

# **Materiais Compósitos Reforçados com Nanotubos de Carbono**

Revisão do Estado da Arte

**Ricardo José Ferreira Sales**

Dissertação para obtenção do grau de mestre em

**Engenharia Militar**

**Júri**

Presidente: Professor Doutor Albano Luís Rebelo da Silva das Neves de Sousa

Orientador: Professor Doutor José Alexandre de Brito Aleixo Bogas

Orientador: Professor Doutor Nuno Miguel Rosa Pereira Silvestre

Vogal: Professor Doutor Augusto Martins Gomes

Vogal: Tenente Coronel João Carlos Martins Rei

**Outubro de 2013**







# Agradecimentos

Esta Dissertação de Mestrado representa o fim desta etapa de aprendizagem, e marca o início de uma vida profissional. Não posso no entanto esquecer todos aqueles que ao longo deste percurso me acompanharam, apoiaram e fizeram com que fosse possível atingir os objetivos a que me propus até agora, e que decerto continuarão a tornar possíveis as metas que me esperam no futuro.

Começo por dedicar uma sentida palavra de apreço ao Professor Alexandre Bogas, não só pela ajuda que me dispensou, mas também pela disponibilidade e compreensão ao longo deste tempo, que permitiu enriquecer este trabalho com vários pormenores valiosos para as conclusões finais.

Agradeço também ao Professor Nuno Silvestre na colaboração para a realização deste trabalho.

À minha namorada Soraia Martins, pelo apoio disponibilizado e por todos os momentos partilhados neste ano.

Ao meu irmão Filipe Sales, pela força e motivação que sempre partilhou comigo.

Quero, por fim, dedicar este trabalho ao meu Pai e à minha Mãe.



# Resumo

A presente dissertação tem como objetivo principal a elaboração de um estado de arte baseado em materiais compósitos reforçados com nanotubos de carbono (NTC). Os objetivos deste trabalho consistem em: mostrar novas técnicas e procedimentos para a fabricação de materiais nanocompósitos com NTC, apresentar as principais vantagens e os principais inconvenientes destes nanocompósitos e apresentar uma boa quantidade de informações sobre materiais reforçados com NTC, preenchendo a lacuna existente no conhecimento sobre estes novos materiais.

Ao longo deste trabalho é dado maior ênfase às modificações provocadas pela presença dos nanotubos de carbono em matrizes poliméricas e cimentícias. São tidos em conta diversos processos de funcionalização a fim de melhorar a interação dos nanotubos com a pasta de cimento e aprimorar a sua dispersão na matriz. É feita referência a várias composições reforçadas com nanotubos de carbono de modo a poder-se efetuar uma comparação entre as principais propriedades alcançadas. Os efeitos da adição de NTC sobre as propriedades frescas e endurecidas de betão foram medidos através de resultados experimentais relatados na literatura.

São observados resultados contraditórios na literatura. Verifica-se que a maior ou menor influência dos NTC nas propriedades físicas, mecânicas e de durabilidade das matrizes compósitas depende do teor característico do NTC, dispersão na matriz, aderência e interação com o compósito. Os processos de funcionalização mostram-se capazes de modificar as características dos nanotubos, porém em certos casos não são eficientes para melhorar a sua dispersão e a interação com a matriz de cimento.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono (NTC), nanotecnologia, nanomateriais, nanocompósitos, fibras de reforço.



# Abstract

The main goal of this work is to overview the potentiality of the carbon nanotubes (CNT) in the reinforcement of composite material, with polymer and cementitious materials. The objectives of this work are: (i) to show new techniques and procedures to manufacture CNT nanocomposite materials, (ii) to present the main advantages and major drawbacks in the usage of these nanocomposites and (iii) to present in this way the highest degree of information on CNT-based materials, filling the gap in knowledge on these new materials.

Throughout this study, great emphasis is dedicated on the modifications triggered by the presence of CNT in the polymers and cement matrices. In order to improve the interaction between the CNT and the cement paste as well as the CNT dispersion in the matrix, different processes were taken into account and described herein. In order to compare the main properties exhibited by the CNT based composites, reference was made to several works connected out by other researchers. Laboratorial tryouts were carried out in order to measure fresh and hardened properties of concrete under the influence of the addition of CNT in the mixture, the data of these results are experimental results reported in literature.

Contradictory results are observed in literature. It's noted that greater or lesser influence of CNT on physical, mechanical and durability properties of these composite matrices content, depends on the CNT characteristic the dispersion in the matrix, interaction and adherence with the composite. It is shown that the functionalization processes leads to modifications on the CNT characteristics. However, these processes seems to be less effective in improving the dispersion and interaction between the CNT and cement matrix.

Keywords: Carbon nanotubes (CNT), nanotechnology, nanomaterials, nanocomposites, fibre reinforcement.



# Índice geral

Resumo .....	iii
Abstract.....	vii
Agradecimentos.....	viii
Índice geral .....	ix
Capítulo 1 .....	1
Introdução.....	1
1.1 Enquadramento do trabalho .....	2
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Metodologia do trabalho .....	3
1.4 Estrutura do trabalho .....	3
Capítulo 2 .....	5
Aspetos gerais de reforço com nanomateriais .....	5
2.1 Nanotecnologia e nanomateriais .....	5
2.2 Materiais reforçados com fibras .....	7
Capítulo 3 .....	11
Nanotubos de carbono .....	11
3.1 Características gerais e evolução histórica.....	11
3.2 Tipos de NTC .....	13
3.3 Métodos de síntese dos NTC.....	16
3.3.1 Método do arco corrente .....	16
3.3.2 Método da deposição de vapor químico .....	17
3.3.3 Método da decomposição de monóxido de carbono .....	19
3.3.4 Método da ablação a laser .....	19
3.3.5 Comparação dos vários métodos de síntese de NTC .....	20
3.3.6 Purificação de NTC .....	20
3.4 Aplicações .....	22
3.5 Principais propriedades dos NTC.....	23
3.5.1 Propriedades mecânicas.....	23
3.5.2 Propriedades térmicas .....	25

3.5.3 Propriedades elétricas.....	25
3.5.4 Outras propriedades.....	26
3.6 Funcionalização de NTC .....	27
3.7 Toxicidade, manuseamento e segurança .....	29
3.8 Custos de produção .....	30
Capítulo 4 .....	33
Compósitos reforçados com NTC .....	33
4.1 Aspectos gerais.....	33
4.2 Reforço de materiais metálicos com NTC.....	34
4.3 Reforço de materiais cerâmicos com NTC.....	35
4.4 Reforço de matrizes poliméricas com NTC.....	38
4.4.1 Considerações gerais.....	38
4.4.2 Principais propriedades .....	39
4.4.3 Dispersão de NTC em matrizes poliméricas.....	46
4.5 Reforço de materiais cimentícios com NTC .....	50
4.5.1 Hidratação do cimento.....	51
4.5.2 Porosidade na pasta cimentícia .....	53
4.5.3 Trabalhos realizados com matrizes cimentícias reforçadas com NTC .....	54
4.5.4 Principais propriedades no estado fresco .....	59
4.5.5 Principais propriedades no estado endurecido .....	64
4.5.5.1 Resistência á compressão .....	64
4.5.5.2 Resistência á tração .....	67
4.5.5.3 Módulo de elasticidade.....	70
4.5.5.4 Retração e fluência.....	73
4.5.5.5 Propriedades de transporte .....	75
4.5.5.5.1. Permeabilidade.....	78
4.5.5.6 Resistência à penetração cloretos .....	79
4.5.6 Microestrutura.....	82
4.5.7 Influência da dimensão, dosagem e tipo de NTC .....	84
4.5.8 Dispersão de NTC em matrizes cimentícias .....	85
4.5.9 Dispersão com ultrassons (sonicação) .....	86

4.5.10 Aderência entre os NTC e os materiais cimentícios .....	88
4.6 Argamassas produzidas com adição de NTC .....	88
4.7 Betões produzidos com adição de NTC.....	89
4.8 Custos de betão produzido com adição de NTC .....	91
Capítulo 5 .....	93
Conclusão.....	93
5.1 Considerações finais .....	93
5.2 Desenvolvimentos futuros .....	96
Referências .....	96



# Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Propriedades das fibras de reforço.....	8
<b>Tabela 2</b> - Propriedades das matrizes poliméricas.....	8
<b>Tabela 3</b> - Propriedades dos varões de GFRP, CFRP e AFRP .....	9
<b>Tabela 4</b> - Propriedades dos perfis de GFRP .....	9
<b>Tabela 5</b> - Propriedades das fibras cerâmicas .....	9
<b>Tabela 6</b> - Principais técnicas de tratamento, seus efeitos sobre as partículas, rendimento e uma pequena descrição das técnicas .....	22
<b>Tabela 7</b> - Propriedades mecânicas de materiais usados como reforço em compósitos poliméricos .	24
<b>Tabela 8</b> – Valores médios indicativos do custo dos materiais cimentícios, referidos pelos fornecedores.....	30
<b>Tabela 9</b> - Comparação da densidade, condutividade térmica e coeficiente de dilatação térmica do cobre puro e reforçado com NTC .....	34
<b>Tabela 10</b> - Resultados de ensaios de resistência à tração dos compósitos.....	43
<b>Tabela 11</b> - Valores de relaxação de RMN das amostras de PVC e compósitos de PVC/MWNT .....	50
<b>Tabela 12</b> - Fatores de forma dos NTC utilizados na pesquisa.....	58
<b>Tabela 13</b> - Descrição dos NTC e da NFI.....	59
<b>Tabela 14</b> - Média do módulo de elasticidade para composições MWNT funcionalizadas e não funcionalizadas (GPa) .....	73
<b>Tabela 15</b> - Penetração baseada na carga passada no ensaio (ASTM C 1202/2005).....	80
<b>Tabela 16</b> - Custo do betão por m <sup>3</sup> .....	92



# Lista de figuras

<b>Figura 1</b> – Comparação de algumas propriedades do aço, alumínio e o compósito .....	7
<b>Figura 2</b> - Formas alotrópicas mais conhecidas do carbono: a) diamante com hibridação $sp^3$ , b) grafite com hibridação $sp^2$ , c) fulereno-60, d) fulereno-70, e) nanotubos de carbono.....	12
<b>Figura 3</b> – Estrutura dos nanotubos de carbono .....	13
<b>Figura 4</b> – Formação dos NTC, (a) Folha de grafeno; (b) e (c) Folha de grafeno a formar um cilindro; (d) Nanotubo formado .....	14
<b>Figura 5</b> - Três formas de se enrolar folhas de grafeno .....	14
<b>Figura 6</b> - (a) Armchair, (b) Zig-zag e (c) Quiral .....	14
<b>Figura 7</b> – Estruturas de NTC: (a) NTC de parede simples, (b) NTC de parede múltipla e (c) NTC de parede dupla.....	15
<b>Figura 8</b> – (a) Variação de diâmetros dos SWNT, (b) Variação de diâmetros e espaçamento entre camadas dos MWNT.....	16
<b>Figura 9</b> – Representação esquemática para síntese de NTC por descarga por arco corrente .....	17
<b>Figura 10</b> – Representação esquemática de um reator de deposição de vapor químico.....	18
<b>Figura 11</b> – Teias de nanotubos a recobrir o interior da câmara de deposição.....	18
<b>Figura 12</b> – Representação do procedimento através do método da ablação a laser .....	19
<b>Figura 13</b> – Tipos de ensaios mecânicos que podem ser realizados em NTC (a) tensão axial, (b) compressão axial, (c) flexão simétrica, (d) compressão radial, (e) flexão elástica, (f) deformação de Euler .....	24
<b>Figura 14</b> – Densidade de estados elétricos para SWNT: (a) semicondutores e (b) metálicos .....	25
<b>Figura 15</b> – A) Modelo molecular das micelas formadas com sete nanotubos em feixes e B) um nanotubo individualizado .....	28
<b>Figura 16</b> - Percurso quântico usado para adicionar grupos COOH em NTC e a posterior conversão em outros radicais desejados.....	28

<b>Figura 17</b> - (a) Configuração estrutural da alanina interagindo com SWNT dopado com boro, (b) Desenho da distribuição total de carga indicando a forte interação da molécula com o nanotubo dopado com boro.....	29
<b>Figura 18</b> - Aspeto de uma barra de NTC-SiC em multicamadas.....	37
<b>Figura 19</b> - Imagens de MEV do compósito NTC-SiC.....	37
<b>Figura 20</b> - Curvas de tensão-deformação obtidas nos ensaios de resistência à tração do PVC e do compósito PVC/0,2%MWNT-COOH. Em detalhe estão as micrografias de MEV de amostras fraturadas de a) PVC e b) PVC/MWNT-COOH.....	42
<b>Figura 21</b> - Curvas de tensão-deformação obtidas nos ensaios de resistência à tração do PVC e do compósito PVC/0,2%MWNT-não funcionalizados (MWNT-nf). Em detalhe estão as imagens de MEV de amostras fraturadas de a) PVC e b) PVC/MWNT-nf.....	42
<b>Figura 22</b> - Resistência à tração dos nanocompósitos PVC/MWNT em relação ao teor de NTC. ....	43
<b>Figura 23</b> - Módulo de elasticidade dos nanocompósitos PVC/MWNT em relação ao teor de NTC...	44
<b>Figura 24</b> - Deformação na rutura dos nanocompósitos PVC/MWNT em relação ao teor de NTC.....	45
<b>Figura 25</b> - Imagem de MEV dos MWNT-nf .....	47
<b>Figura 26</b> - Representação esquemática da configuração dos NTC no compósito em relação ao plano de corte das amostras de ultramicrotomo .....	47
<b>Figura 27</b> - Micrografias de MET (microscopia eletrónica de transmissão) de NTC dispersos na matriz de PVC: (a) PVC/0,4%MWNT-COOH, (b) e (d) PVC/0,2%MWNT-nf, (c) PVC/0,6%MWNT-nf .....	48
<b>Figura 28</b> - Micrografias de MET de nanocompósitos (a) PVC/0,2%MWNT-nf, (b) PVC/0,8%MWNT-COOH.....	48
<b>Figura 29</b> - Micrografias de MET de nanocompósito PVC/0,2%MWNT-COOH, (a) Região de NTC dispersos; (b) NTC aglomerados .....	48
<b>Figura 30</b> - Micrografias de MET de nanocompósito PVC/0,6%MWNT-COOH, (a) Região de NTC dispersos; (b) NTC aglomerados .....	49
<b>Figura 31</b> - Micrografias de MET de nanocompósito PVC/0,4%MWNT-nf, (a) Região de NTC dispersos; (b) NTC aglomerados .....	49
<b>Figura 32</b> - Fluxo de calor de hidratação do cimento Portland.....	51
<b>Figura 33</b> – Classificação dos poros segundo Setzer (1995).....	54

<b>Figura 34</b> - Consistência pelo abaixamento do betão .....	60
<b>Figura 35</b> - Exemplo de curva de carregamento obtida no ensaio de “squeeze flow”. Neste caso mostram-se três curvas e a representação da média obtida para a pasta de referência.....	61
<b>Figura 36</b> - Tensão de escoamento para nanotubos não funcionalizados. ....	62
<b>Figura 37</b> - Viscosidade para nanotubos não funcionalizados.....	62
<b>Figura 38</b> - Tensão de escoamento para composições de nanotubos funcionalizados com peróxido de hidrogénio.....	62
<b>Figura 39</b> - Viscosidade média das composições contendo nanotubos funcionalizados com peróxido de hidrogénio.....	62
<b>Figura 40</b> - Tensão de escoamento para composições de nanotubos funcionalizados com ácido nítrico e sulfúrico. ....	63
<b>Figura 41</b> - Viscosidade média para composições de nanotubos funcionalizados com ácido nítrico e sulfúrico. ....	63
<b>Figura 42</b> - Tensão de escoamento média das composições em relação ao tipo de nanotubo, tendo em conta os valores dos fatores de forma entre parênteses. ....	63
<b>Figura 43</b> - Viscosidade média das composições separadas por tipo de nanotubo, tendo em conta os valores dos fatores de forma entre parênteses.....	63
<b>Figura 44</b> - Disposição dos provetes. ....	65
<b>Figura 45</b> - Realização do ensaio de resistência à compressão.....	65
<b>Figura 46</b> - Resistência à compressão (MPa). ....	66
<b>Figura 47</b> - Resistência à compressão média em relação ao tipo de funcionalização. ....	66
<b>Figura 48</b> - NTC tipo 4 funcionalizados com ácido nítrico e sulfúrico na matriz de cimento.....	67
<b>Figura 49</b> - NTC tipo 4 funcionalizados com ácido nítrico e sulfúrico na matriz de cimento não envoltos em material hidratado. ....	67
<b>Figura 50</b> - Rutura à tração por compressão diametral.....	68
<b>Figura 51</b> - Resistência à tração por compressão diametral.....	68
<b>Figura 52</b> - Correlação entre a resistência a compressão e tração por compressão diametral .....	69

<b>Figura 53</b> - Tensão de tração na flexão média em relação ao tipo de funcionalização.....	69
<b>Figura 54</b> - Imagens MEV para comparação, (a) MWNT não tratados, (b) MWNT curtos (COOH), (c) MWNT longos (OH). .....	70
<b>Figura 55</b> - Média do módulo de elasticidade para pastas com cimento simples e para os compósitos com MWNT longos e curtos não funcionalizados .....	71
<b>Figura 56</b> - Média do módulo de elasticidade para pasta com cimento simples e para os compósitos com MWNT longos e curtos funcionalizados .....	71
<b>Figura 57</b> - Média do módulo de elasticidade para pastas com cimento simples e para os compósitos MWNT longos.....	72
<b>Figura 58</b> - Média do módulo de elasticidade para pastas com cimento simples e para os compósitos MWNT curtos.....	72
<b>Figura 59</b> - Efeito da incorporação de 100mg de NTC na retração endógena da pasta de cimento...	74
<b>Figura 60</b> - Comparação entre a retração autógena média da pasta referência e da pasta com 0,5% de NTC tipo 2 .....	75
<b>Figura 61</b> - Comparação entre a retração autógena média da pasta referência e da pasta com 0,5% de NTC tipo 1 .....	75
<b>Figura 62</b> - Comparação entre a retração autógena média da pasta referência e da pasta com 0,25% de NTC tipo 1 .....	75
<b>Figura 63</b> - Comparação entre a retração autógena média da pasta referência e da pasta com 0,5% de NTC tipo 3 .....	75
<b>Figura 64</b> - Execução do ensaio de absorção por capilaridade .....	76
<b>Figura 65</b> - Realização do ensaio de absorção por imersão.....	76
<b>Figura 66</b> - Absorção de água por capilaridade entre as amostras (g/cm <sup>2</sup> ) .....	76
<b>Figura 67</b> - Absorção por imersão (%) por tempo (h).....	77
<b>Figura 68</b> - Ensaio de absorção de água pelo método do tubo de karsten, a) Posicionamento das pipetas, b) Detalhe da pipeta, c) Pipeta fixada em vidro.....	77
<b>Figura 69</b> - Absorção pelo método da pipeta .....	78
<b>Figura 70</b> - Coeficiente de permeabilidade por amostras (K x 10 <sup>-11</sup> ) .....	79

<b>Figura 71</b> - Valor de carga passante (Coulombs) .....	80
<b>Figura 72</b> - Medida da penetração de cloretos com solução de nitrato de prata .....	81
<b>Figura 73</b> - Profundidade de penetração de cloretos .....	81
<b>Figura 74</b> - Microfissura na pasta de cimento com a presença dos NTCs agindo como pontes de aderência .....	83
<b>Figura 75</b> – Micrografias de MEV indicando os NTC (setas a vermelho) no composto com matriz de cimento .....	83
<b>Figura 76</b> - Misturador de ondas de ultrassons usado para dispersão de NTC em soluções aquosas .....	87
<b>Figura 77</b> - Tamanho de partículas e superfícies específicas relacionadas com o betão	90



# Lista de acrónimos

**AFRP** – Aramida Reinforced Polymer (Polímeros reforçados com fibras de aramida)

**CDTN** – Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear

**CFRP** – Carbon Fiber Reinforced Polymer (Polímeros reforçados com fibras de carbono)

**CH** – Cal hidratada ou hidróxido de cálcio

**C-S-H** – Silicato de cálcio hidratado

**CVD** – Chemical Vapour Deposition (Deposição de vapor químico)

**DWNT** – Double-wall nanotubes (Nanotubos de parede dupla)

**FRP** – Fiber Reinforced Polymer (Polímeros reforçados com fibras)

**GFRP** – Glass Fiber Reinforced Polymer (Polímeros reforçados com fibras de vidro)

**HiPCO** – High Pressure CO conversion (Conversor de CO em alta pressão)

**IST** - Instituto Superior Técnico

**MET** – Microscopia eletrónica de transmissão

**MEV** – Microscopia eletrônica de varrimento

**MWNT** – Multi-wall nanotubes (Nanotubos de parede múltipla)

**MWNT-COOH** – Nanotubos de carbono de parede múltipla funcionalizados com grupos carboxilas

**MWNT-nf** – Nanotubos de carbono de parede múltipla não funcionalizados

**NFI** – Nanofibras

**NTC** – Nanotubos de Carbono

**NTC-C** – Nanotubos de parede múltipla curtos

**NTC-L** – Nanotubos de parede múltipla longos

**PE** – Polietileno

**PMMA** – Polimetilmetacrilato

**pH** – Potencial de hidrogénio

**PP** – Polipropileno

**PVA** – Polyvinyl acetate

**PVB** – Polivinil butiral

**PVC** – Policloreto de vinila

**REF** – Referência

**RMN** – Ressonância magnética nuclear

**SWNT** – Single-wall nanotubes (Nanotubos de parede simples)

# Capítulo 1

## Introdução

A presente dissertação tem como principais objetivos mostrar novas técnicas e procedimentos para a fabricação de materiais nanocompósitos com NTC, apresentar as principais vantagens e os principais inconvenientes destes nanocompósitos e apresentar uma boa quantidade de informações sobre materiais reforçados com NTC, complementando a escassez de informação ainda existente no conhecimento sobre estes novos materiais.

De acordo com os objetivos definidos, foi efetuada neste trabalho uma análise global da aplicação de nanotubos de carbono no reforço de materiais compósitos, procurando destacar as suas principais potencialidades e dificuldades inerentes à sua integração e comportamento no reforço de matrizes orgânicas e inorgânicas. Em especial, foi dado maior ênfase ao reforço de matrizes cimentícias com nanotubos de carbono, que se insere numa nova linha de investigação recentemente iniciada no Instituto Superior Técnico.

O betão é o material mais utilizado na construção, sendo conhecido pela sua versatilidade. No entanto, a sua durabilidade e algumas propriedades, como a resistência à tração e a ductilidade são ainda alvo de vários estudos que visam a sua melhoria.

Várias investigações relacionadas com o uso de matrizes cimentícias reforçadas com nanomateriais têm sido realizadas, demonstrando-se que a sua incorporação numa dosagem adequada, pode permitir modificações únicas na microestrutura da pasta de cimento hidratada, conduzindo à produção de argamassas e betões mais resistentes, menos porosos e mais duráveis. No presente trabalho será analisado a incorporação de nanotubos de carbono pela sua enorme potencialidade, sendo que, atualmente têm sido alvo de várias investigações.

Alguns pesquisadores conseguiram alcançar melhorias significativas com o uso de NTC em matrizes compósitas. Contudo, existem ainda algumas dificuldades que impedem a afirmação destes materiais no mercado da construção, tais como o seu elevado custo de produção e a dificuldade em dispersar os NTC na mistura e efetivar a sua interação com a matriz.

As pesquisas realizadas neste domínio têm como objetivo provar os benefícios da sua utilização de modo a estimular investimentos na área. Atualmente, encontram-se em estudo diversos procedimentos de modo a permitirem uma eficaz dispersão dos NTC nas matrizes cimentícias e assim analisar a contribuição destes materiais no reforço de compósitos.

À medida que se vai desenvolvendo a produção a larga escala dos NTC, o seu custo tenderá a diminuir e a sua aplicação na construção poderá ocorrer mais naturalmente. A produção de NTC

revela-se uma área em constante expansão e crescimento. Segundo Ramos e Pasa (2008), estima-se que apenas no ano de 2008 os investimentos nesta área tenham superado 1,5 bilhões de euros tendo o seu crescimento sido mencionado com uma nova revolução tecnológica, simbolizando uma área estratégica tanto para as economias consolidadas como para as emergentes.

## **1.1 Enquadramento do trabalho**

O forte investimento na investigação na área da ciência dos materiais provocou nos agentes da engenharia civil uma grande curiosidade ao nível da orientação de novas soluções estruturais destacando-se, com êxito, os materiais compósitos que aproveitam as melhores características de cada material para se atingirem soluções compostas otimizadas. Nos dias de hoje torna-se necessário abordar novos materiais, mais eficientes, que respondam às solicitações cada vez mais exigentes da engenharia e permitam soluções alternativas, potencialmente mais vantajosas face aos materiais tradicionais (Juvandes 2002).

Os NTC são materiais de nova geração resultante dos extraordinários desenvolvimentos tecnológicos que têm vindo a ser atingidos no domínio da nanotecnologia, tornando-se atualmente no material de reforço conhecido com melhores propriedades mecânicas.

Nestes termos, a atualidade do tema e o enorme interesse potencial destes materiais para a engenharia civil justificam o desenvolvimento de trabalhos de investigação nesta área.

Por outro lado, a escassez de trabalhos que envolvem a análise e caracterização do comportamento de materiais cimentícios reforçados com NTC levou ao desenvolvimento de investigações direcionadas para esta área. Neste sentido, o presente trabalho faz parte de uma linha de estudos voltada para a análise do comportamento de nanomateriais inseridos em matrizes cimentícias.

## **1.2 Objetivos**

O principal objetivo desta pesquisa consiste na elaboração de um estado de arte detalhado no domínio do reforço de materiais cimentícios com NTC. São abordados os principais tipos e características dos NTC que existem atualmente no mercado e a sua potencialidade, viabilidade técnica e económica na indústria da construção. Pretende-se ir ao encontro de novas soluções desenvolvidas, assim como abordar os trabalhos já realizados no âmbito do reforço de matrizes poliméricas e cimentícias com NTC. Este trabalho insere-se numa linha de investigação iniciada no IST (Instituto Superior Técnico) que visa a avaliação do desempenho de materiais cimentícios com incorporação de diferentes percentagens de NTC.

O desenvolvimento desta pesquisa irá contribuir para uma melhor familiarização no domínio de novos materiais (não tradicionais), permitindo deste modo a aquisição de formação avançada na aplicação de materiais de última geração (nanomateriais) no reforço de materiais tradicionais (cimentícios, poliméricos e metálicos).

### **1.3 Metodologia do trabalho**

A metodologia referente à presente dissertação passou, numa primeira etapa, pela recolha de informação através de uma pesquisa bibliográfica a nível nacional e internacional. O levantamento bibliográfico teve como objetivo a aquisição de conhecimento necessário para se proceder a uma planificação e elaboração do estado da arte, visando uma posterior análise e comparação de resultados.

Na segunda etapa, procurou-se estabelecer uma análise específica no reforço de materiais compósitos com NTC, com base nos elementos bibliográficos existentes para o efeito, nomeadamente ao nível de trabalhos realizados, de modo a comparar diferentes resultados.

### **1.4 Estrutura do trabalho**

Esta dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos, seguidos das referências bibliográficas. A descrição das diferentes partes é aqui apresentada de forma sucinta.

No capítulo 1, é feita uma introdução ao tema, tentando de uma forma sumária enumerar os seus objetivos e os motivos que levaram à sua realização.

O capítulo 2 é dedicado a aspetos gerais de revisão bibliográfica, onde se apresenta uma breve introdução acerca do desenvolvimento da nanotecnologia e a empregabilidade dos nanomateriais, assim como uma referência alusiva aos materiais reforçados com fibras de modo a que se fique com a noção das suas principais propriedades.

O capítulo 3 aborda os NTC, onde se apresenta de uma forma geral as suas características e a evolução histórica. Neste capítulo, são estudados os vários métodos de síntese, as principais propriedades, a gama de aplicações, os métodos de purificação, a funcionalização, a toxicidade, manuseamento, segurança e os tipos de NTC.

No capítulo 4 apresentam-se aspetos gerais sobre o reforço de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos com NTC. É dado depois um maior foco aos materiais cimentícios reforçados com NTC, onde se discute aspetos referentes à hidratação do cimento, à porosidade da pasta de cimento e às principais propriedades tanto no estado fresco, como no estado endurecido. A dispersão e a aderência dos NTC é avaliada neste capítulo, onde se procura também adquirir conhecimentos

acerca de argamassas e betões produzidos com este nanomaterial, assim como ter uma noção dos custos que a sua adição ao cimento acarreta.

As conclusões gerais e perspetivas de desenvolvimento futuro são apresentadas no capítulo 5. Assim, é feita uma análise profunda sobre vários aspetos relacionados com esta dissertação de mestrado, no sentido de frisar os pontos de mais relevo relacionados com o tema em estudo.

Por fim, as referências bibliográficas indicam as principais fontes de informação para a execução deste estudo.

## Capítulo 2

# Aspetos gerais de reforço com nanomateriais

Atualmente o betão é o material estrutural mais utilizado no mundo, correspondendo a um consumo anual de cerca de 10 biliões de toneladas (Dumê 2010). O betão armado foi uma grande inovação no domínio dos materiais compósitos, pois o aço permitiu compensar a fraca resistência à tração do betão simples, tornando-o adequado para soluções estruturais. Apesar do sucesso destes materiais, os materiais cimentícios apresentam algumas limitações, como por exemplo fragilidade, deformação diferida no tempo (retração e fluência) e fissuração. De modo a ultrapassar estas limitações, existe atualmente a necessidade de reforçar os materiais cimentícios com recurso a novos materiais de última geração, mais eficientes.

Nos parágrafos seguintes será apresentado um breve resumo acerca da nanotecnologia e dos nanomateriais, no qual irá ser abordada a importância destes ao longo dos anos e a evolução alcançada. Serão abordadas algumas das características dos nanomateriais, assim como o reforço de materiais com fibras, tendo em conta as suas vastas propriedades e domínios de aplicação.

### 2.1 Nanotecnologia e nanomateriais

Nos últimos anos tem-se dado elevada importância ao impacto que os nanomateriais podem causar nas mais diversas áreas, pelo que a ciência e a tecnologia à nanoescala têm sido alvo de variados temas de investigação.

A nanotecnologia corresponde à metodologia de processamento que resulta do manuseamento de átomos, enquanto a nanociência diz respeito ao estudo do fenómeno em causa, assim como à manipulação de sistemas físicos numa escala na ordem dos nanómetros. Um nanómetro (nm) é um bilionésimo do metro (m), ou seja, 1 nm corresponde a  $1 \times 10^{-9}$  m (Zarbin 2007). Por norma, os nanomateriais possuem pelo menos uma dimensão em escala nanométrica, sendo que nesta escala irão ser realçadas novas características que não era possível serem observadas em tamanho meso, micro ou macroscópico. De uma forma resumida, todas as características dos materiais exprimem-se a partir de um certo tamanho, denominado por tamanho crítico. As características de um determinado material tornam-se diferenciadas quando este se encontra abaixo do tamanho crítico, mas para uma mesma característica, o tamanho crítico revela-se diferente consoante o material. É importante referir que não é apenas a escala que define um nanomaterial, ou seja, para além de estar na escala nanométrica, este tem de estar abaixo do seu tamanho crítico. Deste modo, os nanomateriais podem ser definidos como materiais que têm pelo menos uma dimensão na ordem dos nanómetros, abaixo do tamanho crítico (Zarbin 2007).

Atualmente, encontram-se no mercado diversos tipos de nanomateriais como componentes ativos em vários produtos, como é o caso dos NTC. Muitas empresas fazem investimentos avultados no desenvolvimento de memórias lógicas tendo por base os nanotubos de carbono e as nanofitas de semicondutores (Araki 2007). A grande motivação para a nanotecnologia reside na verificação das propriedades físicas e químicas nos nanomateriais, comparadas às propriedades do mesmo material em tamanhos micro ou macroscópico. A nanotecnologia aproveita as alterações das propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, óticas, estruturais e da reatividade química dos nanomateriais e nanopartículas para o desenvolvimento de uma enorme gama de aplicações, que reside nos setores de energia, informação e eletrônica, medicina, aeroespacial, têxtil, ambiental, construção civil, agricultura, alimentação e cosméticos, para citar alguns dos principais (Pimenta et al. 2010).

A nanotecnologia tem sido usada para tornar os materiais mais resistentes e leves, otimizando a relação resistência vs. Massa volúmica. É possível ainda alterar as propriedades mecânicas, elétricas e óticas de materiais convencionais como os polímeros, quando a eles são misturadas algumas nanopartículas (Chacham et al. 2010).

Existem também alguns estudos de nanomateriais que estão a permitir uma melhoria da eficiência das células de energia alternativa. Um desses exemplos consiste na utilização de nanopartículas metálicas como novos catalisadores em células de combustível. As células solares com base nas nanopartículas tendem a aumentar o poder dos coletores de energia solar. No sector aeroespacial, os nanomateriais prometem ter um enorme sucesso devido às suas características de resistência, leveza e estabilidade térmica, permitindo equipar aeronaves, estações espaciais e plataformas de exploração solar, facto que constitui um grande desenvolvimento para o conhecimento e inovação (Araki 2007).

Surge ainda atualmente a possibilidade de combinar as características de vários nanomateriais, formando os nanocompósitos. Os compósitos permitem que se obtenham pela combinação de dois ou mais materiais primários, novas propriedades relevantes que não seria possível obter a partir das suas componentes individuais. Os componentes de um material compósito possuem, na sua composição, propriedades físicas e químicas nitidamente distintas. Para ser denominado nanocompósito basta que apenas um dos constituintes possua uma das suas dimensões à escala nanométrica (Souza e Terrones 2009).

Os nanocompósitos têm sido produzidos com as mais variadas finalidades, como por exemplo a criação de materiais mais resistentes e leves, plásticos que atrasam o avanço do fogo ou materiais que não riscam facilmente. Entre os vários nanocompósitos destacam-se os que são formados por nanopartículas metálicas e polímeros condutores, e por nanotubos de carbono e polímeros condutores, sendo que a possibilidade da combinação destes materiais pode trazer propriedades únicas com uma vasta gama de aplicações (Eftekhari 2010).

## 2.2 Materiais reforçados com fibras

Os materiais compósitos permitem alcançar várias modificações nas suas propriedades que jamais seriam possíveis em materiais isolados. De modo a ser possível efetuar as devidas comparações entre os vários tipos de compósitos referidos ao longo deste trabalho, são apresentadas nos parágrafos seguintes algumas das propriedades e utilizações dos materiais reforçados com fibras.

Com base num princípio de heterogeneidade, os materiais compósitos reforçados com fibras são compostos por duas fases. Uma delas apresenta elevada resistência, grande módulo de elasticidade e é formada por filamentos de pequeno diâmetro ao qual damos o nome de fibras. A outra fase, denominada de matriz, é responsável pela aglutinação da primeira fase e mostra-se relativamente dúctil, permitindo uma boa transferência de tensões entre fibras.

Da combinação destas duas fases nascem os compósitos reforçados com fibras (FRP), podendo proporcionar melhorias relevantes nas propriedades mecânicas, físicas e químicas quando comparados com materiais tradicionais. Apesar do seu comportamento estar condicionado pela sua composição e pelo processo de fabrico, os FRP apresentam propriedades que merecem destaque na engenharia permitindo uma elevada resistência e rigidez, para um baixo peso volúmico (Juvandes 2002).

Na Figura 1 comparam-se algumas das propriedades entre o aço, o alumínio e um material compósito. As propriedades constituídas por estes materiais permitem evidenciar as melhorias que podem ser conseguidas por materiais compósitos.

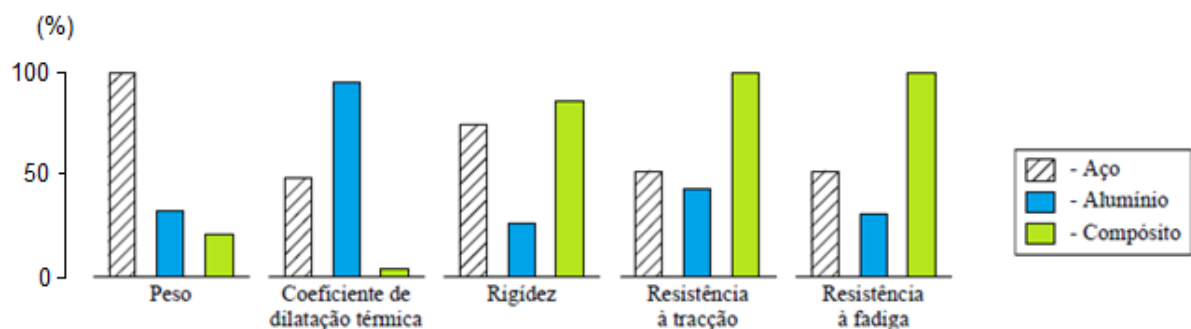


Figura 1 – Comparação de algumas propriedades do aço, alumínio e o compósito (Taly 1998).

Os materiais de reforço podem ser conjugados com matrizes poliméricas, cerâmicas ou metálicas, consoante o tipo de utilização a que o material se destine e as propriedades pretendidas.

Vários trabalhos de investigação e diversos exemplos de aplicações têm sido realizados com a aplicação de FRP na construção (Correia 2012, Al-Zubaidy et al. 2012, Al-Safy et al. 2013, Kalavagunta et al. 2013, Colombi et al. 2012). Entre os mais contemplados, destaca-se a utilização de CFRP, GFRP, AFRP ou mesmo a incorporação de fibras em matrizes cimentícias (betões reforçados com fibras metálicas ou poliméricas).

Os FRP têm um vasto domínio de aplicações no âmbito da engenharia civil, que podem ir desde a sua utilização nas armaduras interiores do betão, por exemplo os varões de GFRP, na reparação e reforço exterior com laminados e mantas de CFRP, em estruturas mistas, híbridas ou 100% compósitas na construção de perfis e painéis de GFRP (Cruz 2012).

