

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química

**REUTILIZAÇÃO DE BORRACHA DE PNEUS USADOS COMO
ADIÇÃO EM PASTA DE CIMENTO**

Nádia Cristina Segre

Tese de Doutorado

agosto/1999

Orientadora: Prof^a Dr^a Inés Joeques

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Se38r Segre, Nádia Cristina
Reutilização de borracha de pneus usados como adição em pasta de cimento /
Nádia Cristina Segre. -- Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientadora: Inés Joeques.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química.

1. Pasta de cimento. 2. Reutilização de pneus. 3. Adesão matriz-borracha.
I. Joeques, Inés. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.
III. Título.

Para
Antonio, Lairde,
Valéria, Telma e Terezinha....
....pequenas partes de mim!

Aos meus verdadeiros amigos,
que aqui eles se reconheçam!



It was the best of times,
it was the worst of times,
it was the age of wisdom,
it was the age of foolishness,
it was the epoch of belief,
it was the epoch of incredulity,
it was the season of Light,
it was the season of Darkness,
it was the spring of hope,
it was the winter of despair,
we had everything before us,
we had nothing before us,
we were all going direct to Heaven,
we were all going direct the other way...

Charles Dickens (A tale of two cities)

Valeu a pena? Tudo vale a pena
se a alma não é pequena.
Quem quer passar além do Bojador
tem que passar além da dor.
Deus, ao mar o perigo e o abismo deu
mas nele é que espelhou o céu.

Fernando Pessoa

Agradecimentos

À querida Inés, uma sobrevivente da irracionalidade existente neste mundo, agradeço pela amizade, orientação e ensinamentos que fizeram de mim a profissional que sou

À querida Dri, pelo carinho, chamadas à realidade (tão necessárias) e por me mostrar sempre que "a vida é bela..."

À Rosemar, Maria Helena, Ercília e Roseli, todo o carinho que eu possa sentir!

À Ana Luísa, *ma chère amie...*

Ao amigo Dri, pelos bolinhos de chuva, frustrações, alegrias e incertezas que passamos juntos

Aos amigos e colegas do laboratório: Carla, Wilson, Maria Alice, Euler, Flávio, Maurício, César, Renner, Paula, Antonio, Andréa e Edgardo, pela convivência e apoio

À Borcol Indústria de Borracha Ltda., pelo fornecimento da borracha de pneus. Ao Sr. Motta, pela atenção aos meus pedidos

À Companhia de Cimento Portland Itaú, pelo fornecimento do cimento CPI

Ao Engº. Paulo Sérgio F. de Oliveira, pela oportunidade de realização de ensaios na Fosroc Brasil. A Erika, Renato, Fábio e Fátima pela ajuda nos ensaios e pela receptividade

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP, ao Prof. Pedro Kiyohara e à Flávia Maria Cassiola, a quem devo as micrografias e o estudo por microscopia eletrônica deste trabalho

Aos meus amigos André, Zuca, Carol, Guta, Xande, Soraya, Heraldo, Fer, Duda, Carlinhos, Marcelo Rother, Alê, Atílio e Pilha, pela felicidade que vocês trazem à minha vida

À minha irmã Valéria, por tornar possíveis alguns dos meus sonhos

Ao Prof. Paulon, pelo carinho dos elogios a mim e ao meu trabalho

Ao Prof. José de Anchieta Rodrigues (GEMM - DEMa - UFSCar) pelas sugestões e orientação na execução dos ensaios mecânicos. Ao Caio M. Peret, pela realização dos ensaios

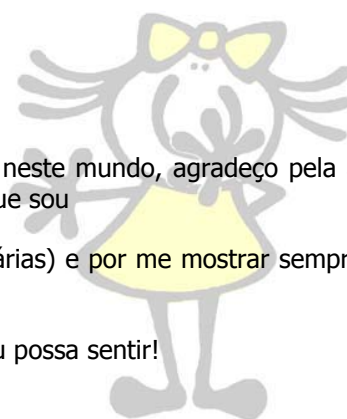
Ao Prof. Marcelo Ganzarolli, pelas sugestões e pela torcida por esse trabalho

Ao Prof. Victor Carlos Pandolfelli (GEMM - DEMa - UFSCar) e André Studart, pelos ensaios mecânicos. À Pilar e ao Fernando, pelo carinho com que me receberam

Ao Prof. Edvaldo Sabadini e à Melissa Alkschbirs, pelas tentativas de medidas de ângulo de contato

Ao pessoal do Instituto de Química, especialmente a Bel e André (CPG), Renata e Cássia (DMA, DSC), Ledenice, Rose, Nelson e Toninho (BIQ), D. Iara e Paula (xerox) e Joecy (ensino)

Ao CNPq, pelo apoio financeiro



Súmula Curricular

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Mestre em Físico-Química - Instituto de Química - UNICAMP/1995

Título da Dissertação: Avaliação da estabilidade de fibras de polipropileno em meios agressivos aos materiais a base de cimento.

Orientação: Profa. Dra. Inés Joeques

Agência financiadora: CNPq

Bacharel em Química, com atribuições tecnológicas - Instituto de Química - UNICAMP/1991.

PUBLICAÇÕES

R.S. Santos, F.A. Rodrigues, **N. Segre** and I. Joeques

Macro-Defect Free Cements: Influence of Poly (Vinyl Alcohol), Cement Type and Silica Fume

Cement and Concrete Research, 29 (5), 747-751, (1999).

N. Segre, E. Tonella and I. Joeques

Evaluation of the Stability of Polypropylene Fibers in Environments Aggressive to Cement-Based Materials

Cement and Concrete Research, 28 (1), 75-81, (1998).

ATIVIDADES PROFISSIONAIS RELEVANTES

Apresentação de palestra técnica, a convite da Perkin Elmer Brasil, intitulada: "Utilização da Microespectroscopia no Infravermelho em Análise de Microregiões" - Productivity Instrumentation USA 96, Centro de Convenções Rebouças - São Paulo (13/08/96).

Chefe de laboratório, por dois anos, do grupo de pesquisa da Profa. Inés Joeques, sendo responsável pela aquisição de materiais de consumo e equipamentos; controle de estoque de reagentes e vidrarias e organização geral do laboratório.

Coordenadora de sete treinamentos de operação de espectrofotômetros FT-IR para o setor produtivo, num total de 94 horas, via DFQ/PSPM 371-8.

Execução de análises por espectroscopia e microespectroscopia no infravermelho em trabalhos de doutorado, mestrado e iniciação científica de alunos do Instituto de Química, do Instituto de Física, da Faculdade de Engenharia Química e da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP.

ÍNDICE

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
I- INTRODUÇÃO.....	01
I.1- Cimento Portland.....	01
I.1.1- <i>Hidratação do cimento Portland</i>	02
I.1.2- <i>Cura de materiais a base de cimento</i>	04
I.1.2.1- Tempo.....	04
I.1.2.2- Umidade.....	04
I.1.2.3- Temperatura.....	05
I.1.3- <i>Relação água-cimento</i>	07
I.2- Uso de recicláveis em materiais de engenharia.....	08
I.3- Pneus.....	09
I.3.1- <i>O problema dos pneus usados</i>	10
I.3.2- <i>Reciclagem e reutilização de pneus</i>	11
I.3.2.1- Reciclagem química.....	11
I.3.2.2- Queima direta.....	11
I.3.2.3- Recauchutagem.....	11
I.3.2.4- Reutilização do pneu moído.....	12
1.4- Reutilização de pneus usados em materiais a base de cimento.....	12
1.5- Justificativa.....	15
II- OBJETIVOS.....	16
III- EXPERIMENTAL.....	17
III.1- Materiais.....	17
III.2- Métodos.....	18
III.2.1- <i>Rota experimental</i>	18
III.2.2- <i>Tratamento superficial da borracha</i>	19
III.2.3- <i>Confecção dos corpos de prova</i>	19
III.2.4- <i>Cura dos corpos de prova</i>	20
III.2.5- <i>Determinação do percentual de líquido absorvido por imersão</i>	20
III.2.6- <i>Determinação do percentual de líquido absorvido por capilaridade</i> ...	20
III.2.7- <i>Determinação de densidade por picnometria de hélio</i>	21
III.2.8- <i>Ensaio de resistência ao ataque ácido</i>	22
III.2.9- <i>Ensaio de resistência à flexão e energia total de fratura</i>	22

III.2.9.1- Preparação dos corpos de prova.....	23
III.2.9.2- Equipamento.....	24
III.2.9.3- Resistência à flexão.....	25
III.2.9.4- Energia total de fratura.....	25
III.2.10- <i>Ensaio de determinação do módulo de elasticidade</i>	26
III.2.11- <i>Ensaio de microespectroscopia e espectroscopia no IV</i>	26
III.2.12- <i>Calorimetria diferencial de varredura (DSC)</i>	26
III.2.13- <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	26
III.2.14- <i>Ensaio de extração</i>	26
III.2.15- <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	27
III.2.16- <i>Análise dinâmico-mecânica (DMA)</i>	28
III.2.17- <i>Ensaio de resistência à compressão</i>	28
III.2.18- <i>Ensaio de resistência à abrasão</i>	28
III.2.19- <i>Ensaio de determinação de retração por secagem</i>	29
III.2.20- <i>Determinação de tempos de pega inicial e final</i>	30
III.2.21- <i>Tratamento estatístico</i>	31
IV- RESULTADOS	33
IV.1- Caracterização da borracha de pneu	33
IV.1.1- <i>Microespectroscopia no infravermelho</i>	33
IV.1.2- <i>Calorimetria diferencial de varredura (DSC)</i>	35
IV.1.3- <i>Densidade e teor de inorgânicos</i>	36
IV.1.4- <i>Extração</i>	37
IV.1.5- <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	38
IV.1.6- <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	39
IV.2- Ensaio exploratório	42
IV.2.1- <i>Absorção de água por imersão</i>	42
IV.2.2- <i>Densidade</i>	43
IV.2.3- <i>Ataque ácido</i>	45
IV.2.4- <i>Considerações sobre os ensaios exploratórios</i>	47
IV.3- Ensaio inicial de otimização	49
IV.3.1- <i>Efeito do aumento da concentração do NaOH na absorção de água</i> ...	49
IV.3.2- <i>Absorção de água, densidade e resistência à flexão</i>	50
IV.3.3- <i>Considerações sobre os ensaios iniciais de otimização</i>	52
IV.4- Ensaio final de otimização	53
IV.4.1- <i>Absorção de água por imersão</i>	53

IV.4.2- <i>Absorção de água por capilaridade</i>	54
IV.4.3- <i>Densidade</i>	57
IV.4.4- <i>Ensaio de resistência à flexão</i>	58
IV.4.5- <i>Estimativa do módulo de elasticidade</i>	59
IV.4.6- <i>Energia total de fratura</i>	61
IV.4.7- <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	62
IV.5- Aplicabilidade do material a base de cimento e borracha de pneus	72
IV.5.1- <i>Ensaio de resistência à compressão</i>	72
IV.5.2- <i>Ensaio de resistência à abrasão</i>	72
IV.5.3- <i>Ensaio de retração por secagem</i>	73
IV.5.4- <i>Determinação do tempo de pega</i>	74
V- DISCUSSÃO	75
V.1- Os tratamentos superficiais aplicados	75
V.2- Adesão entre a borracha e a matriz de cimento	77
V.3- Efeito da adição da borracha de pneus nas propriedades mecânicas	78
V.4- Aplicabilidade do material a base de cimento e borracha de pneus	82
VI- CONCLUSÕES	84
VII- REFERÊNCIAS	86

REUTILIZAÇÃO DE BORRACHA DE PNEUS USADOS COMO ADIÇÃO EM PASTA DE CIMENTO

Tese de Doutorado de *Nádia Cristina Segre*

Orientadora: Prof^a Dr^a Inés Joeques

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas
Caixa postal 6154 – CEP 13083-970 Campinas – SP – Brasil

RESUMO

Verificou-se a possibilidade de reutilização de borracha moída de pneus usados como adição em pasta de cimento. Tratou-se as partículas de borracha com soluções aquosas de H_2SO_4 ou NaOH , visando-se aumentar a hidrofilicidade da superfície das mesmas para compatibilizá-las com a matriz de cimento. Confeccionou-se corpos de prova de pasta de cimento (relação água/cimento = 0,33) contendo 5 ou 10% de borracha (granulometria menor que 35 mesh). Foram realizados ensaios de absorção de água por imersão, densidade, resistência ao ataque ácido e resistência à flexão; os corpos de prova com 10% de borracha tratada com solução de NaOH apresentaram os melhores desempenhos. Ensaio de microscopia eletrônica de varredura, absorção de água por capilaridade; resistência à flexão, à compressão e à abrasão; determinação do módulo elástico e da energia total de fratura, foram realizados para corpos de prova de pasta de cimento (relação água/cimento = 0,36) contendo 10% de borracha sem tratamento ou tratada com solução saturada de NaOH . Os ensaios de determinação da energia total de fratura e resistência à flexão, à compressão e ao ataque ácido mostraram que a adição da borracha funciona como agente tenacificante e, nas condições experimentais utilizadas, diminui a porosidade do material. A determinação da perda de massa por abrasão ($-1,2 \pm 0,4\%$ para o controle; $-1,7 \pm 0,4\%$, utilizando-se borracha tratada e $-4,0 \pm 1,2\%$, utilizando-se borracha sem tratamento, após 600 ciclos) e as micrografias eletrônicas de varredura mostraram que as partículas de borracha tratadas com solução saturada de NaOH aderem quimicamente à matriz de cimento. A utilização da borracha moída de pneus como adição e não como agregado torna promissor o seu uso como material de engenharia, por exemplo como pisos e revestimentos.

USE OF TIRE-RUBBER PARTICLES AS ADDITION TO CEMENT PASTEDoctorate Thesis of *Nádia Cristina Segre*

Adviser: Prof. Dr. Inés Joeques

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Caixa postal 6154 – CEP 13083-970 Campinas – SP – Brasil

ABSTRACT

The surface modification of powdered tire-rubber to increase the adhesion to cement paste was studied. Industrially recovered tire particles were obtained in the market. The particles were surface-treated with H₂SO₄ and NaOH aqueous solutions for 15min. Cement paste test specimens were cast (water/cement ratio = 0,33) with the addition of 5 or 10% rubber (35 mesh maximum size). Water sorption, density, resistance to acid attack and flexural strength measurements were performed; the test specimens with 10% NaOH-treated-rubber showed the best results. Scanning electron microscopy, water sorption, flexural strength, compressive strength, abrasion resistance, modulus of elasticity and fracture energy measurements were performed using test specimens (water/cement ratio = 0,36) containing 10% of as-received or 10% of NaOH(saturated solution)-treated-rubber. The results of flexural and compressive strength, fracture energy and resistance to acid attack show that the addition of rubber particles improve the toughness and reduce the porosity of the specimens. Weight loss by abrasion ($-1,2 \pm 0,4\%$ for control specimens; $-1,7 \pm 0,4\%$, using treated-rubber and $-4,0 \pm 1,2\%$ using as-received rubber, after 600 cycles) and electron microscopy examination show that the NaOH-surface-treatment enhances the rubber-matrix adhesion. The use of so treated tire-rubber particles as addition, instead of aggregate, in cement-based materials is promising for applications such as driveways or in road constructions.

I- INTRODUÇÃO

I.1- CIMENTO PORTLAND

Segundo a norma ABNT EB-1 (Cimento Portland Comum), define-se cimento Portland como um aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer (resultado da fusão controlada de silicatos e aluminatos de cálcio, normalmente argilas e calcário) ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio.

Embora o cimento Portland consista essencialmente de vários compostos de cálcio, os resultados de análises químicas de rotina são expressos em termos de óxidos dos elementos presentes. Além disso, costuma-se designar os componentes do cimento usando-se abreviações conforme apresentadas na Tabela I.

Tabela I: Componentes do cimento Portland, expressos como compostos individuais dos óxidos do clínquer, e suas abreviações. ⁽¹⁾

óxido	abreviação	composto	abreviação
CaO	C	3CaO.SiO ₂	C ₃ S
SiO ₂	S	2CaO.SiO ₂	C ₂ S
Al ₂ O ₃	A	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A
Fe ₂ O ₃	F	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF
MgO	M	4CaO.3Al ₂ O ₃ .SO ₃	C ₄ A ₃ S
SO ₃	$\bar{S}$	3CaO.2SiO ₂ .3H ₂ O	C ₃ S ₂ H ₃
H ₂ O	H	CaSO ₄ .2H ₂ O	C $\bar{S}$ H ₂

As normas ASTM C150 (Standard Specification for Portland Cement) e ASTM C595 (Standard Specification for Blended Hydraulic Cements) descrevem 12 tipos de cimentos Portland com características ligeiramente diferentes. No Brasil, existem cimentos correspondentes aos descritos nas normas americanas, segundo normas ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). A Tabela II apresenta alguns dos tipos de cimentos Portland.

O cimento Portland comum é composto basicamente de clínquer e utilizado quando não são requeridas as propriedades especiais especificadas para qualquer um dos outros tipos. O cimento Portland composto foi desenvolvido visando um custo mais baixo e economia de

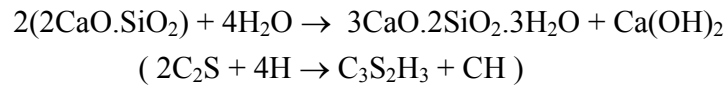
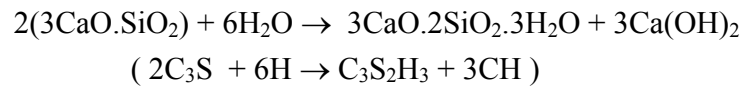
energia. Além disso, em certos aspectos, os cimentos compostos comportam-se melhor que o cimento comum.⁽¹⁾ No Brasil, o cimento mais encontrado comercialmente é o CPIIE32, com adição de escória granulada de alto-forno (subproduto da indústria do aço, constituído de esferas vazias, vítreas e porosas, que podem ser moídas até partículas muito finas, apresentando características cimentantes).

Tabela II: Alguns tipos de cimentos Portland, siglas pelas quais são conhecidos internacionalmente e no Brasil, além das normas técnicas brasileiras que os definem.⁽¹⁾

Denominação	Sigla (ASTM C150 e C595)	Sigra correspondente no Brasil	Norma brasileira
Portland comum	I	CP I	ABNT EB-1
Portland comum com adição		CP I-S	ABNT EB-1
Portland composto com escória	I(SM)	CP II-E	ABNT EB-2138
Portland composto com pozolana	I(MP)	CP II-Z	ABNT EB-2138
Portland composto com filler		CP II-F	ABNT EB-2138
Portland de alto forno	IS	CP III	NBR 5735
Portland pozolânico	IP	CP IV	NBR 5736
Portland de alta resistência inicial	III	CP V-ARI	NBR 5733

1.1.1- Hidratação do cimento Portland

Misturando-se certa quantidade de água ao cimento obtém-se a pasta, mistura que começa a perder a plasticidade com o tempo, até endurecer completamente. O tempo que decorre entre a adição de água até o início das reações com os componentes do cimento é chamado tempo de início de pega. O início dessas reações é caracterizado pelo aumento brusco da viscosidade e pela elevação da temperatura. Quando a pasta passa a ser indeformável para pequenas cargas e se torna um bloco monolítico (rígido), atinge-se o fim da pega. A partir daí, inicia-se a fase de endurecimento, na qual as reações no interior da pasta prosseguem, aumentando a coesão e resistência. Os silicatos de cálcio, que correspondem a 75% da composição do cimento, reagem com a água formando silicatos de cálcio hidratados e hidróxido de cálcio, que é responsável pelo pH alcalino da pasta de cimento. As reações de hidratação dos silicatos de cálcio são apresentadas abaixo; entre parênteses são apresentadas as mesmas reações de acordo com a notação adotada para a química do cimento:^(2, 3)



O processo de hidratação do cimento é acompanhado pela liberação de energia na forma de calor, ou seja, as reações são exotérmicas. Segundo Taylor,⁽⁴⁾ a hidratação completa do cimento Portland tipo I (para uma relação a/c=0,40 e 21°C) gera aproximadamente 400J.g⁻¹ de energia. A Figura 1 apresenta um gráfico de calor de reação de uma pasta de cimento, nas primeiras idades.

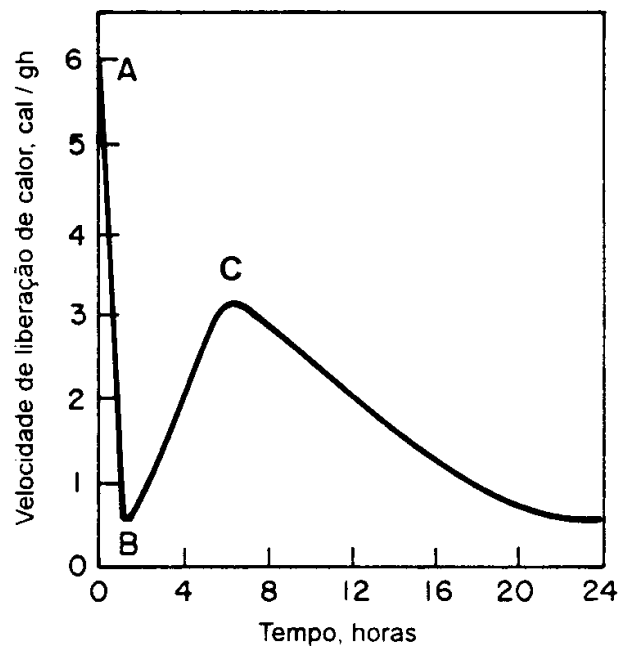
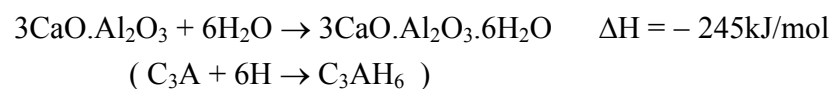
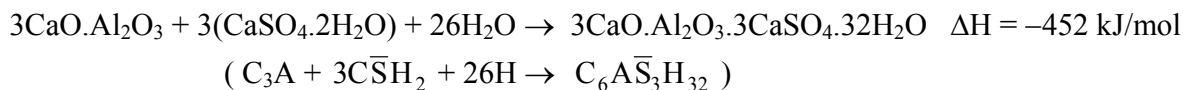


Figura 1: Calor de reação de uma pasta de cimento Portland durante a pega e o período inicial de endurecimento. Extraído da referência (1).

Em geral, na mistura do cimento com a água, ocorre uma rápida evolução de calor durante poucos minutos (pico A do gráfico). Isso provavelmente representa o calor de dissolução de aluminatos e sulfatos. Uma das reações de hidratação do C₃A é apresentada abaixo.^(1, 4)



Essa evolução de calor inicial termina rapidamente (rampa descendente A-B) quando a solubilidade dos aluminatos é reduzida na presença de sulfatos em solução. O ciclo seguinte de evolução de calor, culminando no segundo pico depois de aproximadamente quatro ou oito horas de hidratação para a maioria dos cimentos Portland, representa o calor de formação da etringita (pico C), conforme a reação abaixo. ^(1, 4)



I.1.2- Cura de materiais a base de cimento: influência do tempo, umidade e temperatura.

O termo hidratação refere-se não apenas à reação entre a água e o cimento, mas inclui ainda todo o processo de formação da microestrutura e desenvolvimento das propriedades físicas e mecânicas que irão proporcionar as características finais do material a base de cimento. Este processo, denominado cura, depende de fatores como tempo, umidade e temperatura.

I.1.2.1- Tempo

Para uma dada relação água/cimento, quanto maior o período de cura, maior a resistência do material. Por exemplo, em um período de 3 dias de cura, um concreto de cimento Portland tipo I e relação água/cimento 0,4 atinge cerca de 55% da resistência atingida aos 28 dias; após 7 dias, atinge 80% do valor obtido aos 28 dias. A resistência deste concreto continua aumentando após 28 dias. A idade também é um fator importante para a permeabilidade e durabilidade do material. ^(1, 5)

I.1.2.2- Umidade

A influência da umidade de cura sobre a resistência do concreto pode ser verificada na Figura 2. Genericamente, uma vez que os valores dependem da relação água/cimento e do tipo de cimento utilizados, o gráfico mostra que, depois de 180 dias, para uma dada relação água/cimento, a resistência do concreto curado sob condições continuamente úmidas foi três vezes maior do que a resistência do concreto curado sob condições continuamente ao ar. ⁽¹⁾

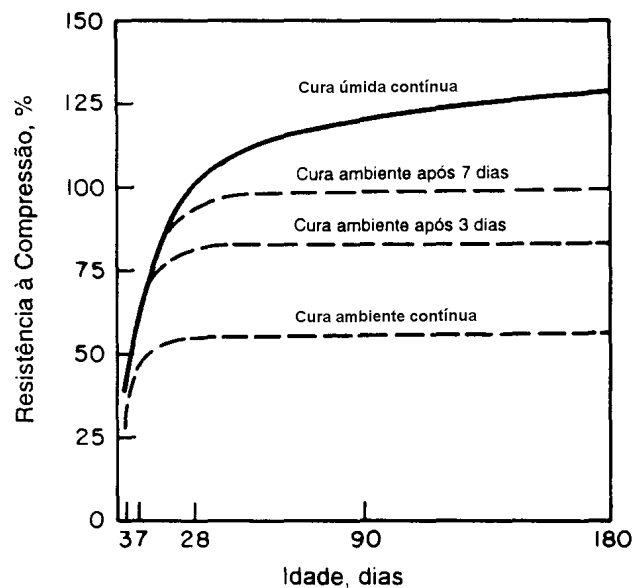


Figura 2: Influência das condições de cura sobre a resistência do concreto. As porcentagens são calculadas tomando-se como 100% a resistência à compressão do concreto aos 28 dias, curado sob condições úmidas. Extraído da referência (1).

I.1.2.3- Temperatura

Como visto anteriormente, as reações de hidratação do cimento Portland são exotérmicas e liberam grandes quantidades de calor. O calor integral de reação depende do tipo e da quantidade de cimento utilizado e a temperatura interna depende do tamanho do corpo de prova. A temperatura de cura utilizada para os materiais a base de cimento é geralmente a temperatura ambiente. Essa temperatura varia de acordo com o local ou a época do ano em que se realiza a cura.

Bergström,⁽⁶⁾ em seu trabalho sobre influência da temperatura e da idade de cura na resistência do concreto, discute que a temperatura do ambiente de cura pode influenciar menos na resistência mecânica que a temperatura do interior do corpo de prova.

Temperaturas mais altas aceleram as reações de hidratação e tendem a aumentar a resistência à compressão nas primeiras idades.^(5, 7) A Figura 3 apresenta um gráfico de hidratação do silicato de cálcio (C_3S) em função do tempo. Observa-se que o aumento da temperatura acelera a reação de hidratação do C_3S nas primeiras 24 horas.

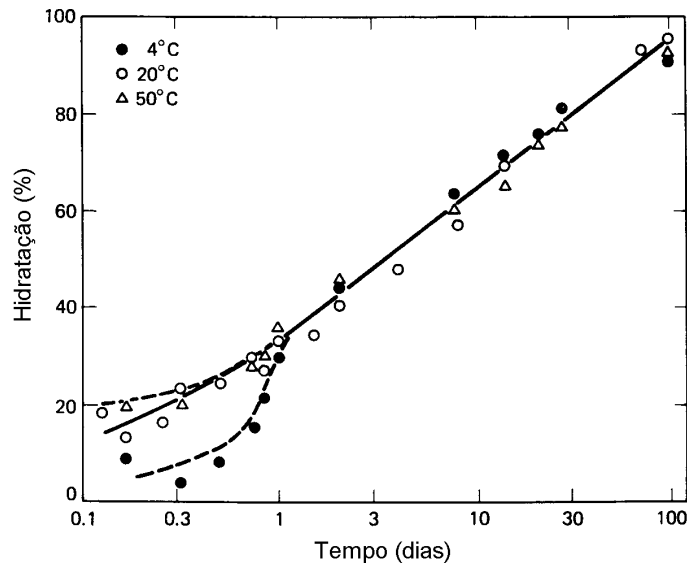


Figura 3: Efeito da temperatura na hidratação do C_3S . Extraído da referência (5).

Segundo Mindess e Young,⁽⁵⁾ as características dos produtos de hidratação não são radicalmente alteradas em temperaturas acima de 45°C. A hidratação do cimento numa temperatura elevada produz uma distribuição não uniforme dos produtos de hidratação, criando zonas fracas, que influenciam no desempenho final do material a base de cimento.

A Tabela III apresenta dados de resistência à compressão em função do tempo e da temperatura de cura para concreto de cimento Portland comum.⁽⁷⁾ Verifica-se que o aumento da temperatura de cura resulta numa resistência à compressão maior após 1 dia. A cinética de aumento de resistência é mantida, nos dois casos, até 7 dias de cura. No entanto, outros resultados são obtidos quando se altera o tipo e a quantidade de cimento utilizado.

Tabela III: Resistência à compressão em função do tempo e da temperatura de cura para concreto de cimento Portland comum. Relação água/cimento = 0,6.

Temperatura (°C)	Resistência à compressão (MPa)			
	1 dia	3 dias	7 dias	28 dias
25	3.4	7.6 (120%)	10.9 (220%)	20.3 (500%)
35	4,3	9,3 (120%)	13,5 (220%)	20,9 (400%)

Mehta e Monteiro⁽¹⁾ destacam que a influência da temperatura sobre a resistência depende também da temperatura de lançamento (temperatura durante as primeiras duas horas

depois da produção do material a base de cimento). Segundo esses autores, um concreto lançado e curado a 46 °C, mostra uma resistência 5% maior após 28 dias que o concreto lançado e curado a 21 °C. Para concretos lançados e mantidos a temperatura ambiente por 6 horas, observa-se que o aumento da temperatura de cura ocasiona um aumento na resistência do material, após 28 dias, como mostrado na Figura 4.

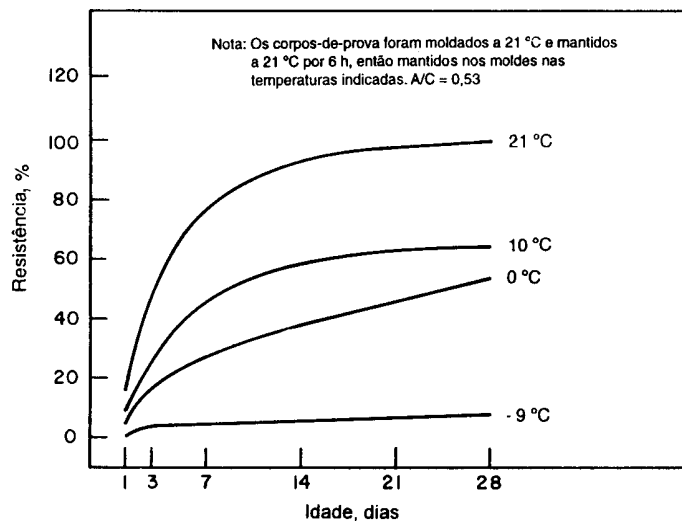


Figura 4: Influência da temperatura de cura sobre a resistência de concreto moldado e mantido a 21°C por 6 horas. As porcentagens são calculadas tomando-se como 100% a resistência à compressão do concreto aos 28 dias, curado a 21°C. Extraído da referência (1).

Em nosso grupo de pesquisa, costuma-se curar os corpos de prova em estufa a 50°C e UR 100%, para acelerar o processo. No trabalho de R.S. Santos, observou-se um melhor desempenho para os materiais curados por 28 dias em relação aos curados por 7 dias, nessas mesmas condições.⁽⁸⁾

I.1.3- Relação água-cimento

A relação água/cimento influencia diretamente a resistência dos materiais a base de cimento. Com o aumento do teor de água, observa-se o enfraquecimento progressivo da matriz devido ao aumento da porosidade. Este efeito é exponencial, como mostra a Figura 5.

