AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DE BARRAS DE POLÍMERO REFORÇADO COM FIBRAS DE VIDRO (GFRP) SUBMETIDAS A AMBIENTE ALCALINO

R. C. A. MOURA¹, D. V. RIBEIRO², P. R. L. LIMA³

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPEC), Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil

² Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais, PPEC, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil

³ Departamento de Tecnologia, PPEC, Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, Brasil

RESUMO

Neste artigo é apresentado um estudo sobre durabilidade das barras de polímero reforçado com fibras de vidro (GFRP) em ambiente alcalino. Foram avaliadas as propriedades microestruturais de barras GFRP com diâmetro 12,7 mm, confeccionadas com resinas éster-vinílica e iso-oftálica. Para tanto, as barras foram imersas em solução alcalina, simulando a solução do poro de concreto, durante 1000 h, variando-se a temperatura de exposição (23° e 60°C). A degradação das barras após condicionamento foi avaliada por meio da espectroscopia (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), absorção de umidade e análise microestrutural (MEV), comparando-se estes resultados com barras não expostas. Os resultados indicaram que barras com matriz iso-oftálica sofreram degradação intensa da sua microestrutura comparativamente à degradação sofrida pelas barras com matriz éster-vinílica.

Palavras chave: Durabilidade; Materiais compósitos; Resistência ao ambiente alcalino; Microestrutura; Envelhecimento acelerado.

1. INTRODUÇÃO

A corrosão das barras de aço é uma das principais causas de deterioração das estruturas de concreto armado, com graves impactos ambientais e financeiros. Estima-se, que os prejuízos causados pela corrosão seja de cerca de 3,5% do produto interno bruto do Brasil (Cruz *et.al.*, 2016). Assim, é crescente a busca pelo desenvolvimento de produtos e inovações tecnológicas que aumentem a durabilidade das estruturas, a fim de reduzir o elevado custo de manutenção associado à corrosão do aço nas estruturas de concreto armado. Entre estas alternativas estão as barras de polímeros reforçados com fibras FRP (do inglês - *Fiber Reinforced Polimer*), com grande desenvolvimento nas últimas três décadas (Fegani *et.al.*, 2018).

Entre as propriedades atrativas deste material de reforço estão a resistência à corrosão eletroquímica, elevada resistência específica e rigidez específica, baixo peso específico, além do fato de não ser um condutor térmico e ser transparente eletromagneticamente (Inman *et.al.*, 2017). As barras de FRP são formadas por fibras contínuas (carbono, vidro, aramida ou basalto), que é o componente forte e mais rígido, impregnadas em uma matriz polimérica (resinas de poliéster, éster vinil ou epóxi). As principais funções da matriz são transmitir as cargas aplicadas externamente ao reforço e proteger o mesmo contra danos mecânicos e ambientais. Diferentes tipos de fibras podem ser utilizados para a fabricação de barras FRP, sendo a fibra de vidro a mais comum, devido ao seu custo relativamente baixo. As barras FRP que contêm fibras de vidro são identificadas como barras GFRP (*Glass Fiber Reinforced Polimer*) (Benmonkrane *et.al.*, 2017).

Apesar de não sofrer corrosão, as barras GFRP podem ser afetadas por diferentes fatores ambientais, tais como: degradação química, degradação térmica e desgaste mecânico. O efeito de cada um desses fatores, ou de suas combinações, pode ser amplificado pela presença de defeitos ou outros danos na barra GFRP ou seus constituintes (Sawpan *et.al.*, 2014).

A matriz polimérica fornece uma barreira química, protegendo as fibras de vidro contra os efeitos da umidade e os álcalis no concreto. A degradação química das barras GFRP se inicia quando íons hidroxila e moléculas de água se difundem através dessa matriz. As moléculas de água reagem com o grupo éster da matriz polimérica (tais como na resina de poliéster e na resina éster vinílica) que causa uma alteração química irreversível pela reação de hidrólise que pode diminuir a tenacidade e a resistência mecânica do material (Fonseca *et.al.*, 2012).