Nas Tabelas 1 e 2 apresenta-se um pequeno resumo das propriedades gerais dos FRP, as propriedades das fibras utilizadas como reforço e as propriedades das matrizes poliméricas, em que é feita referência a três resinas termoendurecíveis (poliéster, viniléster e epóxicas).

**Tabela 1** – Propriedades das fibras de reforço (Correia 2012).

Propriedade	Vidro	Carbono	Aramida
Resistência (MPa)	2350 - 4600	2600 - 3600	2800 - 4100
Módulo de elasticidade (GPa)	73 - 88	200 - 400	70 - 190
Extensão na rotura (%)	2,5 - 4,5	0,6 - 1,5	2,0 - 4,0
Densidade	2,6	1,7 - 1,9	1,4

**Tabela 2** - Propriedades das matrizes poliméricas (Correia 2012).

Propriedade	Poliéster	Viniléster	Epóxicas
Resistência (MPa)	20 - 70	68 - 82	60 - 80
Módulo de elasticidade (GPa)	2 - 3	3,5	2 - 4
Extensão na rotura (%)	1 - 5	3 - 4	1 - 8
Densidade	1,2 - 1,3	1,12 - 1,16	1,2 - 1,3
Temperatura de transição vítrea (°C)	70 - 120	102 - 150	100 - 270

Na Tabela 3, pode comparar-se as propriedades dos varões de GFRP, CFRP e AFRP. Na Tabela 4 é feita referência às propriedades dos perfis de GFRP usados na construção civil.

**Tabela 3** - Propriedades dos varões de GFRP, CFRP e AFRP (Cruz 2012).

Propriedade		GFRP	CFRP	AFRP
Densidade		1,25 - 2,10	1,50 - 1,60	1,25 - 1,40
Teor em fibras (%)		50 - 60	50 - 60	-
Coeficiente de dilatação térmica ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	Axial	6,0 - 10,0	(-9,0) - 0,0	(-6,0) - (-2,0)
	Transversal	21 - 23	74 - 104	60 - 80
Resistência à tração axial (MPa)		483 - 1600	600 - 3690	1720 - 2540
Módulo de elasticidade axial (GPa)		35 - 60	120 - 580	41 - 125
Extensão na rotura axial (%)		1,2 - 3,1	0,5 - 1,7	1,9 - 4,4

**Tabela 4** - Propriedades dos perfis de GFRP (Correia 2012).

Propriedade	Direção paralela às fibras	Direção transversal às fibras
Resistência à tração (MPa)	200 - 400	50 - 60
Resistência à compressão (MPa)	200 - 400	70 - 140
Resistência ao corte (MPa)	25 - 30	
Módulo de elasticidade (GPa)	20 - 40	5 - 9
Módulo de distorção (GPa)	3 - 4	
Densidade	1,8 - 1,9	
Teor em fibras (%)	50 - 70	

Na Tabela 5, apresentam-se vários tipos de fibras cerâmicas usadas na produção de materiais compósitos. Na presença de altas temperaturas são as fibras cerâmicas que possuem melhores qualidades.

**Tabela 5** - Propriedades das fibras cerâmicas (Marchisio 2013).

Propriedades	Alumina (formada quimicamente)	SiC (CVD)	SiC (Pirólise)
Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	15 - 25	140	10 - 20
Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3,95	3,30	2,60
Tensão de rutura (MPa)	1380	3500	2000
Módulo de elasticidade (GPa)	379	430	180



## Capítulo 3

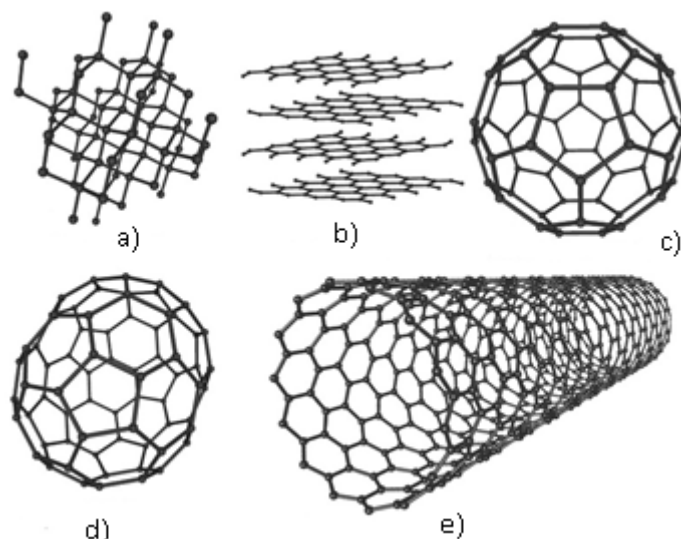
# Nanotubos de carbono

Os NTC são uma das descobertas mais fascinantes no domínio dos nanomateriais, sendo compostos por tubos com dimensões até 100 mil vezes menores que o diâmetro de um fio de cabelo (Toma 2004). A sua extraordinária resistência, não comparável com a de qualquer outro material atualmente conhecido, confere a este material uma elevada potencialidade nos mais diversos domínios da Engenharia. Nos parágrafos que se seguem far-se-á referência à constituição, produção e principais propriedades destes materiais.

### 3.1 Características gerais e evolução histórica

O carbono é um dos elementos químicos mais importantes da natureza e é aquele que forma um maior número de estruturas distintas e complexas. Quando consideramos apenas ligações de carbono com outros átomos de carbono, o diamante e a grafite são as suas formas alotrópicas mais conhecidas. O átomo de carbono possui quatro eletrões na camada de valência que podem ser organizados de maneiras diferentes para formar ligações covalentes, dando assim origem às hibridações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ . O diamante é formado por átomos de carbono com hibridação  $sp^3$ , onde cada átomo de carbono forma quatro ligações covalentes e é rodeado por quatro átomos vizinhos, ocupando os vértices de um tetraedro formando uma estrutura cúbica. A grafite, por sua vez, é formada por átomos de carbono com hibridação  $sp^2$ , na qual o átomo de carbono faz três fortes ligações no plano e uma ligação fraca originada pelos orbitais perpendiculares ao plano. Isso faz com que a grafite possua uma estrutura cristalina composta por camadas, sendo cada camada uma estrutura parecida com uma “colmeia de abelhas”, com uma distância de  $1,42 \times 10^{-10}$  m entre os átomos de carbono mais próximos e um intervalo de  $3,34 \times 10^{-10}$  m entre camadas. A grafite é extremamente rígida no plano (elevado módulo de elasticidade), mas as camadas são facilmente separáveis pois são mantidas apenas por forças de Van der Waals. Diferentemente do diamante, a grafite é um semi-metal devido à presença de eletrões na sua estrutura eletrônica.

Durante muito tempo estas foram as únicas estruturas de carbono conhecidas, até que em 1985 foi feita uma primeira observação experimental na molécula de fulereno que possui uma estrutura fechada semelhante a uma bola de futebol (Kroto 1985). Em 1991, outra forma alotrópica para o carbono foi relatada na literatura pelo cientista japonês Sumio Iijima, o qual obteve fibras de carbono à nanoescala sintetizadas pela técnica de descarga em arco. Iijima observou imagens de microscopia de transmissão eletrônica de uma estrutura com morfologia tubular e com diâmetros nanométricos, mostrando que as paredes eram formadas por camadas de grafite enroladas, surgindo assim os NTC. As quatro formas alotrópicas do carbono são mostradas na Figura 2.



**Figura 2** - Formas alotrópicas mais conhecidas do carbono: a) diamante com hibridação  $sp^3$ , b) grafite com hibridação  $sp^2$ , c) fulereno-60, d) fulereno-70, e) nanotubos de carbono (Saraiva 2008)

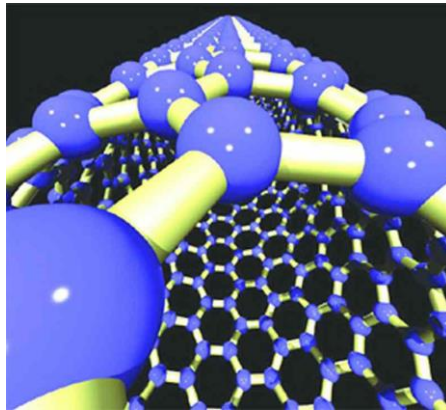
Os NTC apresentam uma história ainda recente (cerca de 20 anos), dado que podem ser considerados praticamente materiais do século XXI. Grande parte da literatura atribui a descoberta destes materiais a Sumio Iijima do NEC's fundamental research laboratory. Em 1992, Ebbesen e Ajayan (1992) conduziram a primeira produção macroscópica de NTC, tendo-se criado SWNT (nanotubos de parede simples) e MWNT (nanotubos de parede múltipla) pelo método de descarga de arco.

No entanto, apesar deste marco importante na produção artificial de NTC, há registos da sua existência desde os anos 50. Em 1952, Radushkevich e Lukyanovich (1952) publicaram imagens de NTC com 50 nm de diâmetro numa revista científica soviética. Em 1979, na 14ª conferência de carbono na Universidade Estatal de Pensilvânia, John Abrahamson faz referência à produção de NTC durante uma descarga de arco (Abrahamson et al. 1999). Em 1981, um grupo de cientistas soviéticos publicou os resultados da caracterização química e estrutural de nanopartículas de carbono referindo-se a estes como "cristais tubulares de carbono multi-camada". Em 1993 foram criados NTC pelo método de deposição química por vapor (CVD) (Yacamán et al. 1993). Neste método, um substrato preparado com uma camada de partículas metálicas catalíticas é aquecido até cerca de 700°C na presença de um gás carbónico, como o acetileno, etileno ou o metano. À medida que o gás se decompõe, liberta os átomos de carbono que se recombina e reorganizam na forma de NTC.

Os NTC são os materiais mais resistentes e mais rígidos atualmente conhecidos pelo homem (Makar e Beaudoin 2004). Estes materiais são alotropos do carbono de nanoestrutura cilíndrica com relações comprimento/diâmetro que podem atingir valores superiores a 100 000 000:1, bastante superiores ao de qualquer outro material conhecido (Wang et al. 2009 e Kumar et al. 2012).

Morfologicamente, os NTC são pequenas estruturas ocas e alongadas constituídas por paredes enroladas de grafeno com a espessura de um átomo de carbono e de configuração hexagonal similar a uma “rede de galinheiro” ou aos “favos de mel de uma colmeia”. Os átomos de carbono estão interligados na rede por ligações covalentes do tipo  $sp^2$ , dotando os NTC de propriedades resistentes excepcionais.

Segundo o CDTN (Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear), a ligação carbono-carbono é uma das mais fortes encontradas na natureza. Chaipanich et al. (2010), afirma que estas estruturas desfrutam de uma elevada resistência e de uma leveza extraordinária, sendo na teoria cerca de cem vezes mais resistentes e seis vezes mais leves do que o aço, dado possuírem uma estrutura idealizada composta por átomos de carbono.



**Figura 3** – Estrutura dos nanotubos de carbono (Biropo B. 2005).

Dependendo do tipo de estrutura, os NTC podem ser condutores metálicos ou semicondutores, possuindo uma capacidade de deformação elástica 60 vezes superior á do aço, sendo que podem também ter o seu comportamento elétrico a variar com a tensão. A utilização de NTC tem tido um elevado crescimento em áreas de cariz eletrónico, sistemas biológicos e compósitos multifuncionais (Li et al. 2005).

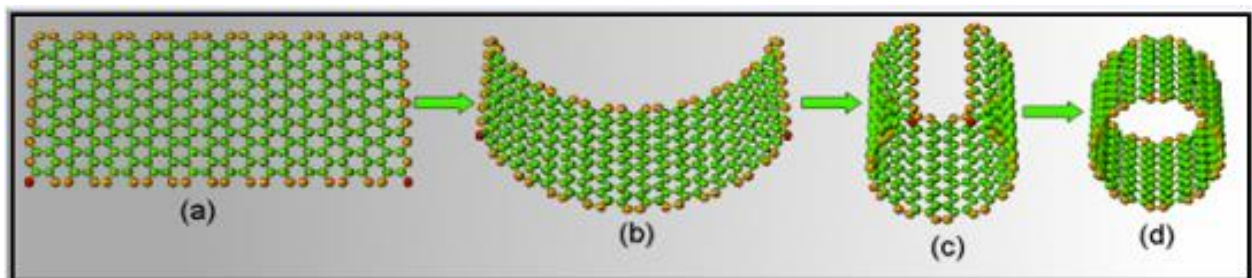
Apesar de ser explorado por diversas indústrias, o preço ainda elevado dos NTC é um dos principais obstáculos à sua utilização em grande escala.

### **3.2 Tipos de NTC**

Existem diversos modos de ligação dos átomos de carbono com a finalidade de se conseguir a formação de NTC, sendo essa forma de ligação que vai refletir o desempenho do material e das suas características.

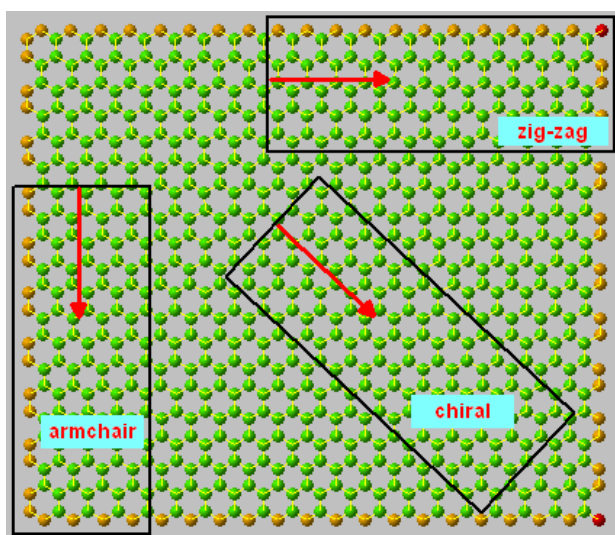
De um ponto de vista geométrico, as características relevantes dos NTC são conseguidas através do seu diâmetro e da sua quiralidade, ou seja, pelo modo como os hexágonos de átomos de carbono se orientam em relação ao eixo do tubo. Atualmente, existem diversos estudos em desenvolvimento que procuram controlar tais características, quer seja no método de síntese ou na seleção após este processo (Dresselhaus et al. 2001).

Na Figura 4, pode visualizar-se a formação dos NTC, em que uma folha de grafeno toma a forma de um cilindro oco.

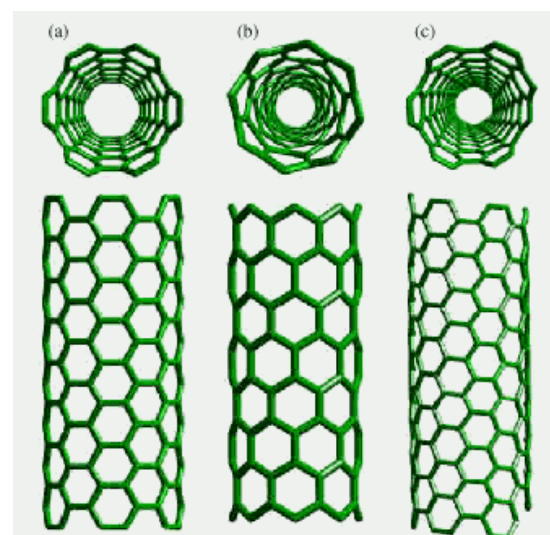


**Figura 4** – Formação dos NTC, (a) Folha de grafeno; (b) e (c) Folha de grafeno a formar um cilindro; (d) Nanotubo formado (Couto 2006).

Segundo Hamada et al. (2003), existem infinitas formas de se enrolar uma folha de grafeno a fim de se formar um NTC de uma única camada. De modo ilustrativo, Bertholdo (2001) faz referência a três tipos de nanotubos, com as designações de zig-zag, armchair e quiral (Figura 5 e 6).



**Figura 5** - Três formas de se enrolar folhas de grafeno (Marcondes 2012).

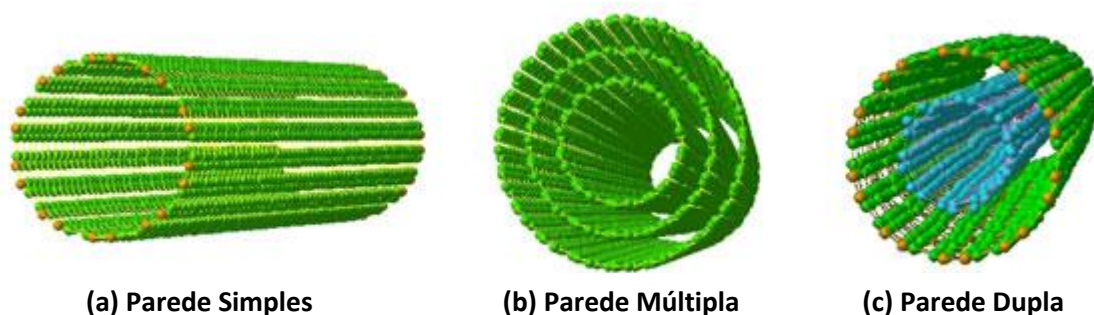


**Figura 6** - (a) Armchair, (b) Zig-zag e (c) Quiral (Marcondes 2012).

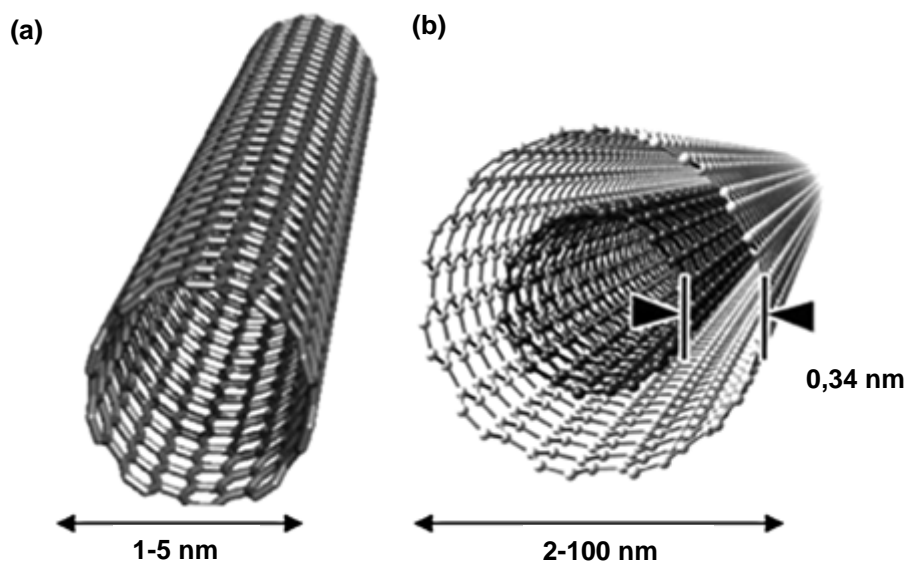
O sentido de formação dos NTC está diretamente relacionado com a propriedade designada por quiralidade, a qual se entende como o método pelo qual os átomos se ligam, originando extremos de ligação de forma diferente. Ao ângulo formado por esses extremos dá-se o nome de ângulo quiral, o qual varia entre 0 e 30°, tratando-se de um NTC perfeitamente enrolado tipo zig-zag e tipo armchair, respetivamente. É a quiralidade que controla o enrolamento interno da folha de grafeno, sendo responsável na maioria dos casos pelo mecanismo de fratura de um NTC (Dumitrica 2006).

Em termos estruturais, os NTC são compostos por dois tipos: os de parede simples compostos por apenas uma folha de grafeno que se encontra enrolada sobre si mesmo a fim de formar (SWNT) um tubo em forma de cilindro; os de parede múltipla (MWNT), que envolvem um combinado de NTC coaxiais, com diversas folhas de grafeno enroladas de forma tubular. Os MWNT podem ser considerados como uma coleção de SWNT concêntricos com diferentes diâmetros, com um espaçamento entre camadas de 0,34 nm (Iijima 2002). Um caso especial de MWNT são os nanotubos de parede dupla (DWNT) que consistem em exatamente dois tubos concêntricos. O comprimento e o diâmetro da estrutura dos MWNT diferem muito dos SWNT, e por conseguinte as suas propriedades também serão diferentes. Na Figura 7 estão representadas as várias estruturas de NTC.

No exemplo da Figura 7, os MWNT consistem em três tubos concêntricos, mas deve-se ter em conta que, dependendo da técnica de produção, estes podem conter até mais do que vinte paredes (Niessen 2006). Por exemplo, em amostras produzidas com o método de arco foi verificado que o número de tubos concêntricos varia desde dois a várias dezenas. Ambos os diâmetros externos e internos dos SWNT e MWNT podem diferir significativamente. Tendo em conta que os SWNT têm diâmetros típicos de cerca de 1 a 3 nm e comprimentos de aproximadamente 0,5 a 50µm, estes são bem mais finos que os MWNT, que podem ter diâmetros inferiores a 10 nm até cerca de 100 nm, em função do número de camadas concêntricas (Kumar et al. 2012). Segundo Herbst et al. (2004) os SWNT são mais difíceis de se sintetizar pelo que aumenta o seu custo de produção e impede que sejam aplicados em grande escala.



**Figura 7** – Estruturas de NTC: (a) NTC de parede simples, (b) NTC de parede múltipla e (c) NTC de parede dupla (Niessen 2006).



**Figura 8** – (a) Variação de diâmetros dos SWNT, (b) Variação de diâmetros e espaçamento entre camadas dos MWNT (Niessen 2006).

### 3.3 Métodos de síntese dos NTC

Segundo Vaisman, Wagner e Maron (2006), o que condiciona a utilização dos nanotubos de carbono em materiais compósitos é o seu custo, uma vez que este oscila muito consoante o tipo, o método de síntese e os níveis de purificação.

Os mecanismos de síntese têm uma elevada importância na medida em que, de acordo com a sua escolha, conduzem a materiais com diferentes níveis de pureza. O objetivo é melhorar cada vez mais os processos de síntese de modo a obter materiais cada vez mais puros, que por sua vez irão reduzir o seu custo, visto que todos os pós-tratamentos serão diminuídos.

Para a produção de NTC existem diversos métodos, entre os quais se destacam o método do arco corrente, o método da deposição de vapor químico e o método da ablação a laser. Cada método é dotado de características distintas e leva à obtenção de NTC com diferentes estruturas e graus de pureza.

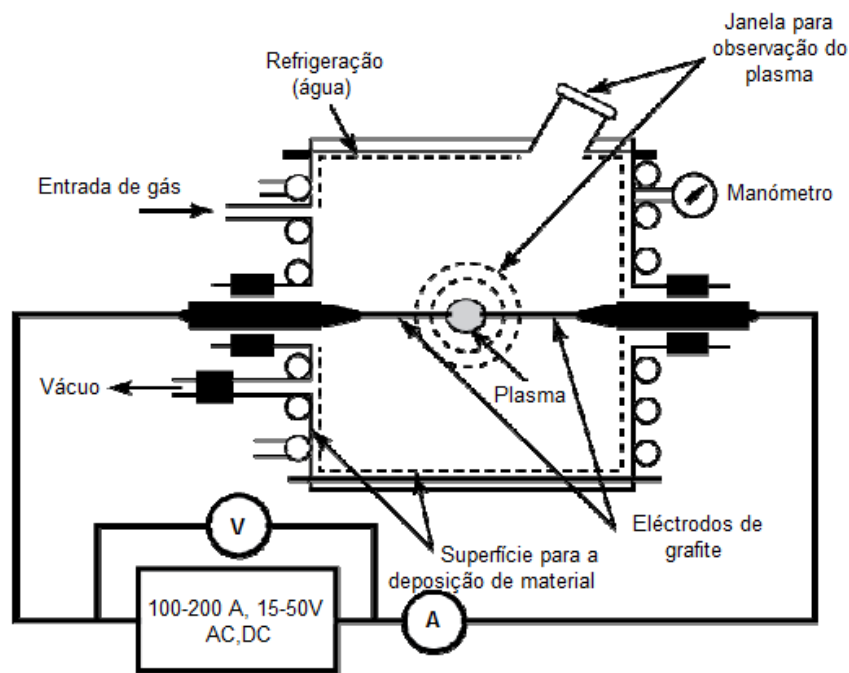
#### 3.3.1 Método do arco corrente

O método do arco corrente consiste num processo relativamente simples, que é baseado numa descarga elétrica gerada por dois elétrodos cilíndricos de grafite dentro de uma câmara de aço composta por um gás inerte. À medida que os elétrodos se aproximam um do outro, aumenta a

temperatura produzida pelo arco elétrico, atingindo valores entre os 3000 a 4000 °C, facto que vai promover a vaporização do carbono dos eléctrodos (Iijima 1991 e Couto 2006).

Na Figura 9 está esquematizado o processo utilizado neste método, que conduz à formação e acumulação dos átomos de carbono nas paredes da câmara.

Apesar de produzir nanotubos de elevada qualidade, este método apresenta uma elevada quantidade de partículas indesejadas e material amorfo, tornando-se numa enorme desvantagem, na medida em que os processos dispendiosos de posterior purificação vão incrementar muito o seu custo.



**Figura 9** – Representação esquemática para síntese de NTC por descarga por arco corrente (Journet e Bernier 1998 e Ferreira 2003).

### 3.3.2 Método da deposição de vapor químico

Este método utiliza gases ricos em carbono e é um dos mais utilizados para a produção de NTC. Basicamente, consiste na colocação de partículas metálicas catalisadoras num forno com temperaturas a variar entre 500 a 1000 °C e, juntamente com um gás que contenha carbono na sua composição, é possível sintetizar os NTC.

A CVD (deposição de vapor químico) possibilita o crescimento dos NTC alinhados ao substrato permitindo um maior controlo sobre os parâmetros de crescimento. Revela-se uma das técnicas mais utilizadas devido à alta produção que permite, assim como uma menor necessidade de purificação após a produção. Este facto leva a que os custos sejam mais acessíveis que o dos outros métodos, uma vez que os processos de purificação são relativamente caros (Marchiori 2007).

No entanto, esta técnica apresenta também desvantagens visto que os NTC sintetizados pela deposição de vapor químico estão reservados a uma maior quantidade de defeitos, pelo que pode prejudicar as suas propriedades e restringir as suas potenciais aplicações.

Na Figura 10 apresenta-se um esquema de um reator utilizado neste método, no qual se pode visualizar todo o processo de formação dos NTC. Na Figura 11 é ilustrado um exemplo de formação de NTC, onde é possível visualizar as teias a recobrir o interior da câmara de deposição.

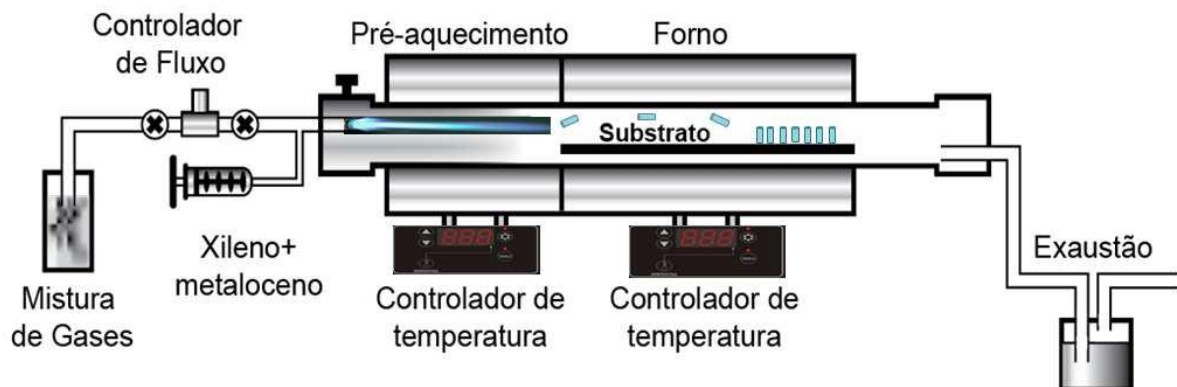


Figura 10 – Representação esquemática de um reator de deposição de vapor químico (Andrews et al. 1999 e Ferreira 2003).

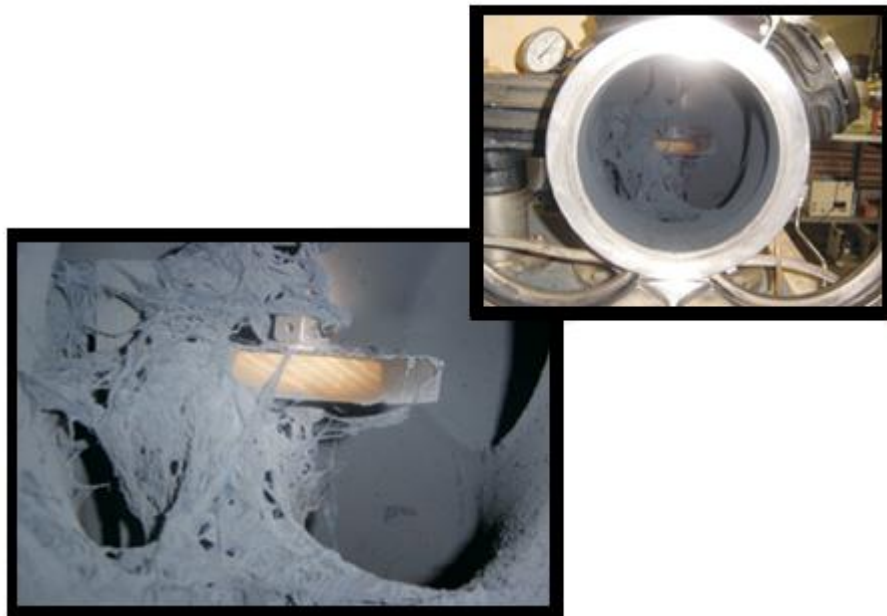


Figura 11 – Teias de nanotubos a recobrir o interior da câmara de deposição (Ladeira et al. 2009).

### 3.3.3 Método da decomposição de monóxido de carbono

O método da decomposição de monóxido de carbono ocorre através de altas pressões e altas temperaturas, o que dá origem ao chamado processo HiPCO (High Pressure CO conversion).

Através dessas altas temperatura e pressões, o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  é decomposto, agindo o ferro como catalisador que promove assim a decomposição de monóxido de carbono, levando à produção de NTC de parede simples (SWNT) com alto grau de pureza (Chiang et al. 2001).

### 3.3.4 Método da ablação a laser

A ablação a laser é um processo que consiste na vaporização de um elétrodo de grafite através de um laser de alta potência.

Dentro do invólucro de quartzo está um gás rico em carbono que através de um forno alcança temperaturas a rondar os  $1200^\circ\text{C}$  e, à medida que o laser atinge a grafite, provoca a produção de NTC que se vão juntar no coletor de cobre arrefecido com água, sendo esta a zona mais fria do equipamento (Figura 12).

Em comparação com outros métodos, o método da ablação a laser produz uma menor quantidade de partículas indesejadas e a uma reduzida necessidade de utilização de processos posteriores de purificação. No entanto, este método apresenta um maior custo de produção do que os anteriores, não sendo portanto o mais aconselhado, visto que atualmente o principal objetivo é a redução do custo de produção tentando alcançar um maior grau de pureza (Marchiori 2007).

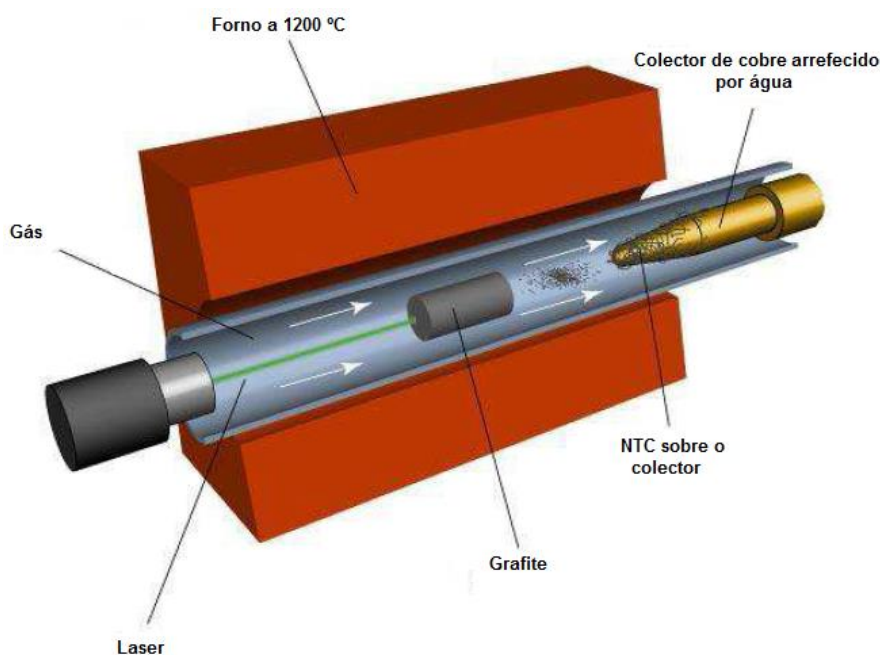


Figura 12 – Representação do procedimento através do método da ablação a laser (Yakobson 1997 e Shibata 2011).

### 3.3.5 Comparação dos vários métodos de síntese de NTC

Efetuada uma pequena comparação entre os diversos métodos abordados, podemos concluir que os NTC produzidos através da deposição de vapor químico, apesar de apresentarem na sua composição um maior número de defeitos estruturais em comparação com a produção feita através do arco corrente ou da ablação a laser, é aquele que mais interesse cativa para a continuidade do seu uso. Esta opção resulta deste método permitir uma produção contínua em grande escala e oferecer a possibilidade de um crescimento seletivo com estruturas controladas (Hu et al. 2006).

Para Herbst et al. (2004), a existência de carbono amorfo produzido em conjunto com os NTC e a presença de partículas metálicas provenientes dos catalisadores é inevitável em todos os processos. No entanto, a síntese através da deposição de vapor químico é a que produz uma menor quantidade de partículas indesejadas.

Uma vez que as condições de síntese têm vindo a ser otimizadas, irá existir cada vez mais uma maior possibilidade de obter grandes quantidades de NTC com boa qualidade e com um nível de impurezas bastante reduzido (Herbst et al. 2004).

### 3.3.6 Purificação de NTC

Quando a porção de carbono amorfo e nanopartículas metálicas na amostra é elevada, torna-se essencial remover as impurezas para que se trabalhe com material puro e não com compostos indesejados. Diversos métodos de purificação têm sido estabelecidos tais como, floculação, microfiltração, cronoamperometria e centrifugação, embora estes sejam utilizados com menos frequência. Métodos utilizando ácidos oxidativos fortes têm uma empregabilidade mais comum. A purificação ácida envolve normalmente um sistema de refluxo com NTC em  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  e  $HCl$  ou mistura de dois destes. Uma solução de  $HNO_3$  e  $H_2SO_4$  é mais efetiva na remoção de carbono amorfo, enquanto o tratamento com  $HCl$  é utilizado para a remoção das nanopartículas (Moonosawmy 2008).

As principais impurezas dos NTC são folhas de grafite, carbono amorfo, catalisador e fulerenos. Estas impurezas podem interferir na maioria das propriedades desejadas dos NTC, necessitando de processos de purificação. As propriedades mecânicas, eletrônicas, óticas, vibracionais e de superfície são função da sua estrutura, da sua topologia e do seu tamanho (diâmetro e comprimento).

A falta de homogeneidade dos NTC causada pela presença de impurezas e pela variedade no tamanho de NTC produzidas com as tecnologias atuais interfere nas propriedades desejadas, necessárias para aplicações específicas.

Portanto, a purificação dos NTC é considerada uma área fulcral, devido à necessidade de materiais com características controladas.

Atualmente, todos os métodos de preparação de NTC geram grandes quantidades de impurezas, como partículas metálicas oriundas dos indispensáveis catalisadores e principalmente carbono amorfo (Dillon et al. 2009). A purificação dos NTC normalmente consiste em várias etapas (Martínez et al. 2006).

- **Eliminação do suporte** - nesta primeira etapa os suportes são eliminados por ataque ácido a quente, seguido de filtração e ajuste do pH.
- **Eliminação das partículas metálicas** - na segunda etapa são usados procedimentos químicos como digestão ácida (HNO<sub>3</sub>, HCl ou misturas) e/ou ataque por outros tipos de oxidantes, como KMnO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e alternativamente pré-tratamento com ultrassons, com o objetivo de dispersar os metais e o carbono amorfo facilitando assim a remoção.
- **Eliminação do carbono amorfo** - a terceira etapa compreende tratamento oxidativo em fluxo de oxigênio e/ou vapor de água em temperaturas acima de 300°C, em poucos minutos, aproveitando a maior estabilidade térmica dos NTC quando comparados com carbono amorfo.

Por exemplo, para os NTC sintetizados pelo método CVD será necessária a eliminação do suporte. Se o suporte for zeólitas, estas são facilmente dissolvidas por ácidos minerais. Desta forma elimina-se o suporte e as partículas metálicas do catalisador numa só etapa.

Na literatura existem diversos métodos de purificação com diferentes resultados relatados, por isso é necessário otimizar a purificação de acordo com as características e aplicações pretendidas para os NTC.

Deve-se, no entanto, tomar precauções na escolha do método porque o efeito na amostra dependerá da composição e da quantidade. O objetivo é utilizar processos para obter baixo teor de impurezas dos vários tipos de carbono e de metais, sem alterar os NTC. Mas somente poucos processos são capazes disso. A maioria deles destrói muitas vezes os NTC, tal como a técnica de “cutting” (Farkas 2002) ou a reação de oxidação. Deve-se tomar o devido cuidado em ajustar as variáveis do processo tais como a temperatura, a escala e o tempo.

A Tabela 5 apresenta os principais métodos de tratamento, os seus efeitos sobre as partículas, rendimento, pureza e uma pequena descrição de cada método.

**Tabela 6** - Principais técnicas de tratamento, seus efeitos sobre as partículas, rendimento e uma pequena descrição das técnicas (Silva 2006).

