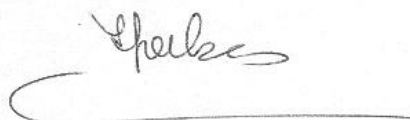


Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação, defendida em 10 de março de 1995 e aprovada pela Comissão Julgadora composta por Prof. Dr. Vladimir Antonio Paulon (FEC-UNICAMP) e Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt (IQ-UNICAMP).



**"Avaliação da estabilidade de fibras de polipropileno  
em meios agressivos aos materiais a base de cimento"**

Nádia Cristina Segre

Dissertação de Mestrado

-1995-

Orientação: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Inés Joekes

*Aos meus pais Antonio e Lairde,  
pelo amor e dedicação  
de uma vida inteira*

*À Valéria e ao Nê,  
pela ajuda e incentivo*

*Ao Pol,  
por todo amor que eu sinto*

E se o que tanto buscas só existe  
em tua límpida loucura  
– que importa? –  
isso  
exatamente isso  
é o teu diamante mais puro!

*Mario Quintana*

As escolhas exeqüíveis acontecem num cadinho de erros informativos. Conseqüentemente a Inteligência aceita a falibilidade e, quando não se conhecem escolhas absolutas (infalíveis), a Inteligência se arrisca com dados limitados, numa arena onde os erros não são apenas possíveis, mas necessários.

*Frank Herbert*

## ***AGRADECIMENTOS***

À *Inés*, por ter me ensinado, um pouquinho mais, o verdadeiro sentido da palavra *viver*.

À *Maria Helena, Val, Flávio, Carol, Zuca, Zô, Rose, Osvaldinho, Anna, Palhinha, Fábio e Marcelo*, apenas um recado: "A amizade é uma espécie de amor que nunca morre!"(Mario Quintana);

À *Ercilia*, por não nos deixar, apesar de tudo....

Ao *Pol*, pela minuciosa elaboração da planilha de cálculo estatístico, pela revisão de cada linha desse trabalho e por ter feito quase todos os jantares dos últimos dois meses;

Ao *Marcelo Veirano*, pelo pontapé inicial;

Ao *Sr. Jürgen Bönninger* e à *Vulkan do Brasil*, pelo fornecimento das fibras de polipropileno;

À *Roseli*, pela "paixão" que sempre nos uniu;

À *Vivi, Guta, Bete* e ao *André*, pela amizade de todos esses anos;

A todos os amigos do Instituto de Química, em especial ao *Dri, Alexandrinho, Silvio e Nunes*;

Ao *CNPq*, pelo apoio financeiro.

## ÍNDICE

Resumo	i
Abstract	iii
<b>I - INTRODUÇÃO</b>	
<b>I.1 - Cimento Portland</b> .....	01
I.1.1 - <i>Estruturação da pasta e reações de hidratação</i> .....	01
<b>I.2 - Deterioração de materiais a base de cimento</b> .....	02
<b>I.3 - Utilização de outros materiais em concreto</b> .....	03
<b>I.4 - Polipropileno</b> .....	05
I.4.1 - <i>Degradação do polipropileno</i> .....	06
<b>I.5 - Técnicas de avaliação da degradação de polímeros</b> .....	09
I.5.1 - <i>Medidas viscosimétricas</i> .....	09
I.5.2 - <i>Espectroscopia no infravermelho</i> .....	10
<b>II - OBJETIVOS</b> .....	11
<b>III - EXPERIMENTAL</b>	
<b>III.1 - Materiais</b> .....	12
III.1.1 - <i>Reagentes</i> .....	12
III.1.2 - <i>Fibras sintéticas</i> .....	12
III.1.3 - <i>Água do mar sintética concentrada</i> .....	13
III.1.4 - <i>Ácido sulfúrico</i> .....	13
III.1.5 - <i>Água de cimento concentrada</i> .....	13
<b>III.2 - Métodos</b> .....	13
III.2.1 - <i>Rota experimental</i> .....	13
III.2.2 - <i>Irradiação com U.V.</i> .....	15
III.2.3 - <i>Controles</i> .....	17
III.2.4 - <i>Espectroscopia no infravermelho</i> .....	18
III.2.4.1 - <i>Preparação da amostra</i> .....	18
III.2.4.2 - <i>Obtenção do background</i> .....	19
III.2.4.3 - <i>Obtenção do espectro</i> .....	19
III.2.5 - <i>Tratamento de dados</i> .....	19
III.2.6 - <i>Tratamento estatístico</i> .....	20
III.2.7 - <i>Espectroscopia de <sup>13</sup>C-RMN</i> .....	21
III.2.8 - <i>Medidas viscosimétricas</i> .....	21

III.2.8.1 - Preparo das soluções.....	21
III.2.8.2 - Medidas de viscosidade.....	21
<b>III.3 - Avaliação do comportamento das fibras no concreto.....</b>	<b>22</b>
<b>IV - RESULTADOS</b>	
<b>IV.1 - Caracterização das fibras.....</b>	<b>23</b>
IV.1.1 - <i>Análise por microscopia ótica.....</i>	23
IV.1.2 - <i>Espectroscopia no infravermelho.....</i>	24
IV.1.3 - <i>Espectroscopia de <sup>13</sup>C-RMN.....</i>	26
IV.1.4 - <i>Viscosimetria.....</i>	26
<b>IV.2 - Avaliação da estabilidade das fibras expostas ao U.V.....</b>	<b>27</b>
IV.2.1 - <i>Determinação da massa molar das fibras irradiadas.....</i>	28
IV.2.2 - <i>Espectros no infravermelho das fibras irradiadas.....</i>	29
IV.2.3- <i>Análise quantitativa dos produtos de degradação das                   fibras irradiadas com U.V., por FT-IR.....</i>	31
<b>IV.3 - Avaliação da estabilidade das fibras expostas aos                   banhos agressivos.....</b>	<b>34</b>
IV.3.1 - <i>Determinação da massa molar das fibras submetidas                   aos banhos agressivos.....</i>	34
IV.3.2 - <i>Espectros no infravermelho das fibras submetidas aos                   banhos agressivos.....</i>	35
IV.3.3 - <i>Análise quantitativa dos produtos de degradação das                   fibras submetidas aos banhos agressivos.....</i>	42
IV.3.4 - <i>Tratamento estatístico.....</i>	47
<b>IV.4 - Avaliação das fibras após inclusão no concreto.....</b>	<b>50</b>
<b>V- DISCUSSÃO</b>	
<b>V.1 - Avaliação quanto a degradação das fibras irradiadas com                   U.V., por infravermelho.....</b>	<b>52</b>
<b>V.2 - Avaliação quanto a degradação das fibras submetidas aos                   banhos agressivos, por infravermelho.....</b>	<b>53</b>
<b>V.3 - Avaliação quanto a degradação das fibras por medidas                   viscosimétricas.....</b>	<b>55</b>
<b>V.4 - Viabilidade do uso das fibras em materiais a base de                   cimento.....</b>	<b>56</b>
<b>VI - CONCLUSÕES.....</b>	<b>58</b>
<b>VII - BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>59</b>
<b>ANEXOS</b>	

## **Avaliação da estabilidade de fibras de polipropileno em meios agressivos aos materiais a base de cimento**

Dissertação de Mestrado de Nádia Cristina Segre  
Orientação: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Inés Joekes  
Instituto de Química - UNICAMP - C.Postal 6154 - 13083.970  
Campinas - SP - Brasil

### RESUMO

O uso de fibras de polipropileno em materiais a base de cimento tem sido ampliado nos últimos anos, a princípio, em substituição ao uso de fibras minerais e metálicas, mas também como método alternativo para melhorar as propriedades mecânicas do concreto.

Este trabalho visou avaliar a estabilidade de fibras de polipropileno submetidas a meios agressivos aos materiais a base de cimento, monitorando-se as variações da massa molar por medidas viscosimétricas e a formação de produtos de degradação por microespectroscopia no infravermelho. Foram utilizados banhos de água de cimento, ácido sulfúrico 10M, 1M e 0,1M, NaOH 0,1M, água do mar sintética concentrada e água (controle).

Fibras expostas ao ultravioleta, usando-se lâmpada de vapor de mercúrio sem a camisa externa, foram utilizadas para se obter máxima degradação, nas condições de realização do experimento. Para o índice de carbonila obteve-se um valor máximo aproximado de 0,9; para o índice de hidroxila, de 3 e para a razão entre a área da região de 1672 a 1540 $\text{cm}^{-1}$  e a área da banda de referência, de 1. A análise viscosimétrica das fibras irradiadas mostrou uma diminuição da massa molar do polímero; para tempo de irradiação zero (controle)  $\bar{M}_v = 134 \pm 3 \text{ kg.mol}^{-1}$ , para tempo de irradiação de 24h  $\bar{M}_v = 37 \pm 1 \text{ kg.mol}^{-1}$  e para 72h  $\bar{M}_v = 0,23 \pm 0,20 \text{ kg.mol}^{-1}$ .

A análise microespectroscópica no infravermelho das fibras submetidas a todos os banhos agressivos mostrou mudanças na área da banda a 1746 $\text{cm}^{-1}$ , atribuída a grupos carbonila e quantificada por cálculos de índices de carbonila (I.C.), e na área da região de 1718 a 1524  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída a uma mistura de outros produtos de degradação e quantificada por cálculos de índices de outros produtos (I.O.), indicando processo degradativo diferente do das fibras irradiadas com U.V.



Estatisticamente, existe degradação significativa, com formação de carbonila, em relação ao controle (I.C. $\cong$ 0,10), nas fibras expostas por 230 dias a água de cimento (I.C. $\cong$ 0,20), ácido sulfúrico 10M (I.C. $\cong$ 0,15), 1M (I.C. $\cong$ 0,14), 0,1M (I.C. $\cong$  0,16), NaOH 0,1M (I.C. $\cong$ 0,15) e água do mar sintética (I.C. $\cong$ 0,15), na temperatura de 4°C. Na temperatura ambiente, degradação foi observada nas fibras deixadas em água de cimento (I.C. $\cong$ 0,17), ácido sulfúrico 1M (I.C. $\cong$ 0,17), 10M (I.C. $\cong$ 0,15) e NaOH 0,1M (I.C. $\cong$ 0,15). Degradação significativa, com formação de outros produtos de degradação, foi observada somente nas fibras deixadas em água de cimento (I.O. $\cong$ 0,40), ácido sulfúrico 0,1M (I.O. $\cong$ 0,38), 1M (I.O. $\cong$ 0,23) e NaOH 0,1M (I.O. $\cong$ 0,28), na temperatura de 50°C, quando comparados com o controle (I.O. $\cong$ 0,04).

De maneira geral pode-se dizer que a água de cimento concentrada é o banho mais agressivo para as fibras de polipropileno, comparando-se com os demais banhos agressivos, sendo necessários estudos de envelhecimento acelerado das fibras *no concreto* para concluirmos sobre a viabilidade do seu uso em materiais a base de cimento.

## **Evaluation of the stability of polypropylene fibers in aggressive environments to cement based materials**

Master Thesis of Nádia Cristina Segre

Supervisor: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Inés Joekes

Chemistry Institute - State University of Campinas - UNICAMP

C.Postal 6154 - 13083.970 - Campinas - SP - Brazil

### ABSTRACT

The use of polypropylene fibers in cement based materials has increased in the last years as a substitute for mineral and metallic fibers and as an alternative method to improve the mechanical properties of concrete.

This work evaluated the stability of polypropylene fibers in aggressive environments to cement based materials by monitoring average molecular weight changes through viscosimetry and degradation products formation through infrared microspectroscopy. The aggressive baths used were cement with water, sulfuric acid 10M, 1M and 0,1M, NaOH 0,1M, synthetic sea water and water(control).

Ultraviolet irradiated fibers were used to obtain maximum degradation, for this work conditions. A maximum value of 0,9 was obtained for carbonyl index, 3 for hidroxy index and 1 for the rate between region area for  $1672\text{cm}^{-1}$  to  $1540\text{cm}^{-1}$  and reference area. Irradiated fibers viscosimetric analysis showed a decrease in average molecular weight. For zero irradiation time  $\bar{M}_v = 134 \pm 3 \text{kg.mol}^{-1}$ , for 24h irradiation time  $\bar{M}_v = 37 \pm 1 \text{kg.mol}^{-1}$  and for 72h  $\bar{M}_v = 0,23 \pm 0,20 \text{kg.mol}^{-1}$ .

The infrared microspectroscopy analysis of the fibers left in aggressive baths showed changes in the  $1746\text{cm}^{-1}$  band (carbonyl groups) quantified by carbonyl index (C.I.). Changes in the  $1718$  to  $1524\text{cm}^{-1}$  region (other degradation products) were observed and quantified (O.I.). These changes point to a different degradation path with respect to U.V. irradiation.

Carbonyl products formation were observed in fibers left for 230 days in cement with water (C.I. $\approx$ 0,20), sulfuric acid 10M (C.I. $\approx$ 0,15), 1M (C.I. $\approx$ 0,14), 0,1M (C.I. $\approx$  0,16), NaOH 0,1M (C.I. $\approx$ 0,15) and synthetic sea water (C.I. $\approx$ 0,15), at 4°C (control: C.I. $\approx$ 0,10). At ambient temperature, carbonyl products were observed in fibers left in cement with water (C.I. $\approx$ 0,17), sulfuric acid 1M (C.I. $\approx$ 0,17), 10M (C.I. $\approx$ 0,15) and NaOH 0,1M (C.I. $\approx$ 0,15). Other degradation products were formed

in fibers left in cement with water (O.I. $\cong$ 0,40), sulfuric acid 0,1M (O.I. $\cong$ 0,38), 1M (O.I. $\cong$ 0,23) and NaOH 0,1M (O.I. $\cong$ 0,28), at 50°C, with respect to the control (O.I. $\cong$ 0,04).

In general, cement with water is the most aggressive environment for polypropylene fibers, among the baths studied. Accelerated aging studies of the fibers *in concrete* are necessary to conclude about their use in cement based materials.

## I- INTRODUÇÃO

### I.1- Cimento Portland

Define-se cimento Portland como um material hidráulico constituído essencialmente de silicatos de cálcio, obtido da pulverização de um produto chamado *clinker* que por sua vez é obtido do cozimento até a fusão controlada de uma mistura de calcário e argila, convenientemente dosada e homogeneizada de tal forma que a cal se combine totalmente com os compostos argilosos.[1] [2]

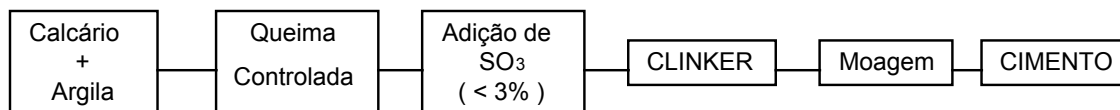


Figura 1: Diagrama esquemático simplificado do processo de fabricação do cimento Portland comum.

A importância do cimento está no fato dos produtos de sua hidratação formarem uma massa compacta capaz de unir pedras e demais agregados resultando em estruturas de resistência mecânica e durabilidade suficientes para serem utilizadas em construções. [3] A combinação do cimento Portland com água resulta no produto chamado *pasta*, que combinada com agregados (pedra e areia) forma o *concreto* que após a inclusão de uma armadura metálica é denominado *concreto armado*.

#### I.1.1- Estruturação da pasta e reações de hidratação

Misturando-se certa quantidade de água ao cimento obtém-se uma 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 da pasta 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. [2]

Os fenômenos citados acima são decorrentes da hidratação dos constituintes do cimento:



O volume dos produtos de hidratação é maior que o dobro do cimento anidro e, conseqüentemente, enchem os espaços entre os grãos. Pontos de contato vão sendo criados a medida que se concentram os produtos da hidratação e nos últimos estágios, a concentração é tal que impede a mobilidade dos grãos e torna a pasta rígida. [2]

## **1.2- Deterioração de materiais a base de cimento**

Os processos de deterioração dos materiais a base de cimento podem ser classificados em duas categorias, de acordo com a natureza do processo envolvido: físico ou químico. É importante notar que na natureza ambos os processos ocorrem simultaneamente, reforçando-se mutuamente. [4]

Os processos físicos de deterioração envolvem abrasão (pedestres e veículos), erosão (material abrasivo), cavitação, exposição a altas temperaturas (degradação da matriz de cimento e dos agregados e transformação dos agregados), ação gelo-degelo (expansão de volume) e a carga estrutural, dos quais os três últimos processos são os principais responsáveis pela formação de fissuras nesses materiais além de criar grandes pressões internas, comprometendo a qualidade da estrutura. [4]

Os processos químicos de deterioração são causados, em geral, pela penetração de substâncias nocivas no interior dos materiais a base de cimento e pela corrosão do metal utilizado como armadura. A durabilidade desses materiais é satisfatória quando expostos a várias condições atmosféricas e ambientes químicos. Existem, no entanto, alguns ambientes que podem ser agressivos, diminuindo sua vida útil.[1-a] [4]

A imersão de materiais a base de cimento em água do mar provoca uma série de reações entre os componentes hidratados do cimento e os íons agressivos  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  dissolvidos na água do mar, resultando numa destruição progressiva desses materiais. [5]

O processo de hidratação dos componentes do cimento resulta num pH entre 12,5 e 13,5 e o contato desses materiais com ambientes ácidos gera um desequilíbrio químico no meio. Substâncias como  $\text{CO}_2$ , íons ácidos como  $\text{SO}_4^{-2}$  e  $\text{H}^+$  de águas residuais industriais são frequentemente responsáveis pela diminuição do pH para valores abaixo de 6, considerado nocivo para materiais a base de cimento Portland. [4] [6]

### I.3- Utilização de outros materiais em concreto

O concreto é considerado um material de baixo custo e de fácil preparo para uso em construções. No entanto, também é considerado um material frágil e com resistência à tração muito baixa. Essa deficiência pode ser superada combinando-se o concreto com uma armadura metálica e/ou fibras de pequeno diâmetro (vidro, aço ou materiais sintéticos) [7] [8] A Figura 2 apresenta um gráfico de tenacidade em função da resistência à flexão de materiais a base de cimento comparados com outros materiais.

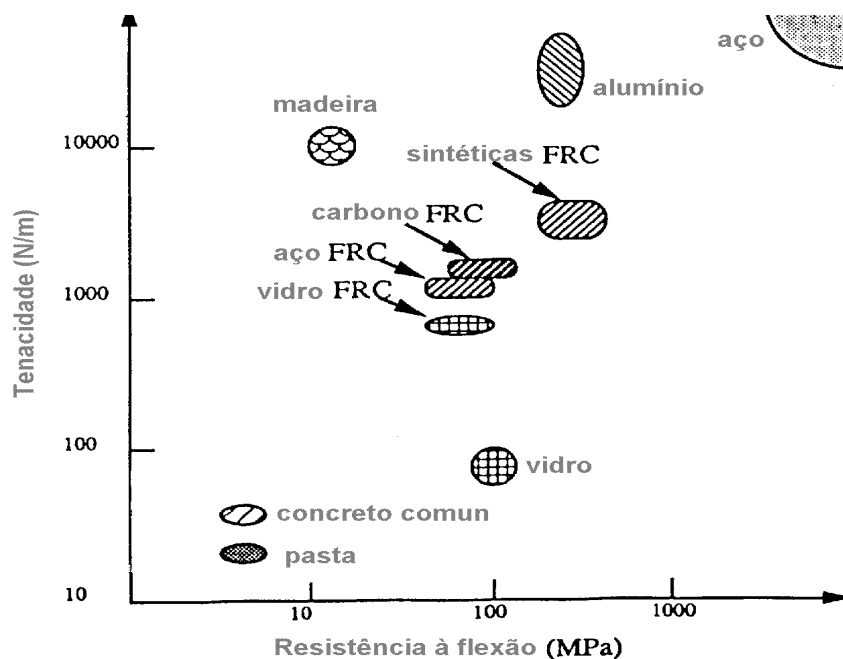


Figura 2: Gráfico de tenacidade em função da resistência à flexão de materiais a base de cimento (FRC - Fiber Reinforced Concrete) comparado com alumínio, madeira, vidro e aço. Extraído da referência [9]

Dentre as fibras sintéticas, polipropileno oferece o menor custo comparando-se com fibras de poliamida, poliéster, poliacrilonitrila, entre outras. O uso de fibras de polipropileno em substituição a outros tipos de fibra (aço e mineral) ainda é pouco explorado. Concreto contendo fibras de polipropileno tem sido utilizado em pisos industriais, revestimentos e paredes de edifícios e em placas de concreto e seu uso mostra-se muito promissor. [10] [11]

As fibras de polipropileno são disponíveis comercialmente na forma de monofilamentos e na forma de filme, que é cortado em fitas, esticado e fibrilado. A fibrilação é feita através de controlados cortes longitudinais, criando-se uma rede trançada. A forma de rede apresenta vantagens sobre a forma de monofilamentos devido a sua fácil distribuição no concreto e melhora na interação mecânica entre a fibra e a matriz. [12]

Como o polipropileno é hidrofóbico, sua introdução no concreto não afeta o processo de hidratação, mas, ao mesmo tempo, impede a formação de ligações fortes entre a fibra e a matriz. [12] Bentur e colaboradores [13], no entanto, sugerem a contribuição de dois efeitos na interação fibra-cimento: adesão interfacial e interação mecânica, dos quais o segundo efeito está associado a fatores como separação das fibras em multifilamentos durante a mistura do concreto, ramificação das fibrilas e formação de minúsculas fibrilas na superfície da fibra, contribuindo para a conexão entre a fibra e a matriz de cimento.

Trabalhos da literatura relatam estudos de várias propriedades do concreto contendo fibras de polipropileno. Jiang e Roy [9] utilizam 2% de fibra de polipropileno na elaboração de amostras de concreto e concluem que a adição de uma pequena quantidade de fibra interrompe ou desvia a propagação de microfissuras, sendo isso equivalente a uma melhora na resistência a tração. A interrupção das microfissuras também é observada por Shah [8] em concreto contendo fibras de polipropileno.

Bayasi e Zeng [11] mostram que concreto contendo 0,3% de fibras de polipropileno com 13mm de comprimento é quatro vezes mais resistente a impactos, quando comparado com concreto comum. A utilização de quantidades de fibra maiores que 0,3% resulta, segundo os autores, numa diminuição acentuada na resistência a impacto devido a mudanças na trabalhabilidade e porosidade do concreto. Mindess e Vondran [14] observam um aumento na resistência a impacto de concreto contendo entre 0,1 e 0,5% de fibras de polipropileno com 19,1mm de comprimento, porém utilizam outros aditivos como

superfluidificantes e redutores de água, adicionados para aumentar a plasticidade e a resistência mecânica.

Propriedades mecânicas do tipo resistência à compressão, à tração e à tração na flexão de concreto contendo fibras de polipropileno são analisadas por alguns autores na literatura. Al-Tayyib e colaboradores [15] apresentam um estudo comparativo entre o concreto contendo fibras de polipropileno e concreto comum, utilizando fibras com 20mm de comprimento na proporção 0,2%. Os resultados mostram um aumento na resistência à compressão do concreto com fibras na faixa de 1 a 6%. A resistência à tração mostra-se 2 a 8% maior e a resistência à tração na flexão é 1 a 4% maior.

Um aumento pouco significativo da resistência à compressão (2%) também é observado por Bayasi e Zeng [11] utilizando fibras de polipropileno com 19,1mm de comprimento na proporção 0,3%, comparado com o concreto comum. Soroushian e colaboradores [16], no entanto, observam uma pequena diminuição (4%) na resistência à compressão de concreto contendo 0,1% de fibras de polipropileno e um pequeno aumento na resistência à tração na flexão (8%).