A resina éster vinílica é menos vulnerável à reação de hidrólise devido à menor quantidade de grupos ésteres presentes na molécula de polímero em comparação à resina de poliéster (Sawpan *et.al.*, 2014).

A resina epóxi também é resistente a ataques químicos; no entanto, o preço desta resina é razoavelmente superior ao da resina éster vinílica. No caso de ataque alcalino à fibra de vidro, a reação química envolve a quebra da rede de sílica por hidróxidos da solução de poros do concreto. Como consequência deste ataque, há formação de produtos de hidratação que pode causar entalhe e fragilização das fibras de vidro (Chen *et.al.*, 2007).

No entanto, pesquisas consistentes a respeito da durabilidade das barras GFRP ainda são escassas, com pouca compreensão dos mecanismos de envelhecimento e degradação sofridos por este material nas diferentes condições de serviço às quais provavelmente serão submetidas em aplicações de engenharia civil. O objetivo desse trabalho é realizar uma avaliação da durabilidade de barras GFRP em ambiente alcalino, no intuito de simular o ataque da solução dos poros no concreto. Foram avaliadas as propriedades microestruturais das barras de GFRP de diâmetro 12,7 mm, confeccionadas com resinas éster-vinílica e poliéster iso-oftálica com nervuras helicoidais e imersas em uma solução alcalina, com pH semelhante à da solução intersticial dos poros do concreto, utilizando a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), absorção de umidade e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

2. ESTUDO EXPERIMENTAL

Para o desenvolvimento deste estudo foram testados dois tipos de barras de GFRP com nervuras helicoidais e com diâmetro 12,7mm. Os dois tipos de barras de GFRP são constituídos de filamentos contínuos unidirecionais (*rovings*) de fibra de vidro do tipo-E, embebidas em resina poliéster iso-oftálica (ISO) ou em resina éster-vinílica (VE).

2.1 Imersão em solução alcalina

Amostras dos dois tipos de barras GFRP foram imersas em uma solução alcalina, de acordo com o procedimento proposto pela ACI 440.3R-04. As barras foram expostas ao ambiente alcalino, para simular a solução do poro do concreto em diferentes temperaturas (23°C e 60°C), por um período de 1000 horas. Esta solução consistia em 118,5 g de Ca(OH)_2 , 0,9 g de NaOH e 4,2 g de KOH, por litro de água deionizada, com pH igual a 12,6.

Antes da imersão completa das amostras das barras GFRP em solução alcalina, suas extremidades foram revestidas por resina epóxi e, após 24h, foram dispostas paralelamente, empregando apoios nas suas extremidades, a fim de evitar uma degradação preferencial nestas regiões. As amostras foram mantidas em um recipiente fechado para evitar a evaporação da solução ou a carbonatação do hidróxido de cálcio.

2.2 Absorção de água por imersão

A absorção de água das amostras de barras GFRP foi verificada periodicamente, ao longo das 1000h de ensaio. Foram utilizadas três amostras com comprimento de 46,0 centímetros para cada barra GFRP, que tiveram suas massas iniciais (secas, W_0) e parciais (imersas, W_i) determinadas por meio de uma balança digital com precisão de 0,01g. A absorção de água (A%) foi calculada usando a equação 1.

$$A(\%) = \frac{W_i - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

2.3 Análise microestrutural

A microestrutura das amostras de barras GFRP antes e após a exposição ao ambiente alcalino foi examinada usando um microscópio eletrônico de varredura VEGA 3 LMU TESCAN, contendo detectores de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE), tensão de 20 kV e filamento de tungstênio. Foram utilizadas amostras com 10 mm de comprimento, que foram cortadas transversalmente ao seu eixo. Em seguida, as amostras foram polidas e metalizadas com fina camada de ouro pelo processo de deposição a vácuo. As micrografias obtidas foram utilizadas para identificar possíveis alterações geradas pela exposição ao ambiente alcalino.