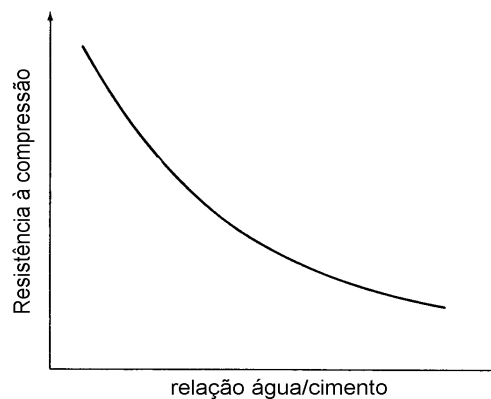


Figura 5: Relação entre a resistência à compressão e a relação água/cimento para concreto. Extraído da referência (5).

Genericamente, a relação água/cimento de um concreto pode variar de 0,35 a 0,8.⁽⁹⁾ Tomando-se como exemplo as dosagens típicas dos materiais para a produção de concretos, um concreto com relação água/cimento = 0,7 é classificado como de baixa resistência e apresenta resistência à compressão de 18MPa (após 28 dias de cura a $27\pm 1^{\circ}\text{C}$ e 100% de umidade relativa); um concreto de alta resistência possui relação água/cimento = 0,35 e resistência à compressão de 60MPa.⁽¹⁾

1.2- USO DE RECICLÁVEIS EM MATERIAIS DE ENGENHARIA

O acúmulo de resíduos sólidos tem se tornado um problema nos últimos anos devido à diminuição da quantidade e tamanho dos aterros, crescimento populacional, aumento do poder aquisitivo da população, maior utilização de materiais descartáveis como embalagens, etc.⁽¹⁰⁾ O mercado brasileiro gera cerca de 450.000 toneladas anuais de resíduos plásticos industriais, agrícolas e urbanos. Desse total, em torno de 200.000 toneladas são recicladas. (Fonte: "PVC - Um amigo do Meio Ambiente"; Boletim informativo editado pela ABIVINILA - Associação Brasileira das Indústrias de Cloreto de Polivinila, maio/1995)

No caso de materiais a base de cimento, o uso de materiais recicláveis não envolve apenas uma questão ambiental, mas também resulta em modificações ou melhorias em certas propriedades.

Wang e colaboradores,⁽¹¹⁾ por exemplo, utilizaram fibras recicladas de carpete em concreto e observaram um aumento na resistência mecânica do material utilizando-se 1% de

fibra. Os autores pretenderam com o trabalho apresentado estimular o interesse na realização de estudos mais aprofundados do uso de fibras de carpete em concreto, para que esse material possa ser usado em construções, já que o tamanho e as propriedades das fibras variam consideravelmente de fibra para fibra e dependem da origem do material.

Resinas de polietileno tereftalato (PET) proveniente de garrafas de refrigerantes tem sido utilizadas em compósitos denominados *concretos poliméricos*, formados de agregados inorgânicos (areia, cinzas volantes, etc.) e resina polimérica. A cura da resina é responsável pelo endurecimento e resistência desses materiais. Esses materiais mostraram boa resistência química, à abrasão e aumento na resistência mecânica.⁽¹²⁻¹⁵⁾ No entanto, o uso de PET em concreto não é recomendado pois esse material não é resistente em meios fortemente básicos.⁽¹⁶⁾ Serragem e bagaço de cana são outros dois exemplos de materiais residuais cuja utilização já foi testada em materiais a base de cimento.⁽¹⁷⁻¹⁹⁾

Dentre os materiais residuais que são utilizados comercialmente em materiais a base de cimento temos, por exemplo, a sílica ativa (subproduto de fornos a arco e de indução das indústrias de silício e ligas de ferro-silício), a escória de alto-forno, a cinza volante (pequenas partículas esféricas vítreas silicoaluminosas, produzidas pela combustão de carvão pulverizado nas usinas termoeletricas) e a pozolana de argila calcinada.⁽¹⁾

I.3- PNEUS

Um dos elastômeros mais utilizado na confecção de pneus é o SBR (estireno-butadieno copolímero), contendo 25%, em peso, de estireno. Outras borrachas usadas na confecção de pneus são o poli (*cis*-isopreno), que é a borracha natural, poli (*cis*-isopreno) sintético e poli (*cis*-butadieno).⁽²⁰⁾ Um exemplo de composição de borracha de pneus é apresentado na Tabela IV.

Tabela IV: Exemplo de composição de borracha de pneus, porcentagem utilizada e finalidade da adição. ^(20, 21)

Componente	Porcentagem	Composição/Finalidade
SBR	62,1	$[-CH_2-CH=CH-CH_2- \text{ran} - CH_2-CH(Ph)-]_n$
negro de fumo	31,0	fortificar a borracha, aumentar a resistência à abrasão, dissipar calor
óleo modificado	1,9	mistura de hidrocarbonetos aromáticos / amolecer a borracha, dar trabalhabilidade
óxido de zinco	1,9	controlar processo de vulcanização, aumentar propriedades físicas da borracha
ácido esteárico	1,2	controlar processo de vulcanização, aumentar propriedades físicas da borracha
enxofre	1,1	fazer o crosslink entre as cadeias poliméricas, prevenir excessivas deformações a altas temperaturas
aceleradores	0,7	composto organo-enxofre / catalisar a vulcanização

I.3.1- O problema dos pneus usados

De acordo com a Relastomer S.A., uma empresa que desenvolve tecnologia para regeneração de pneus usados, o Brasil produz 32 milhões de pneus ao ano, dos quais 30% são exportados. Segundo informações obtidas diretamente da MEAN – Medições Ambientais Consultoria Ltda., levantadas nos últimos dois anos, descartam-se de 10 a 15 milhões de pneus ao ano no Brasil. Quanto ao destino, a maioria desses pneus velhos é jogada em aterros sanitários; lixões; terrenos e áreas não controladas; aterros industriais controlados e licenciados; reutilizado em indústrias de borracha, como a Borcol Indústria de Borracha Ltda., que produz tapetes de carros utilizando, em parte, a borracha recuperada de pneus; queima em fornos de produção de cimento.

Devido à sua composição química, pneus são combustíveis e queimam a altas temperaturas, produzindo grandes quantidades de fumaça negra e óleos que penetram e contaminam solos e lençóis d'água. Além disso, o acúmulo de pneus usados a céu aberto gera focos de procriação de mosquitos, tornando-se um problema maior para a saúde pública no controle de epidemias. ^(22, 23)

I.3.2- *Reciclagem e reutilização de pneus*

Inicialmente os pneus eram feitos de borracha natural e a recuperação dessa borracha era muito comum nas indústrias de borracha. O desenvolvimento de elastômeros sintéticos para substituir a borracha natural tornou o processo de recuperação muito mais caro e complexo.^(22, 24, 25) Uma série de pesquisas descreve várias formas de se aproveitar os pneus usados.

I.3.2.1- Reciclagem química

Dentre os métodos de reciclagem química podemos citar a *Pirólise*: produção de vapor de óleos, gases (combinação de etileno, propileno e butileno), negro de fumo e compostos aromáticos como benzeno e tolueno; *Gaseificação*: produção de metano; e *Hidrogenação*: produção de óleos leves, gasolina, gases e óleos lubrificantes.^(20, 26-29)

Os métodos de reciclagem química apresentados se utilizam de processos complexos (altas pressões, temperatura controlada) para gerar combustível sólido, líquido e gasoso. Processos mais simples poderiam ser usados para esse fim, como por exemplo a queima direta dos pneus.

I.3.2.2- Queima direta

A queima de pneus para gerar energia é considerado uma das melhores alternativas para se reutilizar pneus e vem sendo utilizada na fabricação de cimento. No Brasil, a Companhia de Cimento Ciminas S.A. /MG, por exemplo, utiliza este método. A incineração de pneus fornece energia da ordem de 8000 kcal/kg, que é comparável ou acima da energia fornecida com a queima de determinados tipos de carvão. Assim, os pneus podem ser considerados como combustíveis não fósseis, porém, no Brasil, fontes de energia como carvão e gás natural são muito mais baratas.⁽³⁰⁾

I.3.2.3- Recauchutagem

Aproximadamente 50% dos pneus descartados tem a possibilidade de ser recauchutados e, no entanto, a falta de inspeção antes do descarte faz com que apenas a metade desses pneus sofram esse processo.⁽³⁾

Pneus recauchutados são usados há muito tempo em aeronaves, tratores e caminhões; o mesmo não é observado para pneus de carros de passeio.⁽²⁶⁾ Segundo o CEMPRE - Compromisso Empresarial para Reciclagem (1996), a recauchutagem atinge 70% da frota de transportes no Brasil.

I.3.2.4- Reutilização do pneu moído

A maioria dos métodos de reciclagem de pneus geralmente utiliza borracha de pneu moída.⁽³⁾ Uma das maneiras de se aproveitar a borracha de pneu granulada é misturá-la ao asfalto que se utiliza nas estradas. Resultados positivos tem sido observados do uso de borracha de pneu em asfalto: aumento na durabilidade e na resistência à fadiga do material, melhor comportamento perante chuva e tempo frio, resistência á propagação de fissuras, aumento na resistência a abrasão e derrapagem dos pneus, diminuição dos níveis de ruído nas rodovias, redução da reflexão da luz. ^(26, 31, 32)

Nos Estados Unidos, aproximadamente 480 milhões de toneladas de asfalto são assentados a cada ano. Se em apenas 10% desse total fosse utilizado 3% de borracha de pneu, isto acarretaria na utilização de quase todos os pneus que precisam ser descartados no ano.⁽²⁶⁾ No entanto, existem restrições mercadológicas quanto ao uso desse material uma vez que este processo é cerca de 35 % mais caro que o asfalto convencional.

I.4- REUTILIZAÇÃO DE PNEUS USADOS EM MATERIAIS A BASE DE CIMENTO

A borracha de pneu pode ser empregada na construção civil como isolante estrutural, ou seja, para impedir a propagação de tensões, como é o caso de regiões sujeitas a abalos sísmicos. A borracha apresenta uma capacidade de absorver energia 8.000 vezes maior que os metais. ⁽³³⁾

Lee e colaboradores⁽²⁴⁾ avaliaram a resistência à tração de pasta de cimento com borracha de pneu nas proporções de 5 e 15%, tamanhos de partículas de 0,8mm e 0,4mm, sem tratamento superficial e tratada com HNO₃ diluído. Observou-se que a resistência à tração do material onde se utilizou 5% de borracha sem tratamento diminuiu 18% e decresceu com o aumento da porcentagem de borracha de pneu utilizada. A inclusão de 5% de borracha tratada ocasionou uma diminuição de 44% na resistência à tração e não se alterou como aumento da quantidade de borracha utilizada. O tamanho de partícula não afetou significativamente o

desempenho do material. Diminuição na densidade também foi observada em todos os casos. Para a resistência aos ciclos gelo-degelo foi utilizada borracha sem tratamento com tamanho de 0,2mm e nas proporções de 10 e 20%. Observou-se uma contradição pois a resistência à flexão do material diminuiu com o aumento dos ciclos em todos os casos, mas a perda de massa diminuiu consideravelmente para os corpos de prova onde se utilizou borracha. Os autores concluíram que a resistência desse material pode ser melhorada com um tratamento superficial adequado da borracha; propriedades como densidade, tolerância a ciclos gelo-degelo, isolamento acústico e térmico podem ser melhoradas com a inclusão da borracha de pneu no concreto.

Smith e colaboradores,⁽³⁴⁾ num estudo sobre aplicações comerciais para pneus usados, sugerem um tratamento superficial das partículas de pneu com gás cloro; nenhum procedimento experimental foi relatado no trabalho.

Eldin e Senouci^(35,36) utilizaram borracha de pneu como agregado em concreto e observaram uma diminuição na resistência à compressão e ao rompimento do concreto elaborado com esse material, mas com uma variação grande em relação ao tamanho de partícula de pneu utilizada. Aumento de volume também foi observado para esses materiais, porém, utilizando-se partículas de 2mm como agregado, tem-se, em 120 dias, um aumento de volume menor quando comparado com o concreto comum; uma alta tenacidade e boa trabalhabilidade também foi observada para o concreto com borracha de pneu.

Rostami e colaboradores⁽³⁷⁾ substituíram de 10 a 100% do agregado graúdo do concreto por borracha de pneu, sem tratamento superficial, tratada com água ou com CCl₄. O aumento na quantidade de borracha adicionada levou a uma diminuição gradual na resistência à compressão (de 22MPa para o concreto convencional para 5MPa para o concreto com 100% de agregado graúdo substituído por borracha). Utilizando-se 10% de borracha, o concreto com borracha tratada com CCl₄ apresentou uma diminuição de 10% na resistência à compressão em relação ao concreto convencional. Utilizando-se 10% de borracha tratada com água, essa diminuição foi de 27% e, sem tratamento, 46%.

Ali e colaboradores⁽³⁸⁾ adicionaram partículas de borracha de pneu sem tratamento e com diâmetros entre 0,6-1,2mm. Observou-se uma diminuição na resistência à flexão de 3,5MPa (concreto sem borracha) para 2,5MPa. A resistência à compressão caiu de 45MPa para 28MPa.

Redução nas propriedades mecânicas do concreto contendo borracha de pneu também foi observada por Topçu.⁽³⁹⁾ O autor verificou que o uso de borracha com granulometria maior afeta as propriedades mecânicas mais negativamente do que quando se usa uma granulometria menor. Com a adição da borracha de pneu, o concreto apresentou comportamento elástico.

O efeito da substituição de agregados minerais graúdos no concreto por lascas de borracha de pneu foi investigado por Toutanji.⁽⁴⁰⁾ O autor substituiu os agregados minerais nas proporções de 25, 50, 75 e 100%; redução na resistência à compressão e à flexão foi observada em todos os casos.

Em outro trabalho, Eldin e Senouci⁽²⁵⁾ utilizaram borracha de pneu na construção de uma pista de teste com cerca de 5m de largura, 1,8m de altura e 61m de comprimento. Para a construção foi utilizada a borracha de pneu, solo das proximidades do local de construção e calcário argiloso, compactados em camadas ou misturados. Os autores constataram que o uso da borracha de pneu não causa problemas na construção da pista no que se refere a manipulação e colocação do material, mas apresentou alguns problemas na compressibilidade. A pista apresentou desempenho aceitável e requereu manutenção em nível moderado.

Mais recentemente, Raghavan e colaboradores⁽⁴¹⁾ avaliaram as propriedades mecânicas de argamassa a base de cimento e borracha de pneu. Utilizaram partículas de borracha com 2mm de diâmetro, sem nenhum tratamento e nas proporções 5, 10 e 15 %. Foi observado que a adição da borracha resultou numa diminuição da resistência à flexão, que foi dependente da quantidade de borracha adicionada. Nos ensaios de fratura, constatou-se que as partículas de borracha foram arrancadas da matriz de cimento, indicando adesão pobre. Dentre as sugestões para trabalhos futuros, os autores destacam a obtenção de um agente de ligação para melhorar a adesão entre a borracha e o cimento.

Li e colaboradores⁽⁴²⁾ também avaliaram recentemente as propriedades de concreto com partículas de borracha de pneus incorporadas. Foi utilizado um diâmetro máximo de partícula de 2,5mm e na proporção de 10%. Os autores utilizaram borracha sem tratamento, recoberta com polímero solúvel derivado de celulose e recoberta com pasta de cimento. Redução de 10% na densidade foi observada bem como na resistência à compressão e à flexão. As amostras onde se utilizou borracha recoberta com pasta de cimento apresentaram os melhores desempenhos.

I.5- JUSTIFICATIVA

A pesquisa sobre a reutilização de borracha de pneus em materiais a base de cimento se restringe a alguns trabalhos isolados. Dos nove trabalhos consultados, seis avaliaram apenas as propriedades mecânicas do material a base de cimento e borracha. Em dois dos trabalhos os autores utilizaram tratamento superficial na borracha mas não avaliaram a influência dos tratamentos na adesão entre as partículas e a matriz de cimento. Apenas em um trabalho recente, que utiliza borracha sem tratamento, foi avaliada a adesão das partículas à matriz de cimento.

Com a inclusão da borracha de pneus, uma diminuição na resistência mecânica dos materiais a base de cimento foi constatada em todos os trabalhos. Os autores observaram que a diminuição do tamanho das partículas de borracha influenciou positivamente no desempenho do material e sugeriram que a inclusão de borracha de pneus pode ser viável para a obtenção de um material de engenharia, com propriedades satisfatórias para determinadas aplicabilidades, desde que um tratamento superficial adequado para a borracha seja encontrado para que a adesão entre as partículas e a matriz de cimento seja melhorada.

Outro ponto importante que justifica esse trabalho é que, mesmo existindo várias formas de se reaproveitar os pneus usados, cerca de 75% são descartados, 20% são recauchutados e somente 5% são reutilizados, fracionados ou queimados para obtenção de energia. ^(3, 25)

O consumo aparente de cimento no Brasil é 222kg/habitante.ano (Fonte: SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento/1996); podemos então estimar um consumo de 3×10^{10} kg/ano de cimento no Brasil. Descartam-se 15×10^6 unidades de pneus por ano no Brasil, que correspondem a uma massa de borracha de aproximadamente 15×10^7 kg. Desta forma, se utilizássemos 0,5% em massa de pneu moído misturado ao cimento, todos os pneus descartados no ano seriam utilizados.

II – OBJETIVOS

O uso de borracha de pneus usados como adição visa a obtenção de um material a base de cimento alternativo, em conjunto com uma possível solução para o atual problema ambiental de acúmulo de materiais não biodegradáveis.

O objetivo desse trabalho é verificar a possibilidade de se utilizar borracha moída de pneus em pasta de cimento, obtendo-se um material com propriedades que permitam seu uso em engenharia. Busca-se desenvolver um tratamento superficial adequado para as partículas de borracha de maneira que a adesão entre este material e a matriz de cimento seja melhorada. Quando se desenvolve um material de engenharia, o custo dos componentes desse material é muito importante. A inclusão da borracha como componente já aumenta o custo desse material. Desta forma, pretende-se utilizar tratamentos superficiais que envolvam reagentes e procedimentos de baixo custo, para não aumentar ainda mais o custo do produto final.

III- EXPERIMENTAL

III.1- MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

1. Cimento Portland comum, segundo norma ABNT EB-1 (Cimento Portland Comum), fornecido pela Companhia de Cimento Portland ITAÚ. Este cimento contém de 95 a 100% de clínquer podendo se adicionar, durante a moagem, 1 a 5% de materiais pozolânicos, escórias granuladas de alto-forno e/ou materiais carbonáticos. Densidade = $2,829 \pm 0,183 \text{ g.cm}^{-3}$, obtido por picnometria de hélio.
2. Cimento Portland composto com escória (CP II E 32), segundo norma ABNT EB-2138 (Cimento Portland Composto), marcas CIMINAS, RIBEIRÃO e TUPI. Contém 56 a 94% de clínquer, 6 a 34% de escória granulada de alto-forno e 0 a 10% de material carbonático. É o cimento mais utilizado comercialmente no Brasil. Densidade = $2,656 \pm 0,078 \text{ g.cm}^{-3}$, obtido por picnometria de hélio.
3. Borracha de pneus usados de caminhões e tratores, de procedência variada, na forma de grânulos finos (granulometria de 42 mesh, a mais fina do processo de moagem), fornecida pela BORCOL Indústria de Borracha Ltda. Durante o processo de moagem das lascas de pneu, a borracha moída passa por separadores magnéticos que retêm as partículas metálicas. Aspiradores distribuídos na linha de moagem retiram grande parte das fibras presentes no pneu moído. As diversas frações granulométricas podem ser separadas no decorrer do processo de moagem.
4. Silicato de sódio comercial tipo H300NDL fornecido pela Gessy Lever - Divisão Crosfield.
5. Reagentes analíticos: H_2SO_4 p.a., NaOH p.a., HCl p.a.

III.2- MÉTODOS

III.2.1- Rota Experimental

A Figura 6 apresenta um diagrama de blocos esquematizando a rota experimental desenvolvida nesse trabalho.

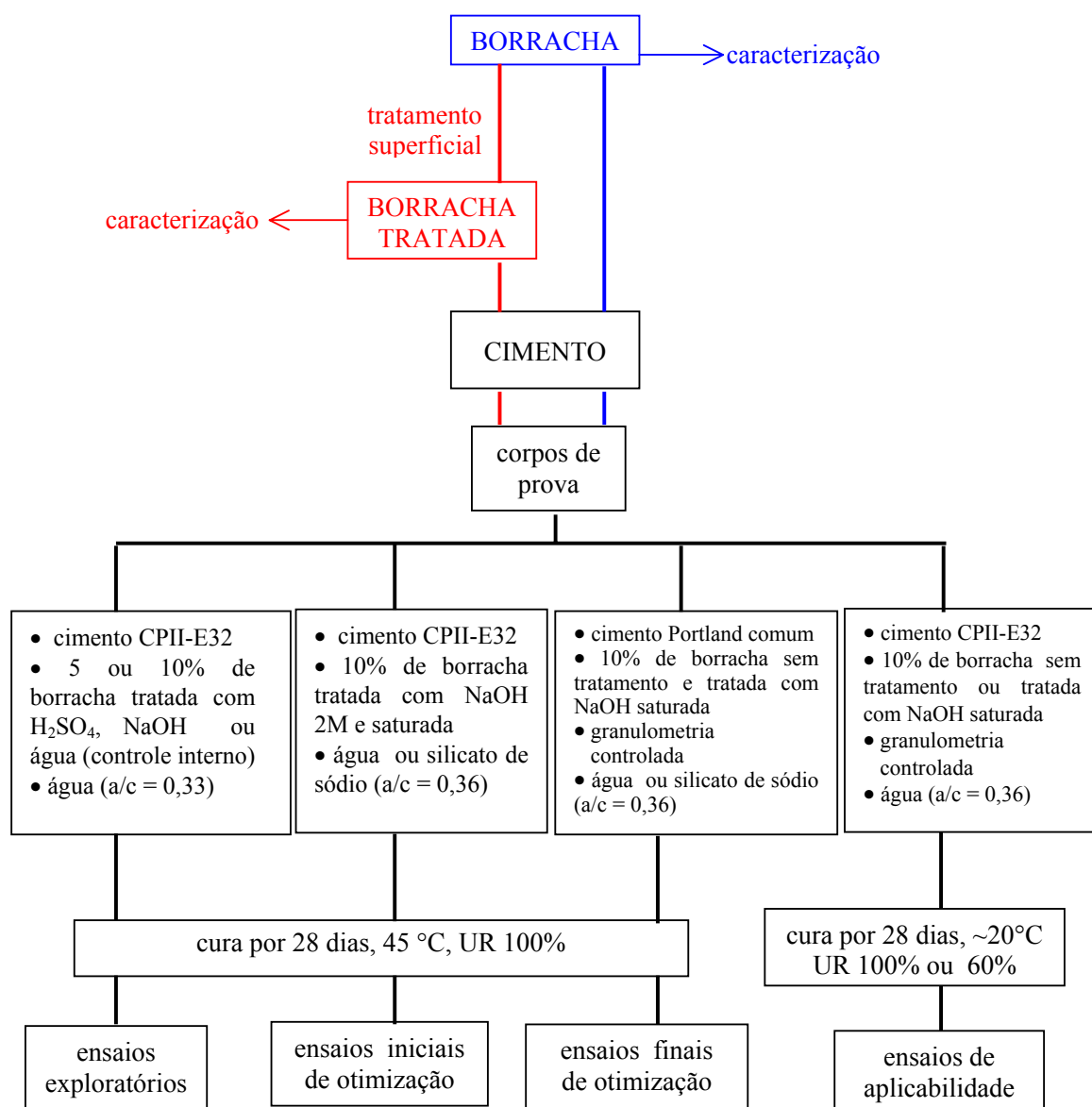


Figura 6: Rota experimental esquemática desenvolvida nesse trabalho

III.2.2- Tratamento superficial da borracha

As formas de tratamento superficial escolhidas tiveram por objetivo aumentar a hidrofilicidade da superfície das partículas de borracha para compatibilizá-las com a matriz de cimento, utilizando-se um método rápido e de baixo custo. A borracha de pneu foi tratada superficialmente com água (controle interno), solução aquosa 1M de H_2SO_4 e soluções aquosas 1M, 2M e saturada de NaOH,. A borracha triturada foi misturada com as soluções e mantidas sob agitação mecânica por aproximadamente 15 minutos. Após este período, a mistura foi filtrada e a borracha lavada com água e seca ao ambiente.

III.2.3- Confeção dos corpos de prova

Foram preparados corpos de prova, com dimensões e formas variadas de acordo com cada tipo de ensaio realizado. Para os ensaios exploratórios e ensaios iniciais e finais de otimização foram utilizados moldes fabricados com acessórios de borracha disponíveis no mercado (anéis, gaxetas, etc.) e adesivo tipo Super Bonder[®], que facilitavam a desmoldagem, ou moldes de alumínio desmontáveis. Para os ensaios de aplicabilidade foram utilizados os moldes descritos nas respectivas normas.

Na série de corpos de prova onde se utilizou apenas água para o amassamento, manteve-se uma relação água/cimento de 0,33. Para os corpos de prova preparados com silicato de sódio a água foi substituída por solução aquosa 10% (v/v) de silicato de sódio, obtendo-se uma relação água/cimento final de 0,36 (trabalhabilidade mínima obtida para a pasta). Nesse caso, para que uma comparação entre os corpos de prova preparados com silicato pudesse ser realizada, a relação água/cimento da série de corpos de prova desta etapa, que foram preparados com água, também foi aumentada para 0,36.

A borracha de pneu foi utilizada nas proporções de 5 ou 10% em peso da pasta. Inicialmente a borracha foi misturada com o cimento e a água ou solução de silicato adicionada em seguida. As pastas foram homogeneizadas com a ajuda de um agitador mecânico e colocadas nos moldes, à temperatura ambiente. Os corpos de prova foram desmoldados após 24 horas e levados à cura.

III.2.4- Cura dos corpos de prova

Após um período de 24 horas nos moldes, à temperatura ambiente, os corpos de prova foram desmoldados. Os corpos de prova utilizados nos ensaios exploratórios e de otimização iniciais e finais foram curados por 28 dias, em estufa a 45 ± 5 °C e umidade relativa de 100%.⁽⁸⁾ A Figura 7 apresenta um esquema do sistema utilizado para este procedimento de cura dos corpos de prova. Os corpos de prova utilizados nos ensaios de abrasão e retração por secagem foram curados por 28 dias, em câmara climatizada a 20°C e umidade relativa de 60%. Para os ensaios de resistência à compressão, a cura foi feita por 28 dias, sob *spray* d'água e à temperatura de 19-21°C.

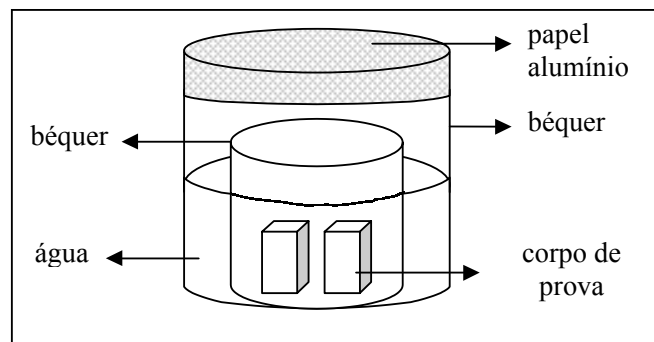


Figura 7: Esquema do sistema montado para a cura dos corpos de prova.

III.2.5- Determinação do percentual de líquido absorvido por imersão

Utilizou-se corpos de prova prismáticos com dimensões de 50 x 29 x 9mm. Após o período de cura, os corpos de prova foram secos em estufa a 50°C até peso constante. Anotada a massa inicial, os corpos de prova foram imersos em água à temperatura ambiente. Após 24h, os corpos de prova foram retirados da água, ligeiramente enxugados com papel absorvente e pesados. Todas as pesagens foram realizadas em balança analítica, calibrada com um peso padrão de 1g a cada pesagem. A diferença entre a massa final e a massa inicial dos corpos de prova forneceu o percentual de líquido absorvido. Os ensaios foram feitos utilizando-se triplicatas de corpos de prova.

III.2.6- Determinação do percentual de líquido absorvido por capilaridade

Utilizou-se corpos de prova prismáticos com dimensões de 50 x 29 x 9mm. O ensaio foi baseado na norma ABNT NBR-9779 (Argamassa e concreto endurecidos – Determinação

da absorção de água por capilaridade) e no trabalho de C. Hall.⁽⁴³⁾ Após o período de cura, os corpos de prova foram secos em estufa a 50°C até peso constante. As partes inferiores dos corpos de prova foram imersas em água, à temperatura ambiente. Os ensaios foram feitos utilizando-se triplicatas de corpos de prova. A Figura 8 apresenta um esquema do ensaio.

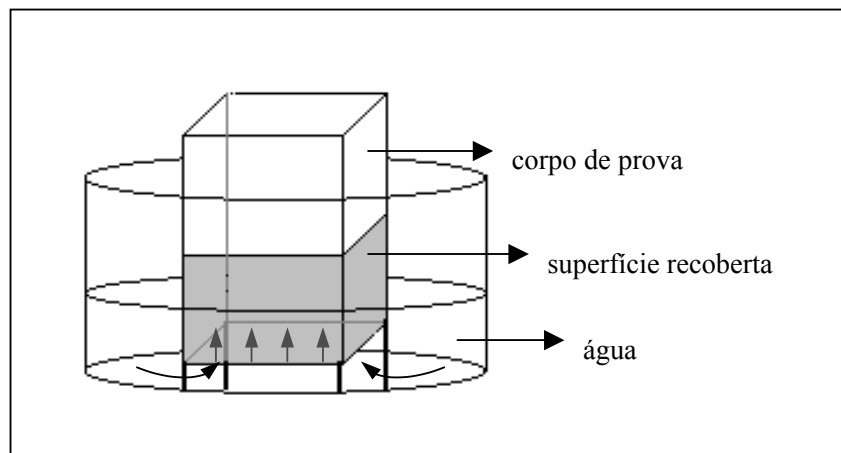


Figura 8: Esquema do ensaio de capilaridade

A região ao redor da superfície exposta à água foi recoberta com adesivo Araldite[®] para impermeabilização. Manteve-se o nível da água em torno de 5 mm acima da base inferior dos corpos de prova. Determinou-se a variação de massa em função do tempo, considerando-se que a penetração de água foi devida apenas às forças capilares. A absorção de água por capilaridade (C) foi obtida segundo a equação:

$$C = \frac{A - B}{S}$$

onde: A = massa do corpo de prova após um período de tempo em contato com a água (g)

B = massa inicial do corpo de prova (g)

S = área da seção transversal do corpo de prova (cm²)

III.2.7- Determinação de densidade por picnometria de hélio

Para a realização do ensaio foram preparados corpos de prova na forma de pastilhas cilíndricas com aproximadamente 10 mm de diâmetro e 5 mm de altura. Após o período de cura, os corpos de prova foram secos em estufa a 50°C até peso constante. As amostras foram pesadas diretamente no porta-amostra do aparelho, que possui volume conhecido e calibrado.

Após a colocação do porta-amostra na câmara do aparelho (que possui as mesmas dimensões do porta-amostra) esta foi preenchida com gás hélio até atingir uma pressão conhecida P_1 . Através de uma válvula, expande-se o gás contido no porta-amostra para outra câmara, evacuada e também de volume conhecido e calibrado, obtendo-se um valor de P_2 , que depende da amostra. O volume da amostra foi calculado, de acordo com o manual do fabricante, segundo a equação:

$$V_{\text{amostra}} = V_{\text{porta-amostra}} - \frac{V_{\text{expansao}}}{\frac{P_1}{P_2} - 1}$$

Utilizou-se um picnômetro de hélio, Micromeritics, modelo 1305. Os ensaios foram feitos utilizando-se triplicatas de corpos de prova e decuplicatas de medidas. A densidade foi calculada dividindo-se a massa do corpo de prova pelo volume médio obtido da decuplicata de medida.

III.2.8- Ensaio de resistência ao ataque ácido

Utilizou-se corpos de prova cilíndricos com dimensões de 30 x 8 mm. Após o período de cura, os corpos de prova foram secos em estufa a 50°C até peso constante. Anotada a massa inicial, os corpos de prova foram imersos em solução de HCl 5% (1,4M). A variação de massa dos corpos de prova foi medida a cada 24 horas por um período de 7 dias, com renovação diária da solução de ácido.