Método	NTC	Partículas de carbono e grafite	Fulerenos	Catalisador	Rendimento	Pureza	Pequena descrição do método
Oxidação em temperatura programada	-	+	+	0	20 - 30%	< 0,2% do metal	T = 350 - 600°C. O metal é usado como catalisador oxidativo (Goto et al., 2002).
Tratamento com HNO <sub>3</sub>	0	0	0	+	Bom	< 0,1% do metal	Refluxo ou sonicação com HNO <sub>3</sub> . O catalisador poderá ser solvatado (Farkas et al., 2002).
Tratamento com HCl	-	-	-	+	Bom	< 0,1% do metal	Refluxo ou sonicação com HCl. O catalisador poderá ser solvatado (Chiang et al., 2001).
Tratamento com HCl diluído	0	0	0	+	Bom	< 0,2% do metal	Refluxo com HCl. Remove mais metal, quando este está totalmente exposto à superfície do material (Harutyunyan, 2002).
Funcionalização com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ou HNO <sub>3</sub>	+	+	+	0	25 - 30%	< 0,1% do metal	Refluxo com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ou HNO <sub>3</sub> por 4 horas (Park et al., 2001).

**Legenda:** (0) nenhum efeito na partícula, (-) as partículas foram levemente afetadas, (+) as partículas foram afetadas.

### 3.4 Aplicações

Os NTC, devido às suas propriedades, têm interesse em vários domínios como a electrónica, óptica, aeroespacial, indústria naval, materiais compósitos e outros campos da ciência dos materiais (Nochaiya e Chipanich 2011, Kumar et al 2012, Paiva et al 2004). As características mecânicas dos NTC torna-os adequados para reforços de matrizes (Lau e Hui 2002, Wei et al. 2008, Zhu et al. 2008, Lee et al. 2007, Esawia et al. 2009, Chen et al. 2003). Atualmente encontra-se em desenvolvimento um projeto para fabricação de um elevador aeroespacial, com a construção do primeiro cabo terra-espaço.

Os NTC têm um papel de grande importância no fabrico de nanocompósitos, sendo normalmente utilizados como reforço de matrizes poliméricas. São também usados em componentes fundamentais para a próxima geração de tecidos têxteis, os chamados tecidos eletrónicos.

Os exemplos de aplicação de NTC em materiais cimentícios, nomeadamente em argamassas e betões, são ainda escassos. Os trabalhos de investigação que têm sido desenvolvidos,

maioritariamente nos últimos 7 anos, restringem-se essencialmente à caracterização de pastas produzidas com NTC (Konsta-Gdoutos et al. 2010, Nochaiya e Chipanich 2011, Kumar et al. 2012, Chung 2005, Yakorlev et al. 2006, Li et al. 2005 e 2007).

### **3.5 Principais propriedades dos NTC**

Os NTC representam um campo de estudo extremamente estimulante devido à dependência das suas propriedades da sua geometria. Seguidamente será apresentada uma visão geral das principais propriedades deste nanomaterial.

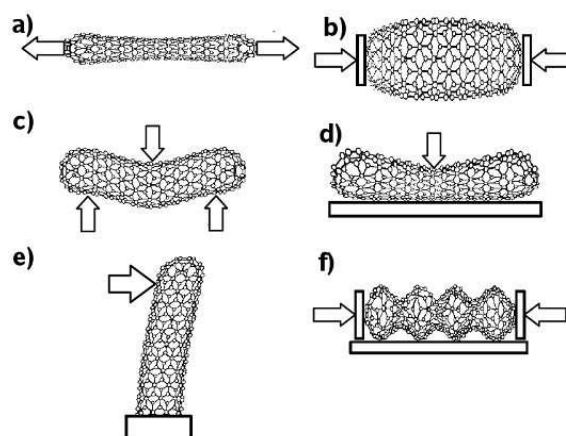
#### **3.5.1 Propriedades mecânicas**

Teoricamente, os NTC são considerados dos materiais com maior dureza e resistência conhecidos atualmente, sendo essas propriedades consequência do arranjo estrutural de cariz perfeito que possuem e também resultado da força das ligações entre os seus átomos.

Os NTC são materiais bastante flexíveis que não sofrem danos na sua estrutura quando são dobrados ou mesmo submetidos a grandes pressões. Quando os nanotubos de parede múltipla são submetidos a tensões elevadas, apenas a última camada tem tendência a romper. A existência de imperfeições na sua estrutura leva que o valor da resistência baixe. Ainda assim, o seu valor é consideravelmente mais alto do que o dos outros materiais (Yakobson et al. 2001).

Os NTC são caracterizados por apresentarem elevada resistência e rigidez na direção axial e extraordinária flexibilidade na direção transversal. O módulo de elasticidade nos NTC de melhor qualidade atinge valores na ordem de 1 TPa que é cerca de 5 vezes superior ao do aço (Konsta-Gdoutos et al. 2010, Salvetat et al. 1999). Resistências à tração de 63 GPa em MWNT foram observadas por Yu et al. (2000) e de cerca de 100 GPa em SWNT foram referidas por Peng et al. (2008). Simulações da dinâmica molecular sugerem que os NTC rompem com extensões de 10 a 15% e para tensões de tração de 65 a 93 GPa (Belytschko 2002). Em compressão, a resistência dos NTC tende a ser inferior devido a fenómenos de encurvadura (Silvestre 2013). De forma indicativa os SWNT podem apresentar resistências à tração de 20 a 100 GPa e módulos de elasticidade de 500 a 1500 GPa, enquanto os MWNT cerca de 10 a 60 GPa de resistência para 200 a 1000 GPa de módulo de elasticidade.

Apesar da complexidade da caracterização das propriedades mecânicas dos NTC em função do tamanho das partículas, é possível estimar a resistência deste material utilizando a grafite como referência. O módulo de elasticidade e a resistência à tração de lamelas de grafite são estimados em 1,06 TPa e 0,8 TPa, respetivamente, causados pelas fortes ligações covalentes entre os átomos de carbono ao longo do plano (Antonucci, Hsiao e Advani, 2003).



**Figura 13** – Tipos de ensaios mecânicos que podem ser realizados em NTC (a) tensão axial, (b) compressão axial, (c) flexão simétrica, (d) compressão radial, (e) flexão elástica, (f) deformação de Euler (Yakobson et al. 2001).

Ajayan (1999) determinou o módulo de elasticidade de 1800 GPa para MWNT, através da técnica de medição da amplitude de vibrações térmicas e de 1000 MPa através da técnica de microscopia de força atômica. A resistência à tração dos NTC foi determinada em 30 GPa. Li et al. (2000) determinaram a resistência à tração de feixes de SWNT entre 2,3 e 14,2 GPa e estimaram a resistência de 22,2 GPa para um único nanotubo de parede simples. Yu et al. (2000) determinaram o módulo de elasticidade e a resistência à tração de SWNT de 1000 GPa e 30 GPa, respectivamente. As diferenças de propriedades reportadas pelos diversos autores deveram estar também relacionadas com desigualdades na geometria dos NTC, compostos por diferentes relações comprimento/diâmetro. A Tabela 6 mostra uma comparação entre as propriedades mecânicas dos principais tipos de fibras de reforço usados em compósitos poliméricos.

**Tabela 7** - Propriedades mecânicas de materiais usados como reforço em compósitos poliméricos (Araújo 2010).

Partículas de reforço	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Densidade
MWNT	1800	30000	0,03 - 0,06
SWNT	1002	22200	0,03 - 0,06
Fibra de vidro	72,5	3450	2,58
Fibra de carbono	230 - 400	2500 - 4500	1,81
Fibra de aramida	131	3600 - 4100	1,44
Fibra de boro	400	3600	2,57

### 3.5.2 Propriedades térmicas

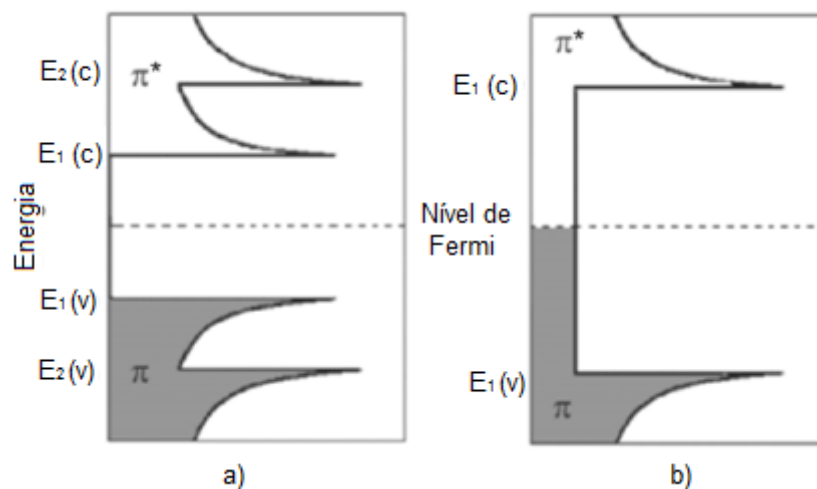
As propriedades térmicas dos NTC são bastante importantes na medida em que desempenham um papel fundamental no controlo da estabilidade e comportamento dos mecanismos constituídos por este material. Uma das propriedades mais relevantes nos NTC é a sua estabilidade térmica sob situações reacionais, abrangendo também o seu calor específico. As pesquisas realizadas revelam que os NTC possuem uma elevada estabilidade térmica (até 2800°C) no vácuo e uma alta condutividade térmica, alcançando valores de 2800 a 6000 W.K<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup> à temperatura ambiente. Esta condutividade é comparável aos melhores condutores conhecidos, como é o caso da grafite e do diamante (Han e Fina 2010).

### 3.5.3 Propriedades elétricas

As propriedades elétricas dos NTC dependem diretamente do seu diâmetro e quiralidade, uma vez que a forma de enrolar uma folha de grafeno vai ter grande influência na posição das bandas de valência e condução do material (Dresselhaus et al. 2001). Deste modo, os NTC apresentam um comportamento metálico ou semicondutor, o qual depende da sua quiralidade.

Os NTC do tipo armchair possuem um comportamento metálico e os do tipo zig-zag e quiral são semicondutores ou semimetálicos (Malik et al. 2008). Na Figura 14 é possível visualizar a densidade dos estados elétricos que equivale ao número de estados elétricos de energia por unidade de comprimento (Rao et al. 1997).

A densidade de estados elétricos referida é composta por singularidades denominadas de Van Hove, que correspondem a picos de alta densidade de estados elétricos em sistemas unidimensionais.



**Figura 14** – Densidade de estados elétricos para SWNT: (a) semicondutores e (b) metálicos (Barros et al. 2006).

Para os NTC de paredes simples a densidade de estados possui diferenças nas zonas próximas ao nível de Fermi, que se localiza em  $E=0$  (Figura 14). Para os NTC com comportamento semicondutor existe uma lacuna de energia entre a banda de valência e a banda de condução, que no caso dos NTC metálicos não existe. Em contrapartida, estes possuem uma densidade de estado constante e linear ao longo do nível de Fermi, verificando-se assim a inexistência de lacunas de estados entre os níveis de energia (Thostenson et al. 2001).

Os NTC de parede múltipla mostram uma menor sensibilidade a estes fatores uma vez que o seu diâmetro é maior do que os de parede simples. Avaliando a condutibilidade em nanotubos de parede múltipla, chegou-se à conclusão que apenas a camada externa de maior diâmetro é responsável pelo tipo de transporte elétrico. Devido à diferença de dimensões, o efeito de lacuna de energia entre bandas é menos pronunciado (Dresselhaus et al. 2001).

### **3.5.4 Outras propriedades**

Para além das propriedades referidas, os NTC apresentam ainda outras propriedades relevantes. O facto de serem materiais tubulares com baixa densidade gravimétrica, flexíveis, resistentes e com um módulo de elasticidade elevado, contribuiu para a sua utilização em aplicações tecnológicas que necessitavam de grande resistência, estabilidade e peso reduzido.

Devido ao confinamento quântico nos NTC, as propriedades óticas e vibracionais são pronunciadas e unicamente determinadas pela estrutura atómica. Um dos métodos mais utilizados no estudo de NTC e que permitiu um grande avanço na compreensão das propriedades eletrónicas é a espectroscopia Raman (ressonante). A versatilidade desse método permite o estudo dos mais variados tipos de amostras de NTC, desde feixes de SWNT e MWNT, NTC em soluções, isolados ou dispersos em compósitos. O espectro Raman dos NTC é analisado quando a energia do laser usado na excitação dos espectros é muito próxima à energia das transições eletrónicas entre as singularidades de Van Hove na banda de valência e na banda de condução.

A quantidade de informação obtida com a espectroscopia Raman é notável e é fundamental para o entendimento das propriedades eletrónicas e óticas dos NTC. O espectro Raman é qualificado por vários picos, sendo que associado a cada um deles existe uma grande riqueza de fenómenos agregados à estrutura eletrónica e vibracional dos NTC.

Os métodos de absorção e emissão ótica também foram muito importantes na compreensão das propriedades deste material e foram essenciais para o entendimento das propriedades eletrónicas dos feixes de NTC. Os picos observados no espectro de absorção ótica correspondem às transições entre cada par de singularidades mostrado nos gráficos da densidade de estados na Figura 14. Os valores das energias de absorção são usados para se estudar os efeitos da funcionalização nas propriedades eletrónicas dos NTC. A dispersão de NTC em surfactantes possibilitou um estudo detalhado das propriedades óticas destes e a correlação com a sua estrutura atómica. Quando

envoltos por micelas, os NTC semicondutores emitem luz e permitem que o espectro de emissão (fotoluminescência) seja associado à separação em energia dos dois primeiros picos, sendo observado apenas em NTC semicondutores. Essa técnica é muito importante para o estudo de nanotubos funcionalizados, pois pequenas mudanças no meio produzem efeitos mensuráveis no espectro de emissão de luz.

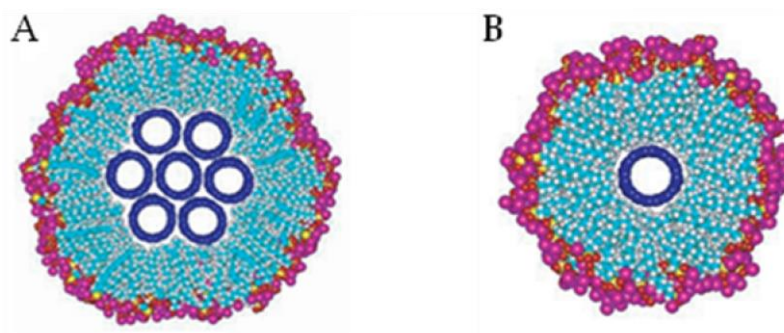
### 3.6 Funcionalização de NTC

Uma das propriedades dos NTC é a sua capacidade de aglomeração em feixes contendo diversos tubos (diferentes diâmetros e quiralidade) devido às interações de Van Der Waals existentes entre os tubos. Estudos realizados nesse tipo de amostra permitiram o acesso a propriedades médias do sistema já que a medida suporta as contribuições individuais de cada um dos NTC. Nos últimos anos foram realizados progressos significativos no estudo de NTC isolados (Bianco et al. 2005).

A dispersão de NTC representa um passo fundamental em várias aplicações. A solubilidade, biocompatibilidade e biodisponibilidade dos NTC são aumentadas. Esse processo também permite a separação dos NTC, quer seja por condutor ou por tamanho (Krupke et al. 2003).

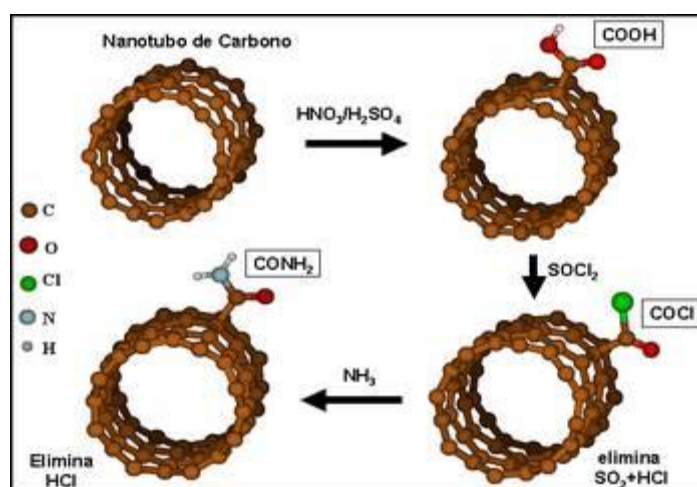
Os estudos indicam que é possível separar nanotubos metálicos dos semicondutores, através das diferentes propriedades físicas e/ou químicas (Zheng et al. 2003). No entanto, a separação baseada no diâmetro dos nanotubos é mais difícil de conseguir, dado que diferenças nas características físicas e/ou químicas causadas por mudanças no diâmetro são menos proeminentes e também porque as variações no comprimento do tubo são um fator determinante nos métodos de separação física (Doorn et al. 2002).

A funcionalização não-covalente apresenta algumas vantagens tais como o fato de as propriedades eletrônicas dos NTC serem mantidas devido à estrutura da ligação  $sp^2$ , assim como a conjugação dos átomos de carbono do tubo. Um exemplo muito ilustrativo desse tipo de funcionalização não-covalente é a solubilização dos NTC em polímeros e surfactantes, tais como o sulfato de sódio, polivinil, poliestireno, entre outros (Chou et al. 2005). Através do processo de esfoliação do feixe de nanotubos, os NTC são dispersos usando ultrassons e a região hidrofóbica das moléculas surfactantes interage com a superfície dos NTC destruindo a interface destes com água e a interação tubo-tubo (Van Der Waals), que é responsável pela formação dos feixes. Essa interação deve-se à formação de micelas do surfactante ou polímero no meio em que se encontram os NTC, formando dispersões estáveis em meio aquoso, como esquematicamente se ilustra na Figura 15. A estabilidade das dispersões de nanotubos com polímeros ou surfactantes permanece por semanas, e até meses, permitindo o estudo das propriedades físicas (absorção e emissão ótica) de cada nanotubo e a correlação dessas propriedades físicas com a sua estrutura atômica (Tasis et al. 2006).



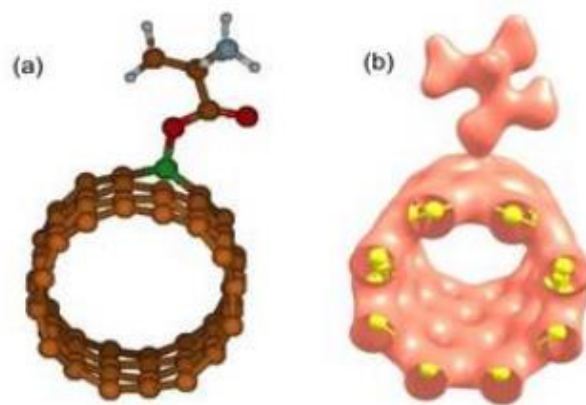
**Figura 15** – A) Modelo molecular das micelas formadas com sete nanotubos em feixes e B) um nanotubo individualizado (O'Connell et al. 2002).

A funcionalização covalente de NTC também tem sido bastante estudada de forma a anexar à superfície do tubo grupos químicos através de ligações covalentes. Entre vários grupos usados para funcionalização destaca-se o grupo carboxílico que é considerado um grupo padrão para este tipo de proposta. A reação de carboxilação liga o átomo de carbono do COOH com os átomos de C do nanotubo. Através de uma outra reação é possível deslocar o grupo OH da carboxila, permitindo anexar outros grupos ou moléculas (Figura 16) (Souza e Terrones 2009).



**Figura 16** - Percorso químico usado para adicionar grupos COOH em NTC e a posterior conversão em outros radicais desejados (Murakami et al. 2008).

Outra forma de funcionalização covalente consiste na dopagem substitucional de átomos. Os exemplos mais típicos desse tipo de funcionalização são os NTC dopados com nitrogênio, boro ou ambos (Fantini et al. 2004). Esses sistemas dopados são interessantes, pois eles aumentam significativamente a reatividade dos nanotubos. NTC dopados com boro podem interagir diretamente com aminoácidos gerando sistemas híbridos tais como SWNT e alanina como se ilustra na Figura 17.



**Figura 17** - (a) Configuração estrutural da alanina interagindo com SWNT dopado com boro, (b) Desenho da distribuição total de carga indicando a forte interação da molécula com o nanotubo dopado com boro (Murakami et al. 2008).

É possível a funcionalização de NTC utilizando diferentes métodos, dependendo apenas da finalidade a que se destina a aplicação dos novos materiais gerados.

### 3.7 Toxicidade, manuseamento e segurança

No contexto da toxicidade, os NTC são classificados como partículas, visto possuírem dimensões de escala nanométrica e, portanto, os efeitos toxicológicos inesperados podem ser induzidos à medida que estabelecem contacto com sistemas biológicos. As consequências da exposição de trabalhadores e consumidores são ainda incertas (Lacerda et al. 2006).

O principal meio de exposição das nanopartículas é através da poluição do ar, permitindo que exposições por via respiratória sejam mais vulneráveis. A ingestão é outra forma pela qual os trabalhadores podem entrar em contacto com os NTC, visto que podem inconscientemente levar as mãos à boca ou mesmo através da inalação que liberta as partículas no sistema respiratório. Ainda pouco se sabe relativamente aos efeitos causados pela inalação e ingestão deste material (Smart et al. 2006).

A utilização de NTC provocou um grande impacto no que diz respeito aos trabalhadores envolvidos na sua fabricação e manuseamento, sendo que a maioria dos estudos realizados desde 2001 demonstram a possível ocorrência de problemas de saúde. Diversas experiências têm sido realizadas em roedores, tendo evidenciado algumas inflamações a nível pulmonar relacionando a toxicidade com a exposição aos NTC (Lam et al. 2004).

Experiências realizadas por Lacerda et al. (2008) demonstraram que os NTC se tornam nocivos para as células do fígado, rins, baço e pulmões. Além dos estudos de toxicidade “in vitro”, diversos estudos

“in vivo” têm sido efetuados a fim de se avaliar, a distribuição, absorção, acumulação e os mecanismos de toxicidade dos NTC (Davies et al. 2009).

Firme e Prabhazar (2009), descobriram sedimentos de NTC em órgãos excretores e de metabolização, entre os quais a bexiga, rins, intestinos e o fígado. Revela-se então que os NTC têm tendência para se acumularem em capilares, sendo o fígado o local em que se dá uma maior acumulação devido à sua capacidade de vascularização. Lam et al. (2004), investigaram a toxicidade pulmonar devida aos NTC e afirmaram que esta poderia causar um grave problema de saúde ocupacional.

Estudos realizados mostram que os NTC interagem de uma forma diferente, dependendo da conjugação das moléculas, pelo que se pode comprovar a capacidade de interferência que a funcionalização provoca (Sidershmukh et al. 2004).

A quantificação dos efeitos provocados pelos NTC ainda não está totalmente esclarecida e as diversas formas de exposição deixam em aberto a extensão dos seus efeitos, sugerindo-se a continuação de estudos de exposição que se revelam de grande importância, uma vez que estes materiais estão no auge das pesquisas e se comprometem com potenciais utilizações nas mais variadas áreas. Do ponto de vista ocupacional torna-se difícil identificar o grau de exposição a que os trabalhadores se encontram, impossibilitando assim a correta avaliação dos riscos para a saúde humana e também a determinação dos equipamentos de segurança apropriados, assim como o tempo e os efeitos da exposição aos NTC (Dreher 2004).

### 3.8 Custos de produção

Na Tabela 7 são apresentados preços de referência para materiais cimentícios de acordo com os dados indicados pelos fornecedores, estes valores têm apenas em consideração os preços dos materiais à saída da fábrica, não sendo considerado qualquer custo de transporte e aplicação (Bogas 2011).

**Tabela 8** – Valores médios indicativos do custo dos materiais cimentícios, referidos pelos fornecedores (Bogas 2011).

Materiais cimentícios	Custo médio indicativo	Unidade	Fornecedor	Observações
CEM I 52,5R	97,0	€/Ton	SECIL	Preços a granel à saída da fábrica
CEM I 42,5R	94,5	€/Ton	SECIL	
CEM II-AL 42,5R	85,5	€/Ton	SECIL	

O facto de os NTC apresentarem um elevado custo de produção leva a que a sua utilização seja muito restrita, podendo não se usufruir de todas as vantagens que este material tem para oferecer.

Atualmente têm-se melhorado os processos de síntese dos NTC e os custos de purificação têm baixado a grande escala, o que torna o seu uso mais aliciente.

Assim, os custos de produção baixaram significativamente nos últimos anos apresentando valores diferentes consoante a empresa vendedora. A Nanothinx disponibiliza MWNT com preços de 2013 a variar entre 8 a 18 € por cada grama (g), dependendo da quantidade encomendada e do grau de pureza do material. A NanoLab, Inc dos Estados Unidos da América apresenta valores superiores a 100 €/g referentes a 2009. A BuckyUSA apresenta valores de 6 €/g para quantidades de 100g de MWNT e 58€/g para quantidades de 25g de SWNT. A AlphaNano Technology Co., Ltd é uma das empresas que pratica preços mais competitivos de cariz industrial, na medida em que disponibiliza encomendas superiores a 500 kg a valores desde 113 a 263 €/Kg para MWNT e 30 €/g para os SWNT. A Timesnano com preços semelhantes, apresenta o seu valor mais baixo de 106 €/Kg para MWNT numa quantidade entre 10 a 100 Kg e 36 €/g para SWNT em quantidades entre os 5 e 50 Kg. Tudo indica que os custos deste material irão diminuir futuramente, a fim de possibilitar a sua aplicação em grande escala.



## Capítulo 4

# Compósitos reforçados com NTC

Atualmente, exige-se um desempenho otimizado dos materiais compósitos que se encontram disponíveis no mercado, sendo que muitos deles possuem propriedades únicas que não podem ser identificadas individualmente em metais, cerâmicos ou polímeros. Sabendo que um compósito é constituído por dois ou mais materiais, onde cada um influencia favoravelmente as propriedades do material final, este pode ser classificado de acordo com o tipo de matriz. Exemplos de compósitos reforçados com fibras foram já abordados em 2.2.

Os compósitos para além de aproveitarem as propriedades dos materiais já referidos, podem tirar partido das características únicas dos NTC quando utilizados como reforço. Desta forma, este compósito será nanométrico tanto na matriz quanto no reforço e terá melhores propriedades à escala microscópica, sendo influenciado de forma positiva pelos NTC.

As mais recentes pesquisas procuram estabelecer a melhor forma de incorporar os NTC nas diversas matrizes, a fim de melhorar os métodos de processamento, desempenho mecânico e outras possíveis aplicações.

O desenvolvimento e aperfeiçoamento de métodos de síntese e purificação têm tornado os NTC materiais acessíveis para fins industriais, e por isso, as suas características a nível de reforço em compósitos estão a ser bastante estudadas. Porém, os efeitos ao nível do ganho de resistência ainda não atingiram o nível pretendido. Isto deve-se principalmente ao facto da forma de dispersão dos NTC não ser a desejada, visto que normalmente se encontram em feixes formando aglomerados que dificultam a sua interação com a matriz. É necessário também melhorar a adesão dos NTC à matriz, permitindo uma eficiente transferência de tensões e possibilitando a melhoria das propriedades dos materiais compósitos.

Contudo, com as técnicas de funcionalização (ver secção 3.6), através de modificações químicas na superfície dos NTC e o uso de tensoativos de alto desempenho, a dispersão e a adesão dos NTC às matrizes poliméricas podem ser melhoradas (Gong et al. Andrews e Weisenberger 2004).

### 4.1 Aspetos gerais

Os NTC, dadas as suas propriedades físicas e químicas singulares, permitem a sua utilização em diversas áreas, desde a formação de nanocircuitos ao reforço de matrizes em materiais metálicos, cerâmicos ou poliméricos (Jinwei Ning et al. 2003).

Estudos atuais procuram constantemente uma solução para obter uma dispersão uniforme dos NTC nas matrizes a fim de se extrair ao máximo todas as suas capacidades. Outro aspeto relevante diz respeito aos NTC que se apresentam com danos ou com defeitos, o que se deve às altas temperaturas e ambientes reativos com as matrizes que os envolvem (Cornélia 2006).

Os nanocompósitos têm sido alvo de imensos ensaios possibilitando deste modo alcançar grandes avanços nos métodos de síntese e processamento destes materiais. Apesar de serem detentores de inúmeras vantagens, ainda há diversos aspetos a ser investigados e estudados, relacionados com o tamanho, forma, fração volumétrica, grau de dispersão e aglomeração da fase dispersa (Krishnamoorti e Vaia 2007).

## 4.2 Reforço de materiais metálicos com NTC

Para o melhoramento de materiais com matriz metálica é imprescindível apostar em diversas propriedades, tais como, a tenacidade, dureza, resistência à degradação e à fadiga. Além disso, pesquisas recentes também estão sendo focadas em propriedades elétricas, térmicas e dinâmicas (T. Kuzumaki et al. 2004). Como refere Silvestre (2013), podem ser usados como matriz o Al, Mg, Cu, Ni, ligas de Ag-Cu e o Pb.

Os materiais compósitos de matriz metálica reforçada com NTC são de grande interesse, uma vez que os NTC permitem a redução do coeficiente de dilatação térmica, o incremento de resistência mecânica e a diminuição da densidade.

Estes compósitos, combinando o baixo coeficiente de dilatação térmica, a alta condutividade térmica e baixa densidade, permitem o seu uso em equipamentos eletrônicos de cariz aeroespacial e estruturas espaciais.

Na Tabela 9 apresenta-se um exemplo a modo comparativo de algumas propriedades do cobre em estado puro e reforçado com NTC.

Propriedades	Cobre	Cobre/NTC
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	8,94	8,19
Condutividade térmica axial (W/mK)	391	522
Coeficiente de dilatação térmica (x10 <sup>-6</sup> /°C)	17,6	0,07

**Tabela 9** - Comparação da densidade, condutividade térmica e coeficiente de dilatação térmica do cobre puro e reforçado com NTC (Thaw et al. 2004).

Efetuada uma comparação com os compósitos de matriz polimérica, os de matriz metálica possuem elevada resistência a altas temperaturas, grande resistência ao fogo, significativa condutividade térmica, elevado módulo de elasticidade, baixa resistividade e ausência de gases. Mas apesar de todas as vantagens, a sua maior desvantagem ainda é o custo de fabrico.

Os compósitos metálicos reforçados com NTC são utilizados quando é exigida uma alta condutividade térmica e rigidez. São utilizados portanto em diversas situações, por exemplo em:

- Sistemas espaciais de aquecimento nuclear.
- Câmaras de impulso em lançamentos espaciais.
- Dissipadores de calor para aparelhos eletrónicos de alta densidade.

Conjugando os NTC com a matriz metálica, predominantemente o cobre e o alumínio, obtém-se compósitos com vantagens significativas em comparação com os compósitos de matriz polimérica desde o melhoramento na condutividade elétrica até ao coeficiente de dilatação térmica, o qual é bastante inferior.

A interação entre os NTC e a matriz constitui um fator crítico, uma vez que o alumínio e os outros metais em estado líquido reagem com os NTC formando carbonetos. Isto poderá originar uma difusão de camadas, degradando a resistência dos NTC e reduzindo a sua estabilidade ao nível do reforço do compósito.

O par galvânico entre os NTC e a matriz metálica leva a que por vezes ocorra corrosão galvânica, sendo um exemplo disto o caso da matriz de alumínio. Relativamente ao cobre, visto a sua corrosão galvânica ser praticamente inexistente, não ocorre este problema (Chung e Deborah 1994).

De entre os materiais compósitos de matriz metálica com maior atratividade cita-se o cobre reforçado com NTC. Tal ocorre porque o cobre é um metal com imensas reservas a nível mundial e possui excelentes propriedades de condução térmica e elétrica, esperando-se que a adição dos NTC possa ainda melhorar mais as suas propriedades mecânicas e condutoras sejam ainda melhoradas.

### **4.3 Reforço de materiais cerâmicos com NTC**

Os compósitos com matriz cerâmica podem ser também uma opção consoante o fim a que se destinam, embora estejam associados a grande fragilidade. A maioria dos metais tem uma tenacidade à fratura 40 vezes superior à dos cerâmicos convencionais (Curtin et al. 2004).

Ao se aplicar esforços ou tensões, estas concentram-se em cavidades ou impurezas químicas do material cerâmico, resultando numa fratura frágil. Tendo em conta este aspeto, para compósitos de matriz cerâmica, as propriedades que mais merecem ser realçadas são a tenacidade e a resistência à propagação de fissuras.

A adição de NTC em matrizes cerâmicas tem como objetivo o melhoramento da sua tenacidade (Curtin et al. 2004). Com a adição de pequenas frações de NTC é possível melhorar o choque térmico que se dá devido à elevada condutibilidade térmica dos NTC. Adicionalmente, deverá também ter um efeito ao nível da costura das fissuras que se pretendem propagar.

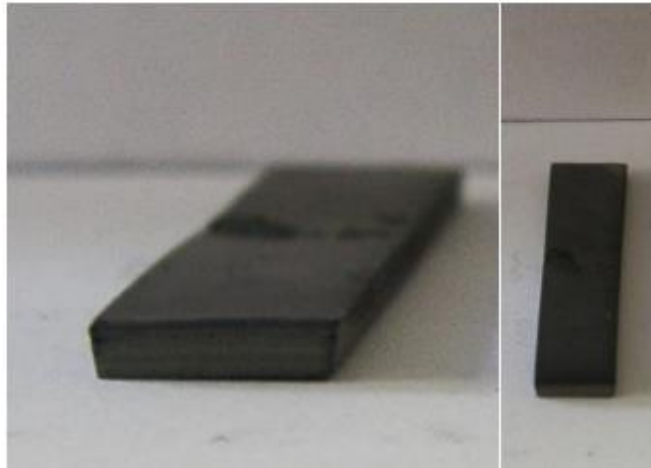
Os materiais cerâmicos tendem a ter mais resistência quando carregados por forças de compressão, mas por outro lado, a sua resistência à tração é fraca. Esta disparidade é um resultado da sua microestrutura, uma vez que a cerâmica é constituída por pequenos grãos que eficientemente transportam e transferem cargas de compressão, enquanto que os grãos se separam facilmente com cargas de tração. Quando sujeitos a cargas de tração, os materiais cerâmicos são conhecidos pela sua incapacidade de resistir à degradação e dano. A capacidade de resistir a esta degradação é geralmente referida como tenacidade à fratura. Esta propriedade do material é geralmente medida através de um teste mecânico no qual a amostra é pré-entalhada e depois testada. Um método mais intuitivo baseia-se na medição da área sob a curva tensão-deformação, dando, assim, uma aproximação da energia absorvida durante o ensaio.

As matrizes cerâmicas têm sido reforçadas de várias formas e por diversos materiais. A matriz é influenciada pela escolha do método de reforço e do material. Uma vasta gama de combinações no reforço de matrizes cerâmicas tem sido relatada na literatura, sendo que o reforço mais marcante nos últimos anos, foi a introdução dos NTC. Ambos os tipos de NTC (SWNT e MWNT) têm sido usados em diversas matrizes, apresentando uma ampla gama de resultados. Outras opções incluem o uso das fibras de carbono, grafeno ou pequenas partículas. Cada combinação da matriz e do reforço produziu resultados distintos sobre as propriedades do material compósito (Carlson et al. 2013).

Para os materiais de matriz cerâmica, a dispersão dos NTC é fundamental para o melhoramento das propriedades mecânicas dos compósitos finais e o uso de PVB (polivinil butiral) como dispersante pode resolver o problema da aglomeração dos NTC.

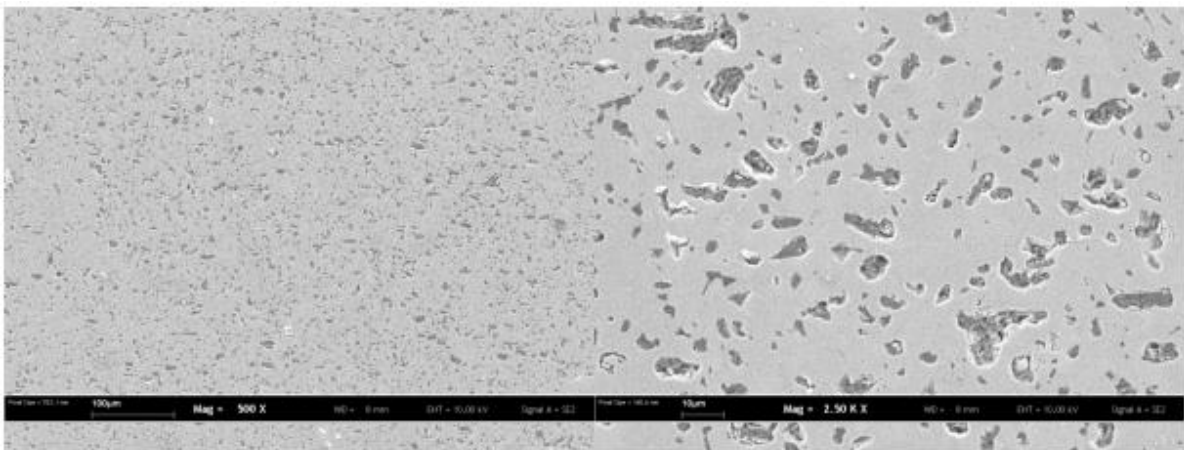
Segundo Carlson et al. (2013), depois da pré-dispersão dos NTC com SiC (carbonetos de silício), aditivos, dispersantes e plastificantes, a solução foi homogeneizada através de um misturador mecânico e colocada em frascos de alumina por 18 horas. Depois disso, os aditivos e os ligantes foram eliminados através de um tratamento térmico a 800 °C e as amostras foram sujeitas a um tratamento despressurizado a 2200 °C durante 30 minutos. Este processo permitiu ao grupo de investigação a produção de multicamadas de SiC reforçadas com NTC.

