

Avaliação da funcionalização da superfície de microfibras de aço com Tetraeoxissilano (TEOS) e Glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS)

Evaluation of the functionalization of surface of steel microfibers with Tetraeoxysilane (TEOS) and Glicidoxipropiltrimethoxysilane (GPTMS)

César Augusto Casagrande¹,
Lidiane Fernanda Jochem¹, Wellington Longuini Repette²

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC), Campus Ecoville, Rua Deputado Heitor Alencar Furtado, 5000, 81280-340 Curitiba, PR, Brasil.

²NanotecLab, Departamento de Engenharia Civil (ECV), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Rua João Pio Duarte s/n, 88040-900 Florianópolis, SC, Brasil.

E-mail: cesar.acasa@gmail.com; lidijochem@gmail.com; wellington.repette@gmail.com;

RESUMO

Fibras de aço são largamente utilizadas para os mais diversos fins na construção civil. A principal utilização é para reforço estrutural. Nessa aplicação as fibras atuam como ponte de transferência de tensão no compósito por meio do atrito entre a fibra e a matriz. Um meio para potencializar a aplicação de fibras em compósitos cimentícios é a alteração da superfície das fibras por meios físico químicos de modo proporcionar maior interação entre a fibra e a matriz. Neste trabalho é proposto um tratamento químico com dois tipos de silano, o Tetraeoxissilano (TEOS) e o Glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS). Foram realizados tratamentos de funcionalização por processo úmido e rota ácida com banhos sequenciais e cura após tratamento com silanos em porções de 1 e 10% em volume na solução e posteriormente analisados por MEV/EDS e método gravimétrico. Foram obtidas fibras de aço com silanos depositados em sua superfície. Foi verificado que quanto maior a concentração do banho de silano, maior é a deposição de silano na superfície das fibras. Em paralelo, verificou-se o aumento expressivo da concentração de silício em função do teor de silano nos banhos de funcionalização. Também se verificou que os filmes de silano quando espessos apresentam fragilidade à abrasão, sendo possível remover parte do filme por meio do atrito entre as fibras.

Palavras-chave: Silanos, TEOS, GPTMS, fibras de aço

ABSTRACT

Steel fibers are widely used for the most diverse purposes in civil construction. The main use is for structural reinforcement. In this application, the fibers act as a stress transfer bridge in the composite through the friction between the fiber and the matrix. One way to enhance the application of fibers in cementitious composites is to change the surface of the fibers by physical chemical means in order to provide greater interaction between the fiber and the matrix. In this work it is proposed a chemical treatment with two types of silane, Tetraethoxysilane (TEOS) and Glicidoxipropiltrimethoxysilane (GPTMS). Functionalization treatments were carried out by wet process and acid route with sequential baths and cured after treatment with silanes in portions of 1 and 10% by volume in the solution and later analyzed by SEM/EDS and gravimetric method. Steel fibers were obtained with silanes deposited on its surface. It was found that the higher the concentration of the silane bath, the greater the deposition of silane on the surface of the fibers. In parallel, there was an expressive increase in the concentration of silicon as a function of the silane content in the functionalization baths. It was also found that silane films when thick show fragility to abrasion, being possible to remove part of the film through friction between the fibers.

Keywords: Silanes, TEOS, GPTMS, steel fibers

1. INTRODUÇÃO

A possibilidade de modificar a superfície de materiais, aparentemente, inertes a partir de reações químicas teve grande motivação depois da metade do século XX. Com o intuito de potencializar as suas propriedades e/ou aplicações, as primeiras modificações na superfície de materiais foram iniciadas em laboratórios acadêmicos voltadas para fins catalíticos [1].

A modificação da superfície de materiais vem sendo usada de várias formas, a indústria metalúrgica é uma grande adepta da técnica de modificação de superfícies, motivados pela prevenção da corrosão, os tratamentos de superfícies são os mais variados, tais os revestimentos com polímeros como as tintas; e com metais como a galvanização. Estimulados a modificar suas plantas de trabalho para meios menos poluentes, alternativas foram buscadas para substituir os materiais agressivos amplamente empregados na indústria. Dessa forma, pesquisas para o estudo de silanos foram iniciadas para o desenvolvimento de agentes de acoplamento que poderiam ser uma alternativa química para os processos de prevenção da corrosão tradicional [2-6].

Nessa mesma perspectiva, outras áreas da engenharia buscam meios de compatibilizar superfícies por meio de reagentes químicos [7-10]. Uma necessidade na engenharia de compósitos cimentícios é a utilização de fibras de aço como reforço estrutural [11]. Para melhorar a interação fibra-matriz em concretos, além da adição de pozolanas, uma das alternativas para os pesquisadores é a modificação da superfície de fibras, seja por tratamento ácido ou básico, que tem como objetivo aumentar a superfície específica das fibras ou por deposição de substâncias, com o propósito de aumentar a rugosidade das fibras e melhorar o seu “ancoramento”. De qualquer forma, esses tratamentos se baseiam na melhora da aderência física da fibra com a matriz [12-14].

Um tratamento da superfície de fibras de aço com deposição de fosfato de zinco na sua superfície foi proposto por SUGAMA *et al.* [12]. Com o tratamento da superfície das fibras houve aumento da energia necessária para arrancamento da fibra da matriz cimentícia, em comparação às fibras sem tratamento. De forma semelhante, SOULIOTI *et al.* [13] utilizaram fosfato de zinco para a modificação da superfície de fibras de aço e verificaram melhor aderência à matriz, contudo não foi apresentada melhora da composição da Zona de Transição (ZT), ou seja, a interface característica ainda predominava. A modificação da superfície de fibras também é apresentada por ALLISON *et al.* [14], que utilizaram fibras de aço recobertas com uma camada de esmalte cerâmico. Foi verificado, por meio de ensaios de arrancamento, que houve aumento da energia para o arrancamento da fibra, isso atribuído ao efeito causado pelo aumento da rugosidade da superfície.

Pelos tratamentos tradicionais em conjunto com a adição de pozolanas de alta reatividade em concentrações elevadas, baixa relação água/aglomerante e estrutura compacta, nos Concretos de Ultra-alto Desempenho Reforçado com Fibras (CUADRF) a ZT é reduzida e menos porosa, contudo ainda predomina na interface fibra-matriz [15]. A adição de altos teores de materiais que consomem o hidróxido de cálcio e melhoram a microestrutura da matriz tem demonstrado que esses métodos podem não ser suficiente para acabar com a camada de interface entre a fibra e a matriz.

A funcionalização é uma técnica promissora amplamente utilizada para a modificação de superfícies metálicas com o objetivo da prevenção da corrosão. A partir dos métodos tradicionais da técnica de funcionalização de superfícies, utilizado com mais frequência na área de metalurgia, é possível funcionalizar as superfícies das fibras de aço, atribuindo características reativas, que tem grande interesse e potencial para a adição em matrizes cimentícias.

Estudos de XU & CHUNG [16, 17] já mostraram a potencialidade de utilizar a técnica de funcionalização com moléculas de silano para aprimoramento de compósitos cimentícios, todavia esses trabalhos eram focados na dispersão de pós ultrafinos de sílica no interior da matriz. Estudo semelhante foi feito por CAO & CHUNG [18] com o objetivo de melhorar a dispersão de fibras de aço inoxidável em matriz cimentícia. As fibras foram funcionalizadas imergindo-as em uma solução com uma mistura de aminossilano e epoxissilano posteriormente curadas a 100 °C. Apesar dos resultados não focarem nas propriedades mecânicas do compósito, esse trabalho, também evidencia o potencial do estudo com silanos na funcionalização da superfície de constituintes cimentícios para o aprimoramento do compósito.

MINET *et al.* [19] apresentaram a formação de estruturas híbridas de cálcio/organossilicatos a partir da reação entre sais de cálcio e trialcóxissilanos. Os grupos alcóxi hidrolisados das moléculas de silano apresentavam hidroxilas ativas que apresentavam afinidade pela superfície dos silicatos. Inicialmente os silanos hidrolisados formam pontes de hidrogênio e condensam formando ligações de siloxano estáveis. Assim, sugeriram que, a partir desses resultados, uma nova técnica promissora para ligação de silicatos inorgânicos aparece como ferramenta para projetos de novos materiais à base de cimento Portland. MINET *et al.* [20] confirmaram que a estrutura do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) da matriz cimentícia pode ser interligada a organotrialcóxissilanos por meio do tetraetoxissilano. A técnica se mostrou promissora por apresentar reatividade entre os materiais em temperatura ambiente e ambiente alcalino, natural das reações cimentícias. Foi possível a integração entre as camadas principais de silicatos de cálcio (ricas em OH-) e junto das moléculas

de água e íons Ca^{+2} , balanceando as cargas da camada de silicato de cálcio principal. Já para grupos orgânicos grandes e hidrofóbicos, tais como o n-butiltrietoxissilano, verificou-se a formação de uma separação de fase, desta forma a recomendação é da utilização de silanos hidrofílicos e/ou de cadeias curtas.