Em geral, comparado com o concreto comum, o concreto contendo fibras de polipropileno além de ser mais duro e mais resistente a impacto, resiste a propagação de microfissuras. [4-a]

#### **I.4- Polipropileno**

Polipropileno é um polímero que tem como unidade monomérica a estrutura  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ , podendo ser polimerizado em três diferentes arranjos mostrados na Figura 3: isotático, onde todos os grupos metila apresentam a mesma orientação relativa; sindiotático, onde todos os grupos metila se orientam, alternadamente, para trás e para frente do perfil da cadeia; e atático, onde os grupos metila se distribuem ao acaso. [17]



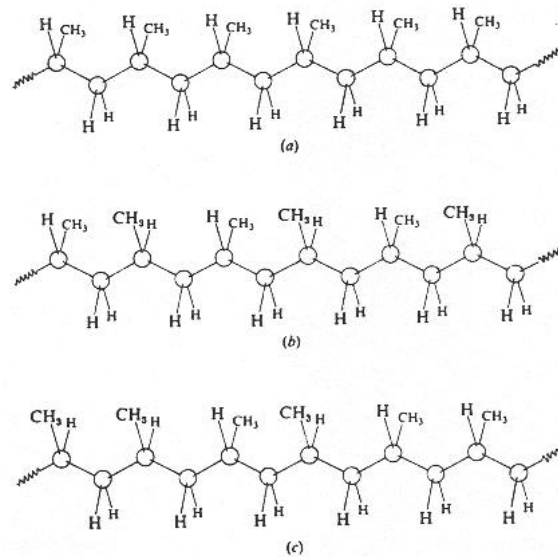


Figura 3: Esquema da estrutura do polipropileno (a) isotático; (b) sindiotático; (c) atático.

Devido à sua estrutura ausente de grupos polares, o polipropileno é resistente a muitos agentes químicos, em particular ácidos, álcalis e sais. [18] [19]

#### 1.4.1- *Degradação do polipropileno*

Todos os tipos de polímeros estão sujeitos a degradação quando expostos ao meio ambiente podendo ser causada por agentes térmicos, químicos, fotoquímicos, mecânicos e biológicos, sendo a resistência desses materiais dependente da composição química e estrutura molecular. [20]

As mudanças químicas que ocorrem durante o processo de degradação levam à perda das propriedades mecânicas, descoloração e, em casos extremos, completa desintegração do polímero. [20]

Para a maioria dos materiais poliméricos a causa mais significativa na deterioração de suas propriedades é o ataque fotooxidativo, um efeito combinado do oxigênio atmosférico e da porção U.V. da radiação solar. A absorção dessa radiação pelo polipropileno pode ser devido à presença de grupos cromóforos absorventes na estrutura do polímero, impurezas de processamento, catalisadores residuais, produtos de degradação térmica durante o processo, corantes e aditivos especiais. [21]

Polipropileno tem baixa resistência à degradação termo e fotooxidativa [18], sendo alguns dos produtos de sua degradação apresentados na Figura 4.

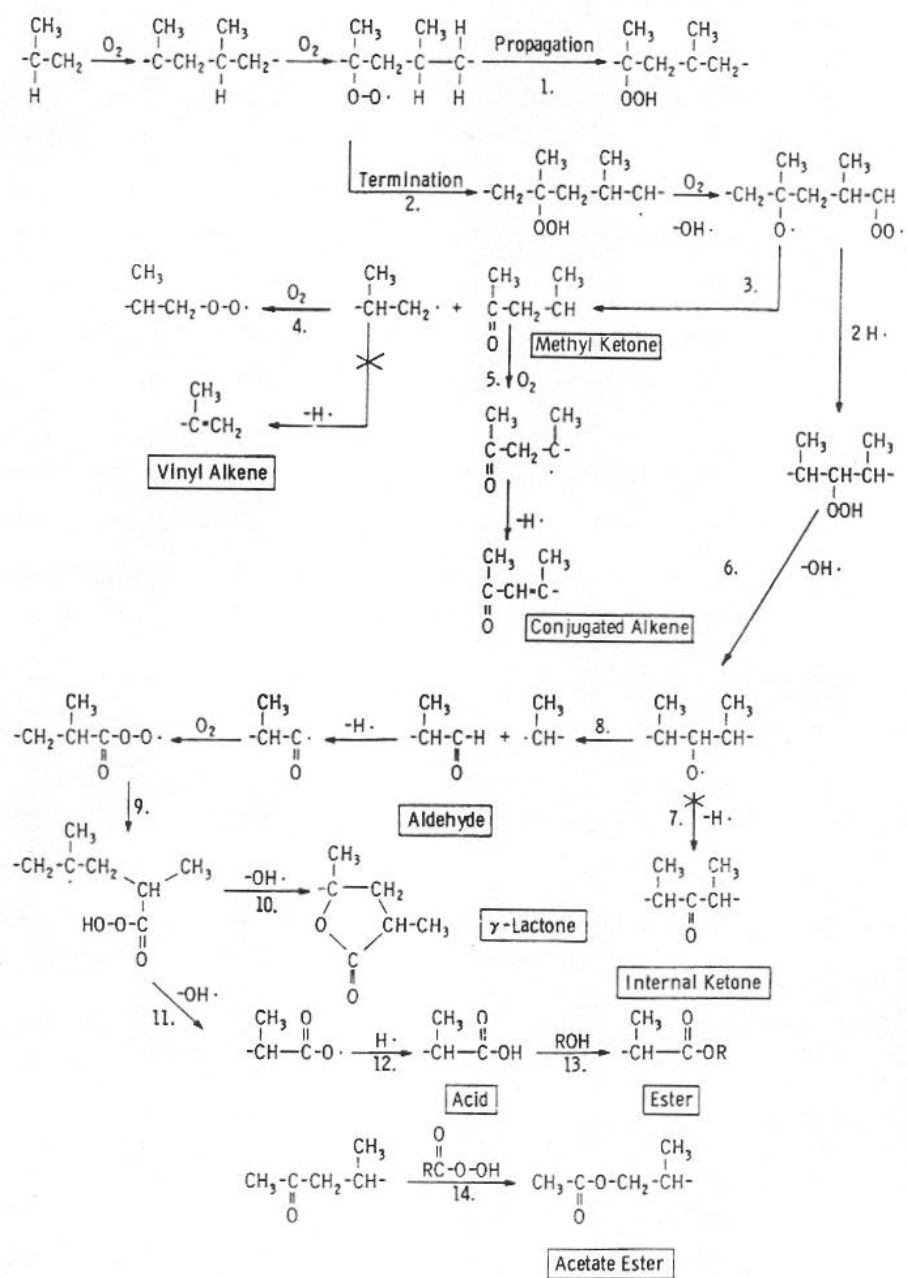


Figura 4: Esquema de mecanismos de formação de alguns produtos de degradação do polipropileno. Extraído da referência [22].

Os hidroperóxidos são considerados os mais importantes iniciadores dos processos de termo e fotooxidação de polímeros em geral, levando à formação de grupos carbonila e produtos de oxidação como ésteres e álcoois.[20]

Quando a quebra da cadeia é o processo predominante tem-se uma diminuição da massa molar do polímero e em alguns casos pode-se transformar um polímero sólido num líquido de baixo peso molecular. Quando a formação de ligações cruzadas é o processo de degradação predominante, tem-se um aumento na massa molar do polímero. [10-a]

Os processos de degradação de polipropileno tem sido o tema de estudos de vários autores. Yang e Martin [23] apresentam em seu trabalho um estudo da oxidação foto-térmica de polipropileno por espectroscopia no infravermelho onde caracterizam as bandas de carbonila e atribuem as demais bandas presentes no espectro após o processo de degradação. Outro estudo espectroscópico é feito por Gosse e colaboradores [24] que utilizam microespectroscopia no I.V. com Transformada de Fourier na avaliação da degradação de filmes de polipropileno tendo sido observado o aparecimento de uma banda a  $1710\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao ácido carboxílico, ombros a  $1720$ ,  $1750$  e  $1780\text{ cm}^{-1}$  indicando a formação simultânea de cetona, éster e lactonas. Mecanismos de oxidação são propostos, dos quais o mais importante é a formação de peróxidos que resulta em aldeídos, além da formação de ligações duplas e cruzadas.

A formação de hidroperóxidos no processo de degradação de fibras de polipropileno também foi estudado por Oueslat e Roudesli [19], mas com o objetivo de deixar as fibras mais polares para torná-las capazes de fixar corantes.

Schoolenberg e Vink [25] desenvolveram um estudo quantitativo da formação de produtos de degradação de polipropileno, após irradiação com U.V., através de cálculos de índice de carbonila, utilizando a banda a  $1716\text{ cm}^{-1}$  e a banda a  $1254\text{ cm}^{-1}$  como referência interna. Filmes de várias espessuras e vários tempos de exposição foram utilizados e os resultados mostraram que o índice de carbonila diminui acentuadamente a medida que se aumenta a espessura da amostra e que para filmes de  $50\text{ }\mu\text{m}$  tem-se uma variação de índice de carbonila de 0,3 a 3, variando-se o tempo de exposição de 100 a 1300 horas.

A formação de insaturações, cetonas e álcoois é relatada por Gorelik e colaboradores [26] para polipropileno com  $50\text{ }\mu\text{m}$  de espessura, submetido a irradiação ionizante.

A literatura sobre o processo de degradação do polipropileno é bastante ampla, principalmente para processos fotooxidativos. No entanto, nada consta sobre a degradação de polipropileno, a longo prazo, em meios agressivos aos materiais a base de cimento.

## I.5- Técnicas de avaliação de degradação de polímeros

### I.5.1- Medidas viscosimétricas

Medidas de viscosidade de soluções diluídas de polímeros são muito utilizadas na sua caracterização e na avaliação quanto a degradação.[27] A viscosidade relativa ( $\eta_{rel}$ ) é definida como a razão entre o tempo de escoamento da solução ( $t$ ) e do solvente ( $t_0$ ):

$$\eta_{rel} = t / t_0$$

Podemos definir, então, a viscosidade específica ( $\eta_{sp}$ ), viscosidade reduzida ( $\eta_{red}$ ) e viscosidade inerente ( $\eta_{in}$ ):

$$\eta_{sp} = t - t_0 / t_0 ; \eta_{red} = \eta_{sp} / \text{Concentração} ; \eta_{in} = \ln \eta_{rel} / \text{Concentração}$$

Graficando-se  $\eta_{red}$  ou  $\eta_{in}$  em função da concentração espera-se obter um gráfico de acordo com a Figura 5 e extrapolando-se à diluição infinita, obtemos a viscosidade intrínseca,  $[\eta]$ , que está relacionada à massa molar do polímero. [27]

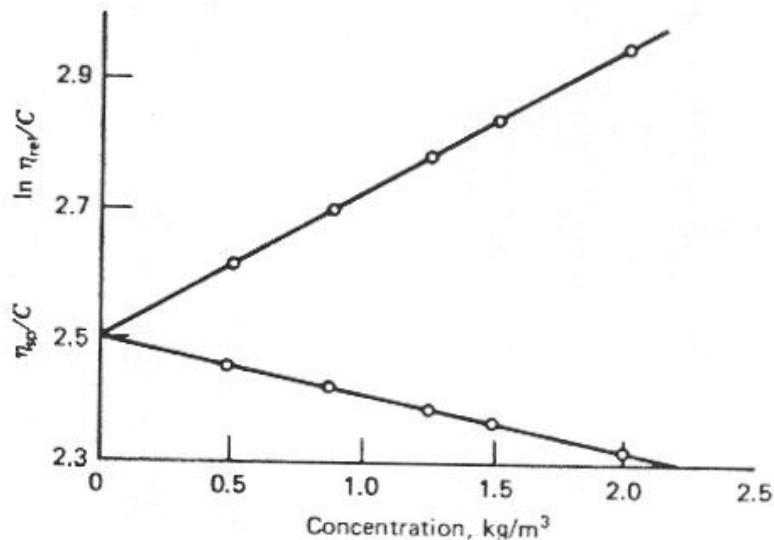


Figura 5: Exemplo de gráfico de  $\eta_{red}$  e  $\eta_{in}$  em função da concentração, onde a extrapolação até concentração zero fornece o valor da viscosidade intrínseca  $[\eta]$ .

### 1.5.2- *Espectroscopia no Infravermelho*

Espectroscopia no infravermelho é uma das técnicas analíticas mais usadas para o estudo de degradação de polímeros, já que as modificações induzidas na degradação podem ser identificadas rapidamente e com segurança. [23]

Informações qualitativas e quantitativas podem ser obtidas sobre a composição química de polímeros, copolímeros, blendas, compósitos e também sobre os aditivos utilizados nesses materiais. As frequências e intensidades das absorções podem ser sensíveis à ordem química, isto é, taticidade, ramificação, grupos terminais e produtos de degradação. [28]

## II- OBJETIVOS

A literatura mostra que o polipropileno é resistente a muitos agentes químicos (ácidos, álcalis e sais), porém, fatores como concentração, temperatura e tempo de exposição devem alterar essa resistência ocasionando a degradação gradual da fibra. No caso de concreto reforçado com fibras de polipropileno, o tempo de exposição é altamente relevante pois as estruturas devem manter suas propriedades após 50 anos de construção.

O uso de fibras de polipropileno em materiais a base de cimento tem sido ampliado nos últimos anos, a princípio em substituição ao uso de fibras minerais e metálicas mas também como método alternativo para melhorar as propriedades mecânicas do concreto. A avaliação quanto ao processo de degradação das fibras de polipropileno poderá indicar a viabilidade do seu uso nesses materiais.

O objetivo desse trabalho é avaliar a estabilidade de fibras de polipropileno submetidas a meios agressivos aos materiais a base de cimento, além da utilização de um meio simulador das condições de trabalho do cimento.

### III- EXPERIMENTAL

#### III.1- Materiais

##### III.1.1- Reagentes

- *p*-xileno p.a., marca BDH
- Ácido sulfúrico concentrado p.a. (18M), marca Merck
- Cloreto de sódio p.a., marca Ecibra
- Sulfato de magnésio heptahidratado p.a., marca Nuclear
- Hidróxido de sódio p.a., marca Merck
- Cimento Portland comercial, tipo I, de acordo com norma ASTM, [29] marca Itaú.

##### III.1.2- Fibras sintéticas

Fibras de polipropileno com 20mm de comprimento em forma de rede trançada, de nome comercial *PolyCon*, fornecidas pela Vulkan do Brasil Ind. e Com. de Acoplamentos Ltda, com as seguintes propriedades, segundo manual do fabricante: [30]

- densidade: 0,91 g/mL
- módulo de elasticidade: 3500-3600 N/mm<sup>2</sup>
- resistência à tração: 320-400 N/mm<sup>2</sup>
- ponto de fusão: 160-170 °C
- temperatura de ignição: ~ 320 °C
- condutividade elétrica: zero
- resistência a substâncias químicas: excelente

As fibras foram previamente lavadas com água e, posteriormente, com etanol comercial, para limpeza da superfície.

### III.1.3- *Água do mar sintética concentrada*

Simulou-se a água do mar utilizando-se sais dos íons presentes em maiores quantidades no ambiente marinho: cloreto (19,0 g/L), sódio (10,5 g/L), magnésio (1,4 g/L) e enxofre (0,9 g/L). [31] Para a obtenção de água do mar concentrada, preparou-se soluções saturadas de NaCl (solubilidade = 35,9g/100g H<sub>2</sub>O a 20 °C) e MgSO<sub>4</sub> (solubilidade = 33,7g/100g H<sub>2</sub>O a 20 °C). [32]

### III.1.4- *Ácido sulfúrico*

Soluções de ácido sulfúrico 10M, 1M e 0,1 M foram preparadas a partir do ácido concentrado.

### III.1.5- *Água de cimento concentrada*

Uma mistura de água e cimento foi agitada, ao ambiente, por 48 h, sendo o pH final de 12,7 (medido com eletrodo de vidro combinado) e foi utilizada como meio simulador do ambiente do concreto. Como meio agressivo comparativo, utilizou-se uma solução de NaOH 0,1M de mesmo pH (ajustado com HCl 1M).

## III.2- Métodos

### III.2.1- *Rota experimental*

A Figura 6 apresenta um diagrama de blocos contendo os principais procedimentos utilizados para a caracterização e avaliação quanto a degradação de fibras de polipropileno.



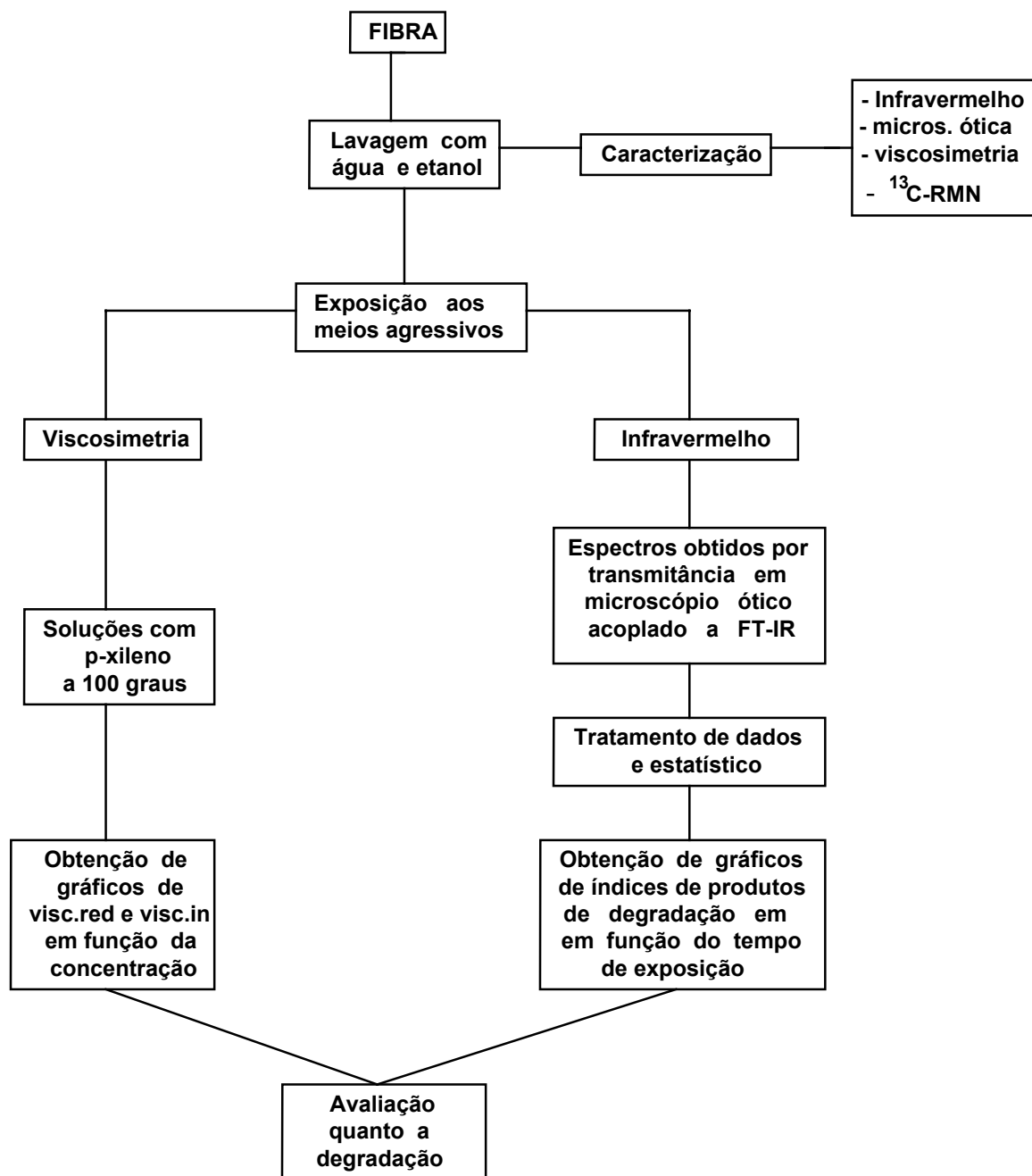


Figura 6: Diagrama de blocos esquematizando os principais procedimentos da rota experimental.

A Tabela I apresenta os meios agressivos utilizados na avaliação da estabilidade das fibras de polipropileno e condições de exposição.

Tabela I: Relação dos meios agressivos e condições de exposição utilizados na avaliação da estabilidade de fibras de polipropileno.

MEIO	CONCENTRAÇÃO ( M )	TEMPERATURA (°C )	TEMPO DE EXPOSIÇÃO
Água do mar sintética e concentrada	saturada	45-50 ambiente ~ 4	230 dias
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 1 0,1	45-50, amb. e ~4 45-50, amb. e ~4 45-50, amb. e ~4	230 dias
Água de cimento concentrada	-----	45-50 ambiente ~ 4	230 dias
U.V.	-----	-----	72 horas

A escolha da temperatura de ~ 4 °C não foi pré-estabelecida, sendo esse o valor no interior da geladeira doméstica, utilizada para os ensaios de estabilidade das fibras a baixa temperatura. Para os banhos deixados entre 45-50 °C, utilizou-se banho termostático Dubnoff, marca Fanem, modelo 145.

Fibras de polipropileno foram mergulhadas em três béquers (um para cada temperatura de exposição), contendo as soluções agressivas, e fechados com filme plástico tipo magipack. O mesmo procedimento foi realizado para os demais banhos agressivos.

### III.2.2- Irradiação com U.V.

Utilizou-se como fonte de U.V., lâmpada de vapor de mercúrio (125W, marca GE), sem a camisa externa. A Figura 7 apresenta o espectro de emissão da lâmpada de mercúrio sem a camisa externa.

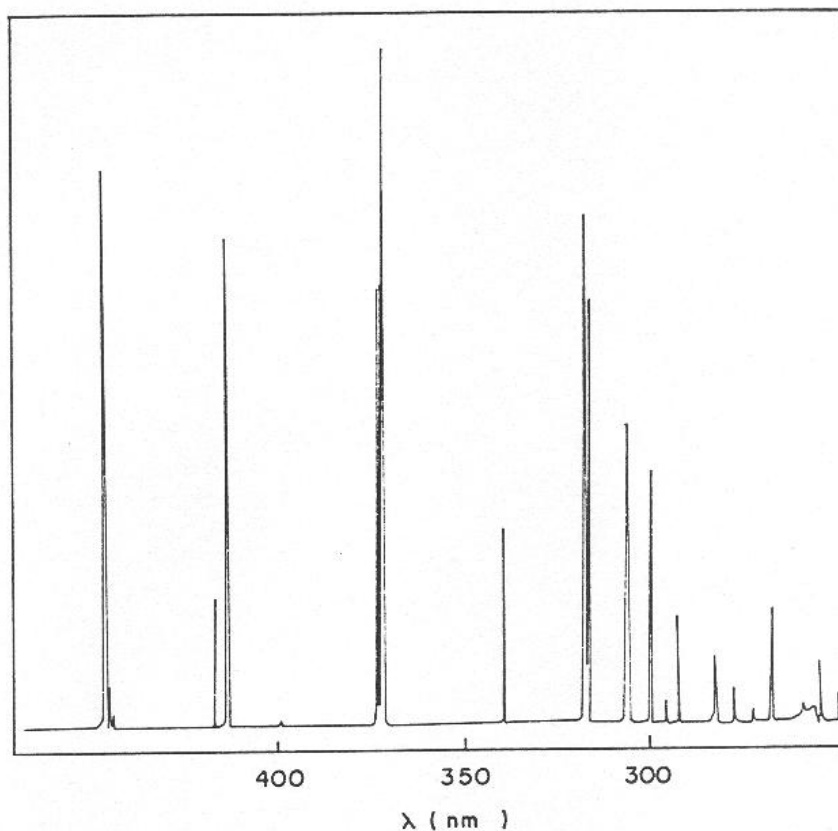


Figura 7: Espectro de emissão da lâmpada a vapor de mercúrio Philips HPLN 125, sem a camisa externa. Extraído da referência [33].

A utilização desse tipo de fonte é adequada pois dentre os intervalos de comprimento de onda de máxima emissão, inclui-se o comprimento de onda (energia do fóton) no qual o polipropileno possui máxima sensibilidade (370nm).[10-a] Os tempos de irradiação foram ininterruptos, porém, não é possível garantir que não tenha ocorrido, por exemplo, falta momentânea de energia elétrica, interrompendo o processo.

A irradiação das fibras foi realizada em capela, com exaustão, utilizando-se um sistema simples, na forma de varais, montado com suportes de madeira e fita colante. A Figura 8 apresenta o esquema do sistema utilizado.