As amostras (Figura 18) foram primeiramente caracterizadas em termos de densidade geométrica. Na presença de 1% de teor de NTC é esperado que a densidade teórica atinja o valor de 3,19 g/cm<sup>3</sup>, enquanto que para o SiC puro a densidade é 3,21 g/cm<sup>3</sup>.



**Figura 18** - Aspeto de uma barra de NTC-SiC em multicamadas (Carlson et al. 2013).

O módulo de elasticidade dos compósitos de NTC-SiC foi medido e apresentou um valor médio de 325 GPa. Em contrapartida, foi registada uma diminuição na resistência à flexão máxima no valor médio de 270 MPa em relação às amostras multicamadas de SiC puro (321 MPa) (Biamino et al. 2008). Provavelmente, este efeito está, relacionado com a menor densidade das amostras de compósitos multicamadas no que diz respeito à densidade teórica. As seções polidas das amostras e as suas superfícies de fratura foram também investigadas em termos de microestrutura através de imagens de MEV (Figura 19).



**Figura 19** - Imagens de MEV do compósito NTC-SiC (Carlson et al. 2013).

Apesar da elevada porosidade, os compósitos de NTC-SiC mostram ser bastante homogêneos e, uma vez sujeitos a elevadas ampliações, a fim de identificar feixes de NTC, demonstram uma dispersão eficaz na matriz.

Estes resultados representam, atualmente, um bom ponto de partida para os compósitos de matriz cerâmica reforçada com NTC. Com efeito, o futuro próximo promete evoluções neste ramo, já que

uma boa dispersão e distribuição no interior da matriz de SiC foi alcançada por alguns investigadores. Será necessário então a melhoria da sinterização de modo a obter melhores resultados no comportamento mecânico destes compósitos (Marchisio 2013).

Vários investigadores (Carlson et al. 2013 e Marchisio 2013) têm procurado extrair o maior número de vantagens possível dos NTC, principalmente as propriedades mecânicas, e em especial, a sua resiliência extraordinária, combinando-os com a matriz cerâmica. Os materiais cerâmicos são muito duros (elevada tenacidade) e têm grande estabilidade térmica e densidade relativamente baixa. No entanto, a sua fragilidade impede a sua utilização como materiais estruturais. Espera-se que os compósitos reforçados com NTC proporcionem estabilidade a altas temperaturas, dureza e excelente resistência à fluência. Foi relatado por Carlson et al. (2013) que a adição de 10% de NTC em peso aumentou a resistência à fratura em 10%, em comparação com as matrizes cerâmicas.

## **4.4 Reforço de matrizes poliméricas com NTC**

Os compósitos de matriz polimérica permitem que o material seja mais rígida, tenaz e com bastante resistente ao choque térmico. O carbono torna-se um material adequado devido à sua baixa densidade, elevada resistência, alto módulo de elasticidade, boa condutividade térmica e excelente coeficiente de dilatação térmica (Faming 2005).

Dependendo fortemente da temperatura em que a carbonização ou a grafitização ocorrem, a matriz que resulta do carbono pode ter propriedades amorfas ou grafiticas. Neste momento, os custos de fabrico, a fraca resistência à corrosão, a dificuldade de adesão destes materiais e as fracas propriedades interlamelares são consideradas as principais desvantagens.

O reforço de materiais poliméricos com NTC leva a que a tensão de corte na zona de união entre os NTC e a matriz aumente com a incrementação de NTC (Lau 2003).

### **4.4.1 Considerações gerais**

Existem diversos métodos com o intuito de fabricar nanocompósitos reforçados com NTC, sendo alguns mais comuns que outros.

O método mais comum para a fabricação de compósitos de matriz polimérica reforçada com NTC é o método denominado "mistura com solvente". Nesta mistura, envolvendo várias fases, a dispersão de NTC ocorre num solvente apropriado através da agitação com processos mecânicos, com mistura magnética ou com ultrassons. Seguidamente, os NTC dispersos são combinados com a matriz polimérica e sujeitos a elevadas temperaturas. Finalmente o nanocompósito é conseguido através da moldagem da mistura ou precipitação (Moniruzzaman, Winey e Grossiord 2006 e Du et al. 2007).

A “mistura com a matriz polimérica fundida” releva-se outro método frequentemente utilizado nestes compósitos, podendo os polímeros termoplásticos, tais como o poliestireno (Hill et al. 2002), o polipropileno (Zhang e Chen 2004) e o polietileno (Kim et al. 2006), ser processados através deste método. A sua principal vantagem reside no facto de que nenhum solvente é usado a fim de dispersar os NTC. O polímero é fundido a elevada temperatura e os NTC são dispersados na matriz polimérica. O material é obtido através de extrusão ou máquinas de injeção que se mostram capazes de ser operadas a grandes temperaturas, provocando tensões tangenciais que sendo empregues nos NTC conduzem à sua dispersão. Em comparação com o método da “mistura com solvente”, este revela-se menos eficaz na medida em que a dispersão dos NTC na matriz polimérica é menor e a sua aplicação mostra-se limitada a pequenas concentrações de carga em matrizes termoplásticas (Moniruzzaman e Winey 2006).

A “polimerização *in situ*” é um método eficiente na dispersão uniforme dos NTC em polímeros termoendurecíveis. Neste método os NTC são misturados com monómeros, independentemente da presença ou inexistência de um solvente, sendo de seguida os monómeros polimerizados através da adição de aceleradores de presa ou agentes de cura a temperatura elevada. Uma grande vantagem deste método é a possibilidade das ligações covalentes se formarem entre NTC funcionalizados e a matriz polimérica, conduzindo ao melhoramento das propriedades mecânicas devido a uma forte interação na interface NTC-matriz (Gojny et al. 2004, Kosmidou et al. 2008, Ma et al. 2009).

A fim de se obter nanocompósitos com matriz polimérica reforçada com NTC de elevada concentração ou, simplesmente para algumas aplicações particulares, houve a necessidade de se desenvolver novos métodos nos últimos anos, estando incluídos neles, o adensamento, a deposição camada por camada e a pulverização. Os nanocompósitos derivam de uma classe de materiais compósitos que estão a ser muito estudados com o intuito de se conceber novos métodos de processamento a fim de se produzir potenciais materiais com estruturas únicas e aplicações específicas (Moisala et al. 2006).

#### **4.4.2 Principais propriedades**

A dispersão e funcionalização dos NTC vão influenciar as propriedades dos nanocompósitos. Os NTC exibem excelentes propriedades mecânicas, tomando a resistência à tração valores de 5 a 20 GPa e o módulo de Young na ordem de 1 a 1,2 TPa. A combinação dessas propriedades com o seu baixo peso volúmico e elevada área superficial leva a que os nanotubos de carbono sejam os candidatos perfeitos para reforçar materiais compósitos. Tanto os MWNT como os SWNT têm sido empregues no reforço de polímeros termoendurecidos (resina epoxídica, resinas fenólicas e poliuretano) e polímeros termoplásticos (polipropileno, poliestireno, polietileno e nylon). Contrariamente aos compósitos reforçados à escala micrométrica, para os nanocompósitos o estado de dispersão das partículas influencia em muito as propriedades mecânicas.

Para além da dispersão, outros aspetos relevantes no reforço dos compósitos de modo a aproveitar as funcionalidades dos NTC são a sua proporção, o alinhamento e as interações entre os NTC e a matriz polimérica (Kim e Mai 1998). A proporção deve mostrar-se satisfatória a fim de tirar o melhor partido das transferências de carga entre os NTC e a matriz, alcançando deste modo as melhores propriedades mecânicas. Por exemplo, os compósitos de poliestireno reforçados com NTC dispersos na proporção de 1%, aumentam em cerca de 25% e 35% a resistência à tração e o módulo de elasticidade, respetivamente (Qian e Dickey 2000). Coleman (2006) e Jiang (2007) apresentaram resultados semelhantes, mas outros testes efetuados apenas apresentaram pequenas melhorias no módulo de elasticidade e na força. As propriedades mecânicas do nanocompósito de matriz de resina epoxídica reforçado com MWNT em diferentes proporções resultou num eficaz aumento da resistência ao impacto e tenacidade à fratura (Henandéz-Perez et al. 2008). Entretanto, o módulo de elasticidade apresentou aumentos pouco significativos na ordem dos 5%, os quais derivaram presumivelmente das fracas ligações existentes entre os aglomerados de NTC e a matriz polimérica.

A dispersão mostra-se um dos fatores principais na produção de compósitos de matriz polimérica com NTC, sendo que uma boa dispersão para além de facultar uma maior área de superfície a fim de possibilitar uma melhor interação com a matriz polimérica, permite evitar que o aglomerado de NTC concentre todas as tensões, facto que afeta o desempenho mecânico dos compósitos (Liu e Wagner 2005). Alguns problemas, tais como o entrelaçamento dos NTC, bem como a viscosidade da matriz podem ser ultrapassados com a dispersão uniforme dos NTC nos nanocompósitos.

Vários autores (Ma et al. 2007, Ma et al. 2008, Kosmidou et al. 2008, Ma et al. 2009) referem que uma concentração de NTC superior à crítica implica que as características mecânicas dos compósitos diminuam, ficando em alguns casos inferiores à da matriz pura. A alta concentração de NTC dificulta a sua dispersão uniforme na matriz e as reações de polimerização, principalmente quando são empregues NTC funcionalizados na produção dos compósitos.

A técnica empregue na dispersão dos NTC pode determinar algumas das propriedades mecânicas que se obtêm nos nanocompósitos. Alguns projetos experimentais revelaram melhores resultados de dispersão fazendo uso da calandragem, apresentando os nanocompósitos produzidos através desta técnica as melhores propriedades de flexão (Ma et al. 2008). Para os compósitos convencionais, entende-se como dispersão a distribuição de cargas numa matriz sem aglomerados. Contrariamente, para os compósitos de NTC com resina polimérica a dispersão tem dois fatores, sendo eles, a dispersão nanoscópica, que é a desarticulação dos NTC dos aglomerados, e a repartição uniforme dos NTC ao longo dos nanocompósitos. Deve-se ter em conta a orientação e o alinhamento dos nanotubos que podem originar mudanças consideráveis em diversas propriedades do compósito (Kim e Mai 1998).

Pode-se considerar o alinhamento como uma condição especial da dispersão. Algumas técnicas são usadas durante o processo de fabrico dos nanocompósitos a fim de alinhar os NTC numa matriz polimérica, técnicas essas que incluem um alinhamento mecânico (Jim et al. 1998), a fiação de polímeros (Fornes et al. 2006) e a aplicação de um campo elétrico ou magnético (Park et al. 2006;

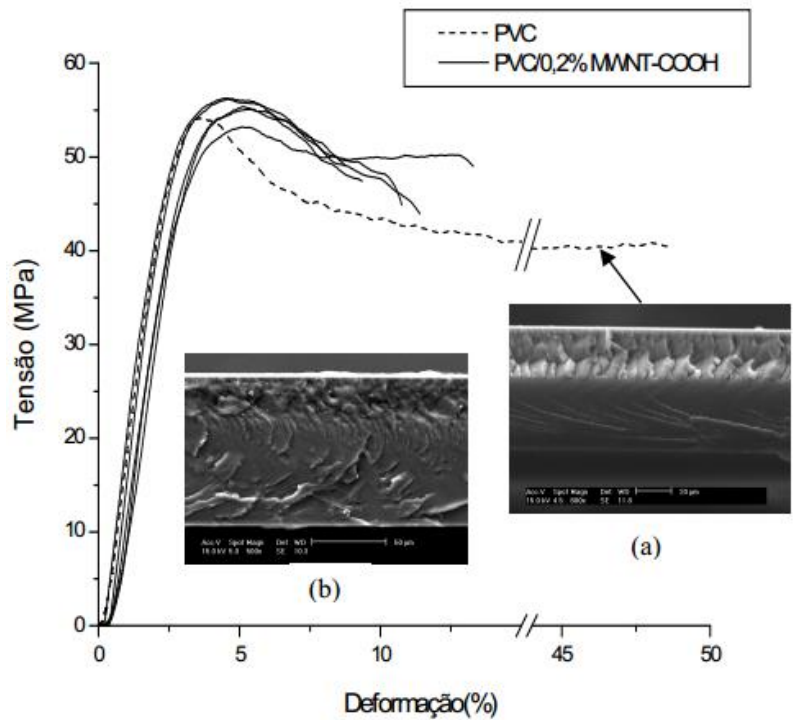
Steinert e Dean 2009, Zhu et al. 2009). O nível de alinhamento dos NTC na matriz compósita pode ser definido por dois fatores, a proporção e o diâmetro dos nanotubos. Um diâmetro menor pode ampliar o nível de alinhamento e um elevado teor de NTC provoca uma diminuição nesse nível, devido à aglomeração e limitações no movimento causados pela grande quantidade de NTC (Desai e Haque 2005). O alinhamento não se revela sempre uma vantagem, pois os nanocompósitos reforçados com NTC muito alinhados perdem as propriedades anisotrópicas, ou seja, as propriedades mecânicas ao longo da direção do alinhamento são efetivamente melhoradas, mas na direção perpendicular ao alinhamento são sacrificadas.

A eficiência da transferência de forças depende da relação interfacial entre o NTC e a matriz. Uma forte interação interfacial resulta num forte aumento das propriedades mecânicas do compósito devido a uma maior transferência de forças do nanocompósito para os NTC. A funcionalização química e física dos NTC aumenta a sua interação interfacial, conduzindo claramente ao aumento do módulo de elasticidade, da força e também da resistência à fratura dos compósitos (Meng et al. 2008 e Yang et al. 2009).

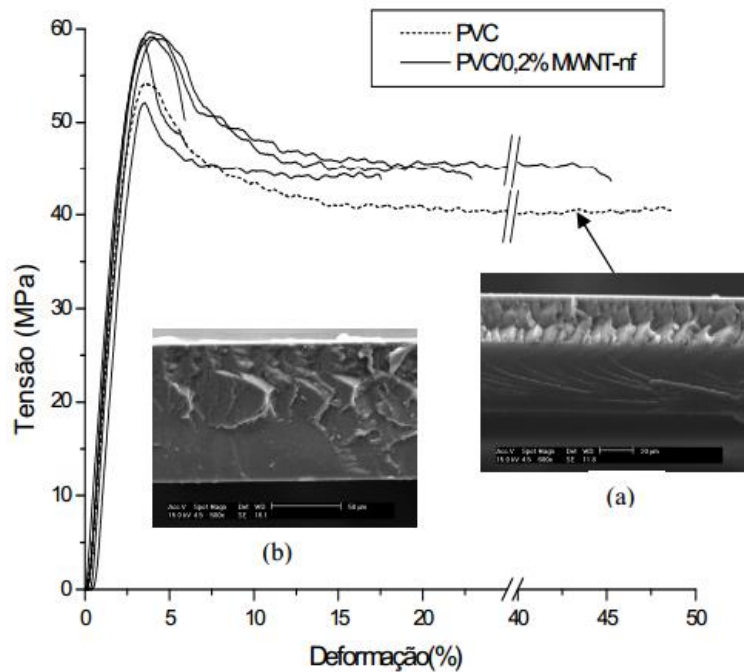
Os compósitos de PVC e MWNT foram avaliados macroscopicamente através de vários ensaios à tração, com os quais foi possível determinar as propriedades de resistência à tração, módulo de elasticidade e deformação na rutura (Bertoncini 2011).

As curvas de tensão/deformação resultantes dos nanocompósitos de PVC, MWNT-COOH (MWNT funcionalizados com grupos carboxilas) e MWNT-nf (MWNT não funcionalizados) com 0,2% de NTC apresentadas nas Figuras 20 e 21, revelam um comportamento idêntico ao PVC puro no início da deformação, mostrando que inicialmente o módulo de elasticidade e a tensão dos nanocompósitos não sofreram alterações significativas em relação ao polímero puro. Entretanto, após ser ultrapassado o limite de escoamento, nota-se que a tensão aplicada a fim de promover o escoamento do material é superior à tensão aplicada ao PVC puro, indiciando que apesar de não intervir no comportamento mecânico do compósito em deformações inferiores ao limite de escoamento, os NTC vão interferir no comportamento do compósito durante a deformação plástica. Este processo acontece devido ao facto de os NTC serem flexíveis e se encontrarem organizados sem qualquer orientação preferencial. Sempre que as amostras são sujeitas a deformações com valor inferior ao limite de escoamento, os NTC vão fletir não interferindo na resposta do material ao esforço mecânico. Quando as deformações possuem valores superiores ao limite estabelecido, ocorre uma orientação das moléculas de PVC e os NTC, os quais começam a ter uma orientação paralela à direção de aplicação da força, provocando um aumento da resistência do material.

As micrografias de MEV (microscopia eletrônica de varrimento) apresentadas nas Figuras 20 e 21 demonstram que a superfície de fratura dos compósitos tem uma textura diferente da fratura do polímero puro, revelando que a presença de NTC tem influência no modo de rutura dos nanocompósitos.



**Figura 20** - Curvas de tensão-deformação obtidas nos ensaios de resistência à tração do PVC e do composto PVC/0,2%MWNT-COOH. Em detalhe estão as micrografias de MEV de amostras fraturadas de a) PVC e b) PVC/MWNT-COOH (Bertoncini 2011).



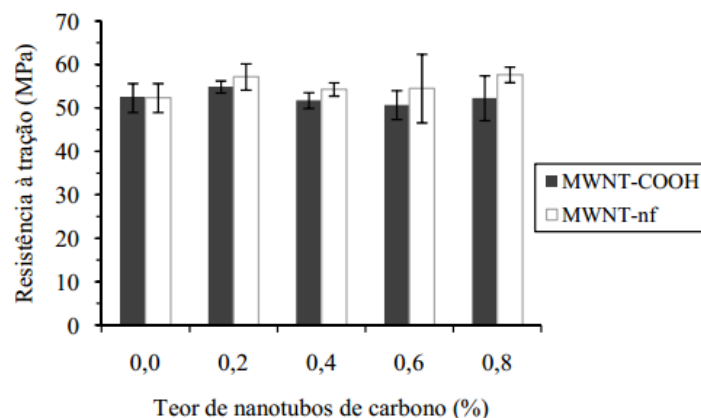
**Figura 21**- Curvas de tensão-deformação obtidas nos ensaios de resistência à tração do PVC e do composto PVC/0,2%MWNT-não funcionalizados (MWNT-nf). Em detalhe estão as imagens de MEV de amostras fraturadas de a) PVC e b) PVC/MWNT-nf (Bertoncini 2011).

A Tabela 10 apresenta valores médios de ensaios realizados, fazendo referência às propriedades de resistência à tração, deformação na rutura e módulo de elasticidade do PVC puro e dos nanocompósitos de PVC e MWNT com teores de NTC a variar entre 0,2 e 0,8%.

**Tabela 10** - Resultados de ensaios de resistência à tração dos compósitos (Bertoncini 2011).

Teor de NTC		Resistência à tração (MPa)		Deformação na rutura (%)		Módulo de elasticidade (MPa)	
MWNT-COOH (%)	MWNT-nf	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
0,0	0,0	52,3	3,3	45,4	26,0	2324,8	170,2
0,2	-	54,9	1,4	10,6	1,6	2281,0	202,7
0,4	-	51,7	1,8	7,5	2,5	2363,8	205,0
0,6	-	50,7	3,3	13,3	4,7	2546,5	242,5
0,8	-	52,3	5,2	5,6	1,2	2528,6	190,9
-	0,2	57,2	3,0	27,4	24,2	2559,6	114,4
-	0,4	54,3	1,5	16,0	9,6	2204,1	131,1
-	0,6	54,5	7,9	17,6	14,9	2480,7	299,0
-	0,8	57,7	1,8	26,2	19,1	2593,0	224,2

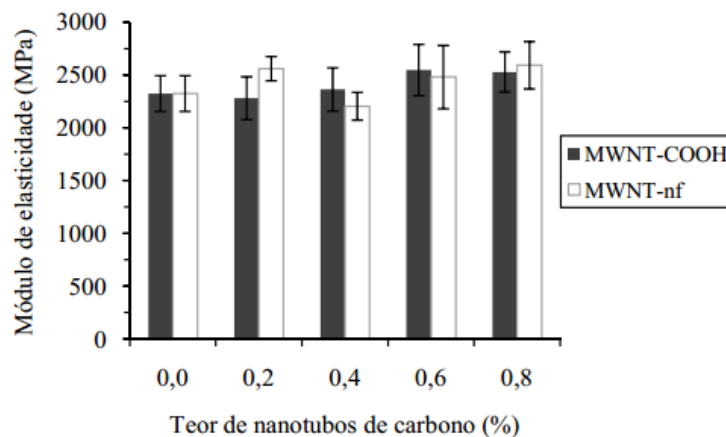
Na Figura 22 faz-se uma comparação da resistência à tração dos nanocompósitos PVC/MWNT-nf e PVC/MWNT-COOH tendo por base o teor de NTC utilizado. Comprovou-se que a resistência à tração atingiu valores da mesma ordem de grandeza do PVC puro para os vários teores de NTC, tendo os valores obtidos sido superiores para os nanotubos não funcionalizados em comparação com os funcionalizados com radicais carboxilas. Isto permitiu mostrar que a presença destes radicais não levou a aumentos consideráveis na compatibilidade entre os NTC e a matriz polimérica, o que por sua vez não possibilitou alcançar variações significativas no que diz respeito à resistência à tração dos compósitos poliméricos reforçados com NTC.



**Figura 22** - Resistência à tração dos nanocompósitos PVC/MWNT em relação ao teor de NTC (Bertoncini 2011).

Na Figura 23 estão representados os valores do módulo de elasticidade dos nanocompósitos de acordo com o teor de NTC utilizado. Foi possível verificar um aumento pouco significativo, tendo os valores obtidos sido da mesma ordem de grandeza dos obtidos para o polímero puro, mostrando que a rigidez do polímero se mantém inalterada com a adição de NTC nos teores analisados. É possível comprovar, face a estes resultados, que a mobilidade molecular do PVC não sofre grandes alterações com a adição de nanotubos de carbono.

Os compósitos de PVC e MWNT-nf apresentaram valores superiores aos restantes variando de acordo com o teor de NTC usado. Entretanto, é possível afirmar que estas variações não são relevantes visto que a maior diferença entre os valores médios do módulo de elasticidade dos compósitos de PVC e MWNT-nf em relação ao polímero puro foi de 11%, o que para esta propriedade é considerado pouco significativo.



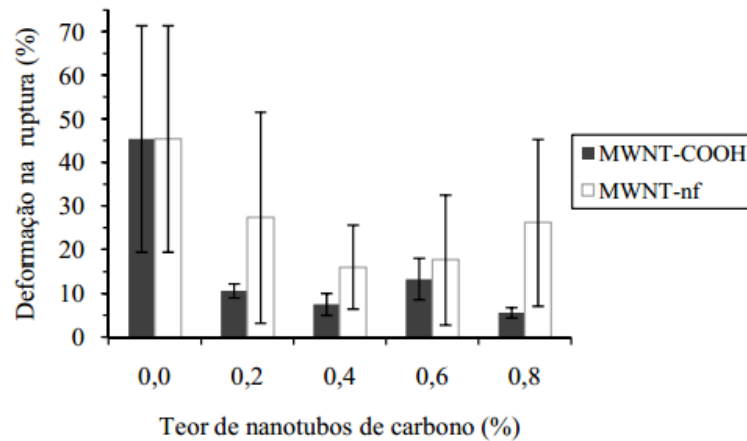
**Figura 23** - Módulo de elasticidade dos nanocompósitos PVC/MWNT em relação ao teor de NTC (Bertoncini 2011).

A deformação na rutura destes nanocompósitos pode ser analisada na Figura 24. Esta propriedade revelou-se significativamente reduzida em relação à do PVC puro para todas as composições utilizadas. Efetuando uma comparação dos compósitos em relação ao PVC puro, notou-se uma variação bastante significativa da deformação na rutura, tendo sido o compósito de PVC e 0,4% de MWNT aquele que mais se destacou.

A redução da ductilidade poderá estar associada aos domínios de NTC que se encontram ao longo da matriz do compósito, levando a uma fraca adesão entre os NTC e a matriz polimérica, o que vai contribuir para uma rutura precoce do material.

O comportamento mecânico dos nanocompósitos referenciados é idêntico aos resultados obtidos por outro grupo de pesquisadores, que relatou o facto de a deformação na rutura para compósitos de Polipropileno e MWNT, com teor de NTC entre os 0,5 e os 10,0%, ter sido significativamente reduzida

em comparação ao polímero puro. Por outro lado relataram que o módulo de elasticidade e a resistência à tração sofreram um ligeiro aumento em nanocompósitos para teores de NTC a partir de 1,0% (Xie, Mai e Zhou 2005).



**Figura 24** - Deformação na ruptura dos nanocompósitos PVC/MWNT em relação ao teor de NTC (Bertoncini 2011).

São as vibrações atômicas que controlam a condutividade térmica de um material, sendo a condução de elétrons quase desprezável para materiais isolantes (Phillpot e Mcgaughey 2005). Para este tipo de nanocompósitos, a condutividade térmica depende de vários fatores, abrangendo a proporção de NTC, a dispersão e as interações interfaciais com a matriz polimérica. Dotados de excelentes propriedades térmicas, os NTC possuem alta estabilidade e condutividade térmica, permitindo a mudança favorável nas propriedades do polímero. Apesar de grande expectativa, os aperfeiçoamentos nas propriedades térmicas devido à integração de NTC em compósitos de matriz polimérica não tem sido tão notável quanto se esperaria, com a exceção de alguns casos. Biercuk (2005) utilizou SWNT a fim de aumentar as propriedades de transferência térmica na resina epoxídica, alcançando com sucesso aumentos de 70% e 125% na condutividade térmica a 40K e à temperatura ambiente, respectivamente. Evseeva e Tanaeva (2008) divulgaram que a introdução de 0,1 a 1,0% de MWNT aumentou a condutividade térmica da resina epóxi para valores superiores a 40% do normal.

Para além da condutividade térmica, a inclusão de NTC em polímeros pode igualmente afetar outras propriedades térmicas, tais como, a temperatura de transição vítrea, de fusão, de decomposição térmica, como também propriedades retardadoras ao fogo. A adição de 0,25% de MWNT funcionalizados em epóxi levou a um aumento intensificado na temperatura de transição vítrea entre 147 a 161 °C, que se mostrou ainda maior nos compósitos que continham NTC sem funcionalização (Ma et al. 2007). Isso torna-se mais evidente quando os NTC são introduzidos em matrizes termoplásticas, uma vez que eles podem servir de nucleação à cristalização dos polímeros. Ensaios realizados com 1,0% de SWNT, dispersos em PMMA (polimetilmetacrilato) levaram ao aumento de

40% da temperatura de transição vítrea do PMMA (Velasco-Santos et al. 2003), enquanto que a temperatura de composição do polipropileno sofreu um aumento de 12 °C com 2,0% de MWNT (Kasgiwagi et al. 2002).

Kashiwagi (2005) estudou a inflamabilidade dos compósitos de matriz de PMMA reforçados com NTC, provando que estes podem superar as nanoargilas no que diz respeito ao efeito retardador ao fogo na matriz polimérica. Existe uma forte possibilidade de que a funcionalização dos NTC leve a uma maior diminuição da inflamabilidade do compósito. Embora a dispersão dos NTC na matriz seja reforçada, tal irá também permitir melhoramentos na sua estabilidade térmica.

Podemos constatar que a dispersão uniforme ao longo da matriz polimérica e a otimização da solubilidade ou adesão dos NTC à matriz são pontos críticos. A dispersão é um dos principais fatores para o reforço de materiais poliméricos, tendo em conta o facto de os NTC estarem agrupados em feixes.

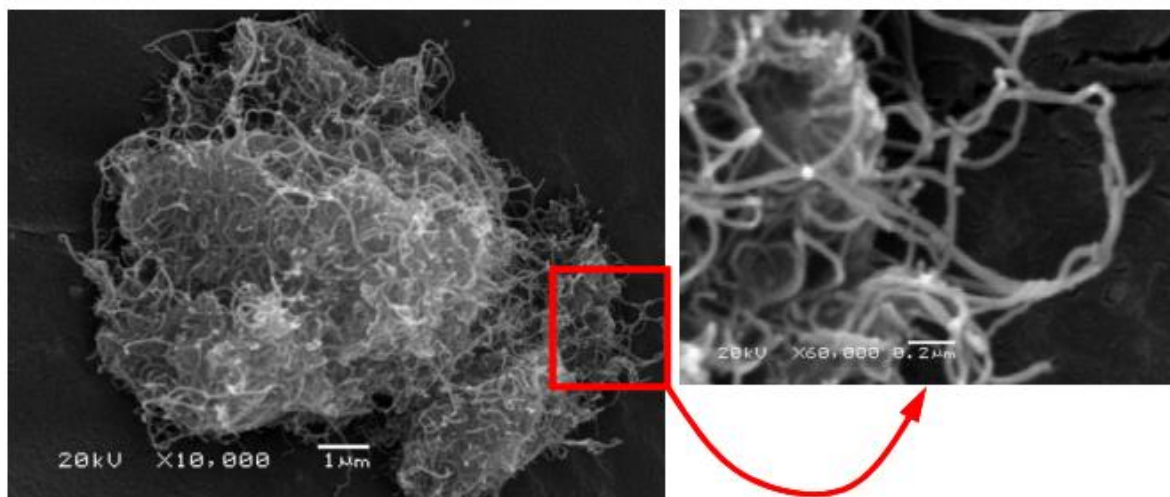
A adição de pequenas proporções de NTC em matrizes poliméricas de PVA (polyvinyl acetate) conduz a um aumento de 40% na tensão elástica e um acréscimo próximo dos 25% na resistência à tração (Thostenson et al. 2001). É possível afirmar que, na maioria dos casos, o desempenho dos materiais compósitos reforçados com NTC é melhor do que o comportamento analisado para compósitos com fibras de carbono convencionais. É importante fazer referência ao desenvolvimento de técnicas que permitam a adesão efetiva dos NTC à matriz polimérica, representando as modificações químicas dos NTC uma alternativa prometedora.

#### **4.4.3 Dispersão de NTC em matrizes poliméricas**

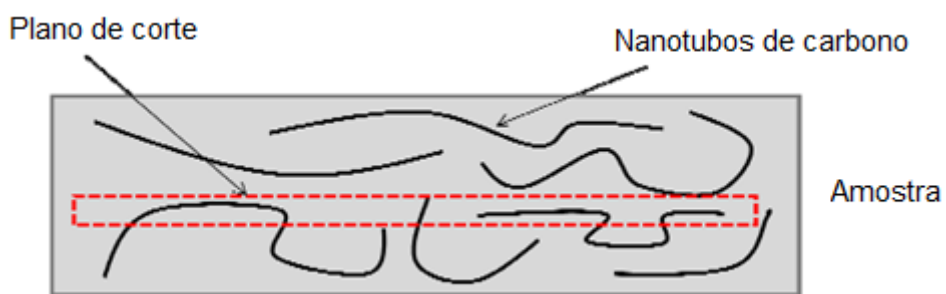
Alcançar uma adequada dispersão dos NTC em matrizes poliméricas com densidade de NTC da mesma ordem de grandeza tem-se revelado um grande desafio. A microscopia eletrónica de transmissão é uma das formas de avaliar essa dispersão.

Os NTC antes de serem usados como reforço, devido às suas dimensões e às forças de atração, apresentam-se em forma de novelo. Tal pode ser verificado na figura seguinte, onde se encontram representados na micrografia MWNT não funcionalizados. A grande flexibilidade dos NTC pode levar a que estes se entrelacem, dificultando todo o processo de dispersão na matriz polimérica do compósito.

Todo o processo de preparação dos nanocompósitos tem como uma das funções conseguir efetuar com sucesso a desunião dos NTC, dispersando-os de forma uniforme ao longo de toda a matriz polimérica. Os NTC, quando dispersos, podem apresentar-se numa forma curvilínea, preferencialmente sem orientação, como se pode verificar na Figura 26. Em função do plano de corte utilizado na preparação de amostras, as micrografias podem apresentar apenas segmentos de NTC.



**Figura 25** - Imagem de MEV dos MWNT-nf (Araújo 2010).

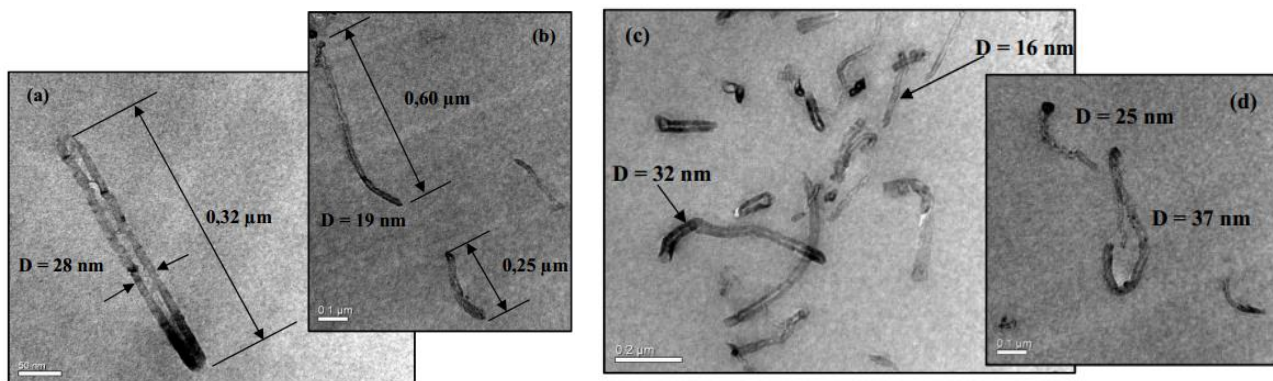


**Figura 26** - Representação esquemática da configuração dos NTC no compósito em relação ao plano de corte das amostras de ultramicrótomo (Araújo 2010).

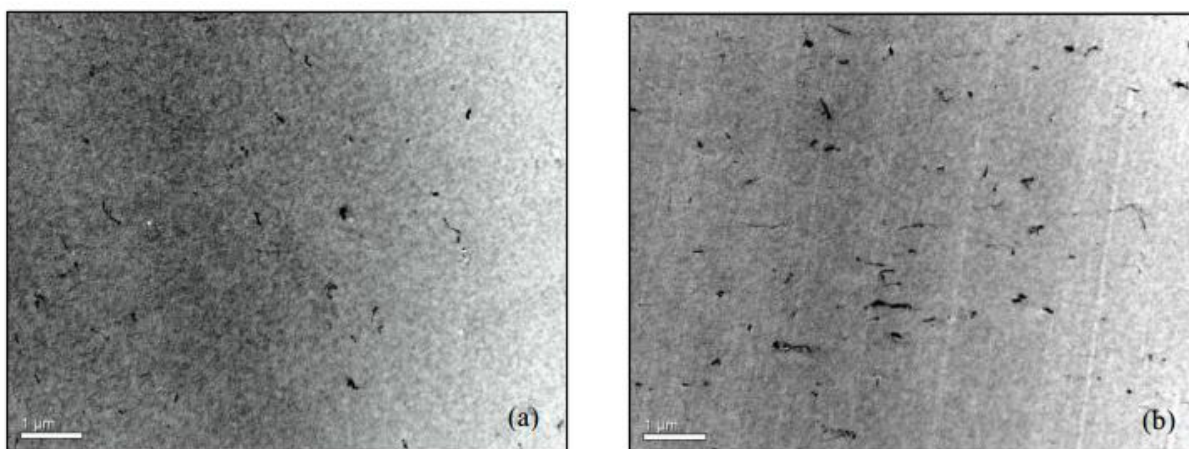
A Figura 27 mostra micrografias de MWNT não funcionalizados e funcionalizados com carboxilas dispersos na matriz de PVC (policloreto de vinila). Os nanotubos usados apresentam diâmetros externos entre 16 e 37 nm e o seu comprimento mostra-se inferior a 10  $\mu\text{m}$ , o que demonstra que nas imagens estão representados segmentos de NTC, uma vez que estes estão dispostos de acordo com o referido na Figura 26.

A Figura 27-c mostra que os NTC se encontram distribuídos ao longo da matriz sem qualquer tipo de orientação definida, sugerindo pelas zonas mais escuras que estes se prolongam na direção ortogonal ao plano da figura.

Na Figura 28 pretende-se comparar nanocompósitos com diferentes teores de NTC, verificando-se que independentemente do teor de nanotubos no compósito, a presença do domínio de NTC ao longo da matriz é sempre observada. Contudo, o número de domínios sofre um aumento em compósitos com maiores teores de NTC.

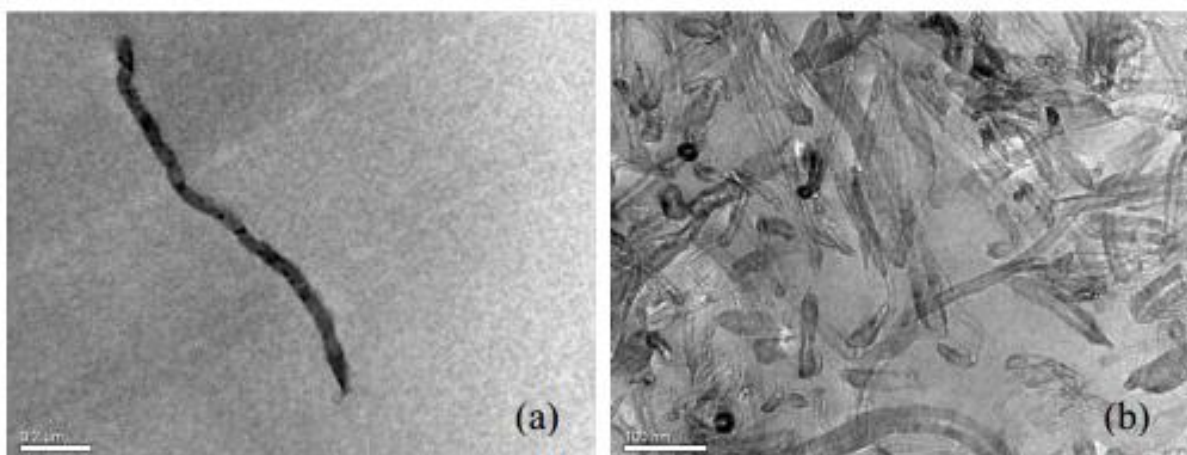


**Figura 27** - Micrografias de MET (microscopia eletrônica de transmissão) de NTC dispersos na matriz de PVC: (a) PVC/0,4%MWNT-COOH, (b) e (d) PVC/0,2%MWNT-nf, (c) PVC/0,6%MWNT-nf (Araújo 2010).