2.4 Temperatura de transição vítrea

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para obter informações sobre o comportamento térmico, bem como, para obter a temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz polimérica. Neste estudo, foram utilizadas amostras de barras GFRP antes e após a exposição em solução alcalina. Estas amostras foram inseridas em um recipiente de alumínio e aquecidas em uma termobalança da marca Shimadzu, modelo DSC 60, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min, em uma atmosfera de nitrogênio, com uma taxa de purga de 50 mL/min.

2.5 Espectroscopia

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar uma possível degradação química nas barras GFRP antes e após 1000 h de exposição ao ambiente alcalino, em diferentes temperaturas. Os espectros de FTIR foram registrados utilizando um

espectrômetro Shimadzu IRPrestige-21 equipado com um dispositivo de reflectância total atenuado. Trinta e duas varreduras foram rotineiramente adquiridas com uma resolução de 16 cm^{-1} na faixa de 4000 a 2400 cm^{-1} . Esta análise foi realizada para determinar se ocorreram reações de hidrólise na resina de polímero.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Absorção de umidade

Para avaliar a resistência ao ambiente alcalino, as barras de GFRP foram imersas em solução alcalina em diferentes temperaturas (23°C e 60°C). Na figura 1 apresenta-se a evolução da absorção de água nas amostras de GFRP com matriz iso-oftálica (ISO ALK) e com matriz de éster vinílico (VE ALK) ao longo 1000 horas de exposição.

Figura 1. Absorção de água das amostras com matrizes iso-oftálica (ISO ALK) e éster-vinílico (VE ALK), imersas em solução alcalina em temperaturas de 23°C e 60°C .

Após o período inicial de maior absorção nas barras GFRP a 23°C , estas rapidamente atingem uma saturação (16h) para uma absorção que variou entre 1,3% e 1,5%. Observa-se que apesar da barra GFRP com matriz poliéster iso-oftálica ter absorvido água mais rapidamente, após cerca de 144 horas, estes valores permaneceram são próximos à 1,3%.

Este comportamento é devido a penetração de umidade na matriz polimérica advindo de um fluxo de solução por um processo difusivo. Isto pode ter ocorrido através de microfissuras interfaciais fibra/matriz e em microfissuras formadas durante o processo de fabricação. O principal efeito da absorção de umidade é a degradação da matriz polimérica através das reações de hidrólise, plastificação que causam mudanças reversíveis e irreversíveis do polímero (El-Hassan *et.al.*, 2019).

Para as barras expostas a uma temperatura de 60°C , observa-se uma tendência de crescimento até o término do ensaio, sendo os resultados semelhantes a partir de 784 horas de exposição. O aumento nas absorvidades como consequência do aumento da temperatura pode prover do fato de as cadeias poliméricas serem formadas por átomos ligados covalentemente, cujas energias de dissociação estão na faixa de 300-850 kJ/mol. Logo, com a elevação da temperatura, essas ligações são quebradas com maior intensidade, devido a um aumento na taxa de reações químicas (De Paoli, 2008).

3.2 Análise microestrutural

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para observar os efeitos da degradação na microestrutura das barras GFRP, devido ao envelhecimento acelerado, na microestrutura das barras GFRP. Na Figura 2 são apresentadas as micrografias das regiões perimetrais (Figuras 2a e 2c) e centrais (Figuras 2b e 2d) das barras GFRP intactas de referência (sem exposição) com matrizes iso-oftálica e éster-vinílica.

Figura 2. Micrografias das seções transversais das amostras de barras de GFRP (a e b) com matriz iso-oftálica e (c e d) com matriz éster-vinílica, sem exposição ao ambiente alcalino.