Os corpos de prova foram ligeiramente enxugados com papel absorvente antes das pesagens. Todas as pesagens foram realizadas em balança analítica, calibrada com um peso padrão de 1g a cada pesagem. Os ensaios foram feitos utilizando-se triplicatas de corpos de prova.

III.2.9- Ensaios de resistência à flexão e determinação da energia total de fratura

As análises foram executadas no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos. O ensaio de resistência à flexão da etapa inicial de otimização foi realizado por André R. Studart. Os demais ensaios foram realizados por Caio Moldenhauer Peret, sob orientação do Prof. José de Anchieta Rodrigues (GEMM- Grupo de Engenharia e Microestrutura de Materiais).

III.2.9.1 – Preparação dos corpos de prova

III.2.9.1.1- Retificação

As duas faces maiores dos corpos de prova foram retificadas, garantindo-se um bom apoio para a realização dos ensaios. Utilizou-se uma retifica com movimentos longitudinal e transversal automáticos. Utilizou-se uma baixa velocidade longitudinal para evitar a danificação e o aquecimento excessivo dos corpos de prova, uma vez que estes apresentavam componentes orgânicos em sua composição. Para evitar o aquecimento do corpo e da ferramenta, utilizou-se na lubrificação do corte uma mistura de óleo solúvel e água, próprios para esse tipo de operação. Utilizou-se uma retífica marca Implemac, modelo RB 400.

III.2.9.1.2- Corte e secagem

Os corpos de prova confeccionados para estes ensaios mecânicos, de largura muito elevada para a realização dos mesmos na aparelhagem disponível, foram cortados em três partes, no sentido longitudinal. Obteve-se corpos prismáticos, com dimensões de aproximadamente 49 x 10 x 9 mm. Os cortes foram realizados utilizando-se o mesmo equipamento da retificação, acoplado-se um disco diamantado de 400 µm de espessura. A velocidade de rotação foi ajustada no valor máximo de rotação permitido, garantindo maior precisão. Como na etapa de retificação, os cortes foram realizados sob fluxo de óleo solúvel e água para lubrificar e refrigerar o processo. Durante o corte, o número de corpos de prova úteis foi reduzido, sobretudo para as preparações sem borracha, devido às quebras durante o processamento. Os corpos de prova foram secos em estufa à 50 °C, durante 24 horas.

III.2.9.1.3- Entalhe

Os corpos de prova utilizados no ensaio de obtenção de energia total de fratura foram entalhados para direcionar a trinca através de um defeito crítico conhecido e central e para concentrar a tensão, facilitando a obtenção da fratura estável.

Decidiu-se pela utilização de entalhes centrais planos que, apesar de menos indicados para a obtenção da fratura estável, foram escolhidos pela sua facilidade de introdução e por consideração ao fator tenacificante da borracha, que auxilia a estabilização do crescimento da trinca. O inconveniente dessa escolha foi a necessidade de sua utilização também nos corpos de

prova sem borracha, levando a um maior descontrole da trinca, gerando fraturas semi-estáveis ou instáveis.

A introdução dos entalhes foi feita em uma cortadeira com disco diamantado de 400 μ m de espessura, fixo a um eixo rotativo. Os corpos de prova foram presos individualmente no suporte da máquina e pressionados contra o disco pelo braço do suporte, sob o seu próprio peso e o peso do suporte.

Como não era necessário o controle estrito da profundidade do corte, uma vez que a área fraturada projetada seria medida após o ensaio, realizou-se visualmente o controle, garantindo entalhes de cerca de 1,5mm para as preparações com borracha de pneu e 4mm para as preparações sem borracha.

III.2.9.2 - Equipamento

Os ensaios de resistência à flexão e energia total de fratura foram realizados utilizando-se uma Máquina Universal de Ensaio Mecânicos, marca MTS (Material Test System), modelo 810, com célula de carga de 5kN e cartucho de amplificação para 500N. O cartucho de deslocamento utilizado foi de 10mm. A distância entre os apoios inferiores (cutelos) utilizada foi 40mm.

A Figura 9 apresenta um esquema do dispositivo de flexão e geometria empregada para os ensaios mecânicos realizados, exemplificando um corpo de prova entalhado, utilizado no ensaio de energia total de fratura.

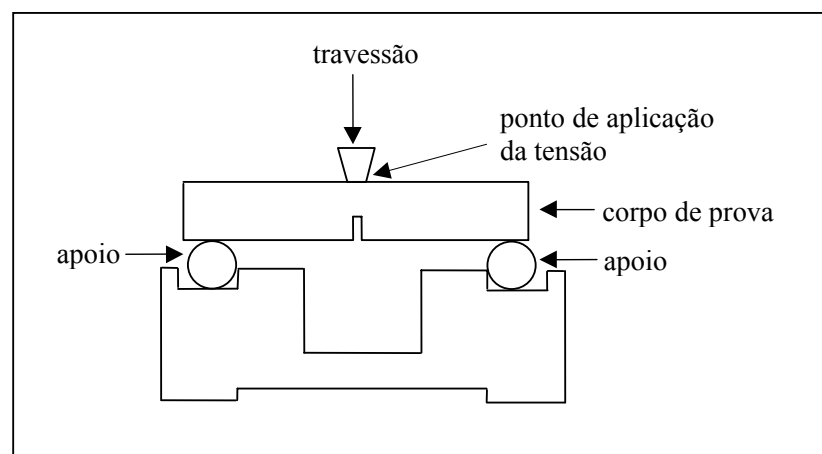


Figura 9: Esquema de dispositivo de flexão e geometria empregada para o corpo de prova.

III.2.9.3 - Resistência à flexão

Utilizou-se corpos de prova prismáticos, com dimensões de aproximadamente 49x10x9mm. Os ensaios de resistência à flexão foram realizados adaptando-se o procedimento da norma ASTM D790-90 (Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials). Normas para a realização de ensaios de resistência à flexão de materiais cerâmicos não são relatadas na literatura e as normas existentes para concretos descrevem procedimentos de ensaio para corpos de prova com dimensões muito superiores aos corpos de prova disponíveis para este trabalho.

Utilizou-se uma velocidade do travessão (barra vertical que comprime o corpo de prova através do apoio superior) de 10mm/min.

Os cálculos de módulo de ruptura foram realizados automaticamente pelo software do equipamento. O módulo de ruptura (MOR) foi calculado segundo a equação (ASTM C133-84):

$$MOR = \frac{3.P.s}{2.w.d^2}$$

onde: P = carga máxima (N)

s = distância entre os apoios inferiores na montagem de flexão à três pontos (mm)

w = largura do corpo de prova (mm)

d = altura do corpo de prova (mm)

III.2.9.4 - Energia total de fratura

Utilizou-se corpos de prova prismáticos, com dimensões de aproximadamente 49 x 10 x 9 mm. A energia total de fratura foi obtida realizando-se ensaios lentos de flexão em três pontos. Para as preparações com borracha de pneu a velocidade do travessão foi de 0,2mm/min e para as preparações sem borracha foi de 0,01 mm/min. Depois da retirada dos corpos fraturados, mediu-se a área da fratura para desconsiderar a região entalhada nos cálculos de energia total de fratura. A energia total de fratura (γ_{wof}) foi calculada segundo a equação:

$$\gamma_{wof} = \frac{\text{energia}}{2.D_f.W}$$

onde: energia = área sob a curva tensão x alongamento (J)

D_f = altura da área fraturada (área projetada)

W = largura do corpo de prova (mm)

III.2.10- Ensaio de determinação do módulo de elasticidade

Os gráficos resultantes dos ensaios de resistência à flexão foram ajustados para indicar, além da carga máxima, o módulo de elasticidade aproximado do material através da inclinação da zona elástica linear. Trata-se de uma estimativa pois as particularidades das normas para este ensaio não foram respeitadas.

III.2.11- Ensaio de microespectroscopia e espectroscopia no infravermelho

Foram obtidos espectros no infravermelho das amostras de borracha sem tratamento e após o tratamento superficial com solução saturada de NaOH. As análises foram realizadas utilizando-se um microscópio ótico acoplado a um espectrofotômetro FT-IR marca Nicolet, modelo Magna 550, no CPqD da Telebrás. Para a obtenção dos espectros por transmissão normal, utilizou-se um FT-IR Bomem, modelo B100.

III.2.12- Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Os termogramas foram obtidos para amostras de borracha sem tratamento e após o tratamento superficial com solução saturada de NaOH, na faixa de temperatura entre -150 e 350°C, sob taxa de aquecimento de 5 °C/min. Utilizou-se o equipamento DSC 2910, marca TA Instruments.

III.2.13- Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada em amostras de borracha sem tratamento, tratada com solução saturada de NaOH e após a extração com solução 0,1M de H₂SO₄. Utilizou-se um analisador termogravimétrico marca TA Instruments 5100 - módulo TGA 2050. Empregou-se taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de argônio, no intervalo de temperatura de 50 a 950 °C.

III.2.14- Ensaios de extração

Amostras de borracha de peso conhecido foram mantidas em solução aquosa saturada de cimento e solução 0,1M de H₂SO₄ sob agitação, a aproximadamente 50°C, por 24 horas. As amostras foram filtradas, secas e pesadas. No caso da extração com H₂SO₄, a solução foi seca e um espectro no infravermelho do resíduo foi obtido. No caso da extração com solução

saturada de cimento, a amostra de borracha foi colocada dentro de uma peneira, devido à dificuldade em separar-se as partículas de borracha do cimento. A Figura 10 apresenta um esquema do sistema montado.

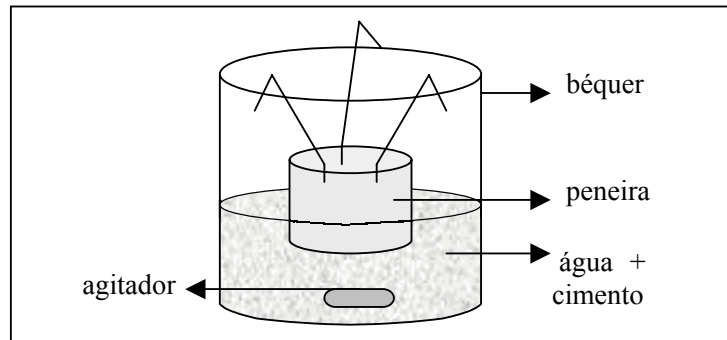


Figura 10: Esquema do sistema utilizado para o ensaio de extração da borracha com solução saturada de cimento.

III.2.15- Microscopia eletrônica de varredura

Corpos de prova contendo 10% de borracha de pneu tratada com solução saturada de NaOH e sem tratamento foram analisados por MEV. Utilizou-se corpos de prova cúbicos com dimensões de 50 x 50 x 50 mm. A análise foi realizada no laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP e as micrografias foram obtidas por Flávia Maria Cassiola. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura marca Jeol, modelo JSM 840A.

As amostras foram fraturadas e colocadas em suporte para microscopia eletrônica de varredura e recobertas por filme de ouro de cerca de 4nm de espessura pelo processo de "sputtering". O microscópio operou a 25kV em condições de vácuo de 10^{-5} - 10^{-6} atm.

Devido à dificuldade em se distinguir as partículas de borracha da pasta de cimento, após o recobrimento das amostras com ouro, as micrografias foram obtidas por dois métodos: elétrons secundários (SEI) e elétrons retroespalhados (BEI).

A obtenção das micrografias por SEI (elétrons secundários) é a forma mais comum. Neste caso, a penetração do feixe é pequena e obtém-se uma imagem bem detalhada da superfície. Na técnica de obtenção de micrografias por BEI (elétrons retroespalhados), o feixe penetra mais profundamente, distinguindo as diferenças de número atômico dos componentes da amostra, permitindo uma visualização melhor das partículas de borracha devido ao contraste topográfico obtido entre a parte orgânica e inorgânica da amostra. No entanto, a

visualização da superfície por este método não é tão detalhada quando comparado ao método SEI.

III.2.16- *Análise dinâmico-mecânica (DMA)*

As dimensões dos corpos de prova utilizadas foram de aproximadamente 35 x 15 x 3 mm. Para a realização dos ensaios utilizou-se um DMA da marca TA Instruments, modelo 983. Os corpos de prova foram submetidos à deformação senoidal com amplitude de 0,3 mm e frequência constante de 1 Hz, na faixa de temperatura de -125 a 175 °C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min.

III.2.17- *Ensaio de resistência à compressão*

Utilizou-se corpos de prova cilíndricos com dimensões de 100x50mm. Os ensaios foram baseados na norma ABNT MB-1 (Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão). Utilizou-se uma Máquina Universal de Ensaio, marca Kratos. Utilizou-se triplicatas de corpos de prova. Este ensaio foi realizado na FOSROC Brasil.

III.2.18- *Ensaio de resistência à abrasão*

Utilizou-se corpos de prova com dimensões de 100x100x3mm. Os corpos de prova foram preparados aplicando-se uma camada da pasta de cimento com ou sem borracha sobre um substrato (placa de cimento-amianto). Após o período de cura, os corpos de prova foram cortados e furados no centro para que pudessem ser ajustados no equipamento de abrasão. O desgaste foi realizado utilizando-se discos com abrasivo grosso. Cargas de 1000g foram utilizadas para pressionar cada disco abrasivo sobre o corpo de prova. O desgaste foi acompanhado a cada 100 ciclos, gravimetricamente, utilizando-se balança analítica. Utilizou-se um abrasiômetro Taber, modelo 5130. Utilizou-se duplicatas de corpos de prova. Este ensaio foi realizado na FOSROC Brasil. A Figura 11 apresenta um esquema de funcionamento do ensaio de resistência à abrasão.

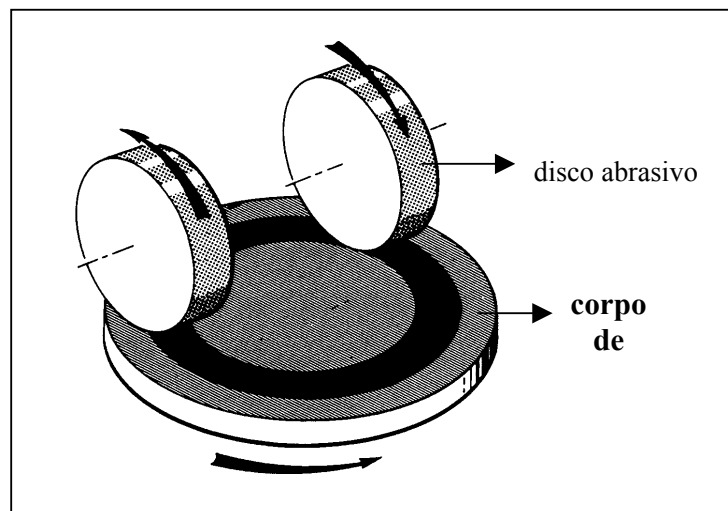


Figura 11: Esquema de funcionamento do ensaio de resistência à abrasão

III.2.19- Ensaios de determinação de retração por secagem

Utilizou-se corpos de prova prismáticos com dimensões de 283x25x25mm. O ensaio foi realizado de acordo com a norma ABNT MB-01904 (Argamassas Endurecidas para Alvenaria Estrutural – Retração por Secagem). O ensaio foi realizado no interior de uma câmara com temperatura de 20°C e 60% de umidade relativa e consiste em comparar a variação no comprimento dos corpos de prova, utilizando-se um aparelho comparador. O corpo de prova é encaixado verticalmente no aparelho comparador e a variação no comprimento é medida utilizando-se um micrômetro graduado em unidades de 0,001mm acoplado sobre o aparelho. Antes de cada série de leitura, o aparelho comparador foi calibrado com o auxílio de uma barra padrão devidamente aferida, constituída de liga de aço e tendo um coeficiente de expansão térmica não superior a $2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Utilizou-se duplicatas de corpos de prova. Este ensaio foi realizado na FOSROC Brasil. A retração (ε) foi calculada segundo a equação:

$$\varepsilon = \frac{L_f - L_i}{296}$$

onde L_f = leitura efetuada num tempo qualquer (mm)
 L_i = leitura efetuada após a desmoldagem (mm)
 296 = comprimento do corpo de prova, incluindo parafusos de encaixe do comparador (mm)

III.2.20- *Determinação de tempos de pega inicial e final*

Utilizou-se corpos de prova com altura de 40mm, diâmetro interno superior de 70mm e inferior de 80mm. O ensaio foi realizado de acordo com a norma ABNT MB-3434 (Cimento Portland – Determinação dos tempos de pega). O aparelho de Vicat, apresentado na Figura 12, consiste de um suporte que sustenta uma haste móvel que pesa 300g e um indicador de penetração, que se desloca ao longo de uma escala graduada em milímetros. Numa das extremidades desta haste coloca-se uma agulha de 50mm de comprimento. As leituras são realizadas fazendo-se a agulha de Vicat descer sobre a pasta. O início da pega é constatado quando aproximadamente metade da agulha penetra na pasta (leitura em 20mm). O tempo de início de pega é o intervalo decorrido entre o instante em que se lançou a água à pasta e o instante em que se constatou o início da pega. O fim da pega é constatado quando a agulha praticamente não mais penetra no corpo de prova (leitura em 48mm). Este ensaio foi realizado na FOSROC Brasil.

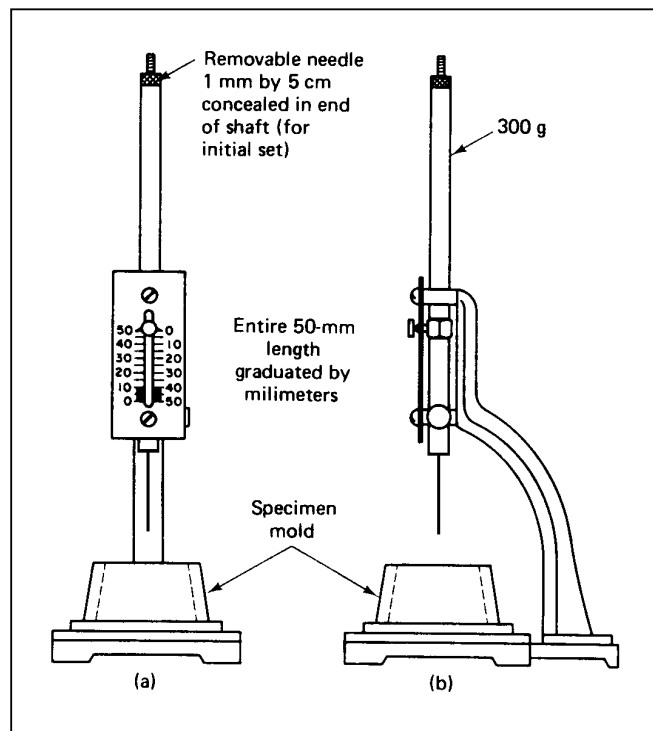


Figura 12: Aparelho de Vicat. (a) vista frontal (b) vista lateral

III.2.21- Tratamento Estatístico

Aplicou-se, quando necessário, a Análise de Variância como metodologia estatística para verificar a existência de diferenças significativas entre as preparações estudadas, nos diversos ensaios realizados.

O princípio da Análise de Variância é verificar a hipótese dos valores de variância *entre* as preparações estudadas (S^2_T) serem iguais aos valores de variância *dentro de cada* preparação estudada (S^2_R). Caso $S^2_T \gg S^2_R$, a hipótese é nula, implicando que existe diferenças entre as preparações. Os valores de S^2_T e S^2_R foram calculados segundo as equações abaixo. ^(44, 45)

$$S^2_T = \frac{\sum_{i=1}^k n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2}{(k-1)}$$

$$S^2_R = \frac{(n_1 - 1)S^2_1 + (n_2 - 1)S^2_2 + (n_3 - 1)S^2_3 + \dots + (n_k - 1)S^2_k}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1) + \dots + (n_k - 1)}$$

onde: $\bar{x}_i$ = média das medidas de cada preparação

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^k \bar{x}_i}{k}$$

k = número de preparações

n = número de medidas de cada preparação

$$S^2_1 = \frac{\sum_{y=1}^n (x_{1y} - \bar{x}_1)^2}{n_1 - 1}$$

$(n_1 - 1) + (n_2 - 1) + \dots + (n_k - 1) = k(n-1)$ = número de graus de liberdade dentro de cada preparação estudada

$(k-1)$ = número de graus de liberdade entre cada preparação estudada

A discriminação entre as preparações pode ser melhor visualizada através da obtenção de curvas de distribuição t, construída a partir do valor de S^2_R calculado e seu respectivo número de graus de liberdade, $k(n-1)$, para cada ensaio. O gráfico é obtido usando-se uma tabela de distribuição t, que fornece os valores da ordenada da distribuição t para vários valores de t e para vários números de graus de liberdade. Para obter-se os valores da abscissa, multiplica-se os valores de t por um fator relacionado ao valor de S^2_R obtido (fator = $\sqrt{S^2_R / \bar{n}}$ onde $\bar{n} = n_{\text{total}}/k$). A Figura 13 apresenta um exemplo do gráfico obtido.

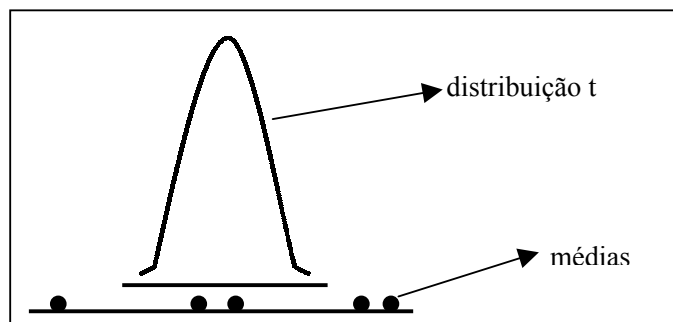


Figura 13: Médias dos valores obtidos para cada preparação ensaiada em relação à distribuição t construída com fator de escala = $\sqrt{S^2_R / n}$.

"Deslizando-se" a curva de distribuição t sobre as médias dos valores obtidos nos ensaios, pode-se analisar a probabilidade desses valores pertencerem à mesma distribuição. Caso um determinado valor não pertença à distribuição, ele é considerado estatisticamente diferente dos outros.

IV- RESULTADOS

Optou-se em dividir a apresentação dos resultados em cinco partes:

1. *Caracterização da borracha de pneus*: Como o tratamento superficial com solução saturada de NaOH foi o mais eficiente, os resultados dos ensaios de caracterização da borracha após esse tratamento também foram incluídos neste item, para efeito de comparação;
2. *Ensaio exploratório*: resultados que definiram a quantidade de borracha e o tipo de tratamento que seriam utilizados;
3. *Ensaio inicial de otimização*: resultados de otimização do tratamento superficial escolhido (aumento de concentração do reagente utilizado no tratamento, adição de silicato de sódio como agente de acoplamento);
4. *Ensaio final de otimização*: resultados de caracterização final do material, utilizando-se o melhor tratamento superficial e cimento Portland comum, que é um cimento com características reprodutíveis;
5. *Aplicabilidade do material*: resultados de caracterização complementar que estão diretamente relacionados com a utilização prática do material otimizado.

IV.1- CARACTERIZAÇÃO DA BORRACHA DE PNEU

A borracha de pneu utilizada neste trabalho foi caracterizada por ensaios de espectroscopia no infravermelho, DSC, TGA, microscopia eletrônica de varredura, extração, densidade e determinação de teor de inorgânicos. Alguns dos ensaios acima também foram realizados com as partículas de borracha após o tratamento com solução saturada de NaOH.

IV.1.1- Microespectroscopia no infravermelho

Além de caracterizar a borracha utilizada, a análise por microespectroscopia no infravermelho teve por objetivo verificar a ocorrência de modificações nos grupos funcionais superficiais da borracha após o tratamento superficial com solução saturada de NaOH. A Figura 14 apresenta os espectros, obtidos de diferentes amostras ou diferentes regiões da mesma amostra, de borracha de pneus sem tratamento. A Figura 15 apresenta os espectros de amostras de borracha tratadas superficialmente com solução saturada de NaOH.

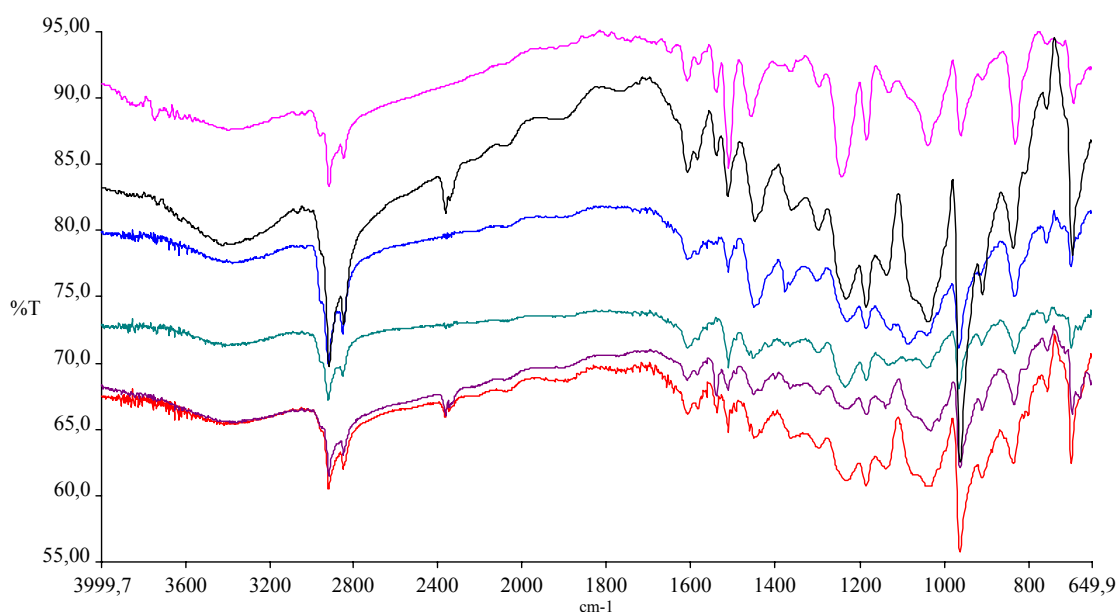


Figura 14: Espectros no infravermelho de borracha de pneus sem tratamento, provenientes de diferentes amostras ou diferentes regiões de uma mesma amostra. Espectros obtidos por reflectância, utilizando-se microscópio ótico acoplado ao FT-IR. As partículas foram misturadas com KBr e levemente prensadas.

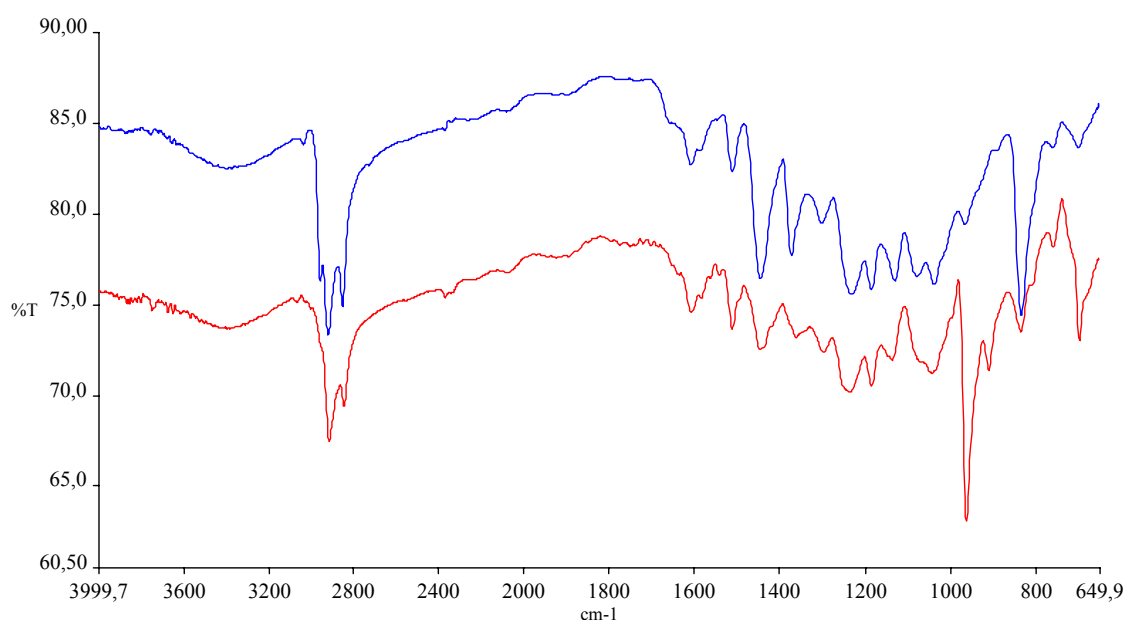


Figura 15: Espectros no infravermelho de borracha de pneu tratada com solução saturada de NaOH, provenientes de diferentes amostras. Espectros obtidos por reflectância, utilizando-se microscópio ótico acoplado ao FT-IR. As partículas foram misturadas com KBr e levemente prensadas.

Vê-se que, tanto para a borracha sem tratamento como para a borracha tratada, o perfil do espectro muda com a mudança de amostra ou região na amostra. Comparando-se os espectros, nenhuma diferença significativa entre a borracha tratada com solução saturada de NaOH e sem tratamento é observada. ⁽⁴⁶⁻⁴⁸⁾

Sabe-se que a composição da borracha de pneus depende do fabricante e do tipo de pneu, podendo ser composto de SBR, borracha natural, polibutadieno ou uma mistura destes.⁽²⁰⁾ A Borcol Indústria de Borracha Ltda., empresa que forneceu a borracha deste trabalho, utiliza somente pneus de tratores e caminhões em seu processo de regeneração. Segundo Rostami e colaboradores,⁽³⁷⁾ a composição da borracha dos pneus de carros utilitários geralmente é SBR e polibutadieno. Os outros tipos de pneus (tratores, caminhões, etc) são geralmente confeccionados com borracha natural, SBR e polibutadieno.

A caracterização por microespectroscopia no infravermelho indicou que as partículas de borracha de pneus utilizadas neste trabalho apresentam mais características de borracha natural e SBR, o que está de acordo com a literatura. ^(49, 50)

IV.1.2- Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O objetivo da caracterização da borracha por análise térmica diferencial foi detectar as mudanças químicas e físicas durante o tratamento térmico, que são acompanhadas por um ganho ou uma perda de calor em um material, quando sua temperatura é aumentada, diminuída ou mantida constante.⁽⁵¹⁾ Segundo Brazier e Nickel,⁽⁵²⁾ a geometria das amostras afeta criticamente a reprodutibilidade do DSC; como as amostras são particuladas, a análise por DSC foi feita em duplicata. A Figura 16 apresenta os termogramas obtidos para as partículas de borracha de pneu.

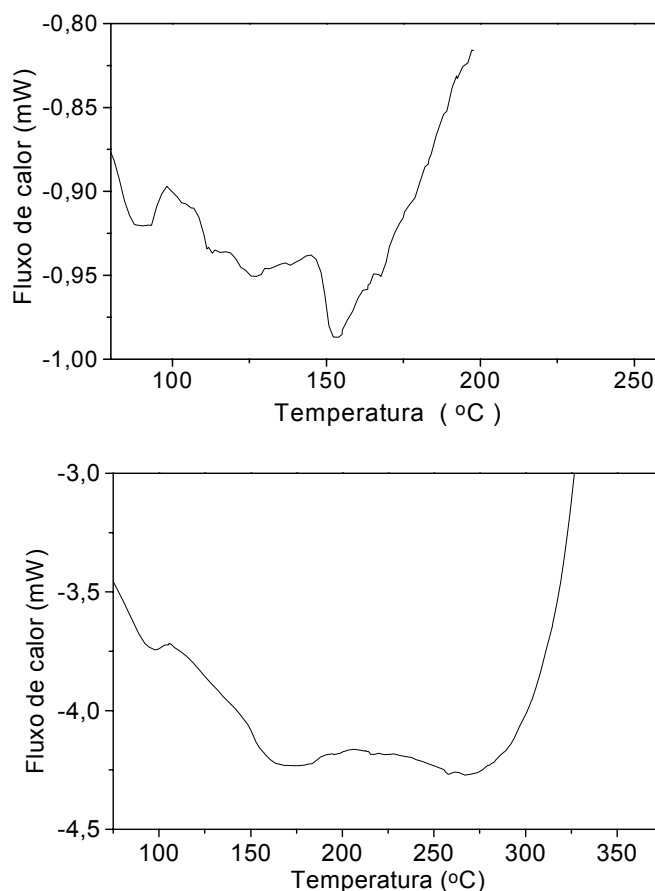


Figura 16: Curvas de DSC para amostras duplicadas de borracha de pneu. Empregou-se taxa de aquecimento de 5 °C/min na faixa de temperatura entre -150 e 350 °C.