Os alcoxissilanos são compostos químicos com moléculas que se baseiam no silício como elemento principal e, na maioria dos casos, apresentam dois tipos de reatividade na molécula: uma extremidade inorgânica e outra orgânica. São denominados, de forma geral, por um grupo hidrolisável do tipo alcóxi e um grupo funcional (amina ($-\text{NH}_2$), vinil ($-\text{C}=\text{C}$)), ainda um grupo alcóxi. Além disso, também encontram-se silanos com as quatro grupos alcóxi hidrolisáveis, como o tetraetoxissilano (TEOS) e o tetrametoxissilano (TMOS) [21, 22]. PLUEDDEMANN [23] sugere que os materiais organofuncionais podem ser classificados como agentes de acoplamento, usados como promotores de adesão e podem melhorar outras propriedades dos materiais, como resistência aos ataques químicos. Os silanos são usados principalmente como agentes de acoplamento por meio de interfaces orgânico-inorgânica das mais variadas aplicações, sendo comumente utilizados como “primers” para finalizar a superfície antes da cobertura desejada. Devido a essa propriedade bifuncional, os silanos podem ser utilizados para melhorar as propriedades de superfícies dos materiais de maneira eficiente, isto é, na promoção de ancoragem de substâncias de interesse em substratos como metais, polímeros e cerâmicos.

A superfície da maioria dos materiais contém grupos hidroxilas (OH^-), que são de alta reatividade. Desta forma, as reações de compostos à base de silano hidrolisados ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) apresentam grande potencial de reação com as superfícies em geral [1]. Quando um substrato qualquer entra em contato com uma solução de silano diluída ($<10\%_{(\text{vol.})}$), rapidamente o silano é adsorvido pela superfície da peça por meio de ligações de hidrogênio formadas entre os $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ e as OH^- da superfície do substrato [24]. Após a formação de ligações de hidrogênio iniciais, além das ligações que se deseja obter com a superfície do substrato, os silanóis estão sujeitos a sofrer condensação entre eles, o que pode resultar em polimerização na interface com o substrato em decorrência de ligações covalentes entre silanóis.

As ligações dos silanóis com o substrato podem ser mono, bi ou tri dentadas. Porém, a mais frequente é a monodentada. Devido à grande afinidade e a elevada reatividade dos silanóis, há uma tendência de serem formadas ligações de siloxano entre silanóis ao invés de com os grupos OH^- do substrato [22, 25, 26]. Em superfícies metálicas, devido à oxidação espontânea das suas superfícies em contato com a atmosfera, é comum haver uma interface pouco aderente para os silanos. Isso é devido aos poucos grupos silanóis sujeitos as reações de condensação. Em casos como esse, o filme de óxido deve ser removido para dar lugar a hidroxilas propícias para formação da ligação de siloxano Metal-O-Si \equiv [25, 27].

Nessa perspectiva de funcionalização de superfícies metálicas e fibras com silanos para reforço de materiais, neste trabalho foram avaliadas microfibras de aço funcionalizadas com silanos do tipo TEOS e GPTMS a partir de processo de funcionalização específico e avaliada a características e qualidade dos filmes de silanos formada na superfície das fibras. Utilizou-se caracterização por método gravimétrico e análise da superfície por MEV/EDS.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o processo de funcionalização, utilizou-se silanos oriundos de fornecedores estrangeiros, sendo o Tetraetoxissilano (TEOS) da marca Aldrich (EUA) e o Glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) da Gelest (EUA). As principais características dos silanos são apresentadas na Tabela 1.

Para o desengraxe das microfibras de aço, utilizou-se acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) de concentração superior a 99,7%, fabricada por Boter (Espanha). Para o ajuste de pH nas soluções de funcionalização, foi utilizado ácido acético glacial (CH_3COOH), de concentração superior aos 99%, fabricado por Boter (Espanha). Como solvente alcoólico, utilizou-se etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) e metanol (CH_3OH), ambos de concentração superior aos 96%, sendo ambos fabricados por Boter (Espanha). Para o tratamento alcalino das fibras, utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH), do tipo micropérolas, com concentração superior aos 98%; e hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) na forma de pó de concentração superior os 98%, ambos fabricados pela empresa Scharlab. As microfibras do tipo aço-carbono revestidas com latão (Tabela 2), segundo as especificações fornecidas pela fabricante, são classificadas pela NBR 15530 [28] como do tipo “R I” (fibra de aço reta oriunda de arame trefilado à frio). Seu nome comercial é “OL13/.16”, com 13 mm de comprimento, 0,16 mm de diâmetro, revestimento de latão na superfície e resistência à tração superior a 2000 MPa, fabricada pela BEKAERT.

Tabela 1: Características dos silanos usados

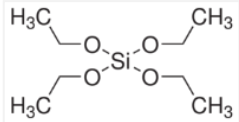
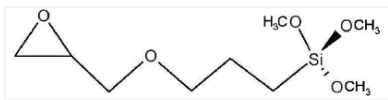

PROPRIEDADE	SILANOS	
Nome	Tetraetoxissilano	3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano
Sigla	TEOS	GPTMS
Fabricante	Aldrich (EUA)	Gelest (EUA)
Pureza	> 98%(massa)	> 97%(massa)
Grupo hidrolisável	Etóxi	Metóxi
Grupo funcional	-	Epóxi
Fórmula química	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	C ₉ H ₂₀ O ₅ Si
Massa molar (g/mol)	208,33	236,34
Fórmula estrutural		

Tabela 2: Características da fibra de aço

MATERIAL	AÇO-CARBONO
Resistência à tração	Superior a 2000 MPa
Comprimento	13 mm
Diâmetro	0,16 mm
Fator de forma	81,25
Densidade	7,95 g·cm ⁻³



2.1 FUNCIONALIZAÇÃO DAS FIBRAS DE AÇO

Com base nos estudos de análise do tempo de hidrólise dos silanos [29, 30] e pelo fato de apresentarem maior índice de Si-OH em torno dos 60 minutos, além de apresentarem cinética de hidrólise/condensação semelhantes, decidiu-se como “tempo ótimo” para a imersão (funcionalização) das fibras o período de 60 minutos de hidrólise para os dois silanos estudados (TEOS e GPTMS), conforme ilustrado na Figura 1.

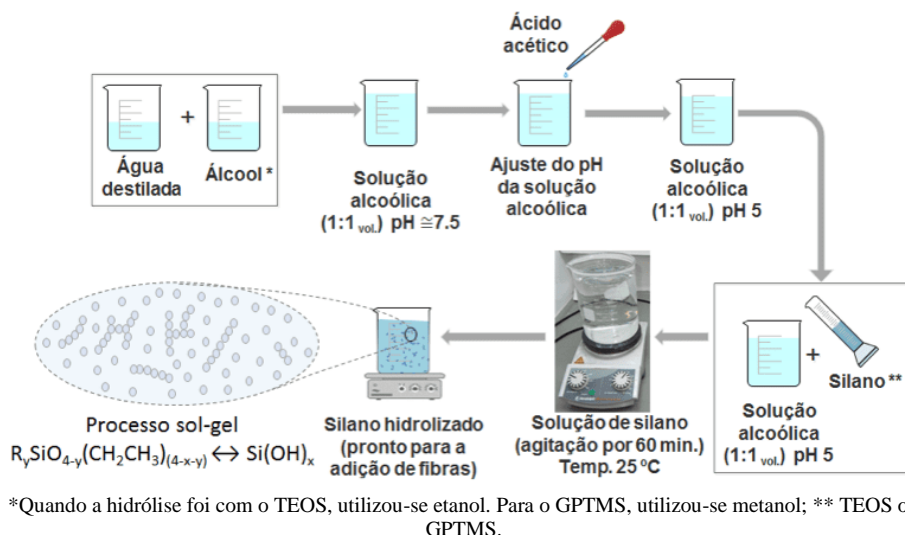
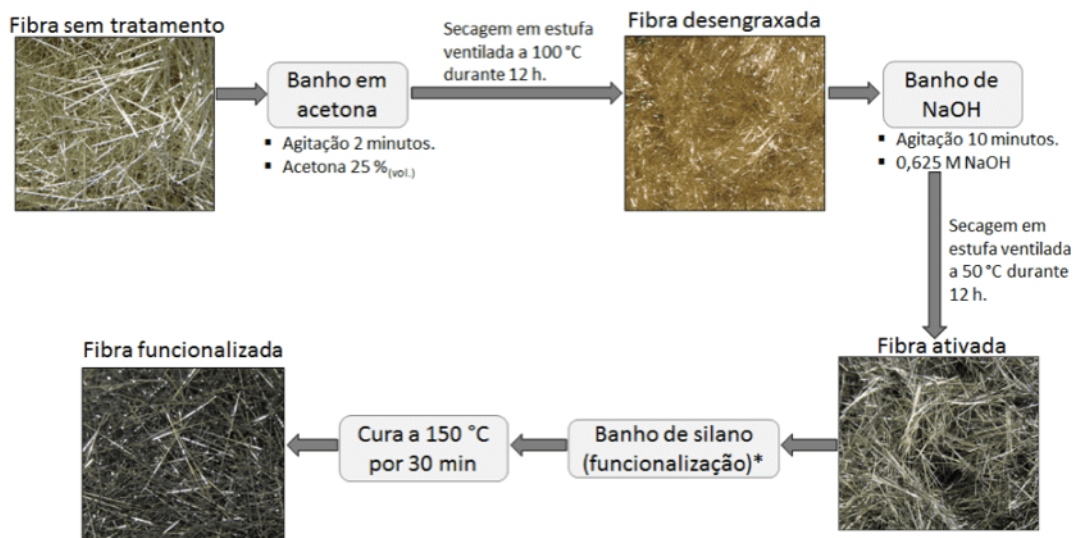


Figura 1: Método para hidrólise do silano em soluções alcoólicas

Nesse processo de funcionalização, semelhante à metodologia utilizada por CAPIOTTO [27] e Oliveira [31], as fibras foram submetidas a três banhos químicos para o tratamento superficial, e ao final a um tratamento térmico para a cura do silano (Figura 2), que serão descritos a seguir.