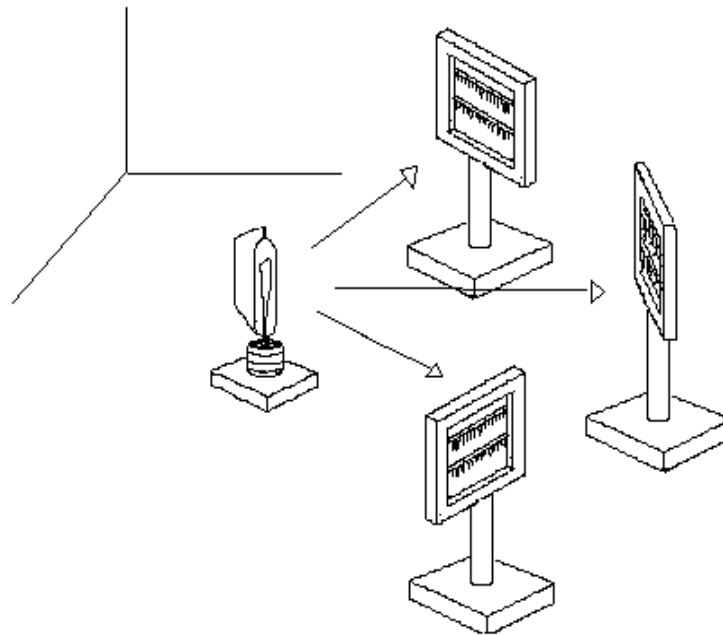


Figura 8: Esquema do sistema utilizado para irradiação com U.V. de fibras de polipropileno utilizando-se lâmpadas de vapor de mercúrio sem a camisa externa.

As amostras foram dispostas em torno da fonte, sem distância definida, não sendo eliminada a possibilidade de ocorrer diferenças de emissão da fonte em quaisquer direções. [34]

### III.2.3- Controles

Utilizou-se como controle, para as fibras expostas a U.V., fibras somente lavadas com água e etanol. Para as fibras deixadas nos banhos agressivos utilizou-se, também, fibras deixadas em água destilada, nas mesmas condições.

### III.2.4- Espectroscopia no Infravermelho

Espectros no infravermelho foram obtidos das fibras expostas aos meios agressivos, no final de cada tempo de exposição previsto, por transmissão, em microscópio ótico acoplado a espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier, marca Perkin-Elmer, modelo 16PC, gerenciado pelo software IRDM (Infrared Data Manager). As amostras das fibras deixadas nos banhos agressivos, no final de cada tempo de exposição previsto, foram lavadas com água e secas ao ambiente, antes da obtenção dos espectros.

#### III.2.4.1- Preparação da amostra

A Figura 9 apresenta o esquema de preparação da amostra para obtenção dos espectros no I.V. das fibras de polipropileno.

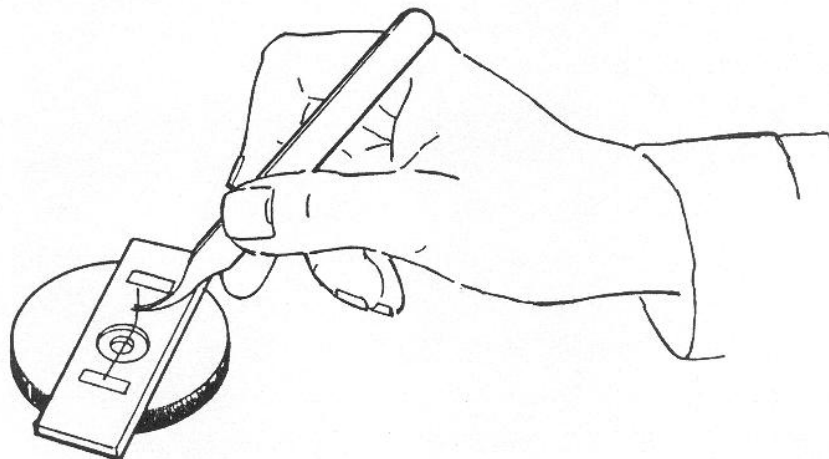


Figura 9: Esquema de preparação da amostra da fibra de polipropileno para obtenção de espectro no I.V., por transmissão, em microscópio ótico. Extraído da referência [35].

Como mostra a Figura 9, a fibra foi esticada sobre o orifício do porta-amostra com o auxílio de pinças e fita auto-colante, estando pronta para a obtenção do espectro.

O porta-amostra foi transferido para o compartimento de leitura de infravermelho no microscópio. A amostra foi localizada e centrada no campo de visão e o foco ajustado de acordo com o Manual de Operações do equipamento, assemelhando-se ao ajuste de foco de um microscópio ótico comum. A área da

amostra a ser analisada no infravermelho foi delimitada através do ajuste do tamanho da abertura da fenda utilizando-se um obturador. A área analisada foi de aproximadamente  $0,1\text{mm}^2$ .

#### III.2.4.2- Obtenção do background

O background (absorção da radiação infravermelha no caminho ótico percorrido pelo feixe, usualmente decorrente da presença de  $\text{CO}_2$  e água no ar) foi obtido utilizando-se a mesma abertura de fenda ajustada para a amostra, por transmitância, sendo adquiridos 228 acumulações, numa velocidade de 15 acumulações por minuto, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Um novo background era obtido quando a alteração da quantidade de água e  $\text{CO}_2$  no ambiente tornava a compensação ineficiente.

#### III.2.4.3- Obtenção do espectro

O espectro foi obtido, por transmitância, sendo adquiridos 228 acumulações para cada espectro, numa velocidade de 15 acumulações por minuto com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

Para as fibras irradiadas com U.V. obteve-se espectros em triplicatas, utilizando-se fibras diferentes. Para as fibras deixadas nos banhos agressivos, obteve-se um único espectro para fibras expostas por 75 dias e duplicatas para as fibras expostas por 110, 160 e 230 dias, utilizando-se uma segunda região da mesma fibra. Para as fibras não expostas a qualquer tipo de meio agressivo (controle), foram obtidos espectros em quadruplicatas, utilizando-se a mesma fibra.

#### III.2.5- *Tratamento de dados*

A degradação das fibras de polipropileno foi monitorada via determinação do índice de produtos de degradação que corresponde à razão entre as áreas da banda de interesse e da banda de referência do espectro. Optou-se pelo cálculo de área das bandas considerando-se a possibilidade de formação de diferentes produtos de degradação que apresentem bandas de absorção sobrepostas ou muito próximas. A Tabela II apresenta as bandas de interesse dos espectros de I.V. para cada meio agressivo.

Tabela II: Bandas de interesse dos espectros de infravermelho de fibras de polipropileno expostas aos meios agressivos e respectivos intervalos de comprimento de onda utilizados no cálculo das áreas.

MEIO	BANDA OU REGIÃO DE INTERESSE (cm <sup>-1</sup> )	REGIÃO PARA CÁLCULO DE ÁREA (cm <sup>-1</sup> )
U.V.	840	850-832
	808	818-800
	974	984-960
	1256	1264-1246
	1712	1794-1672
	1672-1540	1672-1540
	3570-3088	3570-3088
Água de cimento,	840	850-832
NaOH, água,	1746	1770-1722
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e	1718-1524	1718-1524
água do mar		

Os valores das áreas foram obtidos em unidades de absorvância por comprimento de onda, via software, utilizando-se como linha base os intervalos de comprimento de onda da região da banda em questão. Para as fibras irradiadas com U.V. calculou-se as áreas das bandas a 840, 808, 974 e 1256 cm<sup>-1</sup>, para a escolha de uma banda de referência.

### III.2.6- *Tratamento estatístico*

Aplicou-se a Análise de Variância [36] como metodologia estatística aos dados de índices de produtos de degradação de fibras de polipropileno submetidas aos banhos agressivos, utilizando-se planilha de cálculo eletrônica.

A discriminação entre os banhos agressivos foi melhor visualizada através da obtenção de uma curva de distribuição t, construída com a estimativa de desvio padrão e o número de graus de liberdade, referentes ao conjunto total de medidas observadas.

### III.2.7- Espectroscopia de $^{13}\text{C}$ -RMN

O espectro de ressonância magnética nuclear de carbono 13 foi obtido em espectrômetro Bruker AC 300/P. A análise foi realizada utilizando-se amostra sólida e programa CPMAS.AUR. Utilizou-se largura espectral de 22.727 Hz, 716 acumulações, tempo de aquisição de 0,18 segundos e temperatura de 297K.

### III.2.8- Medidas Viscosimétricas

#### III.2.8.1- Preparo das soluções

Para melhor confiabilidade dos resultados, procurou-se trabalhar com soluções das fibras numa faixa de concentração de modo que, aproximadamente: [37]

$$1,2 < \eta_{\text{rel}} < 2,0$$

Sabe-se que com  $\eta_{\text{rel}}$  acima de 2, a curva  $\eta_{\text{sp}}/C \times C$  começa a apresentar comportamento não linear e abaixo de 1,2 podemos ter o aparecimento de irregularidades em relação a função  $\eta_{\text{sp}/c} = f(c)$ , dependentes do viscosímetro, resultado da absorção no capilar. [38]

Fibras de polipropileno foram pesadas (0.1000, 0.1200, 0.1500 e 0.1700g) em balança analítica calibrada com pesos de 0,1300 e 0,1705g e transferidas para erlenmeyers de 50 ml. Adicionou-se 49,9 mL de *p*-xileno (medidos com pipeta volumétrica calibrada) a temperatura ambiente. A mistura foi aquecida, sob agitação em placa de aquecimento, até a dissolução total das fibras (~ 120 °C).

#### III.2.8.2- Medidas de viscosidade

Medidas de tempo de escoamento foram determinadas utilizando-se um viscosímetro de Ostwald, tipo Cannon-Fenske, de tamanho 50, previamente colocado em banho de óleo termostaticado a  $100 \pm 1$  °C, utilizando-se Termorregulador-Circulador, marca Techne, modelo TU-16A. A solução da fibra foi transferida para o viscosímetro, com o auxílio de funil analítico, e mantida em repouso por 5 minutos. A solução foi aspirada, utilizando-se uma trompa d'água, acima da marca de referência superior do viscosímetro. O tempo de escoamento foi obtido pela passagem da solução entre as duas marcas de



referência (superior e inferior) e medido com cronômetro digital. Para cada solução foram feitas leituras em triplicatas. A Figura 10 apresenta o esquema do viscosímetro e do sistema utilizado para medidas de tempo de escoamento.

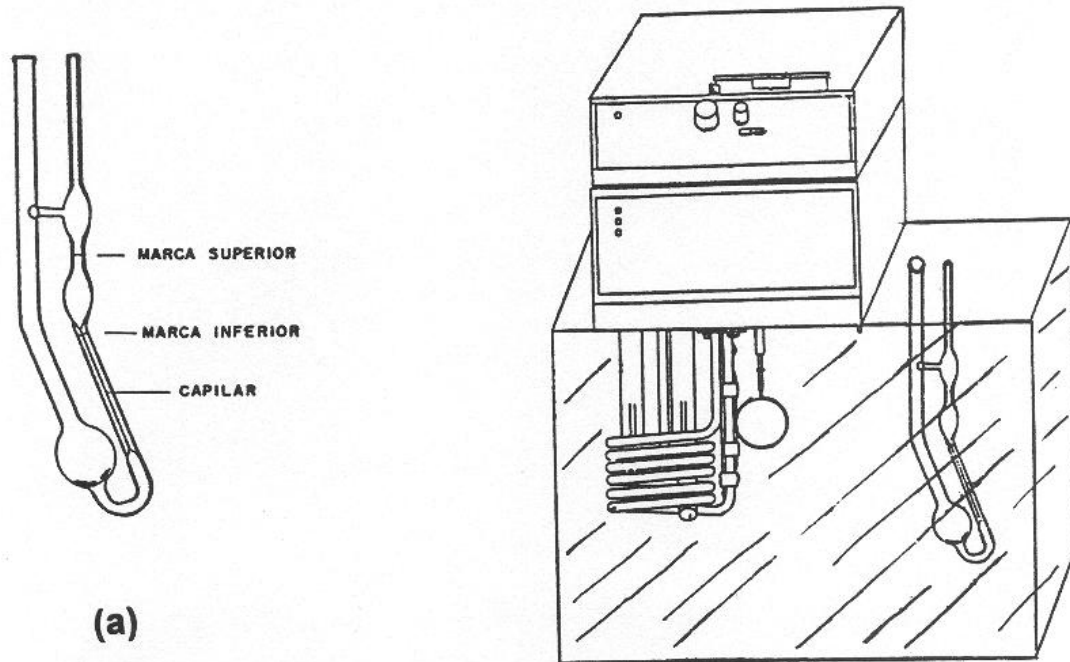


Figura 10: Esquema de um viscosímetro de Ostwald, tipo Cannon-Fenske (a) e do sistema utilizado para medidas de tempo de escoamento de soluções de fibras polipropileno.

### III.3- Avaliação do comportamento das fibras no concreto

Preparou-se um pequeno corpo de prova de argamassa utilizando relação cimento:areia de 1:3, relação água/cimento de  $\sim 0,4$  e fibras de polipropileno em quantidade especificada pelo fabricante ( $0,9\text{kg/m}^3$ ) [30]. O corpo de prova foi curado em água por 7 dias e ao ambiente por aproximadamente 6 meses e triturado de maneira que as fibras pudessem ser removidas e observadas ao microscópio ótico.

## IV- RESULTADOS

A degradação de materiais poliméricos está principalmente relacionada a exposição aos meios agressivos a esses materiais, como radiação ultra-violeta e agentes químicos e, dependendo do meio agressivo e da sua contribuição na degradação, os produtos podem ser diferentes. Optou-se em dividir os resultados em três etapas: caracterização da fibra; avaliação quanto a exposição ao U.V.; avaliação quanto a exposição aos banhos agressivos.

### IV.1- Caracterização das fibras

A caracterização das fibras foi realizada por microscopia ótica, espectroscopia no infravermelho e  $^{13}\text{C}$ -RMN e viscosimetria para, mediante comparação, verificar-se as alterações causadas nas fibras após a exposição ao U.V. e aos banhos agressivos.

#### IV.1.1- *Análise por microscopia ótica*

A observação da fibra por microscopia ótica mostrou que trata-se de um material ausente de pontos de ligação, sendo a forma de rede trançada decorrente da própria fabricação. A Figura 11 apresenta uma fotografia da fibra de polipropileno utilizada.

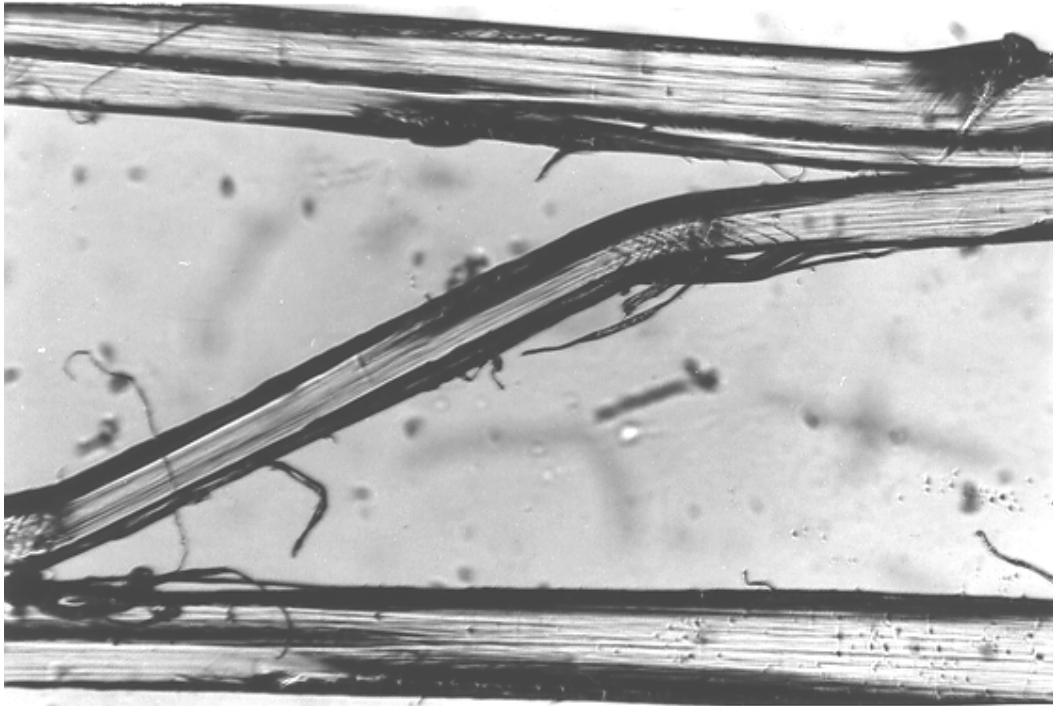


Figura 11: Fotografia da fibra de polipropileno obtida em microscópio ótico metalográfico de base invertida marca Carl Zeiss, modelo Metaval HD. Aumento de 50 vezes.

#### IV.1.2- *Espectroscopia no Infravermelho*

A análise do espectro no infravermelho da fibra, quando comparado com a literatura, mostra que o material é polipropileno isotático, devido à presença de bandas intensas em 1166, 998, 840 e 900  $\text{cm}^{-1}$ . [39] A Figura 12 apresenta os espectros no infravermelho da fibra, obtidos por transmissão em microscópio ótico, e do polipropileno isotático e atático, encontrados na literatura.[39-a]

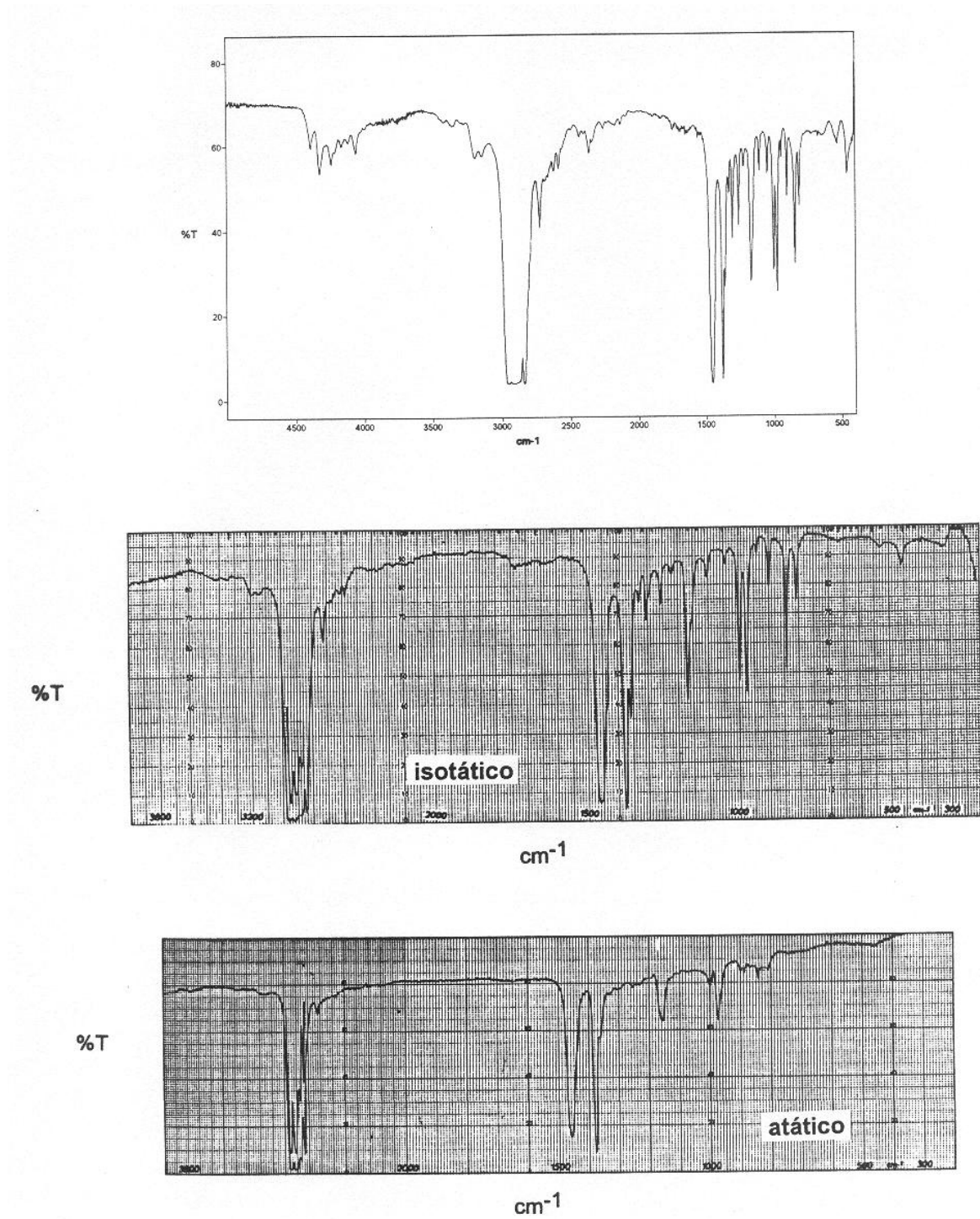


Figura 12: Espectro no infravermelho da fibra, obtido por transmissão em microscópio ótico, e do polipropileno isotático e atático encontrados na literatura. [39-a]

#### IV.1.3- Espectroscopia de $^{13}\text{C}$ -RMN

A análise do espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN da fibra mostrou o aparecimento dos deslocamentos químicos a 44,1(CH<sub>2</sub>), 26,3(CH) e 21,7 ppm (CH<sub>3</sub>). A literatura atribui o aparecimento dos deslocamentos químicos a 46,4, 28,3 e 21,8 ppm ao polipropileno isotático. [40] A Figura 13 apresenta o espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN da amostra de fibras de polipropileno.

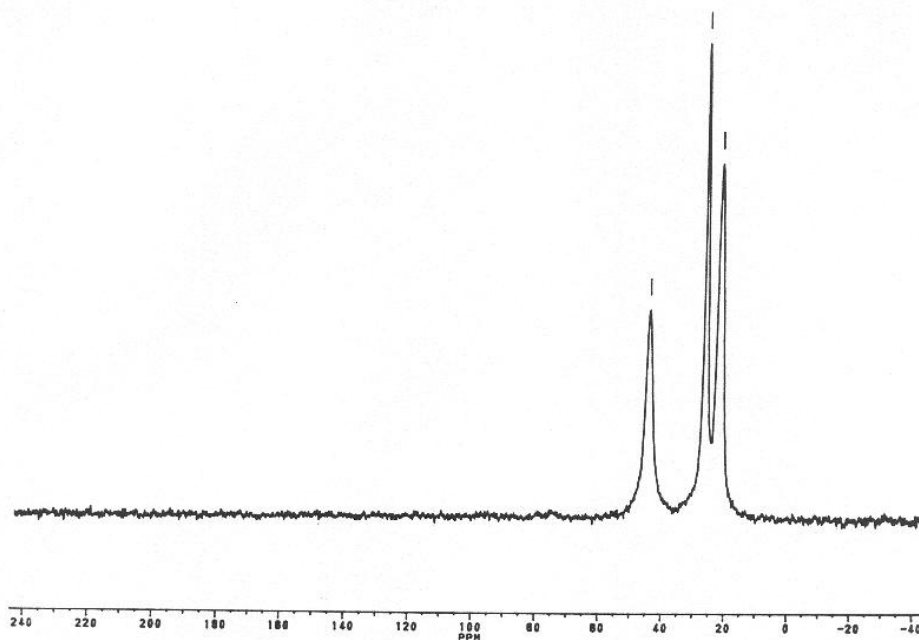


Figura 13: Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN da fibra de polipropileno.

O espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN das fibras irradiadas por 72h não apresentou mudanças significativas, em relação ao controle.

#### IV.1.4- Viscosimetria

A massa molar das fibras de polipropileno foi estimada através de medidas viscosimétricas utilizando-se a equação de Mark-Houwink: [27]

$$[\eta] = k\bar{M}_v^a$$

onde  $k$  e  $a$  são constantes para um determinado par polímero-solvente.

A viscosidade intrínseca,  $[\eta]$ , foi obtida pela extrapolação a concentração zero das retas resultantes dos gráficos de viscosidade reduzida ( $\eta_{sp}/c$ ) e viscosidade inerente ( $\ln \eta_{rel} / c$ ) em função da concentração. (Figura 14)

Da literatura [41] tem-se os valores de  $k = 96 \times 10^{-3}$  (mL/g) e  $a = 0,63$  para polipropileno isotático utilizando-se *p*-xileno como solvente, porém, o intervalo de peso molecular utilizado não foi especificado sendo conveniente expressar os valores de  $\bar{M}_v$  obtidos como valores estimados. Para as fibras de polipropileno tem-se que  $[\eta] = 3,23 \pm 0,04$  (49,9 mL/g), e que a equação da reta (a) é:  $y = 6,97x + 3,19$  e da reta (b):  $y = 0,08x + 3,27$ .