Vê-se na curva superior o aparecimento de um pico endotérmico em aproximadamente 90°C e outro em 150 °C.⁽⁵²⁾ Na curva inferior aparece mais um pico endotérmico em aproximadamente 275°C. Observa-se um comportamento diferente para cada amostra analisada. A Borcol processa pneus de diferentes fabricantes e cada fabricante utiliza uma formulação de borracha diferente. Desta forma, cada amostra utilizada na análise (com cerca de 10mg) pode ter características diferentes, influenciando no resultado obtido para a duplicata.

IV.1.3- Densidade e teor de inorgânicos

A borracha de pneu sem tratamento apresentou densidade igual a $1,106 \pm 0,017 \text{ g.cm}^{-3}$, obtido por picnometria de hélio. Obteve-se um teor de inorgânicos de 3,4%, após calcinação a

1000°C por 2 horas. Obteve-se um espectro no infravermelho do resíduo da calcinação, mas a sua caracterização, utilizando somente esta técnica, foi inconclusiva. A Figura 17 apresenta o espectro obtido.

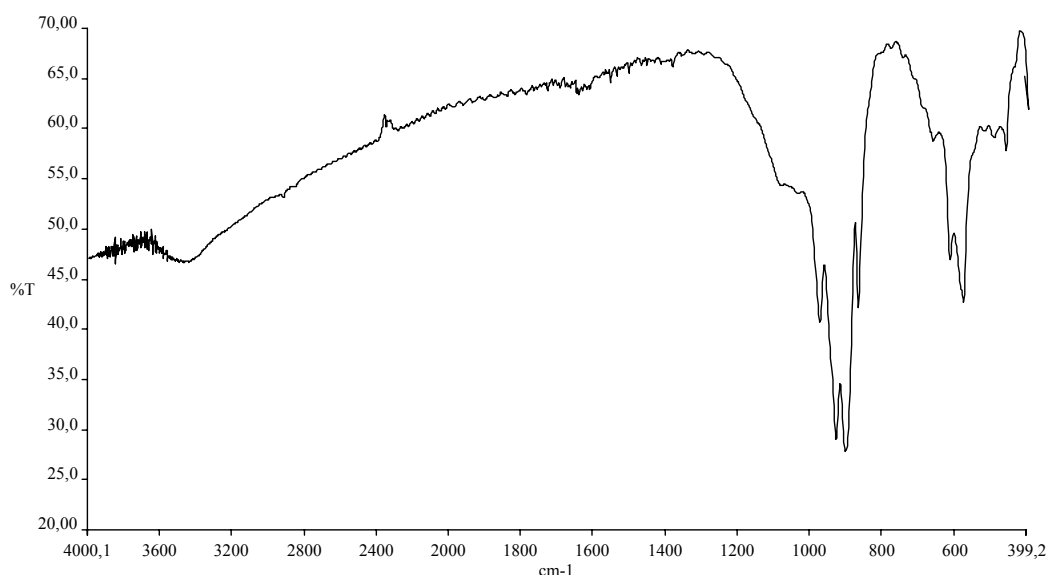


Figura 17: Espectro no infravermelho do resíduo inorgânico da borracha de pneu sem tratamento, após calcinação a 1000°C por 2 horas. Obtido em pastilha de KBr.

IV.1.4- Extração

O objetivo da extração com solução saturada de cimento foi avaliar a influência do ambiente do concreto nas características da borracha. Após a extração, as partículas de borracha foram lavadas exaustivamente com água destilada, para que todo cimento fosse removido; verificou-se um aumento de 3% na massa de borracha; nenhum resíduo foi isolado.

O objetivo da extração com solução 0,1M de H_2SO_4 foi tentar isolar algum produto de oxidação. Observou-se uma diminuição de massa de 2% e o resíduo pôde ser isolado. O ácido sulfúrico presente no resíduo foi precipitado como BaSO_4 , utilizando-se solução aquosa de BaCl_2 . A Figura 18 apresenta o espectro no IV do resíduo. O espectro obtido apresenta as características do espectro do H_2SO_4 da literatura.⁽⁵³⁾ A densidade da borracha, após a extração com H_2SO_4 foi $1,083 \pm 0,022 \text{ g.cm}^{-3}$, obtido por picnometria de hélio. Como o ensaio de extração com H_2SO_4 foi inconclusivo, abandonou-se a idéia de se fazer a extração básica e neutra.

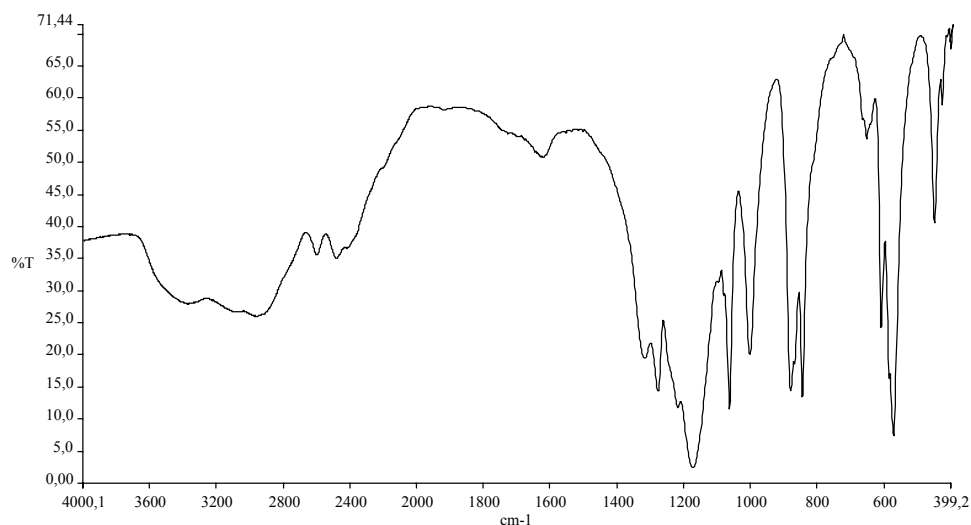


Figura 18: Espectro no infravermelho do resíduo da extração das partículas de borracha com H_2SO_4 0,1M. Obtido em janela de KBr.

IV.1.5- *Análise termogravimétrica (TGA)*

A análise termogravimétrica foi usada para determinar mudanças no peso da amostra, resultante de mudanças ou transformações químicas ou físicas em função da temperatura ou tempo.^(51, 54) A Figura 19 apresenta os termogramas obtidos.

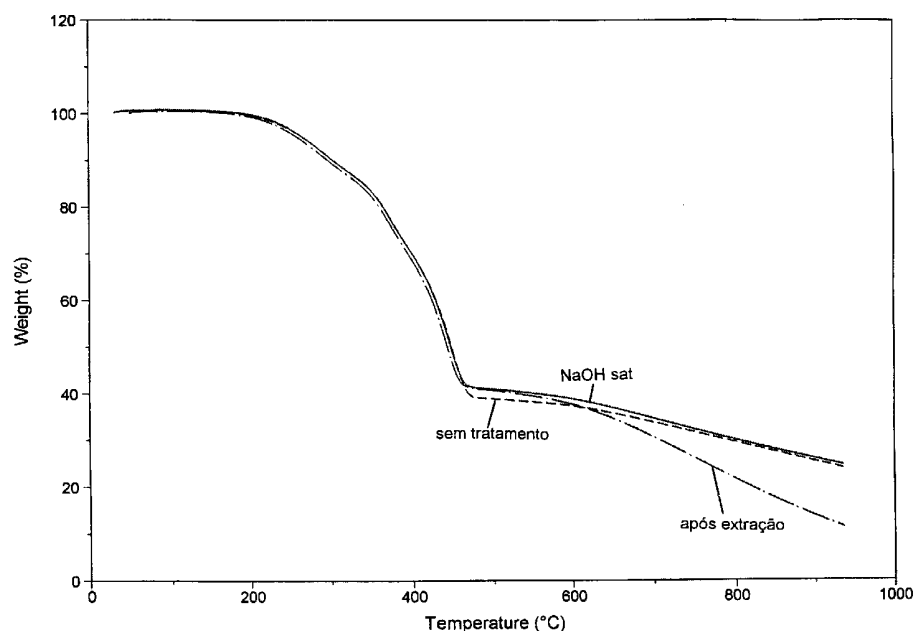


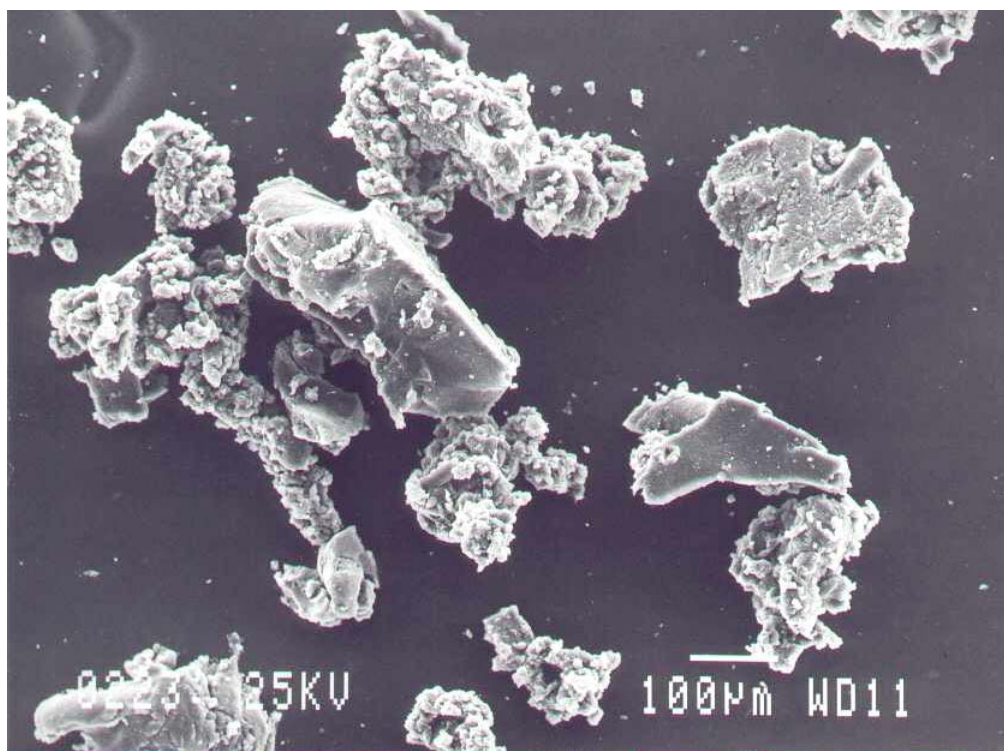
Figura 19: Curvas de TGA para amostra de borracha sem tratamento, tratada com solução saturada de NaOH e após a extração com solução 0,1M de H_2SO_4 . Empregou-se taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de argônio, no intervalo de temperatura de 50 a 950°C .

Todas as amostras analisadas apresentam uma perda de massa de aproximadamente 60% em torno de 450°C, que corresponde à liberação dos óleos voláteis do pneu. Observa-se que o perfil dos termogramas não é alterado significativamente com o tratamento superficial com solução saturada de NaOH e nem após a extração com solução 0,1M de H₂SO₄.

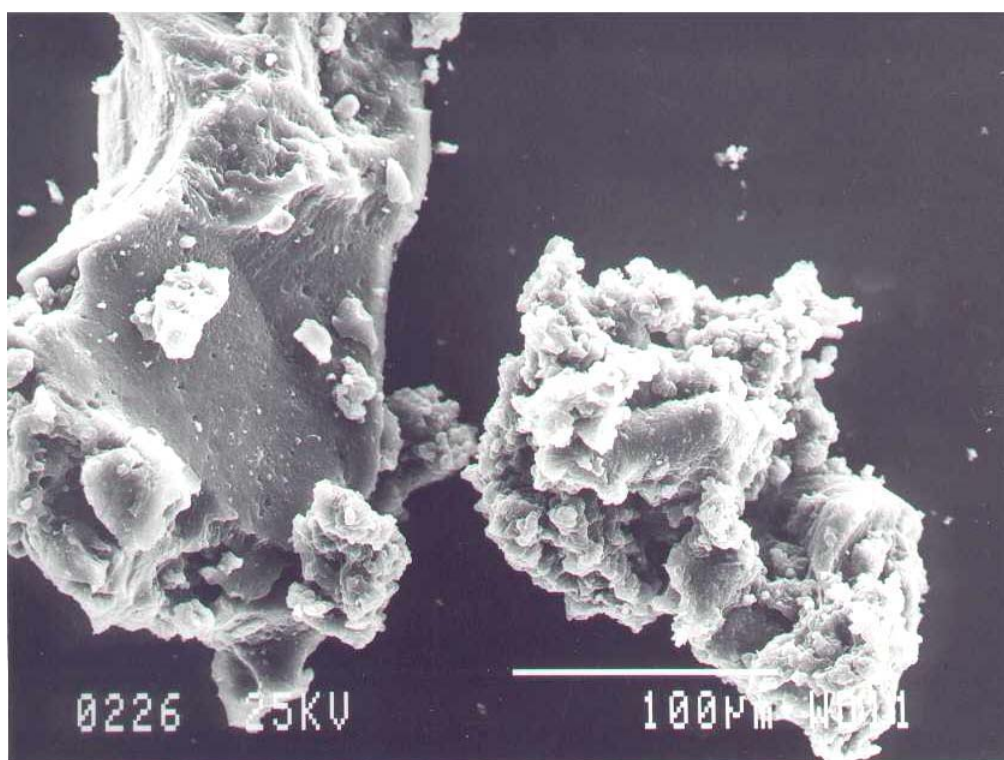
IV.1.6- Microscopia Eletrônica de Varredura

As partículas de borracha sem tratamento e após o tratamento com solução saturada de NaOH foram observadas por microscopia eletrônica de varredura. O objetivo desse ensaio foi caracterizar a borracha morfologicamente e tentar observar modificações na superfície que pudessem ter ocorrido após o tratamento superficial com solução saturada de NaOH.

As micrografias mostram que as partículas de borracha têm forma irregular, com arestas pronunciadas e tamanhos diferentes. Encontram-se aglomeradas, com partículas menores aderidas às maiores. O controle granulométrico entre 355 e 425µm não impediu que partículas de tamanhos bem menores que 355µm estivessem presentes. Nenhuma diferença entre a borracha tratada e sem tratamento foi observada. As Figuras 20 e 21 apresentam as micrografias obtidas.



(a)



(b)

Figura 20: (a) Micrografia eletrônica de varredura de partículas de borracha de pneu sem tratamento. (b) Ampliação de uma região da micrografia. (FMC/ LME-IF-USP)

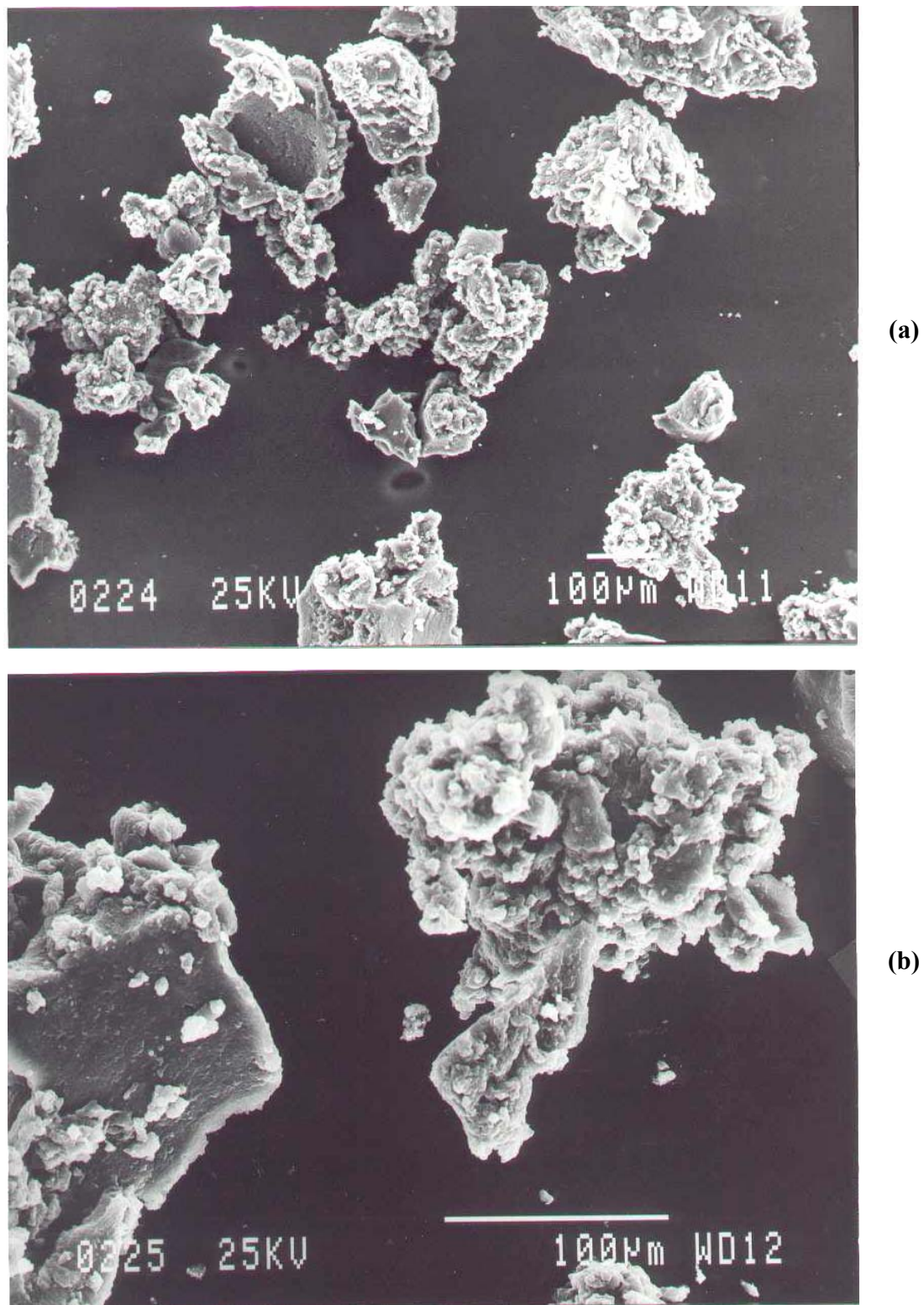


Figura 21: (a) Micrografia eletrônica de varredura de partículas de borracha de pneu tratada com solução saturada de NaOH. (b) Ampliação de uma região da micrografia. (FMC/ LME-IF-USP)

IV.2 - ENSAIOS EXPLORATÓRIOS

A literatura mostra que o aumento da granulometria da borracha afeta negativamente as propriedades do concreto onde se utilizou a borracha de pneu como adição. Outro ponto importante é a obtenção de um tratamento superficial adequado para que as propriedades de adesão entre a borracha e o cimento possam ser melhoradas. ^(24, 34-37, 39, 41,42)

O objetivo destes ensaios preliminares foi verificar a possibilidade de obtenção de um material a base de cimento e borracha de pneu moída, utilizando-se borracha com granulometria menor que o descrito na literatura e submetida a dois novos tratamentos superficiais. Simultaneamente, pôde-se inferir sobre que tipo de tratamento superficial e qual proporção de borracha seria o mais adequado na obtenção das preparações. Para tanto, ensaios genéricos simples para materiais a base de cimento foram realizados.

IV.2.1 - Absorção de água por imersão

Os ensaios para determinação do percentual de líquido absorvido foram realizados na intenção de se verificar o desempenho do material a base de cimento e borracha de pneu quanto à sua porosidade.⁽⁵⁵⁾ Esperava-se uma diminuição da absorção de água das preparações com borracha em relação ao controle, já que a borracha não absorve água. A Tabela V apresenta os resultados obtidos.

Tabela V: Absorção de água para corpos de prova confeccionados com borracha de pneu submetida a três diferentes tipos de tratamento superficial e nas proporções de 5 e 10%. Controle são os corpos de prova confeccionados apenas com água e cimento. Corpos de prova imersos em água à temperatura ambiente. Médias de quintuplicatas de corpos de prova. Relação água/cimento = 0,33. Cimento tipo CPIIE32. Corpos de prova prismáticos com dimensões 50x29x9mm.

amostra	absorção de água (%)
controle	13,47 ± 0,34
10% de borracha tratada com H ₂ SO ₄ 1M	14,40 ± 0,49
5% de borracha tratada com H ₂ SO ₄ 1M	16,01 ± 0,34
10% de borracha tratada com NaOH 1M	13,19 ± 0,29
5% de borracha tratada com NaOH 1M	15,48 ± 0,16
10% de borracha tratada com água	14,11 ± 0,37
5% de borracha tratada com água	15,20 ± 0,14

Aplicando-se a análise de variância nos valores de porcentagem de absorção de água apresentados na Tabela V, obteve-se $S^2_T = 5,17$ e $S^2_R = 0,11$, indicando que existe variação significativa entre as preparações. O gráfico de distribuição t em função das médias dos valores de porcentagem de absorção de água de cada preparação é apresentado na Figura 22.

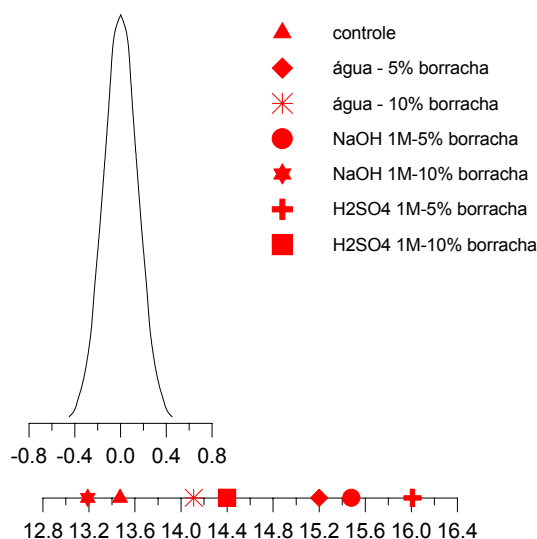


Figura 22: Distribuição t para os valores médios de porcentagem de água absorvida dos corpos de prova confeccionados com borracha de pneu submetida a três diferentes tratamentos superficiais e nas proporções de 5 e 10%. Graus de liberdade = 27.

Vê-se que a preparação onde se utilizou 10% de borracha tratada com solução 1M de NaOH e o controle são indistinguíveis. As demais preparações são estatisticamente diferentes do controle e absorveram mais água que este. Centrando-se a curva na preparação NaOH 1M-5% de borracha, verifica-se que as preparações onde se utilizou 5% de borracha são estatisticamente iguais e absorvem mais água que as preparações onde se utilizou 10% de borracha, o que era esperado.

IV.2.2- Densidade

Com o objetivo de verificar o efeito da adição da borracha de pneu na densidade dos materiais preparados, foram realizados ensaios de densidade por picnometria de hélio. Como a borracha é menos densa que o cimento, esperava-se obter valores de densidade menores para os corpos de prova contendo borracha. A Tabela VI apresenta os resultados obtidos.

Tabela VI: Densidade dos corpos de prova confeccionados com borracha de pneu submetida a três diferentes tipos de tratamento superficial e nas proporções de 5 e 10%. Controle são os corpos de prova confeccionados apenas com água e cimento. Médias de triplicatas de corpos de prova. Relação água/cimento = 0,33. Cimento tipo CPIIE32. Corpos de prova cilíndricos com dimensões 10x5mm.

amostra	densidade (g.cm ⁻³)
controle	2,51 ± 0,07
10% de borracha tratada com H ₂ SO ₄ 1M	2,40 ± 0,10
5% de borracha tratada com H ₂ SO ₄ 1M	2,57 ± 0,07
10% de borracha tratada com NaOH 1M	2,43 ± 0,05
5% de borracha tratada com NaOH 1M	2,55 ± 0,02
10% de borracha tratada com água	2,54 ± 0,24
5% de borracha tratada com água	2,57 ± 0,02

Para os valores de densidade apresentados na Tabela VI obteve-se $S^2_T = 0,014$ e $S^2_R = 0,012$, indicando que não existe variação significativa entre as preparações. A Figura 23 apresenta o gráfico de distribuição t para este ensaio.

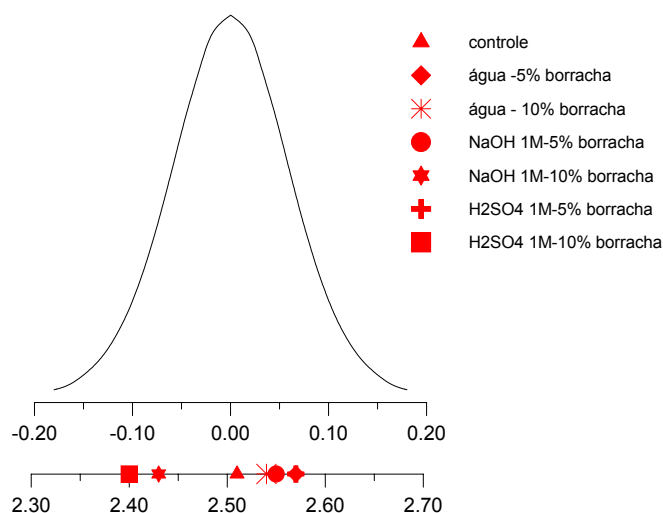


Figura 23: Distribuição t para os valores de densidade dos corpos de prova confeccionados com borracha de pneu submetida a três diferentes tratamentos superficiais e nas proporções de 5 e 10%. Graus de liberdade = 14.

O ensaio indicou que, usada nas proporções de 5 ou 10% e após o tratamento com H₂SO₄, NaOH ou água, a inclusão da borracha não alterou significativamente a densidade do material, apesar da borracha ser menos densa. Se considerarmos a inclusão de 10% de

borracha com densidade = $1,12 \text{ g.cm}^{-3}$ num material a base de cimento, que tem densidade de $2,75 \text{ g.cm}^{-3}$, concluiremos que uma diferença de 6% na densidade do corpo de prova é proveniente desta diferença de densidade dos componentes individualmente.

IV.2.3- Ataque ácido

Os materiais a base de cimento degradam quando são submetidos a ambientes ácidos. Simulou-se um ataque ácido, de forma acelerada, submergindo os corpos de prova em solução de HCl 5% (1,4M). O ataque ácido à materiais a base de cimento é atribuído à lixiviação do hidróxido de cálcio, que leva à formação de grande quantidade de poros. Não era esperada nenhuma influência da adição da borracha nesse processo. Como o ácido degrada somente a matriz de cimento, os valores de perda de massa foram calculados considerando-se somente a massa de cimento contida em cada corpo de prova. A Tabela VII apresenta os resultados de porcentagem de perda de massa dos corpos de prova após 7 dias de imersão na solução ácida.

Tabela VII: Perda de massa dos corpos de prova confeccionados com borracha de pneu submetida a três diferentes tipos de tratamento superficial e nas proporções de 5 e 10%, após 7 dias de imersão em HCl 5% . Controle são os corpos de prova confeccionados apenas com água e cimento. Médias de triplicatas de corpos de prova. Relação água/cimento = 0,33. Cimento tipo CPIIE32. Corpos de prova cilíndricos com dimensões 30x8mm.

amostra	perda de massa (%)
controle	$22,1 \pm 1,9$
10% de borracha tratada com H_2SO_4 1M	$17,6 \pm 0,3$
5% de borracha tratada com H_2SO_4 1M	$9,7 \pm 0,5$
10% de borracha tratada com NaOH 1M	$11,1 \pm 1,5$
5% de borracha tratada com NaOH 1M	$11,2 \pm 0,6$
10% de borracha tratada com água	$13,1 \pm 0,4$
5% de borracha tratada com água	$13,2 \pm 1,0$

Para os valores de perda de massa apresentados na Tabela VII obteve-se $S^2_T = 57,4$ e $S^2_R = 1,1$, indicando que existe variação significativa entre as preparações. A Figura 24 apresenta o gráfico de distribuição t para este ensaio.

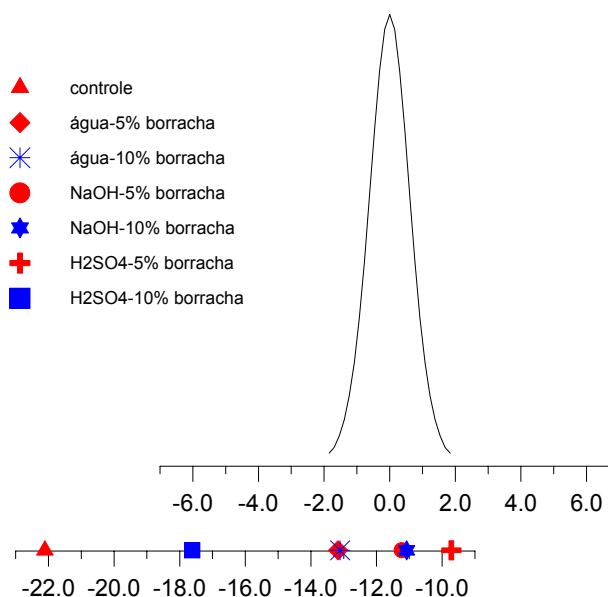


Figura 24: Distribuição t para os valores médios de porcentagem de perda de massa dos corpos de prova confeccionados com borracha de pneu submetida a três diferentes tratamentos superficiais e nas proporções de 5 e 10%, após 7 dias de imersão em HCl 5%. Graus de liberdade = 14.

Os resultados mostram que todas as preparações perdem menos massa que o controle quando expostas ao ácido, o que é muito bom. Com exceção da preparação com 10% de borracha tratada com ácido, todas as outras preparações perdem, estatisticamente, a mesma quantidade de massa. Como a perda de massa foi calculada com relação à massa de cimento dos corpos de prova, não era esperado observar nenhuma diferença entre as preparações com 5 ou 10% de borracha, como foi observado para as preparações com borracha tratada com ácido; os resultados obtidos para estas preparações se mostraram discrepantes.

Através de pesagens diárias, pôde-se avaliar a cinética do ataque ácido aos corpos de prova. A Figura 25 apresenta o gráfico de porcentagem de variação de massa dos corpos de prova em função do tempo de imersão na solução ácida. Verifica-se, através da inclinação das retas, que a cinética de ataque ácido é semelhante para todas as preparações e também para o controle. Nota-se que nos primeiros dias do ensaio todos os corpos de prova ganham massa (período de indução). Este comportamento é esperado uma vez que os corpos de prova estavam secos quando foram imersos no ácido. Para os corpos de prova controle, o período de indução é de um dia. Para as preparações com borracha de pneu, os corpos de prova começaram a perder massa após 2 dias de exposição ao ácido. Observando-se as barras de erro

apresentadas no gráfico, nota-se que, até o quinto dia, as preparações NaOH-10% e H_2SO_4 -5% se destacam das demais preparações.

