et. al* (2021), os compósitos GFRP têm ganhado espaço em aplicações na engenharia estrutural e consequentemente tem-se a redução e substituição do uso de materiais metálicos. Esse avanço tecnológico trouxe consigo benefícios como redução do peso da estrutura, como também redução de seu custo. Quando combinada com uma matriz polimérica, dá origem a um compósito de alta resistência especifica e se consolida como uma compósito que pode ser utilizado em diferentes aplicações, principalmente em ambientes corrosivos. Todavia, há limitações em seu uso devido às fibras de vidro apresentarem baixa resistência à fadiga, auto-abrasividade e baixo módulo de elasticidade. Por seu baixo custo, a fibra de vidro é a mais usada no mercado, além disso possui alta resistência à tração e grande estabilidade química. (OSÓRIO, 2018; CALLISTER, 2013). Entretanto é essencial destacar que apesar da infinidade de aplicações em que podem ser utilizados os polímeros reforçados com fibra de vidro, como componentes automotivos de alto desempenho, existem algumas aplicações que não admitem o seu uso, por exemplo, componentes estruturais de pontes e aeronaves. Grande parte desses compósitos possuem temperatura de serviço máxima de 200°C, isso se deve ao fato de que quando atingem temperaturas maiores, os polímeros tendem a deteriorarem e escoarem. Quando são utilizadas fibras de sílica de alta pureza juntamente como polímeros que resistem a altas temperaturas, as temperaturas de serviço podem alcançar valores aproximadamente de 300°C (CALLISTER, 2013).

Os compósitos de GFRP, geralmente, são compostos por uma matriz relativamente fraca e fibras rígidas. Dessa forma, as fibras de vidro são determinantes para as propriedades mecânicas do compósito resultante, podendo apresentar alta resistência e alto módulo de elasticidade. O objetivo principal da matriz polimérica, considerada deformável e fraca, é repassar as tensões para a fibra, que é rígida e resistente. Além disso, a matriz e a fibra em conjunto devem apresentar uma boa adesão entre si (MEINERS et al, 2012).

Segundo Chen et al (2014) e Godara et al (2010), se a adesão entre a matriz e a fibra for fraca, o compósito terá baixa resistência e, quando a ligação química entre as fases não for forte, pode haver a interferência de agente externos, como a água, que migrará para a interface do compósito e poderá destruir a fraca adesão, logo temse a perda das propriedades mecânicas. As propriedades como tenacidade, resistência à fadiga, impacto e vida útil do compósito são diretamente afetadas à resistência e estabilidade da interface do compósito, bem como seu valor de alongamento máximo na fratura à compressão e seu valor de tensão. A característica da interface em transmitir as tensões está limitada devido à adesão da interface fibramatriz, seja pela capacidade da fibra em suportar a carga ou mesmo pela resistência ao cisalhamento da matriz. Quando se é avaliado o desempenho de um compósito é necessário a identificação do elo mais fraco do material e assim determinar meio de ocorrência da fratura.

Destaca-se que é essencial que a fase de reforço possua elevada proporção diâmetro, comprimento, pois é necessário que haja transferência de cargas da matriz para o reforço. Todavia, as fibras de vidro são materiais que apresentam grande suscetibilidade à quebra e consequentemente à deterioração de suas propriedades, por causa de possíveis danos superficiais que podem ocorrer durante o seu

processamento e também na confecção de compósitos. Como desvantagem das fibras pode-se citar um possível dano abrasivo nos equipamentos que as processam, em especial devido aos altos teores de carregamento (CHEN et al,2014 e GODARA et al., 2010).

Tavares (2006) destaca que as fibras de vidros presentes em barras de GFRP devem ser do tipo contínuas, mais rígidas e mais resistentes que a matriz. Ademais, apresentam ótimo desempenho em ambientes mais secos e quando submetidas à tração, exibem um comportamento linear. Já em ambientes com mais umidade, tendem a reagir com água, podendo ser danificadas. Segundo o autor, independentemente da existência de polímeros no sistema, a suscetibilidade em relação ao meio em que as fibras serão inseridas deverá ser considerada, porque ao longo de seu processo de confecção podem ocorrer falhas.

As normas internacionais recomendam condições normais de temperatura nos projetos que contenham estruturas de concreto armado com reforço de vergalhões de GFRP (JSCE, 1997; FIB Bulletin 40, 2007; CAN/CSA-S806, 2012; ACI 440.1R, 2015). Entre as normas mencionadas, o guia técnico do Instituto Americano do Concreto (ACI 440-1R, 2015) sugere que o reforço de FRP não seja usado em edificações que demandam alta resistência ao fogo como um requisito primordial. Em contrapartida, o guia canadense CAN-CSA-S806 (CAN, 2012) prevê prerrogativas de projeto específicos no que tange os efeitos de elevadas temperaturas em lajes de concreto armado com vergalhões de GFRP. Há diversas recomendações para estimar a espessura de cobrimento de concreto necessária para assegurar que a temperatura dos vergalhões de GFRP esteja dentro do limite aceitável estipulado como "temperatura crítica" (isto é, a temperatura da armadura de GFRP, em que é esperado um colapso da laje submetidas às cargas de serviço em condições de incêndio). Todavia, essa metodologia pode ser utilizada somente quando há conhecimento da temperatura crítica.

A grande quantidade de normas técnicas sobre o projeto de estruturas de concreto reforçadas com vergalhões de GFRP é de fato uma afirmação de que estes vergalhões possuem um elevado desempenho mecânico, entretanto, exibe também um comportamento fragilizado, em caso de incêndio. Em condições normais os vergalhões de fibra de vidro (GRRP) apresentam durabilidade (ou desempenho em serviço) segundo estudos de degradação, de pelo menos 80 anos, possuindo resistência à tração de cerca de 2,5 vezes maior que a dos de aço, sendo dependente

da composição também isolante térmico e elétrico. Desta maneira, a pesquisa sobre esse tema é necessária uma vez este material é novo, não-convencional, demandado melhor entendimento sobre seu comportamento e, também, sobre o comportamento de elementos de concreto com estes vergalhões em elevadas temperaturas. Em escala industrial, na engenharia de estruturas pode-se destacar um grande desafio tecnológico de processamento e caracterização de nanomateriais compósitos para este segmento de grandes volumes. A utilização de materiais nanocompósitos, especialmente aqueles reforçados com nanomateriais, e.g. algumas formas alotrópicas do carbono (nanotubos, fulerenos, grafenos, dentre outros), pode oferecer uma expressiva redução do peso de determinadas estruturas, além de melhorar as resistências à corrosão e ao desgaste do material. Dentre estes nanomateriais o grafeno combina propriedades mecânicas e químicas em um único material para reforço do revestimento de epóxi (BOHM et al, 2015).

#### 4.2 Nanotecnologia

A nanotecnologia pode ser definida como a ciência que estuda a tecnologia que envolve o desenvolvimento de sistemas, materiais, aparelhos, estruturas com novas funções e propriedades devido a seus átomos estarem arranjados à uma escala de 0,1 a 100 nanômetros. Em 1959 na Universidade da Califórnia, surgiu a ideia de estudo do uso de estruturas nanométricas proposta em uma apresentação feita por Richard Feynman, durante um congresso que reuniu a Sociedade Americana de Física. Feynman levantou algumas hipóteses para o desenvolvimento e manipulação de átomos e móleculas em escala nanométrica (FOSTER, 2005). Porém o grande salto desse estudo surgiu quando o professor K. Eric Dexler do Massachusetts Institute Technology – MIT lançou seu livro "Engines of Creation – The coming era of nanotechnology". Na Figura 2, observa-se a linha do tempo de desenvolvimento da nanociência.


# Figura 2 - Desenvolvimento da nanotecnologia ao longo da história.

Fonte: Adaptado de Foster, (2005) e Mello Silva, (2021).

De acordo com Polle Jr em 2003, o prefixo "nano" tem sua origem grega e o significado quer dizer "anão", essa origem se dá devido a nanotecnologia relacionar

todo e qualquer tipo de desenvolvimento e estudo sobre a tecnologia em escala nanométrica, englobada entre 0,1 a 100 nanômetros. O comportamento de um material em escala nanométrica é baseado na física quântica diferindo-se em diversos aspectos da famosa física clássica. Os benefícios da nanotecnologia estão contidos nas diversas propriedades dos materiais como elétricas, magnéticas, ópticas e térmicas, de forma que mesmo que o material esteja em escala nanométrica a sua composição química se mantém e consequentemente dessa forma é possível atingir tais propriedades.

As reações químicas em materiais nanométricos podem ocorrer entre componentes químicos distintos, porém, em proporções menores levando-se em consideração o fato de que as micropartículas possuem uma área de superfície e consequentemente haverá uma cobertura maior. A habilidade de manipulação dos átomos abre uma série de opções, pois, através da possibilidade de observação da matéria e de seu manuseio em escala nanométrica significa que há um panorama de novas formas e avanços tecnológicos através desse estudo (FOSTER, 2005).

A nanotecnologia encontra-se em constante desenvolvimento, porém, já foram obtidos avanços devido ao seu uso como otimização da capacidade de processamentos de eletrônicos, criação de remédios com efeitos colaterais reduzidos, maior controle nas caracteríscas de acordo com a necessidade, menor impacto ambiental e consequentemente melhora na gestão do uso de recursos naturais, entre outros. No mercado já estão sendo comercializadas várias mercadorias desenvolvidas através desse conceito de nanoctecnologia, como: memórias para computadores, equipamentos esportivos, vidros automotivos, cosméticos em geral, chips, tecidos, televisores, protetores solar e óculos de sol, dentre outros diversos produtos (MAZZOLA, 2003).

#### 4.2.1 Grafeno

Desde o seu isolamento em 2004, o grafeno está sendo foco de estudo e utilização em várias aplicações em diferentes indústrias, principalmente como material de reforço em matrizes. Uma camada de grafeno é composta por átomos de carbono arranjados em uma rede hexagonal, onde cada atomo está ligado a mais três átomos

de carbono vizinhos em um plano hexagonal com órbitas de hibridização sp<sup>2</sup> (BOHM, 2014).

Segundo Gein et al em 2010, antes da descoberta revolucionária do grafeno, ele foi conhecido como um material exclusivamente teórico, sendo citado apenas para a explicação da formação das diferentes formas alotrópicas do carbono, ilustrado na Figura 3, pois, os cientistas consideravam sua estrutura instável.

Figura 3 - Formas de carbono ligado por sp2. (a) Fulereno (0D), (b) nanotubos de carbono de parede simples (1D), (c) grafeno (2D), (d) grafite (3D).



Fonte: Adapatado de Zhou et al, (2014).

De acordo com a International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC), o grafeno é caracterizado por uma camada singular da grafita, tendo sua composição por hidrocarbonetos aromatizados de tamanho quasi-infinito. De forma geral, essa definição não é sempre seguida em literaturas, pois, existem quatro afirmações que se distanciam da definição da IUPAC (AMBROSI *et al.,* 2014):

- 1) Uma partícula que possua mais de uma camada descumpre a definição de camada única.
- 2) Quando a largura está na ordem de dezenas de nanômetros, o parâmetro de quasi-infinito definido pela IUPAC é violado.
- Quando o grafeno é originado pelo método de redução do óxido de grafeno, o material obtido irá englobar uma elevada quantidade de grupos oxigenador por sua superfície.
- 4) E por último, existem materiais carbonosos que deveriam ser denominados de carbono amorfo, por possuírem grande quantidade de ligações do tipo sp<sup>3</sup>, como também defeitos e imperfeições em sua estrutura cristalina.

O grafeno é uma das folhas que formam a composição da grafita, como exemplificado na Figura 4. Na grafita, a interação que ocorre entre as folhas de grafeno é do tipo Wan der Waals na ordem de 5,9 KJ.mol<sup>-1</sup>, sendo esta força muito elevada para separá-las facilmente (SI; SALMUSKI, 2008).



Figura 4 - Ilustração da folha de grafeno.

Fonte: Adaptado de Si e Salmuski, (2008).

O óxido de grafeno reduzido ou grafeno é um material parecido com o óxido grafeno, porém sua estrutura se assemelha a uma "árvore de natal", isso se deve ao fato desse material conter diversos grupos funcionais oxigenados em sua composição. Utilizando-se de reações de oxirredução é possível obter óxido de grafeno a partir do grafeno, de forma que grafeno também chamado de rGO (reduced graphene oxide) pode ser obtido através do óxido de grafeno e a estrutura gerada pode obter alguns grupos funcionais oxigenados e que apresentam grande número de defeitos. Esse método por oxidação química é semelhante ao usado para funcionalizar os nanotubos de carbono, dessa forma também produzindo diversos grupos funcionais pelo nanotubo (SI; SALMUSKI, 2008).

# 4.2.2 Propriedades do grafeno

O grafeno possui excelente condutividade elétrica podendo alcançar valores de até  $2 \times 10^4$  S/cm, além de possui uma mobilidade eletrônica considerada mais de 100 vezes maior que a mobilidade eletrônica do silício (material amplamente utilizada na indústria eletrônica) alcançando valores de  $2 \times 10^5$  cm<sup>2</sup>/V s. Essa alta mobilidade presente nas monocamadas de grafeno originam de uma minúscula massa efetiva. De forma que uma das propriedades mais relevantes do grafeno é a sua habilidade de portador de carga se comportando de maneira relativística desprovida de massa, sendo essas cargas chamadas de férmions ou férmions de Dirac. Este termo é usado pela física da matéria condensada para explicar pequenas excitações de energia no material grafeno. Uma vez que a estrutura eletrônica de uma monocamada de grafeno

sobrepõe dois pontos cônicos, como exemplificado na Figura 5, os elementos portantes de carga são nomeados como elétrons "sem massa" ou férmions de Dirac. Os elétrons encontrados em sólidos possuem restrição a alguns tipos de faixas, ou bandas, de energia. Já os elétrons presentes em materiais isolantes ou semicondutores, quando estes estão ligados a um átomo poderão se libertar somente se receberem energia o suficiente para pular, ou seja, realizar um processo chamado de "gap", entretanto no grafeno essa diferença é infinitesimal sendo esta a principal razão pela qual os elétrons do grafeno têm a peculiaridade de movimentação rápida e mais facilitada. (HUANG et al, 2012; XU et al, 2013).

Figura 5 - Comparação de movimentação de elétrons em materiais semincondutoes e no grafeno.



Fonte: Adaptado de Xu et al, (2013).

Dessa maneira, os elétrons em apenas uma camada de grafeno agem como nanopartículas desprovidas de massa, que se deslocam a aproximadamente 10<sup>6</sup> m/s. O grafeno é considerado o material descoberto de espessura mais fina no mundo e também o mais forte conhecido atualmente, possuindo um módulo de Young altamente elevado sendo cerca de 1 TPa e mensuração de sua resistência intrínseca chegou próxima de 130 GPa (Figura 6). O grafeno pode alcançar temperaturas de condutividade térmica de até 5000 W/m K, sendo considerado extremamente vantajoso quando comparado a um material composto de cobre atinge 400 W/mK, tornando-o assim o grafeno um material de alto potencial para a condução térmica em uma série de aplicações. Uma importante característica do grafeno é sua extensa área de superfície (2600 m²/g), considerada mais elevada que áreas superficiais do grafite (10 m²/g) e dos nanotubos de carbono (1300 m²/g) (CHEN et al, 2010; WEI et al, 2013).



Figura 6 - Comparação do módulo de Young em diversos materiais.

A estrutura eletrônica do grafeno possui propriedades que tem como resultado uma resistência mecânica superior a do aço, há uma mobilidade eletrônica mais apurada que a do silício, maior condutividade térmica se comparada com o material de cobre, a cobertura de área superficial mais extensa que a área analisada no grafite, além de ser um dos materiais mais leves existentes. Essa estrutura singular torna o grafeno um material de propriedades fascinantes como altas condutividades térmicas e elétricas, excelente resistência mecânica, boa flexibilidade, alta área de superfície, além de ser um material com boa transparência (ZHU, 2010).

O grafeno possui uma superfície sem defeitos, ou seja, é altamente cristalina, dessa forma mostra-se inerte em termos químicos. A superfície do grafeno tem tendência de interação com algumas moléculas através de absorção química de natureza dipolo-dipolo, de modo que, para que sua superfície se torne mais reativa é necessário a introdução de grupos funcionais do tipo carboxila e grupos amina, de forma a agrupar tantos as propriedades do grafeno de alta cobertura de superfície como também suas propriedades eletrônicas (GEIM, 2010).

#### 4.2.3 Grafeno em polímeros termofixos

Para a obtenção de uma otimização nas propriedades dos materiais poliméricos é necessário a adição de partículas. Tendo essas partículas a função de reforçar a matriz e obrigatoriamente atender a três requisitos importantes como ter homogeneidade na dispersão na matriz e também possuir uma ligação de natureza altamente forte entre partícula e matriz (YANG et al, 2009). O grafeno possui alta dispersão na matriz, além de realizar ligaçãoes do tipo covalente com a matriz. Segundo Kuila (2012), para melhorar as propriedades mecânicas do revestimento é necessário a adiçao de pequenas quantidades de partículas de grafeno, pois mesmo em menores quantidades já é possível obter resultados suficientemente satisfatórios.

Os nanocompósitos poliméricos consistem em materiais fabricados por meio da combinação de dois ou mais materiais adicionados a uma matriz polimérica com uma fase inorgânica, dispersada em forma de particulados que tenham dimensões dentro da ordem dos nanômetros (ANAND et al, 2021; SILVA, 2011).

De acordo com Esteves (2004) a dispersão das nanopartículas em matrizes poliméricas infere na modificação de certas propriedades dessa matriz, isso ocorre devido à interação química do polímero e das cargas. Essas cargas possuem dimensionamento nanométrico na escala de 1-500 nanômetros e possuem grande área de superfície, dessa forma, contribuindo para uma excelente dispersão no polímero, sendo que para o material apresente uma melhora física de suas cargas inorgânicas nas matrizes poliméricas desenvolve materiais de alta resistência mecânica, melhora na estabilidade térmica, assim como boas características ópticas, elétricas ou magnéticas.

As partículas de grafeno acrescentadas em uma matriz polimérica terão a função de reforço estrutural, melhorando dessa forma as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas do compósito. Para que haja dispersão homogênea das partículas de grafeno na matriz polimérica é de suma importância fazer a otimização dos meios de adesão e interação entre o reforço e sua matriz (PRASAI et al., 2012).

Ao longo dos últimos anos, os materiais nanocompósitos têm revolucionado a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais devido à expressiva melhora de propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, resistência química e barreira se comparadas aos materiais convencionais. Em geral, nos polímeros reforçados tem-se

que as propriedades mecânicas são determinadas, respectivamente na ordem, pelas propriedades do reforço, da matriz polimérica, natureza e força da ligação interfacial de ambos os componentes. A área de interface afeta consideravelemte a magnitude da ligação interfacial, dessa forma mesmo quando as nanopartículas são adicionadas em menores teores (2-5%), apresentam um potencial significativo na melhora das propriedades, sem o comprometimento de outras propriedades (ANAND et al, 2021; JUNIOR CASAGRANDE et al, 2008; SILVA et al, 2011).

Na fabricação dos nanocompósitos são usados as mais variadas cargas e tipos de nanomateriais inorgânicos e orgânicos, buscando o aumento da tenacidade à fratura de polímeros, principalmente em resina epóxi. Os materiais mais promissores para serem utilizados são os nanotubos de carbono (OSÓRIO, 2018; PEZZIN et al., 2011), grafeno (OSÓRIO 2018; MASENELLI et al, 2002), nanoargila e nanosílica. Pesquisas realizadas apontam uma expressiva melhora das propriedades mecânicas da matriz polimérica com a adição de baixos teores de nanomateriais, como por exemplo, com inserção de apenas 0,5 % em massa de grafeno obteve-se um aumento da tenacidade à fratura da resina epóxi, por volta de 110 % (DOMUN et al, 2015). Esse último é objeto desta dissertação, sendo detalhado nesse trabalho.

Por apresentarem comportamento hidrofílico, as resinas epóxi possuem tendência a absorverem água do meio em que estão imersas, a água penetra pela matriz e se aloca entre o revestimento e metal, dessa forma culminando na corrosão do metal. Existem dois fatos que infringem sobre a capacidade de absorver água na resina epóxi que estão ligados a quantidade e tamanho de defeitos como vazios e microfissuras que facilitam a entrada de água e a interação química entre moléculas de água e grupos polares da resina. Como uma maneira de melhorar as propriedades características anticorrosivas, é necessário alterar a estrutura das resinas epóxi através da adição de nanopartículas orgânicas como o grafeno e inorgânicas como o SiO<sub>2</sub> e o ZrO<sub>2</sub>, dessa forma haverá a possibilidade de fechar as microfissuras e vazios agindo dessa forma como uma barreira física ao meio (ANAND et al, 2021; COUTO, 2007).

De acordo com Osório (2018) e Esteves (2004) a dirpesão das nanopartículas em matrizes poliméricas infere na modificação de certas propriedades dessa matriz, isso ocorre devido à interação química do polímero e das cargas. Essas cargas possuem dimensionamento nanométrico na escala de 1-500 nanômetros e possuem grande área de superfície, dessa forma, contribuindo para uma excelente dispersão no polímero, sendo que para o material apresente uma melhora física de suas características é necessário que haja uma homogeinidade no material. A adição de cargas inorgânicas nas matrizes poliméricas desenvolve materiais de alta resitência mecânica, melhora na estabilidade térmica, assim como boas características ópticas, elétricas ou magnéticas.

As resinas epóxi possuem uma baixa tenacidade, ainda que seus fabricantes estejam sempre em busca de melhorá-la por meio de novas técnicas, logo uma de suas desvantagens é a baixa resistência à fratura, sobretudo quando submetida a esforços cíclicos. A fim de aumentar a resistência à fratura das resinas epóxi, diversas pesquisas vêm sendo direcionadas para solucionar esse problema. Dessa forma, uma maneira eficaz para impulsionar a resistência à fratura do epóxi é por meio da adição de pequenas cargas de nanopartículas à matriz do epóxi, incorporando novos meios para a energia ser absorvida no decorrer dos processos de fratura (ANAND et al, 2021 e DOMUN et al, 2015).