*em detalhes na Figura 1.

Figura 2: Esquema idealizado do método utilizado para a funcionalização das fibras

O primeiro banho é em acetona, que tem por objetivo a remoção de resíduos da superfície da fibra. Uma solução com concentração de 25 % (vol.) de acetona é preparada e adicionado 300 gramas de fibras para cada litro de solução (correspondente a 3,77 % (vol.)). Após a imersão das fibras na solução, o recipiente era agitado constantemente durante 2 minutos em um agitador mecânico rotativo Heidolph (Hei-MIX Reax series) (Figura 3) configurado para 10 rotações por minuto (rpm). Após o tempo determinado, as fibras eram retiradas do recipiente e secas em estufa ventilada por 12 horas a 100 °C.

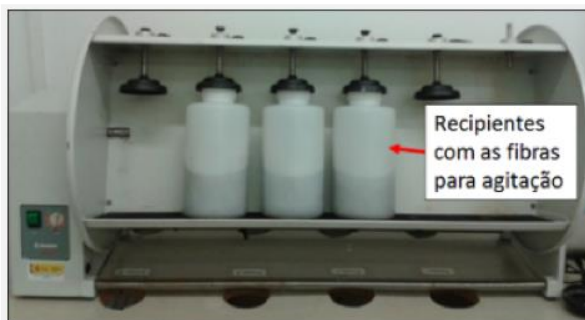


Figura 3: Agitador mecânico

O segundo banho é um banho alcalino em NaOH, onde a superfície da fibra é “ativada” pela geração de hidroxilas na superfície metálica para a melhor interação na deposição do silano, por meio da condensação com os silanóis gerados na hidrólise. A solução desse banho é preparada a partir da dissolução de 2,5% (massa) (0,625 M) de NaOH em água destilada. Em seguida as fibras (300 g·L⁻¹) foram adicionadas na solução, permanecendo submersas e sob agitação constante durante 10 minutos. Depois de finalizado o tempo determinado, as fibras foram removidas do recipiente, lavadas com água destilada e secas em estufa ventilada a 50 °C durante 12 horas.

O terceiro banho é para a funcionalização com silanos, onde foram preparadas as soluções com silanos nas concentrações de 1 e 10% (Figura 1) para os dois silanos estudados (Tabela 3). O tempo de hidrólise foi estabelecido em 60 minutos. A partir dos 60 minutos da diluição do silano, 300 g·L⁻¹ de fibras foram adicionados aos recipientes e agitados durante 10 minutos. Finalizado o tempo determinado, as fibras foram removidas e lavadas com água destilada, então curadas em estufa ventilada por 30 minutos a 150 °C.

Tabela 3: Composição volumétrica dos banhos de funcionalização das fibras

SÉRIES	VOLUME (%)		
	TEOS	GPTMS	SOLUÇÃO ALCOÓLICA (1:1) PH 5 ±0,2*
REF ^a	-	-	-
T_1%	1	-	99
T_10%	10	-	90
G_1%	-	1	99
G_10%	-	10	90

^a série REF não passou pelo processo de funcionalização; * Solução água: álcool (etanol ou metanol) acidificada com ácido acético.

Para verificar a deposição do filme de silano na superfície das fibras, realizou-se a contagem de fibras por grama de cada série funcionalizada. Para a contagem, pesou-se cerca de 0,5 g de fibras em uma balança analítica de precisão de 0,0001 g e assim determinou-se o número de fibras por grama ($\text{fib}\cdot\text{g}^{-1}$) e, consequentemente, obteve-se a massa de $\text{fib}\cdot\text{g}^{-1}$ de cada série.

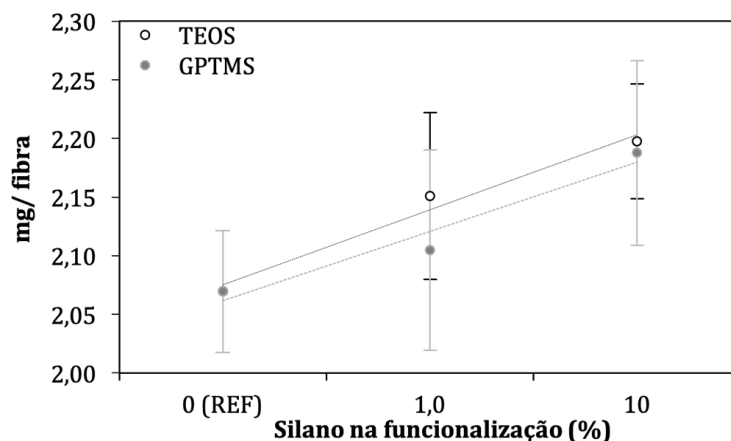
Para as análises de microestrutura eletrônica de varredura e composição química das amostras (MEV/EDS) foi utilizado um microscópio HITACHI TM3030 (CERMAT/UFSC) com 15 kV e imagens de composição. Para a composição química das amostras, foram realizadas análises de varredura de energia dispersiva (EDS). Para as amostras não condutoras aplicou-se cobertura ouro na sua superfície.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 4 e Figura 4 são apresentados os valores da análise da funcionalização das fibras por meio da pesagem das mesmas. A amostra referência apresentou 2,069 mg/fibra e depois de passar pelo processo de funcionalização, no caso do TEOS resultou em 2,151 e 2,197 mg/ fibra para 1 % e 10 %, respectivamente. No caso do GPTMS a funcionalização resultou em 2,105 e 2,188 mg/ fibra para 1% e 10%, respectivamente. Isto significa que nos processos de funcionalização aplicados, quanto maior a concentração de silano, maior foi a massa de silano aderida à superfície da fibra, esse fenômeno também foi observado por YUAN & VAN OOIJ [32].

Tabela 4: Massa das fibras que passaram pelo processo de funcionalização

SÉRIES	MG/ FIBRA	DESVIO PADRÃO
REF	2,069	0,052
T_1%	2,151	0,071
T_10%	2,197	0,049
G_1%	2,105	0,085
G_10%	2,188	0,079



Nota: as barras de erro correspondem a um desvio padrão para cima e um para baixo.

Figura 4: Variação da massa das fibras com a funcionalização

Isso pode ser justificado pela maior concentração de grupos silanóis presentes nas soluções no momento da imersão das fibras. Isto é, além da maior probabilidade de interação das moléculas de silano com a superfície das fibras, há também maior possibilidade de condensação das moléculas de silano entre si, formando grandes moléculas de siloxano [33]. Essas grandes moléculas, por sua vez, condensam com as hidroxilas da superfície da fibra, podendo formar uma camada mais espessa do filme híbrido (portanto, mais pesada), resultado assim na menor quantidade de fibras/grama. Para auxiliar na verificação da funcionalização da superfície das fibras, da Figura 5 a Figura 10 são mostradas as análises por MO e MEV/EDS das amostras estudadas.

Na fibra referência foi verificado que a superfície da fibra contém riscos longitudinais ao comprimento da fibra, atribuído ao processo de fabricação. Foi verificado que a superfície é lisa e sem irregularidades, em termos de morfologia. Com exceção da fibra referência, as superfícies de todas as fibras estão recobertas com o filme de silano. Além disso, quanto maior a concentração do silano nos banhos de funcionalização há maior deposição do filme de silano nas fibras, como sugerido pela diferença verificada na massa das fibras.

Nas amostras tratadas com TEOS com 1% e 10% (Figura 7 e Figura 8, respectivamente), pode-se verificar que houve a alteração das suas superfícies pela deposição do filme de silano, de maneira irregular e não contínua, apresentando diferentes aspectos em distintas áreas das fibras. As análises por MEV evidenciam essa irregularidade na deposição do filme de TEOS na superfície das fibras, onde é possível verificar aglomerados em diferentes pontos da fibra, além de um aspecto “quebradiço”, atribuído à retração do filme de silano pela sua condensação e evaporação de água no processo de cura térmica do silano. Outro aspecto morfológico que pode ser analisado, são os riscos provenientes da fabricação das fibras, que se apresentam menos evidentes nas amostras funcionalizadas com TEOS que na amostra referência.