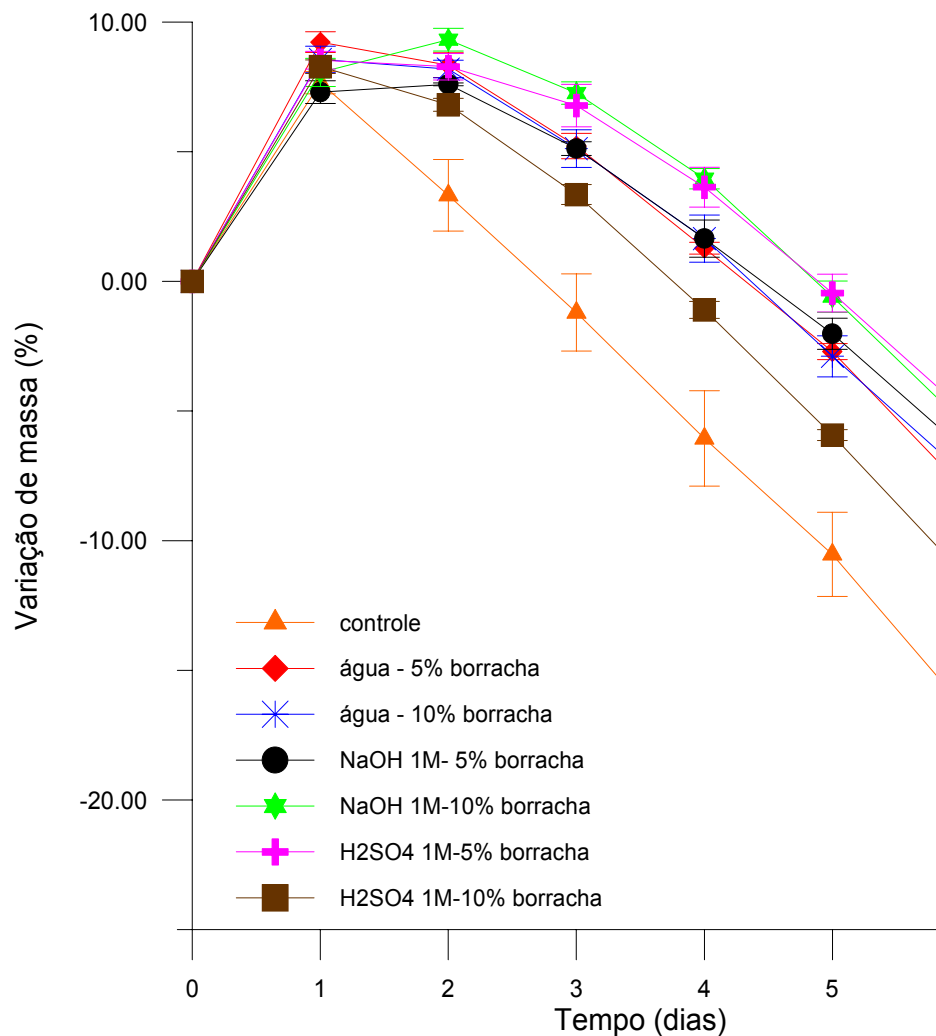


Figura 25: Variação de massa em função do tempo para corpos de prova confeccionados com borracha de pneu submetida a três diferentes tipos de tratamento superficial e nas proporções de 5 e 10%. Controle são os corpos de prova confeccionados apenas com água e cimento. Médias de triplicatas de corpos de prova. Cimento tipo CPIIE32. Corpos de prova cilíndricos com dimensões 30x8mm.

IV.2.4- Considerações sobre os ensaios exploratórios

Esta primeira etapa do trabalho mostrou que é possível a obtenção de um material a base de cimento e borracha de pneu, uma vez que o desempenho das preparações com borracha não foi inferior ao controle, em todos os ensaios efetuados.

Os resultados dos ensaios exploratórios mostraram um bom desempenho das preparações onde foi usada a borracha tratada com NaOH. No caso do ensaio de ataque ácido, melhores desempenhos foram observados para as preparações com 10% de borracha tratada com NaOH e com 5% de borracha tratada com H_2SO_4 , mas os resultados das preparações com 5 ou 10% de borracha tratada com ácido foram discrepantes, o que não foi observado para as outras preparações. No ensaio de ataque ácido, a quantidade de borracha utilizada, a princípio, não foi relevante, com exceção para a preparação com borracha tratada com ácido. Para o ensaio de absorção de água, todas as preparações onde foi utilizado 10% de borracha apresentaram melhores desempenhos.

Ensaio de análise dinâmico-mecânica (DMA) foram realizados e confirmaram que o tratamento superficial com solução de NaOH é o melhor. No entanto, já iniciada a etapa de otimização inicial do material a base de cimento e borracha tratada com NaOH, foram desconsiderados os ensaios de DMA realizados devido à problemas de reprodutibilidade. De qualquer forma, o bom desempenho observado posteriormente pelas preparações feitas com a borracha tratada com solução de NaOH mostraram que a escolha realizada foi acertada.

IV.3- ENSAIOS INICIAIS DE OTIMIZAÇÃO

O objetivo desses ensaios foi verificar o efeito do tratamento superficial aumentando-se a concentração do NaOH e utilizar silicato de sódio como agente de acoplamento. Borracha sem tratamento foi utilizada em substituição à borracha tratada com água.

IV.3.1- *Efeito do aumento da concentração da solução de NaOH na absorção de água*

Realizou-se mais um ensaio de absorção de água para corpos de prova prismáticos com dimensões de 50x29x9mm, utilizando-se cimento CPIIE32 e preparados com 10% de borracha tratada com solução aquosa 2M de NaOH. A Figura 26 apresenta o gráfico de distribuição t para o ensaio de absorção de água realizado na etapa de ensaios exploratórios (Figura 22), incluindo a preparação com 10% de borracha tratada com solução 2M de NaOH.

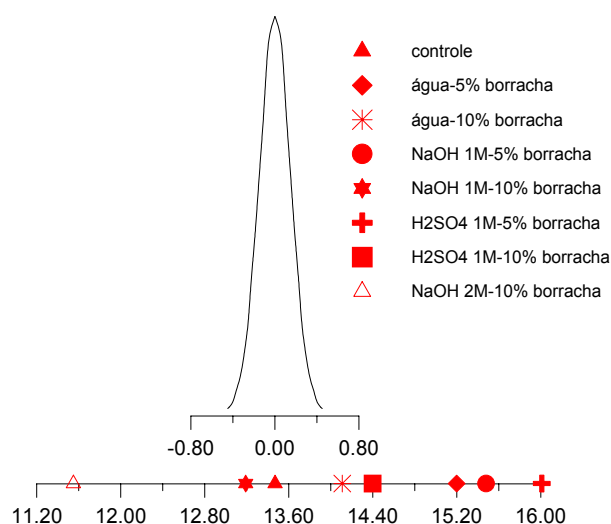


Figura 26: Distribuição t para os valores médios de porcentagens de água absorvida das diferentes preparações. Graus de liberdade = 31.

Os resultados mostraram que o aumento da concentração da solução de NaOH usado no tratamento superficial da borracha levou a uma melhora no desempenho do material, uma vez que esta preparação absorveu menos água que o controle.

IV.3.2- Ensaios de absorção de água, densidade e resistência à flexão

Foram realizados ensaios de absorção de água, densidade por picnometria de hélio e resistência à flexão para as preparações onde se utilizou borracha tratada com solução saturada de NaOH, além da adição de solução de silicato de sódio em substituição à água. As preparações com borracha tratada com solução 1M de NaOH foram confeccionadas novamente para efeito de comparação. Os ensaios de resistência à flexão foram realizados para uma avaliação mecânica inicial do material que está sendo otimizado. A Tabela VIII apresenta os resultados obtidos.

Tabela VIII: Absorção de água, densidade e resistência à flexão para corpos de prova confeccionados com 10% de borracha de pneu sem tratamento e submetida a dois diferentes tipos de tratamento superficial, além da adição de silicato de sódio. Controle são os corpos de prova confeccionados apenas com água e cimento. Médias de triplicatas de corpos de prova; para a absorção de água, médias de quintuplicatas. Relação água/cimento = 0,36. Cimento tipo CPIIE32.

amostra	absorção de água (%)	densidade (g.cm ³)	resistência à flexão (MPa)
controle	12,69 ± 0,19	2,44 ± 0,04	8,67 ± 4,98
borracha tratada com solução 1M de NaOH	12,62 ± 0,33	2,28 ± 0,04	7,22 ± 0,23
borracha tratada com solução saturada de NaOH	12,41 ± 0,30	2,36 ± 0,01	8,90 ± 0,83
borracha sem tratamento + silicato de sódio	14,25 ± 0,29	2,26 ± 0,03	6,14 ± 0,45
borracha tratada com solução 1M de NaOH + silicato de sódio	13,92 ± 0,19	2,26 ± 0,02	6,45 ± 0,38

No ensaio de resistência à flexão, observa-se que a reprodutibilidade das medidas das amostras controle (sem borracha) foi baixa; trincamento dos corpos de prova durante o corte podem ter ocorrido devido à fragilidade das amostras que não contém borracha na sua preparação. Este comportamento não é observado para nenhuma das preparações onde se utilizou borracha. Podemos observar um melhor desempenho para a preparação com borracha tratada com solução saturada de NaOH.

Para os valores de porcentagem de absorção de água apresentados na Tabela VIII obteve-se $S^2_T = 3.60$ e $S^2_R = 0.07$ e para os valores de densidade $S^2_T = 0,018$ e $S^2_R = 0,001$,

indicando que existe variação significativa entre as preparações. A Figura 27 apresenta os gráficos de distribuição t para os dois ensaios.

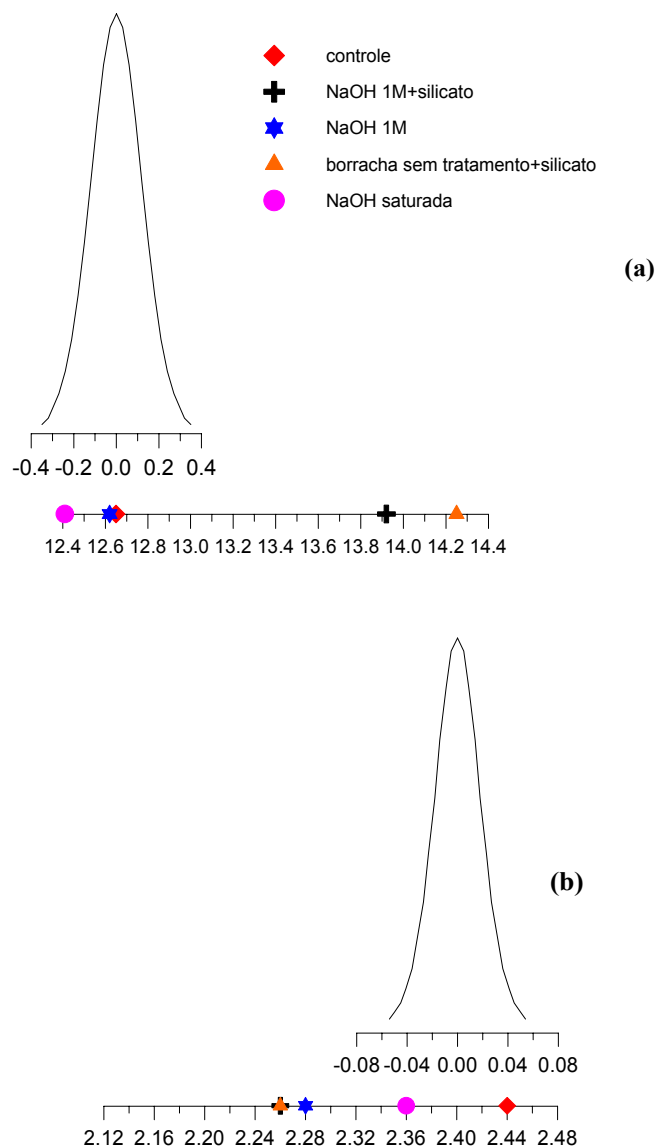


Figura 27: Distribuição t para os valores de (a) porcentagem de água absorvida (GL = 20) e (b) densidade (GL = 10) dos corpos de prova confeccionados com 10% de borracha de pneu sem tratamento e submetida a dois diferentes tipos de tratamento superficial, além da adição de silicato de sódio. Relação água /cimento = 0,36. Cimento tipo CPIIE32.

Pode-se observar que as preparações onde foi utilizada borracha de pneu tratada com solução 1M de NaOH e solução saturada de NaOH são estatisticamente iguais ao controle. Todas as preparações com silicato de sódio absorveram mais água que o controle.

Observa-se que os valores de densidade da preparação onde se utilizou borracha tratada com solução saturada de NaOH e do controle são estatisticamente iguais. As demais preparações apresentaram densidades menores que o controle, o que era esperado.

IV.3.3- Considerações sobre os ensaios iniciais de otimização

Nesta primeira etapa de otimização do material pôde-se observar que o tratamento superficial com solução aquosa saturada de NaOH parece ser o mais adequado para um melhor desempenho do material quanto aos ensaios realizados. A adição de silicato de sódio pareceu influenciar negativamente nesse desempenho; no entanto, ainda foi utilizado como variável nos ensaios de otimização final, já que alguns ensaios mais característicos de análise de adesão borracha-matriz seriam realizados.

IV.4- ENSAIOS FINAIS DE OTIMIZAÇÃO

Estes ensaios tiveram como objetivo a caracterização final do material, utilizando-se o melhor tratamento superficial e cimento Portland comum, que é um cimento com características mais reprodutíveis. Este cimento só não foi utilizado nos ensaios iniciais por não ser fabricado comercialmente no Brasil, tornando a sua obtenção difícil. O uso de cimento tipo CII-E32 nos ensaios finais foi evitado uma vez que a composição deste cimento varia muito. Outro parâmetro que foi ajustado nos ensaios de otimização final foi a granulometria da borracha utilizada. Utilizou-se frações de borracha com granulometria entre 355 e 425 μ m.

IV.4.1- Absorção de água por imersão

Foram realizados novamente os ensaios de absorção de água por imersão para caracterizar as preparações com relação à porosidade. A Figura 28 apresenta o gráfico obtido para este ensaio.

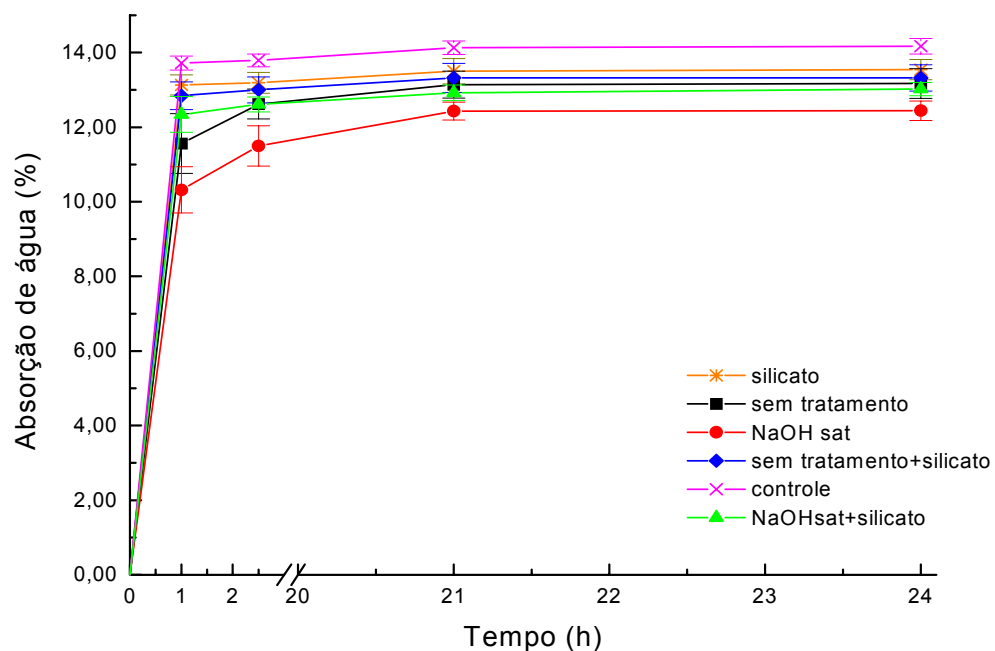


Figura 28: Absorção de água por imersão dos corpos de prova confeccionados com 10% de borracha de pneu sem tratamento e submetida a tratamento superficial com solução saturada de NaOH, além da adição de silicato de sódio. Controle são os corpos de prova confeccionados apenas com água e cimento. Médias de triplicatas de corpos de prova. Relação água/cimento = 0,36. Cimento tipo I. Corpos de prova prismáticos com dimensões de 50x29x9mm.

Para os valores de porcentagem de absorção de água apresentados na Figura 28, obteve-se $S^2_T = 0,98$ e $S^2_R = 0,08$, indicando que existe variação significativa entre as preparações. A Figura 29 apresenta o gráfico de distribuição t para este ensaio. Pode-se observar que existe diferença significativa entre todas as preparações e o controle. A preparação feita com borracha tratada com solução saturada de NaOH e sem silicato foi a que apresentou o melhor desempenho, já que, estatisticamente, absorveu menos água em relação às outras preparações.

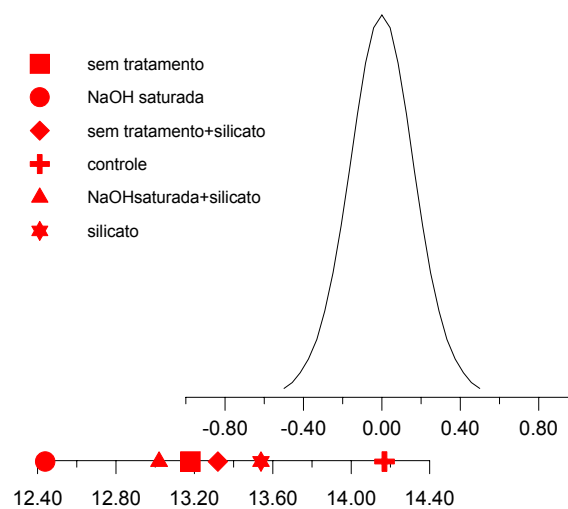


Figura 29: Distribuição t para os valores médios de porcentagem de água absorvida por imersão, dos corpos de prova confeccionados com 10% de borracha de pneu sem tratamento e submetida a tratamento superficial com solução saturada de NaOH, além da adição de silicato de sódio. Graus de liberdade = 12

IV.4.2- Absorção de água por capilaridade

O objetivo do ensaio foi a avaliação da porosidade das preparações em relação à penetração de água por forças capilares. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 30.

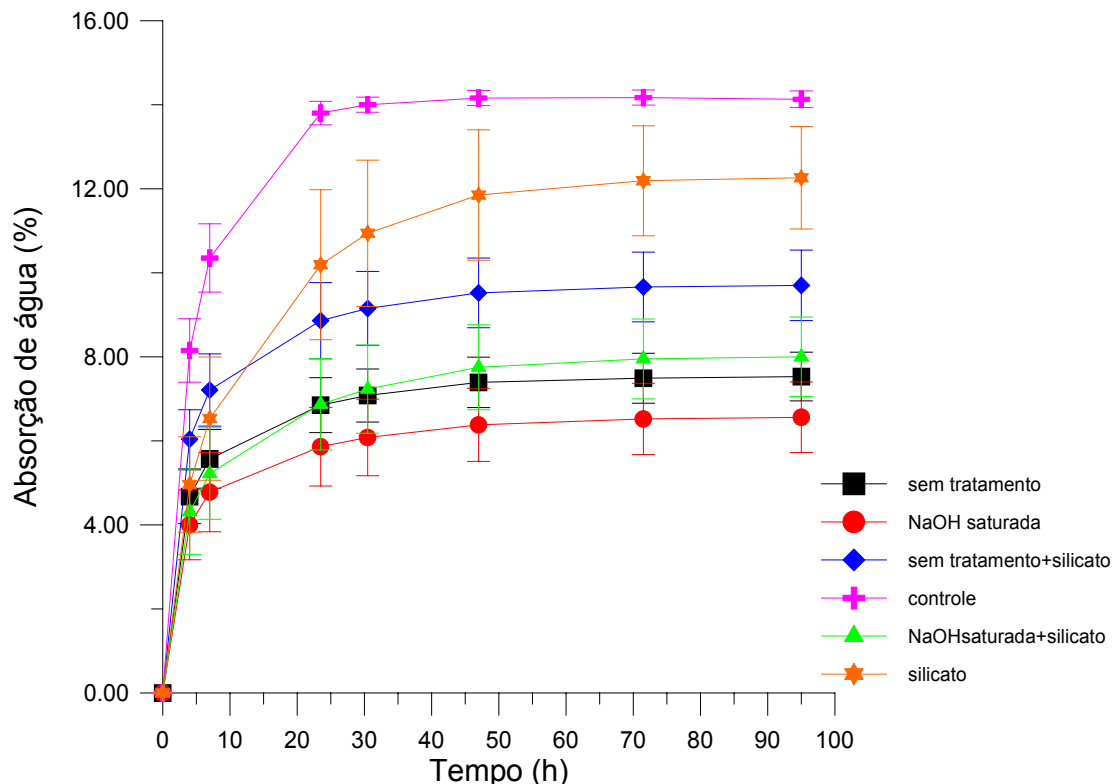


Figura 30: Absorção de água por capilaridade dos corpos de prova confeccionados com 10% de borracha de pneu sem tratamento e submetida a tratamento superficial com solução saturada de NaOH, além da adição de silicato de sódio. Controle são os corpos de prova confeccionados apenas com água e cimento. Médias de triplicatas de corpos de prova. Relação água/cimento = 0,36. Cimento tipo I. Corpos de prova prismáticos com dimensões de 50x29x9mm.

Para os valores de porcentagem de absorção de água apresentados na Figura 30, obteve-se $S^2_T = 26,16$ e $S^2_R = 0,69$, indicando que existe variação significativa entre as preparações. A Figura 31 apresenta o gráfico de distribuição t para este ensaio.

Pode-se observar que existe diferença significativa entre todas as preparações em relação ao controle. As preparações com borracha tratada com solução saturada de NaOH, borracha tratada com solução saturada de NaOH e silicato e borracha sem tratamento são estatisticamente iguais.

A Tabela IX apresenta os valores de absorção de água por capilaridade obtidos. Com exceção da preparação onde se utilizou apenas silicato de sódio, todas as preparações apresentaram valores de absorção de água por capilaridade menores que o controle. Destaca-se as preparações com borracha tratada com solução saturada de NaOH e borracha sem tratamento que apresentaram os melhores desempenhos.

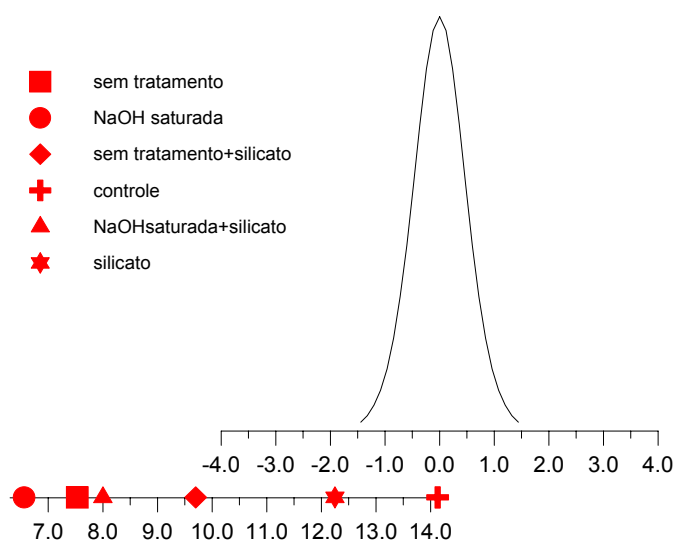


Figura 31: Distribuição t para os valores médios de porcentagem de água absorvida por capilaridade dos corpos de prova confeccionados com 10% de borracha de pneu sem tratamento e submetida a tratamento superficial com solução saturada de NaOH, além da adição de silicato de sódio. Graus de liberdade = 12.

Tabela IX: Absorção de água por capilaridade obtidos para corpos de prova confeccionados com 10% de borracha de pneu sem tratamento e submetida a dois diferentes tipos de tratamento superficial, além da adição de silicato de sódio. Cimento tipo I. Corpos de prova prismáticos com dimensões de 50x29x9mm.

amostra	absorção de água (g.cm^{-2})
controle	$1,34 \pm 0,02$
silicato de sódio	$1,19 \pm 0,12$
borracha tratada com solução saturada de NaOH	$0,58 \pm 0,07$
borracha tratada com solução saturada de NaOH + silicato de sódio	$0,72 \pm 0,07$
borracha sem tratamento	$0,66 \pm 0,05$
borracha sem tratamento + silicato de sódio	$0,86 \pm 0,08$

Os corpos de prova utilizados no ensaio de absorção de água por capilaridade foram secos novamente até peso constante, em estufa a $85 \pm 5^\circ\text{C}$. Realizou-se novamente os ensaios de absorção de água por capilaridade. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 32.

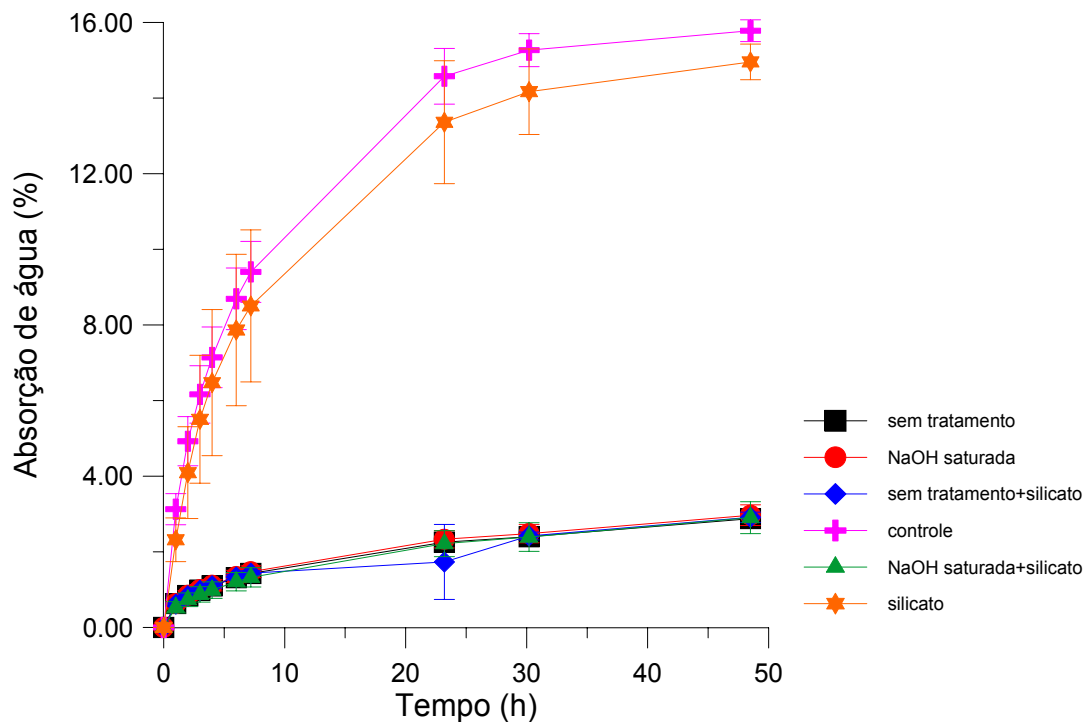


Figura 32: Absorção de água por capilaridade dos corpos de prova expostos a temperatura de $85 \pm 5^\circ\text{C}$, confeccionados com 10% de borracha de pneu sem tratamento e submetida a tratamento superficial com solução saturada de NaOH, além da adição de silicato de sódio. Controle são os corpos de prova confeccionados apenas com água e cimento. Médias de triplicatas de corpos de prova. Cimento tipo I. Corpos de prova prismáticos com dimensões de 50x29x9mm.

O aumento da temperatura resultou numa diminuição significativa na porcentagem de absorção de água por capilaridade para todas as preparações com borracha de pneu, em relação ao ensaio realizado com os mesmos corpos de prova expostos a uma temperatura abaixo de 50°C .

IV.4.3- Densidade

Foram realizados novamente os ensaios de densidade por picnometria de hélio para caracterizar as preparações com relação à densidade. Os resultados são apresentados na Figura 33, que indicam uma variação significativa entre as preparações. As preparações onde se

utilizou somente silicato de sódio e borracha tratada com solução saturada de NaOH apresentam valores de densidade estatisticamente iguais ao controle. As demais preparações apresentam densidades menores que o controle.

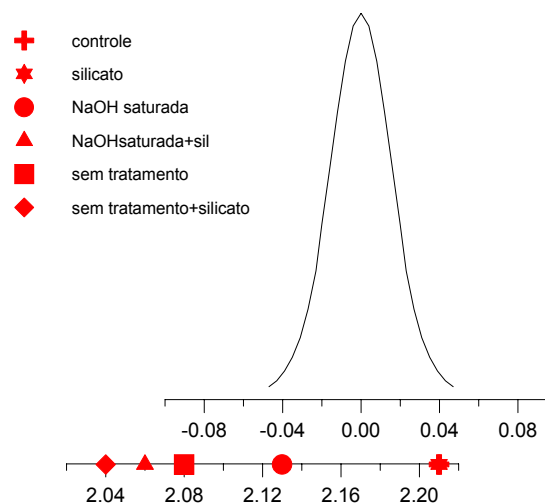


Figura 33: Distribuição t para os valores médios de densidade dos corpos de prova confeccionados com 10% de borracha de pneu sem tratamento e submetida a tratamento superficial com solução saturada de NaOH, além da adição de silicato de sódio. Graus de liberdade = 12.

IV.4.4- Ensaio de resistência à flexão

Ensaio de resistência à flexão foram realizados para avaliar-se a resistência mecânica do material a base de cimento e borracha de pneu. A Figura 34 apresenta um gráfico de desempenho das preparações em função do módulo de ruptura. A média e o desvio padrão foram calculados desconsiderando-se os valores de resistência à flexão obtidos para os corpos cuja fratura deu-se de modo visivelmente atípico, como por exemplo o rompimento fora do centro.

Observa-se que não há diferenças significativas entre as preparações BS, NS e S em relação ao controle. As preparações B (preparação com borracha tratada com solução saturada de NaOH) e N (preparação com borracha sem tratamento) são indistinguíveis e apresentaram valores de módulo de ruptura maiores que o controle.

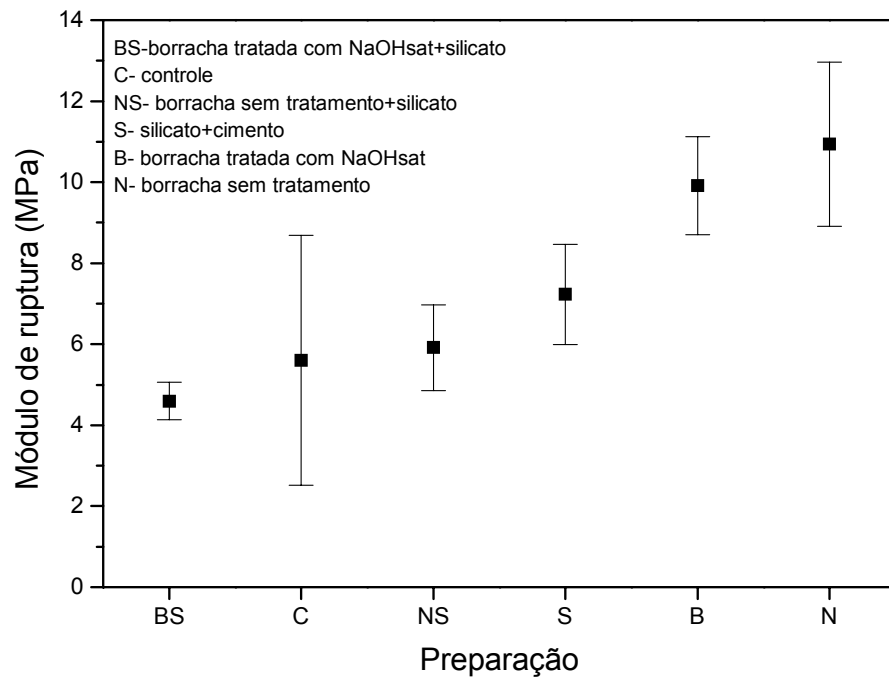


Figura 34: Gráfico de desempenho das preparações com relação a resistência à flexão para corpos de prova confeccionados 10% de borracha. Médias de quintuplicatas. Relação água/cimento = 0,36. Cimento tipo I. Corpos de prova prismáticos com dimensões de 49x10x9 mm.