Aplicando-se a equação de Mark-Houwink, tem-se que o valor estimado de  $\bar{M}_v$  para as fibras de polipropileno é  $134 \pm 3$  kg.mol<sup>-1</sup>

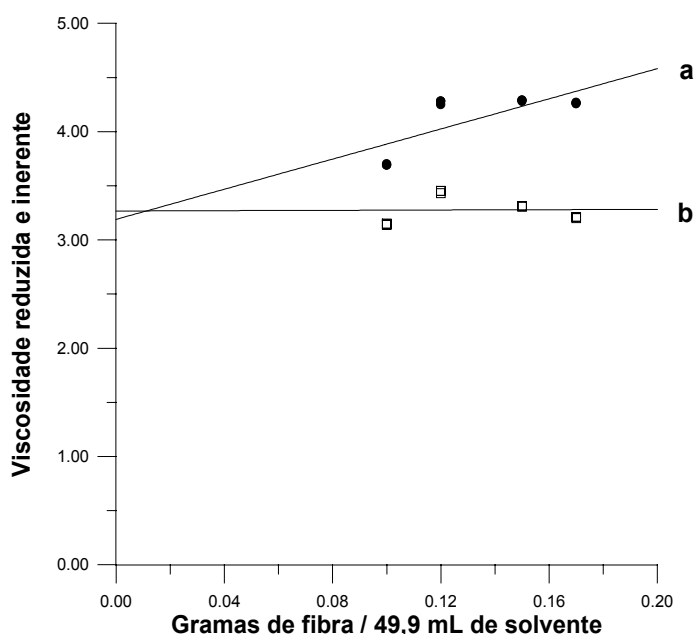


Figura 14: Gráfico de viscosidade reduzida (a) e inerente (b) em função da concentração de fibras de polipropileno. Cada ponto corresponde a triplicatas de medidas.

## IV.2 - Avaliação da estabilidade das fibras expostas a radiação U.V.

O processo de degradação das fibras de polipropileno quando expostas a radiação U.V. pode ser acompanhado pela variação da massa molar e pela formação de produtos de degradação que apresentam grupos carbonila e hidroxila, entre outros, que podem ser identificados pela análise no infravermelho e quantificados pelo cálculo de índices de produtos de degradação.

#### IV.2.1- Determinação da massa molar das fibras irradiadas

Medidas de viscosidade foram feitas para fibras irradiadas com U.V. por 24 e 72h. A viscosidade intrínseca  $[\eta]$  foi encontrada graficamente, a partir das Figuras 15 e 16, onde são apresentados os gráficos de viscosidade reduzida e inerente em função da concentração de fibras de polipropileno irradiadas.

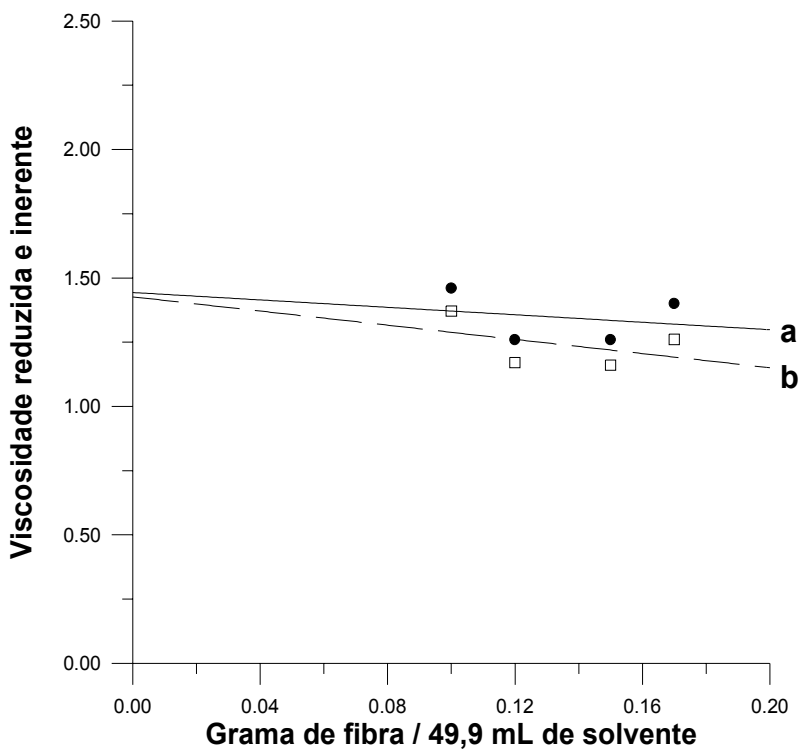


Figura 15: Gráfico de viscosidade reduzida (a) e inerente (b) em função da concentração de fibras de polipropileno, após irradiação com U.V. por 24h. Médias de triplicatas de medidas.

Para fibras irradiadas por 24h tem-se que  $[\eta] = 1,44 \pm 0,01$  (49,9 mL/g), e que a equação da reta (a) é:  $y = -0,72x + 1,44$  e da reta (b):  $y = -1,38x + 1,43$ .

Aplicando-se a equação de Mark-Houwink, tem-se que o valor estimado de  $\bar{M}_v$  para as fibras de polipropileno após irradiação com U.V. por 24h é  $37 \pm 1$  kg.mol<sup>-1</sup>.

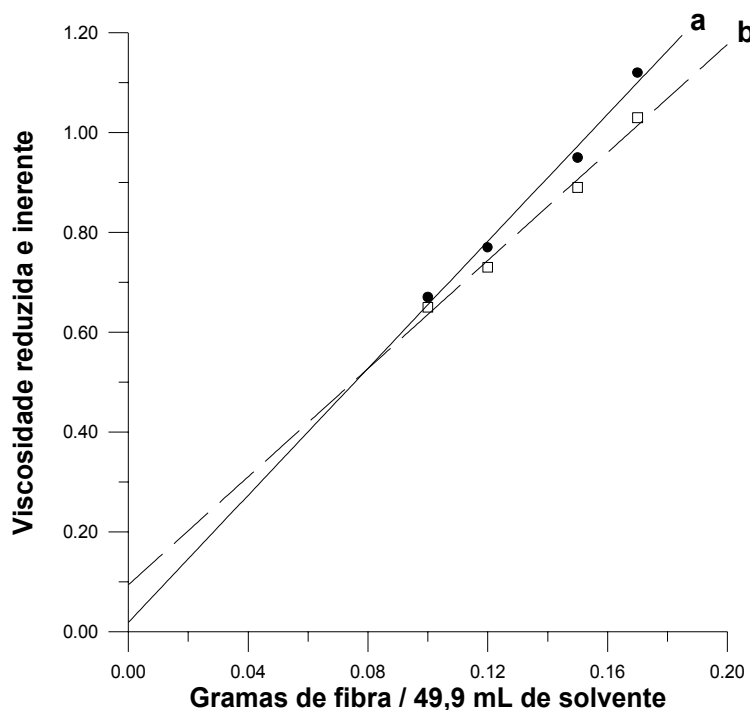


Figura 16: Gráfico de viscosidade reduzida (a) e inerente (b) em função da concentração de fibras de polipropileno, após irradiação com U.V. por 72h. Médias de leituras em triplicatas.

Para fibras irradiadas por 72h tem-se que  $[\eta] = 0,06 \pm 0,04$  (49,9 mL/g) e que a equação da reta (a) é:  $y = 6,36x + 0,02$  e da reta (b):  $y = 5,41x + 0,09$ .

Aplicando-se a equação de Mark-Houwink, tem-se que o valor estimado de  $\bar{M}_v$  para as fibras de polipropileno após irradiação com U.V. por 72h é  $0,23 \pm 0,20$  kg.mol<sup>-1</sup>. Esse valor obtido não é real porque, após 72h, o polímero ainda se apresentava na forma de fibras, o que não condiz com o valor de  $\bar{M}_v$  obtido.

Os resultados da análise viscosimétrica das fibras irradiadas com U.V. mostram uma grande diminuição da massa molar das fibras, em relação ao padrão, indicando um processo de degradação acentuada da fibra.

#### IV.2.2- Espectros no Infravermelho das fibras irradiadas

O monitoramento da formação de produtos de degradação das fibras de polipropileno, após irradiação com U.V., foi realizado através da obtenção de espectros no infravermelho, que são apresentados nas Figuras 17 e 18.



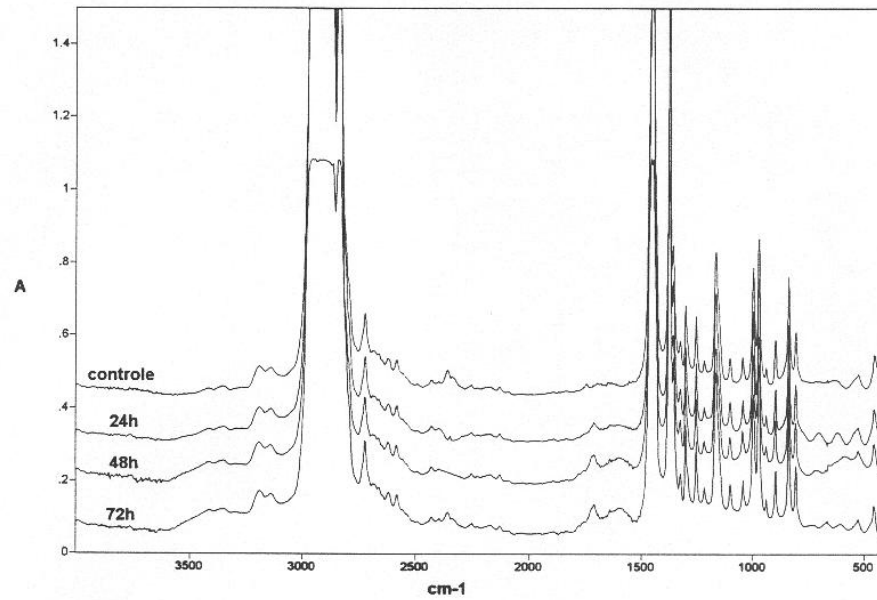


Figura 17: Espectros no infravermelho, obtidos por transmissão em microscópio ótico, de fibras de polipropileno irradiadas com U.V. por 0 (controle), 24, 48 e 72 horas.

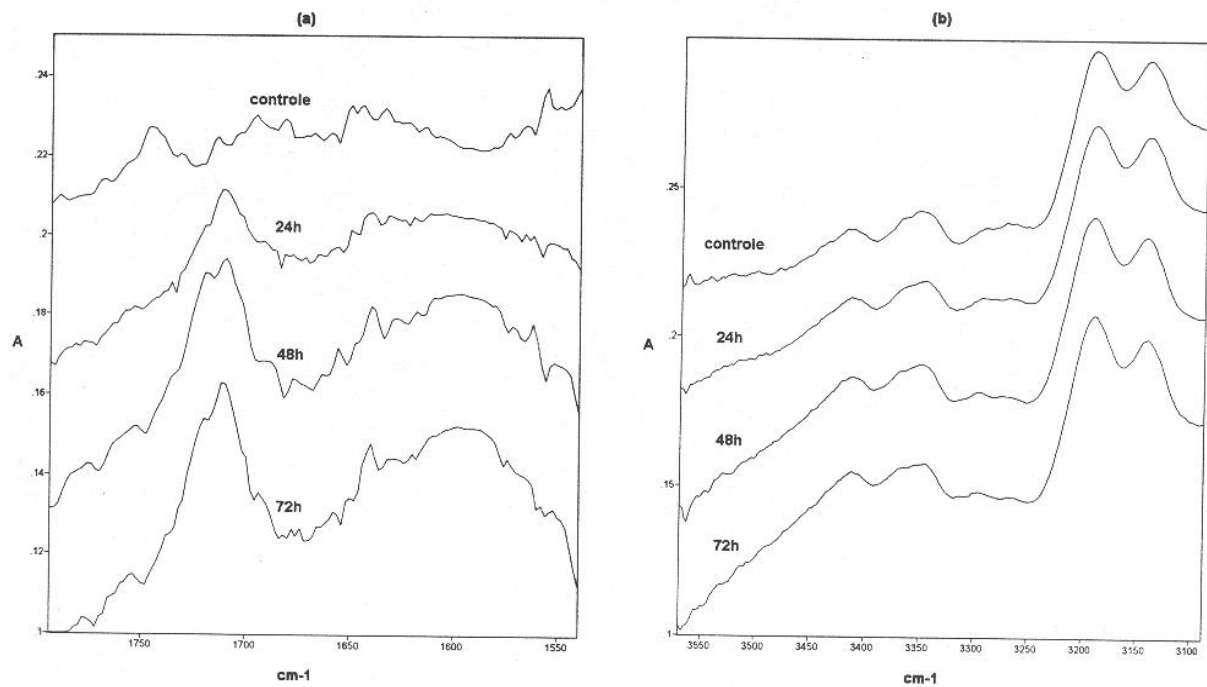


Figura 18: Ampliação da região entre  $1794-1540\text{cm}^{-1}$  (a) e ampliação da região entre  $3570-3088\text{cm}^{-1}$  (b) dos espectros no infravermelho de fibras de polipropileno irradiadas com U.V. por 0 (controle), 24, 48 e 72 horas.

Observando os espectros mostrados nas Figuras 17 e 18, nota-se um aumento da área da banda a  $1712\text{cm}^{-1}$ , possivelmente referente a grupos carbonila e das regiões de  $1672$  a  $1540\text{cm}^{-1}$  e  $3570$  a  $3088\text{cm}^{-1}$ , sendo a última possivelmente referente a grupos hidroxila, quando comparadas com a fibra de polipropileno controle. O aumento desses valores mostra que existe um crescimento na geração de compostos decorrentes do processo de degradação do polipropileno em função do tempo de exposição à radiação U.V.

#### *IV.2.3- Análise quantitativa dos produtos de degradação das fibras de polipropileno irradiadas com U.V., por FT-IR*

Algumas bandas do espectro no infravermelho da fibra de polipropileno foram escolhidas como possíveis referências internas para o cálculo de índice de produtos de degradação das fibras, verificando-se se estas bandas apresentariam variação em absorbância em função do tempo de irradiação da amostra, ou seja, que o grupo químico que a origina não participasse das reações de degradação.[42]

Para a fibra de polipropileno isotático, as principais possibilidades são as bandas a  $808$ ,  $840$ ,  $974$  e  $1256\text{cm}^{-1}$ . A Figura 19 apresenta o gráfico de áreas das possíveis bandas de referência em função do tempo de exposição a radiação U.V. Observa-se na Figura 19 que as bandas a  $808$ ,  $840$  e  $1256\text{cm}^{-1}$  poderiam ser utilizadas como referências internas. Decidiu-se pelo uso da banda a  $840\text{cm}^{-1}$  por apresentar a reta com valor de inclinação mais próximo de zero e uma menor dispersão dos dados.

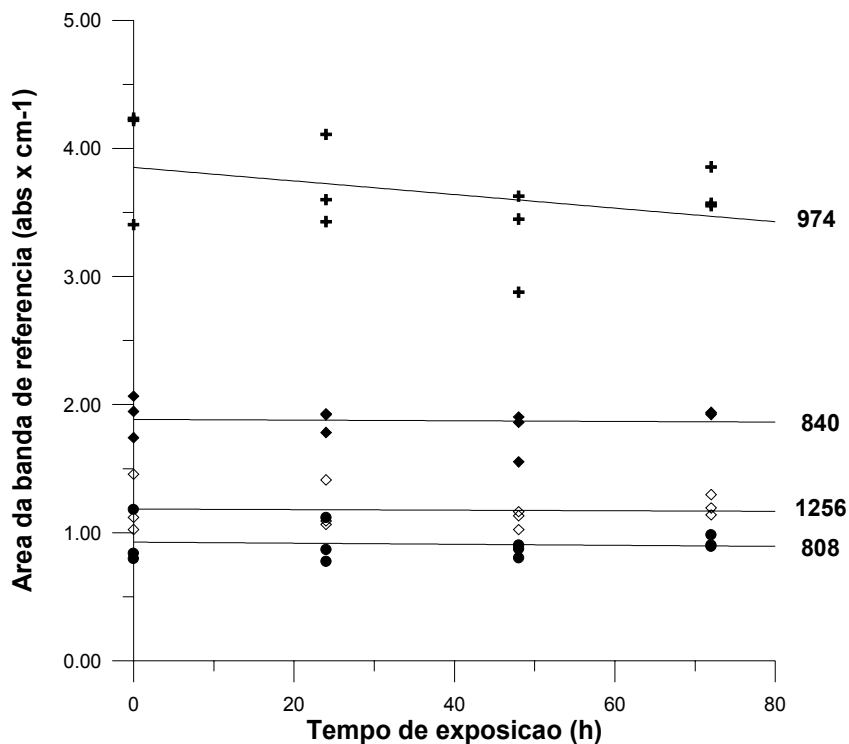


Figura 19: Áreas de possíveis bandas de referência do espectro de infravermelho das fibras de polipropileno irradiadas com U.V. em função do tempo de exposição.

A análise quantitativa dos produtos de degradação das fibras de polipropileno foi realizada via determinação do índice de produtos de degradação, que corresponde à razão entre as áreas da banda de interesse e da banda de referência, em função do tempo de exposição. A Figura 20 apresenta os gráficos de índice de carbonila, obtido pela razão entre a área da banda em  $1712\text{cm}^{-1}$  e área da banda de referência em  $840\text{cm}^{-1}$ ; índice de hidroxila, obtido pela razão entre a área da região  $3570\text{-}3088\text{cm}^{-1}$  e área da banda de referência em  $840\text{cm}^{-1}$  e de razão entre a área da região  $1672\text{-}1540\text{cm}^{-1}$  e área da banda de referência em  $840\text{cm}^{-1}$ , em função do tempo de exposição a U.V. de fibras de polipropileno.

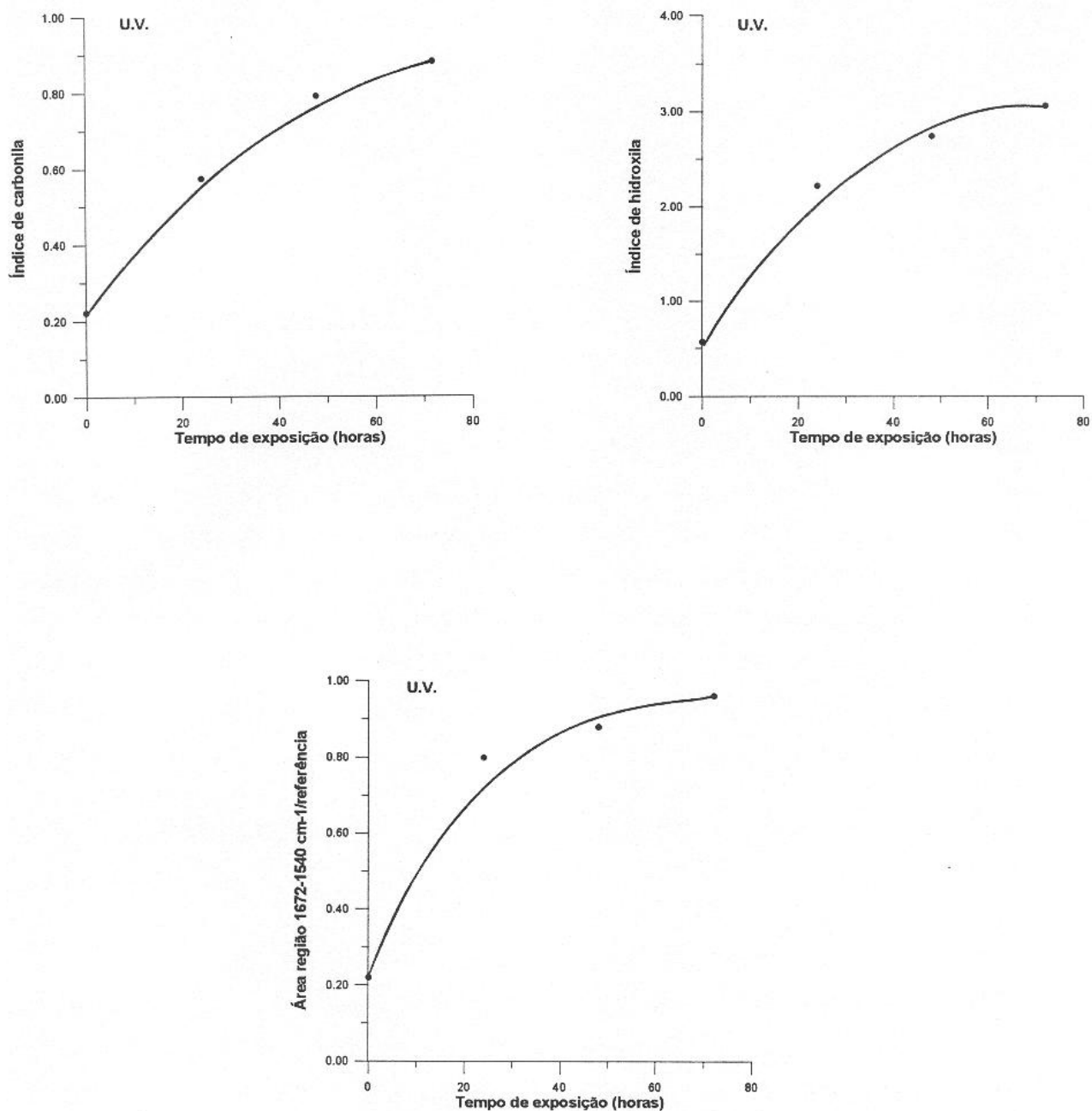


Figura 20: Gráficos de índice de carbonila, obtido pela razão entre a área da banda em  $1712\text{ cm}^{-1}$  e área da banda de referência em  $840\text{cm}^{-1}$ ; índice de hidroxila, obtido pela razão entre a área da região  $3570\text{-}3088\text{cm}^{-1}$  e área da banda de referência em  $840\text{cm}^{-1}$  e de razão entre a área da região  $1672\text{-}1540\text{cm}^{-1}$  e área da banda de referência em  $840\text{cm}^{-1}$ , em função do tempo de exposição a U.V. de fibras de polipropileno. Médias de triplicatas.

Observando os gráficos apresentados na Figura 20, nota-se um crescimento acentuado na geração de produtos de degradação, sendo que para compostos carbonílicos o maior índice que pode ser obtido, uma vez que, nas condições de realização do experimento, após 72h as fibras praticamente desintegraram, é de aproximadamente 0,9; para compostos hidroxilados esse valor é de aproximadamente 3 e para a razão entre a área da região de 1672 a 1540 $\text{cm}^{-1}$  e a referência, de aproximadamente 1.

### **IV.3- Avaliação da estabilidade das fibras expostas aos banhos agressivos.**

As mesmas técnicas de avaliação da degradação apresentadas anteriormente podem ser utilizadas para fibras expostas aos banhos agressivos. Neste caso, as diferentes condições de exposição, além de simularem meios onde as fibras estarão expostas nas suas condições de trabalho e uso, podem levar à obtenção de resultados diferentes em relação a fibras expostas ao U.V. A análise estatística dos resultados de índice dos produtos de degradação mostrou-se necessária devido a pequena discriminação desses índices.

#### *IV.3.1- Determinação da massa molar das fibras submetidas aos banhos agressivos*

Um único banho agressivo, numa única temperatura, foi escolhido para se estimar a massa molar através de medidas viscosimétricas. Utilizou-se fibras deixadas em água de cimento concentrada a 4°C por 150 dias porque nessa etapa do trabalho acreditava-se que este era o banho e temperatura de exposição mais agressivos. A viscosidade intrínseca foi obtida novamente pela extrapolação a concentração zero das retas resultantes do gráfico de viscosidade reduzida ( $\eta_{sp}/c$ ) e viscosidade inerente ( $\ln \eta_{rel} /c$ ) em função da concentração, apresentado na Figura 21.