Na amostra funcionalizada com 10% de TEOS, a cobertura do filme de silano aparentou ser mais espessa e contínua que na amostra com 1%. Por outro lado, nas imagens de MEV não se verificou regularidade e continuidade em termos de morfologia do filme formado na superfície da fibra. Essa análise mostrou que houve uma deposição extremamente irregular e sugere que há regiões da fibra de maior afinidade para a deposição do filme de silano. Além disso, os riscos, do processo de fabricação, são mais evidentes que na fibra tratada com 1% de TEOS, corroborando com a ideia de que em certas regiões da superfície da fibra, a interação do silano é menos eficaz, o que resulta na delaminação do filme da superfície, também verificado por ABEL *et al.* [34].

Semelhantemente ao que ocorreu nas amostras de TEOS, as fibras tratadas com GPTMS apresentam uma superfície irregular em termos de morfologia do filme. Verificou-se nas amostras com 1% e 10% de GPTMS que a suas superfícies foram funcionalizadas pelo tratamento com silano (Figura 9 e Figura 10). É verificado uma camada “quebradiça” e descontínua no caso de 1% de concentração. No tratamento com GPTMS 10%, verificou-se uma camada espessa e contínua depositada na superfície da fibra, também com fissuras atribuídas à retração do silano pelo processo de cura térmica.

A partir da análise química por EDS, na amostra de referência (Figura 5 (a-e)), foi verificado que nas regiões analisadas houve uma diferença na composição química ao longo da superfície das fibras. As fibras de aço apresentam um revestimento de latão (liga composta de Cu e Zn), porém a concentração dos átomos dessa liga e dos átomos da fibra apresentam uma pequena variação dos elementos químicos Ferro e Zinco, na ordem de 5%. Essa diferença pode significar consequências no momento da imersão da fibra na solução

hidrolisada para a deposição do filme de silano. A diferença do Fe e Zn na superfície da fibra pode induzir a condensação do silano de maneira heterogênea, como observado. Isto é, áreas da fibra com diferentes cinéticas de reação com o silano hidrolisado.

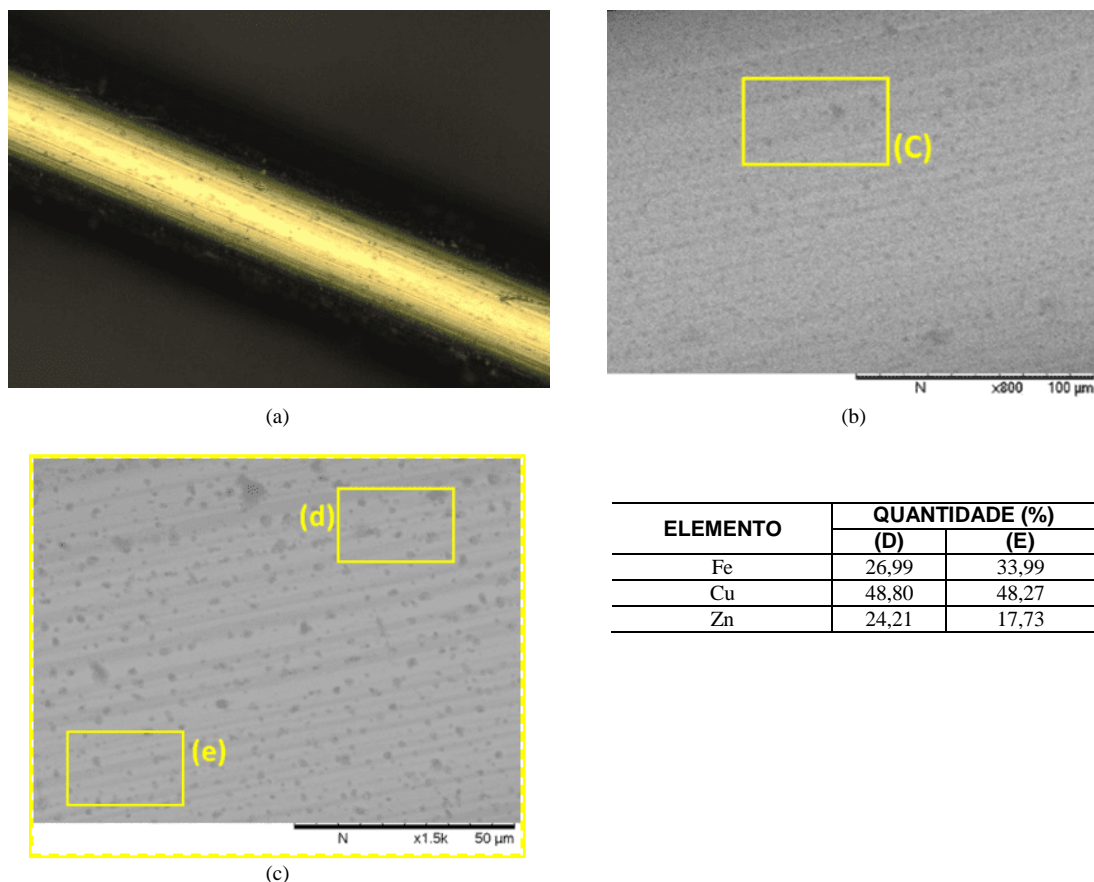


Figura 5: Micrografias da amostra de fibra referência. (a) Imagem de microscopia ótica; (b) Micrografia eletrônica em 800x de magnificação; (c) MEV em 1500x da área destacada em (b); (d) e (e) Análise de EDS da área destacada em (c).

VAN OOIJ *et al.* [25] reportam que o tratamento de superfícies metálicas com elementos químicos trivalentes, como o ferro e o alumínio (Fe^{3+} e Al^{3+} , respectivamente), tem maior possibilidade de condensar com o silano hidrolisado formando moléculas tridimensionais (“cross-link”), em relação ao elementos bivalentes, como o zinco (Zn^{2+}). Isso sugere que há áreas na superfície das fibras que possuem mais grupos hidroxilas (Me-OH) que outras. Portanto, há regiões da superfície das fibras que apresentam maior capacidade de condensação com os grupos silanóis, o que poderia justificar a irregularidade do filme depositado na superfície das fibras. Sobretudo, o método utilizado para a funcionalização (agitação mecânica) leva às fibras a um estado de aglomeração, semelhante a um “ouríço” (Figura 6). Essa aglomeração pode induzir a formação de meniscos da solução entre as fibras, resultando em excesso da deposição do filme de silano, em certas regiões, depois da cura.



Figura 6: “Ouriços” formados pelas fibras após a agitação mecânica na funcionalização

Pela análise por EDS na amostra de funcionalizada com 1% de TEOS, foi verificado que a composição química da superfície da fibra é diferente em distintas áreas. Isto é, como o filme de silano cobre a fibra de maneira heterogênea, por consequência, a concentração de silício proveniente da funcionalização, também é heterogênea. Verifica-se que, de modo geral, a fibra apresenta 0,5% de silício na sua superfície (Figura 7 (a-d)), na área analisada com menor cobertura do filme, foi detectado 0,57% de silício na superfície (Figura 7 (e)) e na área Figura 7 (f) é detectado uma concentração de silício chegando aos 1,29 %, atribuído à grande quantidade de silano depositado nessa região.

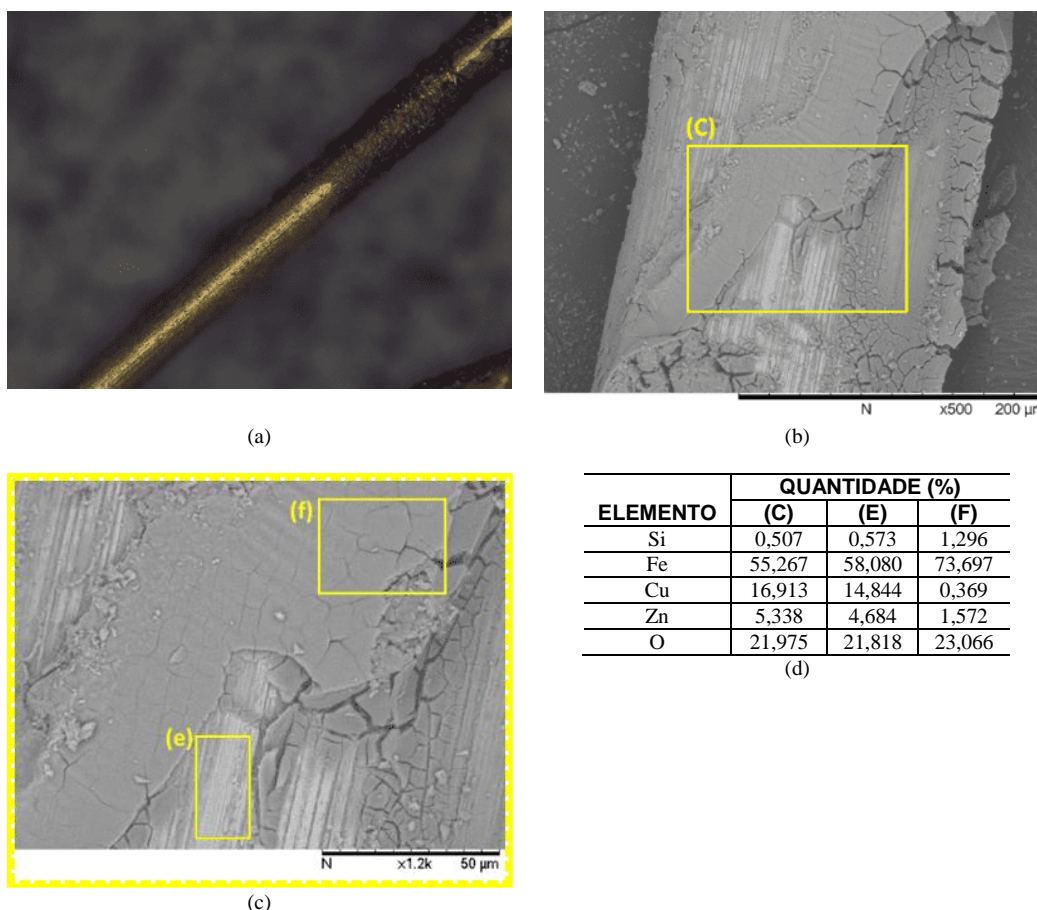


Figura 7: Micrografias da amostra de fibra tratada com 1 % de TEOS. (a) Fibra funcionalizada (b) MEV com 500x de magnificação; (c) MEV com 1200x de magnificação destacada em (b); (d) Resultados da análise de EDS; (e) e (f) Áreas destacadas em (c) para análise de EDS.