#### 4.2.4 Processo de Dispersão de nanopartículas

Um fator importante na obtenção das propriedades mecânicas do material desenvolvido é resultado do processo de dirpersão de nanopartículas, assim como sua aderência à interface da matriz contribui para o bom desempenho do material. Existe uma dificuldade para processar materiais nanocompósitos, pois, é necessário que haja uma boa dispersão das particulas na matriz polimérica, de forma que, quando a sua distrubuição e dispersão não acontecem, ocorre o efeito de aglomeração. Um problema crítico no desenvolvimento de nanocompósitos está associado a instabilidade termodinâmica atrelada ao excesso de energia livre superficial, o que em condições especificas pode causar a aglomeração das nanopartículas e com isso levando à perda das propriedades essenciais destes materiais (MUNHOZ, 2016).

Na Figura 7. pode-se observar diferentes níveis de dispersão de partículas e avaliar quanto a sua qualidade, sendo que, quanto melhor a distribuição das nanoparticulas melhor será a homegeidade presente na amostra.

A dispersão da fase de reforço, ou seja, das nanopartículas nas matrizes pode ser feita de diferentes maneiras. Os métodos tradicionais para realizar a dispersão são através polimerização *in situ*, mistura das nanopartículas e polímeros de maneira direta, fundição do reforço e polímero, matriz hospedeira, entre outros metódos (JEON; BAEK, 2010).

Figura 7 - Esquema de distribuições das nanoparticulas nas matrizes das amostras. a) boa dispersão e distribuição ruim b) dispersão e distribuição ruins c) boa dispersão e distribuição ruim d) boas dispersões e distribuições.



Fonte: Adaptado de Ajayan et al., 2006.

## 4.3 Vergalhões com fibras de vidro

Os vergalhões de FRP são classificados segundo o tipo de fibra que o compõe e atua como reforço, por exemplo, BFRP (Polímeros Reforçados com Fibras de Basalto), AFRP (Polímeros Reforçados com Fibra de Aramida). CFRP (Polímeros Reforçados com Fibra de Carbono) e GFRP (Polímeros Reforçados com Fibra de Vidro) (AYDIN, 2018). Este último é objeto de estudo nesse trabalho e será mais detalhada a seguir. De acordo com ASTM D7957 (2017), os vergalhões de FRP são fabricados em variados diâmetros, podendo ser entre 6,3 e 32,3 mm, bem como os vergalhões de aço, logo podem ser de superfícies nervuradas, trançadas, lisas e/ou revestidas de sílica dependendo do processo de fabricação (MOURA, 2021). Os vergalhões FRP também podem ser tipificados baseando-se em sua composição, bem como sua superfície, como apresenta o esquema da Figura 8.



Fonte: Adaptado de EL-Hassan e EL Maaddawy, 2019.

Como observado na Figura 8, há variadas combinações que podem ser feitas entre matriz poliméricas, fibras e superfícies para a fabricação de vergalhões de FRP, entretanto os compósitos com matriz éster vinílica reforçados com fibras de vidro (GFRP) vêm sendo os mais utilizados em aplicações na construção civil (EL-HASSAN; EL MAADDAWY, 2019).

# 4.3.1 Características geométricas

Os vergalhões de GFRP são tipificados segunda a sua área transversal e o seu diâmetro nominal, de acordo com a ASTM D7957 (ASTM, 2017) apresentado na Tabela 5, e como pode ser observado na figura 9.

Tapela 5 -	Classii	icaçao	dos ve	ergaino	es de (	JERP	comon	ne diar	neuo e
resistência à tração, de acordo com a ASTM D7957.									
Designação dos vergalhões	M6	M10	M13	M16	M19	M22	M25	M29	M32
Diâmetro (mm)	6,3	9,5	12,7	15,9	19,1	22,2	25,4	28,7	32,3
Área da seção transversal (mm²)	31,2	70,9	126,7	198,6	286,5	387,1	506,7	646,9	819,4
Resistência à tração (MPa)	866,1	832,4	757,8	654,7	635,2	622,6	586,1	564,2	533,3

11.4 

Fonte: Adaptado da ASTM D7957, (2017.

As características geométricas dos vergalhões são essenciais para a sua aderência no concreto, em virtude de a tensão de aderência ser desenvolvida na camada externa do vergalhão, especialmente em relação ao tipo de acabamento superficial ilustrado na Figura 9 (MOHAMED, 2021; D'ANTINO et al, 2018).

Figura 9 - Tipos de superfície dos vergalhões nervurados de FRP: (A) fibra enrolada helicoidalmente, (B) fibra enrolada helicoidalmente e revestimento de com areia e (C) com conformação na resina.



Fonte: Adaptado de MOHAMED et al, (2021).

As dimensões, geometria, rugosidade e distribuições das nervuras proporcionam maior aderência do vergalhão com o concreto, evitando assim que possam ocorrer deslocamento entre os vergalhões e a matriz de concreto dentro das estruturas do concreto armado (MOURA, 2021; D'ANTINO et al, 2018).

## 4.3.2 Características físicas

As características físicas das fibras como comprimento, tipo, orientação e composição e da matriz polimérica, juntamente com a adesão entre fibras e matriz são os fatores que mais afetam o desempenho e propriedades dos compósitos de GFRP. Os vergalhões de GFRP apresentam densidade variando entre 1,25 e 2,10 g/cm<sup>3</sup>, ou seja, aproximadamente 25% da densidade dos vergalhões de aço (7,90 g/cm<sup>3</sup>), logo tem-se uma redução de custos de transporte, além de facilitar o manuseio, a armazenagem e uso no local da construção (GONÇALVES, 2013).

O quociente de fração mássica (w) de fibras no vergalhão de GFRP é expresso pela divisão entre a massa de fibras e a massa do vergalhão, como determina a norma ASTM D3171 (ASTM, 2015). Segundo a Norma ASTM D7957 (2017), os vergalhões de GFRP devem exibir, o mínimo de 70% de fração mássica de fibras.

Durante a fabricação dos vergalhões GFRP acontece a reação de reticulação do polímero ao longo da etapa de aquecimento, esse processo resulta um material sólido com duas fases: amorfa e cristalina. Esse processo muda de maneira irreversível as propriedades da resina termoendurecível por reação química, também chamada de cura. O ponto de cura da resina polimérica permite a coleta de informações sobre a qualidade do vergalhão de GRPD, logo tem-se a inferência de níveis de durabilidade química e resistência do compósito. Segundo a Norma ASTM D7957 (2017), a cura dos vergalhões deve ser de 95% no mínimo.

A norma ASTM E1142 (2015) define o coeficiente de expansão térmica (CET) como o quociente que mede alteração relativa de comprimento, ou volume, ocorrendo assim que o sólido sofre uma modificação de temperatura, e então, ocasiona uma dilatação térmica. Na Tabela 5 é apresentado os valores típicos de CET, pode-se notar que o coeficiente das fibras de vidro é parecido com o do concreto na direção longitudinal.

vergainao de GERP e do aço.						
Direção das Fibras	Concreto (x 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	Vergalhão de GFRP (x 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	Aço (x 10 <sup>-6</sup> °C⁻¹)			
Longitudinal ( $\alpha_L$ )	8,0	4,4	11,3			
Transversal ( $\alpha_T$ )	8,0	22,5	11,3			
	Fonte: Adar	tado Avdin (2018)				

Tabela 6 - Coeficiente de expansão térmica (CET) típico do concreto, do vorgolhão do CEPD

Fonte: Adaptado Aydın, (2018).

No sentido longitudinal, o CET dos vergalhões de GFRP é precipuamente dependente das características das fibras, todavia no sentido transversal o coeficiente será definido pela resina (MOURA, 2021; ISIS 2007).

# 4.3.3 Características mecânicas

Os parâmetros como módulo de elasticidade (*E*<sub>GFRP</sub>) e resistência à tração  $(\sigma_{GFRP})$  dos vergalhões de GFRP são definidos pela contribuição de cada fase individual, matriz polimérica e fibra de vidro, sendo expressa pela regra das misturas, segundo mostram as Equações 1 e 2 (YOU et al, 2015).

$$E_{GFRP} = E_f V_f + E_m V_m \qquad \qquad Equação 01$$
  

$$\sigma_{GFRP} = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m \qquad \qquad Equação 02$$

Em que  $E_f$ ,  $V_f$ ,  $E_m$ ,  $V_m$ ,  $\sigma_f$  e  $\sigma_m$  correspondem ao módulo de elasticidade da fibra de vidro e da matriz polimérica, à fração volumétrica e à resistência à tração, respectivamente. Os vergalhões de GRFP quando comparados aos vergalhões de aço possuem uma maior resistência à tração, entretanto, o seu módulo de elasticidade é menor, não apresentando nenhum escoamento (plasticidade) quando submetidos a carga de tração, logo exibem uma falha repentina e quebradiça na fase de carregamento final (WON et al., 2012). De acordo com a Tabela 4, a norma ASTM D7957 determina valores mínimo pra resistência à tração dos de vergalhões GFRP.

De acordo com Maranan et al (2016), os vergalhões de GFRP possuem valores de resistência mais baixos quando são solicitados na direção longitudinal, por meio de compressão, se comprados aos valores encontrados em ensaios de resistência à tração. O fato de a resistência à tração ser governado pelas fibras de vidro enquanto a matriz polimérica governa a resistência à compressão explica o motivo desse comportamento. Os autores ainda demonstraram em sua pesquisa que a resistência à compressão pertencente aos vergalhões de GFRP, de diâmetro de 15,7 mm mais precisamente, apresentou cerca de 51,7% da resistência à tração no mesmo compósito.

De acordo com Vares (2019), a resistência à tração é influencidade, principalmente, pelas propriedades das fibras e da matriz, os teores dos materiais componentes, sua interação físico-química, bem como o cumprimento de protocolos para controle de produção das barras. Tavares (2006) afirma que a resistência à tração da barra é inversamente proporcional à sua área transversal, ou seja, quanto menor a resistência à tração da barra, maior será a área transversal, logo a resistência à tração varia conforme a seção transversal da barra. Os valores de compressão dependem da geometria da barra e do método de ensaio, entretanto os valores de compressão são menores que de resistência à tração. De modo geral, o cisalhamento das barras, representado na figura 10, é determinado pelas propriedades da matriz polimérica e também pela forma em que as tensões são distribuídas no local. Os

vergalhões de GFRP são submetidos, especialmente, ao cisalhamento na direção transversal (Figura 10).



Figura 10 - Vergalhão de fibra de vidro submetida ao esforço de cisalhamento transversal.

Fonte: Adaptado de Vares, (2019).

De acordo com Vares (2019) e Machado (2002), as fibras de vidro são materiais com excelente resistência à fadiga, diferentemente das resinas. Pesquisas mostram que vergalhões de fibra de vidro exibem um adicional em sua deformação devido a fluência, que é estimada por volta de 3% da deformação elástica inicial. Os vergalhões de fibra de vidro submetidos a carregamentos constantes têm tendência a falharem por fluência quando expostos a condições ambientais agressivas. A resistência ao cislhamento dos compósitos GFRP é baixa, podendo facilmente serem serradas na direção perpendicular ao eixo longitudinal. Em testes de fluência realizados, o autor concluiu que a ruptura apenas ocorre quando as tensões em que o compósito estiver sujeito chegarem a valores superiores a 60% das tensões de duração curta.

A medida em que as fibras de vidro estão sujeitas a carregamentos constantes, possuindo tensões mais baixas que a de resistência instantânea estática, ocorrerá a falha em um momento proporcional à manutenção mínima dos valores de tensão e, portanto, surge a ruptura por fluência devido às condições ambientais de umidade. Teoricamente, as fibras de vidros possuem pequenos defeitos em sua superfície, que são vazios pequenos que atuam como concentradores de tensão, dessa forma assim que as fibras são colocadas em ambientes ácidos, haverá a degradação e até mesmo a ruptura do compósito, podendo ser menor ou maior a depender do tempo expositivo a essa condição (VARES, 2019; e MACHADO, 2002). Segundo o ACI 440.2R-02, as fibras de vidro podem suportar até cerca de 30% da sua resistência última, evitando problemas com ruptura por fluência (ACI, 2002).

De acordo com Mázzu (2020) e Tavares (2006), a condição para o uso como material estrutural dos vergalhões de GFRP está condicionada em suas propriedades mecânicas e físicas. As variáveis precisam ser minuciosamente analisadas, sendo elas características como escolha dos elementos, teores de fibra e matriz, orientação das fibras e o processo de fabricação. Ademais, outros fatores como o controle de qualidade de produção e efeitos dimensionais também precisam de atenção especial, pois influenciam diretamente na determinação das propriedades dos vergalhões, que serão submetidos a condições de carregamento, umidade da estrutura e temperatura.

Segundo o A.C.I.R (ACI, 2015), os vergalhões de FRP, em geral, alcançam a resistência última mesmo quando não exibem patamar de escoamento, mostrando um comportamento elástico linear e ruptura súbita, como ilustrado na Figura 11.

Figura 11 - Diagrama tensão x deformação dos polímeros reforçados com fibras de aramida (AFRP), basalto (BFRP), carbono (CFRP) e vidro (GFRP) e do aço



Fonte: Adaptado de FIB Bulletin 90, 2019.

De acordo com Mázzu (2020) e José (2013), esses compósitos são anisotrópicos, isto é, possuem alta capacidade resistente apenas na direção longitudinal. A resistência última depende do tipo de resina, da quantidade e da disposição de fibras em cada vergalhão. De acordo com Pilakoutas et al (2011), os compósitos de FRPs exibem um comportamento elástico linear até que surja a falha do material e, geralmente, podem apresentar uma resistência à tração mais elevada que o aço, não obstante, a depender da fibra utilizada, os vergalhões de fibras serem menos rígidos.

De acordo com Wang e Belarbi (2005) e José (2013), o comportamento elástico linear dos vergalhões com fibras faz com que os elementos estruturais armados com FRP não tenham um comportamento à flexão dúctil quando comparados aos elementos armados com vergalhões de aço. Por esse motivo, a escolha desses materiais não é comum, visto que apresentam comportamento mais frágil e sofrem colapso sem nenhuma indicação de rompimento.

De acordo com Camacho (2011), o Estado Limite de Serviço (ELS) é determinante para o dimensionamento de estruturas armadas com vergalhões de GFRP, uma vez que a deformação é ocasionada pelo baixo módulo de elasticidade que o compósito apresenta. Conforme Tavares (2006), o dimensionamento baseia-se no Estado Limite Último (ELU) que se assemelha ao mesmo dimensionamento para estruturas convencionais de concreto armado. O baixo módulo de elasticidade em vigas armadas com GFRP contribui para que haja deslocamentos maiores para uma força igual, o que causa um aumento elevado na taxa de armadura de GFRP necessária de forma que a viga atenda ao ELS e ELU (TAVARES; GIONGO, 2009).

Segundo Feeser e Brown (2005), a substituição direta entre os vergalhões de fibras, em geral, e os vergalhões de aço não é possível por causa das diferentes propriedades mecânicas de cada material. O módulo de elasticidade do compósito de fibras é bem mais baixo que do aço, sendo, dessa forma, necessárias deformaçoes mais elevadas para que se atinjam tensões de tração próximas das armaduras de aço. No caso de uma substituição direta, destaca-se que as seções cuja armadura longitudinal é formada por vergalhões de fibras irão apresentar deslocamentos e fissuras maiores que as seções de armação com aço.

Depreende-se, portanto, que o uso de vergalhões de GFRP é viável, todavia há a necessidade que sejam utilizados comprimentos de ancoragem mais elevados se comparado às barras de aço, visto que a sua resistência de aderência é mais baixa, alcançando-se, desta forma, o apropriado comportamento da estrutura (COUTO, 2007).

#### 4.3.4 Efeitos térmicos nos vergalhões GFRP

Segundo Vares (2019), à medida em que são expostas a altas temperaturas, as resinas poliméricas tendem a sofrer amolecimentos e consequentemente perdem resistência mecânica. Na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), há mudanças extremas nas propriedades do composto como um todo como a transição elasto-plástica, dessa forma compósitos de fibra de vidro não devem ser usados em temperaturas mais elevadas que a  $T_g$ . Destaca-se que os valores referentes a  $T_g$  dependerão do tipo de resina. Geralmente, esses valores variam entre 70-163°C para resinas éster vinílicas, 70°C-100°C para poliéster e 95-175°C para resinas epóxis. Quando as temperaturas atingem valores superiores a estes, a resistência mecânica à tração diminui devido à ligação entre a matriz e a fibra ser potencialmente reduzida, prejudicando, também, a resistência à flexão, cisalhamento e módulo de elasticidade do compósito conforme a FIB TG 9.3 (Federation Internacional du Béton).

Segundo Moura (2021) e Kutz (2013), em similaridade com materiais de construção mais tradicionais como concreto, aço, madeira e cerâmica, as propriedades dos vergalhões de GFRP, também, são diminuídas à medida que são expostas a altas temperaturas. Nesse contexto, existe a possiblidade alterações nas propriedades químicas, físicas e mecânicas dos vergalhões de GFRP, uma vez que o resina polimérica pode deteriorar-se de maneira irreversível ou reversível devido à exposição a altas temperaturas, principalmente acima da  $T_g$ .

As propriedades da resina, que compõem a superfície dos vergalhões, são de extrema importância porque promovem a ligação entre o concreto e os vergalhões, quando estes são colocados diretamente no concreto. Dessa maneira, quando em altas temperaturas, o polímero não consegue fazer a transferência das solicitações do concreto para as fibras de reforço. Por outro lado, em situações de temperaturas negativas, há ocorrência de endurecimento e consequentemente o surgimento de microtrincas na resina, reduzindo também a ligação entre o polímero e a fibra. Em ambientes salinos, situações de congelamento e descongelamento podem deteriorar o compósito, bem como na ocorrência de incêndio que pode se alastrar pelo compósito, causando uma fumaça tóxica. As consequências geradas pelo fogo são bastante graves em locais fechados e que contenham fluxo de pessoas como, por exemplo, edifícios e túneis. Logo, o uso de materiais poliméricos compósitos deve ser

visto com cautela em estruturas que dependam de resistência ao fogo do compósito para que se matenha a sua integridade estrutural (FIB, 2000; FIB TG 9.3, 2003).

Segundo Paoli (2008) e Maxweel et al (2005), o que torna um material polimérico termicamente estável é a capacidade das cadeias poliméricas serem compostas por átomos de ligação covalente, estando a sua energia dissociativa entre 300 e 850 kJ.mol<sup>-1</sup>. Devido à quebra das ligações químicas, existe o processo de formação de radicais livres que oxidam a matriz polimérica quando presente o oxigênio. Dessa forma, ocorre a termoxidação do polímero devido à reação iniciada pelos radicais livres com oxigênio, formando radicais peróxidos. Quando formados, os radicais peróxidos passam por outras reações que quebram as cadeias poliméricas, ocasionando a deterioração da matriz polimérica, logo há o surgimento microtrincamento em sua superfície, conforme ilustra a Figura 12. Dessa maneira, as microtrincas abrem um caminho preferencial de modo que o oxigênio continue se infiltrando no vergalhão de GRRP, acarretando uma oxidação nas profundas camadas do vergalhão que pode chegar a oxidar completamente o compósito.

Figura 12 - Esquematização da reação de termoxidativa e danos à matriz polimérica, com o aparecimento de microtrincas na superfície dos vergalhões de



Fonte: Adaptado de Moura, (2021).

Segundo Robert e Benmokrane (2010), as fibras de vidro são termicamente mais estáveis se compadas as matrizes poliméricas por possuírem propriedades térmicas mais elevadas. Logo, mesmo suportando carregamentos longitudinais, podem manter seu desempenho até temperaturas próximas de 980°C.

De acordo com Wang et al (2007), o impacto da exposição das barras de GFRP às temperaturas de 100°C, 300°C, 400°C e 500°C foi a redução da resistência à tração dos vergalhões de GFRP, de diâmetro de 12,7 mm, aproximadamente igual a 23%, 45%, 64% e 91%, respectivamente, comparando-se aos vergalhões analisados em temperatura ambiente de 23°C.

Em um estudo realizado por Robert e Benmokrane (2010), a variação das propriedades mecânicas dos vergalhões de GFRP expostos a diversas temperaturas entre 23°C e 315°C foi uma expressiva redução da resistência à tração quando as temperaturas chegaram aproximadamente perto das temperaturas de decomposição ( $T_d$ ) e de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero. Foi observada uma redução próxima de 47% na resistência à tração das barras expostas à temperatura de 315°C.

Na pesquisa realizada por Alsayed et al (2012), foi analisado o comportamento dos vergalhões de GFRP expostos às temperaturas de 100°C, 200°C e 300°C, e concluiu-se que houve uma perda de resistência à tração de 9,4%, 19,8% e 21,8%, respectivamente.

Ashrafi et al (2017) realizaram um estudo sobre impacto de temperaturas de 25°C, 60°C, 90°C, 110°C, 150°C, 200°C, 300°C e 450°C no comportamento de barras de GFRP revestidas com areia nos diâmetros de 4, 6, 8, 10 mm. Na figura 13, pode=se observar o resultado obtido pelos autores sobre a influência do aumento de temperatura e o desempenho das barras em relação a resistência à tração.



Figura 13 - Variação da resistência à tração de acordo com o diâmetro do vergalhão de GFRP e o aumento de temperatura.

Fonte: Adaptado de ASHRAFI et al, (2017).

Em vergalhões de GFRP, a temperatura de transição vítrea é aproximadamente 110°C. A retenção da resistência à tração representa pelas curvas na figura foi obervadas em 4 faixas de temperaturas. Na faixa de 0°C a 90°C, abaixo da  $T_g$ , a mobilização da cadeia molecular da resina polimérica não sofreu alteração e, então, a resistência à tração manteve-se praticamente estável. Depreende-se, portanto, que temperaturas abaixo da  $T_g$  não influenciam consideravelmente a resistência à tração dos vergalhões (ROSA et al, 2021).

Na segunda faixa compreendida entre as temperaturas 90°C e 150°C, foi identificado que a matriz polimérica tem uma redução da sua rigidez, dessa forma, sofrendo amolecimento e possivelmente quebra das ligações moleculares. Assim, a capacidade da resina transferir cargas e tensões para as fibras será diminuída. Conclui-se, então, que aconteceu uma notável redução da resistência à tração no polímero (ROSA et al, 2021).