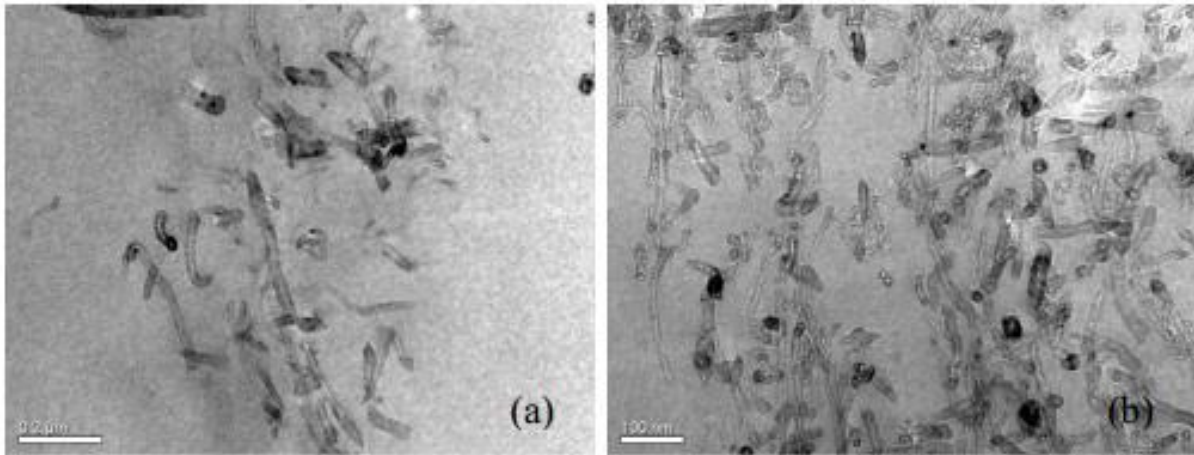


**Figura 28** - Micrografias de MET de nanocompósitos (a) PVC/0,2%MWNT-nf, (b) PVC/0,8%MWNT-COOH (Araújo 2010).

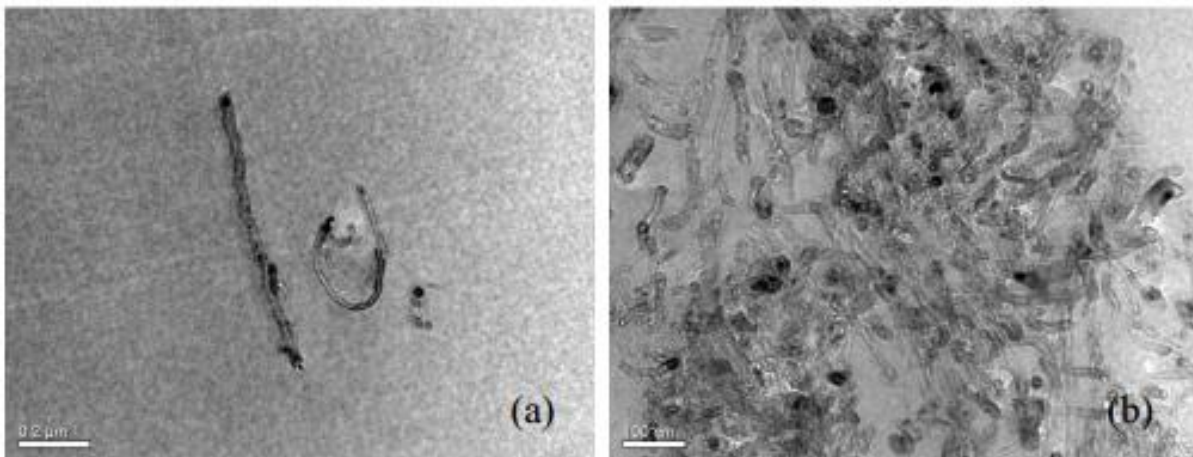
Independentemente do teor de NTC utilizado no compósito, é possível dispersá-los na matriz como se pode verificar nas Figuras 29 a 31. Entretanto, as micrografias mostram que algumas partes dos NTC continuam aglomeradas, o que provoca interferências nas propriedades mecânicas e elétricas dos nanocompósitos.



**Figura 29**- Micrografias de MET de nanocompósito PVC/0,2%MWNT-COOH, (a) Região de NTC dispersos; (b) NTC aglomerados (Araújo 2010).



**Figura 30** - Micrografias de MET de nanocompósito PVC/0,6%MWNT-COOH, (a) Região de NTC dispersos; (b) NTC aglomerados (Araújo 2010).



**Figura 31** - Micrografias de MET de nanocompósito PVC/0,4%MWNT-nf, (a) Região de NTC dispersos; (b) NTC aglomerados (Araújo 2010).

Vários ensaios foram realizados através do método de RMN (ressonância magnética nuclear), que consiste numa análise através de um espectrómetro de modo a determinar tempos de relaxação e avaliar a dispersão das partículas de reforço nos compósitos. A dispersão de compósitos de PP (polipropileno) com argila e PVC com sílica foi estudada, obtendo-se através dos resultados de RMN que o sistema apresenta uma boa dispersão e compatibilidade entre os componentes, com teores inferiores a 20 % de sílica (Tavares e Da Silva 2007, Bruno e Rodrigues 2008).

A RMN também fornece informações acerca da mobilidade molecular das cadeias macromoleculares do polímero, que podem ser influenciadas com o uso de nanopartículas na matriz polimérica. A mobilidade molecular do polímero diminui com o aumento do tempo de relaxação, o que leva a uma maior rigidez do material. A Tabela 11 apresenta valores relativos ao tempo de relaxação de amostras de PVC e de nanocompósitos de PVC e MWNT com vários teores de NTC. Os compósitos

que continham NTC não funcionalizados foram aqueles que apresentaram tempos de relaxação idênticos ou ligeiramente superiores ao polímero puro, indiciando a existência de uma boa dispersão dos NTC na matriz polimérica. A adição de 0,6% de MWNT-nf e 0,2% de MWNT-COOH originaram uma diminuição da mobilidade molecular do PVC, ao contrário da adição de 0,2% de MWNT-nf e 0,6% de MWNT-COOH, que resultaram num aumento desta mobilidade. Contudo, a diferença inferior a 7% resultante dos valores do tempo de relaxação obtido para as amostras de nanocompósitos e do polímero puro sugere o facto dos NTC estarem bem distribuídos na matriz polimérica.

Amostra	Tempo de relaxação T1H (ms)
PVC	602
PVC/0,2%MWNT-nf	602
PVC/0,6%MWNT-nf	617
PVC/0,2%MWNT-COOH	628
PVC/0,6%MWNT-COOH	579

**Tabela 11** - Valores de relaxação de RMN das amostras de PVC e compósitos de PVC/MWNT (Araújo 2010).

## 4.5 Reforço de materiais cimentícios com NTC

A produção de compósitos de matriz cimentícia reforçada com NTC é citada pela primeira vez por Makar e Beaudoin (2003) onde a incorporação dos NTC foi analisada através de microscopia eletrónica. Apesar de não apresentarem resultados de ensaios mecânicos, estes autores destacam como principais vantagens do reforço com NTC em relação às fibras tradicionais, a sua grande resistência, o aumento do fator de forma e o seu diâmetro reduzido, que seriam responsáveis pela melhor distribuição dos esforços mecânicos, além de aumentar a área de contato entre a fibra e a matriz, melhorando a ancoragem dos nanotubos na matriz.

Dada a juventude do tema e as dificuldades inerentes à sua investigação (custo e dispersibilidade de material em qualidade) são ainda escassos os trabalhos realizados neste domínio e ainda são imensas as incertezas no comportamento destes materiais. Observam-se várias contradições na literatura referentes ao desempenho dos NTC em matrizes cimentícias, funcionamento, resultado do tipo de dispersão, teor de NTC, técnicas de inclusão e ensaios.

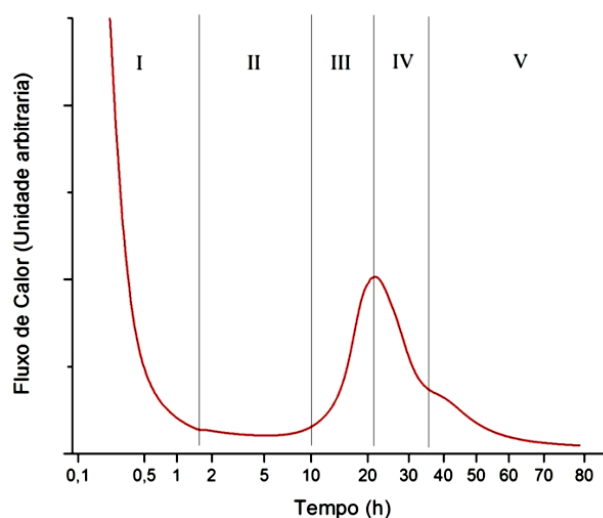
Nos parágrafos em seguida far-se-á referência ao estado de conhecimento atual e aos principais trabalhos desenvolvidos neste domínio, de modo a que se possa dar uma visão global das principais questões relacionadas com a incorporação de NTC em matrizes cimentícias. Com a distribuição homogénea dos NTC na matriz cimentícia, será avaliado o desempenho do compósito no estado fresco e endurecido. No estado fresco torna-se relevante compreender o comportamento reológico, a consistência e a trabalhabilidade das misturas. No estado endurecido, os principais objetivos são a

avaliação das propriedades físicas, mecânicas e de durabilidade, a influência da microestrutura, a capacidade de aderência e dispersão na matriz do compósito, bem como a influência da dimensão, tipo e dosagem de NTC no reforço do compósito. Foram analisados diversos trabalhos onde se avaliou essencialmente a influência dos NTC nas propriedades mecânicas (resistência à compressão, tração, módulo de elasticidade) e ainda em algumas propriedades relacionadas com a sua durabilidade (propriedades de transporte e penetração de cloretos).

Finalmente faz-se um resumo das principais fases de hidratação do cimento e da porosidade das pastas cimentícias de modo a se perceber melhor o efeito que a incorporação dos NTC podem ter no comportamento dos materiais cimentícios.

#### 4.5.1 Hidratação do cimento

Segundo Aitcin (2000) o processo de hidratação do cimento pode ser decomposto essencialmente em cinco fases. Na Figura 32 apresenta-se a curva de calor libertado que resulta de se misturar o cimento com a água e acompanha as reações de hidrólise e as reações exotérmicas de hidratação desenvolvidas. (Jolicoeur e Simard 1998).



**Figura 32** - Fluxo de calor de hidratação do cimento Portland (Batiston 2012).

**Fase I** – A primeira fase representa o início da hidratação. Quando se dá o contacto com água ocorre dissolvência dos compostos anidros que se consideram mais facilmente ionizáveis. Estas reações libertam uma enorme quantidade de calor que decresce rapidamente para valores pouco significativos, após poucos minutos. O potencial de hidrogénio (pH) alcança valores mais altos, o que favorece a dissolução dos silicatos e aluminatos, que provoca o aparecimento de iões, tais como o

cálcio e o hidróxido ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$ ), e o sódio ( $\text{Na}^+$ ), o potássio ( $\text{K}^+$ ) e o sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) (Jolicoeur e Simard 1998).

Uma vez que as concentrações de íons vão aumentar, dá-se início ao processo de cristalização de alguns compostos, mais propriamente a etringita e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que levam à formação de sedimentos sobre os grãos de cimento anidro e vão dificultar a propagação da água e dos íons na solução. Esta situação torna-se responsável pelo início do período de indução (Jolicoeur e Simard 1998).

**Fase II** – No período de indução ou dormente a taxa de hidratação diminui, mas o processo de hidratação do cimento continua na solução, embora ocorra muito lentamente. Esta fase que pode demorar algumas horas corresponde ao período de maior trabalhabilidade da pasta cimentícia, e é marcada pelas reações dos aluminatos que provocam o desenvolvimento dos cristais de etringita e o aumento da espessura da camada sobre os grãos anidros. Se existirem elevadas quantidades de  $\text{SO}_4^{2-}$  irá ocorrer recristalização da gipsite que provoca uma falsa presa, mas caso existam quantidades insuficientes haverá um aumento de C-A-H, causando presa imediata (Coutinho 2003).

Devido à dissolvência contínua dos sulfatos de cálcio, apesar de ser formar etringite a quantidade de  $\text{SO}_4^{2-}$  mantêm-se constante. Neste período ocorre uma menor libertação de calor o que leva a reduzidas velocidades das reações de hidratação e dissolvência (Odler 1998).

**Fase III** – Nesta fase ocorre um período de aceleração das reações com desenvolvimento da presa. Depois do período de indução, as reações sofrem uma aceleração, gerando mais calor de hidratação e a precipitação dos compostos sólidos. É neste período que se dá o início da presa do cimento.

Segundo Taylor (1990) e Jolicoeur e Simard (1998), a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  na solução diminui devido à formação de elevadas quantidades de C-S-H e hidróxido de cálcio (CH), resultantes da hidratação do silicato tricálcico ( $\text{C}_3\text{S}$ ). Grande parte da água da mistura é absorvida, proveniente da cristalização dos aluminatos e da constituição dos vários produtos hidratados, que leva a um aumento significativo da viscosidade da pasta de cimento. Os grãos de menores dimensões são completamente hidratados, enquanto os de tamanho médio e grande continuam o processo de hidratação formando C-S-H mais denso (Odler 1998 e Scrivener 2004).

**Fase IV** – Dá-se o período de desaceleração e endurecimento do cimento, em que os compostos desidratados são impedidos de se dissolver pelos hidratos precipitados. A taxa de hidratação sofre uma grande redução e o composto começa a adquirir resistência mecânica.

**Fase V** – À medida que a taxa de hidratação diminui a maior parte dos grãos de cimento já estão cobertos por compostos hidratados e os grãos de menores dimensões já foram totalmente hidratados, o que permite que o composto sólido comece a possuir uma forte resistência mecânica. As reações começam a ser em grande parte de natureza topoquímica, tendo este período a duração de alguns dias (Larbi et al. 1990).

#### 4.5.2 Porosidade na pasta cimentícia

A pasta cimentícia é composta por microcristais e elementos solidificados que se encontram ligados por uma massa porosa que contém vários espaços com alguns poros ou vazios (Paulon 2005).

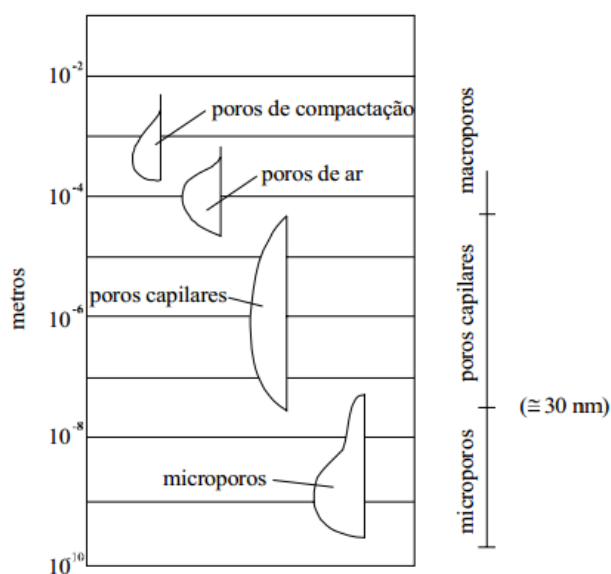
Os poros possuem várias dimensões e são constituintes da matriz de cimento. Segundo Kihara e Centurione (2005) à medida que se dá a hidratação do cimento ocorre a formação de poros, que podem ter as seguintes designações relativamente à sua origem e dimensões (Marcondes 2012):

- Macroporos – Aparecem devido a problemas de adensamento do betão e possuem dimensões superiores a  $10^{-5}$  m. São os poros de maiores dimensões resultantes da granulometria e do ar emulsionado com os componentes durante a amassadura e que não se conseguiram libertar durante a fase de compactação (Coutinho e Gonçalves 1994).
- Poros Capilares – Oscilam entre  $10^{-8}$  a  $10^{-5}$  m e quando se ligam entre si tornam-se os elementos fulcrais na permeabilidade da pasta de cimento endurecida, possibilitando a percolação da água e a carbonatação. São poros onde o excesso de água usado na amassadura do betão fica retido, uma vez que apenas cerca de 20 a 23% do peso do cimento em água vai ser consumida no processo de hidratação. Se o diâmetro destes poros for superior a  $5 \times 10^{-8}$  m, estes vão prejudicar a resistência mecânica e aumentar a permeabilidade, caso seja inferior têm efeitos importantes na retração e fluência. (Mehta e Monteiro, 2008)
- Poros de gel ou microporos – Possuem dimensões inferiores a  $10^{-8}$  m e vão depender do nível de cristalização dos produtos de hidratação, principalmente do C-S-H. Segundo Mehta e Monteiro (2008) dado se tratarem de poros muito pequenos, têm menor influência na resistência mecânica e na permeabilidade da pasta.

Os vazios capilares podem tomar valores entre 10 e 50 nm nas pastas de cimento hidratadas com uma baixa relação água/cimento. Porém, as pastas em que essa relação é alta os vazios capilares podem atingir dimensões entre 3 e 5  $\mu$ m (Mehta e Monteiro 2008).

Dadas as dimensões usuais dos NTC, é natural que este produto venha a ter uma maior atuação ao nível dos microporos e poros capilares de menor dimensão.

Na Figura 33 apresenta-se uma classificação dos poros de acordo com as suas dimensões.



**Figura 33** – Classificação dos poros segundo Setzer (1995).

#### 4.5.3 Trabalhos realizados com matrizes cimentícias reforçadas com NTC

Dado a juventude do tema e o custo devido à produção e aquisição de NTC, são ainda escassos os trabalhos realizados no domínio dos materiais cimentícios reforçados com NTC, cingindo-se essencialmente ao seu estudo em pastas e eventualmente em argamassas. Salienta-se a escassez de trabalhos encontrados na literatura consultada realizados em betão.

Nos parágrafos seguintes far-se-á alusão a alguns destes trabalhos, cujos resultados serão analisados mais tarde. Os trabalhos de Borba (2013), Marcondes (2012), Batiston (2007), Batiston (2012) e Al-Rub (2012) são descritos em maior pormenor, dado serem mais focados ao longo do presente trabalho.

Makar e Beaudoin (2003), utilizaram ultrassons em soluções de NTC juntamente com etanol num período de duas horas. Posteriormente, fizeram uso desse processo por mais cinco horas após efetuar a adição do cimento à solução. Após a evaporação do etanol e a secagem da mistura, recolheram as micrografias de MEV que permitiram visualizar os grãos de cimento cobertos pelos nanotubos de carbono. Contudo, foram notadas algumas alterações na superfície dos grãos de cimento, tendo sido atribuído esse facto ao processo de ultrassons. Por outro lado, outros investigadores, como Cwirzen et al. (2009), tentaram criar os NTC diretamente na superfície das partículas de cimento a fim de aumentar a sua dispersão e reduzir o tempo e o esforço de misturar e dispersar os nanotubos de carbono na pasta cimentícia.

Li et al. (2007) testaram várias soluções de ácido nítrico e sulfúrico em MWNT funcionalizados e não funcionalizados em compósitos de cimento. A relação água/cimento utilizada foi de 0,4 e os NTC

foram dispersos em água pura através da sonicação, tendo sido adicionado de seguida o cimento juntamente com um surfactante. Os resultados revelaram que as propriedades de compressão e flexão para os compósitos com MWNT funcionalizados foi apenas 4% superior aos compósitos que fizeram uso de MWNT não funcionalizados. As micrografias mostraram que a superfície dos MWNT funcionalizados foi coberta pelo composto C-S-H permitindo assim o aumento da sua resistência.

Cwirzen et al. (2008) utilizou duas soluções de ácido poliacrílico com goma-arábica a fim de dispersar MWNT funcionalizados e não funcionalizados com cimento. O uso de 0,8% de goma-arábica atrasou o processo de hidratação do cimento durante 3 dias, mas não causou qualquer tipo de problemas nas propriedades de resistência do material. De modo a avaliar as propriedades mecânicas do compósito foram realizados ensaios de flexão e compressão. O nanocompósito teve na sua composição 0,045% de MWNT alcançando uma melhoria na resistência à compressão da ordem dos 50% (ver 4.5.5.1).

Nasibulin et al. (2009) desenvolveram um processo que consistia numa etapa simples para criar nanotubos de carbono sobre as superfícies das partículas de cimento. O processo consistia em usar o gás acetileno como fonte de carbono através da técnica de decomposição de vapor químico. Foi usado um alimentador rotativo que tinha como objetivo fornecer o pó de cimento de uma forma contínua num tubo de quartzo. Após este procedimento, foram realizados trabalhos experimentais com a pasta cimentícia reforçada com NTC que resultaram em melhorias na resistência à compressão superiores a 100% e um aumento significativo na condutividade elétrica. Os autores analisaram pastas de cimento reforçadas com vários teores de NTC juntamente com aditivos à base de policarboxilato e observaram os melhores resultados para as composições com 0,3% de teor de NTC, sugerindo a existência de um teor ótimo de adição deste material em matrizes cimentícias (ver 4.5.7).

Shah et al. (2009) melhoraram as propriedades mecânicas dos compósitos de matriz cimentícia reforçada com NTC através de processos ultrassônicos com 0,1% de MWNT disperso em água com auxílio de surfactantes. Os resultados mostraram um aumento na resistência à flexão de 8 a 40% e um aumento no módulo de elasticidade de 15 a 55%.

Abu Al-Rub et al. (2012) e Tyson et al. (2011) avaliaram a incorporação de fibras de carbono e MWNT em diferentes concentrações na pasta de cimento, com relação água/cimento de 0,4. Os autores investigaram também o efeito da funcionalização dos NTC. Os resultados foram obtidos aos 7, 14 e 28 dias efetuando sempre a devida comparação com amostras de cimento puro. Os resultados mostraram que os compósitos de cimento e fibras de carbono tiveram, no geral, um melhor desempenho do que os compósitos de cimento e MWNT. Os MWNT não funcionalizados mostraram um atraso na obtenção da força antes dos 28 dias, mas em comparação com as amostras de cimento puro apresentaram grandes melhorias ao nível da ductilidade. Por outro lado, os MWNT funcionalizados mostraram degradação das propriedades mecânicas ao longo do tempo. Os autores atribuíram as causas da degradação à formação de produtos de hidratação fracos ou a componentes prejudiciais como a excessiva formação de etringita.

Luo et al. (2011) testaram concentrações de 0,1%, 0,5% e 1,0% de MWNT em pastas de cimento com sílica de fumo. A dispersão dos MWNT foi efetuada através de surfactantes e ultrassons. Os resultados dos ensaios aos 28 dias, apresentaram melhorias na resistência à flexão na ordem dos 44% para um teor de 0,5% de MWNT.

Hunashyal et al. (2010) efetuaram testes de flexão em vigas de betão reforçadas com MWNT. Os MWNT foram sujeitos a um processo de sonicação em separado com um surfactante durante um período de 90 minutos. A solução foi então misturada com o cimento e o uso de ultrassons foi repetido por mais 30 minutos. Os ensaios foram realizados aos 28 dias, sendo testadas quatro composições de pasta de cimento com relação água/cimento de 0,4 e teores de MWNT de 0,25%, 0,5%, 0,75% e 1,0% em peso do cimento. Os resultados mostraram melhorias na resistência, ductilidade e tenacidade. A resistência à flexão aumentou em cerca de 88% para as amostras com um teor de 0,75% de MWNT, face às amostras de cimento simples. Foi averiguado nos resultados que a ductilidade aumenta com o aumento do teor de MWNT nos compósitos.

Apenas alguns resultados mostram melhorias nas propriedades mecânicas dos materiais cimentícios reforçados com NTC, sendo o seu desempenho fortemente afetado pelo nível de dispersão atingido.

Chaipanich et al. (2010) avaliou a adição de 0,5% e 1,0% de NTC em argamassas de cimento Portland tendo feito uso da técnica de ultrassons a fim de se dar a sua dispersão em água (ver 4.5.5.1). Nesta pesquisa os autores usaram cimento com cinzas volantes e a resistência à compressão do compósito foi avaliada.

Li e Zhao (2005), avaliaram as principais propriedades mecânicas de argamassas de relação água/cimento de 0,45 produzidas com cimento Portland e 0,5% de NTC. (ver 4.5.5.1).

Brenner e Guan-Yu (2006), obtiveram resultados razoáveis com a incorporação de NTC em argamassas. Para a composição contendo NTC, água, areia e superplastificante à base de policarboxilato verificaram-se aumentos na resistência à compressão (ver 4.5.5.1).

Melo et al. (2011) analisaram argamassas com NTC previamente tratados com ácido nítrico concentrado a fim de se adicionar posteriormente radicais carboxilas. As argamassas foram concebidas com a utilização de surfactantes, como naftaleno e melanina, para permitir uma melhor dispersão dos NTC e reduzir o consumo de água (ver 4.5.5.1).

Ibarra et al. (2006) estudou argamassas produzidas com cimento e uma mistura com 2% de goma-arábica e 0,2% de MWNT (ver 4.5.5.3).

Gleize (2005) caracterizou a retração autógena e os efeitos provocados ao longo do tempo, de pastas cimentícias aditivadas com 0,02% de NTC (ver 4.5.5.4).

Hoheneder (2012) analisou a resistência à penetração de cloretos de betões reforçados com 0,3% de teor de NTC. A relação água/cimento utilizada foi de 0,3. As composições foram testadas

mecanicamente com diferentes níveis de exposição em soluções de água e cloreto de sódio. As composições foram expostas à água da torneira e a uma solução com 2% de cloreto de sódio (NaCl) durante 24 horas (ver 4.5.5.6).

Makar et al. (2005) e Marshall et al. (2006) verificaram a possibilidade dos NTC influenciarem no controle da fissuração, visto que, devido ao seu tamanho, distribuem-se melhor e impedem a propagação de fissuras, fazendo com que as fissuras geradas apresentem aberturas menores. No trabalho de Makar et al. (2005) foram usados 2% de teor de NTC em argamassas com uma relação água/cimento de 0,4 e um teor de 1% de aditivo plastificante (ver 4.5.6).

Konsta-Gdoutos et al. (2009) efetuaram uma comparação entre MWNT longos e curtos (ver 4.5.1). Os resultados obtidos mostraram que as proporções utilizadas nos ensaios afetavam as propriedades do compósito, sendo que a melhor resistência foi obtida com a utilização de 0,08% de MWNT curtos e com 0,048% de MWNT longos. Em outro estudo, Konsta-Gdoutos et al. (2010) defende que as propriedades mecânicas atingiram melhores resultados devido à utilização da sonicação na dispersão dos MWNT em solução (ver 4.5.1).

Borba (2013) estudou o uso de NTC na confecção de argamassas de reparo e analisou o seu efeito nas propriedades mecânicas e absorção de água (ver 4.5.5.5). Para este material, importa: obter boa resistência à tração, de modo a que o reforço não fissure na superfície de contato com o substrato; possuir boa aderência para não descolar da estrutura; ser impermeável a fim de evitar a entrada de agentes agressivos. Foram então doseados em laboratório dois tipos de argamassa de reforço, uma contendo 0,3% de teor de MWNT em relação à massa de cimento, e uma de referência, ou seja, sem este material, porém com a mesma trabalhabilidade e relação água/cimento de 0,35. O aditivo superplastificante foi adicionado às argamassas em diferentes dosagens para cada composição, a fim de manter a mesma trabalhabilidade. A quantidade de aditivo adicionado foi de 1,5% no caso da composição de referência e de 3,5% no caso da composição com adição de NTC disperso. Foram realizados ensaios de resistência à compressão e à tração por compressão diametral a fim de verificar as propriedades mecânicas das composições (ver 4.5.5.1).

Marcondes (2012) estudou a adição de NTC no betão, realizando ensaios de absorção, permeabilidade, penetração de cloretos e propriedades mecânicas. O objetivo do trabalho consistiu na análise do comportamento do betão produzido com a mistura de MWNT através de três diferentes tipos de dispersão. O teor de NTC utilizado foi de 0,3% em relação à massa de cimento e a relação água/cimento foi de 0,55. Foram analisadas quatro composições diferentes, a primeira denominada por REF é o betão de referência sem a adição de NTC, AQUA é uma composição preparada com o produto AQUACYL AQ0301 comercializado pela Nanocyl SA, que possui os NTC já dispersos em meio aquoso, o CD é um betão com a adição e dispersão prévia em água dos NTC através da sonicação juntamente com um aditivo superplastificante e o SD é uma mistura contendo apenas o NTC adicionado sem a pré dispersão no aditivo e sem o processo de sonicação. Foi avaliada a consistência das diferentes composições (ver 4.5.4), a resistência à compressão (ver 4.5.5.1), a

resistência à tração por compressão diametral (ver 4.5.5.2), a permeabilidade à água (ver 4.5.5.1), as propriedades de transporte (ver 4.5.5.5) e o ataque de cloretos (ver 4.5.5.6).

Batiston (2007) investigou os efeitos dos NTC em matrizes cimentícias. Foram estudadas as adições de três tipos de NTC em pastas cimentícias e avaliou-se a sua influência na retração autógena (ver 4.5.5.4). Em argamassa mediu-se a resistência à tração e a resistência à compressão axial. Para melhorar a dispersão dos NTC (ver 4.5.8) utilizou-se um processo de tratamento químico que possibilitou a incorporação de até 0,5% de NTC em massa de cimento nas várias composições. Na Tabela 12 apresentam-se os valores dos fatores de forma, assim como o diâmetro e o comprimento dos NTC utilizados nos trabalhos de Batiston (2007). Os fatores de forma obtidos por Batiston (2007) são comparados com os resultados obtidos por Gleize (2005).

**Tabela 12** - Fatores de forma dos NTC utilizados na pesquisa (Batiston 2007).

	NTC utilizados neste ensaio			Gleize (2005)
	NTC 1	NTC 2	NTC 3	
Diâmetro (nm)	40 - 60	40 - 70	240 - 500	2 - 3
Comprimento (µm)	0,5 - 2	5 - 15	5 - 40	10
L/d	17 - 50	125 - 375	10 - 166	3300 - 5000

Noutro trabalho, Batiston (2012) desenvolveu novas investigações na incorporação de NTC em matrizes cimentícias. Estudaram-se as modificações provocadas pela presença de NTC na matriz cimentícia, assim como metodologias de funcionalização (ver 3.6) para melhorar a interação entre os NTC e os produtos de hidratação do cimento de modo a aprimorar a sua dispersão na matriz (ver 4.5.8). Avaliaram-se as características reológicas das pastas através da técnica “squeeze flow” (ver 4.5.4). A resistência mecânica foi medida através de ensaios de resistência à compressão (ver 4.5.5.1) e resistência à tração (ver 4.5.5.2). Na pasta cimentícia foram utilizados quatro tipos de NTC e um tipo de NFI (nanofibras). Estes materiais diferenciam-se entre si pelo fator de forma, conforme indicado na Tabela 13. Todos os NTC e NFI foram sintetizados a partir do método de CVD e possuem grau de pureza entre 94% a 98%, tendo sido fornecidos na forma de pó seco. Segundo os fornecedores, as principais impurezas presentes nas amostras de NTC são o ferro seguido pelo carbono amorfo, com concentrações próximas de 4,3% e 3,0%, respetivamente.

As composições usadas nos ensaios para a determinação da tensão de escoamento e da viscosidade (ver 4.5.4) são denominadas de: REF (referência), sendo esta a pasta de cimento sem NTC; ST para pastas com NTC não funcionalizados; TP para pastas com NTC funcionalizados com peróxido de hidrogénio; TA para pastas com NTC funcionalizados com ácido nítrico e sulfúrico.

**Tabela 13** - Descrição dos NTC e da NFI (Batiston 2012).

Tipo	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Ø interno (nm)	Ø externo (nm)	Comprimento (µm)	Fator de Forma	Purificação (%)	Fornecedor
NTC N1	1,7 - 1,9	5 - 10	40 - 60	0,5 - 2	17 - 50	95 - 98	Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.
NTC N2	2,1	5 - 40	40 - 70	5 - 15	125 - 375	94	Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.
NFI N3	1,9	0,5 - 10	240 - 500	5 - 40	10 - 166	95	Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.
NTC N4	1,5 - 1,9	-	8 - 15	10 - 50	666 - 6250	95	CheapTubes, Inc.
NTC N5	1,5 - 1,9	-	20 - 30	10 - 30	333 - 1500	95	CheapTubes, Inc.

Al-Rub (2012) fez testes em argamassas. Este autor na sua pesquisa procura estabelecer diferenças entre os MWNT longos (NTC-L) e curtos (NTC-C), tendo usado no seu trabalho MWNT longos e curtos sem qualquer tipo de funcionalização, MWNT curtos funcionalizados com COOH e MWNT longos funcionalizados com OH. Foi analisado o módulo de elasticidade (ver 4.5.5.3) para diferentes composições aos 7, 14 e 28 dias.

#### 4.5.4 Principais propriedades no estado fresco

A adição de NTC à matriz cimentícia tem efeito na reologia das misturas. Na Figura 34 apresenta-se a comparação entre a consistência (abaixamento pelo cone de Abrams) de quatro composições estudadas por Marcondes (2012). Os resultados revelaram que a forma de dispersão, assim como a presença de NTC têm influência na consistência do betão. Na Figura 34, é possível verificar o aumento da consistência do betão para a composição AQUA e SD, uma vez que o seu abaixamento foi reduzido, enquanto que a composição CD em que os NTC apresentaram-se bem dispersos apresentou resultados idênticos aos do betão de referência.

A mistura em pó sem dispersão fez com que o abaixamento fosse alterado de 20 cm para 7 cm e a composição AQUA para 3 cm. O melhor resultado alcançado é o do betão CD, o qual com os NTC bem dispersos alcançou 18 cm de abaixamento. O melhoramento do abaixamento da composição CD pode estar relacionada com a eficiente dispersão do aditivo superplastificante em meio aquoso e a incorporação dos polímeros existentes nos aditivos à superfície dos NTC devido à utilização de sonicação.

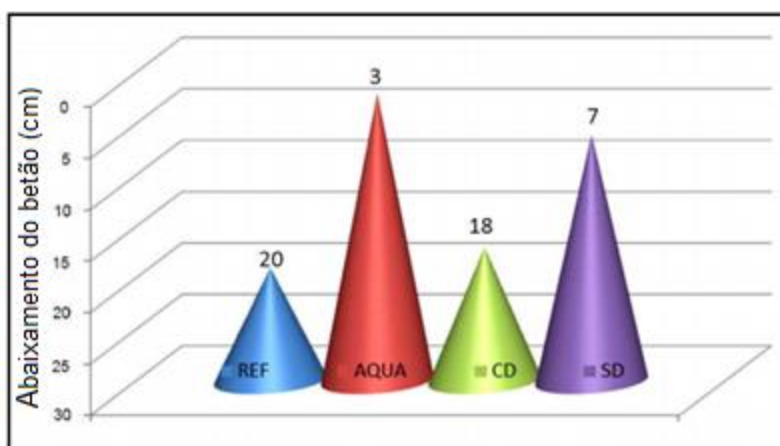


Figura 34 - Consistência pelo abaixamento do betão (Marcondes 2012).

Os resultados obtidos mostram uma grande dificuldade em reter a trabalhabilidade do betão com os NTC, indicando deste modo, que isso só é possível com a adição de aditivos químicos que aumentem a plasticidade do betão, dado a elevada exigência de água dos materiais com NTC.

Kowald (2004) verificou uma diminuição na trabalhabilidade das argamassas que continham NTC, especialmente quando estes foram funcionalizados. A utilização do ácido nítrico e sulfúrico levou à necessidade do uso de superplastificantes.

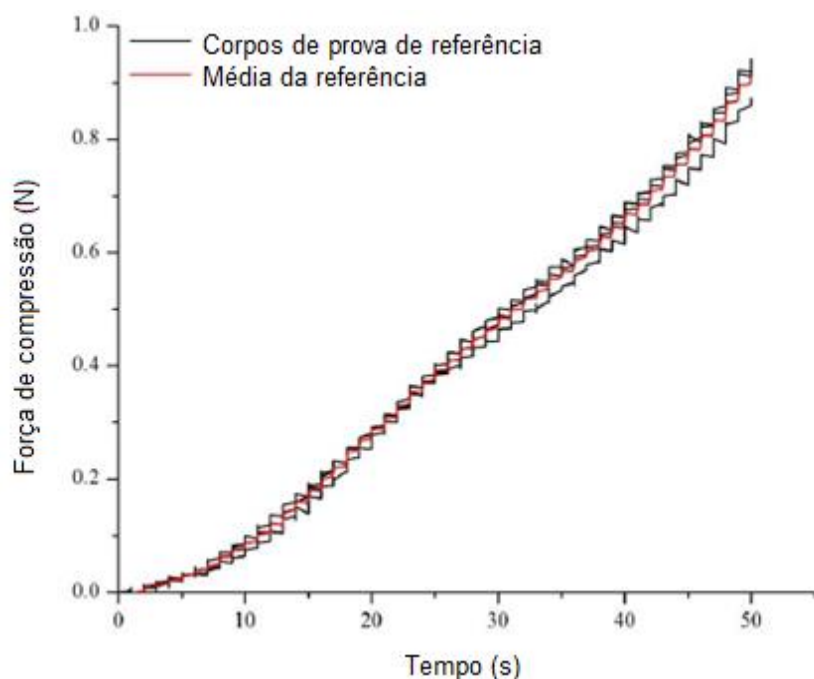
Meeten et al. (2000) avaliaram o comportamento reológico de pastas de cimento no estado fresco com NTC, acompanhando as alterações na trabalhabilidade da pasta, através da técnica de “squeeze flow”. A viscosidade e a tensão de escoamento do material foram estudadas através das Equações (1) e (2).

$$\eta = 64Ft / 3\pi(h^{-2} - h_0^{-2})D^4 \quad (1)$$

$$\tau_0 = 12hF / \pi D^3 \quad (2)$$

Onde F é a força (N), t é o tempo (s),  $h_0$  é a altura inicial (mm), h é a altura final (mm), D é o diâmetro da punção (mm),  $\eta$  é a viscosidade (MPa.s) e  $\tau_0$  é a tensão de escoamento (Pa).