Pela análise de EDS na amostra tratada com 10% de TEOS (Figura 8 (a-f)) foi verificado que a composição química da superfície da fibra funcionalizada apresentou uma menor heterogeneidade em relação à fibra tratada com 1%. Além disso, a teoria dos ouriços formados após a funcionalização é reforçada na imagem Figura 8 (c), verificando-se uma região em que o filme depositado apresenta um ápice no relevo do filme, indicando que nessa área formou-se um menisco da solução de funcionalização e que, com a cura térmica, resultou em um aglomerado de partículas. Apesar do aspecto morfológico apresentar uma precária continuidade do filme depositado, o EDS realizado sugere o contrário, mostrando que a concentração de silício detectada é semelhante em diferentes áreas analisadas, conforme Figura 8 (d), (e) e (f), possuindo 1,047%, 1,328% e 1,196%, respectivamente.

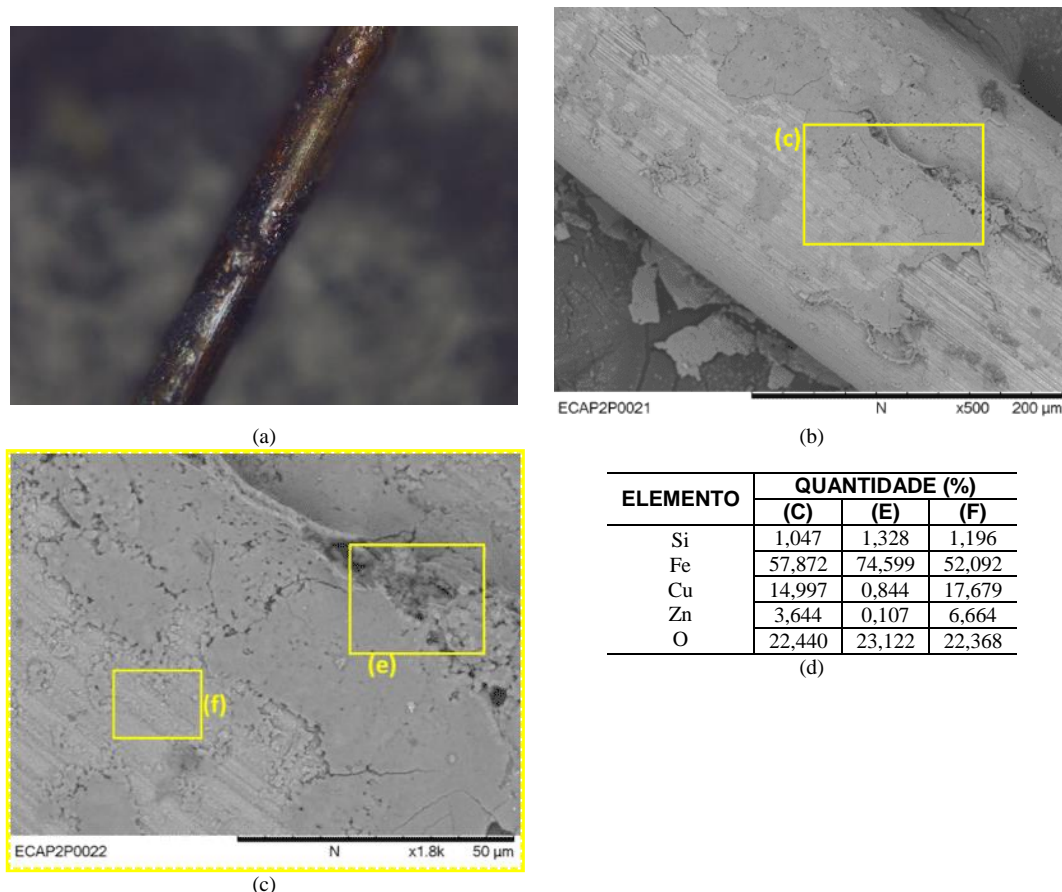


Figura 8: Micrografias da amostra de fibra tratada com 10% de TEOS. (a) Amostra funcionalizada (b) MEV com 500x de magnificação; (c) MEV/EDS com 1800x de magnificação destacada em (b); (d) Resultados das análises de EDS; (e) e (f) Áreas onde realizou-se EDS.

Pela análise por EDS na amostra tratada com 1% de GPTMS (Figura 9 (a-g)) foi verificado que a composição química da superfície da fibra funcionalizada, assim como a sua morfologia, é amplamente heterogênea, bem como observado para as amostras de TEOS.

Na análise realizada na região da Figura 9 (c) a concentração de silício detectada na superfície da fibra é em torno de 0,6%. Mas, quando a análise é realizada em pequenas áreas independentes, foi verificada uma grande variação da concentração de silício. Na região destacada pela Figura 9 (e) verificou-se 0,234% de silício, já na região destacada pela Figura 9 (f) a concentração é de 6,952 % e na região Figura 9 (g) é detectado 1,035% de silício na superfície da amostra. Isto significa que na concentração de 1% de GPTMS a deposição de silano também está susceptível à formação de aglomerados na superfície da fibra. Uma hipótese levantada para justificar esse fenômeno é de que, apesar de possuir três possíveis ligações de silanol, o anel epóxi também pode apresentar reatividade na solução de hidrólise e atuar como reagente na formação do filme de silano [35]. Esse fenômeno pode levar a uma maior condensação do filme de silano e consequentemente a uma concentração de silício nessas regiões da superfície da fibra.