IV.4.5- Estimativa do módulo de elasticidade

Os gráficos resultantes do ensaio de resistência à flexão foram utilizados para a obtenção de valores estimados do módulo de elasticidade das preparações estudadas, através da inclinação da zona elástica linear inicial. As Figuras 35 e 36 apresentam dois exemplos dos gráficos utilizados. Devido ao baixo módulo de elasticidade das partículas de borracha, em relação ao módulo de elasticidade do cimento, os corpos de prova com borracha são capazes de responder melhor à carga aplicada, com relação ao controle, aumentando a área sob a curva tensão em função da deformação. ⁽⁴⁰⁾

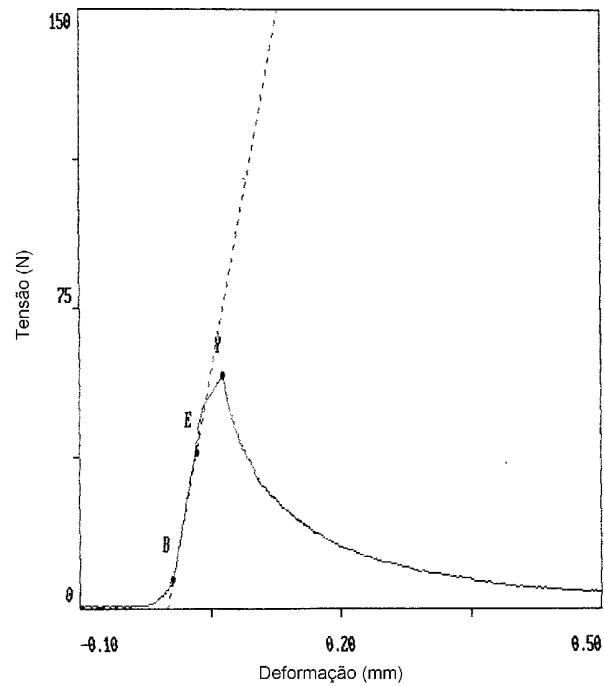


Figura 35: Gráficos de tensão em função do alongamento do corpo de prova contendo 10% de borracha tratada com solução saturada de NaOH.

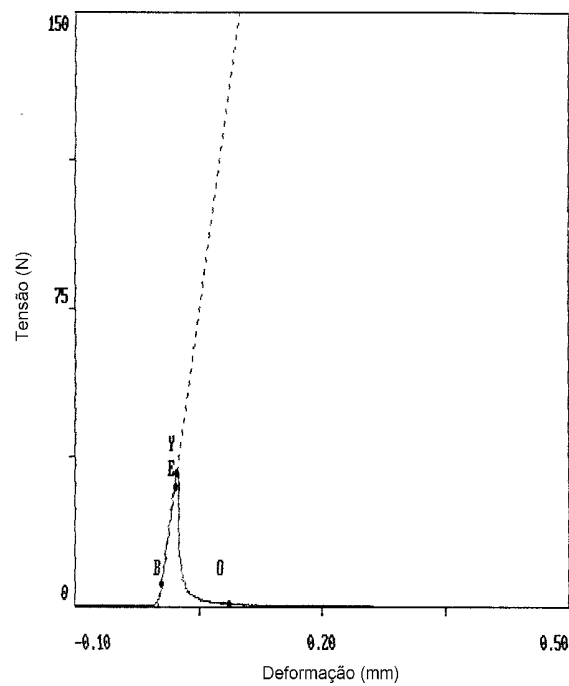


Figura 36: Gráficos de tensão em função do alongamento do corpo de prova controle (apenas água e cimento).

O desempenho das preparações estudadas com relação ao módulo de elasticidade é apresentado na Figura 37. A média e o desvio padrão foram calculados desconsiderando-se os valores obtidos para os corpos cuja fratura deu-se de modo visivelmente atípico, como por exemplo o rompimento fora do centro.

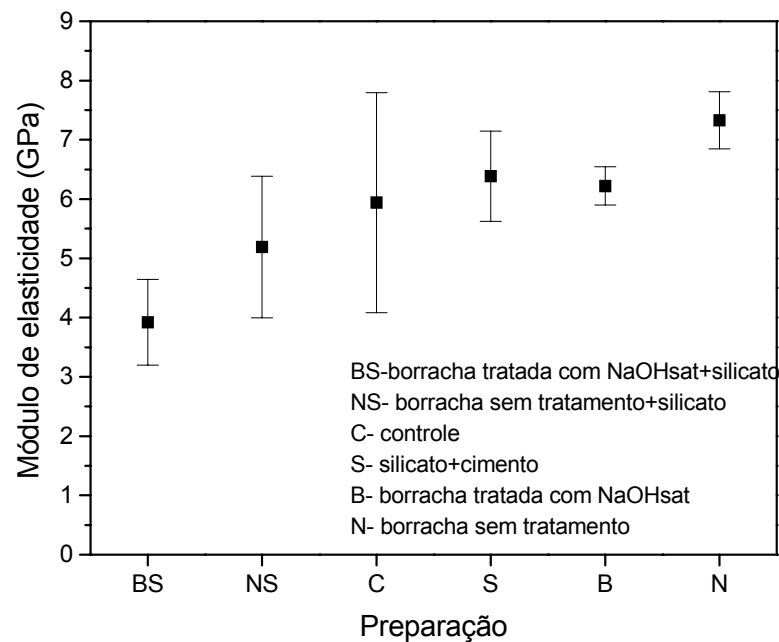


Figura 37: Gráfico de desempenho das preparações com relação a estimativa de módulo de elasticidade para corpos de prova confeccionados 10% de borracha. Médias de quadruplicatas. Relação água/cimento = 0,36. Cimento tipo I. Corpos de prova prismáticos com dimensões de 49x10x9 mm.

Os resultados mostram que não há diferença significativa quanto ao módulo de elasticidade entre as preparações ensaiadas e o controle. No entanto, a reprodutibilidade dos corpos de prova controle é muito ruim quando comparada com os demais corpos de prova, principalmente as preparações B e N.

IV.4.6- Energia total de fratura

Ensaio de energia total de fratura foram realizados para avaliar a resistência mecânica do material, relacionado ao efeito de adesão entre a borracha e a matriz de cimento. A Figura 38 apresenta um gráfico de desempenho das preparações em função do energia total de fratura. A média e o desvio padrão foram calculados desconsiderando-se os valores obtidos para os corpos cuja fratura deu-se de modo visivelmente atípico.

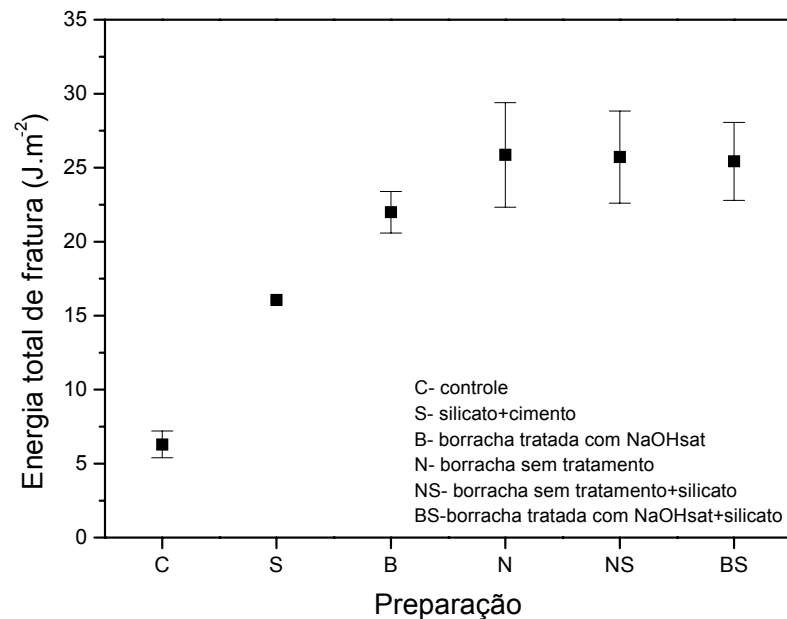


Figura 38: Gráfico de desempenho das preparações com relação aos valores de energia total de fratura para corpos de prova confeccionados 10% de borracha. Médias de triplicatas (exceto para a preparação S, experimento único). Relação água/cimento = 0,36. Cimento tipo I. Corpos de prova prismáticos com dimensões de 49x10x9 mm.

Os resultados indicam que a adição de borracha promove um aumento significativo na energia total de fratura. Não observa-se diferenças significativas entre as preparações onde se utilizou borracha tratada com NaOH e sem tratamento, com ou sem adição de silicato de sódio.

IV.4.7- Microscopia eletrônica de varredura

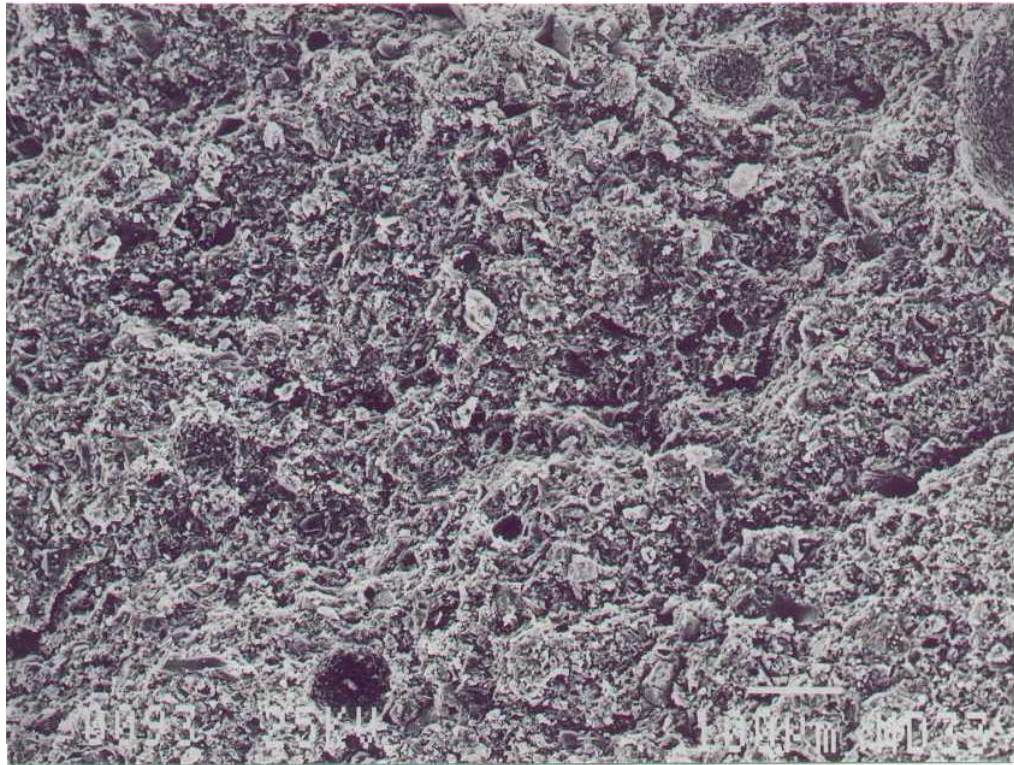
A influência do tratamento superficial na borracha com relação a adesão à matriz de cimento foi estudada por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 39 apresenta duas micrografias representativas da superfície do corpo de prova controle e contendo 10% de borracha. Como esperado, não é possível, por SEI, distinguir as partículas de borracha da matriz de cimento, uma vez que a geometria da borracha é irregular e, desta forma, apresentam-se topograficamente como uma superfície uniforme. A observação por BEI permitiu observar diferenças de contraste eletrônico que distinguem o cimento (inorgânico) da borracha (orgânica).

As Figuras 40 a 44 apresentam micrografias eletrônicas de corpos de prova contendo 10% de borracha sem tratamento e tratada com solução saturada de NaOH. Para a preparação

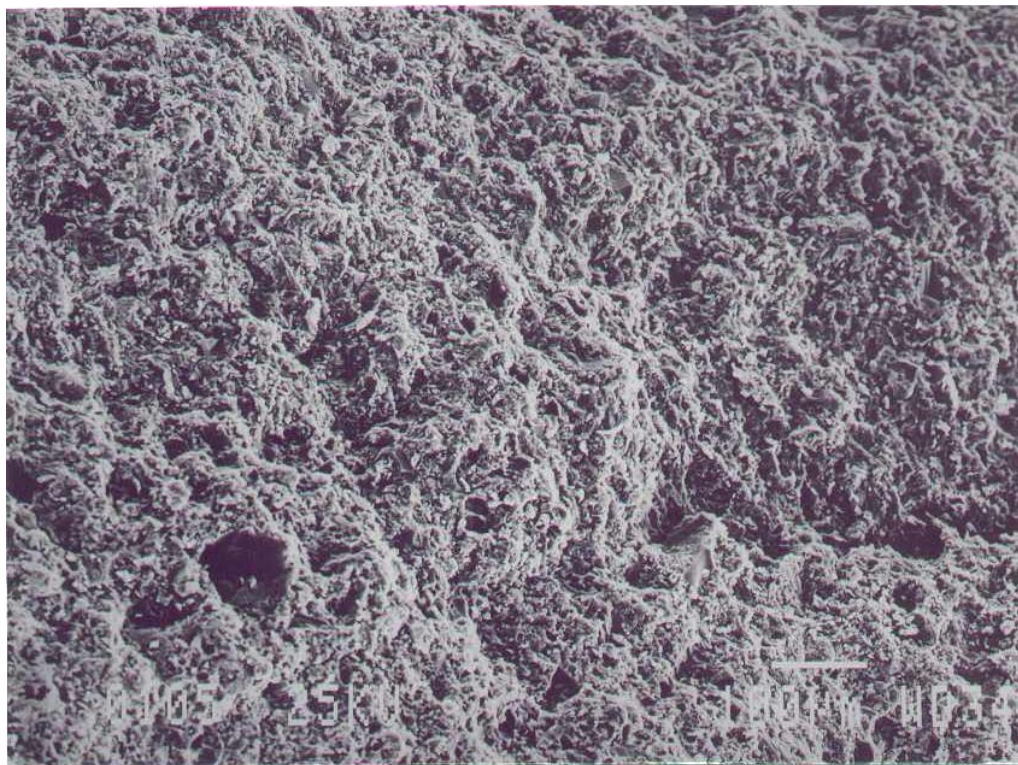
onde foi utilizada borracha sem tratamento observa-se descontinuidades na interface borracha-matriz, indicando uma adesão pobre entre essas partículas e a pasta de cimento. No caso das preparações contendo borracha tratada com solução saturada de NaOH, não é observada nenhuma descontinuidade na interface borracha-matriz, indicando que as partículas de borracha estão muito melhor aderidas à matriz de cimento. Nas micrografias apresentadas na Figura 44, vê-se que, após a fratura, parte da borracha permanece na matriz de cimento. Observa-se também um aspecto liso na superfície da matriz após o arrancamento de parte da borracha, indicando um contato direto entre a pasta de cimento e a partícula.

Uma vez que a borracha tratada aderiu mais à matriz, o corpo de prova contendo esta borracha foi esmerilhado e a superfície foi observada por microscopia eletrônica de varredura para que o efeito de um processo de abrasão agressivo na adesão das partículas à matriz de cimento fosse avaliado. A Figura 45 apresenta as micrografias obtidas. Observa-se uma descontinuidade em torno de toda a partícula de borracha, ocasionada pelo esmerilhamento. No entanto, mesmo com o esmerilhamento, as partículas não são arrancadas da matriz de cimento.

Foram observados também os corpos de prova utilizados no ensaio de absorção de água por capilaridade, que foram deixados em estufa a 85 ± 5 °C e mostraram diminuição significativa na porcentagem de absorção de água. As micrografias apresentadas na Figura 46 mostram que a partícula de borracha está bem aderida à matriz de cimento; o aumento de temperatura de exposição do corpo de prova pode ter provocado uma melhor adesão devido a uma espécie de moldagem da partícula de borracha à matriz.



(a)



(b)

Figura 39: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura de corpo de prova: (a) controle e (b) contendo 10% de borracha tratada com solução 1M de NaOH. Obtidas por SEI. (FMC/ LME-IF-USP)

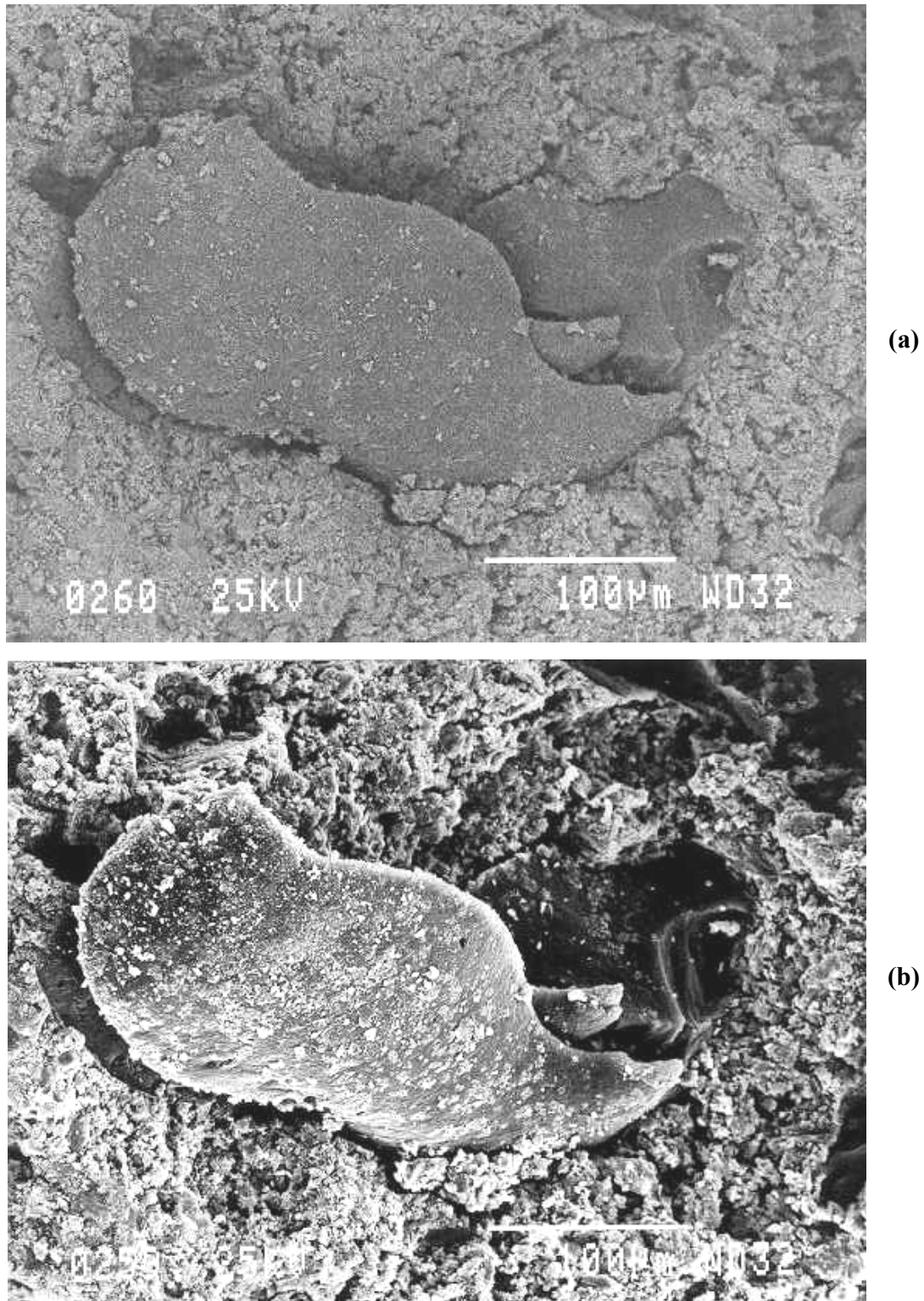
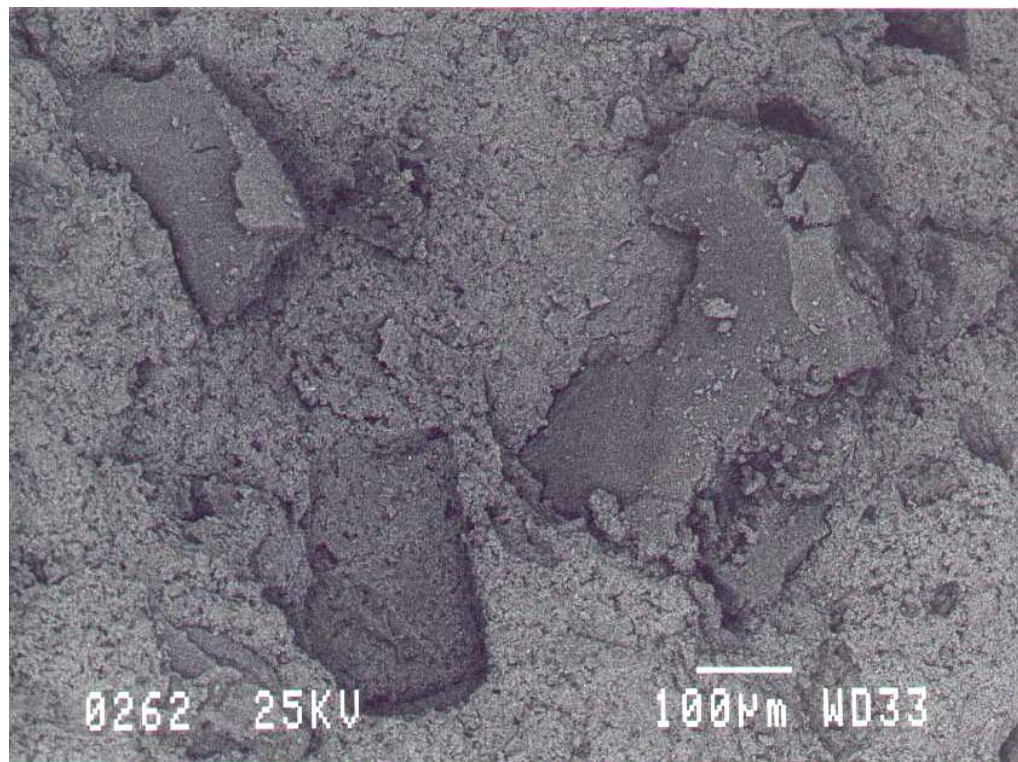
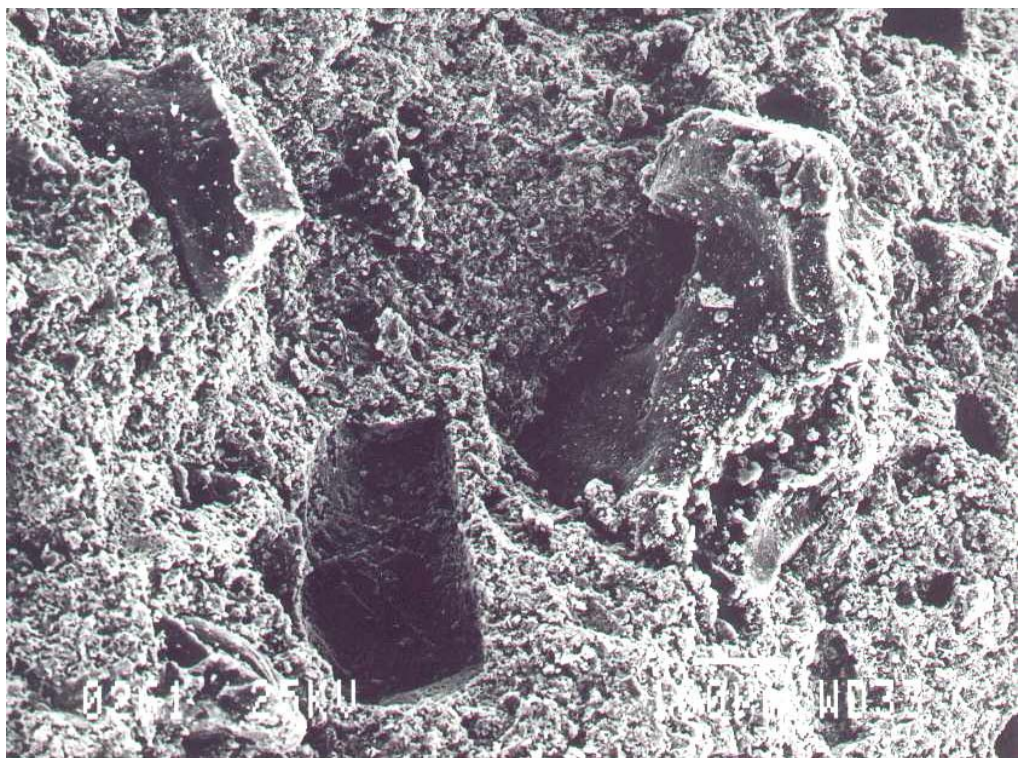


Figura 40: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura de corpo de prova contendo 10% de borracha sem tratamento. (a) obtida por BEI, (b) obtida por SEI. (FMC/ LME-IF-USP)

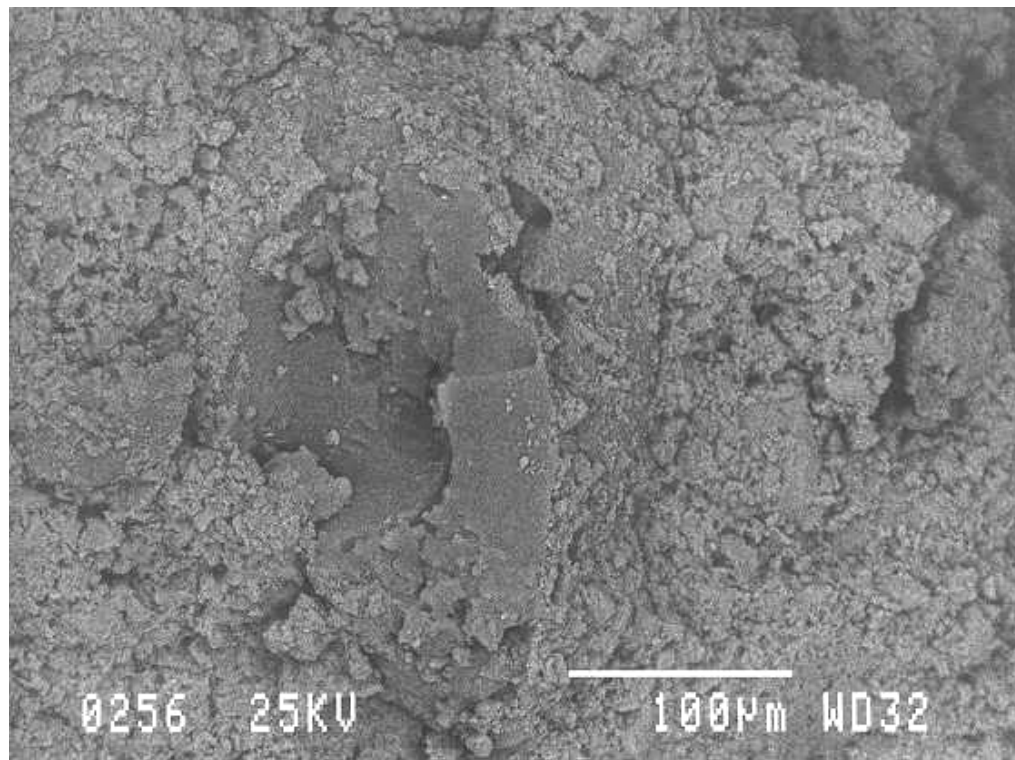


(a)

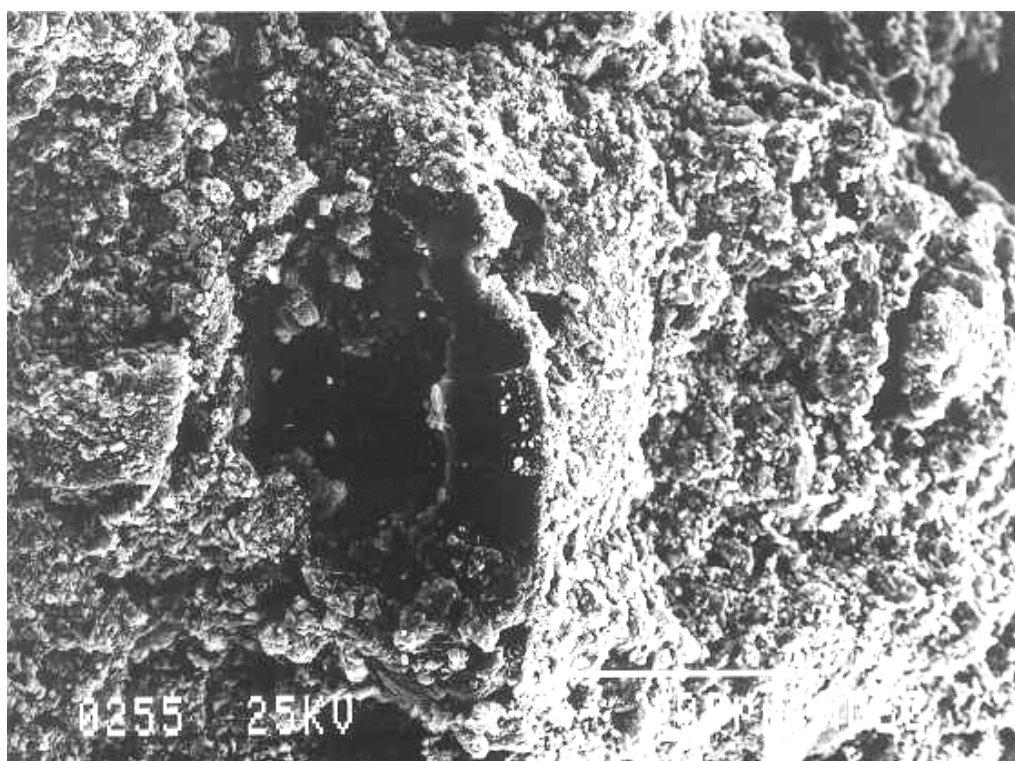


(b)

Figura 41: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura de corpo de prova contendo 10% de borracha sem tratamento. (a) obtida por BEI, (b) obtida por SEI. (FMC/ LME-IF-USP)

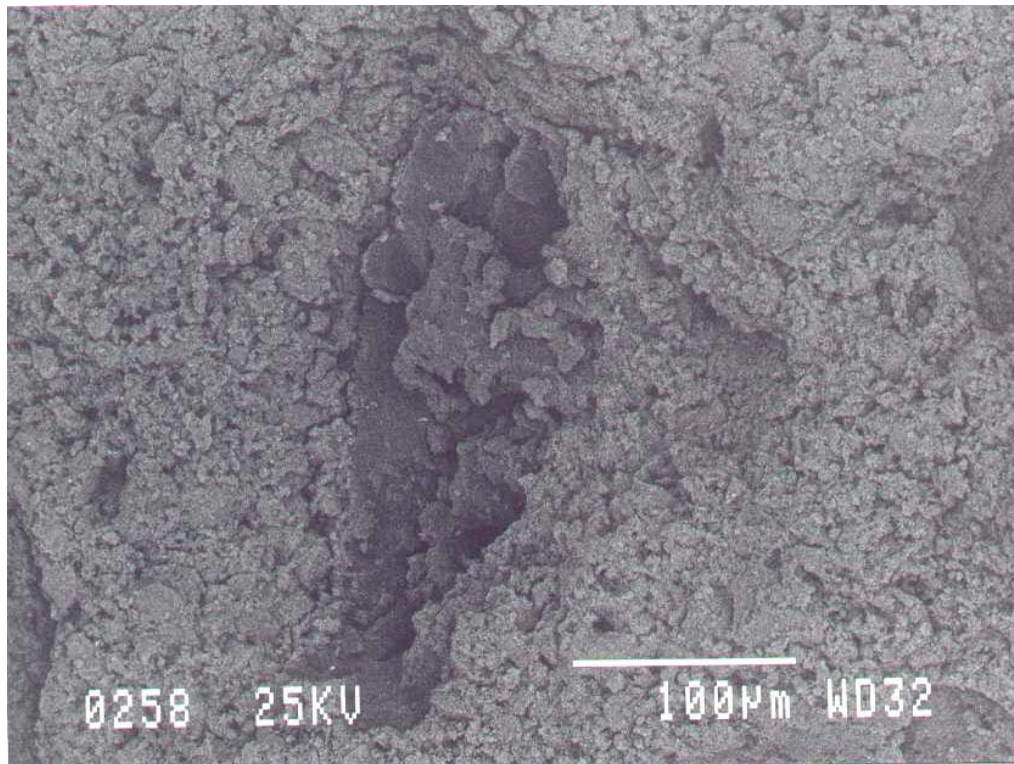


(a)