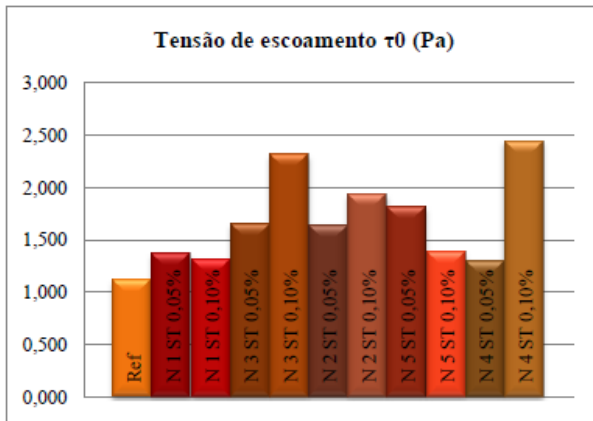
Os resultados obtidos mostram a influência da presença de NTC nas condições reológicas da pasta de cimento. A partir da curva de carregamento obtida no ensaio, Figura 35, foram obtidos valores para a tensão de escoamento e da viscosidade das misturas.



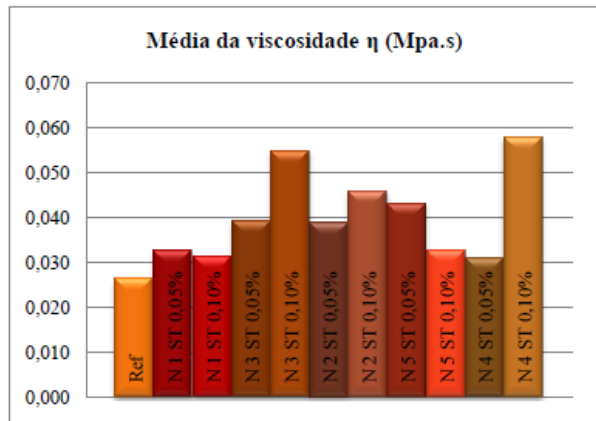
**Figura 35** - Exemplo de curva de carregamento obtida no ensaio de “squeeze flow”. Neste caso mostram-se três curvas e a representação da média obtida para a pasta de referência (Batiston 2012).

Num trabalho realizado por Batiston (2012) verificou-se através da adição de NTC funcionalizados ou não funcionalizados, que tanto a viscosidade como a tensão de escoamento sofreram um acréscimo. Os NTC tratados com peróxido de hidrogénio apresentaram o maior acréscimo entre as composições com teor de 0,05%, mas a diferença entre as funcionalizações não foi significativa. Para as composições com 0,10% de teor de NTC o facto de ter existido ou não funcionalização foi irrelevante na medida em que os resultados foram iguais para os NTC não tratados ou tratados com peróxido de hidrogénio, possuindo o mesmo aumento médio na tensão de escoamento, enquanto que nas composições funcionalizadas com ácido nítrico e sulfúrico este aumento foi menor.

A tensão de escoamento e a viscosidade das composições contendo nanotubos não funcionalizados não apresentaram uma tendência em relação ao teor de material adicionado, destacando-se os NTC tipo 4 que apresentaram maior diferença entre os teores de 0,05% e 0,10% (Figuras 36 e 37). Isto deve-se ao elevado fator de forma, que em média ronda o valor de 3500. As composições contendo NFI do tipo 3, apesar de um fator de forma mais baixo, também apresentaram um aumento significativo nos dois parâmetros calculados. Estas NFI detêm um diâmetro muito maior que os NTC, em média de 370nm, sendo estas de maior volume entre os materiais testados, o que interfere significativamente na interação das partículas na solução.



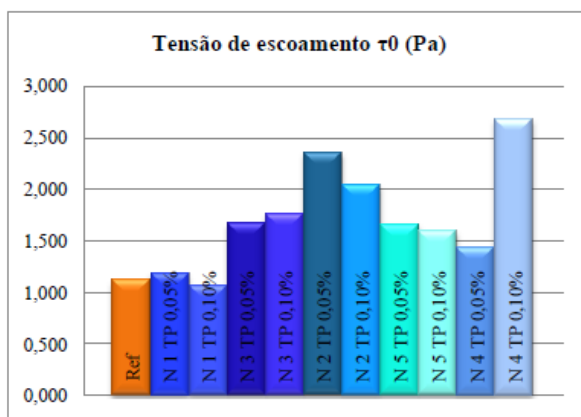
**Figura 36** - Tensão de escoamento para nanotubos não funcionalizados (Batiston 2012).



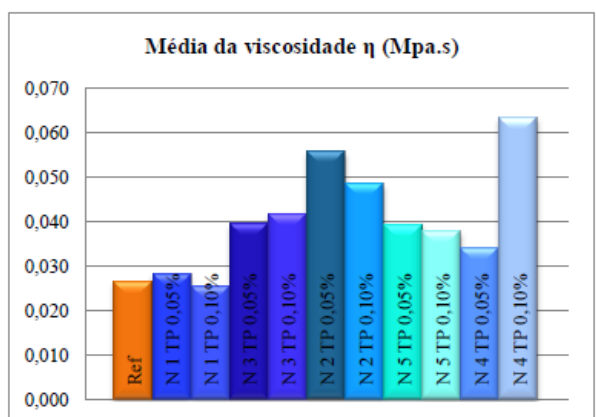
**Figura 37** - Viscosidade para nanotubos não funcionalizados (Batiston 2012).

Tanto a viscosidade como a tensão de escoamento das composições contendo nanotubos funcionalizados com peróxido de hidrogénio parecem não apresentar uma tendência em relação ao teor de nanotubos adicionado (Figura 38 e 39). Contudo, novamente os NTC tipo 4 parecem apresentar a maior diferença entre os teores, sendo esta variação atribuída ao fator de forma.

Contrariamente ao averiguado para os nanotubos sem funcionalização, as nanofibras tipo 3 não apresentaram uma variação tão grande quando funcionalizadas. Isso poderá estar relacionado com a interação com a água, que é fortemente melhorada com a funcionalização, permitindo assim que as partículas se dispersem e interajam isoladamente com o restante da solução, diminuindo o efeito na reologia da mistura.

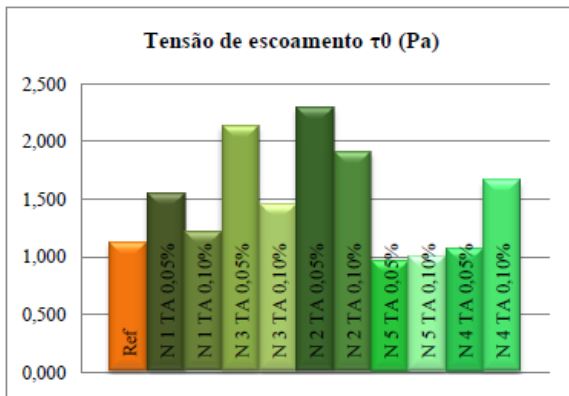


**Figura 38** - Tensão de escoamento para composições de nanotubos funcionalizados com peróxido de hidrogénio (Batiston 2012).

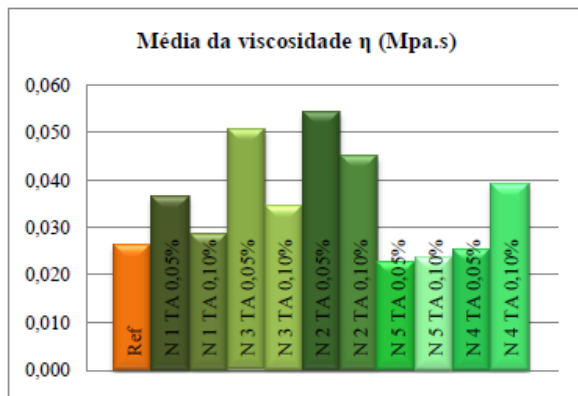


**Figura 39** - Viscosidade média das composições contendo nanotubos funcionalizados com peróxido de hidrogénio (Batiston 2012).

Os nanotubos funcionalizados com ácido nítrico e sulfúrico apresentaram, em média, viscosidade e tensão de escoamento inversamente proporcional ao teor de material adicionado, com exceção dos NTC tipo 4 e tipo 5 (ver 4.5.3), este último com diferença ínfima. A diferença de comportamento pode estar relacionada com o fator de forma, uma vez que estes dois nanotubos possuem fator de forma relativamente maior que os restantes (Figuras 40 e 41).

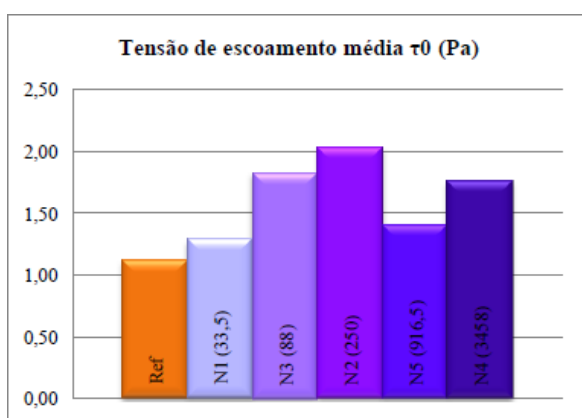


**Figura 40** - Tensão de escoamento para composições de nanotubos funcionalizados com ácido nítrico e sulfúrico (Batiston 2012).

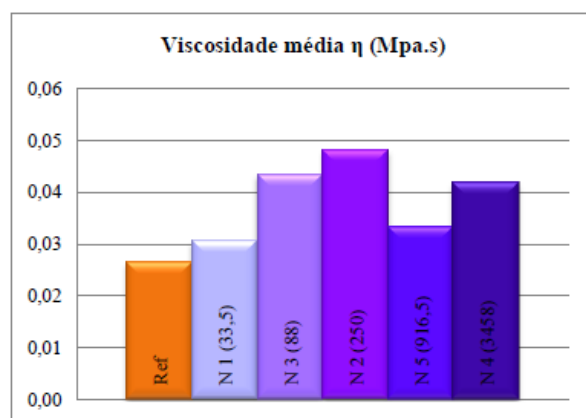


**Figura 41** - Viscosidade média para composições de nanotubos funcionalizados com ácido nítrico e sulfúrico (Batiston 2012).

Isolando-se a tensão de escoamento e a viscosidade e separando-as em grupos ordenados pelo fator de forma, observa-se que os valores são crescentes em relação a este fator dentro dos grupos fabricados pela mesma empresa, o que mostra a variabilidade de comportamento dos nanotubos dependendo dos parâmetros de produção (Figuras 42 e 43).



**Figura 42** - Tensão de escoamento média das composições em relação ao tipo de nanotubo, tendo em conta os valores dos fatores de forma entre parênteses (Batiston 2012).



**Figura 43** - Viscosidade média das composições separadas por tipo de nanotubo, tendo em conta os valores dos fatores de forma entre parênteses (Batiston 2012).

A reologia pode ser mais ou menos afetada, reduzindo-se os meios de viscosidade e tensão de escoamento em matrizes com melhor dispersão dos NTC. Porém, a introdução de NTC de elevada superfície deverá implicar sempre uma redução da trabalhabilidade dos materiais que terá de ser complementada pela incorporação de aditivos superplastificantes.

## **4.5.5 Principais propriedades no estado endurecido**

### **4.5.5.1 Resistência á compressão**

Chaipanich et al. (2010) estudaram a adição de 0,5% e 1,0% de NTC em argamassas de cimento Portland adicionado de cinzas volantes. Foi utilizado a técnica de sonicação durante 10 minutos a fim de se dar a dispersão dos NTC em água. Os resultados demonstraram que o uso de NTC permitiu elevar a resistência dos cimentos com cinzas volantes, tendo sido a maior resistência obtida com a adição de 1,0% de NTC no cimento com 20% de cinza volante, onde a resistência à compressão aos 28 dias atingiu um valor de 51,8 MPa, o que representa um acréscimo de 10% face à mistura sem NTC, que tinha uma resistência de 47,2 MPa.

Em argamassas com relação água/cimento de 0,3 reforçadas com NTC, Kowald (2004) verificou aumentos da ordem dos 7% na resistência à compressão para 7 dias e 12% para 14 dias. Para relações água/cimento superiores a 0,39 não foram observadas diferenças significativas.

Li e Zhao (2005), ao trabalharem com argamassa de cimento Portland reforçadas com 0,5% de NTC, obtiveram um aumento na resistência à compressão e à flexão na ordem dos 19% e 25%, respetivamente. As argamassas possuíam relação água/cimento de 0,45.

Brenner e Guan-Yu (2006), obtiveram resultados razoáveis com a incorporação de NTC em argamassas. Para a composição contendo NTC, água, areia e superplastificante à base de poliacrilato verificaram-se aumentos de 5,1% na resistência à compressão.

Batiston (2007), em argamassas com NTC, alcançou um aumento de 22% na resistência à compressão e cerca de 5% na resistência à flexão. Foi utilizado um teor de 0,5% de NTC funcionalizados com aditivos superplastificantes à base de poliacrilato e metilcelulose, com uma relação água/cimento de 0,45.

Borba (2013) através da incorporação de MWNT em argamassas de reforço (ver 4.5.3) não obteve diferenças significativas nos ensaios de resistência à compressão e resistência à tração por compressão diametral. Isto demonstra apenas que a adição de NTC não prejudicou as propriedades mecânicas das argamassas.

Cwirzen et al. (2008) obtiveram um aumento de 50% na resistência à compressão em pastas de cimento com relação água/cimento entre 0,25 e 0,4 com um baixo teor de NTC adicionado entre

0,045% e 0,15%. Foram utilizados NTC não funcionalizados e funcionalizados com radicais carboxilas.

Nasibulin et al. (2009) analisaram pastas de cimento reforçadas com 0,3% de teor de NTC juntamente com aditivos à base de policarboxilato e observaram ganhos de até duas vezes na resistência à compressão e uma redução de até 70 vezes na resistividade elétrica aos 28 dias.

Em argamassas reforçadas com NTC, Melo et al. (2011) obtiveram incrementos na resistência à compressão na ordem dos 34%. Os NTC foram previamente tratados com ácido nítrico concentrado a fim de se adicionar posteriormente radicais carboxilas. As argamassas foram concebidas com a utilização de surfactantes, como naftaleno e melanina, para permitir uma melhor dispersão dos NTC, reduzindo o consumo de água.

Batiston (2012) verificou que a presença de NTC na pasta de cimento provoca uma diminuição da resistência mecânica, contudo foi possível produzir amostras com elevada resistência à compressão, próximas de 100 MPa.

Na Figura 44, pode observar-se a disposição dos provetes onde é possível verificar a diferença na tonalidade existente entre os betões. Os betões que contêm NTC têm uma tonalidade mais escura do que os betões de referência.

Na Figura 46 apresentam-se os resultados obtidos por Marcondes (2012), tendo em conta betões reforçados com NTC em diferentes composições (AQUA, CD, SD, ver 4.5.3).



**Figura 44** - Disposição dos provetes (Marcondes 2012).



**Figura 45** - Realização do ensaio de resistência à compressão (Marcondes 2012).

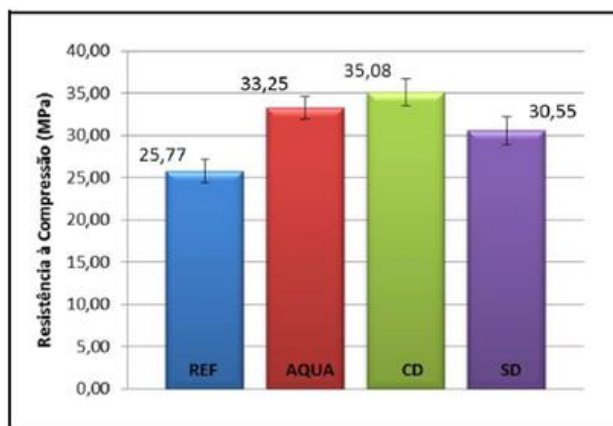


Figura 46 - Resistência à compressão (MPa) (Marcondes 2012).

Em geral verifica-se que em todos os casos onde se adicionou NTC existiram melhorias significativas na propriedade de resistência à compressão. A composição com maior aumento na resistência à compressão foi a CD, na qual se obteve um acréscimo de 37% na resistência quando comparado com o betão de referência. A composição AQUA apresentou um aumento de 30% e a SD de 19%.

Os resultados alcançados para a resistência à compressão nos ensaios realizados por Batiston, (2012) revelaram que, de forma geral, não ocorreram aumentos de resistência em pastas de cimento reforçadas com NTC. Os resultados para a resistência à compressão média por funcionalização mostram que não foram obtidas diferenças significativas entre as diferentes composições e a de referência. As composições com nanotubos sem funcionalização apresentaram uma diminuição na resistência quando o seu teor passa de 0,05% para 0,10%, sugerindo que a maior concentração de nanotubos reduz a dispersão e promove a heterogeneidade da matriz, favorecendo a formação de zonas fracas que facilitam a rutura do material (Figura 47). Quando funcionalizados o efeito foi contrário, o que comprova a melhoria na dispersão provocada pela funcionalização, resultando numa matriz com melhor homogeneidade. Contudo, as diferenças de classes, de tratamento e de teor, não são significativas.

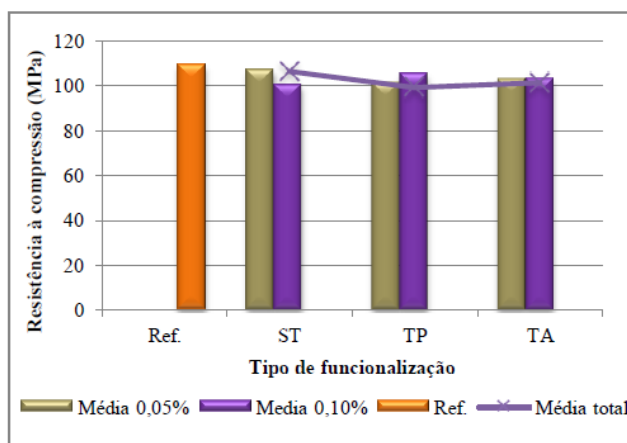
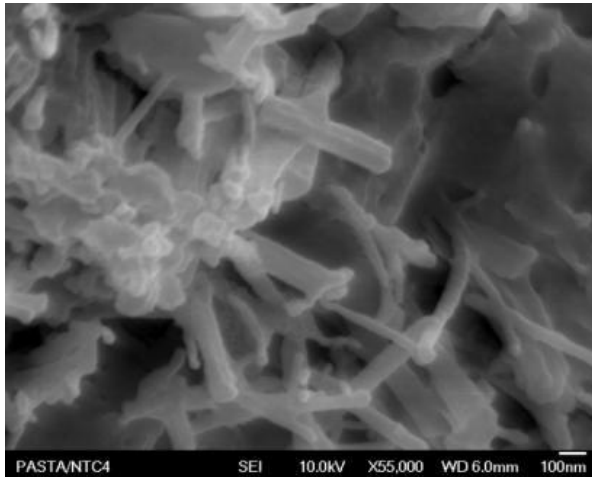
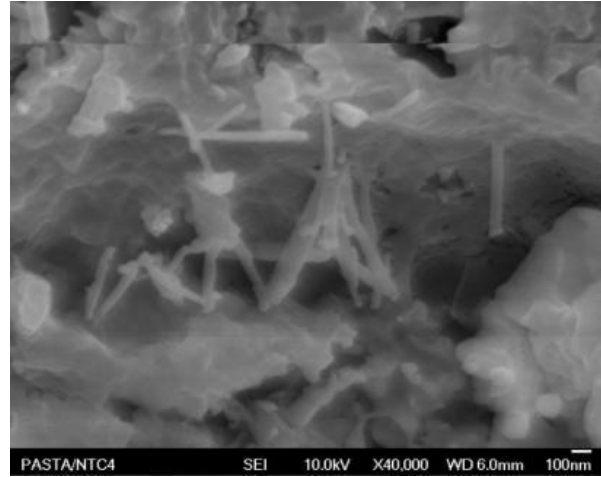


Figura 47 - Resistência à compressão média em relação ao tipo de funcionalização (Batiston 2012).

O decréscimo da resistência mecânica pode ser atribuída à falta de interação entre a matriz cimentícia e os nanotubos. Esta falta de interação evidencia-se através das imagens de microscopia eletrônica (Figuras 48 e 49), nas quais os NTC aparecem tenuemente aglomerados e não envoltos em material hidratado (Li, Wang e Zhao 2005). Nestas imagens verifica-se ainda que a dispersão dos NTC não foi totalmente adequada o que agrava ainda mais a heterogeneidade da matriz e contribui para a diminuição da resistência mecânica.



**Figura 48** - NTC tipo 4 funcionalizados com ácido nítrico e sulfúrico na matriz de cimento (Batiston 2012).



**Figura 49** - NTC tipo 4 funcionalizados com ácido nítrico e sulfúrico na matriz de cimento não envoltos em material hidratado (Batiston 2012).

#### 4.5.5.2 Resistência à tração

Melo et al. (2010) estudaram a resistência à compressão e à tração por compressão diametral de argamassas de cimento com MWNT fabricados através do método CVD, juntamente com a adição de um superplastificante à base de melamina-formaldeído. Os NTC foram purificados e posteriormente funcionalizados por meio de um tratamento químico que consistiu na utilização de 120 ml de ácido nítrico para uma porção de 3 gramas de NTC. Após os testes realizados em provetes cilíndricos, foi comprovado que para a matriz com 0,3% de NTC conseguiu-se obter um melhor desempenho face à matriz com 0,5% e o aumento da resistência à tração máximo foi de 21% aos 28 dias quando comparado com uma amostra sem NTC. Isto sugere a existência de um teor ótimo de adição deste material em matrizes cimentícias (Wansom et al. 2006).

No trabalho de Marcondes (2012) observou-se que a adição de NTC ao betão também provocou melhorias nos resultados de resistência à tração, sendo que o melhor resultado foi para a composição CD onde se conseguiu um ganho na resistência de 19%, seguido pelo betão SD com 17% e o AQUA com 6%. Apesar da composição SD ter os melhores valores no que diz respeito à resistência à tração, é aquela que possui o maior desvio padrão entre as amostras testadas.



Figura 50 - Rutura à tração por compressão diametral (Marcondes 2012).

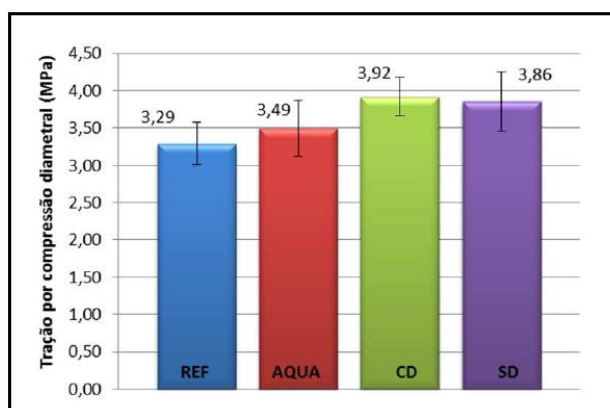
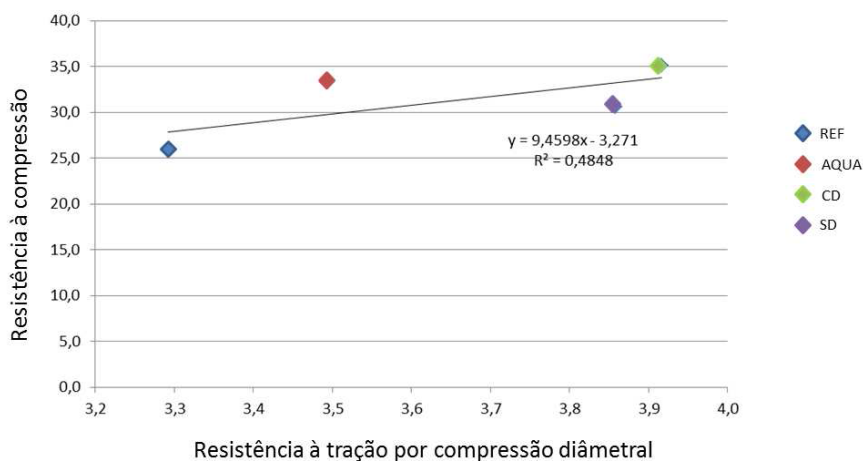


Figura 51 - Resistência à tração por compressão diametral (Marcondes 2012).

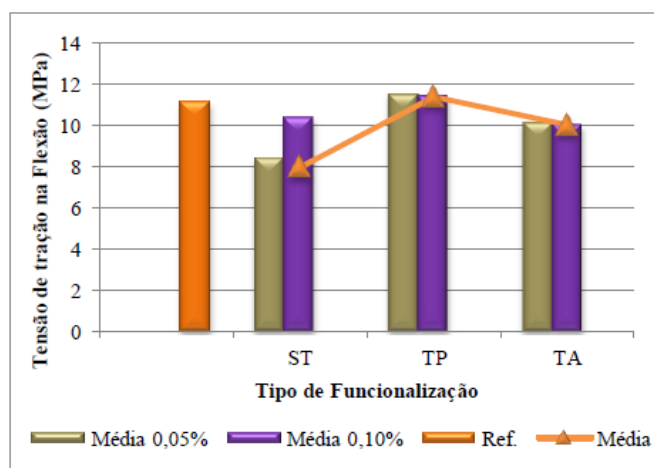
Efetuada uma comparação entre os resultados da resistência à compressão e à tração por compressão diametral, verificou-se que a composição REF apresentou uma relação entre as resistências igual a 12,7%. Para o betão AQUA a relação foi de 10,5%, para o CD 11,16% e para o SD de 12,6%. A adição de NTC manteve constante ou reduziu a relação entre a resistência à compressão e a resistência à tração do betão.

Na Figura 52 é possível visualizar o gráfico de correlação entre as resistências, chegando-se à conclusão, como seria de esperar, que à medida que se aumenta a resistência à compressão, a resistência à tração também aumenta. Existe um acréscimo de 0,5 MPa para cada 5 Mpa de aumento da resistência à compressão.



**Figura 52** - Correlação entre a resistência a compressão e tração por compressão diâmetroal (Marcondes 2012)

Nos resultados dos ensaios realizados por Batiston (2012), observou-se uma diminuição na resistência à tração das pastas contendo nanotubos de carbono, exceto para os nanotubos funcionalizados com peróxido de hidrogénio (Figura 53).



**Figura 53** - Tensão de tração na flexão média em relação ao tipo de funcionalização (Batiston 2012).

Os resultados obtidos indicam que os nanotubos funcionalizados com ácido nítrico e sulfúrico foram danificados de uma forma mais severa que os funcionalizados com peróxido de hidrogénio, prejudicando deste modo as características mecânicas dos nanotubos e consequentemente reduzindo a sua capacidade de absorção dos esforços impostos à matriz. Os nanotubos funcionalizados com peróxido de hidrogénio apresentaram uma maior densidade de defeitos superficiais. Estes defeitos servem de ancoragem para os nanotubos o que contribui para um aumento da resistência quando comparados às composições contendo nanotubos sem funcionalização ou funcionalizadas com ácido nítrico e sulfúrico.

Quando observados isoladamente por tipo de nanotubos verificou-se uma maior homogeneidade de resultados para a funcionalização com peróxido de hidrogênio, insinuando que este tratamento melhora as características da matriz.

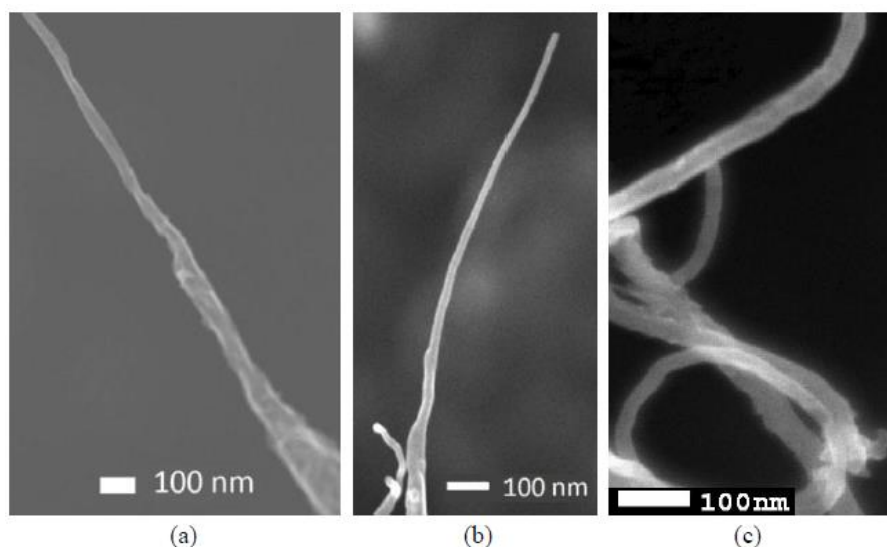
#### 4.5.5.3 Módulo de elasticidade

Os NTC possuem um módulo de elasticidade que pode atingir valores na ordem de 1 TPa e ao mesmo tempo possuírem grande flexibilidade transversal sem quebrar (Flahaut, 1999 e Fagan 2003).

As propriedades mecânicas dos NTC são únicas, com um elevado módulo de elasticidade e resistências que superam as dos aços de alta resistência em três e dez vezes, respectivamente. Condicionados pelo tipo de NTC e pela presença de defeitos, estes podem resistir até 63 GPa na resistência à tração e alcançar 1500 GPa para o módulo de elasticidade (Gao et al. 1998, Walter et al. 1999, Yu et al. 2000 e Thostenson et al. 2001).

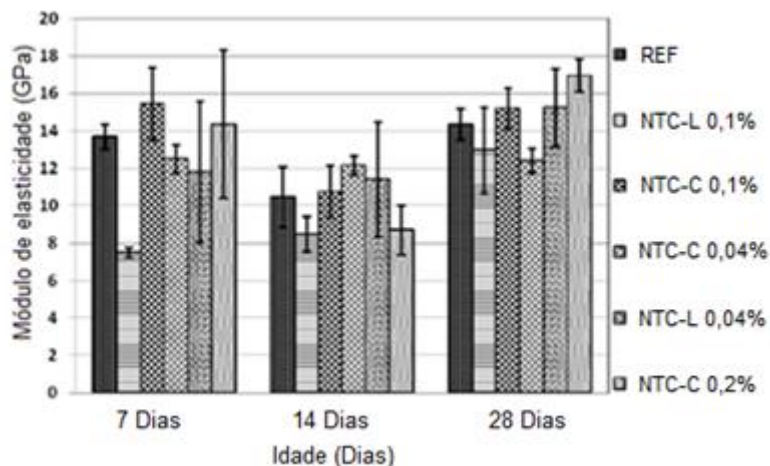
Ibarra et al. (2006) conseguiu melhorias no módulo de elasticidade ao adicionar ao cimento uma mistura com 2% de goma-arábica e 0,2% de MWNT, obtendo um aumento de 10% quando comparado com a composição de referência sem a goma-arábica e sem os MWNT.

Em seguida apresentam-se os resultados experimentais obtidos por Al-Rub (2012). De modo a avaliar os efeitos da funcionalização na superfície de MWNT curtos (COOH) e MWNT longos (OH) foram realizadas imagens MEV em grande ampliação. A Figura 54 permite fazer uma comparação entre os MWNT não tratados e tratados com COOH e OH. As imagens mostram que não houve danos visíveis (defeitos ou cortes) introduzidos nas superfícies das estruturas para qualquer um dos MWNT funcionalizados. Além disso, foram observadas características de superfície semelhantes, sem diferenças significativas entre os MWNT não tratados e os tratados.

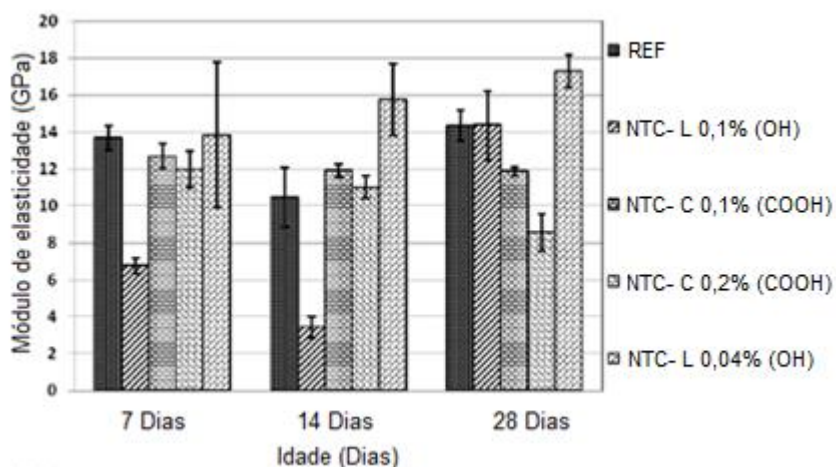


**Figura 54** - Imagens MEV para comparação, (a) MWNT não tratados, (b) MWNT curtos (COOH), (c) MWNT longos (OH) (Tyson 2010).

Os valores do módulo de elasticidade para a maioria das composições analisadas ao fim de 7 dias foram muito próximos do valor da composição de referência. No entanto os MWNT curtos com teor de 0,1% e 0,2% apresentaram um ligeiro aumento de 13% e 5%, respectivamente, em comparação com as pastas apenas com cimento normal.



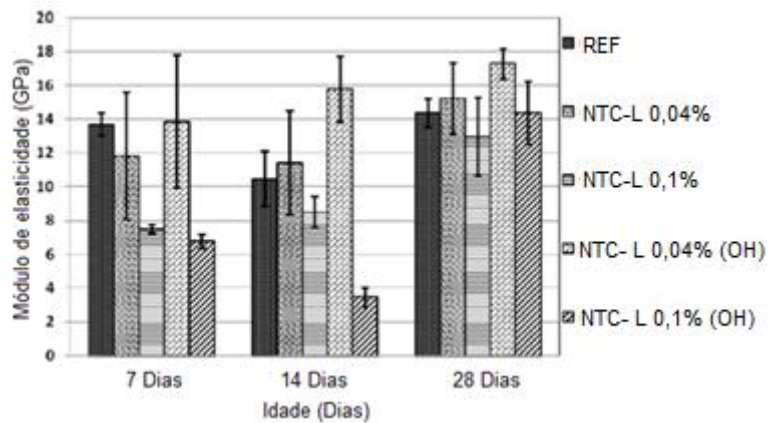
**Figura 55** - Média do módulo de elasticidade para pastas com cimento simples e para os compósitos com MWNT longos e curtos não funcionalizados (Al-Rub 2012).



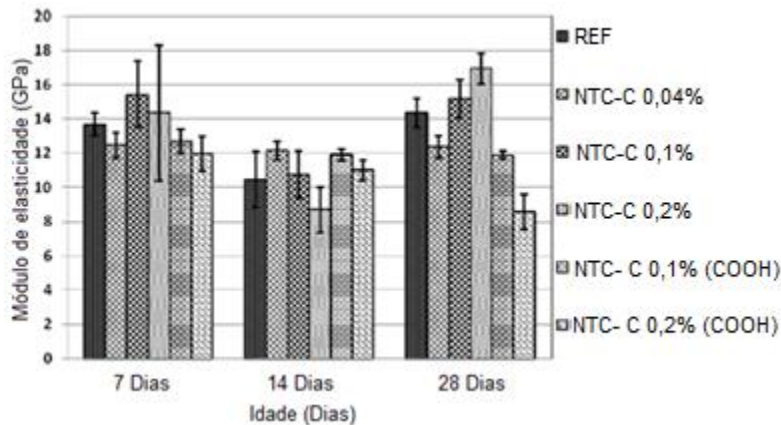
**Figura 56** - Média do módulo de elasticidade para pasta com cimento simples e para os compósitos com MWNT longos e curtos funcionalizados (Al-Rub 2012).

Os valores do módulo de elasticidade para a maioria das composições com NTC funcionalizados mantiveram-se perto dos valores da amostra de cimento normal. No entanto, os MWCNT (OH) com teor de 0,1% mostraram uma diminuição do módulo de elasticidade de 102% em comparação com a composição de referência (Figura 56).

As Figuras 57 e 58 mostram uma melhoria no módulo de elasticidade aos 28 dias para os nanocompósitos com MWNT longos face aos MWNT curtos, mas são apresentados resultados mais consistentes para os nanocompósitos com MWCNT curtos aos 7 e 14 dias.



**Figura 57** - Média do módulo de elasticidade para pastas com cimento simples e para os compósitos MWNT longos (Al-Rub 2012).



**Figura 58** - Média do módulo de elasticidade para pastas com cimento simples e para os compósitos MWNT curtos (Al-Rub 2012).

Os resultados experimentais estudados para as diferentes composições mostraram claramente a variação nas propriedades mecânicas entre os MWNT curtos e longos, funcionalizados e não funcionalizados ao longo do tempo (Tabela 14). Percebe-se que os NTC em concentrações muito pequenas podem mudar e variar o comportamento da pasta de cimento.