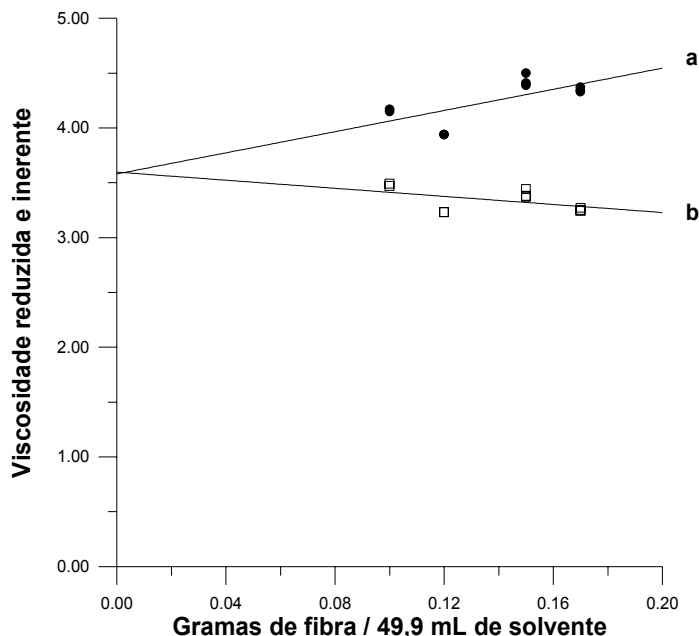


Figura 21: Gráfico de viscosidade reduzida (a) e inerente (b) em função da concentração de fibras de polipropileno após 150 dias de exposição a água de cimento concentrada a 4°C. Triplicatas de medidas.

Da Figura 21 tem-se que  $[\eta] = 3,59 \pm 0,01$  (49,9 mL/g) e que a equação da reta (a) é:  $y = 4,83x + 3,58$  e da reta (b):  $y = -1,84x + 3,60$ .

Aplicando-se a equação de Mark-Houwink, tem-se que o valor estimado de  $\bar{M}_v$  para as fibras de polipropileno, deixadas por 150 dias em água de cimento concentrada a 4 °C é  $159 \pm 1$  kg.mol<sup>-1</sup>.

A variação do valor de  $\bar{M}_v$ , em relação as fibras de polipropileno controle (Figura 14), indica um processo de degradação, sendo o aumento desse valor previsto na literatura como resultado do mecanismo de degradação do polipropileno. [10-a]

### VI.3.2- Espectros no Infravermelho das fibras submetidas aos banhos agressivos

O monitoramento da formação de produtos de degradação das fibras de polipropileno, após a exposição a água de cimento concentrada, ácido sulfúrico 10M, 1M e 0,1M, água do mar sintética concentrada, NaOH 0,1M e água (controle), foi realizado através da obtenção de espectros no infravermelho, que são apresentados nas Figuras 22 a 27.

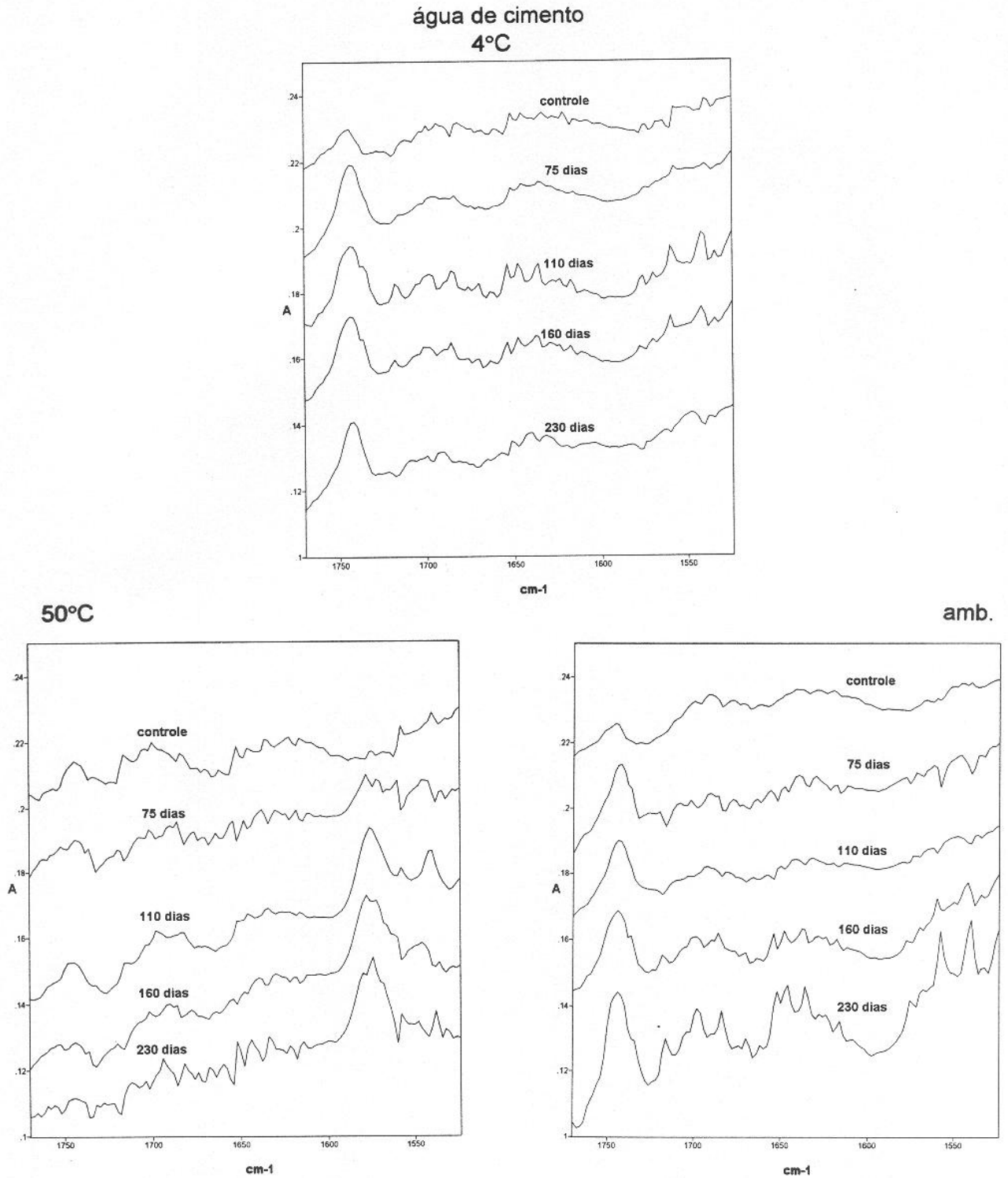


Figura 22: Ampliação da região entre  $1770\text{-}1524\text{cm}^{-1}$  dos espectros no infravermelho de fibras de polipropileno expostas a água de cimento concentrada por 75, 110, 160 e 230 dias, nas temperaturas  $4^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$  e ambiente. Controle: fibra exposta em água por 230 dias, na mesma temperatura.

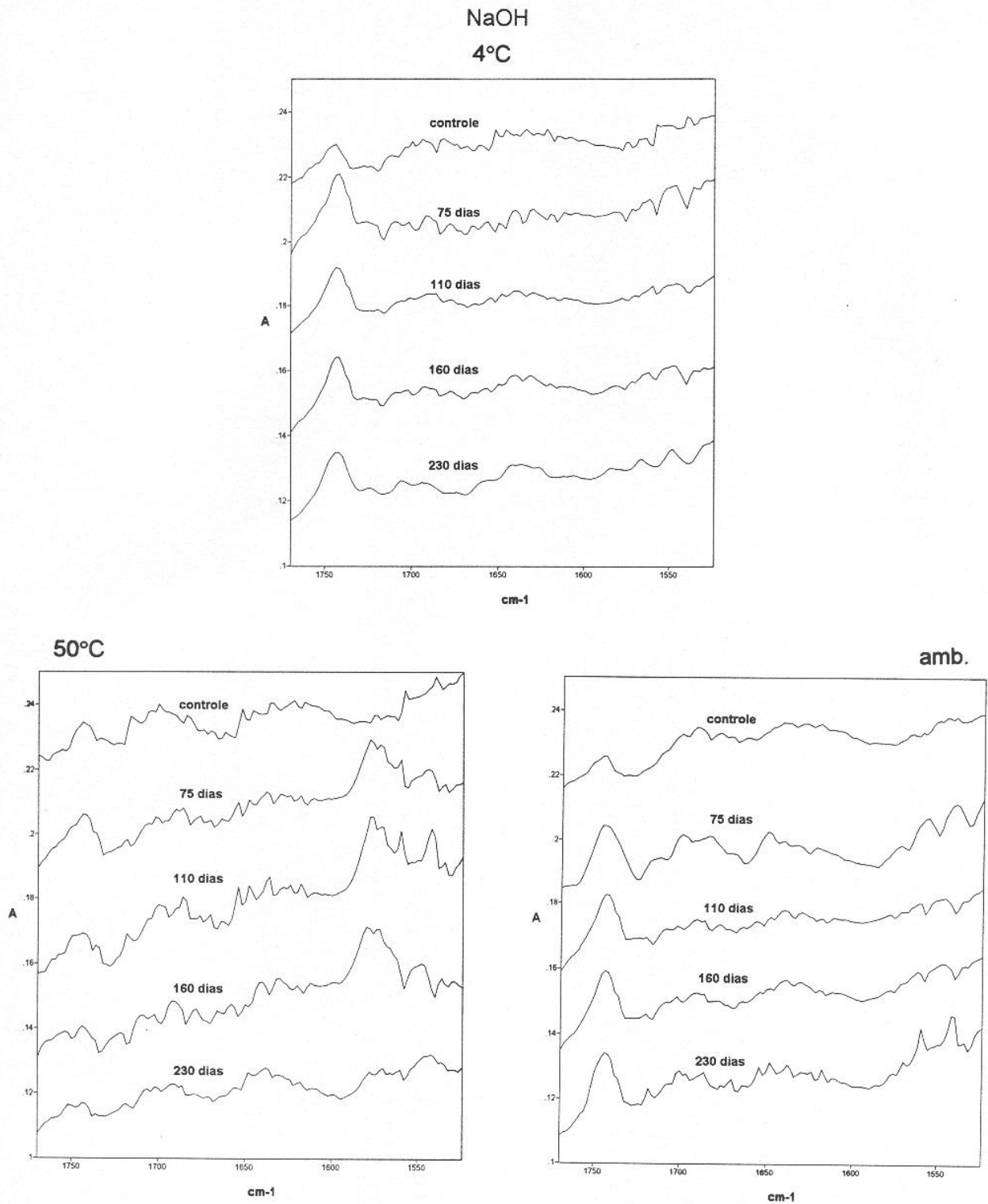


Figura 23: Ampliação da região entre 1770-1524 $\text{cm}^{-1}$  dos espectros no infravermelho de fibras de polipropileno expostas a NaOH 0,1M por 75, 110, 160 e 230 dias, nas temperaturas 4°C, 50 °C e ambiente. Controle: fibra exposta em água por 230 dias, na mesma temperatura.



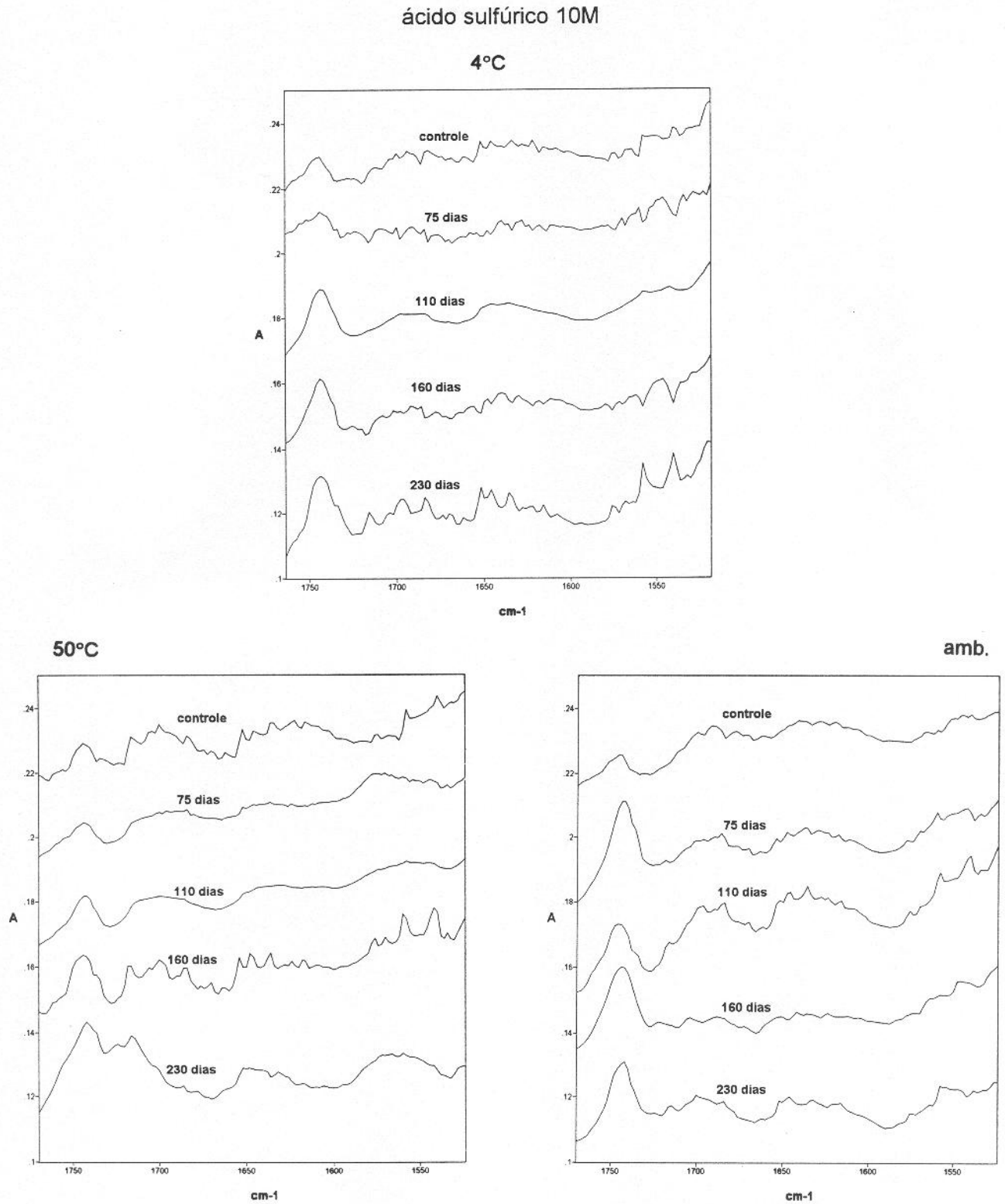


Figura 24: Ampliação da região entre  $1770\text{-}1524\text{cm}^{-1}$  dos espectros no infravermelho de fibras de polipropileno expostas a ácido sulfúrico 10M por 75, 110, 160 e 230 dias, nas temperaturas  $4^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  e ambiente. Controle: fibra exposta em água por 230 dias, na mesma temperatura.

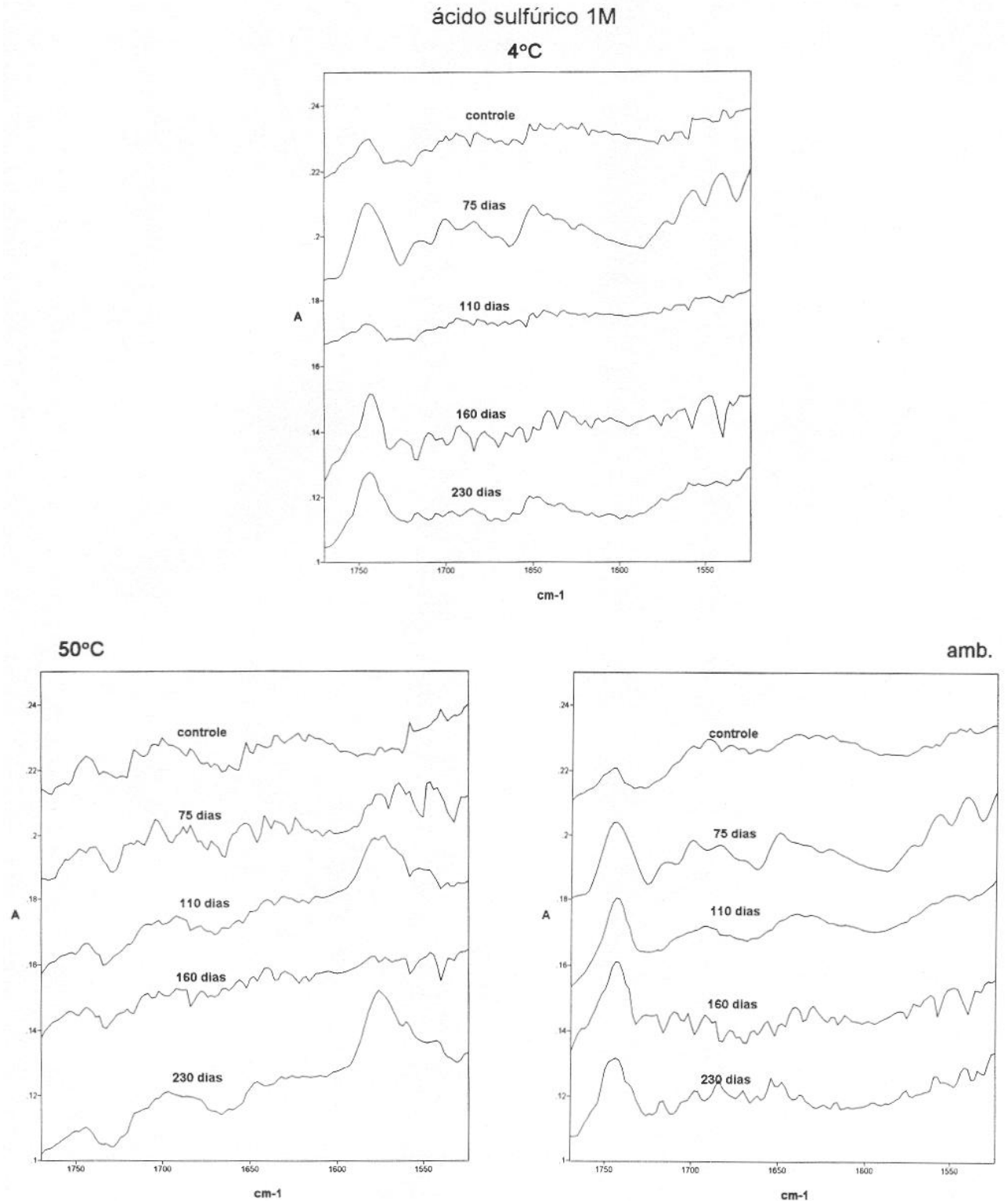


Figura 25: Ampliação da região entre  $1770\text{-}1524\text{cm}^{-1}$  dos espectros no infravermelho de fibras de polipropileno expostas a ácido sulfúrico 1M por 75, 110, 160 e 230 dias, nas temperaturas 4°C, 50 °C e ambiente. Controle: fibra exposta em água por 230 dias, na mesma temperatura.

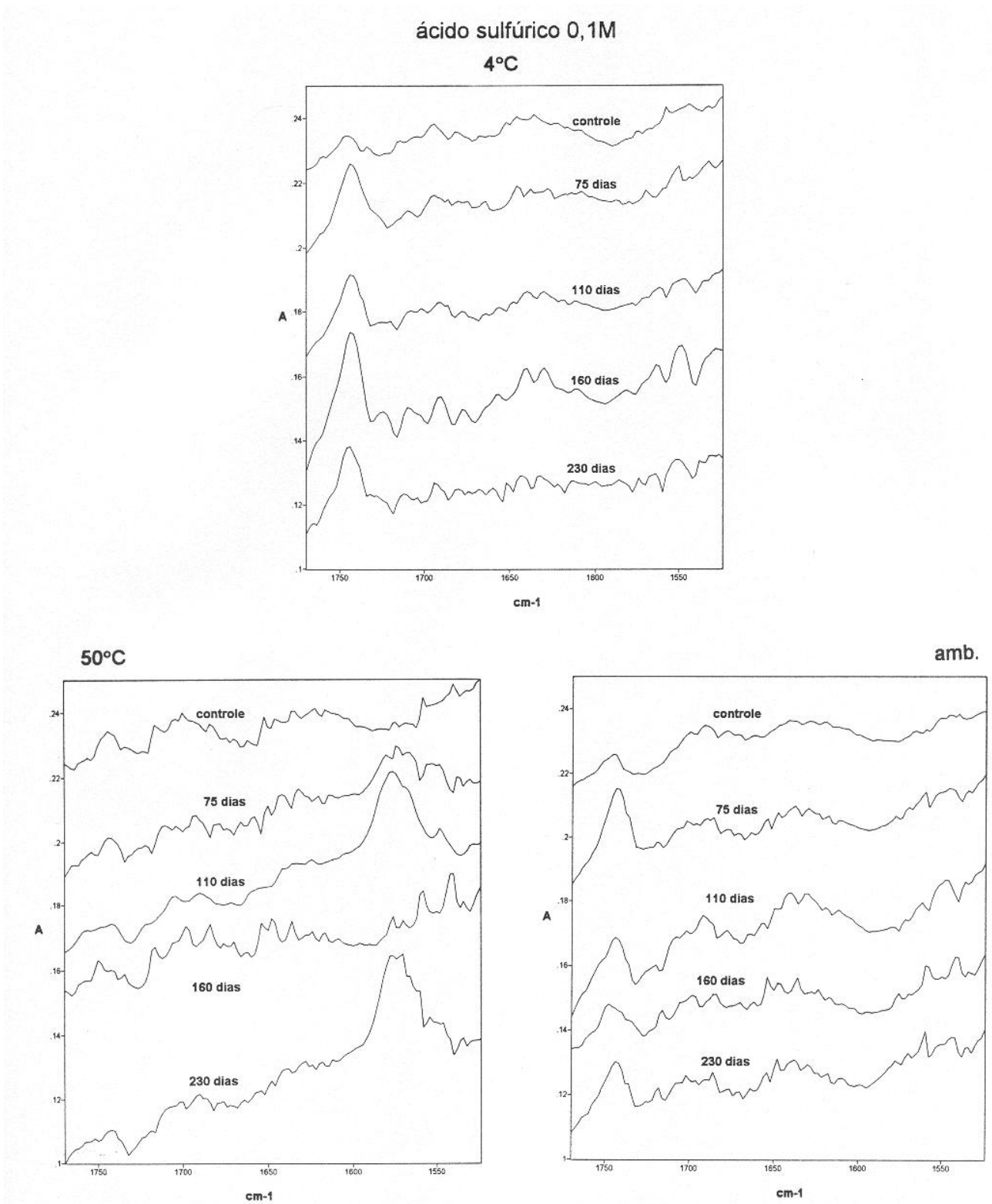


Figura 26: Ampliação da região entre  $1770\text{-}1524\text{cm}^{-1}$  dos espectros no infravermelho de fibras de polipropileno expostas a ácido sulfúrico 0,1M por 75, 110, 160 e 230 dias, nas temperaturas  $4^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  e ambiente. Controle: fibra exposta em água por 230 dias, na mesma temperatura.