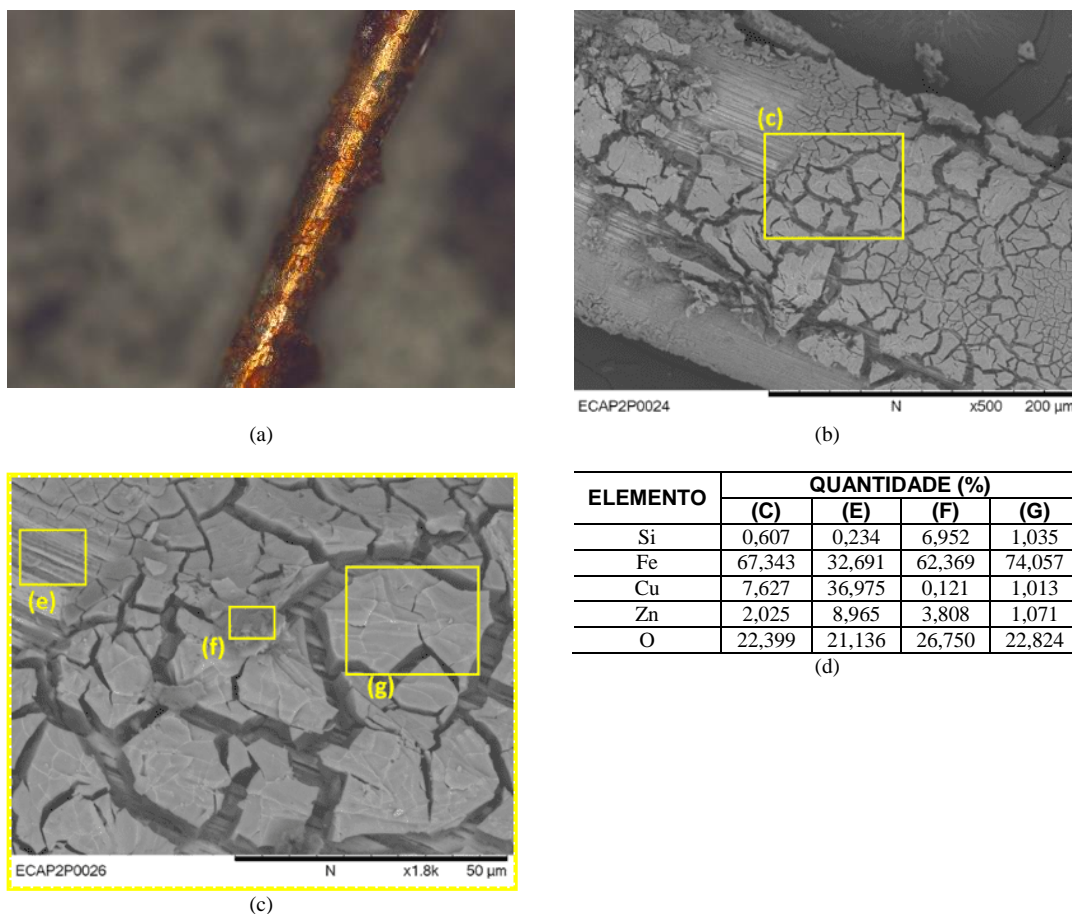
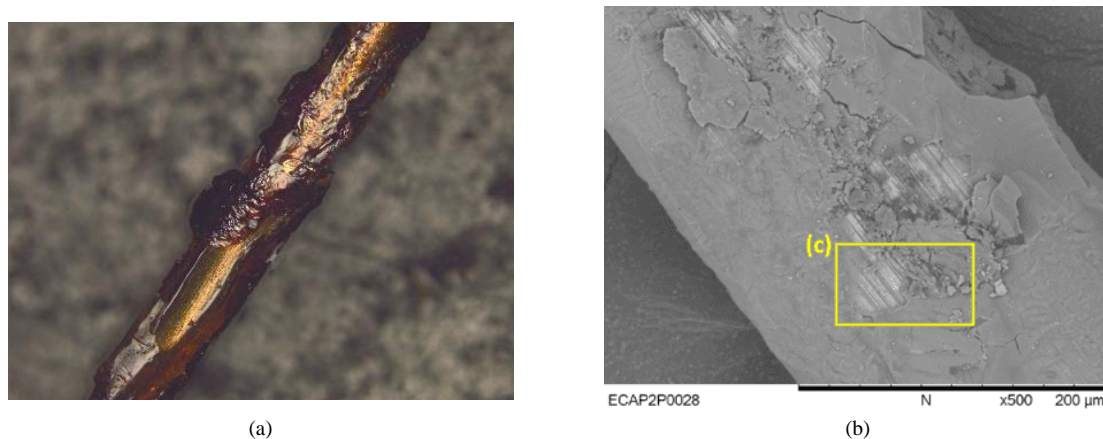
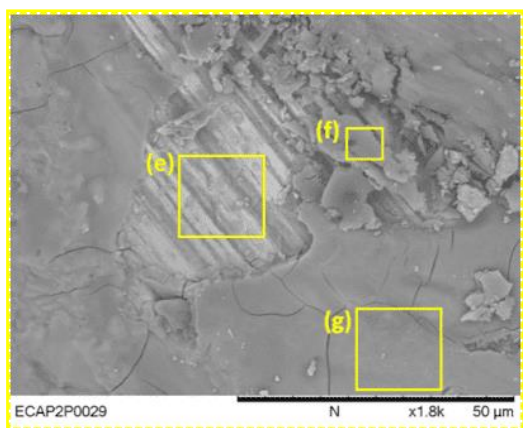


Figura 9: Micrografias da amostra de fibra tratada com 1% de GPTMS. (a) Amostra funcionalizada (b) MEV com 500x de magnificação; (c) MEV/EDS com 1800x de magnificação destacada em (b); (d) Resultados das análises de EDS; (e), (f) e (g) Áreas onde realizou-se as análises de EDS.

As Figura 10 (a-g) apresentam as análises de EDS da série tratada com 10% de GPTMS. Apesar de mais homogênea, em comparação a morfologia do filme formado na superfície da amostra, em relação às séries anteriores, a composição química da superfície da fibra funcionalizada desta série apresentou grande heterogeneidade. De maneira geral, a superfície da fibra apresenta concentração de 10,9% de silício, índice muito superior que às demais amostras estudadas. Quando analisado em áreas independentes é verificado que a heterogeneidade química se repete. Foi detectado cerca de 2,1% de silício na área identificada na Figura 10 (e), caracterizado pela área com menor cobertura do filme de silano. Na região da Figura 10 (f), o filme possui concentração de 17,82% de silício e na região Figura 10 (g), apresenta 13,81% de silício.





ELEMENTO	QUANTIDADE (%)			
	(C)	(E)	(F)	(G)
Si	10,923	2,179	17,828	13,816
Fe	36,454	21,629	46,092	50,692
Cu	16,684	37,314	1,462	1,872
Zn	7,109	16,713	0,590	2,319
O	28,829	22,165	34,028	31,301

(d)

Figura 10: Micrografias da amostra de fibra tratada com 10% de GPTMS. (a) Amostra funcionalizada (b) MEV com 500x de magnificação; (c) MEV/EDS com 1800x de magnificação destacada em (b); (d) Resultados das análises de EDS; (e), (f) e (g) Áreas onde realizou-se as análises de EDS.

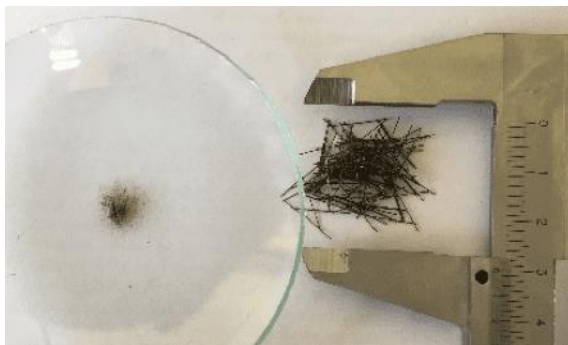
Na bibliografia, as pesquisas que funcionalizam superfícies metálicas com silanos costumam relacionar a espessura do filme com a concentração do silano na solução de hidrólise [25, 36]. Nesse estudo, esse fenômeno não aconteceu com o TEOS e essa relação foi parcialmente respeitada para o GPTMS, pois a amostra com 10% de silano apresentou uma superfície mais homogênea e visualmente mais espessa em relação à amostra de 1%. Por outro lado, apresentou grande heterogeneidade química nas regiões analisadas.

Essa heterogeneidade física e química do filme depositado em superfícies metálicas também foi observada por RAMOS [37], onde amostras tratadas com silano TEOS e GPTMS, apresentaram regiões com concentração variando de 0,98% a 5% de silício, isso atribuído à condensação nas regiões preferenciais da superfície metálica. ZHU & VAN OOIJ [38], em amostras metálicas funcionalizadas com amino e sulfato silanos, verificaram diferentes regiões com concentração de silício variando de 0,7% à 8%, corroborando com os resultados encontrados nessa pesquisa. Pelos resultados expostos, nos dois silanos estudados houve um excesso na quantidade do filme de silano na superfície das fibras. Isto é, 1%(vol.) de silano na solução de funcionalização favorece a policondensação dos grupos silanóis para a formação de um filme espesso e irregular. Essa teoria se confirma com o tratamento das amostras com 10% de silano, ou seja, apesar de apresentar certa homogeneidade (para o GPTMS), verificou-se um excesso na deposição do filme sobre a superfície da fibra.

De maneira geral, quando as fibras foram tratadas com os silanos, a superfície se apresentou irregular, em termos químicos e físicos. Foi verificado que quando se utilizou 1%(vol.) de TEOS, obteve-se 0,5% de silício na superfície da fibra e quando se utilizou-se 10%(vol.), obteve-se em torno de 1% de silício no filme depositado na superfície das fibras. Para o tratamento com 1%(vol.) de GPTMS, em geral, houve 0,6% de silício na superfície da fibra, quando utilizado 10%(vol.), detectou-se em torno de 10% de silício.

3.1 Delaminação do silano das fibras

Uma característica presente em todas as amostras de fibras funcionalizada era o aspecto frágil e a aparente delaminação do filme de silano. Na Figura 11 (a-d) são apresentadas as imagens de uma porção de fibras de cada série funcionalizada, que foram atritadas manualmente e apresentaram delaminação do filme de silano.