Outro aspecto importante é a rigidez dos compósitos, sendo que a dos nanofilamentos não funcionalizados também foi analisada e pôde-se verificar a diminuição entre 5% e 39% aos 7 e 14 dias. Aos 28 dias, a rigidez aumenta 25% nas composições não funcionalizadas. Este aumento retardado da rigidez é atribuído à ligação entre os nanofilamentos e o cimento. No entanto, para o tratamento de nanofilamentos, a tendência mostra um enfraquecimento da rigidez em relação à idade. Aos 28 dias, a rigidez diminuiu de 66% para composições tratadas com ácido. Isto mostra claramente que o tratamento de nanofilamentos no seu estado atual, dentro de materiais cimentícios, reduz a rigidez em relação à idade. Em alguns casos, a rigidez e a resistência podem melhorar, no entanto, de uma forma geral, a adição de nanofilamentos dificulta o desempenho da pasta de cimento (Tyson, 2010).

**Tabela 14** - Média do módulo de elasticidade para composições MWNT funcionalizadas e não funcionalizadas (GPa) (Al-Rub 2012).

Composições	7 Dias	14 Dias	28 Dias
Cimento simples (REF)	13,69	10,47	14,38
0,04% MWNT curtos	12,49	12,17	12,40
0,1% MWNT curtos	15,45	10,77	15,20
0,2% MWNT curtos	14,36	8,72	16,98
0,04% MWNT longos	11,83	11,43	15,25
0,1% MWNT longos	7,51	8,50	12,99
0,1% MWNT curtos (COOH)	12,71	11,93	11,90
0,2% MWNT curtos (COOH)	11,99	11,02	8,58
0,04% MWNT longos (OH)	13,87	15,78	17,30
0,1% MWNT curtos (OH)	6,79	3,48	14,39

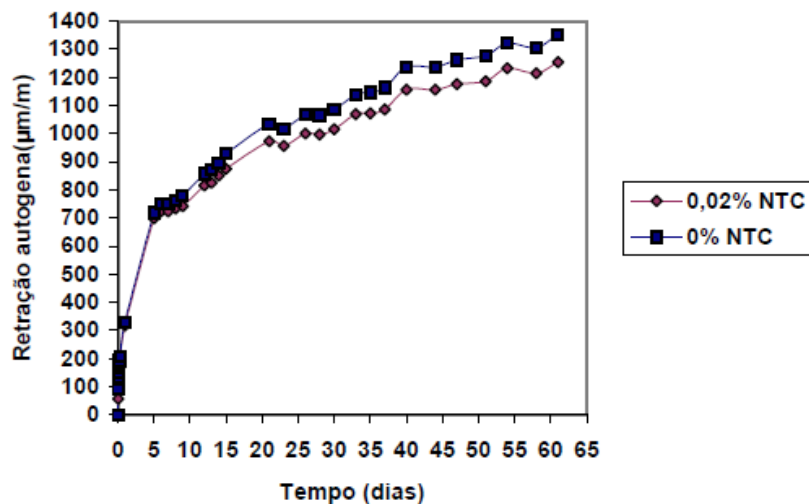
#### 4.5.5.4 Retração e fluência

O desenvolvimento de tecnologias para o melhoramento das características físicas e químicas dos cimentos, o aparecimento dos adjuvantes químicos, o estudo de novos materiais e uma maior compreensão da estrutura e do comportamento do cimento tem trazido várias melhorias a este material. Ainda assim existem muitos obstáculos causados por fenômenos como a retração e a fluência que limitam o seu uso e comprometem a segurança das estruturas à base de materiais cimentícios.

A possibilidade de controlo da fluência, a diminuição da retração e o aumento da resistência mecânica são alguns exemplos do que pode ser desenvolvido através da aplicação dos NTC nas matrizes de cimento. Contudo, a informação relativamente a estas propriedades ainda é muito recente e necessita de ser muito mais explorada.

No entanto existem relatos de que a incorporação de NTC na matriz de cimento provoca uma redução substancial na retração (Ferro et al. 2011).

Segundo Gleize (2005), a adição de 0,02% de NTC em pastas cimentícias apresenta uma tendência de redução da retração autógena. Esta redução está ligada ao endurecimento da estrutura uma vez que nos seus ensaios experimentais este efeito tornou-se mais acentuado com o tempo, como pode ser visualizado na Figura 59.



**Figura 59** - Efeito da incorporação de 100mg de NTC na retração endógena da pasta de cimento (Gleize 2005).

Batiston (2007) realizou ensaios de modo a avaliar a retração autógena de pastas de cimento reforçada com NTC. Estes foram realizados em provetes com idade entre 24 e 200 horas após a mistura. Os resultados sugerem que os NTC não provocam grande influência na retração autógena, tendo até uma tendência de aumento da retração como pode ser visualizado nas Figuras 60 a 63. Isto ocorre provavelmente devido à aceleração das reações de hidratação na presença dos NTC e pela nucleação heterogênea, que provoca um aumento da retração autógena pela formação de uma quantidade maior de hidratos, que por sua vez é compensado pelo reforço da estrutura da pasta de cimento hidratado (mais rígida), resultando numa pequena diferença na retração autógena.

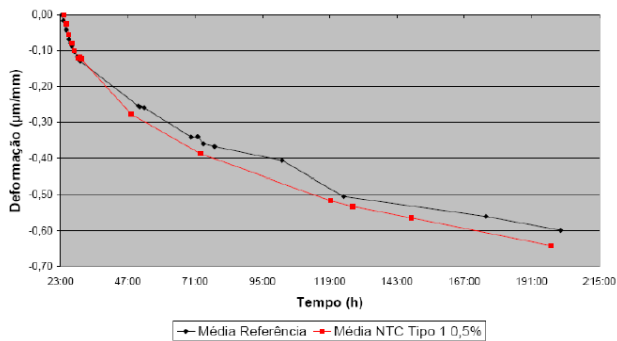
Gleize (2005) obteve uma redução na retração autógena utilizando NTC de diâmetro de 2 a 3 nm e comprimento médio de 10µm. Esta redução mostrou-se constante à medida que ia repetindo a realização dos seus ensaios, o que mostra que o fator de forma também pode estar relacionado com a melhoria desta característica (ver 4.5.3). Contudo, para a composição com teor de 0,25% de NTC tipo 1, que apresenta um fator de forma baixo, apresentou uma redução de 8% na retração autógena comparado com a mistura de referência, o que contraria a tendência mostrada pelas outras amostras.

Existem duas hipóteses distintas de modo a explicar a retração autógena das pastas de cimento reforçadas com NTC. A primeira baseia-se na existência de defeitos nos NTC, que poderiam atuar de três formas.

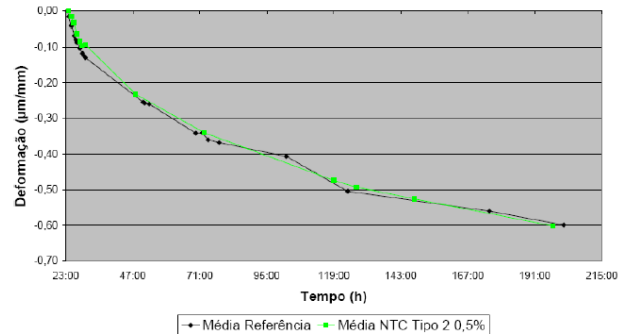
- Na diminuição da porosidade média, o que provocaria o aumento dos efeitos da depressão capilar e conseqüentemente da retração autógena;
- Na aceleração da hidratação levando à formação de quantidades de hidratos mais elevada e novamente aumentando a retração autógena;
- Atuando como nanoreforço da estrutura, reduzindo a retração e gerando um efeito compensatório em relação aos fatores anteriores.

A segunda assenta no facto de os NTC não possuírem nenhum efeito sobre a velocidade de hidratação nem na porosidade, não atuando sobre a retração autógena. Este acontecimento pode ocorrer devido a fatores como:

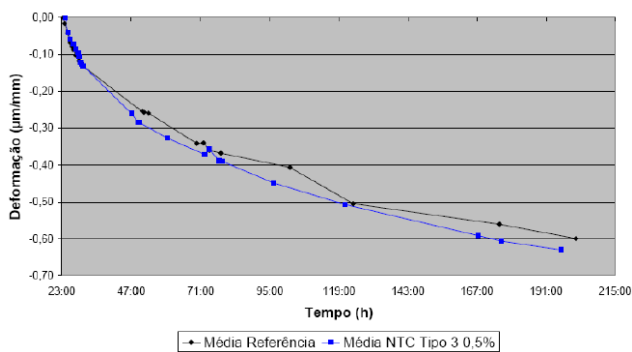
- Baixo teor na mistura;
- Dispersão não otimizada;
- Não atuarem como nanoreforço, sendo a porosidade a principal responsável pelo comportamento na matriz.



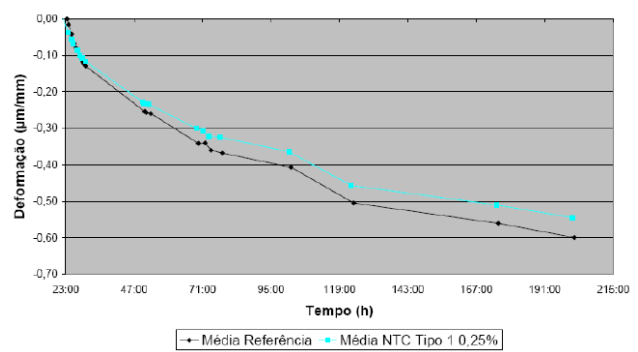
**Figura 61** - Comparação entre a retração autógena média da pasta referencial e da pasta com 0,5% de NTC tipo 1 (Batiston 2007).



**Figura 60** - Comparação entre a retração autógena média da pasta referencial e da pasta com 0,5% de NTC tipo 2 (Batiston 2007).



**Figura 63** - Comparação entre a retração autógena média da pasta referencial e da pasta com 0,5% de NTC tipo 3 (Batiston 2007).



**Figura 62** - Comparação entre a retração autógena média da pasta referencial e da pasta com 0,25% de NTC tipo 1 (Batiston 2007).

#### 4.5.5.5 Propriedades de transporte

De acordo com Helene (1993), os agentes agressivos podem ser transportados para dentro do betão através de mecanismos de absorção capilar, difusão, permeabilidade e migração, tendo perfeita noção que a ação destes mecanismos se for realizada em conjunto é mais gravosa. Torna-se então importante investigar o efeito da adição de NTC nas propriedades de transporte no betão e as

melhorias que daí advêm. A forma principal de propagação de agentes agressivos no betão é através da sua rede porosa, sendo frequentemente usada a absorção capilar para a sua caracterização.

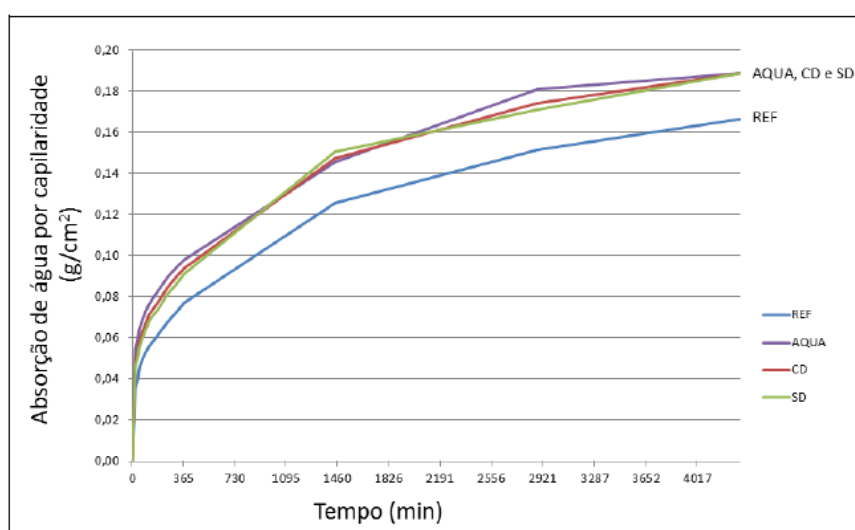


**Figura 64** - Execução do ensaio de absorção por capilaridade (Marcondes 2012).



**Figura 65** - Realização do ensaio de absorção por imersão (Marcondes 2012).

No trabalho realizado por Marcondes (2012) houve um aumento da absorção capilar em todas as composições que continham NTC devendo-se provavelmente ao aumento dos poros capilares no betão. Como pode ser observado (Figura 66), foi a composição de referência que obteve o melhor resultado. Contudo, a presença de NTC poderá ter originado um refinamento dos poros, alterando os macroporos para microporos, já que no ensaio por imersão os resultados obtidos revelaram uma menor penetração da água nas composições com NTC.



**Figura 66** - Absorção de água por capilaridade entre as amostras (g/cm²) (Marcondes 2012).

Analisando a Figura 67, é possível verificar que as composições com NTC apresentaram melhorias no que diz respeito às propriedades de absorção por imersão. Marcondes (2012) avança com a hipótese desta situação ter sido causada pelo aumento do número de poros capilares eficazmente distribuídos, provocando o aumento da microporosidade e diminuição da macroporosidade.

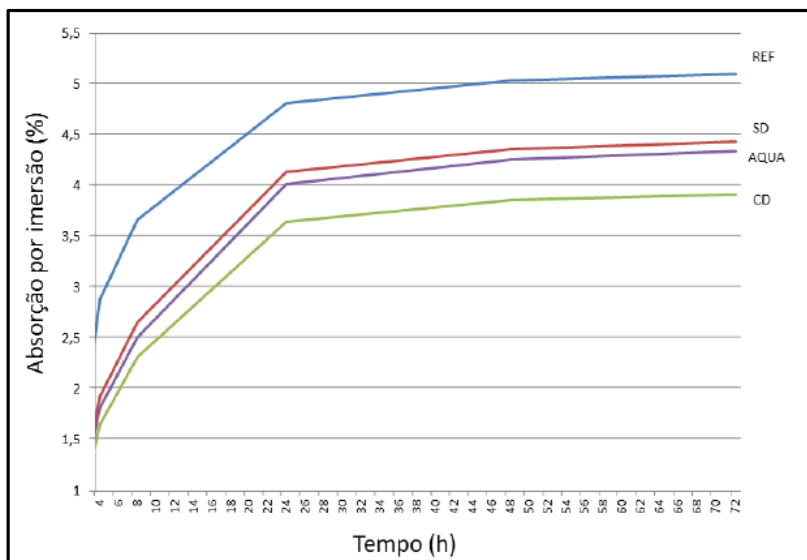


Figura 67 - Absorção por imersão (%) por tempo (h) (Marcondes 2012).

Borba (2013) em relação à absorção de água por imersão nas suas composições estudadas (ver 4.5.3) obteve uma redução de 25% nas argamassas com adição de NTC.

A absorção de água pelo método do tubo de karsten é observada com o intuito de agregar mais informação acerca da absorção de água do betão produzido com a adição de NTC (Figura 68). Os resultados podem ser observados na Figura 70 em que se nota que os piores casos foram obtidos pela composição de referência e SD, demonstrando a redução da absorção com a adição dos NTC. Este ensaio evidenciou a importância da dispersão dos NTC, demonstrando a alteração que esta provoca nos betões. A amostra na qual não houve dispersão de nanotubos foi a que piores resultados apresentou.

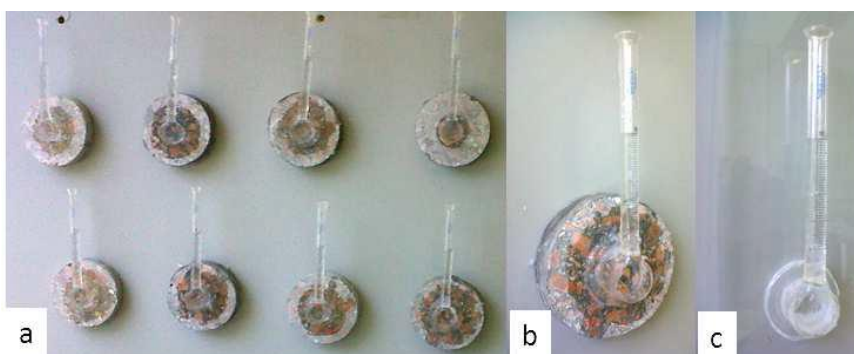
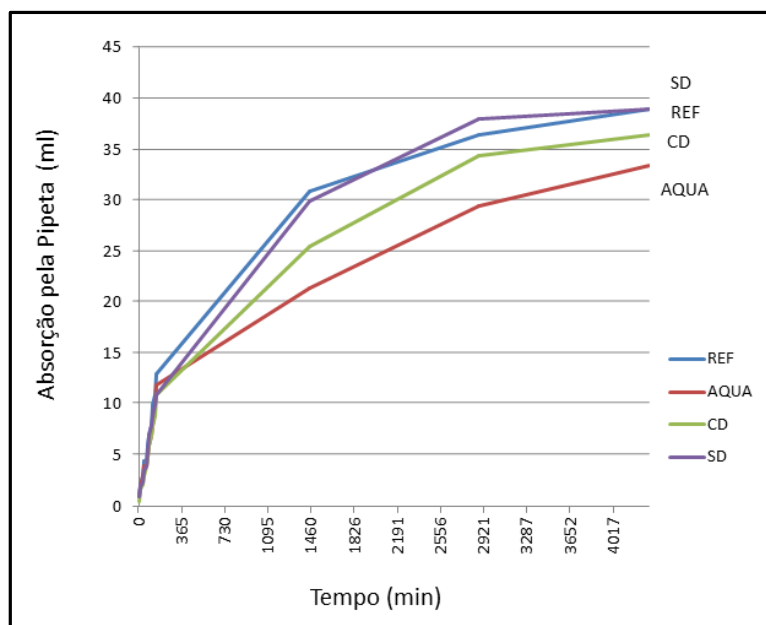


Figura 68 - Ensaio de absorção de água pelo método do tubo de karsten, a) Posicionamento das pipetas, b) Detalhe da pipeta, c) Pipeta fixada em vidro (Marcondes 2012).



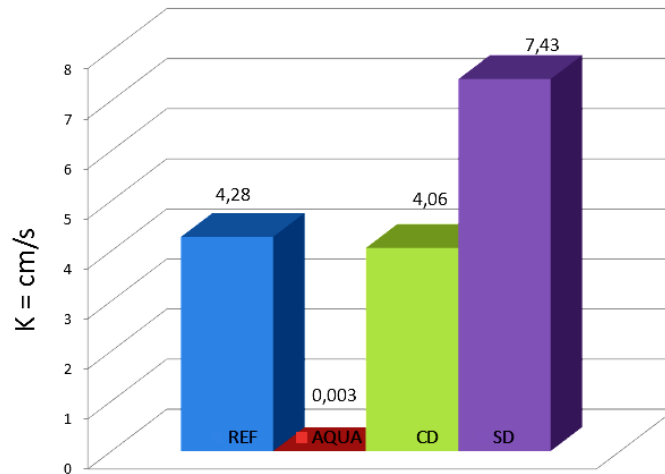
**Figura 69** - Absorção pelo método da pipeta (Marcondes, 2012).

Os resultados dos ensaios de absorção por capilaridade são inversamente proporcionais aos resultados de absorção por imersão (Figura 69). É possível que este acontecimento esteja relacionado com o maior refinamento dos poros do betão com NTC. Na relação estabelecida entre a absorção capilar e a resistência à compressão, o aumento da capilaridade não influenciou, nem provocou uma redução na resistência quando foram adicionados os NTC.

Segundo Mehta e Monteiro (2008), os macroporos têm influência na resistência mecânica do betão. Os resultados sugerem que os NTC provocam um refinamento dos poros, reduzindo o volume de macroporos, causando o aumento da resistência à compressão.

#### 4.5.5.5.1. Permeabilidade

Marcondes (2012) verificou que a composição mais eficiente quanto à permeabilidade à água foi a AQUA, seguida pela composição CD, REF e SD. Os resultados obtidos permitem afirmar que a eficiência da dispersão dos NTC influencia a permeabilidade do betão. A composição AQUA diminuiu em cerca de 99,9% a permeabilidade do betão quando comparada com a de referência. Já a composição CD possibilitou uma ligeira redução na permeabilidade de 5%. Na Figura 70 podem ser observados os resultados alcançados para os coeficientes de permeabilidade (K) de cada amostra. Salienta-se a importância da eficiência da dispersão, observando-se uma permeabilidade muito baixa no betão AQUA (ver 4.5.3).



**Figura 70** - Coeficiente de permeabilidade por amostras ( $K \times 10^{-11}$ ) (Marcondes, 2012).

#### 4.5.5.6 Resistência à penetração cloretos

No que diz respeito à durabilidade das estruturas de betão armado, sabe-se que quanto menos permeável for a estrutura, menos vulnerável estará à penetração dos cloretos. Salienta-se que os iões cloretos são considerados uma das principais causas da corrosão de armaduras em estruturas de betão armado.

Segundo Gentil (1996), o betão que envolve a armadura, quando realizado sem os devidos cuidados, pode não ser eficaz e não funcionar como uma barreira perfeita, deixando deste modo, as armaduras sujeitas a ataques de iões agressivos ou de substâncias ácidas existentes na atmosfera, causando danos e degradação. O dióxido de carbono e os iões cloretos são os principais agentes agressivos responsáveis pelos danos causados nas armaduras.

Quando os cloretos penetram no betão, eles podem destruir de forma localizada a camada protetora sobre a armadura. De acordo com Vieira (2003), os cloretos podem possuir várias origens, podem estar incorporados no betão devido às misturas dos componentes (aditivos, brita, água e areia), ou serem induzidos pela penetração exterior, através de ambientes marinhos ou sais de degelo usados em países de climas frios.

A quantidade de cloretos é incrementada ao longo do tempo chegando a atacar toda a superfície da armadura, alcançando graves e rápidas corrosões (Polder e Peelen 2002).

Os cloretos podem ser encontrados no estado sólido ou dissolvidos em água. Quando estão no estado sólido, estes depositam-se na superfície do betão até que a chuva os dissolva e proporcione o transporte para o interior da estrutura (Medeiros 2008).

Missau (2004) faz referência à possibilidade do ensaio de migração refletir apenas a resistividade do betão em vez da resistência à penetração dos cloretos. No entanto se isto se verificar, é possível que a alteração na resistividade do betão provocada pela adição dos NTC seja o principal fator de influência neste tipo de ensaio.

Na Figura 71 apresenta-se os resultados obtidos por Marcondes (2012) com base no ensaio de migração de cloretos especificado na ASTM C 1202. Verifica-se que a eficiência da dispersão teve influência na quantidade de carga que passou durante o ensaio.

Comparando os resultados obtidos com as metas preconizadas na ASTM C 1202, indicadas na Tabela 15, é possível notar que para todos os casos estudados com NTC os valores indicam alta possibilidade de penetração de cloretos, uma vez que a carga para todos os casos está acima de 4000 Coulombs. Apenas a amostra de referência alcançou valores mais baixos, mas ainda assim representa um risco moderado na penetração dos cloretos.

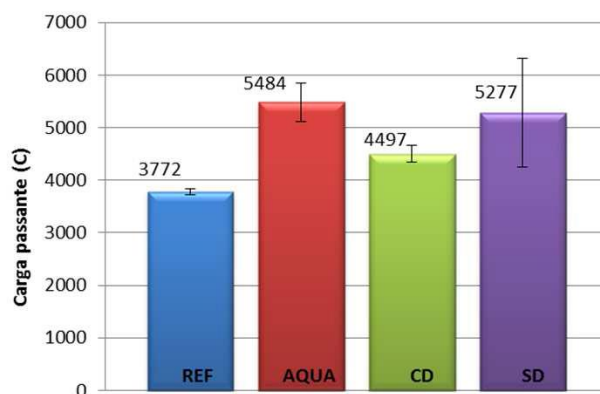


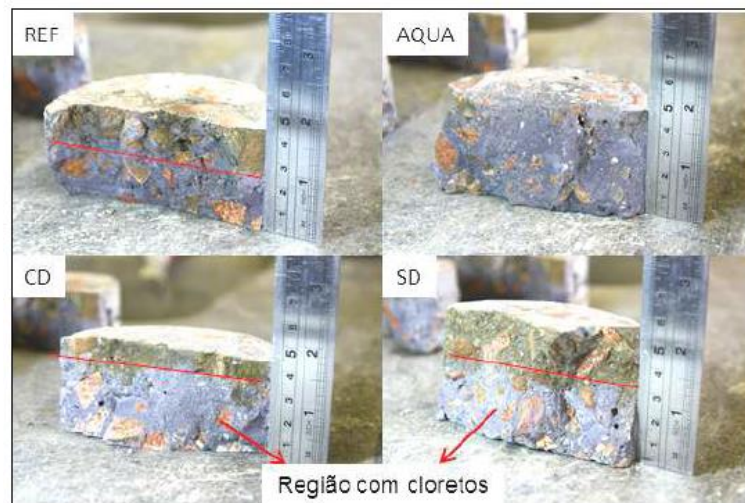
Figura 71 - Valor de carga passante (Coulombs) (Marcondes 2012).

Tabela 15 - Penetração baseada na carga passada no ensaio (ASTM C 1202/2005).

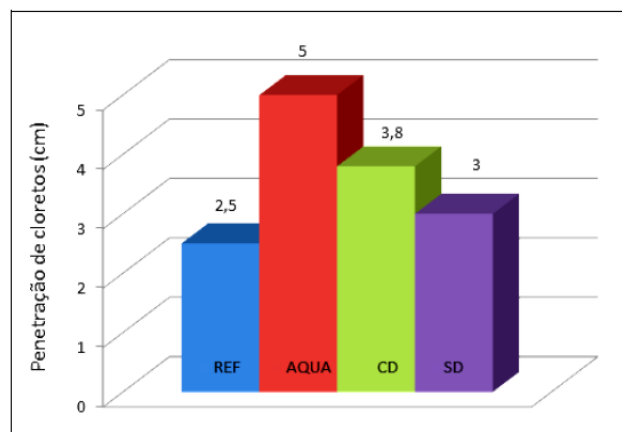
Penetração de íões cloreto baseado na carga passada no ensaio	
Carga passada (Coulombs)	Risco de penetração de íões cloreto
> 4000	Alto
2000 - 4000	Moderado
1000 - 2000	Baixo
100 - 1000	Muito baixo
< 100	Desprezível

Ao aplicar a solução de nitrato de prata sobre as amostras foi possível visualizar que não houve mudanças na tonalidade da composição AQUA, evidenciando a maior penetração de cloretos. A

medição da penetração de cloretos pode ser observada na Figura 72 e os seus resultados apresentados na Figura 73.



**Figura 72** - Medida da penetração de cloretos com solução de nitrato de prata (Marcondes 2012).



**Figura 73** - Profundidade de penetração de cloretos (Marcondes 2012).

Os resultados mostraram a mesma tendência na penetração dos cloretos quando comparados com o ensaio de carga passada para todas as amostras, com exceção da composição SD que obteve alto valor de carga e baixo valor de penetração. Este resultado contraditório pode dever-se à ineficiência da dispersão dos NTC.

Hoheneder (2012) analisou a resistência à penetração de cloretos de betões reforçados com 0,3% de teor de NTC. A relação água/cimento utilizada foi de 0,3. As composições foram testadas mecanicamente com diferentes níveis de exposição em soluções de água e cloreto de sódio. As composições foram expostas à água da torneira e a uma solução com 2% de cloreto de sódio (NaCl). A absorção média de água e de cloretos para a composição de referência sem os NTC foi de 1,30% e 1,57%, respetivamente e para a composição reforçada com NTC foi de 2,83% e 3,40%, respetivamente.

A composição que obteve melhores resultados e absorveu menos água e menos cloretos foi a de referência. De acordo com o autor este resultado deveu-se ao facto de a adição de NTC ter afetado a trabalhabilidade da composição provocando a criação de espaços vazios e, portanto, uma maior absorção.

#### **4.5.6 Microestrutura**

A microestrutura da pasta cimentícia pode ser analisada através de microscopia eletrónica. Flahaut et al. (2000) obteve imagens de microscopia de varrimento elétrico (MEV) em compósitos de óxido de ferro e NTC a fim de estudar a sua microestrutura.

De acordo com Gallé (2001), quando as amostras são secas em laboratório a temperaturas de 105°C permite-se a estimativa da porosidade total. Apesar de ser uma técnica eficiente na remoção da água não ligada, mostra-se desapropriada para o estudo da microestrutura em pastas cimentícias devido a mudanças impostas à amostra durante a secagem.

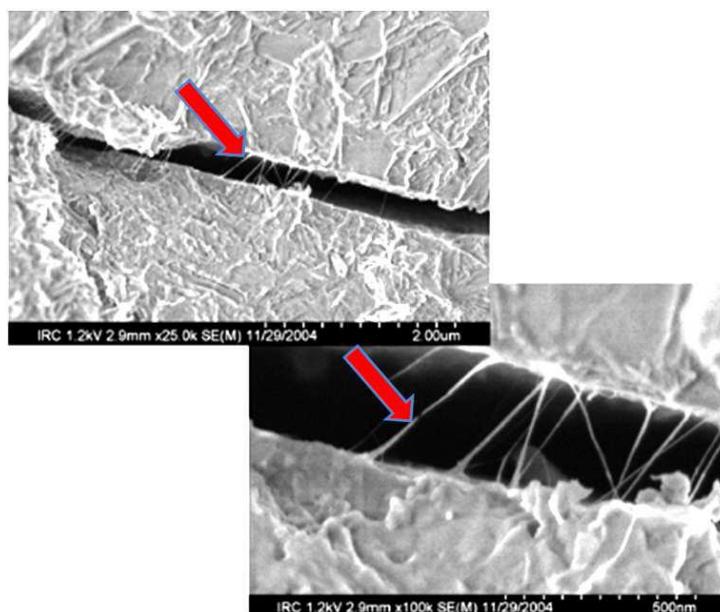
A técnica “D-drying” consiste no armazenamento de uma amostra ligada a um recipiente de baixa temperatura, usualmente a -80°C, mantendo-se sob vácuo até secar a amostra por completo. Nesta técnica a água evapora da amostra e congela no recipiente, secando a amostra. Este método foi várias vezes citado por diversos autores como sendo um dos mais adequados para a secagem de amostras de materiais de matriz cimentícia (Cook e Hover 1999, Gallé 2001, Korpa e Trettin 2006).

Na técnica de “freeze drying” a amostra é congelada rapidamente a -196°C e posteriormente submetida a vácuo para que o gelo existente nos poros sublime. Korpa e Trettin (2006) escolhem este método como o mais adequado para o estudo da microestrutura de materiais cimentícios.

Os estudos realizados na área dos materiais cimentícios e nanotecnologia têm demonstrado que as adições de NTC ao cimento permitem modificações importantes na sua microestrutura, o que por sua vez leva à produção de matrizes mais resistentes, menos porosas e mais duráveis.

A microestrutura de materiais cimentícios reforçados com NTC foi analisada por meio de microscopia de varrimento eletrónico, tendo sido evidenciado que os NTC funcionam como ponte entre produtos de hidratação, distribuindo melhor as tensões (Li et al. 2004).

Makar et al. (2005) expôs a possibilidade dos NTC influenciarem no controlo da fissuração, visto que, devido ao seu tamanho, distribuem-se melhor e impedem a propagação de fissuras, fazendo com que as fissuras geradas apresentem aberturas menores. No seu trabalho foram usados NTC com teor de 2%, com uma relação água/cimento de 0,4 e um teor de 1% de plastificante. Na Figura 74 é possível visualizar a microfissura na pasta de cimento com 3 dias de hidratação, a distribuição dos NTC e a formação de pontes de aderência.

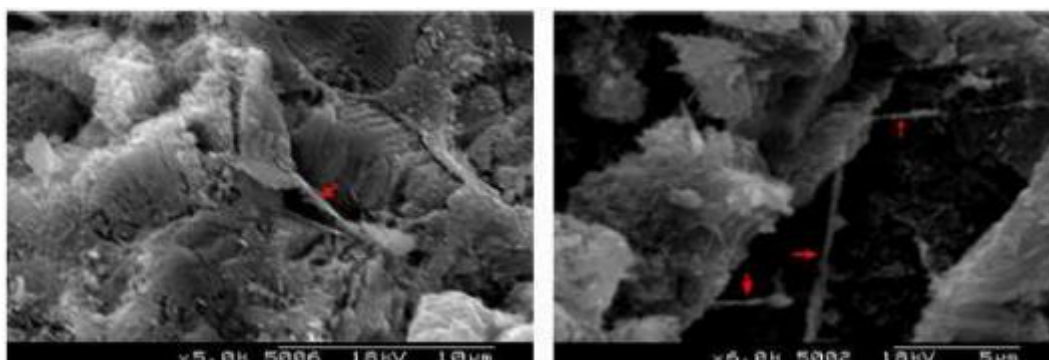


**Figura 74** - Microfissura na pasta de cimento com a presença dos NTCs agindo como pontes de aderência (Makar et al. 2005).

É devido à formação destas pontes de aderência que é recomendada a adição de NTC à pasta de cimento de modo a proporcionar a produção de argamassas e betões com resistências mais elevadas, menores porosidades e assim, soluções mais duráveis (Makar et al. 2005).

A incorporação de NTC em materiais à base de cimento pode melhorar a resistência à flexão. Esta melhora na resistência está ligada à possibilidade de reforço da estrutura da pasta de cimento, através de pontes formadas entre as partículas de material hidratado pelos nanotubos de carbono o que permitiria dificultar a propagação das microfissuras (Marshall et al. 2006).

Segundo Li et al. (2005), os NTC formam pontes através dos poros do cimento e nas fissuras causando uma redistribuição de carregamentos na matriz, conforme pode ser visto na Figura 75. A fibra de carbono também atua formando pontes através dos poros do cimento, porém devido à menor área de contato entre a fibra e a matriz de cimento, esta possui menos forças que a ligação entre os NTC e a matriz.



**Figura 75** – Micrografias de MEV indicando os NTC (setas a vermelho) no composto com matriz de cimento (Li et al. 2005).

#### **4.5.7 Influência da dimensão, dosagem e tipo de NTC**

Segundo Sobolev et al. (2008), quando se alteram as dimensões de um material do tamanho macro para o nano, acontecem alterações consideráveis na sua condutividade elétrica, absorção ótica, reatividade química e propriedades mecânicas. Com a redução no tamanho, uma maior quantidade de átomos localizam-se na superfície das partículas, implicando uma mudança considerável na energia e morfologia da superfície. Como resultado, todos esses fatores alteram as propriedades básicas e a reatividade química dos nanomateriais.

Konsta-Gdoutos et al. (2009) efetuou uma comparação entre MWNT longos e curtos (ver 4.5.1). Os resultados experimentais mostraram que as proporções utilizadas nos ensaios afetavam as propriedades do compósito, sendo que a melhor resistência foi obtida com a utilização de 0,08% de MWNT curtos e com 0,048% de MWNT longos. Em outro estudo, Konsta-Gdoutos et al. (2010) defende que as propriedades mecânicas atingiram melhores resultados devido à existência de uma adequada dispersão dos NTC. O método utilizado foi a sonicação que dispersou os MWNT numa solução. Concluiu que para atingir o mesmo nível de propriedades mecânicas é necessário um teor de MWNT longos bastante mais baixo do que o teor de MWNT curtos.

No trabalho de Tyson (2010) os MWNT curtos com teor de 0,1% e 0,2% apresentaram um ligeiro aumento de 13% e 5%, respetivamente, no módulo de elasticidade das composições, em comparação com a amostra de cimento normal. Isto revela que para alcançar os melhores valores nas propriedades não basta apenas o aumento do teor de NTC, mas sim procurar alcançar um teor adequado, variando com o tipo de NTC e até mesmo o tipo de ensaio realizado.

Melo et al. (2010) defendem a existência de uma gama ótima para o teor de NTC adicionados aos compostos cimentícios. Para tal, Melo et al. (2010) efetuou ensaios em argamassas contendo 0,3% e 0,5% de NTC em relação à massa de cimento. Os resultados obtidos mostraram um melhor desempenho da argamassa com o teor de 0,3% de NTC, que obteve uma pequena melhoria (menor que 5%) no ensaio de resistência à compressão, e de 21% no ensaio de resistência à tração, ambas em relação à argamassa de referência, a qual não continha NTC.

Nasibulin et al. (2009) analisou pastas de cimento reforçadas com vários teores de NTC juntamente com aditivos à base de policarboxilato e observou os melhores resultados também para as composições com 0,3% de teor de NTC. Isto apenas sugere a existência de um teor ótimo de adição deste material em matrizes cimentícias.

Silva (2011) afirma que para que haja uma promoção mais significativa nas propriedades mecânicas dos compósitos, deve introduzir-se um teor de NTC superior a 1%, o que por outro lado gera graves problemas de dispersão.

#### 4.5.8 Dispersão de NTC em matrizes cimentícias

Segundo Batiston et al. (2010), para se introduzir NTC em matrizes cimentícias é necessário primeiro homogeneizar a distribuição dos NTC ao longo da matriz e depois adequar a interação com os compostos resultantes da hidratação do cimento.

Existem diversos métodos propostos na bibliografia com o objetivo de melhorar as características e potencializar a eficiência deste compósito, merecendo destacar a sonicação e a funcionalização dos NTC através da mistura de ácido nítrico e sulfúrico.

Ibarra et al. (2006) utilizou goma-arábica como agente de dispersão, usando nos ensaios experimentais uma relação água/cimento de 0,34. A composição continha 2,0% de goma-arábica e 0,2% de MWNT e alcançou um aumento de 10% no módulo de elasticidade quando comparado com a composição de referência sem a adição da goma-árabica.

Muitas pesquisas referentes à dispersão têm-se baseado na funcionalização em meio ácido, mas para Koshio et al. (2001), o ultrassom revela-se dotado de uma tecnologia eficaz para a dispersão de NTC em água, óleo ou polímeros. De acordo com vários pesquisadores, as forças tangenciais geradas pelo ultrassom são superiores às forças de ligação entre os NTC, sendo capaz de separá-los (ver 4.5.9). Konsta et al. (2010) conseguiu provar este último aspecto alcançando uma dispersão eficiente através da aplicação de energia ultrassônica, mostrando através de resultados obtidos que os MWNT podem reforçar a matriz de cimento, diminuindo a porosidade e aumentando a quantidade de C-S-H.