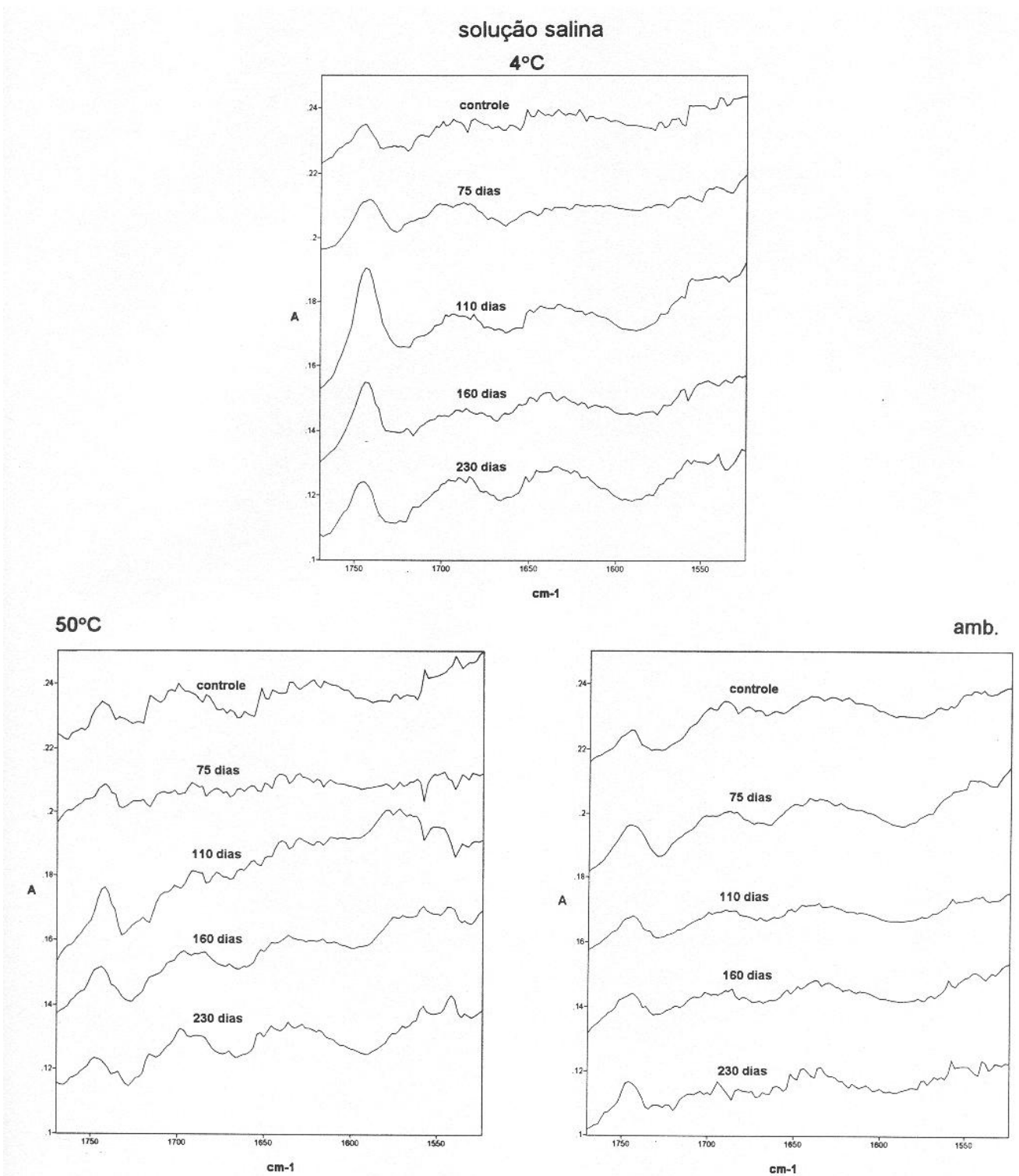


Figura 27: Ampliação da região entre  $1770\text{-}1524\text{cm}^{-1}$  dos espectros no infravermelho de fibras de polipropileno expostas a água do mar sintética concentrada por 75, 110, 160 e 230 dias, nas temperaturas  $4^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  e ambiente. Controle: fibra exposta em água por 230 dias, na mesma temperatura.

Observa-se nos espectros mostrados nas Figuras 22 a 27, um aumento da área da banda a  $1746\text{cm}^{-1}$ , possivelmente derivada de grupo carbonila, para as fibras expostas aos banhos de água de cimento concentrada, NaOH, ácido sulfúrico 1 e 0,1M a  $4^\circ\text{C}$  e ambiente, ao ácido sulfúrico 10M a  $4^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  e ambiente além de um pequeno aumento para fibras expostas a solução salina a  $4^\circ\text{C}$ . Uma diminuição da área dessa mesma banda é observada para fibras expostas aos banhos de água de cimento concentrada, NaOH, ácido sulfúrico 1 e 0,1M a  $50^\circ\text{C}$ .

Modificações nos espectros também são observadas na região entre  $1718\text{-}1524\text{ cm}^{-1}$ , possivelmente derivada de outros produtos de degradação como grupos carbonila, insaturações e carboxilatos. Variações da área dessa região são observadas para os banhos de água de cimento, NaOH, ácido sulfúrico 1 e 0,1M a  $50^\circ\text{C}$ , com o aparecimento de banda a aproximadamente  $1575\text{ cm}^{-1}$ , e para o banho de ácido sulfúrico 10M com o aparecimento de banda a  $1715\text{ cm}^{-1}$ .

#### *IV.3.3- Análise quantitativa dos produtos de degradação das fibras submetidas aos banhos agressivos*

O monitoramento da formação de produtos de degradação das fibras de polipropileno expostas aos banhos agressivos também foi realizado através de cálculos de índice de carbonila (I.C.) e índice de outros produtos de degradação (I.O.) em função do tempo de exposição. Os gráficos obtidos são apresentados nas Figuras 28 a 34.

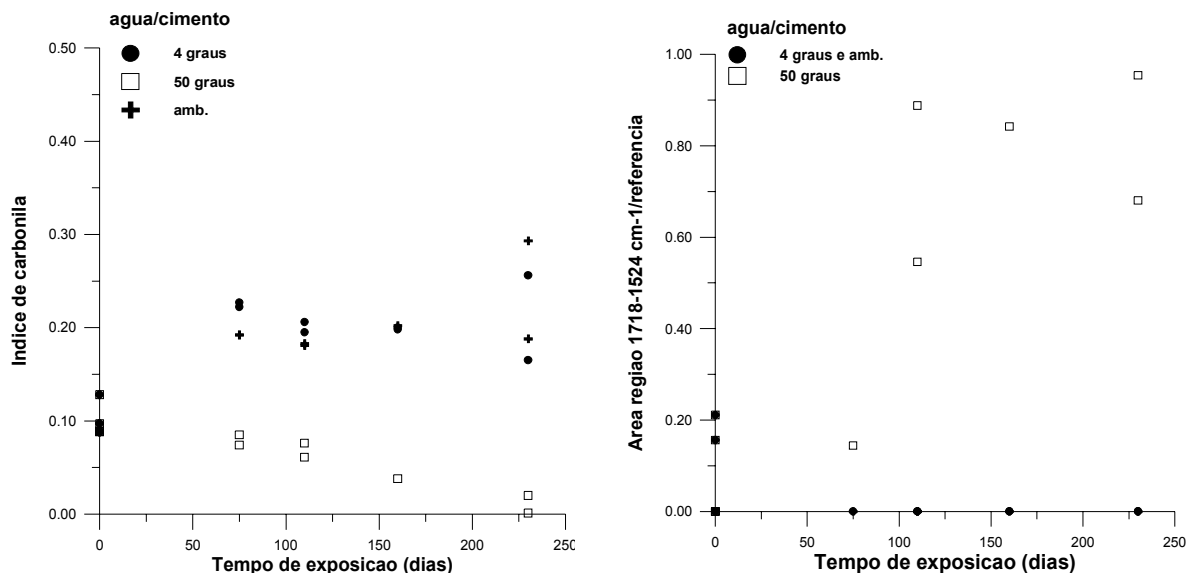


Figura 28: Gráficos de índice de carbonila, obtido pela razão entre a área da banda em  $1746\text{cm}^{-1}$  e área da banda de referência em  $840\text{cm}^{-1}$ , e da razão entre a área da região  $1718-1524\text{cm}^{-1}$  e área da banda de referência em  $840\text{cm}^{-1}$ , em função do tempo de exposição, de fibras de polipropileno deixadas em água de cimento concentrada a  $4^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$  e ambiente.

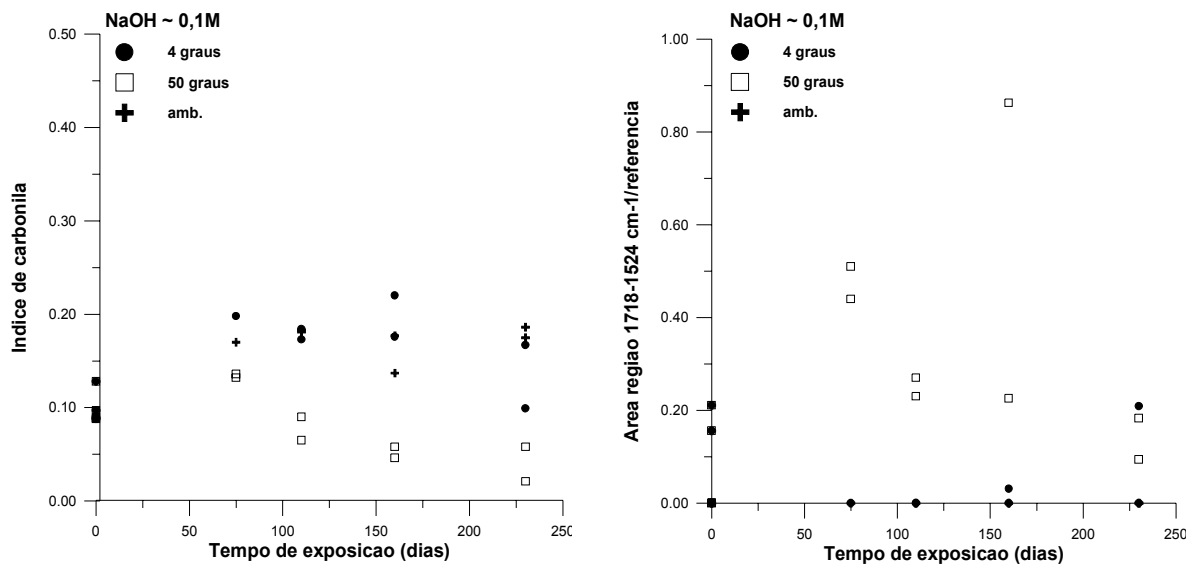


Figura 29: Gráficos de índice de carbonila, obtido pela razão entre a área da banda em  $1746\text{cm}^{-1}$  e área da banda de referência em  $840\text{cm}^{-1}$ , e da razão entre a área da região  $1718-1524\text{cm}^{-1}$  e área da banda de referência em  $840\text{cm}^{-1}$ , em função do tempo de exposição, de fibras de polipropileno deixadas em NaOH 0,1M a  $4^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$  e ambiente.

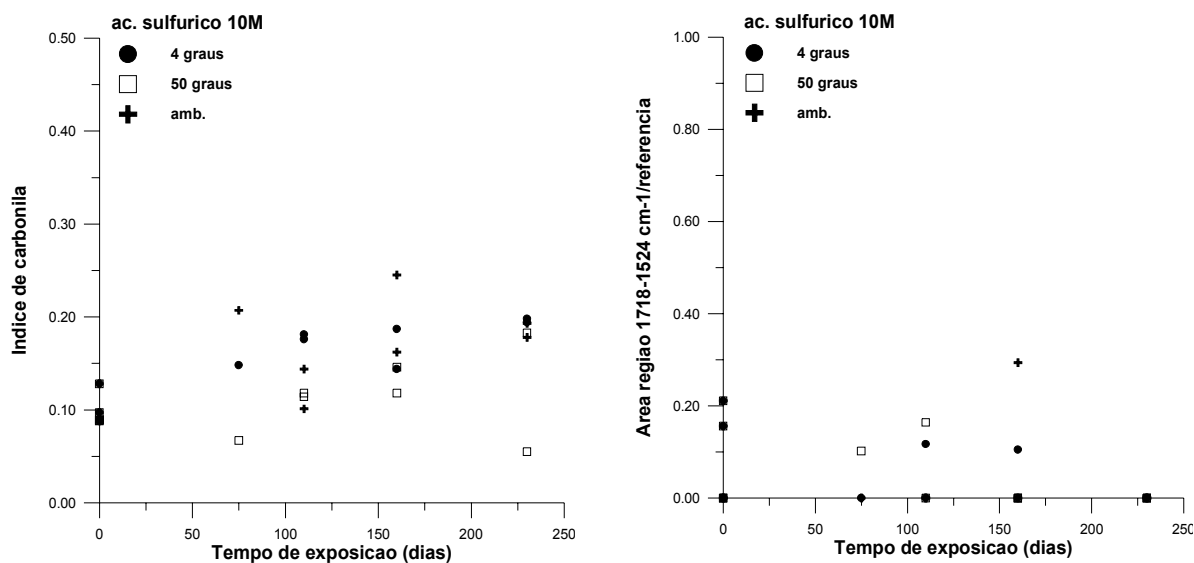


Figura 30: Gráficos de índice de carbonila, obtido pela razão entre a área da banda em 1746cm<sup>-1</sup> e área da banda de referência em 840cm<sup>-1</sup> e da razão entre a área da região 1718-1524cm<sup>-1</sup> e área da banda de referência em 840cm<sup>-1</sup>, em função do tempo de exposição, de fibras de polipropileno deixadas em ácido sulfúrico 10M a 4 °C, 50 °C e ambiente.

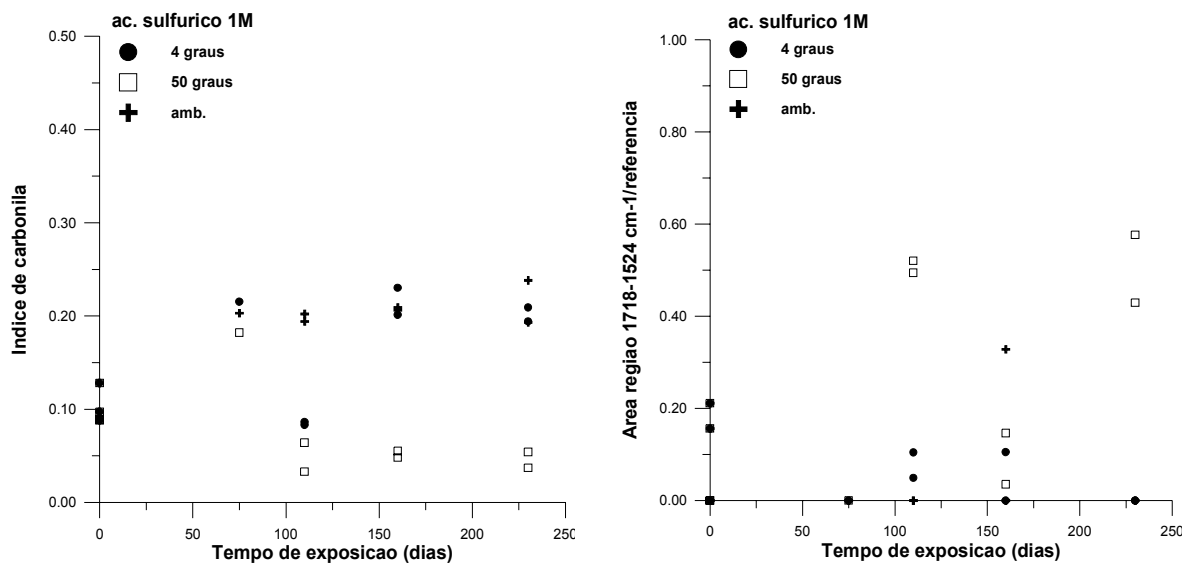


Figura 31: Gráficos de índice de carbonila, obtido pela razão entre a área da banda em 1746cm<sup>-1</sup> e área da banda de referência em 840cm<sup>-1</sup> e da razão entre a área da região 1718-1524cm<sup>-1</sup> e área da banda de referência em 840cm<sup>-1</sup>, em função do tempo de exposição, de fibras de polipropileno deixadas em ácido sulfúrico 1M a 4 °C, 50 °C e ambiente.

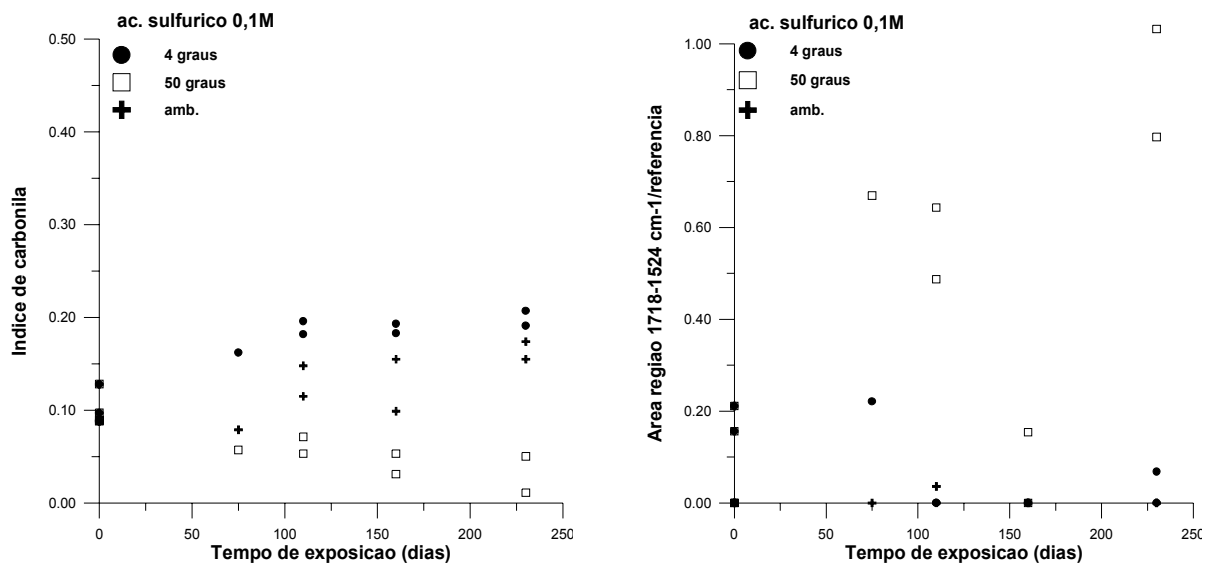


Figura 32: Gráficos de índice de carbonila, obtido pela razão entre a área da banda em 1746cm<sup>-1</sup> e área da banda de referência em 840cm<sup>-1</sup> e da razão entre a área da região 1718-1524cm<sup>-1</sup> e área da banda de referência em 840cm<sup>-1</sup>, em função do tempo de exposição, de fibras de polipropileno deixadas em ácido sulfúrico 0,1M a 4 °C, 50 °C e ambiente.

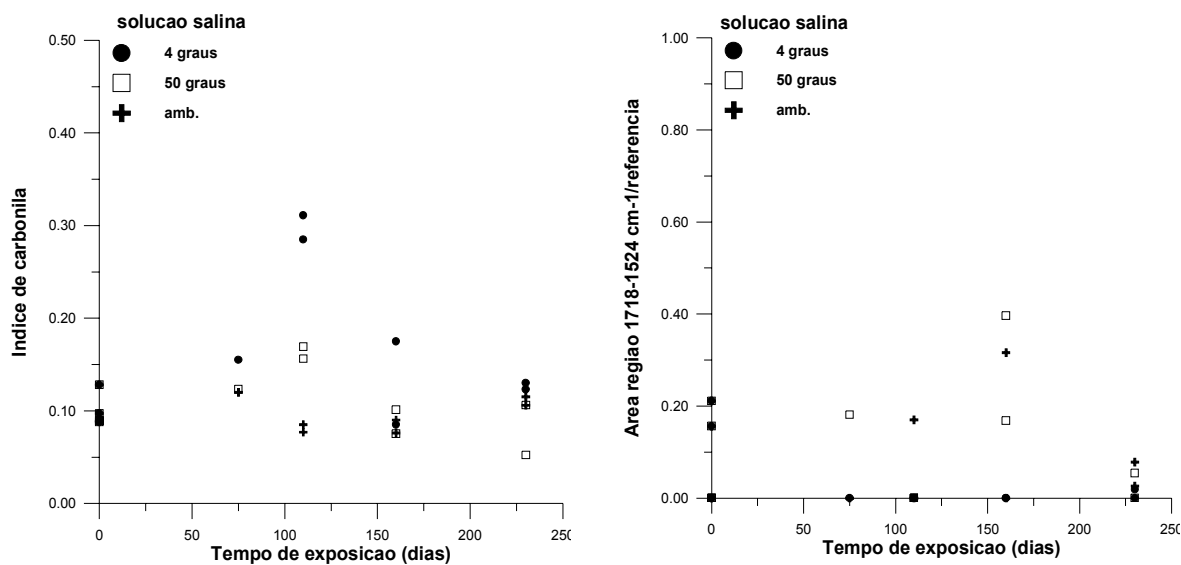


Figura 33: Gráficos de índice de carbonila, obtido pela razão entre a área da banda em 1746cm<sup>-1</sup> e área da banda de referência em 840cm<sup>-1</sup>, e da razão entre a área da região 1718-1524cm<sup>-1</sup> e área da banda de referência em 840cm<sup>-1</sup>, em função do tempo de exposição, de fibras de polipropileno deixadas em água do mar sintética concentrada a 4°C, 50 °C e ambiente.



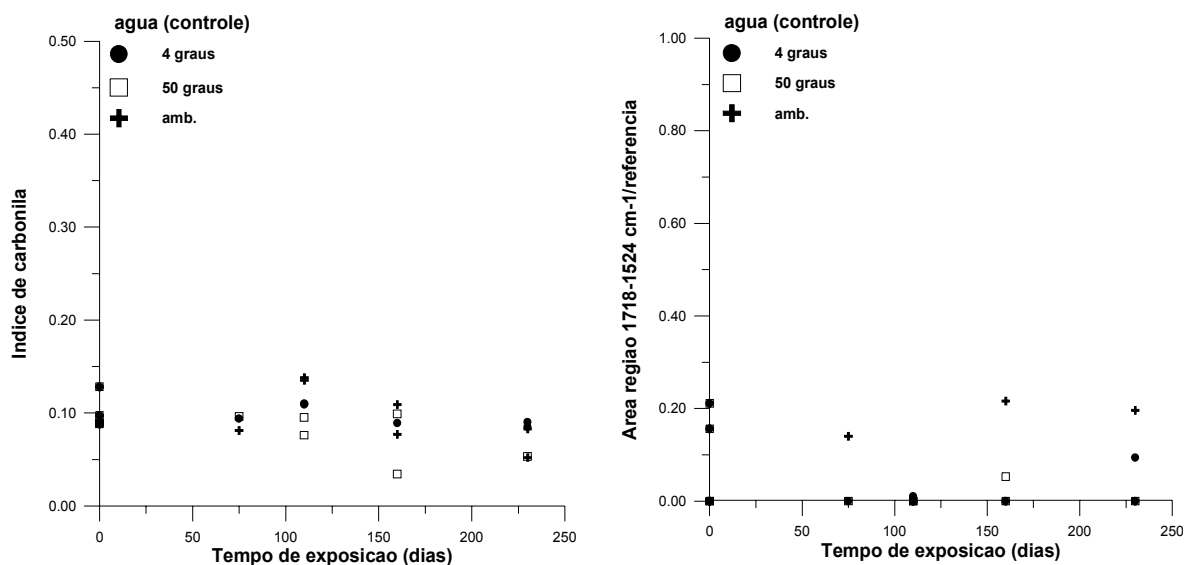


Figura 34: Gráficos de índice de carbonila, obtido pela razão entre a área da banda em  $1746\text{cm}^{-1}$  e área da banda de referência em  $840\text{cm}^{-1}$ , e da razão entre a área da região  $1718\text{-}1524\text{cm}^{-1}$  e área da banda de referência em  $840\text{cm}^{-1}$ , em função do tempo de exposição, de fibras de polipropileno deixadas em água a  $4^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  e ambiente.

Através dos gráficos apresentados nas Figuras 28 a 34 podemos observar que existe degradação significativa, com formação de grupos carbonila, em relação ao controle (I.C.  $\approx 0,10$ ), nas fibras expostas a água de cimento (I.C.  $\approx 0,20$ ), ácido sulfúrico 10M (I.C.  $\approx 0,15$ ), 1M (I.C.  $\approx 0,14$ ), 0,1M (I.C.  $\approx 0,16$ ), NaOH 0,1M (I.C.  $\approx 0,15$ ) e água do mar sintética (I.C.  $\approx 0,15$ ), na temperatura de  $4^\circ\text{C}$ . Na temperatura ambiente, degradação é observada nas fibras deixadas em água de cimento (I.C.  $\approx 0,17$ ), ácido sulfúrico 1M (I.C.  $\approx 0,17$ ), 10M (I.C.  $\approx 0,15$ ) e NaOH 0,1M (I.C.  $\approx 0,15$ ). Degradação com formação de outros produtos de degradação é observada somente nas fibras deixadas em água de cimento (I.O.  $\approx 0,40$ ), ácido sulfúrico 0,1M (I.O.  $\approx 0,38$ ), 1M (I.O.  $\approx 0,23$ ) e NaOH 0,1M (I.O.  $\approx 0,28$ ), na temperatura de  $50^\circ\text{C}$ , quando comparados com o controle (I.O.  $\approx 0,04$ ).

Para as fibras expostas aos banhos agressivos, optou-se por não monitorar a banda na região entre  $3570$  e  $3088\text{ cm}^{-1}$  devido a possibilidade da existência de umidade residual nas fibras, mascarando os resultados.

IV.3.4- *Tratamento estatístico*

A Tabela III apresenta os dados relativos a análise de variância dos índices de carbonila e índices de outros produtos de degradação das fibras submetidas a todos os banhos agressivos, para cada temperatura e para todos os resultados em geral, sem distinção entre as temperaturas. No anexo I é apresentado o desenvolvimento estatístico.