(a) Série T_1%



(b) Série T_10%

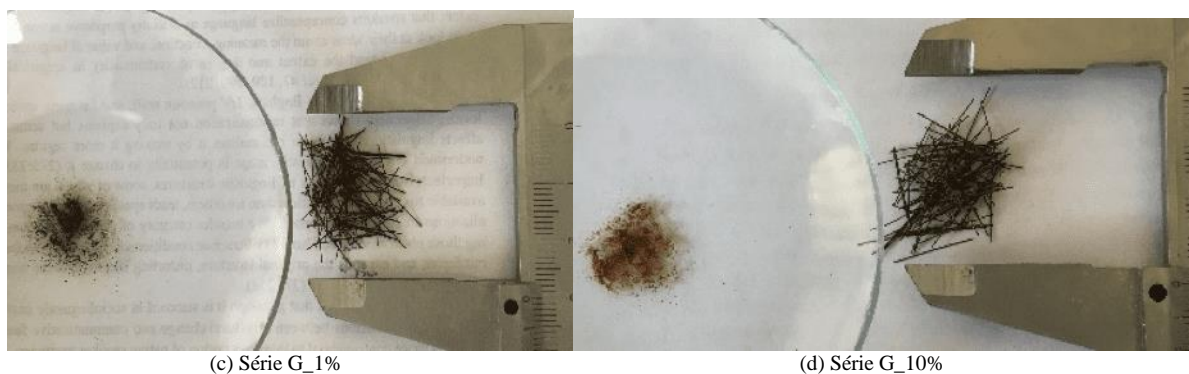
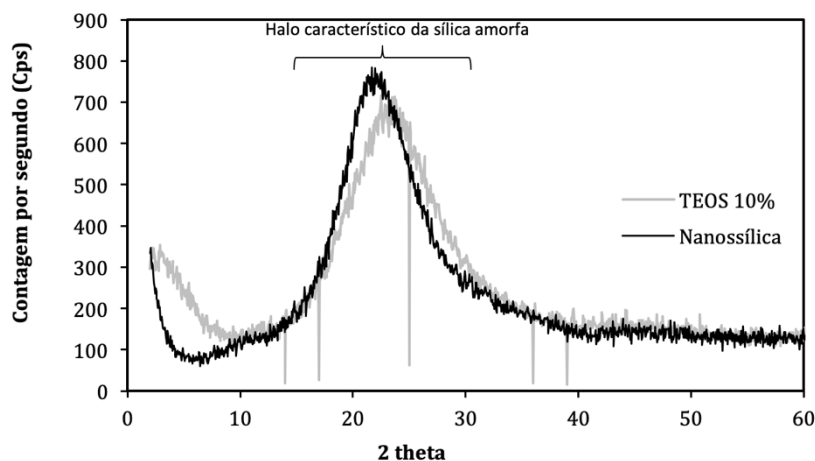


Figura 11: Delaminação das fibras funcionalizadas após serem atritadas

Uma das hipóteses levantadas sobre a delaminação do silano da superfície da fibra, também indicado pelas análises de MEV, é que o filme de silano é frágil e pouco resistente à abrasão. Isto quer dizer que quando sujeito a esforços mecânicos, a ligação de siloxano (Me-O-Si) na interface fibra-filme é rompida, ocasionando a sua delaminação. A outra hipótese é que a funcionalização irregular do filme de silano resulta em áreas de elevada espessura do filme. Esse filme, por sua vez, quando atritado rompe nas regiões de maior espessura, resultando nesse “esfarelamento”.

Essas duas hipóteses ganham força quando analisado o próprio produto da hidrólise dos silanos, que tende a ser uma película de um material vítreo, basicamente formada por sílica amorfa [39]. Na Figura 12 isso pode ser confirmado pela comparação entre os difratogramas do produto da hidrólise do TEOS com 10% (vol.) e o da nanossílica utilizada no trabalho.

A sílica amorfa apresenta uma região característica, identificado como “halo amorfo” na região de $\cong 22,5$ graus de 2 theta [40-42]. Além disso, no estudo de PEREZ *et al.* [43], partículas de nanossílica foram sintetizadas a partir do processo sol-gel com TEOS e caracterizadas por DRX, apresentando esse mesmo halo amorfo. Assim sendo, é possível verificar que o difratograma do material obtido a partir da hidrólise do TEOS é semelhante ao da nanossílica, ou seja, pode-se afirmar que o material obtido pela hidrólise do silano é composto de sílica amorfa.



Produto da hidrólise do TEOS com 10% (vol.) obtido a partir da solução de funcionalização semelhante às utilizadas para tratar as superfícies das fibras de aço. Essa solução de funcionalização curada a 50 °C por 48 horas. O sólido formado foi moído com um macedador em seguida obtido o seu difratograma.

Figura 12: DRX do produto da hidrólise do TEOS em comparação com a nanossílica

No trabalho de ABEL *et al.* [34] foram testadas amostras de silano GPTMS, para adesão do filme de silano, em superfícies metálicas por meio de ensaios mecânicos que mediram a energia de fratura, em várias concentrações (de 0,1% a 12% (vol.)). Foi verificado que as amostras de 0,5% e 1% de silanos apresentaram os melhores resultados. A hipótese levantada é de que altas concentrações (superiores à 1%) formam grandes moléculas de siloxano (condensadas entre si) antes de reagir com a superfície do substrato, resultando em uma interface “fraca”. Já quando há adequada condensação do silano com a superfície do substrato, as pri-

meiras camadas condensadas com a superfície são monoméricas, resultando em uma melhor deposição do silano por meio de mais de um silanol por molécula condensada com a superfície do substrato.

Pode-se relacionar esse estudo com os filmes de silano obtidos a partir do processo de funcionalização proposto na tese. Isto é, uma das justificativas desse “esfarelamento” é o entrelaçamento das fibras que conduz a regiões em que as fibras ficam encostadas e nessas áreas não há adequada condensação com os silanóis da solução, já em outras áreas há a formação de acúmulos de silano. Assim, o filme formado nas áreas de acumulação é equivalente a uma concentração de silano superior ao aplicado no banho de funcionalização, prejudicando a qualidade da condensação com a superfície metálica.

Como verificado partir das análises de MEV e reforçado pela delaminação do filme de silano apresentado pelas amostras funcionalizadas, percebe-se que há dois tipos principais de ruptura do filme de silano, na interface superfície metálica-filme de silano e outra pela própria ruptura do filme de silano, como representado na Figura 13.

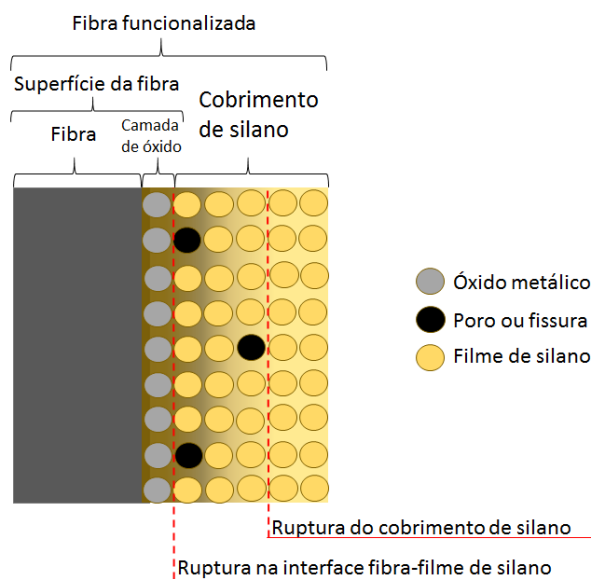


Figura 13: Esquema representativo dos dois principais tipos de ruptura do cobrimento de silano nas fibras funcionalizadas

Assim sendo, com 1% de silano no tratamento já se verifica que o filme de silano é frágil e quebradiço, da mesma forma com 10% (confirmado pelas imagens de MEV). Isso indica que, para a metodologia de funcionalização proposta nesse trabalho, 1% de silano na solução indica estar próximo ao limite máximo da possibilidade de produzir um filme de silano de qualidade e que seja contínuo e homogêneo na superfície das fibras. Com base nos tratamentos estudados, verificou-se uma certa similaridade nos filmes de silano produzidos com TEOS e GPTMS. Ambos os silanos resultaram em filmes heterogêneos na superfície das fibras, tanto no conteúdo de silício quanto na característica física dos filmes, e ambos apresentaram características frágeis.

4. CONCLUSÕES

Com o processo de funcionalização de fibras de aço com silanos realizado a partir da metodologia proposta nesse trabalho, pôde-se concluir que:

- Com o método proposto de funcionalização, houve a deposição de filmes de silano na superfície das fibras. Isto é, o processo de funcionalização foi capaz de promover mudanças físicas e químicas nas fibras analisadas;
- Diferente da literatura a respeito do tratamento de superfícies metálicas (normalmente “chapas” metálicas), os filmes de silano depositados nas superfícies das fibras tratadas em questão de homogeneidade física e química, apresentam-se irregulares e heterogêneos. O processo de funcionalização aplicado nesse trabalho, apesar de relativamente automatizado (agitador mecânico), apresentou deficiências quanto à distribuição do filme de silano na superfície das fibras;

- As concentrações utilizadas para este estudo (1% e 10%) se mostraram excessivas em questão da morfologia do revestimento aplicado. Isto é, pela falta de regularidade no revestimento da superfície, as fibras acumularam uma película espessa em diversas regiões analisadas. Desta forma, a fim de diminuir essa camada, concentrações de silano inferiores à 1 % (vol.) também devem ser consideradas para esse método de funcionalização de fibras de aço;
- A irregularidade do filme depositado na superfície das fibras resultou em um material frágil e pouco estável quando sujeito a esforços mecânicos de abrasão.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à CAPES no projeto 99999.000243/2015-09, ao CNPq e a FAPESC pelo apoio financeiro aos LINDEN/UFSC e aos laboratórios associados NanoTec-UFSC, CERMAT-UFSC e LCME/UFSC.