A terceira faixa localizada entre as temperaturas  $150^{\circ}$ C e  $300^{\circ}$ C encontra-se abaixo da temperatura de decomposição da matriz polimérica ( $T_d$ ). Nesta faixa, a redução da resistência à tração final foi moderada se comparada a segunda faixa, visto que as fibras de vidro preservaram o carregamento longitudinal, isto é, o dano nas fibras não foi relevante, entretanto o compósito como um todo foi substancialmente danificado. Por fim, na última faixa com temperaturas maiores que  $300^{\circ}$ C, onde a matriz polimérica encontra-se muito próxima da sua temperatura de decomposição, a capacidade de suportar cargas da fibra foi drasticamente reduzida se comparada com a terceira faixa (ROSA et al, 2021).

Os vergalhões de GFRP com o maior diâmetro mostraram melhor resistência à tração em altas temperaturas em relação as barras com diâmetro menor porque há menor deslocamento na interface matriz/fibra no núcleo dos vergalhões que possuem diâmetro maior, resultante de uma força confinamento maior empregada pela massa externa da barra em seu núcleo (ASHRAFI et al, 2017).

Na Tabela 7, foi compilado, cronologicamente, variadas pesquisas sobre vergalhões de GFRP, dando enfoque aos impactos referentes à exposição das barras em elevadas temperaturas nas propriedades mecânicas, físicas e químicas destes compósitos.

temperaturas.							
Referência	Fibra / Matriz	Diâmetro (mm)	Temp. (°C)	Perda de resistência à tração (%)			
Wang et al. (2007)	Vidro	9,5	20, 100, 200,	20°C: 0			
• • • •	E/Éster		250, 350, 500	100°C: 5			
	vinílica			250°C: 29			
				350°C: 58			
				500°C: 84			
Wang et al. (2007)	Vidro	12,7	20, 100, 200,	20°C: 0			
	E/Éster		250, 350, 500	100°C: 23			
	vinílica			200°C: 42			
				300°C: 45			
				400°C: 64			
				500°C: 91			
Robert e	Vidro	12,7	25, 100, 150,	25°C: 0			
Benmokrane (2010)	E/Éster		200, 250, 300,	100°C: 11			
	vinílica		325	150°C: 30			
				200°C: 32			
				250°C: 39			
				325°C: 53			
Alsayed et al.	Vidro	12	23, 100, 200, 300	23°C: 0			
(2012)	E/Éster			100°C: 9			
	vinílica			200°C: 20			
				300°C: 22			
Ashrafi et al. (2017)	Vidro / Epóxi	4, 6, 8,	25, 110, 150,	25°C: 0, 0, 0, 0			
		10	200, 300, 450	110°C: 33, 19, 13, 7			
				150°C: 39, 28, 21, 11			
				200°C: 41, 34, 32, 23			
				300°C: 50, 39, 37, 25			
				450°C: 71, 61, 60, 50			
Rosa <i>et al.</i> (2020 e	Vidro	10	50, 100, 150,	50°C: 11			
2021)	ECR/Éster		200, 250, 300	100°C: 35			
	vinílica			150°C: 40			
				200°C: 42			
				250°C: 41			
				300°C: 43			
Najafabadi et al.	Vidro	10	150, 300, 450	150°C: 13			
(2019)	E/Éster			300°C: 23			
	vinílica			450°C: 33			

Tabela 7 - Resistência à tração dos vergalhões de GFRP expostos à elevadas temperaturas

Fonte: Autora, 2022.

A resistência à tração de vergalhões de GFRP com diâmetro de 10 mm, expostos às temperaturas de 150°C e 300°C teve reduções em seus valores iguais a 40% e 43%, respectivamente, quando comparadas àquelas ensaiadas à temperatura ambiente. Esta diminuição da resistência à tração dos vergalhões de GFRP se deve ao fato de que quando submetidos a altas temperaturas, principalmente, há a deterioração da matriz polimérica e da interface matriz-fibra, tendo sua capacidade de transferir tensões às fibras de vidro diminuída quando a temperatura é elevada (ROSA et al, 2021). Em um experimento realizado por Najafabadi et al (2019), foi analisado que vergalhões de GFRP com 10 mm de diâmetro recobertos por uma camada de concreto com espessura de 20 mm apresentaram uma perda na resistência à tração de cerca de 13,4%, 23,2% e 33,2%, após ensaios com temperaturas de 150°C, 300°C e 400°C, respectivamente.

Fazendo uma análise comparativa entre os resultados obtidos nas pesquisas, nota-se que os vergalhões de GFRP são suscetíveis a altas temperaturas, podendo perder propriedades mecânicas substancialmente dependendo da matriz e das frações de fases de reforço.

#### 4.3.5 Aplicações dos vergalhões GFRP

Segundo Mazzú (2020), as barras de GRFP podem ser usadas como reforço em estruturas de concreto armado, além de substituírem as armaduras de aço. Uma estrutura pode se degradar ao longo do tempo e necessitar intervenções para a sua reabilitação como adequação a um novo tipo de uso e ocupação ou mesmo para uma adequação sismológica, logo a resistência de uma estrutura já existente pode ser aumentada por meio de reforços estruturais caso esta necessite. Desta forma, vem sendo feito o uso de reforços com mantas de FRPs, sendo revestida toda a estrutura externa.

Por volta dos anos 1980, a utilização destes materiais deu-se início em formato de barras que foram usadas como reforço externo em estruturas, principalmente devido ao seu peso, sendo um material extremamente leve. Dessa maneira, o seu uso como reforço na obra tornou-se simples e rápido uma vez que o adesivo (resina polimérica) tem a capacidade de sustentar o reforço imediatamente, não havendo a necessidade de sistemas de ancoramento, diferentemente de quando são utilizados sistemas de reforço metálico. Destaca-se que em grande parte dos trabalhos referentes utilização de armaduras não metálicas no lugar de armadura de aço, são usadas barras de GFRP (MAZZÚ, 2020; BERTOLINI, 2010).

O reforço de fibra de vidro pode prolongar significativamente a vida útil das estruturas de cimento em ambientes corrosivos. Comparado ao aço tradicional, o vergalhão composto é um substituto ideal para o aço nas seguintes estruturas cimentícias. Alguns usos típicos de vergalhões de fibra de vidro:

- Estruturas arquitetônicas de cimento, como fundações de edifícios, peças préfabricadas, colunas de jardim, varandas de janelas, corrimãos, esculturas, fontes
- Estruturas cimentícias expostas a líquidos que requerem antigelo, como pilares de pontes, rodovias, estacionamentos, cercas, salinas ou instalações de armazenamento de líquidos
- Estruturas de cimento expostas à água do mar/doce, como taludes à beira-mar, barragens, taludes de rios/barreiras de rios ou subsolos construídos perto da beira da água, poços profundos, etc.
- 4. Usado em outras estruturas de cimento com meios corrosivos, como plantas de tratamento de água, plantas químicas, fábricas de papel, plantas petroquímicas, plantas de gás liquefeito, fundações de tanques de armazenamento/torre de resfriamento, chaminés, várias fundições, plantas de galvanoplastia, usinas térmicas, usinas nucleares, fábrica de alimentos etc
- 5. Usado em edifícios que exigem baixa interferência eletromagnética ou bom desempenho de transmissão de ondas, como plantas de fundição de alumínio/cobre, edifícios de equipamentos de comunicação de energia/telefone, torres de energia/comunicação, salas de equipamentos eletromagnéticos hospitalares, instalações de EMR/MRI, laboratórios e instalações militares especiais, etc.
- Estruturas de cimento que requerem reforço de curto prazo em projetos de exploração de túneis/perfurações como túneis, minas, etc.
- Estruturas sensíveis ao peso, como decks de pontes, painéis decorativos externos de construção, etc.
- 8. Estruturas sensíveis à transferência de calor, como painéis de parede sanduíche de concreto/espuma, painéis de parede pré-fabricados, etc.
- Produtos especiais de cimento ou concreto de paredes finas, como GRC (concreto reforçado com fibra de vidro), concreto, polímero, painéis decorativos de concreto, etc.

# 5. MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente foi realizada uma revisão bibliográfica sobre o tema nanocompósitos de GFRP (*Glass Fibers Reforced Polymer*) para uso como vergalhões em concretos armados, com o intuito de levantar o *Estado da Arte* para a realização deste trabalho. Em seguida foram fabricados os vergalhões compósitos e nanocompositos que foram utilizados nos experimentos, e então foram realizadas caracterizações físico-químicas, e na sequência, nestas amostras foram realizados ensaios mecânicos, térmicos e de corrosão, bem como as análises e avaliações das propriedades das materias primas adquiridas. Tão logo terminados estes experimentos foram consubstanciadas a discussão com a literatura e as comparações dos resultados com base nos experimentais, sendo finalizado este texto da dissertação com um estudo de viabilidade técnica, econômica e ambiental (EVTEA).

As amostras de nanocompósitos foram confeccionadas utilizando um molde de alumínio, sendo produzidas manualmente pelo método de cura em estufa com a seguinte conformação:

- compósito epóxi/fibra de vidro 50:50%m/m com fibras continuas (orientadas no sentido do comprimento dos corpos de prova, denominada Rover) e fibras picadas (aleatoriamente orientadas)
- nanocompósito epóxi/fibras com adição de grafeno disperso na matriz da resina epoxi com a fibra de vidro contínua (0,3; 0,5 e 0,7%m/m).

## 5.1 Materiais

Nesta secção serão apresentados os materiais utilizados no processamento dos nanocompósitos de GFRP e das amostras de vergalhões, bem como o desenvolvimento do molde de aluminio usado para conformação dos vergalhões.

#### 5.1.1 Nanomateriais

Foram utilizadas nanoplacas de grafenos com razão de aspecto de até 50 μm, para obtenção dos nanocompósitos de GFRP para uso como vergalhões em concretos armados. As proporções de grafeno que foram usadas neste estudo baseam-se no trabalho de Pourhashem et al (2017), sendo os teores mássicos dos grupos amostrais definidos com relação ao balanço de massa desse nanomaterial na matriz epóxi (polimérica) com reforço de fibras de vidro.

Os teores em porcentagem massa/massa dos nanomateriais estão indicados na Tabela 8. As nanoplacas de grafenos utilizadas no processamento dos corpos de prova foram cedidas pela empresa Graphen Pesquisa e Tecnologia Ltda., localizada na cidade de Santa Luzia/MG.

Tabela 8 - Grupos amostrais (% em massa) de grafeno na matriz polimérica.

Amostras	Rover	G03	G05	G07
% em massa	0	0,3	0,5	0,7

Fonte: Autora, (2022).

#### 5.1.2 Matriz polimérica

Foi utilizada a resina epóxi da empresa Hunstman, de baixa viscosidade *Araldite*<sup>©</sup> LY5052 e o agente endurecedor *Aradur*<sup>©</sup> 5052, produzidos para aplicações em compósitos aeroespaciais e industriais, ferramentas, reparo de aeronaves. Essa família de resinas termofixas foi escolhida, pois, estão entre os materiais mais utilizados na construção civil e em revestimentos. A resina *Araldite* LY5052 por possuir baixa viscosidade facilita a impregnação de materiais de reforço, dessa forma, auxilia na mistura e na solubilização em função do acréscimo tanto das fibras de vidro quanto de nanomateriais.

Os componentes (resina/endurecedor) devem ser pesados com precisão e misturados completamente para obter as propriedades ideais. As laterais e o fundo dos recipientes de mistura devem ser incluídos no processo de mistura. Grandes quantidades de mistura mostraram uma exotermia considerável, de preferência, misturando quantidades menores ou recipientes fracionados. Os dois componentes foram misturados em proporções por peso (100:38), podendo, entretanto, também ser utilizada no processamento a proporção em volume (100:47).

A matriz polimérica possui uma longa vida útil após mistura antes da conformação mecânica/cura (processamento dos vergalhões) cerca 2 horas para 100 ml em temperatura ambiente, este amplo tempo de processamento permite a produção de lotes de GFRP relativamente grandes. A resina possui razoável resistência a degradação a altas temperaturas (temperatura de transição vítrea) após

cura ambiente até 60°C. A resistência à tração e o módulo de elasticidade da resina após a cura são respectivamente: 49 – 89 MPa e 3,00 a 3,60 GPa.

Foram utilizados dois tipos de compósitos de matrizes poliméricas e fibra de vidro: uma resina epóxi com adição de nanopartículas de grafeno e outra matriz polimérica sem adição de nanopartículas para efeito de comparação. Entretanto a adição de nanomateriais foi em porcentagens em massa variadas.

#### 5.1.3 Fibra de vidro

As fibras de vidro utilizadas são do tipo Fv 200 da empresa Texiglass. As propriedades físicas e mecânicas da fibra de vidro comercial estão expressas na Tabela 9.

I abela 9	l abeia 9 - Fibras de vidro utilizadas nos compositos.					
Propriedade	Unidade	Vidro E				
Densidade	g/cm³	2,66				
Elogação até à ruptura	%	3,0				
Módulo de elasticidade	GPa	82				
Resistência à tração	MPa	2000				
Condutividade elétrica	-	Não condutor				
Resisiência aos álcalis	-	Baixa resistência				
Resistência aos ácidos	-	Média resistência				
Efeito ao calor	-	Amolece a > 722°C				
Resistência à abrasão	-	Baixa resistência				

Tabala O. Fibras da vidra vilizadas ras samo ésit

Fonte: Texiglass, (2015).

Na tabela pode ser observado o módulo de elasticidade inferior às ligas metálicas, porém as fibras de vidro possuem alta resistência à tração com valor 10x mais elevado que o aço carbono.

Os filamentos de fibra de vidro utilizados neste trabalho na forma de roving direto com fibras contínuas (orientadas no sentido do comprimento dos corpos de prova, denominada Rover) sendo estas fibras amplamente utilizados em compósitos nos processos de pultrusão e/ou enrolamento filamentar (filament winding). Também foram utilizadas neste estudo compósitos processados com fibras de vidro picadas (short fibers) aleatoriamente orientadas que proporcionam uma característica de resistência mecânica muito importante em suas aplicações (isotropia) e garantem um melhor acabamento do produto final. Ambas as formas de aplicação das fibras de vidro podem ser utilizadas em compósitos termofixos e/ou termoplásticos, no entanto, as fibras de vidro picadas álcalis resistentes (AR) são mais utilizadas como reforço de concreto na construção civil, principalmente na fabricação de placas cimentícias (GRC - Glass reinforced concrete).

# 5.1.4 Molde dos corpos de prova

Em parceria com a empresa Alltec de São José dos Campos, foi confeccionado sob medida um molde bipartido com liga de alumínio (Al 5052) para conformação e cura do compósito. Os canais do molde foram usinados com fresa esférica de 8,0 mm de diâmetro e 25,00 cm de comprimento.

5.2 Métodos de confecção dos corpos de prova de GFRP

Foram fabricados corpos de prova compostos de resina polimérica epóxi, fibra de vidro e grafeno destinados a armaduras para estruturas de concreto armado (Norma NBR 7480) – especificados na categoria do CA 50.

# 5.2.1 Preparação dos compósitos

Inicialmente foram preparados 5 compósitos diferentes, sendo 3 compósitos de resina epóxi com adição de grafeno e 1 compósito de resina epóxi pura (utilizada como referência), além de 1 compósito com resina pura e fibra de vidro picada, conforme apresentado na Tabela 10. O processamento do compósito da amostra 1 é apresentado na Figura 14.

labe	la 10 - Compositos c	le resina epóxi e	nanomateriais.
Nomenclatura da Amostra	Resina	Nanomaterial	Teor do namomaterial (%)
Rover	Epóxi + FV	Sem adição	0
FVP	Epóxi + FV picada	Sem adição	0
G03	Epóxi + FV	Grafeno	0,3
G05	Epóxi + FV	Grafeno	0,5
G07	Epóxi + FV	Grafeno	0,7
	Eante: Auto	(2022)	

ale de la AQ. O anna é altra ale marine an évil a namen

Fonte: Autora, (2022).



Figura 14 - Fluxograma do processamento do compósito da amostra Rover e FVP de resina pura.

A preparação dos compósitos das amostras Rover e FVP foi realizada de acordo com a indicação do fabricante que determina a proporção de que para cada 100 g de resina deverá ser adicionado 38 g de catalisador, sendo que a adição do catalisador foi feita em temperatura ambiente sob agitação manual sempre observando a homogeneidade da mistura. Em seguida a mistura (resina + catalisador) foi aplicada sobre as fibras de vidro com o auxílio de um pincel e finalmente foram depositadas no molde bipartido para ser realizada a cura.

#### 5.2.2 Dispersão das partículas de grafeno

Para as amostras que continham adição de grafeno foi realizado um procedimento distinto (Figura 15). As nanoplacas de grafeno foram dispersas gradualmente na resina epóxi misturando manualmente, observado a homogeneidade da mistura. Durante o processo dos nanocompósitos foram inseridas à resina epóxi mais as cargas de grafeno em diferentes proporções 0,3%, 0,5% e 0,7% (em massa),

Fonte: Autora, 2022.

isto é, para cada 100 g de resina epóxi, utilizou-se 0,3 g, 0,5 g e 0,7 g de grafeno, respectivamente. Em seguida, foi introduzido o catalisador para a aplicação da mistura sobre as fibras de vidro e em seguida depositado o compósito no molde. A homogeneização das nanopartículas de grafeno na matriz polimérica foi feita manualmente. No fluxograma da Figura 15, observa-se o processo de dispersão das partículas.

Figura 15 - Fluxograma do processamento dos nanocompósitos (amostras G03, G05 e G07) dispersão da resina epóxi com adição de Grafeno.



Fonte: Autora, (2022).

A proporção de massa/massa utilizada nos compósitos e nanocompósitos foi de aproximadamente 50% m/m fibra/resina. Como agente desmoldante foi utilizada a cera carnaúba, que foi passada sobre o molde bipartido antes de realizar a laminação. Em seguida, após o processamento de conformação dos vergalhões no molde, o conjunto foi colocado em estufa por 2h a 75°C para que fosse realizada a cura (Figura 16).

# Figura 16 - Processamento dos vergalhões de nanocompósitos de GFRP. a) Dispersão do grafeno na resina b) Aplicação da mistura sobre as fibras de vidro

- c) Depósito do compósito no molde d) Prensagem do moldee) Secagem na estufa f) Desmolde e acabamento.

Fonte: Autora, (2022).

Após a cura, os vergalhões foram extraídos do molde e com uma lixa foi dado acabamento para a retirada de excessos que ficaram no molde. Em seguida, os vergalhões foram devidamente identificados, por meio da colocação de fita adesiva, conforme a sua composição.

# 5.2.3 Características da matriz polimérica

Na Tabela 11, apresentam-se dados disponilizados pelo fabricante Huntsman (*data sheet* da matéria-prima) para a formulação do processamento e da cura da resina epóxi (matriz polimérica) com a composição química da resina e do endurecedor que foram utilizados.

Componente	
Componente	Proporção em massa (%)
Aradur <sup>©</sup> 5052 – E	Indurecedor
2,2-dimetil-4,4 metilenbis (cicloexalamina)	50-56
Isoforon diamina	30-42
Tris (dimetilaminometil) fenol	1-7
Araldite <sup>©</sup> LY5052 -	· Resina Epóxi
1,4-butanodiol-diglicidileter	34-42
Phenol-novolak-epoxidharz	60-72
Fonte: Huns	tman, (2012).

Tabela 11 - Composição química do Sistema epóxi LY5052.

A Tabela 12, observa-se a viscosidade e propriedades mecânicas informadas pela fabricante no site.

Tabela 12 - Características mecânicas e viscodidade do sistema epóxi

LY5052.						
Sistema Epóxi	Proporção da	Viscosidade da	Resistência à	Resistência à		
	Mistura em	mistura a 25°C	Tração (MPa)	Flexão (MPa)		
	massa	(cP)				
LY5052 +	100:38	500-700	49-89	116-122		
Aradur 5052						

Fonte: Huntsman, (2012).

O fabricante da resina epóxi recomenda renove o ar de 3 a 5 vezes por hora durante a cura. Entretanto, para otimizar o processamento, o molde de alumínio foi modificado, com a usinagem de veios ortogonais para permitir na estufa a retirado do ar, com redução de bolhas ou vazios nas amostras. A estufa de cura possui exaustores, evitando que os operadores inalem vapores durante o tratamento térmico.

# 5.2.4 Caracterização do grafeno

A análise da composição química do grafeno utilizado encontra-se no apêndice dessa dissertação. A composição química das amostras de Grafeno obtida por meio de Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX). A análise foi

realizada na empresa Graphen, através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando equipamento da marca Tecscan, modelo Vega 3.

A partir dos dados apresentados foi possível inferir o grau de pureza apresentado nas amostras dos nanomateriais a serem utilizados (vide Apêndice A).

5.3 Ensaios físico-químicos dos vergalhões

Os corpos de prova de GFRP foram analisados nos laboratórios instalados no CEFET-MG, na Pontifícia Universidade Católica de Minas (PUC-MG) e no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN).

#### 5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para as microanálises dos vergalhões de GFRP foram utilizadas a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o intuito de avaliar a morfologia e a microestrutura das amostras antes dos ensaios mecânicos, ensaio de degradação em ambiente salino, ensaio de difusibilidade térmica e/ou condução térmica. A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para analisar a topografia das amostras identificando segregações ou descontinuidades nas superfícies polida da seção transversal dos vergalhões (amostra preparada com pasta diamante até 3µm), como também a morfologia das fibras de vidro na matriz polimérica: tamanho (diâmetro) médio, dispersão e distribuições, além da identificação e verificação da dispersão das nanoplacas de grafenos na matriz.

As imagens de MEV foram realizadas no laboratório do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-MG, sendo utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), da marca Oxford Instruments, modelo X-Max<sup>n</sup>, operado com tensão de 20,0KV, imagens de detector de elétrons secundários (SED) e as análises químicas realizadas pontuais ou em mapas de varreduras por meio de um acessório acoplado ao MEV, constituído por detector (espectroscopia de raios X por energia dispersiva - EDS) onde se pode investigar a composição química elementar qualitativa e semiquantitativa das amostras.