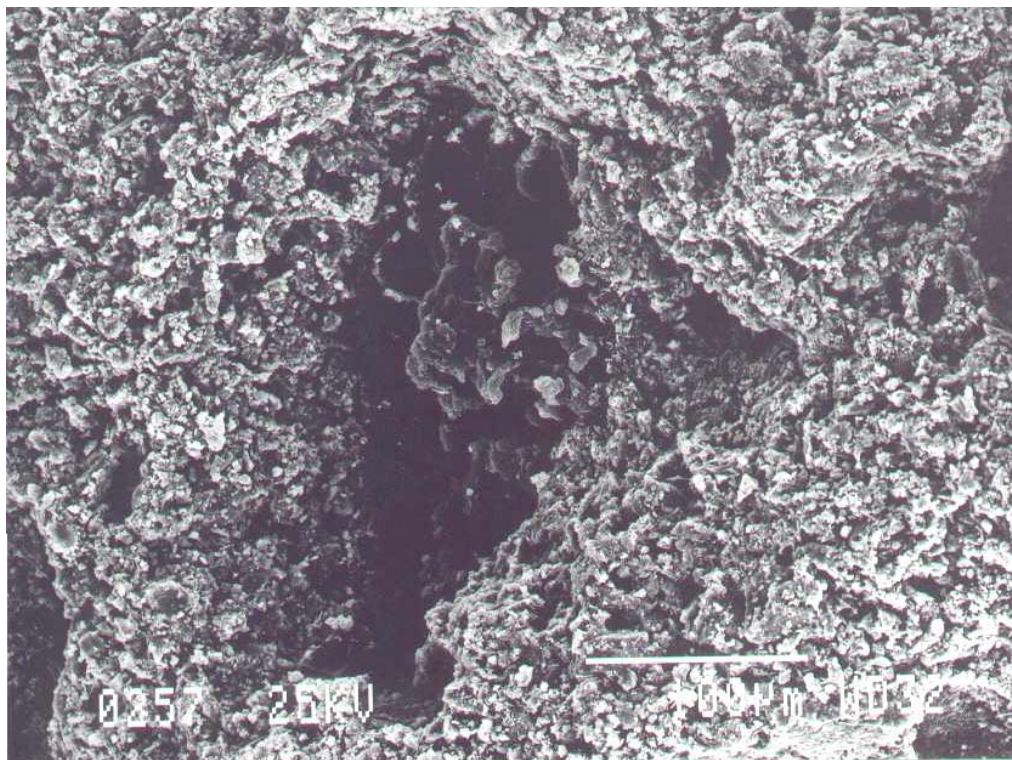


(b)

Figura 42: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura de corpo de prova contendo 10% de borracha tratada com NaOH (sat). (a) obtida por BEI, (b) obtida por SEI. (FMC/LME-IF-USP)

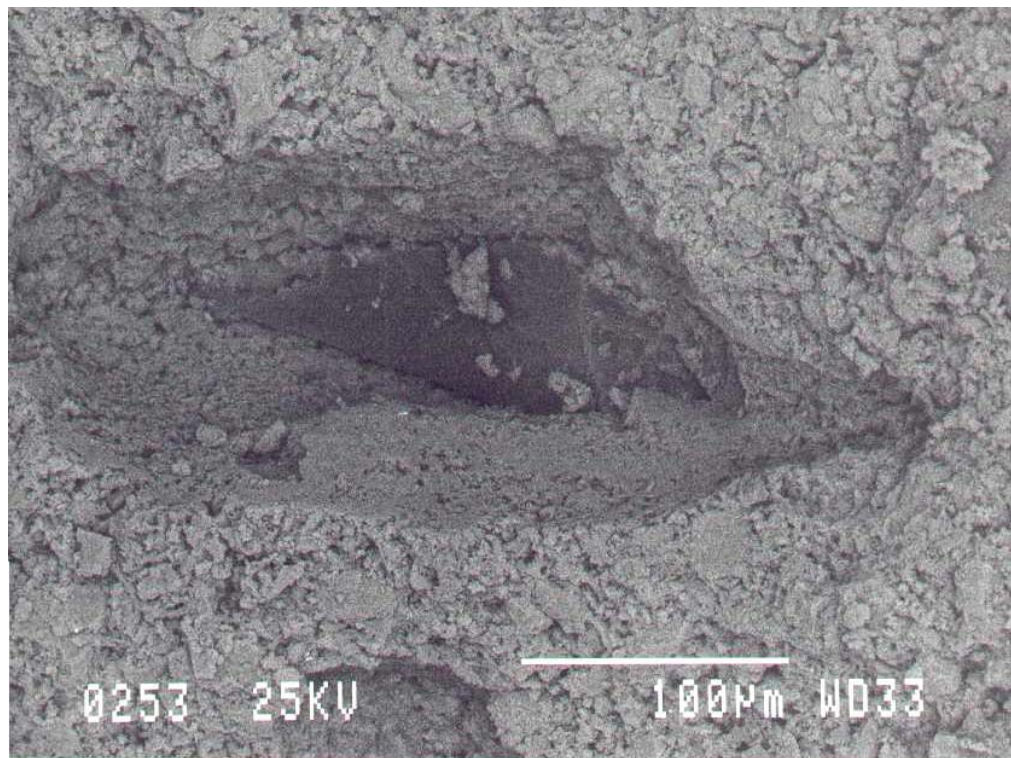


(a)

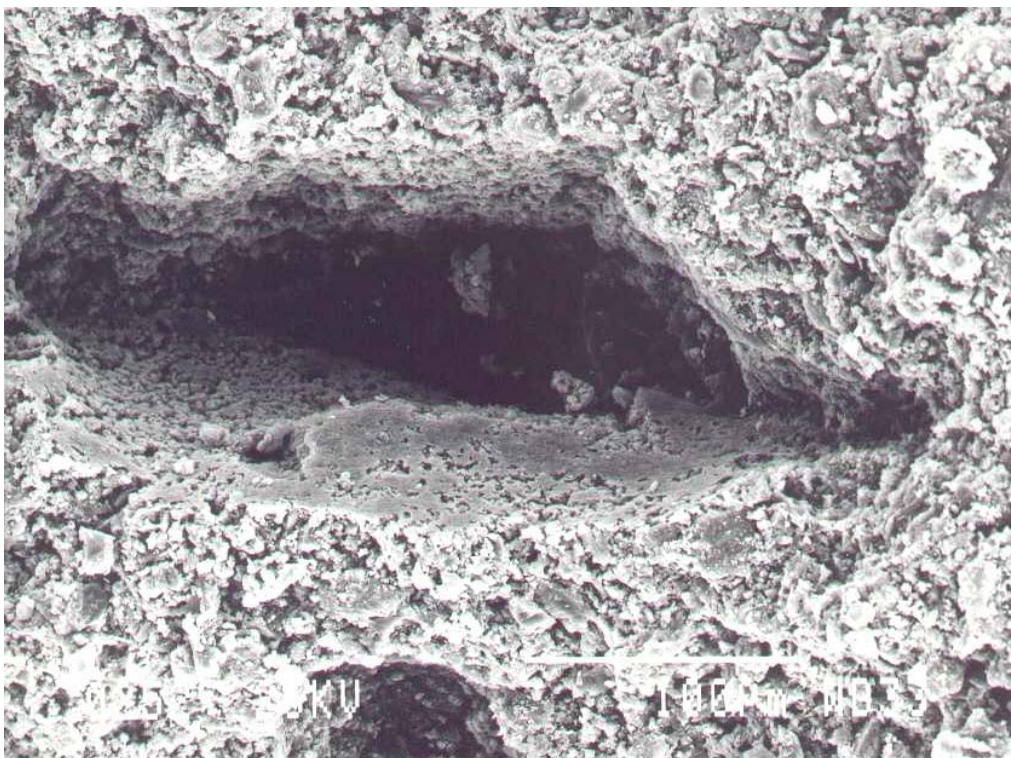


(b)

Figura 43: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura de corpo de prova contendo 10% de borracha tratada com NaOH (sat). (a) obtida por BEI, (b) obtida por SEI. (FMC/LME-IF-USP)



(a)



(b)

Figura 44: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura de corpo de prova contendo 10% de borracha tratada com NaOH (sat). (a) obtida por BEI, (b) obtida por SEI. (FMC/LME-IF-USP)

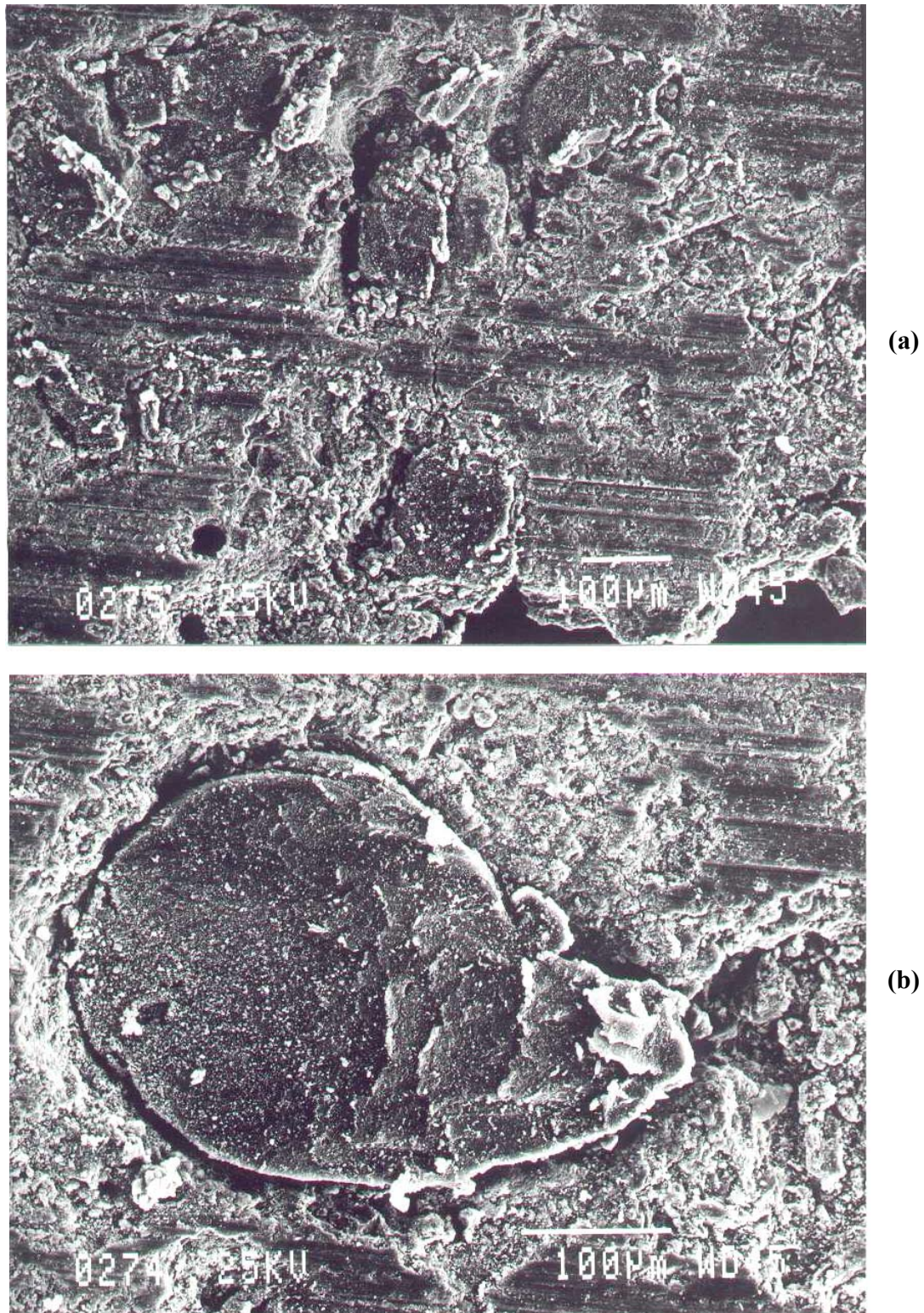


Figura 45: (a) Micrografia eletrônica de varredura, obtidas por SEI, da superfície de corpo de prova contendo 10% de borracha tratada com solução saturada de NaOH, após esmerilhamento. (b) ampliação de uma região de outra micrografia da superfície esmerilhada. (FMC/ LME-IF-USP)

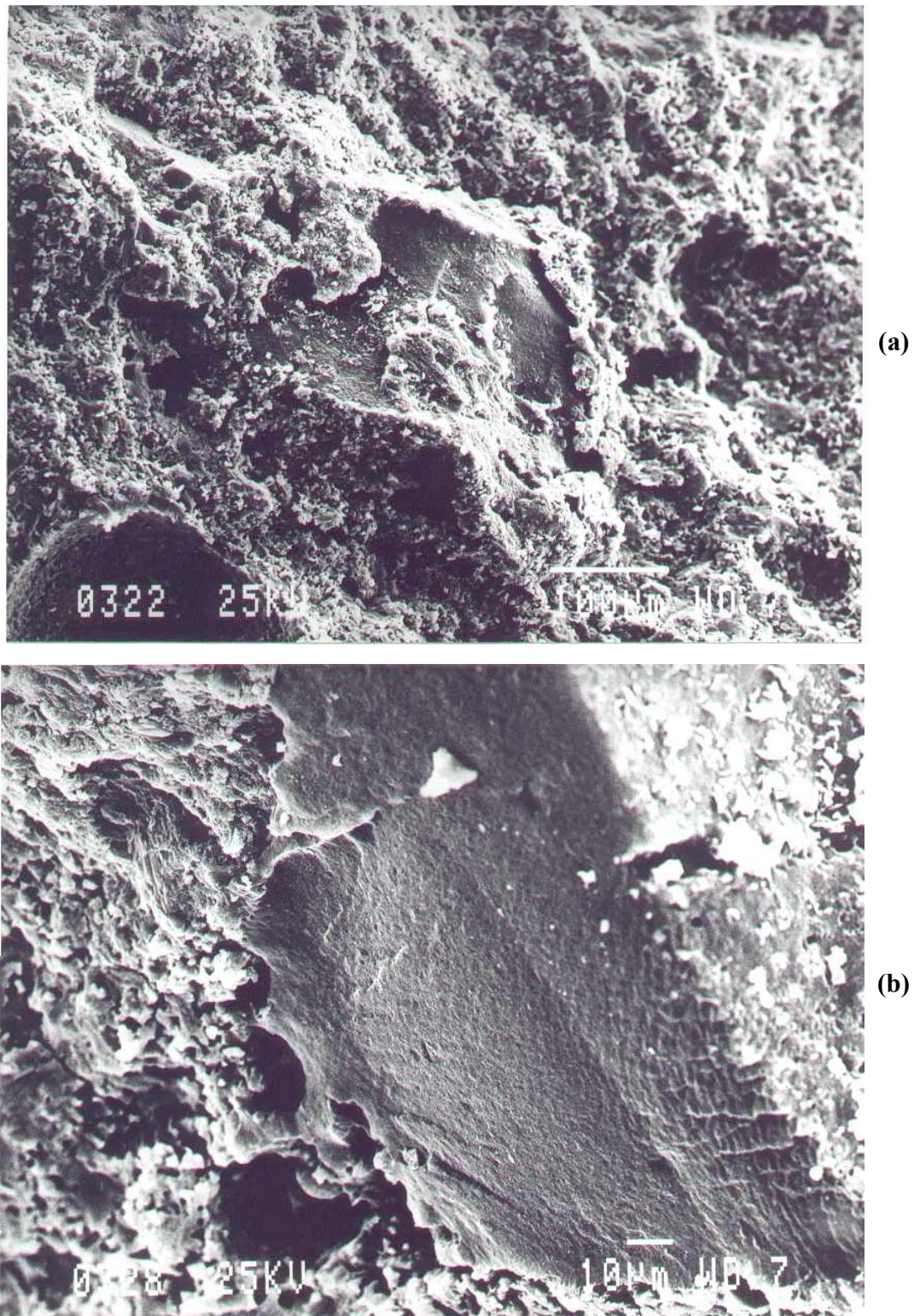


Figura 46: (a) Micrografia eletrônica de varredura, obtidas por SEI, da superfície de fratura de corpo de prova contendo 10% de borracha tratada com solução saturada de NaOH, exposto a temperatura de 85 ± 5 °C. (b) ampliação de uma região da micrografia. (FMC/ LME-IF-USP)

IV.5- APLICABILIDADE DO MATERIAL A BASE DE CIMENTO E BORRACHA DE PNEUS

Foram realizados ensaios de resistência à compressão, retração por secagem, determinação de tempos de pega e resistência à abrasão para caracterizar mais algumas das propriedades do material a base de cimento e borracha de pneu. Esperava-se também obter mais dados que permitissem avaliar o efeito do tratamento superficial aplicado na adesão da borracha à matriz de cimento e que tipo de aplicação prática poderia ter o material desenvolvido.

IV.5.1- Ensaios de resistência à compressão

A resistência à compressão é amplamente usada como um indicador geral de resistência mecânica dos materiais a base de cimento. A Tabela X apresenta os valores de resistência à compressão obtidos. Podemos observar que o tratamento superficial da borracha não afetou significativamente a resistência à compressão do material. Com a adição da borracha obteve-se valores de resistência menores que o controle, o que era esperado.

Tabela X: Resistência à compressão de corpos de prova controle (apenas água e cimento) e contendo 10% de borracha de pneu sem tratamento e tratada com solução saturada de NaOH. Médias de triplicatas de corpos de prova. Relação água/cimento = 0,36. Cimento CPIIE32. Corpos de prova cilíndricos com dimensões de 100x50mm.

amostra	resistência à compressão (MPa)
controle	43,1 ± 3,2
borracha sem tratamento	29,4 ± 3,1
borracha tratada com solução saturada de NaOH	28,1 ± 3,5

IV.5.2- Ensaios de resistência à abrasão

Pasta de cimento geralmente não apresenta boa resistência à abrasão. No caso do concreto, o desempenho em relação à abrasão depende da dureza do agregado utilizado. Como a borracha de pneu é um agregado mole, um bom desempenho do material a base de cimento e borracha de pneu em relação à abrasão não era esperado. Este ensaio teve como objetivo avaliar o efeito do tratamento superficial nas propriedades de adesão da borracha com o cimento. A Figura 47 apresenta um gráfico de porcentagem de perda de massa por abrasão

em função do número de ciclos. Após 600 ciclos, o ensaio em um dos corpos de prova com borracha sem tratamento foi interrompido pois o desgaste atingiu o substrato (placa de amianto). Os resultados mostram que a preparação onde se utilizou borracha tratada com solução saturada de NaOH perdeu massa equivalente ao controle e muito menos massa que a preparação com borracha sem tratamento, comprovando que o tratamento superficial aplicado melhorou a aderência das partículas à matriz de cimento.

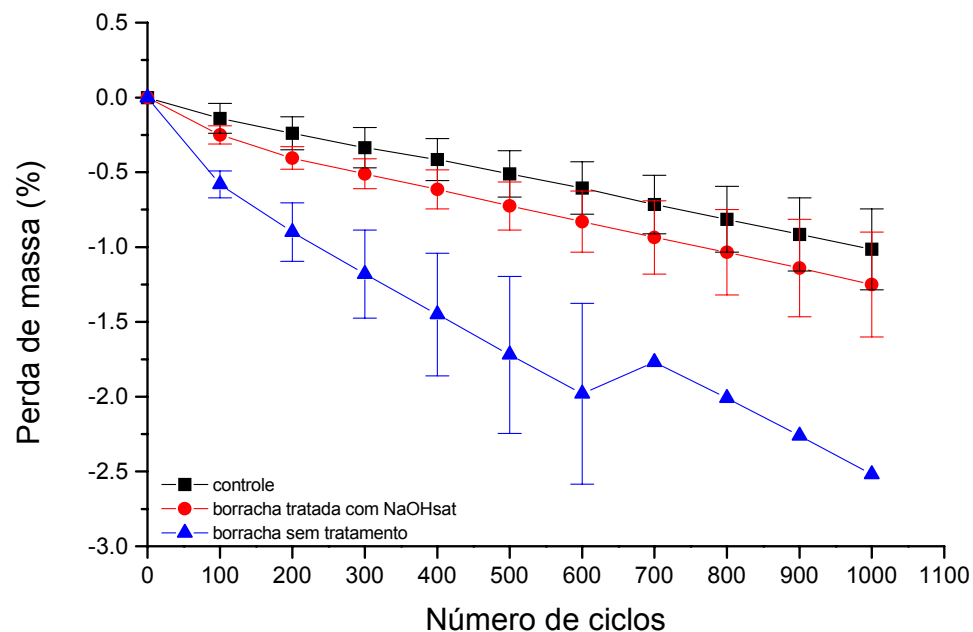


Figura 47: Perda de massa por abrasão de corpos de prova controle (apenas água e cimento) e contendo 10% de borracha de pneu sem tratamento e tratada com solução saturada de NaOH. Médias de duplicatas de corpos de prova. Relação água/cimento = 0,36. Cimento CPIIE32. Corpos de prova com dimensões de 100x100x5mm.

IV.5.3- Ensaios de retração por secagem

Quando a água é removida da pasta de cimento devido a fatores externos, como a evaporação, gera-se uma pressão capilar negativa que faz com que o volume da pasta se contraia, causando, por exemplo, rachaduras. A adição de agregados à pasta de cimento melhora este processo de retração por secagem.⁽⁵⁾ A Figura 48 apresenta um gráfico de retração por secagem em função do tempo para corpos de prova confeccionados com borracha sem tratamento e tratada com solução saturada de NaOH, além do controle. Observa-se que as preparações com borracha retraíram mais que o controle. Nenhuma diferença é observada entre as preparações com borracha tratada e sem tratamento.

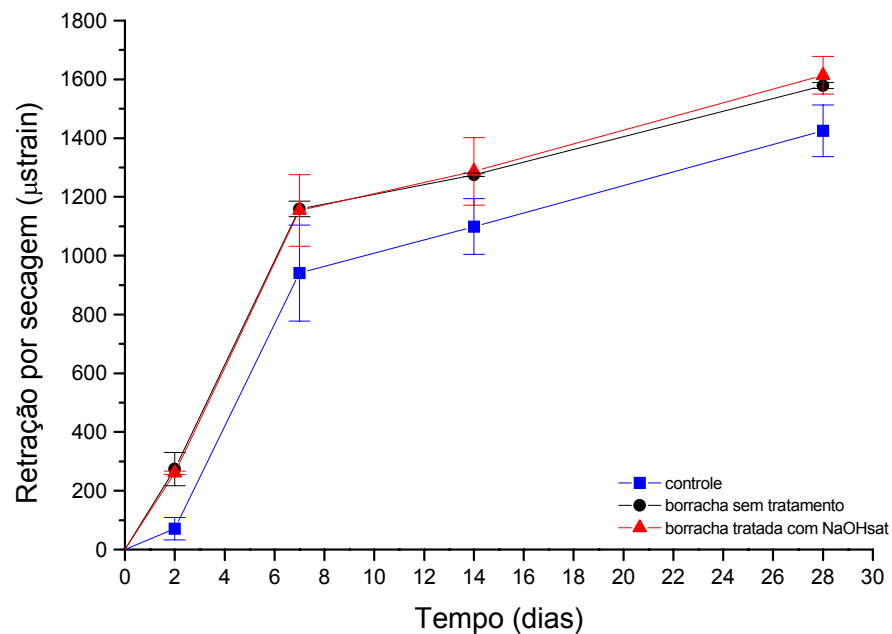


Figura 48: Retração por secagem de corpos de prova controle (apenas água e cimento) e contendo 10% de borracha de pneu sem tratamento e tratada com solução saturada de NaOH. Médias de duplicatas de corpos de prova. Relação água/cimento = 0,36. Cimento CPIIE32. Corpos de prova prismáticos com dimensões de 283x25x25mm.

IV.5.4- Determinação de tempo de pega

As reações entre cimento e água são as causas básicas da pega do material a base de cimento. No entanto, segundo a literatura, o tempo de pega do concreto não coincide com o tempo de pega do cimento com o qual é feito esse concreto.⁽¹⁾ O objetivo desse ensaio foi avaliar a influência da adição da borracha nos tempos iniciais e finais de pega. A Tabela XI apresenta os resultados obtidos e mostra que a inclusão da borracha não altera significativamente os tempos de pega.

Tabela XI: Tempos de pega de corpos de prova controle (apenas água e cimento) e contendo 10% de borracha de pneu sem tratamento. Relação água/cimento = 0,36. Cimento CPIIE32.

amostra	Tempo de pega	
	inicial	final
controle	5h03	5h40
borracha sem tratamento	4h51	5h40

V- DISCUSSÃO

V.1- OS TRATAMENTOS SUPERFICIAIS APLICADOS

A literatura descreve que para melhorar as propriedades dos materiais a base de cimento e borracha de pneus, além de uma granulometria menor, um tratamento superficial adequado para a borracha deveria ser desenvolvido.^(24,34-42) Quando se pretende desenvolver um material de engenharia, o custo dos componentes desse material é muito importante. Neste aspecto, procurou-se escolher tratamentos superficiais de baixo custo. Por exemplo, o hidróxido de sódio utilizado no tratamento (US\$5,00/quilo) poderia ser substituído por soda cáustica (US\$1,50/quilo).

Deixando-se as partículas de borracha em água, sob agitação, constatou-se que elas se misturavam com a água depois de determinado tempo, indicando que essas partículas não eram totalmente hidrofóbicas, ou seja, já possuíam grupos polares na sua superfície. Sabe-se que superfícies poliméricas contêm grupos carboxílicos gerados no processamento do polímero.⁽⁵⁶⁾ Além desses grupos, o negro de fumo utilizado na confecção da borracha de pneus também possui muitos grupos superficiais hidrofílicos. Foram escolhidos tratamentos superficiais que pudessem aumentar a hidrofilicidade da superfície das partículas de borracha, para que a adesão entre elas e a matriz de cimento fosse melhorada.

O tratamento superficial com água foi utilizado como controle interno e teve por objetivo a retirada de impurezas e contaminantes superficiais, introduzidos durante o processo de moagem, além da possível retirada de gases adsorvidos na superfície. É descrito na literatura que o tratamento superficial com solução de HNO_3 foi aplicado, sem sucesso, com o objetivo de criar grupos polares na superfície da borracha.⁽²⁴⁾ A utilização de um tratamento superficial com ácido foi mantida, usando-se um ácido diferente do descrito na literatura. Com o tratamento com H_2SO_4 , que também é um oxidante, esperava-se gerar grupos carboxílicos na superfície da borracha, tornando-a mais hidrofílica, além de criar grupos ácidos na superfície da borracha e do negro de fumo, que interagiriam quimicamente com a matriz básica de cimento, sem a geração de gás, que ocorre com o tratamento com o HNO_3 . Com o tratamento com NaOH , esperava-se compatibilizar melhor a superfície da borracha com a matriz de cimento, hidrolisando grupos ácidos já

existentes.^(56, 57) A Figura 49 apresenta um esquema dos mecanismos de reação esperados para os tratamentos aplicados na borracha de pneu.⁽⁵⁸⁻⁶²⁾

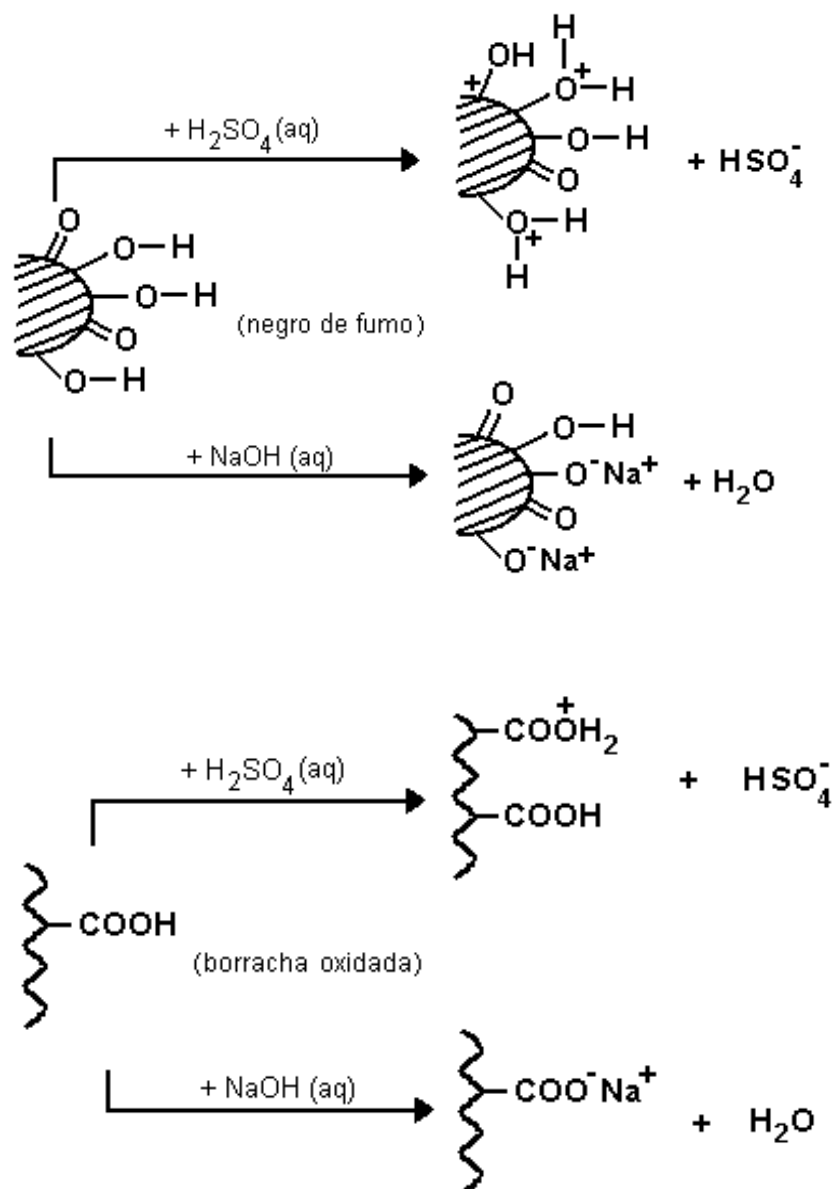


Figura 49: Esquema de alguns dos mecanismos de reação esperados com os tratamentos superficiais da borracha de pneu.

Elastômeros são quimicamente resistentes a soluções salinas aquosas, bases e ácidos não oxidantes e são menos resistentes a solventes apolares e ácidos oxidantes.⁽¹⁶⁾

Obviamente, esta resistência depende, por exemplo, do tempo de exposição. Raghavam e colaboradores⁽⁴¹⁾ avaliaram a estabilidade química de pedaços de pneus expostos por 4 meses a uma solução de NaOH (pH 10). Ensaio de tração foram realizados e constatou-se que as amostras mantiveram suas características mesmo após esse longo tempo de exposição a um meio fortemente básico. As partículas de borracha utilizadas nesse trabalho foram tratadas superficialmente com água e soluções de H_2SO_4 e NaOH por um período de 15 minutos. Como o tempo de tratamento foi curto, é mais provável que os tratamentos aplicados influenciem mais nas características superficiais do negro de fumo presente na borracha do que na sua cadeia polimérica.