Tabela III: Resultados da análise de variância para os índices de carbonila e índices de outros produtos de degradação das fibras submetidas a todos os banhos utilizados, para cada temperatura e para todos os dados (geral).

		Temperatura (°C)			
		4	ambiente	50	geral
<b>índice de carbonila</b>	número de medidas	78	77	78	233
	grau de liberdade				
	- dos banhos (vt)	6	6	6	20
	- dos dados (vr)	71	70	71	212
	(S2T) ( $\times 10^{-4}$ )	94	106	48	103
	(S2R) ( $\times 10^{-4}$ )	49	19	13	27
	S2T/S2R	1.91	5.46	3.64	3.77
<b>índice de outros produtos</b>	número de medidas	77	77	78	232
	grau de liberdade				
	- dos banhos (vt)	6	6	6	20
	- dos dados (vr)	70	70	71	211
	(S2T) ( $\times 10^{-4}$ )	12	47	2382	410
	(S2R) ( $\times 10^{-4}$ )	65	95	599	255
	S2T/S2R	0,18	0,50	3,97	1,61

A Tabela III apresenta, na primeira coluna, a denominação das medidas realizadas; na segunda coluna, as variáveis estatísticas. A primeira linha apresenta o número total de medidas, incluindo todos os banhos, replicatas e

tempos diferentes de exposição (0, 75, 110, 160 e 230 dias), para temperaturas de 4°C, 50°C e ambiente (colunas 3, 4 e 5). A segunda linha apresenta os valores de graus de liberdade dos banhos, que corresponde ao número total de banhos (7) menos 1, e graus de liberdade dos dados, que é equivalente ao número de medidas menos o número total de banhos. A terceira linha apresenta os valores de variância entre a média dos valores de cada banho em relação a média geral dos banhos, calculada a partir de todos os dados (S2T), incluindo todos os banhos, replicatas e tempos diferentes de exposição, para temperaturas de 4°C, 50°C e ambiente (colunas 3, 4 e 5). A quarta linha apresenta os valores de variância entre cada valor de um determinado banho agressivo em relação a sua média (S2R), incluindo todos os banhos, replicatas e tempos diferentes de exposição, para temperaturas de 4°C, 50°C e ambiente (colunas 3, 4 e 5). A coluna 6 apresenta os valores das variáveis sem a distinção de temperatura.

O princípio da Análise de Variância é verificar a hipótese dos valores de S2T serem iguais aos valores de S2R. Caso  $S2T > S2R$ , a hipótese é nula, implicando que existem diferenças entre os banhos.

Para os índices de carbonila, os valores de S2T são maiores que S2R para todas as temperaturas ensaiadas, implicando que as curvas de índices de carbonila são diferentes para todos os banhos agressivos e para a temperatura ambiente essas diferenças entre os banhos é muito maior ( $S2T/S2R = 5,46$ ). Para os índices de outros produtos de degradação só existem diferenças entre os banhos para a temperatura de exposição de 50°C.

A discriminação entre os banhos pode ser melhor visualizada observando-se os gráficos de distribuição t, para todos os resultados em geral, sem distinção de temperatura, em função das médias dos índices de carbonila e índices de outros produtos, divididos por temperatura apenas para melhorar a visualização. Os gráficos são apresentados, respectivamente, nas Figuras 35 e 36. No anexo II são apresentados os gráficos de distribuição t para cada temperatura.

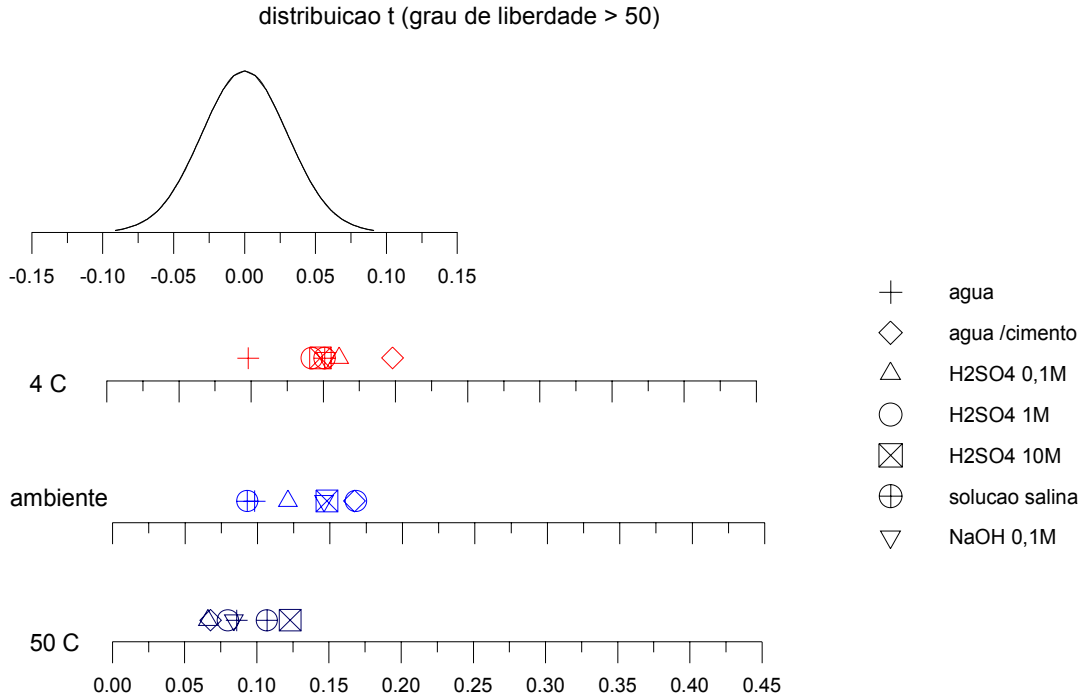


Figura 35: Gráfico de distribuição t, para índices de carbonila, para todos os banhos agressores.

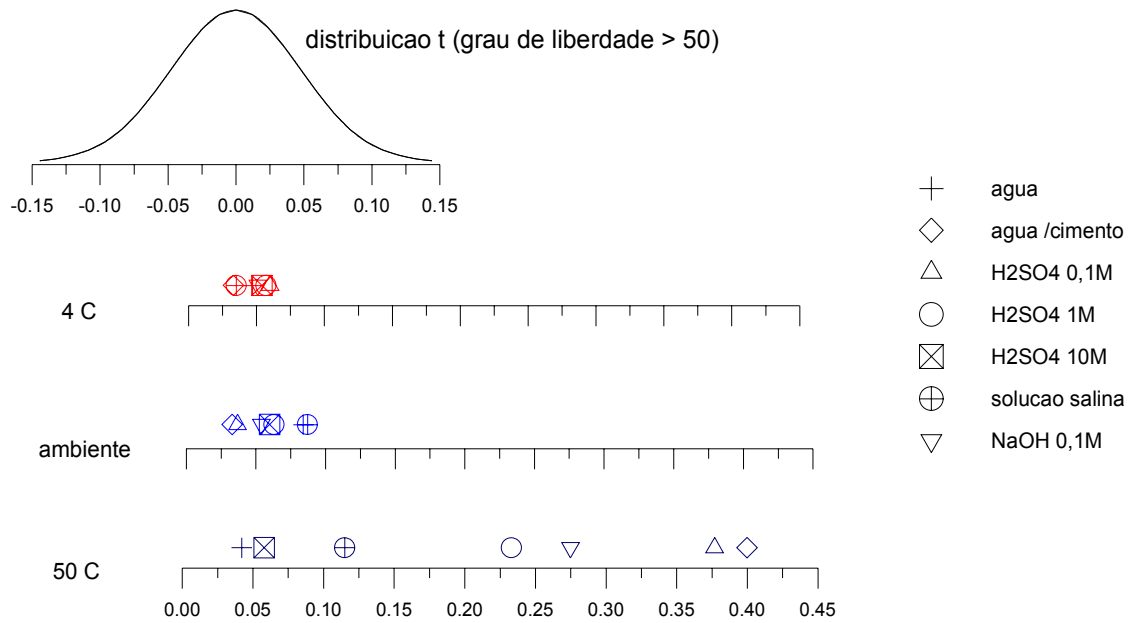


Figura 36: Gráfico de distribuição t, para índices de outros produtos de degradação, para todos os banhos agressores.

"Deslizando-se" as curvas de distribuição  $t$  sobre as médias dos índices, pode-se analisar a probabilidade desses índices pertencerem as mesmas distribuições.

A Figura 35 mostra que as quantidades de produtos carbonílicos, obtidos nas amostras submetidas aos banhos agressivos, são distinguíveis das do controle nas fibras expostas a todos os banhos a 4°C, com destaque para fibras expostas a água de cimento, e nas fibras expostas a ácido sulfúrico 10M, 1M, NaOH 0,1M e água de cimento a temperatura ambiente. No caso de formação de outros produtos de degradação, a Figura 36 mostra que as quantidades destes produtos obtidos nas amostras submetidas aos banhos agressivos são indistinguíveis das dos controles, exceto no tratamento a 50°C com água de cimento, ácido sulfúrico 0,1M, 1M e NaOH 0,1M.

#### IV.4- Avaliação das fibras após inclusão no concreto

A Figura 37 apresenta uma foto da fibra após inclusão no concreto, conforme descrito no item III.3.



Figura 37: Fotografia da fibra de polipropileno, após inclusão no concreto, obtida em microscópio ótico metalográfico de base invertida marca Carl Zeiss, modelo Metaval HD. Aumento de 50 vezes.

A análise da fibra por microscopia ótica mostrou que, após o período de cura, não se observa mudanças na superfície, do tipo mercerização, comparado com a fibra tal qual. Observa-se apenas um acúmulo de cimento sobre a fibra.

## V- DISCUSSÃO

Os resultados mostraram processos degradativos diferentes para fibras irradiadas com U.V. e expostas aos banhos agressivos; optou-se em dividir as discussões em três etapas: avaliação quanto a degradação das fibras irradiadas com U.V. e expostas aos banhos agressivos, por infravermelho, avaliação quanto a degradação das fibras por viscosimetria.

### V.1- Avaliação quanto a degradação das fibras irradiadas com U.V. por infravermelho.

A análise dos espectros no infravermelho das fibras de polipropileno após irradiação com U.V. mostra o aparecimento de uma banda larga na região entre  $1800-1650\text{cm}^{-1}$ , que indica a presença de vários tipos de grupos carbonila (Figura 38) como:  $\text{C(=O)OOC}$  ( $1762\text{cm}^{-1}$ );  $\text{CH-(CH}_3\text{)CH}_2\text{C(=O)CH}_3$  ( $1726\text{cm}^{-1}$ );  $\text{C=CC(=O)OH}$  ( $1700\text{cm}^{-1}$ );  $\text{C(=O)OC}$  ( $1745\text{cm}^{-1}$ );  $\text{C(=O)OH}$  ( $1710\text{cm}^{-1}$ );  $\text{CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{C(=O)CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)}$  ( $1718\text{cm}^{-1}$ ) e  $\text{C(=O)H}$  ( $1735\text{cm}^{-1}$ ). [43] [44]

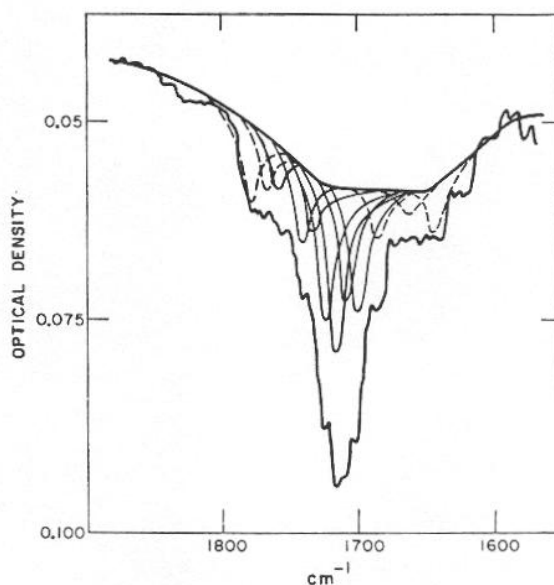


Figura 38: Esquema da resolução de banda complexa de carbonila de filme de polipropileno oxidado. Extraído da referência [43].

Observa-se nos espectros um máximo de absorção em  $1712\text{cm}^{-1}$  que atribui-se a ácidos carboxílicos, além de uma banda acentuada em  $1720\text{cm}^{-1}$ , correspondente a cetonas. No entanto, outras análises devem ser feitas para que se possa caracterizar e até quantificar esses grupos carbonílicos. Adams [45], por exemplo, obteve quantidades iguais de ácido, cetona, aldeído, éster e  $\gamma$ -lactona em polipropileno após oxidação.

Pode-se assumir que as cetonas formadas são metilcetonas, uma vez que a formação desses produtos é resultado de quebra na cadeia polimérica (reação nº 3 da Figura 4). [22]

Após 48h de exposição pode-se observar o aparecimento de uma banda a  $\sim 1645\text{cm}^{-1}$  que é atribuída por alguns autores a vinil alqueno e uma banda larga, com máximo de absorção em  $\sim 1590\text{cm}^{-1}$ , atribuída a carboxilatos derivados de ésteres e ácidos carboxílicos. [45] [46] [47]

O aumento observado na região entre  $3570\text{-}3300\text{cm}^{-1}$  é atribuído a formação de álcoois e hidroperóxidos. [48]

## **V.2- Avaliação quanto a degradação das fibras submetidas aos banhos agressivos, por infravermelho.**

A análise dos espectros no infravermelho das fibras expostas aos banhos agressivos mostrou um aumento da banda a  $\sim 1745\text{cm}^{-1}$ , atribuída a ésteres, além da formação de uma banda a  $\sim 1585\text{cm}^{-1}$ , atribuída a carboxilatos. Adams [22] sugere que a formação de éster é devido à oxidação de cetonas por perácidos (reação 14 da Figura 4) e à oxidação de ácidos carboxílicos (reação 13 da Figura 4).

A região delimitada para o cálculo das áreas, uma vez escolhida, foi mantida para todos os espectros obtidos, de modo que para uma região ampla como a de  $1718\text{ a }1524\text{ cm}^{-1}$ , pode-se ter diferenças em relação a linha base, para cada espectro. Em alguns casos, pequenas bandas apareceram abaixo da linha base, influenciando no resultado final do cálculo das áreas.

A opção pelo cálculo distinto das áreas das bandas formadas após a exposição aos meios agressivos foi feita por não se ter uma idéia precisa quanto a atribuição dessas bandas. Até então, não tinha sido descartada a possibilidade da banda a  $1585\text{cm}^{-1}$  ser referente a insaturações. [49] Com a atribuição dessa banda a carboxilatos poderia-se considerar complementares as áreas da região



dessa banda (1600 a 1560  $\text{cm}^{-1}$ ) e da banda a 1746 $\text{cm}^{-1}$ , obtendo-se um único índice de produtos carbonilados.

Os produtos carboxilados, formados principalmente a temperatura de 50°C, não necessariamente podem ter sido formados diretamente dos ésteres. Algumas hipóteses podem ser levantadas:

- formação preferencial de carboxilatos;
- formação de éster e carboxilatos, simultaneamente;
- conversão do éster e/ou ácido carboxílico, existente nas fibras antes da exposição aos banhos agressores, em carboxilatos.

Para fibras não expostas a nenhum banho agressivo (tempo de exposição zero) tem-se uma variação de 0,08 a 0,13 no índice de carbonila de uma mesma fibra (espectros em quadruplicatas); para o índice de outros produtos de degradação essa variação é muito maior, de 0 a 0,2.

No caso de fibras deixadas em água de cimento a 50°C, o meio básico e a temperatura podem ter favorecido a conversão dos ésteres a carboxilatos, que correspondem a banda formada a  $\sim 1585\text{cm}^{-1}$ . Nesse caso, reações de saponificação podem ter ocorrido: [23] [50]



Outra possibilidade pode ser a diminuição da estabilidade dos perácidos nessa temperatura. Da literatura [46] temos que o tempo de vida dos perácidos a altas temperaturas é muito curto.

O mesmo comportamento das fibras deixadas em água de cimento pode ser atribuído às fibras deixadas em solução de NaOH. Para as fibras deixadas em ácido sulfúrico 0,1 e 1M a 50 °C, no entanto, as reações de saponificação não são possíveis.

No caso de fibras deixadas em ácido sulfúrico 10M, um comportamento diferente é observado a 50 °C, onde não é observado a formação de carboxilatos, possivelmente devido a presença do ácido forte.

O tratamento estatístico permitiu diferenciar os banhos e as condições de exposição mais agressivas, em relação aos controles, mostrando que a água de cimento é o banho mais agressivo e que a temperatura de 50°C é a condição de exposição mais agressiva. Da literatura [51] tem-se que a formação de radicais

PP• na oxidação de polipropileno aumenta de 1,4% a 25°C para 15-21% a 55°C, provavelmente devido a diminuição da viscosidade do polímero com o aumento da temperatura.

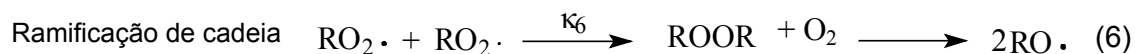
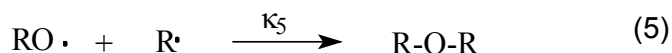
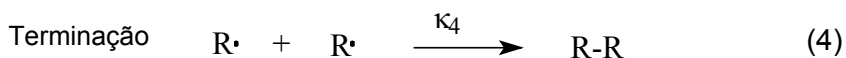
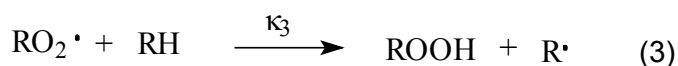
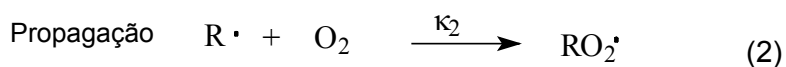
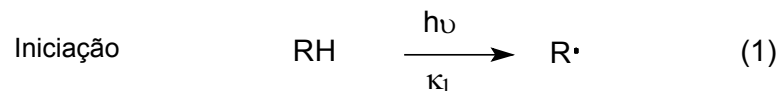
### V.3- Avaliação quanto a degradação das fibras por medidas viscosimétricas

A determinação de massa molar de fibras irradiadas com U.V. mostrou uma diminuição acentuada no valor de  $\bar{M}_v$  após irradiação por 24 e 72h. O mesmo não é observado para fibras expostas a água de cimento por 150 dias a 4 °C, onde observa-se um aumento de massa molar do polímero.

Da literatura [52] tem-se que a irradiação de polímeros com U.V. provoca, preferencialmente, reações de quebra da cadeia polimérica, com diminuição da massa molar do polímero.

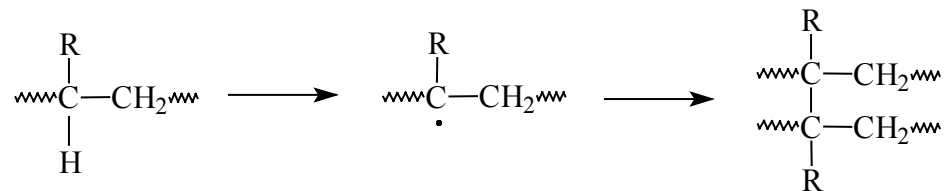
A ocorrência de quebra da cadeia, preferencialmente à formação de ligações cruzadas, depende da disponibilidade de oxigênio além da velocidade do processo de degradação. [52]

O processo de formação de radicais na fotooxidação de poliolefinas envolve três estágios:



de maneira que num ambiente com excesso de oxigênio, pode-se desprezar as etapas 4 e 5 e favorecer outras etapas. [52] [51]

A formação de ligações cruzadas pode explicar o aumento da massa molar do polímero exposto a água de cimento. Um exemplo desse tipo de reação é:



Baseando-se nos três estágios de formação de radicais de poliolefinas, a velocidade de absorção do oxigênio no estado estacionário pode ser expressada como:

$$-(\delta\text{O}_2 / \delta t)_s = \frac{\kappa_2 \kappa_3 [\text{RH}] [\text{O}_2] \text{R}_i^{1/2}}{\kappa_2 \kappa_6^{1/2} [\text{O}_2] + \kappa_3 \kappa_4^{1/2} [\text{RH}]}$$

onde  $\text{R}_i$  é a velocidade de iniciação e é proporcional a intensidade de luz incidente. [52]

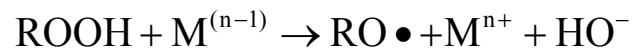
Considerando-se que o banho de água de cimento ficou acondicionado a maior parte do tempo no escuro (interior da geladeira) tem-se a possibilidade de que fatores cinéticos influenciem, nesse caso, a formação de ligações cruzadas preferencialmente.

#### V.4- Viabilidade do uso das fibras em materiais a base de cimento

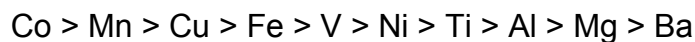
Esperava-se, a princípio, que o ácido sulfúrico concentrado fosse o meio mais agressivo às fibras de polipropileno. No entanto, o meio de água de cimento surpreendeu ao mostrar índices de produtos de degradação maiores em relação aos demais banhos.

Os principais componentes do cimento são a cal ( $\text{CaO}$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ), sulfatos ( $\text{SO}_3$ ), além de pequenas quantidades de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de manganês ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ). [2] Os metais de transição são conhecidos por terem uma forte influência na autooxidação de hidrocarbonetos e poliolefinas [53].

Esses metais catalisam a decomposição dos hidroperóxidos, [54] formando radicais que participam das reações de autoxidação do polímero:



Estudos sobre a influência de sais metálicos no processo de degradação oxidativa do polipropileno mostraram a seguinte ordem decrescente de atividade catalítica em relação a degradação:



obtida pelo monitoramento da área da banda de carbonila em relação a um controle (amostra sem catalisador metálico). [55] A presença de metais cataliticamente ativos na água de cimento pode explicar os índices maiores de produtos de degradação obtidos para fibras deixadas nesse banho.

A variação dos índices de carbonila nas fibras deixadas nos banhos agressivos a 4°C e ambiente é muito pequena no intervalo de 75 a 230 dias de exposição, atingindo-se patamares em alguns casos, e tem valores bem menores em relação ao máximo valor de índice de carbonila obtido para fibras irradiadas. Para os índices de outros produtos de degradação a 50 °C esta variação é maior, mas os valores desses índices também são bem menores que o máximo obtido nas fibras irradiadas de modo que a degradação das fibras não é completa.

O tempo de exposição aos banhos agressivos não foi suficiente para que as fibras atingissem um estágio de degradação acentuada, perdendo suas funções. O estágio de degradação que as fibras atingiram, quando expostas aos banhos agressivos, pode não influenciar no seu desempenho nos materiais a base de cimento, de modo que estudos de envelhecimento acelerado das fibras *no concreto* são necessários para concluirmos sobre a viabilidade do seu uso nesses materiais.

## VI - CONCLUSÕES

Todos os métodos utilizados para avaliar a degradação das fibras de polipropileno em meios agressivos aos materiais a base de cimento mostraram modificações nas propriedades das fibras e que as condições de exposição influenciam nos resultados. A água de cimento foi o meio mais agressivo às fibras de polipropileno, comparado com os outros banhos, e a temperatura de 50°C foi a condição de exposição mais agressiva.

A caracterização das fibras por infravermelho e  $^{13}\text{C}$ -RMN mostrou que o material é polipropileno isotático. A massa molar obtida por medidas viscosimétricas foi de  $134 \pm 3 \text{ kg.mol}^{-1}$ . Para fibras irradiadas por 24h,  $\overline{M}_v = 37 \pm 1 \text{ kg.mol}^{-1}$  e após 72h  $\overline{M}_v = 0,23 \pm 0,20 \text{ kg.mol}^{-1}$ , indicando uma diminuição acentuada da massa molar. A massa molar das fibras deixadas em água de cimento por 150 dias a 4°C foi de  $159 \pm 1 \text{ kg.mol}^{-1}$ , maior em relação ao controle, indicando um processo degradativo diferente do das fibras irradiadas.

A análise no infravermelho das fibras expostas à radiação ultravioleta após 72h mostrou um aumento na área da banda a  $1712 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída a cetonas e ácidos carboxílicos, na área de  $1672$  a  $1540 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída a vinil alqueno e carboxilatos e na área de  $3570$  a  $3088 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída a álcoois e hidroperóxidos.