#### 5.3.2 Espectrometria de fluorescência de Raios X (XRF)

A técnica de espectrometria por fluorescência de Raios X (XRF) foi utilizada para a caracterização química elementar dos vergalhões de GFRP. Para o procedimento operacional canônico de análises com espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva, foi utilizado o aparelho marca Shimadzu modelo EDX-720. Foram realizadas amostragens dos vergalhões de GFRP para caracterização química elementar. A análise dos elementos químicos foi realizada no Laboratório de Caracterização do CEFET-MG.

#### 5.3.3 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de Raios X (DRX) foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nos vergalhões de GFRP. O equipamento utilizado foi o difratômetro da marca SHIMADZU, modelo XRD-7000, presente no Laboratório de Caracterização do CEFET-MG. Os parâmetros utilizados no ensaio de DRX foram os seguintes: ângulo de varredura variando entre 5° a 70°, passo de 0,02° e velocidade de 0,3º/segundo.

A identificação das fases obtidas foi realizada através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelos PDFs do ICDD (International Center for Diffraction Data).

#### 5.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencia (DSC)

A análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) permite a determinação analítica da temperatura e fluxo de calor de transições nos materiais em função do tempo e temperatura de um forno, com sensores para posicionar dois cadinhos (amostra e referência) durante seu aquecimento contínuo e uniforme. Essa técnica é muito utilizada em polímeros, por exemplo, as resinas poliméricas (BENMOKRANE et al, 2017).

No processo de aquecimento as curvas de temperatura dos cadinhos exibem um comportamento paralelo, até que ocorra uma reação na amostra. Por meio da curva de DSC é possível obter temperaturas de transição dos polímeros como as de fusão (endotérmica), cristalização (exotérmica) e transição vítrea (mudança de linha base), e ainda o calor específico, entalpia de fusão, cinética de reação e estabilidade. O procedimento de ensaio de DSC é descrito pela norma ASTM E1356-08.

Por meio dessa técnica, pode-se obter a diferença entre a energia fornecida à amostra e um material de referência, em função da temperatura à qual estes estão sujeitos durante o ensaio. Dessa forma, foram determinados termogramas dos vergalhões de GFRP, utilizando um calorímetro diferencial da marca Shimadzu<sup>®</sup>, Modelo DSC-60, presente no Laboratório de Caracterização do CEFET-MG do departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG. Nesse ensaio foi realizado dois ciclos de aquecimento, sendo o primeiro deles para apagar a memória térmica das amostras. A variação da temperatura do primeiro ciclo foi de 25°C a 200°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e temperatura de início em 25°C, em atmosfera controlada de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, ao atingir a temperatura de 200°C, foi mantido esse valor por 10 minutos. O segundo ciclo de aquecimento, foi iniciado com temperatura de 25°C e sua variação foi de 10°C/min até atingir a temperatura de 300°C.

# 5.3.5 Análise termogavimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TG) permite a determinação analítica das variações de massa da amostra durante seu aquecimento no interior de um forno sob aquecimento contínuo e uniforme. Sendo assim, nesse ensaio foi utilizado o procedimento da Norma ASTM E1868 (ASTM, 2015) para analisar a mudança de massa em função da temperatura e avaliar a estabilidade térmica das amostras de vergalhões de GFRP, por meio de um analisador termogravimétrico SDT Q600, da marca TA Instruments, disponível no Laboratório de Materiais de Construção do CEFET-MG.

Os corpos de prova em triplicatas de vergalhões de GFRP foram avaliados em dois ciclos de aquecimento com temperatura variando entre 35°C e 700°C, e a taxa de aquecimento foi de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio (taxa de purga: 10 ml/min).

#### 5.3.6 Difusividade térmica

Para a determinação da difusividade térmica das amostras dos vergalhões foi utilizado o difusivímetro QuadruFlash 1200 da marca Protolab (Figura 17), do Laboratório de Medição de Propriedades Termofísicas (LMPT) do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). Este ensaios de difusivímetro consiste de uma lâmpada de xenônio de 1200 J responsável pelo pulso de energia, um conjunto de três termopares, um termopar de controle da temperatura do forno, um detetor de IR de InSb, um forno e uma unidade de aquisição e tratamento do sinal elétrico. Todas as amostras foram recobertas com grafite coloidal em ambas faces de medição para uniformizar absorção de calor, os ensaios foram realizados em triplicatas para cada tipo de vergalhões de GFRP. A incerteza expandida de medição foi estimada de acordo com o ISO/BIPM *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (JCGM, 2008).

Figura 17 - Difusivímetro QuadruFlash 1200 utilizado para o ensaio de difusividade térmica.



Fonte: LMPT/CDTN, (2021).

O método do quadrupolo térmico foi desenvolvido por Maillet (2002) cuja resolução é aproximada pelo método dos mínimos quadrados, conduzindo assim à determinação da difusividade térmica em toda a duração do termograma. Diferente de outros métodos, o Quadrupolo Térmico inclui as perdas térmicas existentes,
convectivas e/ou radiativas, em todas as direções. Na figura 18, observa-se a modelização para o método quadrupolo térmico.



Este método oferece um modelo que conduz à solução da equação geral de difusão de calor:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{a} \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right) \qquad \qquad \text{Equação 03}$$

onde T a temperatura, t o tempo, e  $\alpha$  é a difusividade térmica: ( $\alpha = k/(\rho c)$ ) Equação 04

O fluxo de calor  $\phi$  em qualquer ponto dentro do sistema é dado por:

$$\varphi = -kArac{\partial T}{\partial x}$$
 Equação 05

Onde k é a condutividade térmica e A é a área.

## 5.3.7 Corrosão químicas (degradação triboquímica) dos vergalhões

O ensaio de degradação química teve como objetivo demonstrar qualitativamente por meio de comparações entre as perdas de massas de um vergalhão metálico CA-50 e amostras vergalhões de GFRP, a estabilidade química ponderada em ambiente marítimo simulado. As amostras dos vergalhões em triplicatas foram imersas em solução aquosa salina (NaCI) não saturada, sendo as respectivas soluções/amostras observadas durante até 48 dias.

As amostras foram avaliadas por durante um período de 48 dias, divididos em uma escala logarítmica para modelar melhor os dados, que foram medidos por meio da pesagem das amostras para conferir se houve perda de massa.

## 5.3.8 Ensaio de flexão

Foi utilizada uma máquina universal de ensaios mecânicos, marca Shimadzu modelo AG-X 10kN (Figura 19) para realização dos ensaios de flexão em 3 pontos, do Laboratório de Polimeros (LP) do DEMAT/CEFET-MG.



Figura 19 - Máquina universal de ensaios mecânicos para o ensaio de flexão em 3 pontos.

Fonte: LP/CEFET-MG, (2022).

Por meio deste ensaio mecânico é possível determinar a tensão máxima de ruptura à flexão e de forma gráfica o módulo de elasticidade dos vergalhões de GFRP. O ensaio de flexão em 3 pontos permite identificar por comparação os nanocompósitos de melhor desempenho estrutural.

O ensaio foi realizado segundo as recomendações da norma ASTM D-790 utilizando amostras em triplicatas para cada tipo de vergalhões, a partir de corpos de prova (CPs) com 40,0 mm de comprimento e 8,0 mm de diâmetro. Antes de serem usados nos ensaios os CPs passaram por uma inspeção visual a fim de evitar o uso de corpos de prova com descontinuidades. A velocidade de descida adotada foi de 9,0 mm/min. Os dados foram gerados pelo sistema de controle e aquisição de Trapezium Lite X.

#### 5.3.9 Ensaio de impacto

Foi realizado ensaio de impacto conforme a norma ASTM D6110, em quadruplicatas para cada tipo de vergalhões de GFRP, os CPs com 60,0 mm de comprimento e 8,0 mm de diâmetro (Figura 20). Foi utilizado uma máquina de ensaios de impacto Charpy, com capacidade até 300 J, marca TIME instrumentada, do Laboratório de Ensaios Mecânicos (LEM) do DEMAT.



Figura 20 - Máquina para o ensaio de impacto Charpy.

Fonte: LEM/CEFET-MG, (2022).

Para cada grupo amostral foram medidos os valores da resistência ao impacto (J/cm<sup>2</sup>) e da energia absorvida (J) pelo método Charpy sem entalhe, os valores do ensaio de impacto foram obtidos diretamente do mostrador digital do aparelho.

Neste teste, o parâmetro principal para quantificar a resistência é a energia de impacto, onde uma carga é aplicada, por meio de um martelo elevado a uma altura específica e dessa forma adquire energia potencial. Quando o pêndulo atinge o corpo de prova, e assim se obtém uma fratura. O ensaio permite determinar as propriedades mecânicas dos materiais, como: ductilidade, fragilidade e tenacidade. O objetivo aqui é analisar o comportamento e a resistência dos materiais em condições de temperatura ambiente, elevadas taxas de deformação e/ou com acúmulo de tensões triaxiais.

#### 5.3.10 Estudo de viabilidade técnica, econômica e ambiental

Para realização do presente estudo, foi necessária uma pesquisa no atual estado da arte por meio de normas, artigos e pesquisas científicas nacionais e internacionais sobre o tema em questão a fim de informações e resultados concretos que demonstrem enriquecer e formalizar um estudo comparativo de Viabilidade Técnica, Econômica e Ambiental entre os vergalhões de aço e GFRP. Revisão sistemática em artigos nacionais e internacionais. Para a realização do estudo, utilizou-se as seguintes palavras-chaves nas plataformas acadêmicas da Scielo, Ebsco e Google Acadêmico conforme a tabela 13.

	Tabela 13 - Palavras-Chave
1	Vergalhão de aço
2	Vergalhão de Fibra de vidro
3	Concreto armado
4	GFPR
6	Vantagens e desvantagens
7	Viabilidade Técnica, Econômica e Ambiental
	Fonte: Autora, (2022).

O estudo demonstrou as propriedades, vantagens e desvantagens de ambos os vergalhões, bem como também sua fabricação e aplicação. Esse tópico consiste em uma revisão bibliográfica baseada em trabalhos acadêmicos e normas, onde apresenta as características dos materiais e resultados de ensaios como aderência da barra de GFPR ao concreto, no qual é analisado a aderência do concreto ao vergalhão de fibra de vidro, módulo de Elasticidade do GFRP, por meio de um ensaio, apresentando um diagrama de tensão e deformação médias por diâmetro, e os resultados para a deformação do material. Vantagens e desvantagens entre os dois tipos vergalhões, onde apresenta as características entre os vergalhões, comparando ambos. Além disso, este tópico traz comparações de ensaio de resistência à tração, de Resistência à ruptura e apresentação de gráficos, resistência à corrosão para finalizar o estudo comparativo.

# 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de começar os ensaios químicos e mecânicos foram realizados técnicas de caracterização nos compósitos como forma de verificar a morfologia e aspecto estrutural tanto do material de reforço como também dos corpos de prova inicialmente. Em seguida, foram realizados os demais ensaios nos vergalhões visando comparálos a fim de identificar se houve melhora nas propriedades mecânicas e térmicas dos vergalhões contendo grafeno, em relação à resina pura. Na medida em que for identificada a configuração que apresenta o melhor resultado em termos de propriedades mecânicas e térmicas, serão propostos estudos complementares, objetivando dar continuidade à caracterização deste novo material, dentro da linha de pesquisa proposta.

6.1 Desenvolvimento do molde alumínio e produção das amostras

Como o primeiro molde foi constado a ocorrência de bolhas nas barras já que o método utilizado para confecção não foi a prutulsão, que já se tornou uma técnica consolidada, pois se mostra extremamente satisfatória para fabricação de vergalhões em escala industrial, vide Figura 21.



Figura 21 - a) Molde inicial b) Molde adaptado.

Fonte: Autora, (2022).

Dessa forma, como ilustrado na Figura 21, o molde de alumínio feito inicialmente precisou ser adaptado para que houvesse um caminho para retirada ou

eliminação das bolhas. De fato a maioria das bolhas foram eliminadas, mas aparentemente ainda restaram algumas (como veremos na seção seguinte).

Para cada um dos 5 tipos de compósitos ou nanocompósitos foram obtidas 5 barras, com exceção do compósito feito com fibra picada, o qual foram fabricadas apenas 3 barras, conforme apresentado na Figura 22.



Figura 22 - Vergalhões GFRP fabricados.

Fonte: Autora, (2022).

A eliminação das bolhas é importante pois a presença destas implicam em pontos de descontinuidades que prejudicam as propriedades mecânicas do material.

## 6.2 Caracterização topografica e análise química por MEV/EDS

Na Figura 23, verifica-se a microestrutura da seção transversal polida do vergalhão do nanocompósito de GFRP (G03), na fotomicrografia de MEV obtidas com detector de elétrons secundários (SED). Pode-se observar além das fibras de vidro na matriz de epóxi uma bolha, entretanto, com o aperfeiçoamento do molde pode-se

reduzir significativamente a quantidade e tamanho das bolhas, embora ainda observaram algumas também nos demais nanocompósitos.



Figura 23 - Fotomicrografia de MEV da microestrutura do vergalhão (G03) de GFRP na matriz de epóxi LY5052, detalhe de uma bolha.

Na imagem (Figura 23), pode-se observar uma razoável uniformidade na morfologia da dispersão e distribuições das fibras de vidro na matriz polimérica. Mesmo com a modificação no molde de alumínio, ainda restaram presentes algumas bolhas de ar nos vergalhões.

Na Figura 24, verifica-se a fotomicrografia de MEV da microestrutura da seção transversal do vergalhão de GFRP com 0,3% de grafeno (G03), onde se observam as fibras de vidro e a matriz epóxi, detalhe no diâmetro das fibras de vidro na matriz polimérica e a razoável dispersão das nanoplacas de grafenos na matriz.

Fonte: Autora, (2022).



Figura 24 - Fotomicrografia de MEV da amostra G03, com as medições dos diâmetros das fibras e com as setas indicam as nanoplacas de grafenos.

Fonte: Autora, (2022).

A proporção mássica das fases presentes no nanocompósito são da ordem de grandeza das massas utilizadas no processamento (50:50 m/m), entretanto é notável que o vergalhão possui alguns pontos de segregação das fibras, o que pode talvez acarretar em uma heterogeineidade nas propriedades mecânicas.

Na Tabela 14, observa-se a média e o desvio padrão dos diâmetros das fibras de vidro no sentido transversal capturados na Figura 24.

Pontos	Diâmetro (µm)			
N° 01	25,00			
N° 02	18,34			
N° 03	19,66			
N° 04	16,99			
N° 05	14,55			
N° 06	18,22			
Média: 18.8 µm				
Desvio Padrão: 3.5 µm				
Fonte: Autora, (2022).				

Tabela 14 - Média e o desvio padrão dos diâmetros das fibras de vidro.

Na Figura 25, observa-se a fotomicrografia de microscopia óptica (MO) da microestrutura da seção longitudinal do vergalhão de GFRP com 0,3% de grafeno (G03), onde se observa as fibras de vidro e a matriz epóxi.

Figura 25 - Fotomicrografia de MO da microestrutura do vergalhão (G03) de GFRP com 0,3% de grafeno, as setas indicam as fibras de vidro longitudinais e as nanoplacas de grafenos.



Fonte: Autora, (2022).

Pode ser observado o diâmetro das fibras, bem como a sua continuidade ao longo da seção longitudinal. Pode-se notar também que elas não se encontram no mesmo plano, pois possuem regiões submersas na matriz de epóxi.

Na Figura 26, apresenta-se a fotomicrografia de MEV da microestrutura da matriz da seção transversal do vergalhão de GFRP (G03) com maior ampliação, onde se observa as nanoplacas de grafeno.



Figura 26 - Fotomicrografia de MEV amostra G03 (ampliação 2200x), as setas indicam as nanoplacas de grafenos.

Fonte: Autora, (2022).

Nessa imagem (Figura 26) é possivel visualizar a presença de clusters de grafeno, que não foi bem dispersado, e por ser um material condutor, a sua imagem é mais escurecida.

Na Figura 27, apresentam-se as fotomicrografias de MEV da microestrutura da seção transversal do vergalhão de GFRP com 0,3% de grafeno (G03). Nestas imagens de detector de elétrons secundários (SED) pode-se observar com ampliações diferentes as fibras de vidro e a matriz epóxi, detalhe no diâmetro das fibras de vidro na matriz polimérica e a razoável dispersão das nanoplacas de grafenos na matriz.

Na Tabela 14, apresentam-se análises químicas realizadas pontuais ou em mapas de varreduras por meio do detector EDS (espectroscopia de raios X por energia dispersiva) acoplado ao MEV, onde se pôde fazer uma análise semiquantitativa da composição química elementar das amostras no sentido transversal capturados em diversos campos da amostra Figura 27.

Figura 27 - Fotomicrografias de MEV da amostra G03 detalhes da matriz, da distribuição das fibras e com as setas indicando as nanoplacas de grafenos.



Fonte: Autora, (2022).

Campo (espectro)	C (%)	O (%)	Si (%)	K (%)		
3	60,9	20,2	8,4	4,0		
4	25,9	31,3	32,5			
5	72,1	27,9				
6	71,3	28,7				
7	71,9	28,1				
9	74,4	25,6				
Fonte: Autora, (2022).						

Tabela 15 - EDS do nanocom	pósito (G03	) com 0.3%	de grafeno.
		,	

O campo (ou janela espectro) 3, vide indicação na Figura 27, refere-se a região contendo a matriz de epóxi (carbono - C), as fibra de vidro (silício - Si e oxigênio - O) e nanoplacas de grafeno que contém também majoritariamente C, além de traços de

potássio (K) oriundos do método de esfoliação química da grafita, vide no data sheet a composição química do grafeno no Apendice A.

O campo (ou janela espectro) 4 refere-se a região contendo majoritariamente as fibra de vidro (Si/O) e em fração minoritária a matriz de epóxi (carbono). Já os demais campos 5, 6, 7 e 9 são referentes a matriz polimérica de epóxi.

Na Figura 28 e na Tabela 15, apresentam-se, respectivamente, a fotomicrografia de MEV da microestrutura da matriz da seção transversal do vergalhão de GFRP (G05) com maior ampliação, onde se observa as nanoplacas de grafeno, e a região espectral (espectro 10) da análise química por EDS.

Figura 28 - Fotomicrografia de MEV da microestrutura do vergalhão (G05) de GFRP com 0,5% de grafeno, as setas indicam as nanoplacas de grafenos.



Fonte: Autora, (2022).

Tabela 16 - EDS do nanocompósito (G05) com 0,5% de o	grafeno.

Campo (espectro)	C (%)	O (%)	K (%)		
10	70,9	29,1	4,0		
Fonte: Autora, (2022).					

A janela espectro (campo) 10, vide indicação na Figura 28, refere-se a região contendo nanoplacas de grafeno que contém majoritariamente C, além de traços de potássio (K) oriundos do método de esfoliação química da grafita.

Na Figura 29 e na Tabela 16, apresentam-se, respectivamente, a fotomicrografia de MEV da microestrutura da matriz da seção transversal do vergalhão

(G07), onde se observa as nanoplacas de grafeno, e a região espectral (espectro 15) da análise química por EDS.



Figura 29 - Fotomicrografia de MEV da microestrutura do vergalhão (G07) de GFRP com 0,7% de grafeno, as setas indicam as nanoplacas de grafenos.

Fonte: Autora, (2022).

Campo (espectro)	C (%)	O (%)	Mg (%)	
15	72,5	26,8	0,7	
Fonte: Autora, (2022).				

A janela espectro (campo) 15, vide indicação na Figura 29, refere-se a região a matriz de epóxi que contém majoritariamente C, além de traços de magnésio (Mg), oriundos de nanoplacas de grafeno do método de esfoliação química da grafita, vide Apêndice A os traços de elementos químicos contidos no grafeno.

Na Figura 30 e na Tabela 17, apresentam-se, respectivamente, a fotomicrografia de MEV da microestrutura da matriz da seção transversal do compósito de vergalhão de GFRP com fibra de vidro picada (FVP), onde se observa a matriz de epóxi e a região espectral (espectro 19) da análise química por EDS.

Espectro 19

Figura 30 - Fotomicrografia de MEV da microestrutura do vergalhão de GFRP com fibra de vidro picada (FVP).

Fonte: Autora, (2022).

Campo (espectro)	C (%)	O (%)
19	66,1	33,8
	Fonte: Autora, (2022).	

Na Figura 31 e na Tabela 18 apresentam-se, respectivamente, a fotomicrografia de MEV da microestrutura da matriz da seção transversal do compósito de vergalhão de GFRP com fibras de vidro longitudinais (Rover), onde se observa a matriz de epóxi e a região espectral (espectro 22) da análise química por EDS.



Figura 31 - Fotomicrografia de MEV da microestrutura do vergalhão de GFRP com fibra de vidro longitudinais (Rover).

Fonte: Autora, (2022).

10µm

Tabela 19 - EDS do compósito com fibra de vidro longitudinais (Rover).

Campo (espectro)	C (%)	O (%)		
22	70,5	29,5		
Fonte: Autora, (2022).				

A composição química analisada nas janelas dos espectros (campos) 19 e 22, vide indicação nas Figuras 30 e 31, refere-se a região a matriz de epóxi que contém majoritariamente C nos compósitos dos vergalhões de GFRP.

6.3 Espectrometria por fluorescência de Raios X (XRF) dos compósitos

Na Tabela 19, apresentam-se os resultados da espectrometria por fluorescência de Raios X (XRF) com os valores da caracterização química elementar dos vergalhões de GFRP.

compositos e nanocompositos.					
Compósito/nanocompósito	C (%)	O (%)	Si (%)	K (%)	
FVP	51,9	0,8	47,3	-	
Rover	65,4	-	35,5	-	
G03	67,0	1,4	29,7	0,8	
G05	73,5	2,6	22,6	0,8	
G07	75,3	-	21,5	0,7	

Tabela 20 - Espectrometria por fluorescência de Raios X (XRF) dos compósitos e nanocompósitos.

Fonte: Autora, (2022).