A análise das micrografias de referência da figura 2 (a), evidencia a existência de defeitos (vazios) na região perimetral da barra GFRP com matriz iso-oftálica. No entanto, este defeito não foi observado na barra GFRP com matriz éster-vinílica, conforme figura 2 (c). A existência de defeitos de fabricação como os vazios, podem fornecer um caminho preferencial para a entrada de umidade e de álcalis, que podem causar danos locais nas fibras, degradação de resina polimérica e descolamento da interface fibra/resina durante a exposição à solução alcalina em elevadas temperaturas.

A partir da análise das amostras de barras GFRP expostas ao ambiente alcalino a temperatura de 23°C, foi identificada a degradação moderada da matriz polimérica na região perimetral (figuras 3a e 3c), enquanto que na região central (figuras 3b e 3d) não foi detectado danos na matriz polimérica, nas fibras e na interface, independentemente do tipo de matriz.

Figura 3. Micrografias da seção transversal da amostra de barras de GFRP com matrizes (a e b) iso-oftálica e (c e d) éster-vinílica, expostas em solução alcalina à 23°C.

Nas amostras expostas ao ataque alcalino a 60°C, observa-se alterações significativas na região perimetral das barras de GFRP com matriz poliéster iso-oftálica (Figura 4a), com o surgimento de microfissuras, degradação na matriz polimérica e nas fibras de vidro, principalmente nas bordas que possui maior quantidade da matriz. Na região central (Figura 3b) foram observados danos moderados na amostra. Quando analisadas as barras GFRP com matriz éster vinílica (Figura 4c) observa-se que condicionamento provocou o surgimento de microfissuras e descolamento na interface fibras-resina, enquanto na região central (Figura 4b) foram observados danos moderados na amostra. Estas observações corroboram com os resultados de absorção de umidade, no qual evidenciou que as barras GFRP expostas ao ambiente alcalino à temperatura de 60°C obtiveram uma maior absorção quando comparado com as barras GFRP à 23°C.

Figura 4. Micrografias da seção transversal da amostra de barras de GFRP com matrizes (a e b) iso-ftálica e (c e d) éster-vinílica, expostas em solução alcalina à 60°C.

3.3 Espectroscopia FTIR

A degradação química das amostras de GRFP imersas em solução alcalina é decorrente, principalmente, de uma reação de hidrólise, que forma novos grupos hidroxila (OH^-), a partir de unidades sensíveis a esta reação, tais como grupos éster. Foram estudadas duas regiões: $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, associada ao carbonidrogênio, e $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, associada aos grupos hidroxila, conforme figuras 5a e 5b.

Figura 5. Espectros FTIR da seção transversal das barras de GFRP: (a) com matriz poliéster iso-oftálica (ISO) e (b) com matriz éster-vinílica (VE) antes (NAT) e após 1000 horas de imersão em solução alcalina a 23°C (ALK 23) e 60°C (ALK 60).

Observa-se na Figura 5 que a hidrólise leva a um aumento na faixa de detecção do OH^- , não afetando a faixa de detecção do CH^3 . Os picos máximos em cada uma das bandas de OH^- e CH^3 caracterizam a quantidade relativa de hidroxila na amostra (El-Hassan *et.al.*, 2017). As relações de intensidades dos picos FTIR (OH^-/CH^3) observados nas amostras avaliadas, associadas a uma progressão da reação de hidrólise, são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Relações de intensidades dos picos FTIR (OH^-/CH^3) das barras de GFRP com matrizes poliéster iso-oftálica (ISO) e éster-vinílica (VE) antes da imersão em ambiente alcalino (NAT) e após 1000 horas de imersão em solução alcalina a 23°C (ALK 23) e 60°C (ALK 60).

Amostra	(OH^-/CH^3)
ISO NAT	0,84
ISO ALK 23	0,87
ISO ALK 60	0,95
VE NAT	0,62
VE ALK 23	0,64
VE ALK 60	0,66

O aumento da temperatura da solução de 23°C para 60°C em amostras de barras de GFRP com matriz poliéster iso-oftálica resultou em um aumento da relação $\text{OH}^-/\text{CH}_3^-$ de 0,87 para 0,95 na seção transversal (aumento de 9,2%). Este mesmo aumento de temperatura em amostras de barras GFRP com matriz éster vinil resultou em um aumento da relação $\text{OH}^-/\text{CH}_3^-$ de 0,64 para 0,66 na seção transversal, isto é, aumento de apenas 3,1%.