Para as fibras submetidas a todos os banhos agressivos por 230 dias, observou-se mudanças na área da banda a  $1746 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída a ésteres, e na área da região de  $1718$  a  $1524 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída a uma mistura de outros produtos de degradação como carboxilatos.

O tratamento estatístico, utilizando-se análise de variância, dos dados de índices de carbonila e índices de outros produtos de degradação das fibras submetidas aos banhos agressivos distinguiu o efeito dos banhos e mostrou que, para os índices de carbonila, os banhos de água de cimento a 4°C e ambiente e ácido sulfúrico 1M ao ambiente têm 100% de probabilidade de serem diferentes do controle; para os índices de outros produtos estes banhos foram ácido sulfúrico 1M e 0,1M, NaOH 0,1M e água de cimento a 50°C.

O tempo de exposição aos banhos agressivos não foi suficiente para que as fibras atingissem um estágio de degradação acentuada, perdendo suas funções, de modo que os meios agressivos a que comumente os materiais a base de cimento são submetidos podem não influenciar no desempenho das fibras nesses materiais. Estudos de envelhecimento acelerado das fibras *no concreto* são necessários para concluirmos sobre a viabilidade do seu uso em materiais a base de cimento.

## VII- BIBLIOGRAFIA

- [1] ACI Manual of Concrete Practice; Part 1; "Cement and Concrete Terminology"; American Concrete Institute, Detroit, 1985; [1-a] "Guide to Durable Concrete"
- [2] E.G.R. Petrucci; "Concreto de Cimento Portland"; Globo, Porto Alegre, 10<sup>a</sup> ed., 1983.
- [3] H.F.W. Taylor; "Cement Chemistry"; Academic Press, London, 1990.
- [4] P.K. Mehta; "Concrete: Structure, Properties and Materials"; Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1986, cap. 5, p. 105-167; [4-a] p. 390.
- [5] A.J. Al-Tayyib and M.M. Al-Zahrani; "Use of Polypropylene Fibers to Enhance Deterioration Resistance of Concrete Surface Skin Subjected to Cyclic Wet/Dry Sea Water Exposure"; *ACI Materials Journal*, 1990, 87(4), 363-370.
- [6] D.W.S. Ho and R.K. Lewis; "Carbonation of Concrete and its Prediction"; *Cement and Concrete Research*, 1987, 17(3), 489-504.
- [7] M. Mashima, D.J. Hannant and J.G. Keer; "Tensile Properties of Polypropylene Reinforced Cement with Different Fiber Orientations"; *ACI Materials Journal*, 1990, 87(2), 172-178.
- [8] S.P. Shah; "Do Fibers Increase the Tensile Strength of Cement-Based Matrixes?"; *ACI Materials Journal*, 1991, 88(6), 595-602.
- [9] W. Jiang and D.M. Roy; "Mechanical Behaviour of Advanced Cementitious Materials"; 9<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, 1992, 268-274.
- [10] D. Feldman; "Polymeric Building Materials"; Elsevier Applied Science, London, 1989, p.263; [10-a] cap. 8.

- [11] Z. Bayasi and J. Zeng; "Properties of Polypropylene Fiber Reinforced Concrete"; *ACI Materials Journal*, 1993, 90(6), 605-610.
- [12] A. Nanni and N. Meamarian; "Distribution and Opening of Fibrillated Polypropylene Fibers in Concrete"; *Cement & Concrete Composites*, 1991, 13, 107-114.
- [13] A. Bentur, S. Mindess and G. Vondran; "Bonding in Polypropylene Fibre Reinforced Concretes"; *The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, 1989, 11(3), 153-158.
- [14] S. Mindess and G. Vondran; "Properties of Concrete Reinforced with Fibrillated Polypropylene Fibres under Impact Loading"; *Cement and Concrete Research*, 1988, 18 (1), 109-115.
- [15] A.J. Al-Tayyib, M.M. Al-Zahrani, Rasheeduzzafar and G.J. Al-Sulaimani; "Effect of Polypropylene Fiber Reinforcement on the Properties of Fresh and Hardened Concrete in the Arabian Gulf Environment"; *Cement and Concrete Research*, 1988, 18(4), 561-570.
- [16] P. Soroushian, A. Khan and J-W. Hsu; "Mechanical Properties of Concrete Materials Reinforced with Polypropylene or Polyethylene Fibers"; *ACI Materials Journal*, 1992, 89(6), 535-540.
- [17] R.T. Morrison and R.N. Boyd; "Química Orgânica"; Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1990, 9<sup>a</sup> ed., p. 547.
- [18] ULLMANN'S - Encyclopedia of Industrial Chemistry; VCH Publishers, New York, 1987, 5<sup>th</sup> ed., vol A-10, p. 615.
- [19] R.Oueslati et S. Roudesli; "Etude par RPE de la Decomposition Thermique des Peroxydes dans la Fibre de Polypropylene Ozonisee en Vue d'un Greffage"; *European Polymer Journal*, 1991, 27(12), 1383-1390.
- [20] A.J. Chirinos-Padrón; "Mechanistic Aspects of Polymer Photostabilization"; *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 1989, 49, 1-39.

- [21] S.H. Hamid, M.B. Amin and A.G. Maadhah; "Handbook of Polymer Degradation"; Marcel Dekker Inc., New York, 1991, p.219.
- [22] J.H. Adams; "Analysis of the Nonvolatile Oxidation Products of Polypropylene- I - Thermal Oxidation"; *Journal of Polymer Science: Part A-1*, 1970, 8, 1077-1090.
- [23] C.Q. Yang and L.K. Martin; "Photo- and Thermal- Oxidation of the Nonwoven Polypropylene Fabric Studied by FT-IR Photoacoustic Spectroscopy"; *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 51, 389-397.
- [24] B. Gosse, J.P. Gosse, S. Saïd, A. Gadoum and M. Nemamcha; "Electrical Degradation of Polypropylene: A Study by FTIR Microspectroscopy"; *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 46, 1121-1124.
- [25] G.E. Schoolenberg and P. Vink; "Ultra-Violet Degradation of Polypropylene: 1- Degradation Profile and Thickness of the Embrittled Surface Layer"; *Polymer*, 1991, 32(3), 432-437.
- [26] B.A. Gorelik, I.V. Kolganova, L. Matisová-Rychlá, G.I. Listvojb, A.M. Drabkina and A.G. Golnik; "Effect of Oxygen on the Degradation of Polypropylene Initiated by Ionizing Irradiation"; *Polymer Degradation and Stability*, 1993, 42, 263-266.
- [27] KIRK-OTHMER Encyclopedia of Chemical Technology; 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1982, vol 20, p. 259.
- [28] E.G. Brame Jr.; "Applications of Polymer Spectroscopy"; Academic Press, New York, 1978.
- [29] ASTM - C 150-68: "Standard Specification for Portland Cement".
- [30] Catálogo do produto "PolyCon - Synthetic fibres made of polypropylene", fabricado pela Vulkan do Brasil Ind. e Com. de Acoplamentos Ltda.
- [31] Handbook of Chemistry and Physics; 71<sup>st</sup> ed., 1990-1991, CRC Press, Boca Raton, p. 14-10.



- [32] Lange's Handbook of Chemistry, Edited by J.A. Dean, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1985, 13<sup>th</sup> ed., p. 10-14 e 10-18.
- [33] A.M.F. Tucci; "Propriedades Físico-Químicas de Cabelo: Desenvolvimento de Método de Avaliação de Alterações Estruturais Induzidas por Irradiação"; Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP, 1989, p.72.
- [34] R. Baumhardt Neto, V.A. de Matos e M.A. de Paoli; "Aparelho para Irradiação de Filmes Poliméricos sob Tensão Mecânica com Fonte UV Giratória"; Química Nova, 1990, 13(2), 104-107.
- [35] Users Manual FT-IR Microscope - Perkin Elmer, revision B, January 1993, p. 3-4.
- [36] G.E.P. Box, W.G. Hunter and J.S. Hunter; "Statistics for Experimenters - An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building"; John Wiley & Sons, New York, 1978, cap. 6.
- [37] ASTM D2857-70(1977); "Standard Test Method for Dilute Solution Viscosity of Polymers"
- [38] H-G. Elias; "Macromolecules", Plenum Press, New York, 1977, Vol 1, p. 346.
- [39] D.O. Hummel and F. Scholl; "Atlas of Polymer and Plastics Analysis", VCH Publishers, New York, Vol 2, part b/I, p. 332; [39-a] Vol 1, p.6-7.
- [40] T. Asakura, M. Demura and Y. Nishiyama; "Carbon-13 NMR Spectral Assignment of Five Polyolefins Determined from the Chemical Shift Calculation and the Polymerization Mechanism"; *Macromolecules*, 1991, 24, 2334-2340.
- [41] J. Brandrup, E.H. Immergut; "Polymer Handbook", John Wiley & Sons, New York, 1975, 2<sup>nd</sup> ed., p. IV-9.
- [42] R. Baumhardt Neto; "Foto-Oxidação de Polipropileno Sob Tensão Mecânica"; Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP, 1991, p. 43.

- [43] D.J. Carlsson and D.M. Wiles; "The Photodegradation of Polypropylene Films - III: Photolysis of Polypropylene Hydroperoxides"; *Macromolecules*, 1969, 2(6), 597-606.
- [44] B. Ranby and J.F. Rabek; "Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers - Principles and Applications"; John Wiley & Sons, New York, 1975, p. 128-141.
- [45] J.H. Adams; "Analysis of Nonvolatile Oxidation Products of Polypropylene-III-Photodegradation"; *Journal of Polymer Science: Part A-1*, 1970, 8, 1279-1288.
- [46] J.H. Adams and J.E. Goodrich; "Analysis of Nonvolatile Oxidation Products of Polypropylene- II- Process Degradation"; *Journal of Polymer Science: Part A-1*, 1970, 8, 1269-1277.
- [47] T.R. Crompton; "The Analysis of Plastics"; Pergamon Press, 1984, cap.2.
- [48] D.J. Carlsson and D.M. Wiles; "The Photodegradation of Polypropylene Films - II: Photolysis of Ketonic Oxidation Products"; *Macromolecules*, 1969, 2(6), 587-597.
- [49] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl and W. Simon; "Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds"; Springer-Verlag, New York, 2<sup>nd</sup> ed., 1989.
- [50] N.L. Allinger, M.P. Cava, D.C. De Jongh, C.R. Johnson, N.A. Lebel and C.L. Stevens; "Química Orgânica"; Guanabara Dois, 1978, p.483.
- [51] E. Niki, C. Decker and F. R. Mayo; "Aging and Degradation of Polyolefins. I - Peroxide-Initiated Oxidations of Atatic Polypropylene"; *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1973, 11, 2813-2845.
- [52] N.S. Allen; "Degradation and Stabilization of Polyolefins"; Applied Science Publishers, New York, 1983, cap. 5.

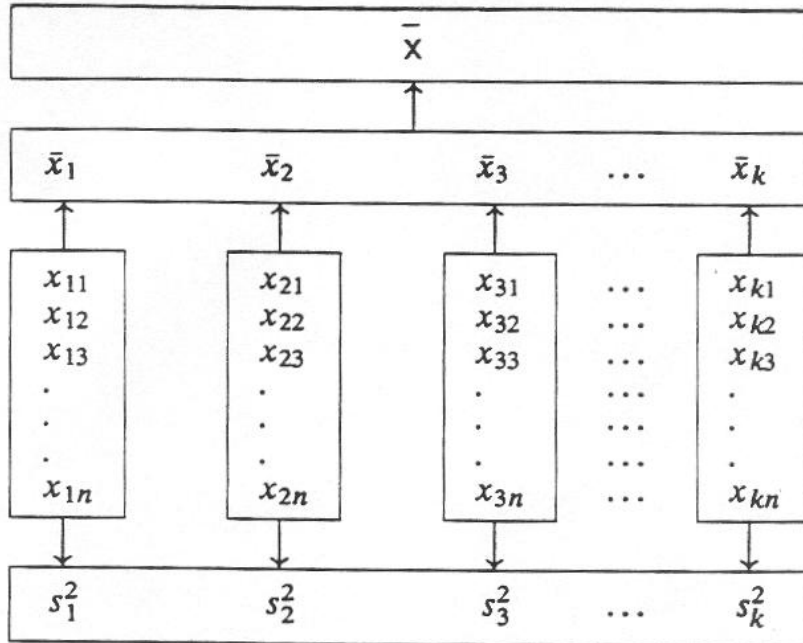
[53] S.S. Stivala and B.R. Jadrnicek; "The Iron Salt-Catalyzed Autoxidation of Atatic Polypropylene"; *Journal of Applied Polymer Science*, 1971, 15, 2185-2197.

[54] H.H.G. Jellinek; "Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers"; Elsevier, New York, 1978, p.106.

[55] L. Reich, B.R. Jadrnicek and S.S. Stivala; "Effect of Oxidation-Reduction Potential on the Metal Salt-Catalyzed Autoxidation of Atatic Polypropylene"; *Journal of Polymer Science - Part A-1*, 1971, 9, 231-233.

## ANEXO I

### Desenvolvimento Estatístico



*Variância em relação as médias das medidas:*

Do esquema acima temos que:

$$S_k = (x_{k1} - \bar{x}_k)^2 + (x_{k2} - \bar{x}_k)^2 + \dots + (x_{kn} - \bar{x}_k)^2$$

número de graus de liberdade =  $v$  = número de medidas  $(n) - 1$   
dentro de cada banho

$$S2_k = \frac{S_k}{v_k}$$

número de graus de liberdade dos dados =  $v_r \Rightarrow \sum (\text{número de medidas } (n) - 1)$

$$v_r = \sum_{i=1}^k (n_i - 1)$$

$$S^2R = \frac{v_1 S^2_1 + v_2 S^2_2 + \dots + v_k S^2_k}{v_r}$$

*Variância entre os banhos:*

número de graus de liberdade dos banhos = $v_t$ = número total de banhos – 1
--

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

## ANEXO II

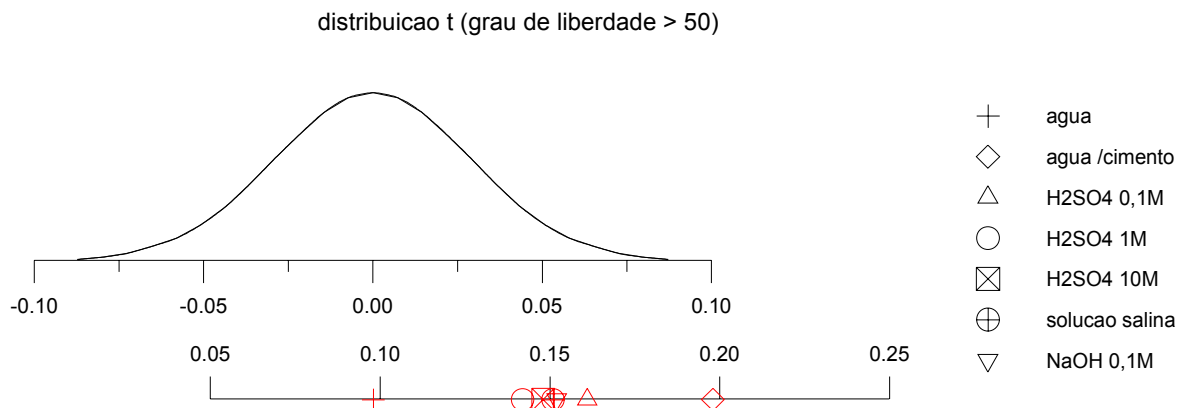


Gráfico de distribuição t para índice de carbonila, para todos os banhos agressores a 4°C.

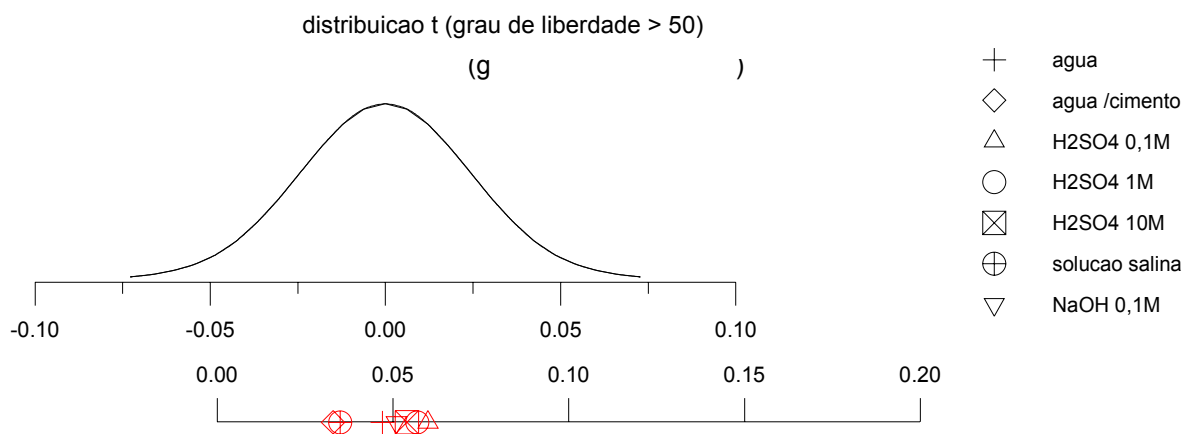


Gráfico de distribuição t para índice de outros produtos de degradação, para todos os banhos agressores a 4°C.

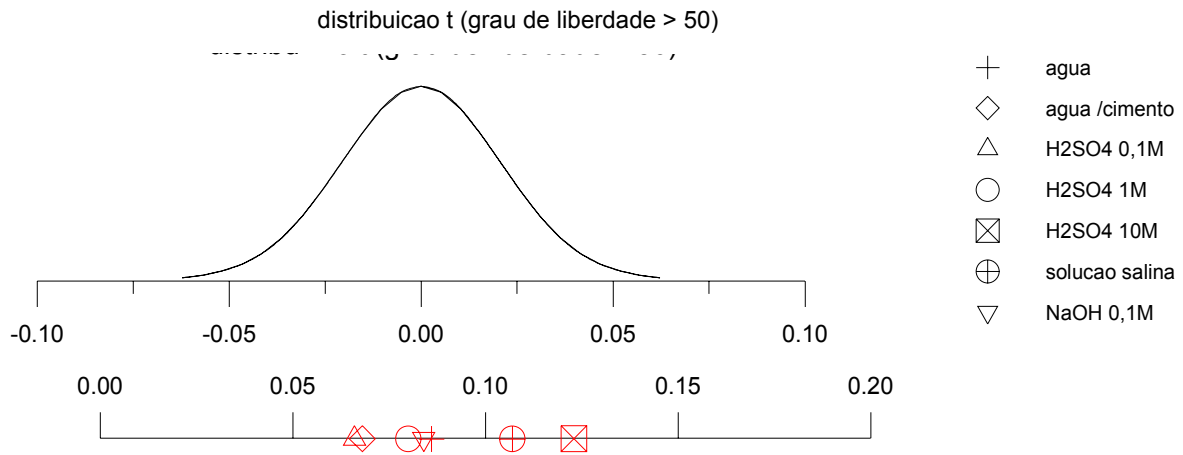


Gráfico de distribuição t para índice de carbonila, para todos os banhos agressores a 50°C.

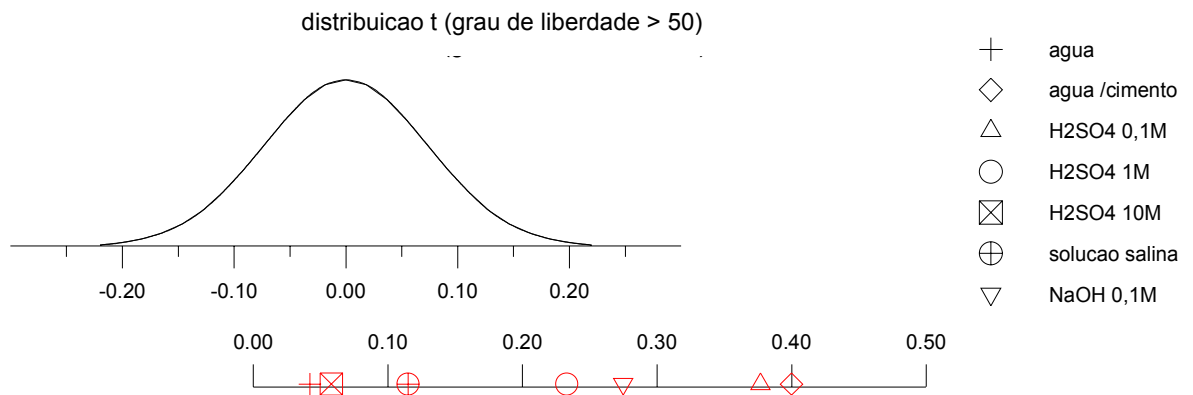


Gráfico de distribuição t para índice de outros produtos de degradação, para todos os banhos agressores a 50°C.

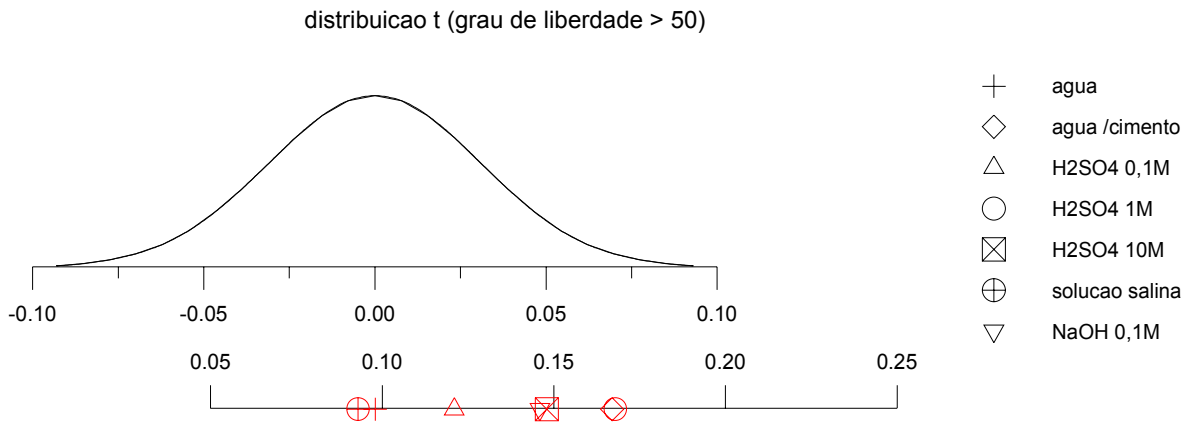


Gráfico de distribuição t para índice de carbonila, para todos os banhos agressores a temperatura ambiente.

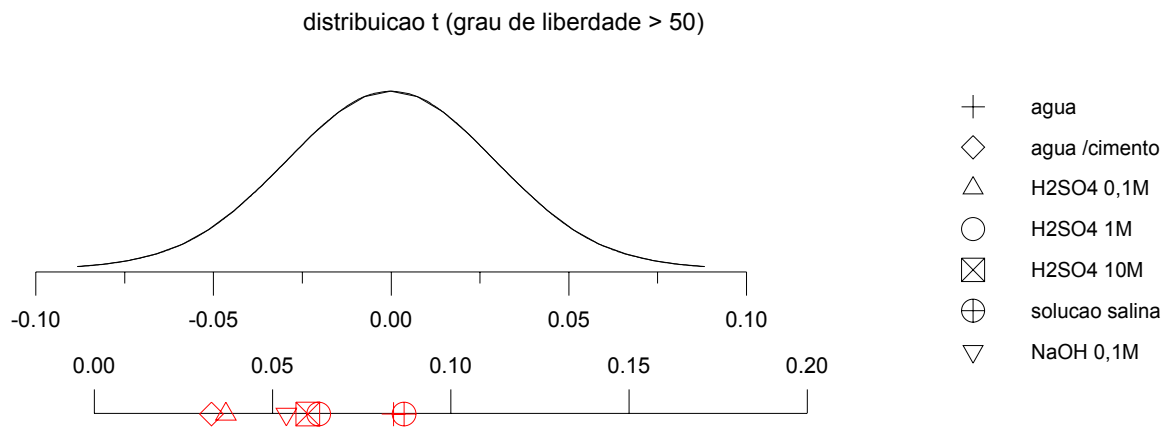


Gráfico de distribuição t para índice de outros produtos de degradação, para todos os banhos agressores a temperatura ambiente.