A composição química semiquantitativa dos compósitos e nanocompósitos obtida por meio de XRF demonstrou o aumento de caborno à medida que a concentração de grafeno aumenta nas amostras, confirmando a presença do grafeno adicionado durante o processamento dos CPs. É possível observar também a presença majoritária do elemento silício em todas as amostras, esta alta concentração de deve ao Si presente nas fibras de vidro. Um detalhe que também foi observado foi a presença de potássio no nanocompósito com placas de grafeno, o que pode ser explicado pelo traço deste elemento na composição do grafeno (vide data sheet Apendice A). A redução nos teores de oxigênio (O) observada nas mesmas amostras por MEV/EDS para as análises XRF talvez esteja relacionada ao método de análise com atmosfera, dado que o sinal do oxigênio é muito baixa (K $\alpha$  do O é da ordem de 0,525 KeV) possa ter afetado sua identificação nos vergalhões de GFRP.

#### 6.4 Difração de raios-X (DRX) dos vegalhões de GFRP

Na Figura 32, verificam-se os resultados de DRX dos vergalhões de GFRP. Como pode ser observado na figura os difratogramas superpostos que resina pura (epóxi) apresenta um halo característico de sólidos não-cristalinos com intensidade máxima em torno de 20°, ou seja, possui um álamo contínuo (branco) sem picos discretos representando a baixa cristalinidade da matriz polimérica de epóxi.



Figura 32 - Difratogramas (DRX) dos vergalhões de GFRP.

Analisando os difratogramas apresentado na Figura 32, pode-se perceber que tanto as fibras de vidro quanto os grafenos também possuem uma estrutura predominantemente amorfa, o que acorda com a literatura, ao analisar os DRXs dos nanocompósitos desses materiais, encontra-se um halo característico bastante largo, entre os ângulos de 15 e 30 graus (típico para os vidro de SiO<sub>2</sub>), e nenhum pico cristalino definido. O pico de DRX característico dos materiais grafênicos também esta nesta mesma região em torno 26,4º confirma a presença do grafeno conjugado com as fibras de vidro e a matriz de epóxi. Outro ponto a ser observado é o efeito que a adição de grafeno causa, pois, quanto maior adição de grafeno mais alargado é o pico que representa a diminuição do tamanho de cristalitos calculados pela equação de Scherrer, semelhante ao DRX de fases amorfas. Na amostra G07 com 0,7% de grafeno é possível perceber mais claramente este efeito associado aos nanomateriais, onde ocorre a redução dos picos discretos tendem a surgir uma banda larga em maior quantidade se comparado às outras amostras.

Os nanomateriais apresentam propriedades distintas das propriedades dos sólidos cristalinos típicos, devido ao efeito de tamanho de cristalitos (da ordem de nanômetros – nm) e de superfície que se tornam especialmente evidentes para dimensões tipicamente abaixo de 100 nm. Como consequência da diminuição do tamanho médio das nanoplacas de grafenos, verifica-se um aumento acentuado da área superficial por massa, *e.g.* uma nanopartícula (NP) com 30 nm de diâmetro tem cerca de 5% dos seus átomos à superfície, enquanto em uma NP de 10 nm tem

aproximadamente 20% dos átomos expostos na superfície e já cerca de metade dos átomos do nanocristal são superficiais se consideramos uma NP com 3 nm de diâmetro. Este aumento significativo da área superficial, relativamente ao volume de material, determina diversas propriedades dos nanomateriais, sendo que a atividade catalítica e a influência do grafeno em nanocompósitos são devido à elevada percentagem de átomos na superfície, relativamente ao número total de átomos no volume da nanopartícula.

É possivel assim perceber que as fibras picadas (FVP ou com orientação aleatória) causam também um ligeiro efeito de redução da intensidade do pico em torno de 20°. No caso nos vergalhões de GFRP com grafenos (nanocompósitos) para os picos mais alargados tem-se além da confirmação da presença da resina epóxi (banda principal ou intensidade máximo da ordem de 20°), um material tipicamente vítreo associado com outros dois materiais amorfos (fibra de vidro e nanoplacas de grafenos). Os materiais vítreos são sólidos não cristalinos que exibem o fenômeno da transição vítrea (T<sub>g</sub>), não apresentando também um ponto de fusão (T<sub>f</sub>) definido, mas tornam-se mais fluidos com o aumento da temperatura, como será discutido no próximo tópico desta dissertação.

## 6.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foram realizadas as determinações das temperaturas de transição vítrea (T<sub>g</sub>) e a temperatura de fusão (T<sub>f</sub>) por meio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para todos os 5 tipos de vergalhões de GFRP. Os termogramas de aquecimento/resfriamento (análises DSC) processados estão ilustrados na Figura 33 e as propriedades térmicas relevantes (temperaturas das reações endotérmica e exotérmica) estão sumarizadas na Tabela 20. A identificação e as medições destes eventos relevantes no perfil da DSC, podem estar associados a T<sub>g</sub> ou a T<sub>f</sub>. Os compósitos e nanocompósitos produzidos para uso como vergalhões de GFRP apresentam estruturas amorfas e/ou semi-cristalinas, e exibem uma temperatura de transição vítrea e uma temperatura de fusão. A temperatura de transição vítrea é mais baixa do que a temperatura de fusão de um material cristalino. Elas são identificadas por meio de um degrau na linha de base (baseline ou background) da curva de medição da temperatura em função da taxa programada para o setpoint. As medições são caracterizadas pela identificação da temperatura de início do evento, do ponto médio (onde ocorre a inflexão da curva de DSC) e temperatura final. A viscosidade do líquido em  $T_g$  é da ordem de  $10^{13}$  poise, esta temperatura que marca aproximadamente a passagem do estado líquido para o estado sólido não-cristalino.

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) não é considerada uma grandeza termodinâmica, como é o caso da temperatura de fusão (na CNTP), pois a altas taxas de resfriamento produzem altos valores de  $T_g$ . A altura do degrau correspondente ao valor do calor específico a pressão constante ( $C_p$ ) que é uma caracterísitca física específica do material (função de estado), determinada pela quantidade de calor fornecida ao corpo de prova, dividida pelo aumento de temperatura resultante.



Tabela 21 - Propriedades térmicas relevantes para a resina, o	os compósitos e
os nanocompósitos.	

	•	
Material	Pico exotérmico (°C)	Pico endotérmico (°C)
G03	74,4	133,9
G05	74,7	133,2
G07	74,6	133,9
FVP	72,6	143,6
Rover	75,1	121,0
Resina pura	73,0	-
	Eante: Autora (2022)	

Fonte: Autora, (2022).

Todos os materiais, com exceção da resina epóxi, mostraram um único pico endotérmico com posições similares associado a T<sub>f</sub> dos compósitos e nanocompósitos. A resina não apresentou uma temperatura de fusão definida, o fabricante da resina informa que o ponto de inflamabilidade do polímero é igual mais que 140°C, no entanto, mesmo não apresentando um ponto de fusão definido, ela torna-se mais fluida com o aumento da temperatura. Dos resultados anteriores de DRX todos os materiais vítreos aqui estudados são sólidos não cristalinos que exibem o fenômeno de faixa da T<sub>g</sub> com os valores médios da T<sub>g</sub> nos picos exotérmicos (ponto de inflexão da curva da DSC).

De acordo com Ning et al (2013), a cristalinidade na interface de fibras de vidro com matriz polimérica foi instigada pela presença de nanoplacas de grafeno; todavia, o resultado foi associado à etapa de ligação do grafeno a matriz, cuja superfície inicialmente amorfa se tornou possivelmente grafítica, ou seja, se transforma numa fase parcialmente cristalina.

Segundo Russo et al (2013), as diferenças de cristalinidade também são associadas a alterações em propriedades mecânicas dos compósitos. Um aumento de cristalinidade na matriz pode levar a uma densificação no entorno de regiões amorfas, e consequentemente induzir um enrijecimento da matriz sobre as fibras de vidro. Como no presente trabalho não há diferença significativa de cristalinidade dos compósitos e nanocompósitos (exceto a resina pura), esse fator não parece estar associado como causa de qualquer alteração significativa nas propriedades mecânicas nas matrizes poliméricas dos vergalhões de GFRP. A transição vítrea é uma das propriedades mais importantes de materiais amorfos e semicristalinos, e descreve a região de temperatura onde as propriedades mecânicas dos materiais mudam a partir de duro e frágeis a mais dúcteis e deformável (ou emborrachado).

#### 6.6 Análise termogavimétrica TGA

Na Figura 34, apresentam-se os termogramas de TG (termogravimetria) e DTG (termogravimetria diferencial) para as amostras dos compósitos e nanocompósitos desenvolvidos neste trabalho. Nota-se uma perda de massa contínua (TG) no intervalo de temperatura analisado em todos os compósitos.



Fonte: Autora, (2022).

A análise das curvas de TG dos vergalhões de GFRP comprova a estabilidade térmica até a temperatura de 200°C. Foram observadas mudanças na DTG com inicio do fenômeno por volta de Tonset 200°C marcando a temperatura de inicial da degradação térmica indo até cerca de Toffset 320°C, onde termina o primeiro evento, com perda de cerca de 25% da massa inicial, que pode estar associado à perda de água livre (ou água capilar fracamente ligada). O centro deste primeiro evento ocorre próximo a T<sub>max</sub> 280°C para todas as amostras. Esta diferença representa a degradação dos grupos funcionais presentes na fibra de vidro oxidada com o aumento de temperatura.

No segundo evento, referente ao pico estreito máximo na DTG, com T<sub>onset</sub> a 300°C, T<sub>max</sub> a 330°C e T<sub>offset</sub> a 400°C, pode ser relacionado ao primeiro estágio de decomposição térmica da resina epóxi com perda de mais 35% da massa, onde ocorre o fenômeno da pirólise, que é a decomposição térmica de materiais a temperaturas

elevadas em uma atmosfera inerte. O processo de decomposição térmica tem como produtos os compostos na fase gasosa ( $CO_2 + H_2O$ ), líquida e sólida.

O último evento da pirólise tem a Tonset a 430°C, Tmax a 560°C e Toffset a 650°C, ocorrem a perda dos 40% restante da massa dos vergalhões de GFRP.

## 6.7 Difusividade térmica

Na Tabela 21, verificam-se os resultados dos ensaios da difusividade térmica obtidos tendo condição de contorno experimental mínima trilplicatas (n≥3) para os 5 tipos de vergalhões de GFRP. Os valores médios encontrados foram obtidos sob condições de repetitividade para cada amostra, à temperatura ambiente.

A máxima incerteza relativa da difusividade térmica foi estimada em 7,5% para uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95% (k=2).

Antes do início dos ensaios foi utilizada uma amostra de referência de poliácido láctico ou ácido poliláctico (PLA) para verificar a exatidão dos resultados.

Tabela 22 - Difusividade térmica dos vergalhões de GFRP.						
CÓDIGO/ MATERIAL	N° de	Difusividade tér	mica (25°C)/m²⋅s⁻¹			
	medições V	Valor médio	Desvio padrão experimental			
FVP	6	4,04 x10 <sup>-7</sup>	2,3 x 10 <sup>-8</sup>			
Rover	4	3,45 x10 <sup>-7</sup>	1,7 x 10 <sup>-8</sup>			
G03 (0,3% Grafeno)	5	7,80 x10 <sup>-7</sup>	0,2 x 10 <sup>-8</sup>			
G05 (0,5% Grafeno)	8	9,53 x10 <sup>-7</sup>	9,1 x 10⁻ <sup>8</sup>			
G07 (0,7% Grafeno)	17	3,97x10 <sup>-7</sup>	3,2 x 10⁻ <sup>8</sup>			

Fonte: Autora, (2022).

Na Figura 35, observa-se o gráfico com os valores médio e do desvio da difusividade térmica pelo método quadruplo térmico medidos para as amostras. As propriedades térmicas dos nanocompósitos com o aumento da concentração de grafeno na matriz podem ser comparadas com o compósito sem grafeno.



Figura 35 – Comparação da difusividade térmica para os compósitos.

O ensaio realizado, aponta uma melhora significativa no desempenho da difusividade térmica dos nanocompósitos, que se comporta de maneira canônica com o aumento de 176% para uma fração de reforço até 0,5% de grafeno em relação a amostra Rover. No entanto, a difusividade térmica diminui acentuadamente para o nanocompósito com reforço de 0,7% m/m de grafeno.

Segundo Wang et al. (2015) a condutividade térmica depende não apenas do comportamento térmico, mas também da densidade das amostras. Em contraste, a difusividade térmica é derivada da espessura da amostra e do tempo de difusão do calor, bem como da temperatura, que é independente da densidade das amostras.

A principal melhoria da difusividade térmica nos nanocompósitos ocorrem com uma fração de baixo peso de reforço, pode ser causada pela sua maior capacidade de dispersão (veja o ajuste de uma equação polinomial de 3º grau com R<sup>2</sup>=0,996) elevou-se até 0,5% de grafeno. Consequentemente, a agregação de reforço leva a uma degradação do desempenho de condução térmica dos nanocompósitos contendo alta fração de peso de grafeno. As razões para isso estão relacionadas com o carbono, que pode induzir alguns poros a interfaces com a matriz polimérica. Estes poros podem funcionar como barreiras térmicas extras, assim, a difusividade térmica dos compósitos é reduzida. A redução da difusividade térmica com aumento de reforço, pode se dar ainda, devido aos clusters de reforço reduzirem o efeito de limpeza envolvido na microestrutura, enfraquecendo o efeito de descarga térmica (WANG et al, 2019).

6.8 Degradação química dos vergalhões

No ensaio de degradação química foram realizadas comparações entre as perdas de massas de um vergalhão metálico CA-50 (comercial) e as amostras vergalhões de GFRP. Buscou-se por meio deste ensaio avaliar a estabilidade química em solução aguosa salina (NaCl) não saturada, simulando o ambiente marítimo. Na Figura 36, observa-se o aspecto superficial das amostras dos vergalhões após os 48 dias de ensaio.

Figura 36 - Amostras dos vergalhões de aço e GFRP após ensaios de corrosão por 48 dias.



Fonte: Autora, (2022).

Como pode ser observado na Figura 36, uma amostra de vergalhão de aço CA50 (comercial) foi utilizada, como parâmetro de referência para a validação do ensaio de corrosão (ou degradação) química.

Nas Figuras 37 e 38, observa-se que mesmo no início dos ensaios a solução salina (NaCl) atacou o vergalhão de aço, sendo observado delaminação ou desprendimento de partículas ferrosas na solução ou ficaram depositados sobre a amostra do vergalhão metálico.



Figura 37 - Produto de corrosão na superfície do vergalhão de aço.



Figura 38 - Solução salina (NaCl) com produtos da corrosão do vergalhão de

Fonte: Autora, (2022).

Pode-se observar uma mudança sensível na coloração da solução de transparente para uma cor avermelhada, com o passar do tempo dos dias a solução salina contendo o vergalhão se tornava mais intensamente avermelhada com significativa quantidade de sedimentos no fundo do recipiente.

A Tabela 22, observa-se o resultado das respectivas solução/amostras em triplicatas com as variações de massas dos vergalhões de GFRP e de aço durante o período em ficaram imersas sendo observadas durante cerca de 7 semanas. Durante os períodos selecionados foram realizadas as pesagens das amostras e obteve-se os seguintes valores das variações de massas em percentagens apresentados na Figura 39.

Material (g)/dias	0	3	6	14	24	48
FVP	0,449	0,449	0,450	0,450	0,450	0,450
Rover	0,480	0,481	0,481	0,480	0,480	0,482
G03	0,664	0,667	0,666	0,665	0,666	0,667
G05	0,546	0,548	0,549	0,549	0,548	0,547
G07	0,502	0,507	0,505	0,505	0,506	0,505
Aço	7,240	7,234	7,232	7,226	7,198	7,193

Tabela 23 - Resultado da pesagem dos vergalhões de aço e de GFRP por 48 dias de imersão na solução salina.

Fonte: Autora, (2022).



Figura 39 - Ensaio de corrosão dos vergalhões de aço e de GFRP em solução salina (NaCl) por 48 dias, com a variação de massa (%).

Fonte: Autora, (2022).

Nas Figuras 40 e 41, verifica-se a perda de massa ponderada (% e g) no ensaio com a solução salina (NaCl) ao longo dos 48 dias. Observa-se pelo gráfico que a solução salina atacou acentuadamente o vergalhão de aço, sendo observado delaminações ou severo desprendimento de partículas ferrosas ao logo do tempo.

Como a amostra de vergalhão de aço CA50 foi utilizada como referência, os parâmetros de correlação de uma expressão polimonial foi ajustado para a validação do teste no que diz respeito as possíveis extrapolações dos resultados de corrosão.

As amostras foram avaliadas por um período de aproximadamente 7 semanas, ajustando uma função logarítmica para modelar os dados através de uma correlação matemática linear para a perda de massa.



Figura 40 – Ajuste logarítmico da curva de corrosão dos vergalhões de aço e de GFRP em solução salina (NaCl), com a perda de massa (g) ponderada.

Na Figura 41, verifica-se a perda de massa acumulada (g) no ensaio com a solução salina (NaCl) ao longo dos 48 dias de imersão.

Após a imersão das amostras em soluções salinas, por um período de 48 dias, foi observada com a ajuda de uma lupa, o provável mecanismo triboquímico que acarretou na superfície externa do vergalhão polimérico o aparecimento de um fenômeno de aumento de massa. Foi possível visualmente constatar uma leve interação dos vergalhões de GFRP com a formação de precipitados da solução salina (cristais de NaCl) na superfície das amostras.

Nos vergalhões de aço CA50 foi possível observar tanto mecanismos desgaste por erosão quanto desgaste por corrosão. Por ser dois mecanismos triboquímicos de ação combinada de degradação química (desgastes por corrosão) é fundamental perceber como estes ocorrem: o desgaste por erosão é gerado pela remoção de material de uma superfície. Essa remoção é ocasionada por partículas sólidas que estão em suspensão em um fluído que está sendo transportado. Já a corrosão é uma transformação da superfície, quando a peça interage química ou eletroquimicamente no meio em que está exposta, gerando nesse processo produtos de corrosão. A combinação de corrosão e erosão diz-se que o fluído gera um processo de corrosão superficial que forma um filme na superfície (produto de corrosão). Este é rapidamente removido pela ação das partículas sólidas, gerando um processo de desgaste bastante acelerado.



Figura 41 - Ensaio de corrosão dos vergalhões de aço e de GFRP em solução salina (NaCl) por 48 dias, com a perda de massa (g) acumulada.

O objetivo foi demonstrar qualitativamente por meio de experimentação química o comportamento do vergalhão polimérico mediante ataque corrosivo sofrido por solução salina, simulando ação da água do mar com vergalhão de aço. Por meio desse ensaio, foi possível analisar as vantagens que possibilitam o uso de vergalhões poliméricos como alternativa aos de aço, como meio estrutural para construção de edificações em áreas banhadas pela água do mar. Conforme a Figura 41, verifica-se que a amostra de aço teve uma perda de massa de 0,047g. As amostras de GFRP não sofreram mudanças expressivas em sua massa.

## 6.9 Ensaio de flexão

As curvas tensão vs deformação obtidas para o ensaio de flexão das amostras são mostrados nas Figuras 42 a 46 e na Tabela 24. Portanto, os valores de tensãolimite de ruptura foram obtidos no ponto de maior tensão registrada no ensaio. Para as amostras com fibra picada um corpo de prova foi perdido, sendo registrado as curvas de apenas 2.

Figura 42 - Curvas tensão vs deformação a flexão dos compósitos com fibra picada (FVP).



Figura 43 - Curvas tensão vs deformação a flexão dos compósitos com 0% de grafeno (Rover).



Figura 44 - Curvas tensão vs deformação a flexão dos compósitos com 0,3% de grafeno (G03).



Figura 45 - Curvas tensão vs deformação a flexão dos compósitos com 0,5% de grafeno (G05).





Figura 46 - Curvas tensão vs deformação a flexão dos nanocompósitos com 0,7% de grafeno (G07).

Tabela 24 - Valores da tensão de flexão em 3 pontos para as amostras.

Tensão (MPa)							
Amostras	G03	G05	G07	Rover	FVP		
Máximo (MPa)	84.2	82,2	78,9	62,1	26,1		
Média (MPa)	78,3	80,8	76,1	57,2	26,0		
Mínimo (MPa)	75,0	79,8	72,5	50,2	25,9		
Desvio Padrão (MPa)	4,1	1,0	2,7	5,1	0,1		

Fonte: Autora, (2022).

O valor obtido para a resistência mecânica no ensaio de flexão em 3 pontos dos compósitos sem adição de grafenos (Rover) foi de (57,2±5,1) MPa e para o compósito utilizando fibra picada (FVP) foi de (26,0±0,1) MPa. À medida que o grafeno foi adicionado ao nanocompósito, o valor da resistência na flexão teve ganho de resistência, atingindo (78,3±4,1) MPa para a amostra G03, o que demonstra um aumento de 36,9% de resistência em relação a amostra Rover. Logo, pode-se concluir que ambos os compósitos sem grafeno apresentam menor resistência aos esforços cisalhantes quando comparados aos nanocompósitos com grafeno. Para a amostra G05, o valor da resistência na flexão teve ganho de resistência a flexão teve ganho de resistência a aflexão teve compósitos com grafeno. Para a amostra G05, o valor da resistência na flexão teve ganho de resistência, atingindo (80,8±1,0) MPa, representando um aumento de 41,1% de resistência em relação a amostra Rover. Entretanto, nota-se uma aparente diminuição na

resistência mecânica para a amostra G07, ou seja, à medida que foi acrescida uma porcentagem superior a 0,5% grafeno.

Em um trabalho realizado por Osorio (2018), foi obtido o valor de 72,7 MPa para um compósito epóxi com adição de 0,3% de grafeno no ensaio para tensão limite de ruptura a flexão. Vitorino (2016) também obteve valor inferior de tensão a flexão em compósitos de resina epóxi reforçada por fibras de vidro e nanotubos de carbono, aproximadamente a 56,4 MPa.

Apesar do elevado desvio padrão, os resultados da média da resistência mecânica de nanocompósitos com 0,3 a 0,7% de grafeno combinados às fibras de vidro, mostra que houve um acréscimo significativo de resistência mecânica quando comparados com a literatura.

Os valores obtidos para a resistência à flexão em 3 pontos mostram que houve variação significativa desta propriedade para os diferentes compósitos. A resistência à flexão representa a máxima tensão a que o material pode resistir, ocorrendo geralmente em valores de alongamento maiores, onde a transferência de carga é decisiva e, consequentemente, a adesão fibra-matriz (ETCHEVERRY; BARBOSA, 2012).