Este comportamento indica que as amostras com matriz éster-vinílica tem maior estabilidade química quando exposta em matriz alcalina do que as amostras com matriz poliéster iso-oftálica. Este resultado corrobora com as observações realizadas na figura 1, onde foi identificado elevada absorção de umidade das barras GFRP com matriz poliéster iso-oftálica, quando comparada a absorção das barras GFRP com matriz éster-vinílica.

3.4 Temperatura de transição vítrea

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi usada para medir a temperatura de transição vítrea (T_g) das barras de GFRP antes e após a exposição ao ambiente alcalino. Devido à difusão de umidade na barra GFRP, ocorrem as reações de hidrólise e consequentemente a plastificação da matriz polimérica. Como efeito, a temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz diminui devido ao aumento do espaçamento entre os segmentos, resultando em maior mobilidade das cadeias. Isto pode ser observado analisando a Figura 6, onde é apresentado a T_g das amostras imersas em ambiente alcalino, tanto para as amostras com matriz poliéster iso-oftálica (ISO) quanto para amostras com matriz éster-vinil (VE).

Figura 6. Temperaturas de transição vítrea (T_g) das amostras de barras GFRP com matrizes iso-oftálica (ISO) e éster-vinílica (VE), antes (NAT) e após a imersão em solução alcalina em temperaturas de 23°C (ALK 23) e 60°C (ALK 60).

Constata-se que, os valores de T_g das amostras ISO ALK 23 e ISO ALK 60 comparados aos da amostra de referência (ISO NAT) sofreram redução de 7,0% e 11,0%, respectivamente. Para as amostras VE ALK 23 e VE ALK 60 a redução foi de 6,0% e 8,0% quando comparados com a amostra de referência (VE NAT).

O comportamento térmico diferenciado apresentado pelas barras com matriz poliéster iso-oftálica e a matriz éster-vinílica está relacionado à interação química das cadeias poliméricas de cada resina devido ao envelhecimento acelerado. Este resultado corrobora com as observações realizadas no perfil de absorção (figura 1), com nas micrografias das figuras 4a e 4c e também com as análises com espectroscopia FTIR, onde foi identificado elevada degradação da resina poliéster iso-oftálica, quando comparada a degradação da resina éster-vinílica.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, as seguintes conclusões podem ser tiradas:

- A absorção inicial nas barras de GFRP com matriz poliéster iso-oftálica foi superior à verificada nas barras de GFRP com matriz éster-vinílica, independente da temperatura da solução. No entanto, com a evolução do tempo de imersão, os níveis de absorção tornaram-se estatisticamente iguais. O efeito provocado pela elevação de temperatura de 23°C para 60°C causou um aumento de absorção de umidade de 1,5% para 3,5% após 1000 horas de condicionamento;
- A entrada de umidade na barra GFRP causou danos na interface fibra matriz, provocando o descolamento entre estas fases. A solução alcalina provocou a quebra das ligações entre os átomos de oxigênio e o carbono na cadeia molecular da matriz polimérica das barras GFRP. Essa quebra criou microfissuras e fraturas na estrutura da matriz, levando a uma maior absorção de umidade;
- As observações microestruturais revelaram que as barras GFRP com matriz éster vinílica não foram significativamente afetadas pelo envelhecimento acelerado a 60°C, mas apresenta ligeira descolagem na interface entre as fibras e a resina, na região periférica. Enquanto que, as barras GFRP com matriz poliéster iso-oftálica foram significativamente afetadas pela exposição ao ambiente alcalino a 60°C, apresentando microfissuras, danos na resina e nas fibras.
- A exposição das barras de GFRP a ambientes alcalinos leva à ocorrência da reação de hidrólise e, conseqüentemente, à plastificação da matriz polimérica, resultando na redução da Temperatura de transição vítrea (T_g) e uma elevação da relação $\text{OH}^-/\text{CH}_3^-$ destes materiais, sendo mais sensível na matriz éster-vinílica do que na matriz iso-oftálica
- Os efeitos nas barras GFRP, devido a associação do ataque químico (exposição à solução alcalina) associado ao aquecimento (devido ao aquecimento a 23°C e a 60°C) foram observados por meio das técnicas de caracterização empregadas, sendo possível concluir que as barras GFRP com matriz polimérica éster-vinílica tem maior estabilidade química em ambientes alcalinos que as barras GFRP com matriz poliéster iso-oftálica.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Instituto Federal da Bahia pela utilização do Laboratório de Caracterização de Materiais – LCM e à empresa Stratus Compósitos Estruturais pela doação das barras GFRP. O primeiro autor gostaria ainda de agradecer à Universidade Estadual de Santa Cruz pela bolsa de doutorado.