6. REFERENCIAS

- [1] ARAKAKI, L.N.H., AIROLDI, C. "O relevante papel do agente silante na modificação de superfícies de polímeros", *Química Nova*, v. 22, n. 2, pp. 246–253, 1999.
- [2] BECCARIA, A.M., CHIARUTTINI, L. "The inhibitive action of metacryloxypropylmethoxysilane (MAOS) on aluminium corrosion in NaCl solutions", *Corrosion Science*, v. 41, n. 5, pp. 885–899, 1999.
- [3] MONTEMOR, M.F., SIMÕES, A.M., FERREIRA, M.G.S., *et al.* "The corrosion performance of organosilane based pre-treatments for coatings on galvanised steel", *Progress in Organic Coatings*, v. 38, n. 1, pp. 17–26, 2000.
- [4] TRABELSI, W., DHOUBI, L., TRIKI, E., *et al.* "An electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behaviour of galvanised steel pretreated with aminosilanes", *Surface and Coatings Technology*, v. 192, n. 2–3, pp. 284–290, 2005.
- [5] XUE, D., VAN OOIJ, W.J. "Corrosion performance improvement of hot-dipped galvanized (HDG) steels by electro-deposition of epoxy-resin-ester modified bis-[tri-ethoxy-silyl] ethane (BTSE) coatings", *Progress in Organic Coatings*, v. 76, n. 7–8, pp. 1095–1102, 2013.
- [6] KUNST, S.R., CARDOSO, H.R.P., OLIVEIRA, C.T., *et al.* "Corrosion resistance of siloxane–poly(methyl methacrylate) hybrid films modified with acetic acid on tin plate substrates: Influence of tetra-ethoxysilane addition", *Applied Surface Science*, v. 298, pp. 1–11, 2014.
- [7] CASAGRANDE, C.A., JOCHEM, L.F., REPETTE, W.L., *et al.* "Evaluation of nano-TiO₂ on properties of cementitious mortars", *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 25, n. 4, 2020.
- [8] CASAGRANDE, C.A., REPETTE, W.L., HOTZA, D. "Effect of environmental conditions on degradation of NO_x gases by photocatalytic nanotitania-based cement mortars after long-term hydration". *Journal of Cleaner Production*, v. 274, p. 123067, 2020.
- [9] CASAGRANDE, C.A., JOCHEM, L.F., ONGHERO, L., *et al.* "Effect of partial substitution of superplasticizer by silanes in Portland cement pastes", *Journal of Building Engineering*, v. 29, p. 101226, 2020.
- [10] JOCHEM, L.F., CASAGRANDE, C.A., ONGHERO, L., *et al.* "Effect of partial replacement of the cement by glass waste on cementitious pastes", *Construction and Building Materials*, p. 121704, 2020.
- [11] CASAGRANDE, C.A., CAVALARO, S.H.P., REPETTE, W.L. "Ultra-high performance fibre-reinforced cementitious composite with steel microfibres functionalized with silane", *Construction and Building Materials*, v. 178, pp. 495–506, 2018.
- [12] SUGAMA, T., CARCIELLO, N., KUKACKA, L.E., *et al.* "Interface between zinc phosphate-deposited steel fibres and cement paste", *Journal of Materials Science*, v. 27, n. 11, pp. 2863–2872, 1992.
- [13] SOULIOTI, D.V., BARKOULA, N.-M., KOUTSIANOPOULOS, F., *et al.* "The effect of fibre chemical treatment on the steel fibre/cementitious matrix interface", *Construction and Building Materials*, v. 40, pp. 77–83, 2013.
- [14] ALLISON, P.G., MOSER, R.D., WEISS, C.A., *et al.* "Nanomechanical and chemical characterization of the interface between concrete, glass–ceramic bonding enamel and reinforcing steel", *Construction and Building Materials*, v. 37, pp. 638–644, 2012.
- [15] KANG, S.H., AHN, T.-H., KIM, D.J. "Effect of grain size on the mechanical properties and crack formation of HPRCC containing deformed steel fibers", *Cement and Concrete Research*, v. 42, n. 5, pp. 710–720, 2012.
- [16] XU, Y., CHUNG, D.D.. "Improving the workability and strength of silica fume concrete by using silane-treated silica fume", *Cement and Concrete Research*, v. 29, n. 3, pp. 451–453, 1999.

- [17] XU, Y., CHUNG, D.D.. "Improving silica fume cement by using silane", *Cement and Concrete Research*, v. 30, n. 8, pp. 1305–1311, 2000.
- [18] CAO, J., CHUNG, D.D.L. "Improving the dispersion of steel fibers in cement mortar by the addition of silane", *Cement and Concrete Research*, v. 31, n. 2, pp. 309–311, 2001.
- [19] MINET, J., ABRAMSON, S., BRESSON, B., *et al.* "New Layered Calcium Organosilicate Hybrids with Covalently Linked Organic Functionalities", *Chemistry of Materials*, v. 16, n. 20, pp. 3955–3962, 2004.
- [20] MINET, J., ABRAMSON, S., BRESSON, B., *et al.* "Organic calcium silicate hydrate hybrids: a new approach to cement based nanocomposites", *Journal of Materials Chemistry*, v. 16, n. 14, p. 1379, 2006.
- [21] ZHU, D., VAN OOIJ, W.J. "Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide in sodium chloride solution.", *Corrosion Science*, v. 45, n. 10, pp. 2177–2197, 2003.
- [22] BRINKER, C.J., SCHERER, G.W. *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego: Academic Press. Inc., 1990.
- [23] PLUEDDEMANN, E.P. *Silane Coupling Agents*. Second. Boston, MA: Springer US, 1991.
- [24] PALANIVEL, V., ZHU, D., VAN OOIJ, W.J. "Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys", *Progress in Organic Coatings*, v. 47, n. 3–4, pp. 384–392, 2003.
- [25] OOIJ, W.J.V., ZHU, D., STACY, M., *et al.* "Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes — An Overview", *Tsinghua Science and Technology*, v. 10, n. 6, pp. 639–664, 2005.
- [26] KUJAWA, J., KUJAWSKI, W., KOTER, S., *et al.* "Efficiency of grafting of Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ powders by perfluoroalkylsilanes", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 420, pp. 64–73, 2013.
- [27] CAPIOTTO, N. *Uso de silano BSTE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono - [Master dissertation] - in portuguese*. B.m., 2006. Universidade de São Paulo.
- [28] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15530 – Fibras de aço para concreto – Especificações 2007.
- [29] CASAGRANDE, C.A., REPETTE, W.L. "Monitoramento da hidrólise/condensação do tetraetoxissilano em solução com baixo teor alcoólico por análises de espectroscopia de infravermelho", *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 23, n. 4, 2018.
- [30] CASAGRANDE, C.A., JOCHEM, L.F., REPETTE, W.L. "Analysis of the 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) hydrolysis by infrared spectroscopy", *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 25, n. 3, 2020.
- [31] OLIVEIRA, M.F. *Estudo da influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas*. B.m., Universidade de São Paulo, 2006.
- [32] YUAN, W., VAN OOIJ, W.J. "Characterization of Organofunctional Silane Films on Zinc Substrates", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 185, n. 1, pp. 197–209, 1997.
- [33] ZHU, D., VAN OOIJ, W.J. "Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane", *Progress in Organic Coatings*, v. 49, no. 1, pp. 42–53, 2004.
- [34] ABEL, M.-L., ALLINGTON, R.D., DIGBY, R.P., *et al.* "Understanding the relationship between silane application conditions, bond durability and locus of failure", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 26, n. 1–2, pp. 2–15, 2006.
- [35] CHRUŚCIEL, J.J., LEŚNIAK, E. "Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates", *Progress in Polymer Science*, v. 41, pp. 67–121, 2014.
- [36] FRANQUET, A., DE LAET, J., SCHRAM, T., *et al.* "Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry", *Thin Solid Films*, v. 384, n. 1, pp. 37–45, 2001.
- [37] RAMOS, J.T. *Obtenção e caracterização de revestimentos protetores a base de silanos e sua ação combinada com tintas na proteção ao aço-carbono - [Dissertação de Mestrado]*. B.m., Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2009.
- [38] ZHU, D., OOIJ, W.J. "Enhanced corrosion resistance of AA 2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine", *Electrochimica Acta*, v. 49, n. 7, pp. 1113–1125, 2004.
- [39] BRINKER, C.J. "Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 100, n. 1–3, pp. 31–50, 1988.
- [40] LI, G. "Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂", *Cement and Concrete Research*, v. 34, n. 6, pp. 1043–1049, 2004.
- [41] OERTEL, T., HUTTER, F., HELBIG, U., *et al.* "Amorphous silica in ultra-high performance concrete: First hour of hydration", *Cement and Concrete Research*, v. 58, pp. 131–142, 2014.
- [42] HOU, P., QIAN, J., CHENG, X., *et al.* "Effects of the pozzolanic reactivity of nanoSiO₂ on cement-

based materials", *Cement and Concrete Composites*, v. 55, pp. 250–258, 2015.

[43] PEREZ, G., ERKIZIA, E., GAITERO, J.J., *et al.* "Synthesis and characterization of epoxy encapsulating silica microcapsules and amine functionalized silica nanoparticles for development of an innovative self-healing concrete", *Materials Chemistry and Physics*, v. 165, pp. 39–48, 2015.

ORCID

César Augusto Casagrande <http://orcid.org/0000-0002-4293-6574>

Lidiane Fernanda Jochem <http://orcid.org/0000-0001-6679-2897>

Wellington Longuini Repette <http://orcid.org/0000-0003-0697-2794>