Na Tabela 25, verificam-se os valores de módulo de elasticidade a flexão do conjunto de amostras ensaiadas.

Módulo de Elasticidade (GPa)						
Amostras	G03	G05	G07	Rover	FVP	
Máximo	6,8	6,2	4,2	3,3	2,2	
Média	5,8	5,3	3,8	2,9	2,2	
Mínimo	5,0	5,6	3,3	2,1	2,2	
Desvio Padrão	0,8	1,1	0,5	0,7	0,03	

Tabela 25 – Módulo de Elasticidade através	do ensaio	de flexão	em 3 pontos
para as amostras			

Fonte: Autora, (2022).

A amostra FVP foi a que apresentou menor valor médio de módulo de elasticidade  $(2,20\pm0,03)$  GPa em 67,6% comparada a G03. Já as amostras com em 0,3% e 0,5% de grafeno foram as que apresentaram maiores valores de módulo de elasticidade, G03  $(5,8\pm0,8)$  GPa e  $(5,3\pm1,1)$  GPa, sendo superior em 100,0% e 82,8% respectivamente comparada a amostra Rover que possui fibra de vidro com a mesma orientação, porém sem grafeno.

De acordo com a análise da Tabela 24 pode-se concluir que ambos os compósitos sem grafeno apresentam menor módulo de eslasticidade quando comparados aos compósitos com grafeno. Entretanto, para o módulo de elasticidade também se nota uma diminuição na resistência mecânica à medida que é acrescida uma porcentagem acima de 0,3% de grafeno.

Em um trabalho realizado por Osorio (2018), foi obtido valor inferior ao medido neste trabalho para módulo de elasticidade a flexão de resina epóxi reforçado por fibras de carbono sem modificações, aproximado a 3,0 GPa. Vitorino (2016) também obteve valor inferior de tensão a flexão em 3 pontos em nanocompósitos de resina epóxi reforçada por fibras de vidro e nanotubos de carbono, aproximadamente a 2,7 GPa.

### 6.10 Ensaio de Impacto

A resistência ao impacto representa a quantidade de energia absorvida pela amostra durante sua fratura em elevada taxa de deformação. Em geral, a matriz presente nos compósitos apresenta maior tenacidade e capacidade de absorção de energia, como é o caso da resina epóxi reforçada por grafeno e fibras de vidro. Nas Tabelas 26 e 27, verificam-se os valores obtidos de resistência ao impacto das amostras.

l abela 2	l abela 26 - Valores de resistência ao impacto para as amostras.						
	Resistência ao impacto (KJ/m²)						
Amostras	G03	G05	G07	Rover	FVP		
Máximo	351,0	312,0	350,0	243	31,0		
Média	298,0	289,7	316,0	220,2	26,5		
Mínimo	252,0	286,0	276,0	198,0	22,0		
Desvio Padrão	40,8	15,7	31,9	19,8	6,4		
Fonte: Autora (2022)							

Fonte: Autora, (2022).

Tabela 27 - Valores da energia absorvida do ensaio de impacto para as amostras. Energia Absorvida (I)

Amostras	G03	G05	G07	Rover	FVP	
Máximo	28,1	24,9	28,0	19,4	2,5	
Média	23,8	23,1	25,3	17,6	2,15	
Mínimo	20,2	22,0	22,1	15,8	1,8	
Desvio Padrão	3,2	1,2	2,5	1,6	0,5	

Fonte: Autora, 2022.

É observado que em média a adição de grafeno no compósito promoveu uma elevação significativa da resistência ao impacto em comparação ao compósito apenas com a amostra Rover de fibras de vidro no sentido longitudinal. Em comparação ao compósito FVP de fibras de vidro com sentido aleatório, é notório que o sentido longitudinal eleva de forma muito efetiva a resistência do material, sendo que o compósito com fibras de vidro aleatória apresentou um comportamento bastante frágil.

As amostras G03, G05 e G07 promoveram um aumento médio na resistência ao impacto de 35,3%, 31,2% e 43,5% respectivamente em relação à amostra Rover (0% de grafeno). Este resultado reflete em parte uma tendência de melhoria nas propriedades mecânica devido ao reforço do grafeno e está de acordo com o observado nos resultados para o ensaio de flexão, em que a adição de grafeno promove aumento da resistência mecânica dos nanocompósitos. Entretanto, elevados valores de desvios padrão indicam uma provável heterogeneidade na dispersão do grafeno, sendo necessário uma melhor dispersão e redução das bolhas nas amostras.

Em um trabalho realizado por Lage (2019), foi obtido o valor de 55,55 KJ/m<sup>2</sup> para um nanocompósito epóxi com adição de 0,3% de grafeno no ensaio de impacto. Comparando-se ao nanocompósito deste presente trabalho obteve-se para amostra de 0,3% de grafeno um aumento de 436,4%.

Na Figura 47, verifica-se o aspecto das fraturas após o ensaio de impacto dessas amostras. O processo de fratura envolve duas etapas: a formação e a propagação das trincas.



Figura 47 - Amostras após o ensaio de impacto

Fonte: Autora, (2022).

Nos ensaios de impacto realizados pode-se determinar uma tendência dos compósitos a se comportar de maneira frágil, principalmente para o caso das amostras com as fibras picadas. As condições escolhidas para o ensaio são as mais severas em relação ao potencial de ocorrência de uma fratura em concretos armados. A elevada taxa de deformação e o estado de tensão triaxial (tendência a fratura frágil da matriz) foi significativamente atenuado pela dispersão grafeno ao longo das fibras. Uma das principais funções do ensaio de impacto é determinar se um material apresenta comportamento dúctil ou frágil. Uma análise das superfícies de fratura dos CPs demonstra que a adição de grafenos pode evitar fraturas frágeis catastróficas, ou seja, o percentual de deformação plástica, tornando estes nanocompósitos mais tenazes com a elevação do percentual de grafenos.

A modalidade da fratura é dependente do mecanismo de propagação das trincas. A superfície da fratura pode apresentar aspecto dúctil, ou seja, a extensa deformação plástica na vizinhança da trinca, sendo que o processo prossegue de maneira lenta (trinca estável), com presença de deformação plástica e maior nível de energia de deformação é necessária pois geralmente são mais tenazes.

Já as fraturas frágeis apresentam trincas que se espalham de maneira extremamente rápida com muita pouca deformação plástica (trinca instável), ocorrendo repentinamente e catastroficamente, consequência da espontânea e rápida propagação de trincas.

Nas figuras 48 a 49, observa-se o aspecto das fraturas das amostras após a realização do ensaio.



Figura 48 - Amostras G07 após o ensaio de impacto

Fonte: Autora, (2022).

Conforme observa-se na figura 48, apenas uma amostra que continha 0,7% de grafeno foi rompida. As demais amostras (2,3 e 4) apresentaram grande deformação plástica, o que impediu o seu rompimento.



Figura 49 - Comparativo de fraturas entre as amostras G07 e FVP

Fonte: Autora, (2022).

Observa-se na figura 49 que a amostra que continha fibras aleatórios obteve uma fratura frágil de aspecto vítreo. Já a amostra G07 1 apresentou deformação plástica antes do seu rompimento.

6.11 Estudo de viabilidade Técnica, econômica e ambiental – EVTEA

Este estudo tem como finalidade avaliar os benefícios diretos e indiretos decorrentes da substituição de armadura metálica por barras de GFRP em estruturas de concreto armado. A avaliação apura os índices de viabilidade verificando se os benefícios estimados justificam os custos dos vergalhões GFRP. Este estudo aponta as características entre o vergalhão de aço e o vergalhão de epóxi reforçado com fibras de vidro como a sua utilização como componente de reforço estrutural verificando sua funcionalidade, formas de fabricação, suas propriedades em relação a sua durabilidade e resistência a ambientes com agressividades corrosivas e
alcalinas, bem como vantagens e desvantagens. Fundamentando em pesquisas acadêmicas e neste próprio trabalho, foram apresentadas suas propriedades como a resistência à flexão, resistência à tração, resistência à ruptura, módulo de elasticidade, corrosão do material e sua aderência junto ao concreto.

O concreto armado consiste em uma combinação do concreto com armaduras de aço e, de certo, é o método construtivo mais utilizado pela construção civil em todo o mundo. O concreto possui resistência à tração baixa, em contrapartida ao aço que tem uma resistência à tração elevada, portanto o aço exerce o papel de reforço, aumentando, dessa maneira, a resistência do concreto. Conforme a NBR 7480, são apresentadas algumas características obrigatórias para produção de vergalhões de aço.

Segundo Araújo (2021), o processo de produção de aço pode ser realizado por meio de duas rotas: a integrada e a semi-integrada. As usinas siderúrgicas integradas trabalham em três fases básicas: redução, refino e laminação; e as usinas siderúrgicas semi-integradas seguem em duas fases básicas: refino e laminação. É importante destacar que ambas utilizam sucata metálica, ferro-gusa ou ferro esponja como insumo principal e, dessa forma, os transformam em aço. Resumidamente, as indústrias siderúrgicas seguem os seguintes passos: a matéria-prima que chega como sucata ferrosa e ferro gusa, são levadas à aciaria elétrica, local onde se produz aço a partir da fusão de uma carga metálica ferrosa, realiza a fusão, refino e solidificação. O resultado é o produto semiacabado, chamado de tarugo, partindo desse ponto vem a laminação que é o reaquecimento e conformação, e finalmente o vergalhão é finalizado como apresenta a figura 50.





Fonte: Carvalho, Mesquita e Araújo, (2015).

O vergalhão é o componente de suporte da estrutura de concreto, e por ser um elemento tão importante, alternativas que visam à substituição dos vergalhões de aço vem surgindo, sendo uma delas os vergalhões de FRP (Polímero Reforçados com Fibras), os quais são classificados de acordo com o tipo de resina, fibra e superfície. Este estudo discutiu o uso do *Glass Fiber Reinforced Polymer* (GFRP), objeto de estudo deste trabalho, que é definido como material compósito polimérico reforçado com fibras de vidro. O vergalhão GFRP possui a mesma funcionalidade que o vergalhão de aço, contudo apresenta algumas características distintas quando contrastado ao vergalhão de aço.

Apesar de não dispor de uma norma brasileira que regule a aplicação desse material, MOURA (2021) observa que este material está ganhando espaço no mercado da construção civil em virtude de sua relação qualidade/preço. O autor também destaca que existem variados tipos de fibras, sendo as fibras de vidro as mais utilizadas nesse tipo de material. Além disso, esse tipo de fibra se diferencia por apresentar alta resistência a tração e um baixo módulo de elasticidade se comparados às fibras de carbono e de aramida (cerca de 80 GPa). Ademais, há uma classificação a partir das propriedades específicas das fibras de vidro, que são: M (Modulus): alta elasticidade; C (Chemical): alta resistência; D (Dielectric): baixa condutividade elétrica; S (Strength): alta resistência; D (Dielectric): baixa constante dielétrica; A (Alkali): alto teor de metais alcalinos, vidro de cal e sódio; AR (Alkali resistância em ambientes com ácidos.

De acordo com MOURA (2021), o processo de fabricação dos vergalhões de GRPF é realizado por meio do método de pultrusão, em que as fibras de vidros são tensionadas por um maquinário que as direciona a uma cuba de impregnação. Nesta cuba, uma resina líquida impregna as fibras, e dessa maneira, os materiais são combinados, em seguida, o compósito passa por um molde de formato circular que realizar a conformação da seção transversal do vergalhão. E para os vergalhões com nervuras helicoidais, ocorre adição de fibras de vidro na sua superfície, pelo mecanismo giratório, conforme pode ser visto na Figura 51, no qual após a adição das fibras, o material é aquecido, e finalizado com o processo de corte de acordo com o comprimento desejado.



Figura 51 - Processo de fabricação dos vergalhões de GFRP com nervuras helicoidais

Fonte: Adaptado de You, (2015).

Em uma estrutura os maiores esforços a serem compelidos são a tração e a compressão. Apesar do concreto possuir boa resistência a compressão, apresenta baixa resistência à tração, necessitando da combinação de um material com capacidade de resistir a estes esforços. Os vergalhões GFRP possuem muitas vantagens em relação ao aço, todavia para que sejam aplicados em estruturas de concreto armado, é imperioso analisar a sua aderência ao concreto (ARAÚJO, 2017).

Conforme Araújo (2017), no ensaio de arrancamento direto em nove corpos de prova com três materiais diferentes, sendo o vergalhão de fibra de carbono, fibra de vidro e aço para se ter um controle no ensaio, foi constatado que o comportamento de ligações desses materiais ao concreto em relação à tensão de aderência e ao deslizamento tanto do aço quanto da fibra de vidro demonstrou altos valores de tensão de aderência, contudo a fibra de vidro possui um maior deslizamento em contraste com o aço antes de atingir sua máxima tensão de aderência, conforme ilustra a figura 52.



Figura 52 - Tensão da aderência versus deslizamento entre os três tipos de barras: Aco. GERP e CERP



Na Figura 52, pode-se observar a comparação entre a tensão de ruptura dos materiais com a tensão de ruptura de arrancamento, o que demonstra que em ambos os materiais pode ocorrer a ruptura por tração antes que haja a ruptura de aderência, sendo os resultados de arrancamento dos GFRP similares aos vergalhões de aço.

Figura 53 - Tensões de tração na barra, ruptura da barra versus ruptura da aderência



Fonte: Araújo, (2017).

O módulo de elasticidade é definido como a razão entre uma força aplicada sobre um determinado corpo e a deformação sofrida por este. Na Figura 53, verifica-

se o resultado de um ensaio realizado entre tensão-deformação por diâmetro de vergalhões de GFRP. Neste gráfico é possível observar um rompimento súbito, em todos os diâmetros testados, ou seja, nota-se que esse material é considerado frágil devido ao baixo módulo de elasticidade que, em média, é de 55 Gpa.



Figura 54 - Diagrama de tensão e deformação médias por diâmetro

Na tabela 28, estão sintetizadas algumas propriedades físicas do aço, em especial o módulo de elasticidade, o qual se observa que os vergalhões de aço possuem uma média bastante superior se comparada aos vergalhões GFRP.

					-	-	
Propriedade	Un.	CP 01	CP 02	CP 03	X	σ	Coef. de
							variação
Módulo de	GPa	-	194,3	223,7	209,0	20,8	0,10
elasticidade							
Resist. ao	Мра	645,5	678,0	625,6	649,7	26,5	0,04
escoamento σy							
Deform. Esp. de	%	2,4	3,2	2,8	2,8	0,4	0,14
escoamento							
Resist. última à tração	MPa	824,1	862,8	743,0	809,9	61,2	0,08
συ							
Deform. Esp. última à	%	24,6	24,0	24,7	24,4	0,4	0,02
tração							
		Fonte: A	daptado d	e Araújo, 2	2017.		

Tabela 28 - Resumo dos dados do ensaio de tração para barras de aço

À medida que as estruturas de concreto armado são expostas a altas temperaturas, as barras de GFRP tendem a sofrer degradação térmica devido à natureza orgânica da matriz polimérica, o que pode ocasionar alterações em suas propriedades mecânicas, químicas e físicas, e levar à diminuição de sua vida útil (D'ANTINO et al, 2018). Provavelmente, a vulnerabilidade dos compósitos poliméricos orgânicos em altas temperaturas é a maior desvantagem das barras de GFRP. Apesar de muitos exemplos de estruturas de concreto reforçado com barras de GFRP estarem em disponibilidade em todo o mundo, esse material é comumente utilizado em estruturas para as quais o fogo não é uma condição de projeto requerida. Na Tabela 29, verifica-se uma síntese interpondo as vantagens e desvantagens entre os vergalhões GFRP e de aço.

Tabela 29 - Vantagens e Desvantagens dos vergalhões GFRP em relação aos vergalhões de aço

Vantagens	Tensão de ruptura superior ao aço apresentando maior
	resistência à tração;
	Maior resistência a corrosão;
	Mais leve.
Desvantagens	Baixo modo de elasticidade;
	Maior custo;
	Vulnerabilidade a elevadas temperaturas;
	Não possuem normas técnicas brasileiras;
	Fonte: Autora, (2022).

Em relação à tensão a ruptura, os vergalhões GFRP demonstram superioridade aos vergalhões de aço. De acordo com Scheffer et al (2016), em um ensaio de tração utilizando os dados da NBR ISO 6892-1, que determina os métodos para ensaio de tração para materiais metálicos, encontrou uma resistência à ruptura do vergalhão GFRP em cerca de 1,5 vezes maior se comparado ao aço, mostrando sua superioridade em relação ao outro material conforme apresentado na figura 54.

Todavia, em decorrência de não existir uma norma pela ABNT que regule este ensaio em materiais de fibra de vidro, foi utilizada a mesma norma

para materiais metálicos. Neste ensaio foi analisada a resistência a tração de cinco barras de aço e seis barras de fibra de vidro.



Figura 55 - Resistência à Ruptura

Segundo Brown *et. al.* (2016), devido a reações químicas com substâncias presentes no meio ambiente, os compostos metálicos são suscetíveis à corrosão que, em barras de aço, pode diminuir substancialmente a seção do vergalhão e, dessa forma, comprometer a estrutura do empreendimento. Por ser um material de base polimérica, os GFRP possuem alta resistência à corrosão, prevenindo uma patologia que pode causar colapsos estruturais.

A NBR 7480 aponta que a densidade das barras de aço usadas em estruturas de concreto armado é de aproximadamente 7850 kg/m<sup>3</sup> em contrapartida a densidade dos vergalhões GFRP varia entre 1250 e 2100 kg/m<sup>3</sup>, portanto, as construções se tornam mais leves diminuindo os esforços a serem submetidos às estruturas (MOURA, 2021). De acordo com Matias e Romanichen (2020), em um projeto base de um sobrado, onde foi dimensionado a sua estrutura para ambos os tipos de vergalhões, determinou-se os carregamentos atuantes na estrutura utilizado a NBR 6120. Todavia, utilizou-se a NBR 6118:2014 para dimensionar as armaduras de aço e para as armaduras de fibra de vidro, a norma norte americana ACI 440.1 R-15. Depois de todos os cálculos, ainda que os vergalhões GFRP tenha apresentado maior resistência a tração em relação aos vergalhões de aço, os diâmetros utilizados para o dimensionamento das barras GFRP foram maiores que os diâmetros dos vergalhões

Fonte: Adaptado de Scheffer, (2016).

de aço devido a norma norte americana fazer uso de um coeficiente de segurança superior a norma brasileira.

Em um levantamento de custos dos vergalhões de aço e GFRP realizado por Daufré et. al. (2020) junto a fornecedores na região de São Carlos, interior do Estado de São Paulo, em novembro de 2019, foram selecionados e cotados os preços médios de vergalhões de GFRP de um fabricante, cuja sede está situada em Rio Claro/SP. Já para os vergalhões de aço, os preços foram cotados com o fornecedor na mesma cidade, sendo que este comercializa vergalhões de aço avulsos e também armaduras já montadas para serem usadas prontamente em estruturas.

Nesta análise, foi adotado o diâmetro de 13 mm para os vergalhões de GFRP e de 6,3 mm para os vergalhões de aço. Os vergalhões de aço CA-50 são fornecidos com comprimento de 12 m e, considerando o diâmetro de 6,3 mm, um custo unitário de R\$ 13,30 foi orçado, obtendo, deste modo, um total de R\$ 1,11 por metro. Para os vergalhões de GFRP, os vergalhões com diâmetro de 13 mm obtiveram um custo de R\$ 3,20 + 5% de IPI por metro (preço calculado para demanda de 20000 m de vergalhões). Destaca-se que o preço dos vergalhões pode ser reduzido em razão de demanda de uma quantidade maior de barras de GFRP de acordo com o fornecedor. Portanto, se comparados os custos por metro informados pelos fornecedores, os vergalhões de GFRP possuem um preço três vezes maior que o preço dos vergalhões de aço convencionais.

Logo, comparando-se somente os custos a curto prazo, as estruturas de concreto armadas com vergalhões de GFRP possuem custo inicial maior que de estruturas armadas com vergalhões de aço convencionais. Contudo, deve-se considerar que uma estrutura armada com vergalhões de GFRP, a longo prazo, demonstra menores custos com manutenção de modo que os compósitos FRPs apresentam maior resistência às condições severas do ambiente. Ademais, adiciona-se a diminuição do peso total da estrutura com o uso de armaduras não-metálicas em razão da menor densidade do vergalhão GFRP. É importante intensificar os estudos e as pesquisas sobre a aplicabilidade destes vergalhões poliméricos, tanto no meio acadêmico como no meio profissional, porquanto propiciaria uma queda no seu custo, aumentado assim o seu poder de comercialização.

Do ponto de vista ambiental, para se produzir vergalhões GFRP, não há a necessidade de construção de grandes barragens de rejeitos de minério de ferro, como a de Mariana (MG) e Brumadinho (MG), que se colapsaram, causando grande

degradação social e ambiental. Desta forma, haverá um maior compromisso com a preservação ambiental. É imperioso que se obtenha alternativas industriais, que tenham capacidade de manter as construções de concreto armado bem estruturadas, todavia sempre prezando a preocupação e o respeito com o meio ambiente e a conscientização da sustentabilidade.

### 7. CONCLUSÃO

A matriz polimérica de resina epóxi do vergalhão de fibras de vidro mostrou-se eficiente em relação a proteção sob ataque químico na solução salina (NaCl). Demonstrando assim o seu comportamento não degradativo, frente à água do mar. Podendo beneficiar as edificações construídas em áreas litorâneas. Outro ponto a ser observado é que o vergalhão Polimérico pesa cerca de quatro vezes menos que o de aço. Desta forma, pode-se ter uma vantagem econômica nos transportes fretados.

Por tratar-se de um material mais leve, não corrosivo, de considerável resistência e de fácil aplicabilidade, é viável sua utilização nas construções de concreto armado autorizadas em áreas de preservação ambiental, onde muitas das vezes se encontram em ambientes de grande umidade que facilitaria a corrosão caso fosse o vergalhão de aço.