V.2- ADESÃO ENTRE A BORRACHA E A MATRIZ DE CIMENTO

Esperava-se que a borracha tratada com H_2SO_4 apresentasse um maior número de grupos carboxílicos e que aderisse melhor à matriz de cimento. No entanto, as preparações onde se utilizou borracha tratada com NaOH apresentaram desempenhos que indicaram melhor adesão entre essas partículas e a matriz. Não se descarta a hipótese de que após o tratamento superficial com o ácido a borracha tenha realmente se tornado mais hidrofílica com relação à borracha tratada com base. No entanto, a borracha tratada com NaOH compatibilizou melhor com a matriz de cimento, como mostram os resultados exploratórios de absorção de água e resistência ao ataque ácido. Tentou-se realizar ensaios de medida de ângulo de contato em lascas de pneu, porém, o método utilizado não permitiu os cálculos dos ângulos com precisão satisfatória. Em trabalho anterior, avaliou-se a estabilidade de fibras de polipropileno em meios agressivos aos materiais a base de cimento e constatou-se que, quando as fibras são expostas a uma solução 0,1M de NaOH a 25°C, tem-se um aumento de 10% na quantidade de grupos carboxílicos gerados, caracterizados por microespectroscopia no infravermelho, em relação às fibras expostas a uma solução 0,1M de H_2SO_4 , nas mesmas condições, o que explicaria os melhores resultados obtidos para as preparações com borracha tratada com NaOH.⁽⁶³⁾ O silicato de sódio tem sido utilizado com sucesso como agente de acoplamento em materiais a base de cimento.^(64, 65) Como o tratamento básico se mostrou adequado, acreditava-se que a utilização de silicato de sódio, que é muito alcalino e tem características adesivas, pudesse favorecer a adesão entre as partículas de borracha e a matriz de cimento. No entanto, a adição de silicato de sódio

influenciou negativamente o desempenho das preparações, na maioria dos ensaios onde foi utilizado. É provável que outra metodologia de aplicação do silicato de sódio seja mais adequada.

Define-se zona de transição do concreto como a região entre o agregado graúdo e a pasta de cimento, formada por cristais de etringita e hidróxido de cálcio. A zona de transição tem propriedades diferentes da matriz da pasta e é responsável pela resistência mecânica dos materiais a base de cimento. No concreto, a zona de transição é responsável pela adesão entre os agregados inorgânicos e a pasta de cimento.⁽¹⁾ Baseando-se nas considerações feitas por Farran⁽⁶⁶⁾ sobre as formas de aderência entre as fases sólidas dos materiais a base de cimento, e nos resultados obtidos, pode-se imaginar duas formas de aderência entre as partículas de borracha e a matriz de cimento:

- 1- uma aderência química, causada pelo aumento da hidrofiliabilidade da superfície das partículas de borracha, na qual os cristais de cimento dão continuidade às partículas de borracha. Esta aderência foi comprovada para as preparações onde se utilizou borracha tratada com NaOH, nos ensaios de resistência à abrasão e microscopia eletrônica de varredura.
- 2- uma aderência mecânica, já que as partículas são irregulares e rugosas, onde as partículas finamente cristalizadas do cimento hidratado encerram as protuberâncias e as asperezas da superfície das partículas de borracha. Este mecanismo de adesão foi observado nas preparações através das micrografias eletrônicas do corpo de prova esmerilhado.

V.3- EFEITO DA ADIÇÃO DA BORRACHA DE PNEUS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO MATERIAL

Conforme apresentado na parte experimental, em alguns dos ensaios mecânicos realizados foram utilizados corpos de prova com dimensões muito pequenas, quando comparado aos corpos de prova utilizados nos mesmos ensaios descritos na literatura, tornando impossível a comparação dos valores numéricos obtidos neste trabalho com a literatura, já que os resultados dos ensaios dependem das dimensões dos corpos de prova ensaiados.⁽⁶⁷⁻⁶⁹⁾ Outro ponto importante é que na maioria dos trabalhos da literatura utiliza-se concreto nos ensaios e, neste trabalho, foi utilizada somente pasta de cimento. Além

disso, em alguns dos ensaios realizados, os corpos de prova foram retificados e podem ter sofrido algum dano durante este procedimento. Mesmo não sendo possível a comparação dos valores numéricos obtidos com a literatura, a comparação dos valores obtidos nos ensaios com o controle torna perfeitamente aceitáveis as considerações feitas a respeito dos resultados obtidos.

A resistência à compressão aos 28 dias, determinada através de um ensaio padrão de compressão uniaxial, é aceita universalmente como um índice geral da resistência do material a base de cimento.⁽¹⁾ Nenhuma diferença significativa foi observada entre as preparações onde se utilizou borracha tratada com NaOH e sem tratamento. Esperava-se que a resistência à compressão fosse melhorada para as preparações com borracha tratada com NaOH, uma vez que constatou-se, por outros ensaios, maior adesão entre essas partículas e a matriz de cimento, com relação à borracha sem tratamento. Lee e colaboradores⁽²⁴⁾ avaliaram a resistência à compressão de corpos de prova de pasta de cimento ($a/c = 0,40$) curados em condições úmidas por 14 dias, e 2 a 6% de borracha de pneus com dimensões de 2mm. Utilizando-se 4% de borracha verificou-se uma diminuição de 27% na resistência à compressão em relação ao controle (apenas água e cimento). Utilizando-se 6% de borracha, a diminuição foi de 41%. Os autores constataram que a resistência à compressão diminuiu linearmente com o aumento da quantidade de borracha utilizada. Neste trabalho, observou-se uma diminuição de 33% nos valores de resistência à compressão para as preparações contendo 10% de borracha tratada com solução saturada de NaOH e sem tratamento. O resultado indica que foi obtido um material com resistência muito superior ao descrito na literatura e que a diminuição do tamanho de partícula de borracha utilizado realmente influencia no desempenho do material.

Na maioria dos trabalhos da literatura sobre materiais a base de cimento e borracha de pneus, são utilizadas partículas de borracha com dimensões em torno de 2mm ou mais. Os autores sugerem que uma diminuição no tamanho das partículas levaria a um melhor desempenho do material. Lee e colaboradores⁽²⁴⁾ utilizaram borracha com cerca de 0,2mm de diâmetro em pasta de cimento num ensaio de resistência a ciclos gelo-degelo e observaram uma perda de massa menor desta preparação em relação ao controle. Desta forma, além de se utilizar a menor fração granulométrica do processo de moagem da Borcol, a borracha de pneus foi peneirada para controlar, ainda mais, a sua granulometria.

Mesmo definindo-se uma faixa de granulometria entre 355 e 425 μ m, as micrografias eletrônicas mostraram que partículas muito menores estão presentes, aglomeradas sobre as partículas maiores. Estas partículas menores podem ter influenciado no desempenho do material.

O uso do ensaio de perda de massa por abrasão para caracterizar as preparações a base de cimento e borracha de pneus é inédito. De acordo com Mehta e Monteiro,⁽¹⁾ para se obter resistência à abrasão em concreto, recomenda-se que a resistência à compressão não seja menor que 28MPa. Segundo Dhir e colaboradores,⁽⁷⁰⁾ a resistência à compressão é o fator mais importante para controlar a resistência à abrasão de um material a base de cimento. Os resultados deste trabalho mostraram que o controle e a preparação onde se utilizou borracha tratada com solução saturada de NaOH perderam quantidades equivalentes de massa por abrasão, mesmo tendo o controle resistência à compressão 35% maior. Além disso, o desempenho da preparação onde se utilizou borracha tratada é muito melhor do que para a preparação com borracha sem tratamento, indicando que o tratamento superficial melhorou significativamente a adesão das partículas de borracha tratada à matriz de cimento. A resistência à abrasão foi o único ensaio mecânico cujos resultados revelaram o que foi visualizado por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias mostraram melhor adesão das partículas tratadas com NaOH com a matriz de cimento (estimou-se que 2/3 das partículas estavam aderidas) em relação as partículas sem tratamento ou com a adição de silicato de sódio (estimou-se 1/3 de partículas aderidas).

A determinação da energia total de fratura para caracterizar as preparações a base de cimento e borracha de pneus também é inédita. A energia total de fratura pode ser usada para relacionar as propriedades mecânicas de um material com as propriedades de adesão entre as partículas de agregado e a matriz de cimento.⁽⁷¹⁾ Todas as preparações com borracha apresentaram valores de energia total de fratura muito maiores que o controle, indicando que a inclusão da borracha aumenta a energia necessária para levar o corpo de prova à fratura, funcionando como um agente tenacificante. Todas as preparações com borracha apresentaram comportamento semelhante, diferindo do que foi observado por microscopia eletrônica de varredura.

A literatura descreve resultados insatisfatórios de resistência à flexão para materiais a base de cimento e borracha de pneus. Tanto nos ensaios exploratórios como nos ensaios

de otimização foram observados valores de resistência à flexão muito maiores que os obtidos para os controles. As pequenas partículas de borracha aglomeradas sobre as maiores, com diâmetros menores até que $100\mu\text{m}$, podem ter influenciado no bom desempenho das preparações com relação à resistência à flexão. Acredita-se que essas partículas pequenas podem estar preenchendo alguns dos espaços vazios presentes na pasta de cimento, diminuindo a porosidade do material. Segundo Kendall e colaboradores,⁽⁷²⁾ a resistência à flexão aumenta linearmente com a diminuição da porosidade do materiais a base de cimento.

Teoricamente, a retração por secagem para um concreto é duas vezes menor que para uma argamassa que, por sua vez, é duas vezes menor que para a pasta de cimento. Isso mostra que a adição de agregados ou adições melhora o comportamento do material frente à retração por secagem. No entanto, segundo Mindess e Young,⁽⁵⁾ nem sempre esse comportamento é observado. Observou-se neste trabalho um aumento na retração por secagem do material com borracha de pneu em relação à pasta de cimento. Mehta e Monteiro⁽¹⁾ discutem que a retração por secagem depende da granulometria, dimensão máxima, forma e textura do agregado. Geralmente concorda-se que o módulo de deformação do agregado é o mais importante. Tanto a retração por secagem quanto à fluência do concreto aumentam 2,5 vezes quando um agregado com alto módulo de deformação, em relação ao módulo de deformação do concreto, for substituído por um agregado com baixo módulo de deformação, que é o caso da borracha de pneu. Outra explicação para o aumento da retração por secagem seria que as adições e aditivos tendem a aumentar o volume de poros finos no produto da hidratação do cimento. Uma vez que a retração por secagem e a fluência no concreto são associadas diretamente com a água contida em pequenos poros na faixa de 3 a 20nm, os concretos contendo adições capazes de refinar os poros normalmente apresentam retração por secagem e fluência maiores.⁽¹⁾

No projeto de estruturas de materiais a base de cimento, resistência mecânica é a propriedade geralmente especificada, porque sua medida é relativamente fácil. Contudo, muitas outras propriedades destes materiais, como impermeabilidade, resistência a intemperismo e águas agressivas, são diretamente relacionadas com a durabilidade desses materiais.^(1, 73, 74) Por exemplo, um ensaio interessante é a determinação da porosidade.

A porosidade e o inverso da porosidade (relação sólido/espço) estão relacionados exponencialmente tanto à resistência mecânica como à permeabilidade dos materiais a base de cimento.^(1, 75, 76) Os ensaios exploratórios de absorção de água por imersão mostraram melhores resultados para as preparações onde se utilizou borracha tratada com solução de NaOH. Dentre as preparações contendo 10% de borracha, somente a preparação onde se utilizou o tratamento básico absorveu água estatisticamente igual ao controle. Diminuição na absorção de água significa diminuição na porosidade do material que, conseqüentemente, significa melhor adesão entre as partículas tratadas com base e o cimento, em relação as partículas tratadas com água ou ácido.

Sabe-se que o concreto é pouco resistente à presença de soluções ácidas. Este comportamento é atribuído à lixiviação do hidróxido de cálcio, que leva à formação de grande quantidade de poros no material. A adição de sílica ativa, por exemplo, é justificável para aumentar a resistência ao ataque ácido, uma vez que a sílica ativa consome o Ca(OH)_2 .⁽⁷⁷⁾ Não era esperada nenhuma influência da adição da borracha neste processo. No entanto, a adição da borracha levou a uma melhora significativa na perda de massa por ataque ácido. O que se observou foi que os corpos de prova controle (apenas água e cimento) sofreram uma escamação superficial muito intensa, levando a uma perda de massa muito maior. Este comportamento não foi observado para as preparações com borracha, onde esta escamação superficial intensa não foi observada. Como o processo de escamação acontece de dentro para fora do corpo de prova, acredita-se que a presença de partículas de borracha com dimensões menores que 100µm tenham realmente diminuído a porosidade do material.

V.4- APLICABILIDADE DO MATERIAL A BASE DE CIMENTO E BORRACHA DE PNEUS

A literatura descreve resultados insatisfatórios para todas as propriedades mecânicas dos materiais a base de cimento onde se utilizou borracha de pneu como agregado. A utilização da borracha de pneus como adição melhorou algumas dessas propriedades mecânicas, viabilizando o seu uso como material de engenharia.

Frohnsdorff e Skalny⁽⁷⁸⁾ listam em seu trabalho sobre desafios e oportunidades para o cimento dos anos 90 uma série de propriedades que precisam ser melhoradas nos

materiais a base de cimento para que possam ser utilizados em determinadas áreas. Tomando-se um exemplo desses autores, temos que para a utilização de um material a base de cimento em auto-estradas, propriedades como resistência à flexão, estabilidade de volume, escoamento, baixa permeabilidade, resistência a ciclos gelo-degelo, resistência a sulfatos e sais, baixa expansão térmica, resistência à abrasão devem ser melhoradas, além de ter baixo custo. A melhora na energia de fratura é importante quando se pretende utilizar um material como revestimento (de túneis, canais). Algumas das propriedades descritas acima foram melhoradas com a adição da borracha de pneus, o que nos leva a crer que existe a possibilidade de se utilizar este material como um material de engenharia.^(79, 80) O custo da borracha moída (granulometria de 42mesh) é cerca de US\$400,00/ton. Este material tem um custo elevado quando comparado com a areia de mesma faixa granulométrica (US\$250,00/ton) mas é quase a metade do preço da sílica ativa utilizada na construção civil (US\$700,00/ton). Fibras curtas (aço, polipropileno) são utilizadas na construção civil para aumentar a resistência à flexão de materiais a base de cimento.^(81, 82) Como essas fibras tem custo mais elevado (fibra de aço para pisos: US\$900,00/ton, fibras de polipropileno: US\$5.000,00/ton), a substituição das mesmas por borracha de pneus também pode ser uma alternativa.

Mencionou-se que a utilização de 0,5% de borracha de pneus em todo material a base de cimento produzido no Brasil seria suficiente para utilizar todos os pneus descartados ao ano. A realização de ensaios utilizando-se 0,5% de borracha seria interessante para avaliar-se o efeito da adição dessa quantidade, muito menor que as utilizadas neste trabalho, nas propriedades finais do material a base de cimento.

VI- CONCLUSÕES

O tratamento superficial da borracha de pneus com solução saturada de NaOH aumentou significativamente a aderência entre as partículas e a matriz de cimento. A microscopia eletrônica de varredura, determinação de resistência à abrasão e energia total de fratura foram técnicas utilizadas pela primeira vez para caracterizar materiais a base de cimento e borracha de pneus e se mostraram indispensáveis na avaliação da adesão das partículas de borracha à matriz de cimento.

A perda de massa por abrasão dos corpos de prova contendo 10% de borracha tratada com NaOH foi equivalente ao controle (pasta de cimento) e muito inferior aos corpos de prova com borracha sem tratamento, comprovando que o tratamento superficial aplicado melhorou a aderência química da borracha à matriz de cimento. A energia total de fratura obtida para os corpos de prova com borracha foi da ordem de 25J.m^{-2} , quatro vezes superior ao obtido para o controle; nenhuma diferença significativa foi observada entre os corpos de prova com borracha tratada e sem tratamento.

O ensaio de resistência à abrasão foi o único ensaio mecânico cujos resultados revelaram o que foi observado por microscopia eletrônica.

Obteve-se um material a base de cimento e borracha de pneu finamente granulada, com propriedades que permitem seu uso como material de engenharia, por exemplo, como pisos e revestimentos.

As demais conclusões deste trabalho podem ser resumidas nos seguintes pontos:

- A resistência à flexão dos corpos de prova contendo 10% de borracha foi estatisticamente maior que o controle;
- A resistência à compressão dos corpos de prova contendo 10% de borracha tratada com NaOH foi reduzida em 34%, quando comparado com o controle enquanto que, na literatura, a redução foi de 41% com a adição de 6% de borracha;
- A absorção de água para os corpos de prova com 10% de borracha tratada com NaOH foi estatisticamente menor com relação as demais preparações e ao controle, indicando que a borracha tratada diminuiu a porosidade do material.

- O perfil das curvas de tensão em função da deformação indicaram que os corpos de prova com borracha foram capazes de sustentar por mais tempo a carga aplicada;
- A perda de massa por ataque ácido diminuiu significativamente com a inclusão da borracha, sendo mais um indicativo de diminuição de porosidade;
- A exposição dos corpos de prova à temperatura de 85 ± 5 °C levou a uma diminuição significativa da absorção de água por capilaridade. As micrografias eletrônicas desses corpos de prova mostraram que o aumento da temperatura fez com que a borracha se molde à matriz de cimento, melhorando ainda mais a adesão;
- A inclusão da borracha tratada com solução saturada de NaOH não alterou a densidade do material;
- A caracterização por microespectroscopia no infravermelho indicou que as partículas de borracha de pneus utilizadas são constituídas de uma mistura de borracha natural e SBR;
- Observou-se um aumento na retração por secagem dos corpos de prova contendo borracha.
- A análise dinâmico-mecânica (DMA) é muito utilizada para caracterizar materiais poliméricos, fornecendo, entre outros dados, informações sobre a rigidez e amortecimento mecânico. Os ensaios de DMA realizados neste trabalho não foram reprodutíveis entre as replicatas, indicando que a técnica não é adequada para o tipo de corpo de prova utilizado neste trabalho.

VII- REFERÊNCIAS

1. P.K. Mehta e P.J.M. Monteiro; "Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais"; Editora Pini Ltda, São Paulo, 1^a ed., 1994.
2. E.G.R. Petrucci; "Concreto de Cimento Portland"; Editora Globo, Porto Alegre, 10^a ed., 1983.
3. KIRK-OTHMER Encyclopedia of Chemical Technology; John Wiley & Sons, New York, 3rd ed., 1982.
4. H.F.W. Taylor; "Cement Chemistry"; Academic Press, London, 1990.
5. S. Mindess e J.F. Young; "Concrete"; Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1981.
6. S. G. Bergstrom: "Curing Temperature, Age and Strength of Concrete"; *Magazine of Concrete Research*, 1953, (14), 61-66.
7. F. M. Lea; "The Chemistry of Cement and Concrete"; Chemical Publishing Company, 3rd ed., 1971.
8. R.S. Santos; "Materiais Cimentosos Isentos de Macro Defeitos Utilizando Álcool Polivinílico e Silicato de Sódio: Influência da Massa Molar Média e do Grau de Hidrólise do Polímero"; Dissertação de Mestrado, Instituto de Química -UNICAMP, 1997.
9. ULLMANN'S – Encyclopedia of Industrial Chemistry; VCH Publishers, New York, 5th ed., 1987.
10. C. Pattanakul, S. Selke, C. Lai e J. Miltz; "Properties of Recycled High Density Polyethylene from Milk Bottles"; *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 43(11), 2147-2150.
11. Y. Wang, A.H. Zureick e B.S. Cho; "Properties of Fibre Reinforced Concrete Using Recycled Fibres from Carpet Industrial Waste"; *Journal of Materials Science*, 1994, 29(16), 4191-4199.
12. K.S. Rebeiz, S. Yang e D.W. Fowler; "Polymer Mortar Composites Made with Recycled Plastics"; *ACI Materials Journal*, 1994, 91(3), 313-319.

13. K.S. Rebeiz, S. Serhal e D.W. Fowler; "Shear Behavior of Steel Reinforced Polymer Concrete Using Recycled Plastic"; *ACI Structural Journal*; 1993, 90(6), 675-682.
14. K.S. Rebeiz, D.W. Fowler e D.R. Paul; "Polymer Concrete and Polymer Mortar Using Resins Based on Recycled Poly(Ethylene Terphthalate)"; *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 44(9), 1649-1655.
15. H.-C. Wu, Y.M. Lim e V.C. Li; "Application of Recycled Tyre Cord in Concrete for Shrinkage Crack Control"; *Journal of Materials Science Letters*, 1996, 15, 1828-1831.
16. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, New York, 2nd ed., 1989.
17. L.A.C. Grande; "O Uso do Pó de Serra como Material de Construção, em Misturas Secas e Argamassas"; Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos - USP, 1991.
18. L.A.C. Grande; "Placas Pré-Moldadas de Argamassa de Cimento e Pó de Serra"; Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Agrícola – UNICAMP, 1995.
19. C. R. Sarmiento; "Argamassa de Cimento Reforçada com Fibras de Bagaço de Cana de Açúcar e sua Utilização como Material de Construção"; Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Agrícola – UNICAMP, 1996.
20. P.T. Williams, S. Besler e D.T. Taylor; "The Pyrolysis of Scrap Automotive Tyres"; *Fuel*, 1990, 69(12), 1474-1482.
21. J.V. Dawkins; "Developments in Polymer Characterization" Elsevier Applied Science Publishers, New York, 1986, part 5.
22. N.N. Eldin e J.A. Piekarski; "Scrap Tires: Management and Economics"; *Journal of Environmental Engineering*, 1993, 119(6), 1217-1232.
23. R. Milne; "Tyres in Inferno Yield Oil and Gas"; *New Scientist*, 1992, 135(1836), 21.
24. B.I. Lee, L. Burnett, T. Miller, B. Postage e J. Cuneo; "Tyre Rubber/Cement Matrix Composites"; *Journal of Materials Science Letters*, 1993, 12(13), 967-968.
25. N.N. Eldin e A.B. Senouci; "Use of Scrap Tires in Road Construction"; *Journal of Construction Engineering and Management*, 1992, 118(3), 561-576.

26. R.H. Schuster; "Recycling of Rubber: Problems and Strategies"; Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo-SP, 1993, 1135-1143.
27. H. Sinn, W. Kaminsky e J. Janning; "Processing of Plastic Waste and Scrap Tires into Chemical Raw Materials, Especially by Pyrolysis"; *Angewandte Chemie International Edition in English.*, 1976, (15)11, 660-672.
28. J.L. Piazza; "Análise dos Produtos da Hidrogenação Direta de Carvões Minerais Brasileiros"; Tese de Mestrado, Instituto de Química - UNICAMP, 1982.
29. M. Farcasiu; "Another Use for Old Tires"; *Chemtech*, 1993, 23(1), 22-24.
30. A. Atal e Y.A. Levendis; "Comparison of the Combustion Behaviour of Pulverized Waste Tyres and Coal"; *Fuel*, 1995, 74(11), 1570-1581.
31. M.H. Blumenthal; "Using Scrap Tire Rubber in Asphalt"; *Biocycle*, 1991, 32(10), p 47, 86.
32. "Scrap Tire Recycling: What's the Future for Rubberized Asphalt?"; *Biocycle*, 1991, 32(4), 63-65.
33. G.L. Hutchinson e G. Stranaghan; "Rubber Isolators for Structures"; *Concrete International*, 1990, 12(4), 57-58.
34. F.G. Smith, E.J. Daniels e A.P.S. Teotia; "Testing and Evaluating Commercial Applications of New Surface-Treated Rubber Technology Utilizing Waste Tires"; *Resources, Conservation and Recycling*, 1995, 15, 133-144.
35. N.N. Eldin e A.B. Senouci; "Rubber-Tire Particles as Concrete Aggregate"; *Journal of Materials in Civil Engineering*, 1993, 5(4), 478-496.
36. N.N. Eldin e A.B. Senouci; "Observations on Rubberized Concrete Behavior"; *Cement, Concrete and Aggregates*, 1993, 15(1), 74-84.
37. H. Rostami, J. Lepore, T. Silverstrim e I. Zandi; "Use of Recycled Rubber Tyres in Concrete"; Concrete 2000 - Economic and Durable Construction through Excellence, Proceedings of the International Conference, University of Dundee, Scotland, UK, 7-9 September, 1993, Vol 2, 391-399.

38. N. A. Ali, A. D. Amos e M. Roberts; "Use of Ground Rubber Tyres in Portland Cement Concrete"; Concrete 2000 - Economic and Durable Construction through Excellence, Proceedings of the International Conference, University of Dundee, Scotland, UK, 7-9 September, 1993, Vol 2, 379-390.
39. I. B. Topçu; "The Properties of Rubberized Concretes"; *Cement and Concrete Research*, 1995 25(2), 304-310.
40. H.A. Toutanji; "The Use of Rubber Tire Particles in Concrete to Replace Mineral Aggregates"; *Cement & Concrete Composites*, 1996, 18, 135-139.
41. D. Raghavan, H. Huynh e C.F. Ferraris; "Workability, Mechanical Properties and Chemical Stability of a recycled Tyre Rubber-Filled Cementitious Composite"; *Journal of Materials Science*, 1998, 33, 1745-1752.
42. Z. Li, F. Li e J. S. L. Li; "Properties of Concrete Incorporating Rubber Tyre Particles"; *Magazine of Concrete Research*, 1998, 50 (4), 297-304.
43. C. Hall; "Water Sorptivity of Mortars and Concretes: A Review"; *Magazine of Concrete Research*, 1989, 41(147), 51-61.
44. G.E.P. Box, W.G. Hunter e J.S. Hunter; "Statistics for Experimenters", John Wiley & Sons, 1978, cap 6.
45. D. McCormick e A. Roach; "Measurements, Statistics and Computation", John Wiley & Sons, 1987, p.305
46. J. L. Binder; "Analysis of Polybutadienes and Butadiene-Styrene Copolymers by Infrared Spectroscopy"; *Analytical Chemistry*, 1954, 26 (12), 1877-1882.
47. D. L. Harms; "Identification of Complex Organic Materials by Infrared Spectra of Their Pyrolysis Products"; *Analytical Chemistry*, 1953, 25 (8), 1140-1155.
48. F. J. Linnig e J. E. Stewart; "Infrared Study of Some Structural Changes in Natural Rubber During Vulcanization"; *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1958, 60 (1), 9-21.
49. Sprouse Collection of Infrared Spectra - Book I (Polymers); Sprouse Scientific Systems, Pennsylvania, 1987.

-
50. R.R. Hampton; "Applied Infrared Spectroscopy in the Rubber Industry"; *Rubber Chemistry and Technology*, 1972, 45 (3), 546-626.
51. J.P. Sibilia; "A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis", VCH Publishers, 1988.
52. D.W. Brazier e G.H. Nickel; "Thermoanalytical Methods in Vulcanizate Analysis. I. Differential Scanning Calorimetry and the Heat of Vulcanization"; *Rubber Chemistry and Technology*, 1975, 48, 26-40.
53. R.A. Nyquist e R. O. Kagel; "Infrared Spectra of Inorganic Compounds"; Academic Press, New York, 1971.
54. B. J. Hunt e M. I. James; "Polymer Characterisation"; Blackie Academic & Professional, London, 1993, p. 214.
55. S. Kelham; "A Water Absorption Test for Concrete"; *Magazine of Concrete Research*, 1988, 40 (143), 106-110.
56. R. J. Hunter; "Introduction to Modern Colloid Science"; Oxford University Press, 1993, cap. 8.
57. D.H. Everett; "Basic Principles of Colloid Science"; The Royal Society of Chemistry, London, 1988.
58. S. Bandyopadhyay, P.P. De, D.K. Tripathy e S.K. De; "Influence of Surface Oxidation of Carbon Black on its Interaction with Nitrile Rubbers"; *Polymer*, 1996, 37(2), 353-357.
59. C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma e L.R. Radovic; "Evidence for the Protonation of Basal Plane Sites on Carbon"; *Carbon*, 1992, 30(5), 797-811.
60. D. M. Smith e A.R. Chughtai; "The Surface Structure and Reactivity of Black Carbon"; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, 105, 47-77.
61. D. R. Gagnon e T. J. McCarthy; "Polymer Surface Reconstruction by Diffusion of Organic Functional Groups from and to the Surface"; *Journal of Applied Polymer Science*, 1984, 29, 4335-4340.
62. R.H. Bradley, I. Sutherland e E. Sheng; "Carbon Surface: Area, Porosity, Chemistry and Energy"; *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 179, 561-569.

-
63. N. Segre, E. Tonella e I. Joekes; "Evaluation of the Stability of Polypropylene Fibers in Environments Aggressive to Cement Based Materials", *Cement and Concrete Research*, 1998, 28 (1), 75-81.
64. F.A. Rodrigues e I. Joekes; "Macro-Defect Free Cements: A New Approach"; *Cement and Concrete Research*, 1998, 28(6), 877-885.
65. R. S. Santos, F. A. Rodrigues, N. Segre e I. Joekes; "Macro-defect free Cements: Influence of Poly(vinyl alcohol), Cement Type and Silica Fume"; *Cement and Concrete Research*, 1999, 29 (5), 747-751.
66. J. Farran; "Contribution Minéralogique à L'étude de L'adhérence entre les Constituants Hydratés des Ciments et les Matériaux Enrobés" *Revue des Matériaux de Construction*, Paris, Juillet/août 1956, 155-72. Apud V.A. Paulon; "Estudos da Microestrutura da Zona de Transição entre a Pasta de Cimento e o Agregado", Tese de Doutorado, Escola Politécnica da USP, 1991.
67. N. B. Eden e J. E. Bailey; "On the Factors Affecting Strength of Portland Cement"; *Journal of Materials Science*, 1984, 19(1), 150-158.
68. G. Geiger; "Advancements in Mechanical Testing of Advanced Ceramics"; *American Ceramic Society Bulletin*, 1990, 69(11), 1794-1800.
69. W. Jiang e D. M. Roy; "Mechanical Behaviour of Advanced Cementitious Materials"; *Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement*, New Delhi, India, 23-28 November, 1992, 268-274.
70. R.K. Dhir, P.C. Hewlett e Y.N. Chan; "Near-Surface Characteristics of Concrete: Abrasion Resistance"; *Materials and Structures*, 1991, 24, 122-128.
71. G. Prokopski, J. Halbiniak e B. Langier; "The Examination of the Fracture Toughness of Concretes with Diverse Structure"; *Journal of Materials Science*, 1998, 33, 1819-1825.
72. K. Kendall, A.J. Howard e J.D. Birchall; "The Relation Between Porosity, Microstructure and Strength, and the Approach to Advanced Cement-Based Materials"; *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1983, A310(1511), 139-153.

-
73. ACI Manual of Concrete Practice; "Guide to Durable Concrete"; American Concrete Institute, Detroit, 1985, part 1.
74. D.W.S. Ho e R.K. Lewis; "Carbonation of Concrete and its Prediction"; *Cement and Concrete Research*, 1987, 17(3), 489-504.
75. P. B. Bamforth; "The Relationship Between Permeability Coefficients for Concrete Obtained Using Liquid and Gas"; *Magazine of Concrete Research*, 1987, 39 (138), 3-11.
76. R. K. Dhir, P.C. Hewlett e Y. N. Chan; "Near Surface Characteristics of Concrete: Intrinsic Permeability"; *Magazine of Concrete Research*, 1989, 41 (147), 87-97.
77. F. A. Rodrigues; "Preparo e Caracterização de Materiais a Base de Cimento Isentos de Marco-Defeitos"; Tese de Doutorado, Instituto de Química – UNICAMP, 1995, p. 76.
78. G. Frohnsdorff e J. Skalny; "Cement in the 1990s: Challenges and Opportunities"; *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1983, A310(1511), 17-30.
79. "Guide for Concrete Floor and Slab Construction"; *ACI Materials Journal*, 1989, 86(3), 252-296.
80. J.D. Birchall; "Cement in the Context of New Materials for an Energy-Expensive Future"; *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1983, A310 (1511), 31-42.
81. Z. Q. Shi e D. D. L. Chung; "Improving the Abrasion Resistance of Mortar by Adding Latex and Carbon Fibers"; *Cement and Concrete Research*, 1997, 27(8), 1149-1153.
82. S. P. Shah; "Do Fibers Increase the Tensile Strength of Cement-Based Matrixes?"; *ACI Materials Journal*, 1991, 88(6), 595-602.