6. REFERÊNCIAS

- American Concrete Institute. (2004). *ACI 440.3R-04 Guide test methods for fiber-reinforced polymers (FRPs) for reinforcing or strengthening concrete structures*, Farmington Hills, Michigan, USA.
- Benmokrane, B., Ali, A. H., Mohamed, H. M., Elsafty, A., Manalo, A. (2017), *Laboratory assessment and durability performance of vinyl-ester, polyester, and epoxy glass-FRP bars for concrete structures*. Composites Part B. 114: 163-174. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.02.002>
- Chen, Y., Davalos, J. F., Ray, I., Kim, H. Y. (2007), *Accelerated aging tests for evaluations of durability performance of FRP reinforcing bars for concrete structures*, Composite Structures, 78: 101-111. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2005.08.015>
- Cruz, C. L., Lima, T. G., Sampaio, N. A. S., Silva, J. W. J. (2016), *Statistical study of corrosion types in constructions in south region of Rio de Janeiro – Brasil*. Mechanics, Materials Science & Engineering. 7: 23-32. <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.29609.60004>

- De Paoli, M. (2008), “*Degradação e Estabilização de Polímeros*”. 2º edição, editada por Andrade, J. C., Editora Artliber, São Paulo, Brasil.
- Fonseca, S. C., Correia, J. R., Rodrigues, M. P., Branco, F. A. (2012), *Artificial accelerated ageing of GFRP pultruded profiles made of polyester and vinylester resins: characterization of physical-chemical and mechanical damage*. Strain, 48: 162-173. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1475-1305.2011.00810.x>
- Fergani, H., Benedetti, M. D., Oller, C. M., Lynsdale, M., Guadagnini, M. (2018), *Durability and degradation mechanisms of GFRP reinforced subjected to severe environments and sustained stress*. Construction and Building Materials. 170: 637-648. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.092>
- El-Hassan, H., El-Maaddawy, T., Al-Sallamin, A., Al-Saidy, A. (2017), *Performance evaluation and microstructural characterization of GFRP bars in seawater-contaminated concrete*, Construction and Building Materials, 147: 66-78. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.135>
- El-Hassan, H., El-Maaddawy, T. (2019), *Microstructure characteristics of GFRP reinforced bars in harsh environment*, Advances in Materials Science and Engineering, 2019: 1-19. <https://doi.org/10.1155/2019/8053843>
- Inman, M., Thorhallsson, E. R., Azrague, K. (2017), *A mechanical and environmental assessment and comparison of basalt fibre reinforced polymer (BFRP) rebar and steel rebar in concrete beams*. Energy Procedia. 111: 31-40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.005>
- Sawpan, M. A., Mamun, A. A., Holdsworth, P. G. (2014), *Long term durability of pultruded polymer composite rebar in concrete environment*. Materials and Design. 57: 616-624. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.01.049>