As micrografias mostraram que as fibras de vidro se encontravam distribuídas ao longo das amostras, no entanto, houveram alguns pontos de segregação das fibras, o que pode alterar as propriedades do compósito. Foi observado também que o grafeno não apresentou boa dispersão das nanoplacas de grafeno na matriz, onde houve formação de aglomerados, chamados de clusters. Em todas as deposições foi observada uma heterogeneidade de distribuição, onde foi visualizado regiões com ausência de fibras de vidro. A avaliação dos nanocompósitos por meio do detector EDS (espectroscopia de raios X por energia dispersiva) acoplado ao MEV mostrou o aumento de carbono à medida que a concentração de grafeno aumenta nas amostras, confirmando a presença do grafeno adicionado durante o processamento dos CPs.

Os valores obtidos para a resistência à flexão em 3 pontos mostram que houve variação significativa desta propriedade para os diferentes compósitos, para a amostra G05, o valor da resistência na flexão teve ganho de resistência, atingindo (80,8±1,0) MPa, representando um aumento de 41,1% de resistência em relação a amostra Rover. Os valores obtidos nos ensaios de flexão mostraram que em média a adição de grafeno no compósito promoveu uma elevação significativa da resistência mecânica em comparação ao compósito apenas com a amostra Rover Os resultados indicam que as amostras G03, G05 e G07 promoveram um aumento médio de 26,2%, 24,0% e 30,3% respectivamente em relação à amostra Rover (0% de grafeno).

Quanto ao módulo de elasticidade, a amostra FVP, que continha fibras de vidro aleatórias, foi a que apresentou menor valor médio de módulo de elasticidade

(2,20±0,03) GPa em 67,6% comparada a G03. As amostras com 0,3% e 0,5% de grafeno obtiveram os maiores valores de módulo de elasticidade, G03 (5,8±0,8) GPa e (5,3±1,1) GPa, sendo superior em 100,0% e 82,8% respectivamente se comparadas à amostra Rover que possui fibra de vidro com a mesma orientação, porém sem grafeno. Portanto, ambos os compósitos sem grafeno apresentam menor módulo de elasticidade quando comparados aos compósitos com grafeno, entretanto, para o módulo de elasticidade notou-se uma diminuição na resistência mecânica à medida que é acrescida uma porcentagem acima de 0,3% de grafeno.

Os valores obtidos no ensaio de impacto mostraram que em média a adição de grafeno no compósito promoveu uma elevação significativa da resistência ao impacto em comparação ao compósito apenas com a amostra Rover. Os resultados indicam que as amostras G03, G05 e G07 promoveram um aumento médio de 5,3%, 31,2% e 43,5% respectivamente em relação à amostra Rover (0% de grafeno). As fibras de vidro contínuas promoveram ainda um aumento expressivo na tenacidade, de mais de 100%, a ponto de alterar o comportamento do material sob esforço, passando este de frágil (resina + fibras de vidro aleatórias) para dúctil (resina + fibras de vidro contínuas + grafeno). Portanto, foram observadas diferenças na resistência ao impacto dos compósitos. Esta diferença está relacionada ao fato à orientação das fibras e também à adição do material de reforço grafeno. Os aumentos da resistência mecânica são explicados devido a boa adesão do grafeno e fibras de vidro na matriz polimérica e a interação entre matriz-reforço, que promovem pontos de ancoramento na resina.

A principal desvantagem do vergalhão de GFRP é a redução da capacidade de transferência de esforços perante a uma degradação térmica. A análise das curvas de TG dos vergalhões de GFRP comprova a estabilidade térmica até a temperatura de 200°C.

A utilização de vigas armadas com vergalhões GFRP apresentam maior custo em curto prazo quando comparadas às vigas armadas com vergalhões de aço. Todavia, é importante avaliar os possíveis custos de manutenção das estruturas, uma vez que as vigas compostas por vergalhões GFRP possuem maior resistência às condições de agressividade do ambiente e apresentem também custos reduzidos de manutenção levando em conta a vida útil de um projeto de concreto armado. Portanto, faz-se necessária a avaliação da viabilidade econômica em cada projeto, pois, quanto maior o número de vergalhões a serem utilizados menor serão os custos de sua aquisição.

É imperioso que se intensifiquem os estudos sobre a aplicabilidade destes vergalhões poliméricos, tanto no meio acadêmico como no meio profissional. Uma vez que isso propiciaria uma queda no seu custo, aumentado assim o seu poder de venda. Para a fabricação destes vergalhões, não é necessário a construção de barragens de rejeitos de minério de ferro, como, por exemplo, a de Brumadinho (MG) e de Mariana (MG), que se romperam. Desta maneira, há um maior comprometimento com a sustentabilidade e preservação ambiental.

### 8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Realizar análises dinâmico-mecânica (DMA) para verificar o comportamento viscoelástico dos nanocompósitos de melhor performance estrutural.

Realizar estudos em ambiente relevante (TRL 5) para que os compósitos e nanocompósitos verificando se atendem aos requisitos de serviço do setor da construção civil, além das elevadas propriedades mecânicas (tração, compressão, cisalhamento, etc), é importante que seja verificada a sua temperatura máxima de serviço, baseando-se no conhecimento da temperatura de transição vítrea (Tg), que pode ser determinada por análise térmica dinâmico mecânica.

Realizar caracterizações reológicas para processamentos por prutulsão, sendo um importante parâmetro que sempre deve ser considerado na manufatura de nanocompósitos, tanto termoplásticos quanto termorrígidos, consiste em seu comportamento reológico. Baixas viscosidades durante o processamento são benéficas para os processos de degaseificação, mistura e homogeneidade. Por outro lado, para a realização de uma boa dispersão, elevadas forças de cisalhamento são necessárias, resultando em misturas de elevada viscosidade.

Repetir os ensaios mecânicos realizados neste experimento desta vez utilizando amostras dos nanocompósito da nova matriz nanoestruturada, juntamente com o reforço de fibra de carbono. Assim, apurar o ganho estrutural real do compósito a ser utilizado na produção de componentes estruturais.

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AJAYAN, Pulickel M.; SCHADLER, Linda S.; BRAUN, Paul V. Nanocomposite Science and Technology. John Wiley & Sons, 2006.

ALSAYED, S. et al. Performance of glass fiber reinforced polymer bars under elevated temperatures. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, p. 2265 – 2271, 2012.

AMBROSI, Adriano et al. Electrochemistry of graphene and related materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 14, p. 7150-7188, 2014.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **ACI COMMITTEE 440.1R**: guide for the design and construction of structural concrete reinforced with fiber-reinforced polymer (FRP) bars. 2015.

\_\_\_\_\_. ACI COMMITTEE 440 1R-06: guide for the design and construction of structural concrete reinforced with FRP bars., Farmington Hills, MI, USA; 2006.

\_\_\_\_\_. **ACI COMMITTEE 440.2R-02:** Guide for the Design and Construction of Externally Bonded FRP Systems for Strengthening Concrete Structures, Farmington Hills, MI. 2002.

\_\_\_\_\_. **ACI COMMITTEE 440.9R**: guide to accelerated conditioning protocols for durability. Farmington Hills, MI. 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3171**: standard test methods for constituent content of composite materials, West Conshohocken, USA, 2015.

\_\_\_\_\_. **ASTM D7957**: standard specification for solid round glass fiber reinforced polymer bars for concrete reinforcement, West Conshohocken, USA, 2017.

\_\_\_\_\_. **ASTM E1142**: standard terminology relating to thermophysical properties, West Conshohocken, USA, 2015.

ANAND, Abhijeet et al. Enhanced barrier, mechanical and viscoelastic properties of graphene oxide embedded glass fibre/epoxy composite for marine applications. **Construction and Building Materials**, v. 268, p. 121784, 2021.

ARCZEWSKA, P.; POLAK, M. A.; PENDILIS, A. Degradation of glass fiber reinforced polymer (GFRP) bars in concrete environment. **Construction and Building Materials**, v. 293, p. 1 – 16, 2021.

ASHBY, Michael F.; JONES, David Rayner Hunkin. **Engineering materials 1:** an introduction to properties, applications and design. Elsevier, 2012.

ASHRAFI, H.; BAZLI, M.; OSKOUEI, A. V.; BAZLI, L. Effect of sequential exposure to UV radiation and water vapor condensation and extreme temperatures on the mechanical properties of GFRP bars. **Journal of Composites for Construction**, v. 22, p. 1 – 16, 2018.

AYDIN, F. Experimental investigation of thermal expansion and concrete strength effects on FRP bars behavior embedded in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 163, p. 1 - 8, 2018.

BEBER, Andriei Jose. Comportamento estrutural de vigas de concreto armado reforçadas com compósitos de fibra de carbono. 2003.

BENMOKRANE, B.; ALI, A. H.; MOHAMED, H. M.; ELSAFTY, A.; MANALO, A. Laboratory assessment and durability performance of vinyl-ester, polyester, and epoxy 134 glass-FRP bars for concrete structures. **Composites Part B:** Engineering, v. 114, p. 163 – 174, 2017

BENMOKRANE, B.; MANALO, A.; BOUHET, J. C.; MOHAMED, K.; ROBERT, M. Effects of diameter on the durability of glass fiber-reinforced polymer bars conditioned in alkaline solution. **Journal of Composites for Construction**, v. 21, p. 1 – 12, 2017.

BERTOLINI, L. Materiais de construção. São Paulo: Oficina de textos, 2010. 408 p.

BÖHM, Siva. Graphene against corrosion. Nature Nanotechnology, v. 9, n. 10, p. 741, 2014.

CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 817 p.

CAMACHO, L. F. C. A utilização de varões de GFRP nas estruturas de betão armado. Funchal, 2011. 189p. Dissertação (Mestrado) - Universidade da Madeira.

CANADIAN STANDARDS ASSOCIATION/NATIONAL STANDARD OF CANADA – CAN/CSA-S806: Design and construction of building components with fibre-reinforced polymers, Toronto, Canada, 2012

CHAWLA, Krishan K. **Composite materials:** science and engineering. Springer Science & Business Media, 2012.

CHEN, Da; TANG, Longhua; LI, Jinghong. Graphene-based materials in electrochemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 8, p. 3157-3180, 2010.

CHUNG, Deborah DL. **Composite materials:** science and applications. Springer Science & Business Media, 2010.

COUTO, I. A. Análise teórica e experimental do comportamento da aderência entre o concreto e barras de fibra de vidro impregnada por polímero. São Carlos, 2007. 153f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo.

CRUZ, C. L.; LIMA, T. G.; SAMPAIO, N. A. S.; SILVA, J. W. J. Statistical study of corrosion types in constructions in south region of Rio de Janeiro - Brazil. **Mechanics. Materials Science & Engineering**, v. 7, p. 1 – 13, 2017.

D'ANTINO, T.; PISANI, M.A.; POGGI, C. Effect of the environment on the performance of GFRP reinforcing bars. **Composites Part B: Engineering**, v. 141, p. 123 – 136, 2018.

DEGIOVANNI, A.; REMY, B; . ANDRE, S. Transient radiation-conductive heat transfer problems: the quadrupole method, **Journal of Thermal Science**, 11, issue 4, p. 359-371. 2002.

DOMUN, Nadiim et al. Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials–a review of the current status. **Nanoscale**, v. 7, n. 23, p. 10294-10329, 2015.

EL HASSAN, H.; MAADAWY, T. E. Microstructure characteristics of GFRP reinforcing bars in harsh environment. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2019, p. 1 – 20, 2019

ESTEVES, Ana Catarina C.; BARROS-TIMMONS, Ana; TRINDADE, Tito. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, p. 798-806, 2004.

FEDERATION INTERNATIONAL DU BETON. **FIB Bulettin 40**: FRP reinforcement in RC structures, Switzerland, 2007.

FEDERATION INTERNATIONAL DU BETON. FIB mode code for concrete structures, Switzerland, 2010.

FEESER, W. K.; BROWN, V. L. guide examples for design of concrete reinforced with FRP bars. In: INTERNACIONAL SYMPOSIUM OF FIBER-REINFORCED POLYMER REINFORCEMENT FOR CONCRETE STRUCTURES, 7., v. 230, p. 935-954, 2005, Kansas. **Anais...** Kansas, 2005.

FIB BULLETIN 90. Externally applied FRP reinforcement for concrete structures – Technical Report, 2019.

FOSTER, Lynn E. **Nanotechnology:** science, innovation, and opportunity. Prentice Hall PTR, 2005.

GEIM, Andre K.; NOVOSELOV, Konstantin S. The rise of graphene. In: \_\_\_\_\_ Nanoscience and technology: a collection of reviews from Nature Journals. 2010. p. 11-19.

GODARA, A.; GORBATIKH, L.; KALINKA, G.; WARRIER, A.; ROCHEZ, O.; MEZZO, L.; LUIZI, F.; VAN VUURE, A.; LOMOV, S.; VERPOEST, I. Interfacial shear strength of a glass fiber/epoxy bonding in composites modified with carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v. 70, p. 1346-1352, 2010.

GONÇALVES, J. F. G. Aderência de varões GFRP no betão. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Civil, Universidade da Madeira, 2013.

HUANG, Xiao et al. Graphene-based composites. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 2, p. 666-686, 2012.

ISIS, Canada. **Design 3**: reinforcing concrete structures with fibre reinforced polymers. Canada, 2007.

JAIGOBIND, Allan; AMARAL, Lucia; JAISINGH, Sammay. **Fabricação de peças em fibra de vidro (compósitos).** Dossiê técnico. Instituto de Tecnologia do Paraná, 2007.

JAPAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS – JSCE. Recommendation for design and construction of concrete structures using continuous fiber reinforced materials, 1997.

JEON, I.Y.; BAEK, J.B. Nanocomposites Derived from polymers and inorganic nanoparticles. **Materials**, 2010, n. 3, p. 3654-3674, 2010.

JIA, D.; GUO, Q.; MAO, J.; LV, J.; YANG, Z. Durability of glass fibre-reinforced Polymer (GFRP) bars embedded in concrete under various environments. I: Experiments and analysis. **Composite Structures**, v. 234, p. 1 – 12, 2020.

JOSÉ, R. N. F. Automatização do dimensionamento de elementos estruturais em betão armado com GFRP. Funchal, 2013. 141p. Dissertação (Mestrado) - Universidade da Madeira.

CASAGRANDE JUNIOR, O. L. C.; CASAGRANDE, A. C. A. Nanocompósitos de Polietileno via polimerização in situ. In: POHLMANN, A. R.; PETTER, C. O.; BALZARETTI, N. M.; GUTERRES, S. S. (org.), **Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia**. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2008.

CASAGRANDE JUNIOR, Osvaldo L. **Nanocompósitos de polietileno via polimerização in situ**: avanços e limitações. Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

KAW, Autar K. **Mechanics of composite materials**. 2.ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006. 457 p.

KUILA, Tapas et al. Chemical functionalization of graphene and its applications. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 7, p. 1061-1105, 2012.

KUNRATH, Kamila et al. Mechanical, electrical, and electromagnetic properties of hybrid graphene/glass fiber/epoxy composite. **Polymers and Polymer Composites**, v. 27, n. 5, p. 262-267, 2019.

KUTZ, M. Handbook of environmental degradation of materials. 2 ed. Chennai, India; Willian Andrew, p. 936, 2013.

LAGE, V.H.A.C. Avaliação da interface matriz-reforço e propriedades mecânicas de compósitos de resina epóxi reforçada por fibras de carbono oxidadas com sizing de nanotubos de carbono funcionalizados. 2019. 123 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG, Belo Horizonte, 2019.

MACHADO, P. A. **Reforço de estruturas de concreto armado com fibras de carbono**, São Paulo: Pini, 2002.

MAILLET, Denis; ANDRÉ, Stéphane; BATSALE, Jean Christophe; DEGIOVANNI, Alain; MOYNE, Christian; **Thermal quadrupoles:** solving the heat equation through integral transforms. London: Wiley, 2000.

MARANAN, G. B. et al. Behavior of concentrically loaded geopolymer-concrete circular columns reinforced longitudinally and transversely with GFRP bars. **Engineering Structures**, v. 117, p. 422 – 436, 2016.

MASSENELLI-VARLOT, K.; REYNOUD, E. VIGIER, G.; VARLET, J. Mechanical properties of clay reinforced polyamide. Journal Polymer Science Part B: Polymer Physics, v.40, p.272, 2002.

GREEN, Micah J.; BEHABTU, Natnael; PASQUALI, Matteo; ADAMS, W. Wade. Nanotubes as polymers. **Polymer**, v. 50, p. 4979–4997, 2009.

MAXWELL, A. S.; BROUGHTON, W. R.; DEAN, G.; SIMS, G. D. Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials. **NPL Report DEPC MPR**, n.16, p.1 – 84, 2005.

MAZZOLA, Laura. Commercializing nanotechnology. **Nature Biotechnology**, v. 21, n. 10, p. 1137, 2003.

MAZZÚ, Amanda Duarte Escobal. Estudo sobre a substituição de armadura metálica por barras de GFRP em vigas de concreto armadas à flexão quando submetidas ao ataque acelerado de íons cloreto. São Carlos, 2020.

MEET, S; CHOUDHURY, T.; NAVEEN, K. Investigating the nonlinear performance of corroded reinforced concrete beams. **Journal of Building Engineering**, v. 44, p. 1 – 13, 2021

MEHTA, P. K; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto:** estrutura, propriedades e materiais. São Paulo: Pini, 1994.

MELLO SILVA, Breno; DIAS, Bruna P.; RIBEIRO, Erica M. C.; GONÇALVES, Ricardo L.; OLIVEIRA, D. S.; FERREIRA, Tiago H. A nanotecnologia no Brasil e o desenvolvimento de produtos com atividade antimicrobiana. **Quim. Nova**, v. 44, n. 8, p. 1084-1092, 2021.

MEINERS, Annette; OHMS, Gisela; LECK, Michael; VETTER, Ulrich; ABEL, Bernd. Modifying glass fiber size by plasma treatment. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 26, p. 1611-1627, 2012.

METROKE, Tammy L.; PARKHILL, Robert L.; KNOBBE, Edward T. Passivation of metal alloys using sol–gel-derived materials—a review. **Progress in Organic Coatings**, v. 41, n. 4, p. 233-238, 2001.

MOHAMED, O. A.; AL HAWAT, W.; KESHAWARZ, M. Durability and mechanical properties of concrete reinforced with basalt fiber-reinforced polymer (BFRP) bars: Towards sustainable infrastructure. **Polymers**, v. 13, p. 1 – 23, 2021.

MOURA, R. C. A.; RIBEIRO, D. V.; LIMA, P. R. L. Mechanical damage assessment of GFRP rebars with different resins due to hydrothermal aging, **Materials Research**, v. 24, p. 1 – 13, 2021.

MUNHOZ, V.C. Funcionalização não covalente de nanotubos de carbono e grafeno para aplicação em compósitos carbono/epóxi. 2016. 99 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, 2016.

NAJAFABADI, E. P.; OSKOUEI, A. V.; KHANEGHAHI, M. H.; SHOAEI, P.; OZBAKKALOGLU, T. The tensile performance of FRP bars embedded in concrete under elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 211, p. 1138 – 1152, 2019

NING, Nanying; ZHANG, Wei; YAN, Jiajie; XU, Fan; WANG, Tiannan; SU, Hao; TANG, Changyu; FU, Qiang. Largely enhanced crystallization of semi-crystalline polymer on the surface of glass fiber by using graphene oxide as a modifier. **Polymer**, v. 54, p. 303-309, 2013.

OLIVEIRA, F.; OLIVEIRA, F.; ARAÚJO, W. (2017). Avaliação e recuperação de estrutura de concreto armado: um estudo de caso. In: CONFERÊNCIA NACIONAL DE PATOLOGIA E RECUPERAÇÃO DE ESTRUTURAS – CONPAR2017. Recife, Brasil, 2017.

OSORIO, S.L.F. Avaliação do desempenho mecânico, elétrico e térmico da resina epóxi reforçada com nanotubos de carbono e grafeno para uso aeronáutico. 2018. 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG, Belo Horizonte, 2018.

PAOLI, M. A. Degradação e estabilização de polímeros. Cidade: Editora, 2009. 286p.

PAULA, Anilton Rosário; MELO, Anderson Altaíde Melo; REIS, Wandermília Pereira Rangel. In: ENSAIO DE ABRASÃO DO VERGALHÃO DE FIBRAS DE VIDRO: COMPORTAMENTO QUÍMICO DIANTE DA CHUVA ÁCIDA E ÁGUA DO MAR - VI-249.

PEZZIN, S. H.; AMICO, S. C.; COELHO, L. A. F.; ANDRADE, M. J. Materials for reinforcement (nanocomposites). In: BERGMANN, Carlos P., ANDRADE, Monica Jung. (Org.). Nanostructured Materials for Engineering Applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1, 2011.

PILAKOUTAS, K.; NEOCLEOUS, K.; GUADAGNINI, M.; MATTHYS, S. Design guidelines for FRP reinforced concrete structures. **Structures and Buildings**, v. 164, p. 255 - 263, Aug. 2011.

POOLE JR, Charles P.; OWENS, Frank J. Introduction to nanotechnology. John Wiley & Sons, 2003

PRASAI, Dhiraj et al. Graphene: corrosion-inhibiting coating. **ACS Nano**, v. 6, n. 2, p. 1102-1108, 2012.

RIBEIRO, D. V. Estrutura dos poros e mecanismos de transporte no concreto. In: RIBEIRO, D. V. Corrosão e degradação em estruturas de concreto armado: teoria, controle e técnicas de análise e intervenção, cap. 3, p.33-95, 2. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018

RIUL, Cassius. **Desenvolvimento de compósitos estruturais de politetrafluoroetileno (PTFE) com fibras contínuas**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009. 121p

ROBERT, M.; BENMOKRANE, B. Behaviour of GFRP reinforcing bars subjected to extreme temperatures. **Journal Composites for Construction**, v. 14, p. 353–360, 2010.

ROSA, I. C.; FIRMO, J. P.; CORREIA, J. R.; MAZZUCA, P. Influence of elevated temperatures on the bond behaviour of ribbed GFRP bars in concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 122, p. 1 - 14, 2021.

ROSA, I.; SANTOS, P.; FIRMO, J. P.; CORREIA, J. R. Fire behaviour of concrete slab strip s reinforced with sand coated GFRP bars. **Composites Structures**, v. 244, p. 1 – 15, 2020.

RUSSO, P.; ACIERNO, D.; SIMEOLI, G.; IANNACE, S.; SORRENTINO, L. Flexural and impact response of woven glass fiber fabric/polypropylene composites. **Composites: Part B**, v. 54, p. 415-421, 2013.

SI, Yongchao; SAMULSKI, Edward T. Synthesis of water soluble graphene. **Nano Letters**, v. 8, n. 6, p. 1679-1682, 2008.

SILVA, Henrique Pereira. **Comportamento mecânico de compósitos de fibra de vidro/epoxy nano-reforçado**s. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.Coimbra, 2014. 240p.

SILVA, Laís Vasconcelos. **Compósitos avançados epóxi/fibra de vidro com elevado teor de nanotubos de carbono**. 2011.

TAVARES, D. H.; GIONGO, J. S. Análise teórica e experimental de vigas de concreto armadas com barras não metálicas de GFRP. **Cadernos de Engenharia de Estruturas**, EESC-USP, São Carlos, v.11, n. 52, p. 143-156, 2009.

TAVARES, H. D. Análise teórica e experimental de vigas de concreto armadas com barras não metálicas de FRP. 2006. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

VARES, Rhaissa Salamoni. Estudo do reforço à flexão de vigas biapoiadas em concreto armado com barras de fibra de vidro. 2019.

VENTURA, Ana Mafalda F.M. Os compósitos e a sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n.3, 2009.

VITORINO, Luísa Sá; ORÉFICE, Rodrigo Lambert. Layer-by-Layer technique employed to construct multitask interfaces in polymer composites. **Polímeros**, v. 27, p. 330-338, 2017.

WANG F. C.; ZHANG Z. H.; SUN Y. J. et al. Rapid and low temperature spark plasma sintering synthesis of novel carbono nanotube reinforced titanium matrix composites. **International Journal Carbon.** 2015, DOI: 10.1016/j.carbon.2015.08.061.

WANG, H.; BELARBI, A. Flexural behavior of fiber-reinforced-concrete beams reinforced with FRP rebars. In: INTERNACIONAL SYMPOSIUM OF FIBER-REINFORCED POLYMER REINFORCEMENT FOR CONCRETE STRUCTURES, 7., v. 230, p. 895-914, 2005, Kansas. **Anais...** Kansas, 2005.

WANG, Y. C.; WONG, P. M. H.; KODUR, V. An experimental study of the mechanical properties of fibre reinforced polymer (FRP) and steel reinforcing bars at elevated temperatures. **Composite Structures**, v. 80, p. 131 – 140, 2007.

WEI, Di; KIVIOJA, Jani. Graphene for energy solutions and its industrialization. **Nanoscale**, v. 5, n. 21, p. 10108-10126, 2013.

WON, J. P.; YOON, Y. N.; HONG, B. T.; CHOI, T. J.; LEE, S. J. Durability characteristics of nano-GFRP composites reinforcing bars for concrete structures in moist and alkaline environments. **Composite Structures**, v. 94, p. 1236 – 1242, 2012.

XU, Chaohe et al. Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 5, p. 1388-1414, 2013.

YANG, Huafeng et al. Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 26, p. 4632-4638, 2009.

YOU, Y. J.; KIM, J. H. J.; KIM, S. J.; PARK, Y. H. Methods to enhance the guaranteed tensile strength of GFRP rebar to 900 MPa with general fiber volume fraction. **Construction and Building Materials**. v. 75, p. 54 – 62, 2015.

ZHU, Yanwu et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 22, n. 35, p. 3906-3924, 2010.

# APÊNDICE A

### DATASHEET Grafeno cedido pela empresa Graphen Pesquisa e Tecnologia Ltda.



Graphen Pesquisa e Tecnologia Ltda.

### **R&D** Laboratory

#### TECHNICAL DATA SHEET

Code: Standard Graphene Nanoplatelets

#### PRODUCT DATA

CAS No.	7782-42-5
ChemicalNameChemical	Graphene nanoplatelets are unique nanoparticles consisting of short stacks of graphene sheets having a platelet shape
Formula Molecular	Carbonium
General description	Fine black Powder with multi graphene nanoplatelet with average platelet size of 10µm layer. The unique manufacturing processes are non-oxidizing so that material has a pristine graphitic surface of sp <sup>2</sup> carbon molecules that makes it especially suitable for applications requiring high electrical or thermal conductivity. The unique size and platelet morphology of <u>Standard Graphene Nanoplatelets</u> makes these particles especially effective at providing barrier mechanical properties while their pure graphitic composition makes them excellent electrical and thermal conductors. The <u>Standard Graphene</u> <u>Nanoplatelets</u> can improve mechanical properties such as stiffness, strength, and surface hardness of the matrix material.

### CHEMICAL SPECIFICATION

C (%m/m)	99.420
O (%m/m)	<0.05
Others: K, AI, S, Ni, CI, Si, Mg, Fe, Cr(%m/m)	0.576
Surface Area – BET $(m^2/g)$ - average	64.6
pH	6.5 - 7.5
Number of lavers	30 - 50

#### CONTAINERS

Standard Packaging	5g (powder)	
Bags (kg)	For customer order	
Storage	Store in a clean, dry warehouse in the original unopened containers. Under these conditions the shelflife is 5 years.	
Use	<ul> <li>Structural reinforcement in additive polymerization.</li> <li>Additives for paint Industry</li> <li>Stabilizer of physical properties (mechanical, electrical, optical and thermal) in various chemical processes.</li> <li>Polymer filler to improve thermal, electrical and mechanical properties.</li> <li>Barrier material for packaging.</li> <li>Additive for super-strong concrete orfor high performance asphalt.</li> </ul>	

Analytical Laboratory:	Technical Responsible:
Phosther Tecnologia – Santa Luzia - BR	Lupérdo Tarcisio de Oliver"



### Graphen Pesquisa e Tecnologia Ltda.

### **R&D** Laboratory

	<ul> <li>Additive for metal-matrix composites.</li> </ul>
	<ul> <li>Ultra-capacitor electrodes.</li> </ul>
	<ul> <li>Anode materials for lithium-ion batteries or for acid lead batteries.</li> </ul>
	<ul> <li>Conductive additive for battery electrodes.</li> </ul>
1	<ul> <li>Electrically conductive inks.</li> </ul>
	<ul> <li>Thermally conductive films and coatings.</li> </ul>
	<ul> <li>Additive for lightweight composites.</li> </ul>
	<ul> <li>Films or coatings for EMI shielding.</li> </ul>
	<ul> <li>Substrate for chemical and biochemical sensors.</li> </ul>
	<ul> <li>Stabilizer for suspension polymerization of styrene (EPS).</li> </ul>
1	<ul> <li>Color indices.</li> </ul>
	<ul> <li>Lubricants.</li> </ul>

#### 1) Analysis by X-ray Diffraction

#### Figure 1: XRD result of the Standard Graphene Nanoplatelets



Analytical Laboratory:	Technical Responsible:
Phosther Tecnologia – Santa Luzia - BR	Lupércio Tarcísio de Oliveira CRQ-MG 02.300.668



Graphen Pesquisa e Tecnologia Ltda.

## **R&D** Laboratory

2) Scanning Electron Microscope (SEM)

Figure 2: SEM micrographs of the Standard Graphene Nanoplatelets



3) Surface Area - BET

The analysis indicates that the Standard Graphene Nanoplatelets showed a surface area of  $64.6m^2/g$ .

Analytical Laboratory:	Technical Responsible:
Phosther Tecnologia – Santa Luzia - BR	Lupércio Tarcísio de Oliveira CRQ-MG 02.300 668





## **APÊNDICE B**



Enriching lives through innovation

### **Advanced Materials**

# Araldite<sup>®</sup> LY 5052 / Aradur<sup>®</sup> 5052\*

#### COLD CURING EPOXY SYSTEMS

Araldite<sup>®</sup> LY 5052 is a low viscosity epoxy resin Aradur<sup>®</sup> 5052 is a mixture of polyamines

APPLICATIONS	Aerospace and industrial composites, tooling, aircraft repair.		
PROPERTIES	<ul> <li>Low viscosity, easy impregnation of reinforcement materials.</li> <li>Long potlife (2 hours for 100 ml at ambient), ample processing time allows production of big objects.</li> <li>High temperature resistance (glass transition temperature) after ambient cure: 60 °C, after post-cure at 100:120 °C.</li> <li>Excellent mechanical and dynamic properties after ambient cure with potential for even higher properties after post-cure at elevated temperatures.</li> <li>Also laminates show outstanding mechanical and dynamic properties. This system is qualified by the Luftfahrtbundesamt (German Aircraft Authority) for the production of gliders.</li> </ul>		
PROCESSING	Wet lay-up     Resin Transfer Moulding (RTM)     Pressure Moulding     Filament Winding	16.	
KEY DATA	Araldite <sup>®</sup> LY 5052		
	Aspect (visual)	clear liquid	
	Colour (Gardner, ISO 4630)	≤2	
	Viscosity at 25 °C (ISO 12058-1)	1000 - 1500	[mPa s]
	Density at 25 °C (ISO 1675)	1.17	[g/cm <sup>3</sup> ]
	Flash point (ISO 2719)	≥ 140	[°C]
	Storage temperature (see expiry date on original container)	2 - 40	[°C]
	Aradur <sup>®</sup> 5052		
	Aspect (visual)	clear liquid	
	Colour (Gardner, ISO 4630)	≤ 4	
	Viscosity at 25 °C (ISO 12058-1)	40 - 60	[mPa s]
	Density at 25 °C (ISO 1675)	0.94	[g/cm <sup>3</sup> ]
	Flash point (ISO 2719)	≥ 110	[°C]
	Storage temperature (see expiry date on original container)	2 - 40	[°C]
STORAGE	Provided that the products described original, properly closed containers at they will have the shelf lives indicated o Partly emptied containers should be clo	above are stored in a c the above mentioned stor n the labels. sed immediately after use.	dry place in their age temperatures

In addition to the brand name product denomination may show different appendices , which allows us to differentiate between our production sites: e.g., BD = Germany, US = United States, IN = India, CI = China, etc.. These appendices are in use on packaging, transport and invoicing documents. Generally the same specifications apply for all versions. Please address any additional need for clarification to the appropriate Huntsman contact.



PROCESSING DATA		
MIX RATIO	Components	Parts by weight Parts by volume
	Araldite <sup>®</sup> LY 5052 Aradur <sup>®</sup> 5052	100 100 38 47
	The components must be weighed accurately ar properties. The sides and bottom of mixing ves process. Large mix quantities will show cons potlives. Preferably mix smaller quantities of containers.	ad mixed thoroughly to obtain optimal ssels must be included in the mixing iderable exotherm, leading to short or divide large mixes into smaller
INITIAL MIX VISCOSITY	[°C] at 18	[mPa s] 1150 - 1350
(ISO 12058-1)	at 25 at 40	500 - 700 200 - 250
VISCOSITY BUILD- UP	[°C] at 25	[mPas] [min] to 1500 50 - 60
(ISO 12058-1)	at 25 at 40 at 40	to 3000 90 - 110 to 1500 40 - 45 to 3000 50 - 60
	at 60 at 60	to 1500 15 - 18 to 3000 18 - 22
POT LIFE	[°C]	[min]
(TECAM, 100 ML, 65 % RH) LONG POTLIFE MEANS AMPLE TIME TO PRODUCE EVEN BIG OBJECTS.	at 18 at 25 at 40	280 - 320 110 - 160 45 - 55
GEL TIME	[°C]	[min]
(HOT PLATE)	at 25 at 40 at 60 at 80 at 100 at 120	420 - 500 150 - 170 40 - 55 14 - 17 4 - 6 2 - 3
	The values shown are for small amounts of pure content and laminate thickness may modify the g composite structures the gel time can differ depending on the fibre content and the laminate	resin/hardener mix. In practice, fibre gel time to a very significant extent. In significantly from the given values thickness.
GELATION AT 23 °C		[h]
(IN THIN LAYERS: 0.4 - 0.7 MM)	Start End	5 - 6.5 7 - 8
TYPICAL CURE CYCLES		1 day 23 °C + 15 h 50 °C or 1 day 23 °C + 4 h 100 °C

The optimum cure cycle has to be determined case by case, depending on the processing and the economic requirements.



PROPERTIES OF THE CURED, NEAT FORMULATION					
GLASS TRANSITION	Cure:	T <sub>G</sub> onset [°C]	T <sub>G</sub> [*C]		
TEMPERATURE	2 days 25 °C	50 - 52	52 - 55		
(IEC 1006,	8 days 25 °C	60 - 64	62 - 66		
DSC, 10 K/MIN)	4 month 23 °C	64 - 68	67 - 71		
	1 day 23 °C + 10 h 40 °C	68 - 72	70 - 76		
	1 day 23 °C + 20 h 40 °C	72 - 76	74 - 80		
	1 day 23 °C + 10 h 50 °C	78 - 82	80 - 85		
	1 day 23 °C + 15 h 50 °C	81 - 85	82 - 88		
	1 day 23 °C + 10 h 60 °C	92 - 96	94 - 104		
	1 day 23 °C + 15 h 60 °C	94 - 98	96 - 106		
	1 day 23 °C + 2 h 80 °C	106 - 110	108 - 114		
	1 day 23 °C + 8 h 80 °C	112 - 116	114 - 122		
	1 day 23 °C + 1 h 90 °C	104 - 108	108 - 118		
	1 day 23 °C + 4 h 90 °C	112 - 116	116 - 126		
	1 day 23 °C + 1 h 100 °C	116 - 120	118 - 130		
	1 day 23 °C + 4 h 100 °C	118 - 124	120 - 134		
	Even if post-cured at elevated				
	temperature after a prolonged				
	of the class transition temperature				
	is obtained as follows :				
	4 months 23 °C + 4 h 130 °C				
		106 - 112	120 - 132		

The maximum attainable glass - transition temperature for this system is in the range of 130 °C

TENSILE TEST		Cure:	7 days RT	15 h 50 °C	8 h 80 °C
(ISO 527)	Tensile strength	[MPa]	49 - 71	82 - 86	84 - 86
	Elongation at tensile strength	[%]	1.5 - 2.5	3.1 - 3.7	5.7 - 5.9
	Ultimate strength	[MPa]	49 - 71	80 - 83	80 - 84
	Ultimate elongation	[%]	1.5 - 2.5	3.5 - 5.5	7.0 - 8.5
	Tensile modulus	[IVIPa]	3350 - 3550	3450 - 3650	3000 - 3200
FLEXURAL TEST		Cure:		15 h 50 °C	8 h 80 °C
(ISO 178)	Flexural strength	[MPa]		130 - 140	116 - 122
	Elongation at flexural strength	[%]		5.8 - 6.3	6.5 - 7.2
	Ultimate strength	[MPa]		90 - 115	87 - 113
	Ultimate elongation	[%]		8.0 - 9.5	8.5 - 13.4
	Flexural modulus	[MPa]		3000 - 3300	2700 - 3000
FRACTURE		Cure:			8 h 80 °C
PROPERTIES	Fracture toughness K <sub>1C</sub>	MPa√m]			0.77-0.83
BEND NOTCH TEST	Fracture energy G <sub>1C</sub>	[J/m <sup>2</sup> ]			192 - 212
(PM 258-0/90)					
WATER	Immersion:	Cure:		7 days RT	8 h 80 °C
ABSORPTION (ISO 62)	4 days H <sub>2</sub> O 23 °C	[%]		0.45 - 0.50	0.40 - 0.45
	10 days H <sub>2</sub> O 23 °C	[%]		0.70 - 0.80	0.65 - 0.70
	30 min H <sub>2</sub> O 100 °C	[%]		0.55 - 0.60	0.45 - 0.50
	60 min H <sub>2</sub> O 100 °C	[%]		0.70 - 0.80	0.60 - 0.70
COEFFICIENT OF LINEAR THERMAL EXPANSION (DIN 53 752)	Mean value:	Cure:	7 d RT	15 h 50 °C	8 h 80 °C
	α from 20 - 50 °C	[10 <sup>-6</sup> /K]	97	-	-
	α from 20 - 90 °C	[10 <sup>-6</sup> /K]	-	71	-
	α from 20 - 120 °C	[10 <sup>-</sup> */K]	-	-	71
POISONS'S RATIO		[]			0.35

Araldite<sup>®</sup> LY5052 Aradur 5052<sup>®</sup>

Page 3 of 6

03/07/2007



PROPERTIES OF THE	CURED, REINFORCED FORMU	JLATION					
FLEXURAL TEST	RAL TEST Samples:						
(ISO 178)	16 layers (4 mm) E-glass fabric 1:1, 280-300 g/m <sup>2</sup>						
	Fibre volume content: 45 - 46 %						
	Cure: 10 h 80 °C						
			U	nconditioned			
	Flexural strength	[MPa]		440 - 490			
	Ultimate strength	[MPa]		2.7 - 3.0			
	Ultimate elongation	[%]		29-32			
	Flexural modulus	[MPa]	20	0000 - 22000			
			After 30 days i	in H₂O 23 °C			
	Flexural strength	[MPa]		380 - 400			
	Elongation at flexural strength	[%]		2.7 - 3.0			
	Ultimate strength	[MPa]		340 - 370			
	Ultimate elongation	[ <sup>70</sup> ]	40	1.9 - 3.4			
	Fiexdrai modulus	[	19	9000 - 21000			
TENSILE TEST	Samples:						
(ISO 527)	16 layers (4 mm) E-glass fabric 1:1, 280-300 g/m <sup>2</sup>						
	Cure: 10 h 80 °C	70					
	Tensile strength	(MPa)		360 - 300			
	Ultimate elongation	[%]		16-19			
	Tensile modulus	[MPa]	33	3100 - 39100			
INTERLAMINAR	Short beam: E-glass unidirection	onal specimen, thickne	ess t = 3.2 mm				
SHEAR STRENGTH	Fibre volume content: 60 %		0.21111				
(ASTM D 2344)							
		Cure:	7 davs RT	8 h 80 °C			
	Unconditioned	[MPa]	57 - 61	60 - 65			
	After 1 h in H <sub>2</sub> O 100 °C	[MPa]	55 - 60	58 - 62			
HANDLING							
PRECAUTIONS	Provide the second second						
	Personal hygiene						
	Safety precautions at workplac	ce					
	protective clothing	yes					
	gloves	essential					
	arm protectors	recommended when	skin contact likely				
	goggles/safety glasses	yes					
	Skin protection						
	before starting work	Apply barrier cream	to exposed skin				
	after washing	Apply barrier or nour	ishing cream				
	Cleansing of contaminated ski	n					
		Dab off with absorbent paper, wash with warm water and alkali-free soap, then dry with disposable towels. Do not use solvents					
	Disposal of spillage						
		Soak up with sawdust or cotton waste and deposit in					
Araldite <sup>®</sup> LY5052 Aradur 50	52 <sup>®</sup> Page 4 of 6		03/07/2007				



	plastic-lined bin				
	Ventilation				
	of workshop	Renew air 3 to 5 times an hour			
	of workplaces	Exhaust fans. Operatives should avoid inhaling vapours			
FIRST AID	Contamination of the eyes by resin, hardener or mix should be treated immediately by flushing with clean, running water for 10 to 15 minutes. A doctor should then be consulted.				
	Material smeared or splashed on the <i>skin</i> should be dabbed off, and the contaminated area then washed and treated with a cleansing cream (see above). A doctor should be consulted in the event of severe irritation or burns. Contaminated clothing should be changed immediately.				
	Anyone taken ill after in In all cases of doubt ca	<i>haling</i> vapours should be moved out of doors immediately. Il for medical assistance.			

#### IMPORTANT LEGAL NOTICE

Huntsman Advanced Materials warrants only that its products meet the specifications agreed with the user. Typical properties, where stated, are to be considered as representative of current production and should not be treated as specifications.

The manufacture of materials is the subject of granted patents and patent applications; freedom to operate patented processes is not implied by this publication.

While all the information and recommendations in this publication are, to the best of Huntsman Advanced Material's knowledge, information and belief, accurate at the date of publication, NOTHING HEREIN IS TO BE CONSTRUED AS A WARRANTY, WHETHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING BUT WITHOUT LIMITATION, AS TO MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. IN ALL CASES, IT IS THE RESPONSIBILITY OF THE USER TO DETERMINE THE APPLICABILITY OF SUCH INFORMATION AND RECOMMENDATIONS AND THE SUITABILITY OF ANY PRODUCT FOR ITS OWN PARTICULAR PURPOSE.

The behaviour of the products referred to in this publication in manufacturing processes and their suitability in any given end-use environment are dependent upon various conditions such as chemical compatibility, temperature, and other variables, which are not known to Huntsman Advanced Materials. It is the responsibility of the user to evaluate the manufacturing circumstances and the final product under actual end-use requirements and to adequately advise and warn purchasers and users thereof.

Products may be toxic and require special precautions in handling. The user should obtain Safety Data Sheets from Huntsman Advanced Materials containing detailed information on toxicity, together with proper shipping, handling and storage procedures, and should comply with all applicable safety and environmental standards.

Hazards, toxicity and behaviour of the products may differ when used with other materials and are dependent on manufacturing circumstances or other processes. Such hazards, toxicity and behaviour should be determined by the user and made known to handlers, processors and end users.

Except where explicitly agreed otherwise, the sale of products referred to in this publication is subject to the general terms and conditions of sale of Huntsman Advanced Materials LLC or of its affiliated companies including without limitation, Huntsman Advanced Materials (Europe) BVBA, Huntsman Advanced Materials Americas Inc., and Huntsman Advanced Materials (Hong Kong) Ltd.

Huntsman Advanced Materials is an international business unit of Huntsman Corporation. Huntsman Advanced Materials trades through Huntsman affiliated companies in different countries including but not limited to Huntsman Advanced Materials LLC in the USA and Huntsman Advanced Materials (Europe) BVBA in Europe.

# HUNTSMAN

Enriching lives through innovation

Araldite and Aradur are registered trademarks of Huntsman Corporation or an affiliate thereof.

Copyright © 2007 Huntsman Corporation or an affiliate thereof. All rights reserved.

Main Office : Huntsman Advanced Materials (Switzerland) GmbH Klybeckstrasse 200 4057 BASEL Switzerland +41 61 966 3333

Page 6 of 6

03/07/2007