Makar e Beaudoin (2004) apresentaram no seu trabalho dois procedimentos para melhorar a dispersão dos NTC na matriz cimentícia. Um deles foi a agitação dos NTC em água com a adição de superplastificante, mas os ensaios não foram suficientemente esclarecedores ao ponto de afirmar se através deste procedimento seria possível a dispersão das quantidades necessárias para o bom desempenho do material, que segundo os autores era algo entre os 2% e os 10% em relação à massa de cimento. O outro procedimento consistiu na utilização de uma solução de NTC dispersa em etanol, na qual foi acrescentada uma quantidade de cimento seguida por agitação da mistura. Após se dar a evaporação do etanol seguiram-se os ensaios ao material. Este procedimento foi utilizado por Makar et al. (2005), para produção de provetes com NTC.

Existem diversos métodos de funcionalização dos NTC de modo a potencializar a sua eficiência. Kowald (2004) utilizou como método de funcionalização a oxidação pela exposição dos nanotubos de carbono na mistura de ácido nítrico e sulfúrico que se seguiu pela sua dispersão em água juntamente com um aditivo superplastificante á base de policarboxilato. Para as composições com NTC não tratado também foi necessário o uso do adjuvante policarboxilato devido à utilização de baixas relações água/cimento na ordem de 0,22 para a produção dos provetes. Os NTC acabam por adsorver uma parte da água e do aditivo, tornando-os indisponíveis para o cimento, o que provoca um aumento do uso de superplastificante.

Este mesmo método foi seguido por Li (2005), Wang e Zhao (2007) e por Batiston (2007), alcançando uma melhor dispersão dos NTC na água e também na matriz de cimento. Cwirzen et al. (2008) utilizou outro método que consistiu na utilização de ácido poliacrílico sendo que foram produzidas também misturas de NTC com goma-arábica e ácido poliacrílico, resultando numa mistura que apenas permanecia estável por duas horas.

Diversas hipóteses têm sido propostas de modo a explicar a degradação dos nanocompósitos com NTC funcionalizados em comparação com os não funcionalizados. Musso et al. (2009) refere que a degradação da resistência à flexão em várias amostras pode estar relacionada com uma diminuição na formação de C-S-H, sendo este um dos principais produtos de hidratação do cimento. A degradação na resistência à compressão foi também observada em compósitos com NTC funcionalizados.

Uma outra hipótese para explicar a deterioração das propriedades mecânicas dos materiais cimentícios reforçados com nanotubos de carbono funcionalizados é a excessiva formação de etringite (Tyson et al. 2010). A etringite é um dos produtos típicos da hidratação do cimento. Naturalmente, a etringite expande-se e provoca tensões internas que podem levar a microfendas na matriz da pasta de cimento hidratado. Devido ao tratamento dos NTC com ácidos, os resíduos de sulfato podem ser deixados sobre as superfícies destes, e aí a existência de sulfato irá causar uma formação excessiva de etringite próxima dos nanotubos de carbono na matriz, enfraquecendo desta forma o material que envolve os NTC e, como resultado, causando a degradação das propriedades mecânicas.

#### **4.5.9 Dispersão com ultrassons (sonicação)**

Diversas técnicas de dispersão em matrizes de cimento estão a ser estudadas, existindo entre elas a tentativa de dispersar os NTC em meios aquosos juntamente com produtos químicos, por meio da aplicação de energia ultrassônica.

Os ultrassons podem ser um recurso utilizado para a dispersão dos NTC mas se forem usados sem qualquer tipo de surfactantes químicos não se revelam eficazes. No entanto, a dispersão mecânica, utilizando ultrassons, é adequada para quebrar as forças de Van Der Waals entre os nanotubos de carbono e separá-los em soluções aquosas. O misturador de ondas de ultrassons (Figura 76) induz uma grande energia na solução em análise com ondas de altas frequências (vibrações), causando micro e nano cavidades, denominadas bolhas de vácuo, que são formadas entre as moléculas da solução. Estas micro/nano bolhas de vácuo vão implodir quando tocam nas superfícies dos NTC.

Após a implosão das bolhas de vácuo, irá gerar-se uma enorme força de aspiração e os NTC vão ser puxados para dentro da solução, separando-se uns dos outros, misturando-se com a solução líquida. No entanto, se não for usado surfactante na solução, os NTC têm tendência a aglomerar-se

novamente, tornando-se inútil o procedimento. De modo a dispersar os NTC de uma forma eficaz, deve ser aplicada uma energia suficiente, assim como um tempo de sonicação adequado. Se forem introduzidas excessivas quantidades de energia ou um elevado tempo de sonicação na solução, as enormes forças geradas pela implosão das microbolhas podem quebrar os NTC. Para otimizar o processo de sonicação é necessário ir ao encontro de uma combinação ótima de energia ultrassónica, duração, volume de solução, concentração de nanofilamentos, temperatura, quantidade e tipo de surfactante químico (aniónico, catiónico ou não iónico) usado na solução.



**Figura 76** - Misturador de ondas de ultrassons usado para dispersão de NTC em soluções aquosas (Sonics & Materials, Inc 2013).

A sonicação é uma técnica comum utilizada para dispersar NTC em fluidos (Junrong et al. 2007, Hielsher 2006). A utilização desta técnica tornou-se popular na dispersão dos NTC, dado que a energia ultrassónica é capaz de quebrar os aglomerados de nanotubos e separá-los. Vários autores têm recorrido com algum sucesso à técnica de sonicação para a dispersão eficaz de NTC (Li et al. 2007, Kumar et al. 2012, Nochaiya e Chaipanich 2011, Makar et al. 2005). Kumar et al. (2012) verificaram que variações no tempo de sonicação entre 30 e 240 minutos têm pouca influência na resistência à compressão.

No entanto, dado que após algum tempo os NTC podem sedimentar no líquido, mesmo após a sonicação, pode ser necessário incorporar um agente dispersante que mantenha os NTC separados na mistura. O etanol e o metilcelulose têm sido utilizados com o objectivo de dispersão, de modo a garantir melhores aderências entre os NTC e os compostos de cimento (Kumar et al. 2012). De acordo com Chung (2005), a adição de metilcelulose, silanos, dispersões acrílicas e sílica fumo foram relativamente efectivas no rompimento dos aglomerados de nanofibras.

#### **4.5.10 Aderência entre os NTC e os materiais cimentícios**

Li et al. (2004) modificou NTC de parede múltipla através de uma solução de mistura de  $H_2SO_4$  e  $HNO_3$ . Foram produzidas argamassas com e sem NTC a uma dosagem de 0,5% e com relação água/cimento de 0,45. Os resultados mostram a influência dos NTC nas propriedades mecânicas dos compósitos, indicando que os NTC tratados tiveram melhorias na resistência à flexão, tração e compressão, diminuindo também os defeitos existentes na matriz de cimento.

Dada a sua grande área superficial, espera-se que as principais interações entre os NTC e as matrizes dos compósitos aos quais ele é introduzido sejam de natureza física. Porém, no caso de materiais de base cimentícia é relevante que interações de maior grau energético sejam alcançadas, maximizando a aderência entre a matriz, especialmente entre as estruturas de C-S-H e os NTC.

Os primeiros problemas a surgir na adição de NTC em matrizes cimentícias foram os de aderência entre este material e a pasta de cimento, juntamente com a dificuldade de dispersão, pois eles tendem a aglutinar-se e a repelir as moléculas de água (Melo et al. 2010), dando origem a pontos frágeis e a um aumento na porosidade do material. Foram concretizados diversos estudos com o intuito de solucionar estes problemas, como por exemplo, tratar os NTC através de tratamentos superficiais com ácidos (funcionalização) e também o uso de tensoativos (Vaisman et al. 2006), com o objetivo de melhorar a interação entre a água e os NTC, uma vez que estes são hidrofóbicos.

A interação dos NTC com os compostos hidratados do cimento deve ser adequada, podendo ser necessário funcionalizá-los. Como já foi visto anteriormente existe um elevado número de processos que podem ser utilizados para uma adequada funcionalização dos NTC. Isto mostra-se necessário para criar uma boa aderência entre os nanotubos e a matriz de cimento. No entanto, a funcionalização de NTC pode ter um efeito negativo sobre as suas características mecânicas.

Por vezes, apesar da funcionalização, não é possível melhorar a aderência entre estes materiais, acabando mesmo por o processo de funcionalização dos NTC prejudicar o rendimento da matriz cimentícia (Batiston 2007).

#### **4.6 Argamassas produzidas com adição de NTC**

Várias investigações realizadas sugerem o bom desempenho das nanopartículas quando adicionadas a argamassas de cimento (Borba 2013 e Li et al. 2005). Devido ao seu tamanho microscópico, tais partículas colaboram no preenchimento de vazios e, conseqüentemente, para a melhoria de diversas propriedades desses materiais. Algumas das investigações realizadas já foram referidas ao longo do presente trabalho.

A porosidade na pasta cimentícia (ver 4.5.5) pode diminuir com a adição de materiais finos. Um estudo efetuado por Li et al. (2005) no qual se realizaram testes em argamassas contendo 0,5% de

NTC permitiu chegar a uma diminuição da porosidade na ordem dos 64% e também uma redução de 82% dos poros com diâmetro superior a 50 nm. Estes resultados demonstram que os NTC podem contribuir em grande escala para o melhoramento da pasta cimentícia.

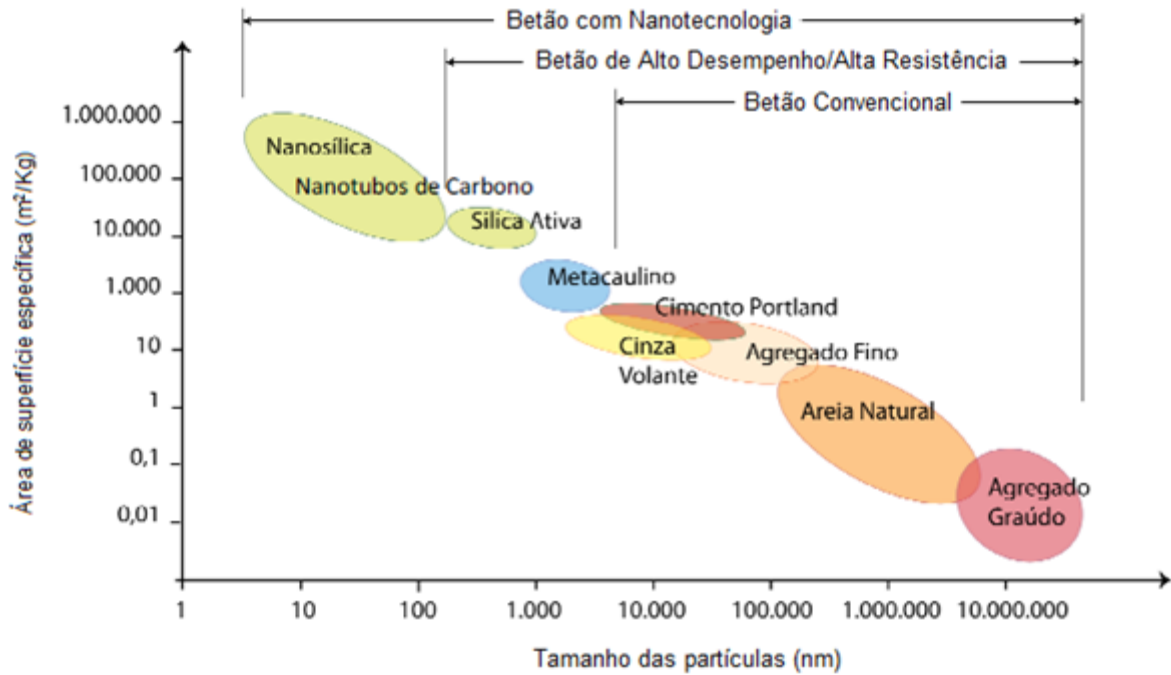
Borba (2013) avaliou os efeitos provocados pela adição de NTC em argamassas de reforço (ver 4.5.3), de modo a proporcionar um reforço estrutural mais durável, o que representaria um grande avanço para a recuperação de estruturas de betão armado. Os resultados alcançados demonstraram uma diferença não significativa nos ensaios de resistência à compressão e resistência à tração por compressão diametral das argamassas com adição de NTC em relação às argamassas de referência.

Musso et al. (2009) descobriu, em suas pesquisas, que consoante o tipo de tratamento dado aos NTC, estes podem ter grandes influências na resistência mecânica das argamassas. Ao comparar a adição de NTC puros com os tratados termicamente e os funcionalizados com ácido, mostrou que a utilização dos dois primeiros conseguiram resultados de resistência superiores aos das argamassas de referência, sem adição de NTC, enquanto que a adição dos NTC funcionalizados obteve resultados inferiores em relação às argamassas de referência.

Li et al. (2004) modificou MWNT através de uma solução de  $H_2SO_4$  e  $HNO_3$  e produziu argamassas sem e com 0,5% de NTC em relação a massa do cimento de relação água/cimento de 0,45. As propriedades mecânicas dos compósitos foram analisadas e os resultados mostram que os NTC tratados tiveram uma melhoria na resistência à flexão, resistência à compressão e diminuição de defeitos na matriz de cimento. A porosidade foi determinada por porosimetria de intrusão de mercúrio e observou-se que com a adição de NTC a porosidade diminuiu. Posteriormente, verificaram-se interações interfaciais entre NTC e os produtos de hidratação do cimento (tais como o C-S-H e o hidróxido de cálcio).

## **4.7 Betões produzidos com adição de NTC**

Na construção civil, a adição ao betão de partículas micrométricas, como a sílica reativa, cinza volante e metacaulino, trouxeram melhorias significativas e representaram um avanço tecnológico, proporcionando o desenvolvimento de betões de alto desempenho. Independente da sua maior ou menor reatividade, a adição destes materiais contribui para o refinamento da porosidade, o que pode originar uma melhoria na sua microestrutura e nas suas propriedades mecânicas (Melo et al. 2010). Uma vez que o uso de micropartículas no betão proporcionou bons resultados em termos de resistência e durabilidade, iniciou-se a investigação com nanopartículas, procurando novos avanços com melhores características. Os betões que levam adição de nanomateriais são considerados de terceira geração, como mostra a Figura 77.



**Figura 77** - Tamanho de partículas e superfícies específicas relacionadas com o betão (Sanchez e Sobolev 2010).

O betão por si só já possui uma boa resistência à compressão, porém é instável quando solicitado por esforços de tração. A adição de NTC ao betão tem como objetivos melhorar a sua resistência à tração, e provocar um aumento na extensão granulométrica, possibilitando assim, uma diminuição na porosidade e conseqüente um melhoramento na durabilidade das estruturas. Betões mais resistentes e duráveis representam uma otimização das estruturas e um menor impacto ambiental, uma vez que isso proporciona uma diminuição da quantidade de betão utilizado e diminui a necessidade de reparação das estruturas.

A adição de NTC é algo relativamente novo no desenvolvimento do betão e os benefícios de sua utilização precisam de ser melhor estudados a fim de comprovar a sua eficiência em aplicações práticas.

Pesquisas recentes têm demonstrado a possibilidade de síntese dos NTC (Cwirzen 2009 e Batiston 2012) ao mesmo tempo em que se efetua a fabricação do clínquer, o que poderá levar a que o seu custo de produção baixe e o seu campo de aplicação aumente. Esta invenção faz com que o clínquer seja usado como uma matriz cerâmica catalisadora do processo ou como suporte de ancoramento de nanopartículas de metais de transição. Ao utilizar o clínquer desta forma vai permitir que os NTC sejam gerados sobre as partículas do clínquer levando deste modo à produção de um cimento nanoestruturado com NTC em que a integração e síntese destes são feitas apenas numa fase de modo contínuo e em escala industrial.

Em relação às propriedades no estado fresco verifica-se que os NTC têm influência na reologia do betão e levam a que o assentamento seja menor, conforme referido em 4.5.3. Isto indica que os nanotubos devem ser utilizados com adjuvantes plastificantes de modo a evitar o acréscimo de água.

Yakorlev et al. (2006) refere ganhos de 70% na resistência de betões celulares não autoclavados quando se misturam 0,05% de NTC em massa.

Makar et al. (2005) e Groet (2007) referem dois grandes desafios para a utilização de NTC no betão: a dispersão uniforme de NTC na matriz de cimento, que é muito difícil de atingir devido às forças de Van der Waals entre os nanotubos; a aderência ineficiente dos NTC com a pasta de cimento, visto que as fibras individuais tendem a separar-se quando sujeitas a carga. Alguns estudos em pastas e argamassas têm sido desenvolvidos para resolver estes desafios, embora ainda não se tenham atingido grandes resultados (Musso et al. 2009).

Marcondes (2012) utilizou na sua investigação betões convencionais (com resistência à compressão entre 33 e 37 MPa) com adição de 0,3% de teor de NTC dispersos em relação à massa de cimento, e relação água/cimento igual a 0,55. Obteve um aumento de 37%, com a adição de NTC, no ensaio de resistência à compressão e 19% no ensaio de resistência à tração por compressão diametral. A adição de NTC também diminuiu a porosidade, proporcionando um aumento de 23% no ensaio de absorção de água por imersão.

## **4.8 Custos de betão produzido com adição de NTC**

Ao efetuar uma análise isolada aos resultados de resistência à compressão, é possível contestar até que ponto a dispersão dos NTC pode ser relevante para o custo/benefício no fabrico de betões com a adição deste material. O custo do betão com NTC já disperso é significativamente superior ao custo do betão concebido com NTC apenas em pó, alcançando valores cerca de 500% superiores. É possível que com a produção em larga escala este custo sofra alterações e se torne mais acessível permitindo assim a diminuição do custo em comparação com o material sem dispersão prévia.

A Tabela 16 baseada em ensaios de diferentes composições realizadas por Marcondes (2012) permite ter uma noção dos custos do betão tendo em consideração apenas o custo dos materiais. Nota-se que para o aumento de 26,5% na resistência à compressão do betão o custo do produto final aumenta em aproximadamente 74% no seu custo em materiais, comparando a composição de referência com a CD. Entretanto ao comparar a composição de referência com a composição AQUA, para além de existir um aumento na resistência à compressão de 22,5% o aumento do custo foi exageradamente elevado atingindo um valores na ordem dos 96%.

Com os resultados obtidos é possível calcular o custo do betão por aumento de resistência à compressão em MPa, tendo sido a composição AQUA aquela que apresentou um custo maior, cerca

de 19 vezes superior ao betão de referência. Tendo em conta os resultados obtidos é importante salientar que o custo de NTC no betão é bastante elevado e os custos praticados atualmente não viabilizam nem justificam o seu emprego no mercado da construção. No entanto, para este material que revela possuir grandes potencialidades em dosagens adequadas no betão, existe a expectativa de que quando os NTC forem produzidos em larga escala o seu custo seja mais reduzido e este possa ser empregue em escala industrial.

**Tabela 16** - Custo do betão por m<sup>3</sup> (Marcondes 2012).

Materiais e componentes	Cimento	NTC	Areia	Brita	Água	Aditivo	€/m <sup>3</sup>	Resistência compressão (Mpa)
Consumo/m <sup>3</sup>	352 (Kg)	1,056 (Kg)	792 (Kg)	968 (Kg)	193,6 (l)	3,52 (Kg)		
Custo dos materiais	115€/t	Em pó - 198€/Kg	18€/m <sup>3</sup>	16€/m <sup>3</sup>	0,8€/m <sup>3</sup>	3,1€/Kg		
		Aquacyl - 1652€/Kg						
Composição REF	40,5	0	8,8	12	0,15	10,9	72,4	25,77
Composição AQUA	40,5	1744	8,8	12	0,15	0	1805,5	33,25
Composição CD	40,5	209,1	8,8	12	0,15	10,9	281,5	35,08
Composição SD	40,5	209,1	8,8	12	0,15	10,9	281,5	30,55

## Capítulo 5

# Conclusão

### 5.1 Considerações finais

De acordo com os objetivos definidos no início do presente trabalho, foi efetuada uma análise global da aplicação de nanotubos de carbono no reforço de materiais compósitos, visando destacar as suas principais potencialidades e dificuldades inerentes à sua integração e comportamento no reforço de matrizes orgânicas e inorgânicas. Em especial, foi dado maior ênfase ao reforço de matrizes cimentícias com nanotubos de carbono, que se insere numa nova linha de investigação recentemente iniciada no Instituto Superior Técnico.

Nos parágrafos em seguida são resumidas as principais conclusões obtidas ao longo do presente trabalho, respeitantes aos aspetos mais relevantes do estado atual de conhecimento no domínio do reforço de materiais compósitos com nanotubos de carbono, com especial destaque para o reforço de materiais cimentícios.

O reforço com NTC apresenta vantagens em relação às fibras tradicionais permitindo que se destaquem determinadas propriedades, tais como, a sua grande resistência, o aumento do fator de forma e o seu diâmetro reduzido, que permitem uma melhor distribuição dos esforços mecânicos, ao mesmo tempo que aumentam a área de contato com a matriz, melhorando a ancoragem dos NTC.

De uma forma geral, analisaram-se as potencialidades e as propriedades do reforço de NTC em matrizes metálicas, cerâmicas e poliméricas. Verificou-se que os NTC na matriz metálica permitem a redução do coeficiente de dilatação térmica, o incremento de resistência mecânica e a diminuição da densidade. Em matrizes cerâmicas os NTC proporcionam estabilidade a altas temperaturas, dureza e excelente resistência à fluência. O reforço de NTC nas matrizes poliméricas permitiu um aumento nas propriedades mecânicas que depende do tipo e teor de NTC e essencialmente de uma boa dispersão, de modo a facultar uma melhor interação com a matriz, evitando os aglomerados de NTC.

Dado a juventude do tema e as dificuldades inerentes à sua investigação (custo e disponibilidade de material em quantidade) são ainda escassos os trabalhos de investigação nesta área, assim como as incertezas no comportamento e desempenho destes materiais. O reforço de NTC cinge-se essencialmente ao seu estudo em pastas e eventualmente em argamassas, salientando-se a escassez de trabalhos realizados em betão encontrados na literatura consultada.

Ao longo deste trabalho é salientado por diversos autores (Wansom et al. 2006 e Nasibulin et al. 2009) a existência de um teor ótimo de adição de NTC em matrizes cimentícias, de modo a tirar o máximo partido das potencialidades deste material. Para otimizar as propriedades dos materiais

cimentícios é necessário procurar alcançar um teor adequado que varia com o tipo de NTC, técnica de dispersão e mistura e até mesmo o tipo de ensaio realizado.

No reforço de pastas com MWNT longos e curtos verifica-se que as proporções utilizadas afetam as propriedades do compósito, sendo necessário um teor de MWNT longos bastante mais baixo do que o teor de MWNT curtos de modo a se alcançarem propriedades mecânicas semelhantes

A adição de NTC à matriz cimentícia afeta a reologia das misturas cimentícias. A presença de NTC, assim como o modo de dispersão influenciam diretamente a sua consistência. A dispersão mais eficiente dos NTC pode ser obtida através de sonicação, que permite dispersar polímeros existentes nos aditivos em meio aquoso e incorporá-los à superfície dos NTC, alcançando desta forma misturas de consistência melhorada. No entanto, dado a elevada exigência de água dos NTC, existe uma grande dificuldade em reter a trabalhabilidade, sendo isso apenas possível através da adição de aditivos químicos que aumentem a sua plasticidade.

Tanto a viscosidade como a tensão de escoamento apresentaram um aumento em todas as composições com NTC. O aumento do fator de forma provoca uma diminuição na fluidez da pasta, embora, de uma forma não linear. Observa-se que os NTC produzidos por empresas diferentes apresentam comportamentos distintos, evidenciando a variabilidade do material produzido. Os processos de funcionalização provocaram uma pequena redução na viscosidade e na tensão de escoamento em comparação com as composições com NTC não funcionalizados. Isto está associado à maior interação dos NTC com a água, que melhora a dispersão e conseqüentemente facilita a mobilidade das partículas na pasta.

Os processos de funcionalização provocam modificações na estrutura dos NTC. Por exemplo, em composições onde os NTC foram funcionalizados com ácido nítrico e sulfúrico houve uma menor densidade de defeitos causada pela esfoliação das camadas externas dos NTC e pela destruição do material amorfo. Em contrapartida, a funcionalização com peróxido de hidrogénio levou a um aumento da densidade dos defeitos estruturais, causada pela menor agressividade do tipo de funcionalização.

Em relação às propriedades mecânicas, observam-se resultados contraditórios. A adição de NTC nas matrizes cimentícias pode conduzir a uma melhoria ou depreciação destas propriedades, dependendo, entre outros fatores, do teor de NTC, da relação água/cimento, do processo de funcionalização e da dispersão eficaz dos NTC na matriz. Contudo, em geral, os estudos analisados ao longo desta dissertação evidenciam um aumento, embora por vezes apenas ligeiro, das propriedades mecânicas nos materiais cimentícios reforçados com NTC. Destaca-se o acréscimo de 37% e 19% na resistência à compressão e tração, respetivamente, obtido no trabalho realizado por Marcondes (2012) em betões com adjuvantes superplastificantes e adição de NTC dispersos por sonicação. Conforme seria de esperar, a resistência à compressão evolui no mesmo sentido da resistência à tração, verificando-se melhorias em ambas as propriedades. Verifica-se também que a

ductilidade do betão tende a aumentar com o incremento do teor de NTC no reforço dos materiais compósitos.

As propriedades mecânicas dos compósitos são melhoradas caso exista uma adequada dispersão dos NTC. Esta dispersão tem sido conseguida com algum sucesso através da aplicação de ultrassons. No entanto, os ultrassons só se revelam eficazes quando são aplicados em simultâneo com a utilização de surfactantes químicos. Nas várias investigações analisadas ao longo deste trabalho nem todas as investigações mostram melhorias nas propriedades mecânicas dos materiais cimentícios reforçados com NTC, demonstrando que o seu desempenho está fortemente relacionado com o nível de dispersão atingido e a sua capacidade de funcionamento em conjunto com a matriz.

Foi verificada uma redução na retração autógena de matrizes de cimento com a incorporação de NTC (Gleize 2005), tornando-se mais acentuada ao longo do tempo. No entanto, outros ensaios mais recentes (Batiston 2007) sugerem que os NTC parecem não afetar significativamente a retração autógena, podendo até contribuir para o aumento ligeiro desta propriedade. Isso é justificado pela aceleração das reações de hidratação na presença dos NTC e pela nucleação heterogénea, que provoca um aumento da retração autógena pela formação de uma quantidade maior de hidratos. No entanto este fenómeno é parcialmente compensado pelo reforço da estrutura da pasta de cimento hidratado, resultando numa pequena diferença ao nível da retração autógena final.

A presença de NTC nos materiais cimentícios influencia as propriedades de transporte. Foi observado um aumento da absorção capilar com a adição de NTC, que é atribuído ao aumento dos poros capilares no betão. Porém, a presença de NTC poderá conduzir ao refinamento da porosidade, dado que se observa uma redução na penetração de água de betões quando estes são sujeitos a ensaios por imersão.

Devido à nano-dimensão dos NTC, existe uma melhor distribuição destes materiais pela matriz, fazendo com que a abertura e a propagação de fissuras sejam menos importantes. Constata-se que a adição de NTC à pasta de cimento promove a formação de pontes de aderência entre produtos de hidratação que podem conduzir à obtenção de matrizes cimentícias mais resistentes e mais duráveis.

A interação dos NTC com os compostos hidratados do cimento deve ser adequada, de modo a que o material de reforço funcione em conjunto com a matriz envolvente. Para tal, pode ser necessário proceder à funcionalização dos NTC. No entanto, verifica-se também que a funcionalização pode ter um efeito negativo sobre as características mecânicas dos NTC.

Atualmente o custo-benefício dos materiais cimentícios reforçados com NTC ainda não é atrativo, tornando-se economicamente inviável a sua introdução imediata no mercado da construção. Face aos betões não reforçados com NTC, são estimados custos de produção cerca de 74% superiores, para aumentos de apenas 22,5 a 25,5% nas propriedades mecânicas. Contudo, com a futura produção em grande escala dos NTC, o preço destes materiais deverá reduzir, e a exemplo do que sucedeu com a fibra ótica, poderão ser atingidos custos mais acessíveis.

Apesar de nos últimos 5 anos se ter intensificado a investigação neste domínio, ainda são várias as incertezas no comportamento e caracterização de compósitos reforçados com NTC. Assim, dada a enorme potencialidade dos NTC é necessário investir na investigação adicional com objetivo de contribuir para um aumento do conhecimento nesta área e assim contribuir para uma melhor utilização dos NTC, ou alternativamente perceber eventuais efeitos adversos na sua utilização.

## 5.2 Desenvolvimentos futuros

A concretização da presente dissertação permitiu dar um melhor conhecimento das propriedades e características dos materiais compósitos reforçados com NTC, com especial incidência no reforço de matrizes cimentícias.

No entanto, o conhecimento adquirido neste domínio ainda é escasso e pouco consolidado, existindo vários tópicos de investigação que necessitam de ser clarificados de modo a existir uma maior confiança na utilização destes materiais e a máxima exploração das suas potencialidades. Assim, no intuito de fomentar a atividade de investigação nesta área e visando dar resposta às crescentes exigências técnicas e económicas da indústria da construção, são sugeridas as seguintes propostas de desenvolvimentos futuros:

- Caracterizar melhor o comportamento no estado fresco e endurecido de betões produzidos com NTC, no que concerne às suas principais propriedades físicas, mecânicas e de durabilidade;
- Avaliar o desempenho (processo de cura, propriedades mecânicas, microestrutura e durabilidade) de argamassas e betões produzidos com cimento fabricado com NTC;
- Alteração no procedimento de adição dos NTC à matriz, fazendo com que esta seja produzida com cimento fabricado com diferentes teores de NTC. Uma vez que os NTC contêm óxidos de ferro na sua composição, estes podem funcionar como catalisadores no processo de formação química dos NTC;
- Verificar o comportamento das argamassas e betões em idades mais avançadas, para um conhecimento mais amplo do desempenho do material ao longo do tempo;
- Estudar outras formas de funcionalização dos NTC, assim como efetuar estudos com diferentes teores de NTC no betão;
- Melhorar a caracterização das principais propriedades de amostras produzidas com NTC.
- Análise de resultados mais eficientes de dispersão de NTC em matrizes cimentícias;
- Otimização, por via de funcionalização ou outra solução, da aderência dos NTC à matriz cimentícia, melhorando a eficiência do compósito;
- Análise da influência do tipo de NTC no comportamento do material compósito;
- Analisar a influência da incorporação de NTC com adjuvantes superplastificantes, verificando os efeitos de interação entre ambos;

- Atingir soluções na forma de sintetizar os NTC de cariz industrial de modo a ser possível a produção de betões em grande escala com custos mais atrativos.



# Referências

A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, J. P. Chang, G. G. Chen, P. C. Eklund, *Journal of Physical Chemistry B* 106, pág. 8671-8675, 2002.

A.C. Dillon, T. Gennett, K.M. Jones, J.L. Alleman, P.A. Parilla, M.J. Heben, *Adv. Mater.*, (2009).

ABRAMSON, L. Y., ALLOY, L. B., HOGAN, M. E., WHITEHOUSE, W. G., DONOVAN, P., ROSE, D., PANZARELLA, D. Cognitive vulnerability to depression: Theory and evidence. *Journal of Cognitive Psychotherapy: An International Quarterly*, (1999).

ALPHANANO Technology Co., Ltd - "<http://www.nanotubes.cn>" acessado em Agosto de 2013.

AL-RUB, Rashid K. Abu, "Nanotechnology-Based System for Damage-Resistant Concret Pavements", Master's thesis. College Station, TX, Texas A&M University, 2012.

AL-SAFY, Rawaa, AL-MAHAIDI, Riadh, SIMON, George P., Department of Civil Engineering, Monash University, Clayton, Australia, 2013.

AL-ZUBAIDY, Haider, AL-MAHAIDI, Riadh, "Experimental investigation of bond characteristics between CFRP fabrics and steel plate joints under impact tensile loads", Department of Civil Engineering, Monash University, Clayton, Australia, 2012.

ANDREWS, R. et al. Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization. *Chem. Phys. Lett.*, v.303, n.5-6, p. 467-474, 1999.

ANTONUCCI, HSIAO, ADVANI, KOSHIO, A. Uma maneira simples de reagir quimicamente Nanotubos de carbono de parede simples com materiais organicos usando a ultrasonificação. *Nano Letters*, v. 1, n. 7, p. 361-363, 2003.

ARAKI, K., Estratégia supramolecular para a nanotecnologia, *Química Nova*, v.30, pág. 1484-1490, 2007.

ARAÚJO, Rogério Gomes, "Compósitos PVC/Nanotubos de carbono: preparação e caracterização de propriedades elétricas, térmicas e mecânicas", Dissertação de Doutorado em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

BARROS, E.B., JORIO, A., SAMSONIDZE, G. G., CAPAZ, R. B., SOUZA, A. G., MENDES J., DRESSELHAUS G., DRESSELHAUS M. S., "Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes", *Physics Reports*, 2006.

BATISTON, Eduardo Roberto, “Estudo exploratório dos efeitos de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland”, Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

BATISTON, Eduardo Roberto, “Incorporação de Nanotubos de Carbono em Matriz de Cimento Portland”, Dissertação de Doutorado em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

BELYTSCHKO Ted, Applied Mechanics Award, 2002.

BERTHOLDO, R. Síntese e caracterização de novas formas de carbono obtidas a partir da pirólise de precursores poliméricos incorporados em vidros porosos. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

BERTONCINI, Mariana, “Purificação e funcionalização de nanotubos de carbono e produção de compósitos de matriz epóxi reforçados com nanotubos de carbono amianado”, Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade do Estado de Santa Catarina, 2011.

BIAMINO et al. “Compósitos cerâmicos reforçados com fibras”, FEUP, Porto, 2008.

BIANCO A, et al., Biomedical Applications of Funcionalised Carbon Nanotubes. Chemical Communications, v. 5, pág. 571, 2005.

BIERCUK M.J., LLAGUNO M.C., RADOSAVLJEVIC M., HYUN J.K., JOHNSON A.T., FISCHER J.E. Carbon nanotube composites for thermal management. Applied Physics Letters. v. 80, pág. 2767–2769, 2005.

BIROPO, B. Lei de Moore – “VIII Final: nanotubos de carbono”, (2005).

BOGAS, Alexandre, Tese de PhD, IST, Lisboa, 2011.

BORBA, Ana P. Borowsky, MATSUNAGA, Aurélio S., FRANZAK, Laura Regina, “Uso de nanotubos de carbono na confecção de argamassas de reparo: efeito nas propriedades mecânicas e absorção de água”, Trabalho final de curso em Engenharia Civil, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

BORM, P. J., e KREYLING, W., “Toxicological hazards of inhaled nanoparticles”, J. Nanosci. Nanotechnol, 2004.

BRENNER, GUAN-YU, Levantamento de Dados sobre a Deterioração de Estruturas, Reforço com NTC, Tese (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) – Universidade de Brasília. Brasília, 2006.

BRUNO, M. et al. Evaluation of PHB/Clay Nanocomposite by Spin-Lattice Relaxation Time. Materials Research-Ibero-American Journal of Materials [S.I.], v. 11, n. 4, pág. 483-485, 2008.

CARLSON L. J. et al., "Individual Single-Walled Carbon Nanotube" Nano Lett. 7, (2013).

Catálogo da Nanothinx com lista de preços dos NTC, Greece, 2013.

CHIANG, I. W. et al. Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gasphase decomposition of CO (HiPCO Process). The Journal of Physical Chemistry B, v. 105, p. 8297-8301, 2001.

CHOU SG, et al., Phonon-assisted excitonic recombination channels observed in DNA-wrapped carbon nanotubes using photoluminescence spectroscopy. Physical review letters, 2005.

CHUNG, Deborah, Carbon Fiber Compósitos, Chapter 5. Butterworthheinemann, Washington, 1994.

COLEMAN J. N., KHAN U., BLAU W. J., GUN'KO Y. K., Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube –polymer composites, Carbon, v. 44, n. 9, pág. 1624-1652, 2006.

COLOMBI, Pierluigi, Fava, Giulia, "Fatigue Behaviour of Tensile Steele/CFRP joints", Department of Structural Engineering, Technical University of Milan (Politecnico di Milano), Italy, 2012.

CORNELIA Otto. Synthesis and Characterization of CNT Reinforced Copper Thin Films. Dissertation Stuttgart University. Bericht Nr. 194 November, 2006.

CORREIA, João Ramôa, "Utilização de Materiais FRP em Reabilitação de Reforço de Estruturas", IST, Lisboa, 2012.

COUNTINHO, Joana de Sousa, "Materiais de Construção 1 – 1ª Parte", Documento provisório, 2003.

COUNTINHO, Maria Joana Sousa, "Melhoria da Durabilidade dos Betões por Tratamento da Cofragem", 1ª edição, FEUP Edições, 2005.

COUTO, G. G. Nano partículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nano tubos de carbono. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, (2006).

CRUZ, José Sena, "Projecto de Reforço com FRP", Reabilitação e Reforço de Estruturas, IST, Lisboa, 2012.

CURTIN, William A. et al. CNT – Reinforced ceramics and metals. Materialstoday, pág. 44-49, November 2004.

DAVIES, S., VIÇOSA, J., HOELZEL, S., "Avaliação Biológica e Toxicológica de Nanotubos de Carbono", Disciplinary Scientia, v.10, n.1, pág.11-17, 2009.

DESAI A.V., HAQUE M.A.. Mechanics of the interface for carbon nanotube/polymer composites. Thin-Walled Structures. v. 43, pág.1787–803, 2005.

DILLON F., J Sun, C Wu, F Silly, AA Koos, F Dillon, N Grobert, MR Castell. "Controlled growth of Ni nanocrystals on SrTiO<sub>3</sub> and their application in the catalytic synthesis of carbon nanotubes", 2009.

DONALDSON, K., AITKEN, R., TRANS, L., STONE, V., DUFFIN, R., FORREST, G., ALEXANDER, A., "Carbon Nanotubes: A Review of Their Properties in Relation to Pulmonary Toxicology and Workplace Safety", *Disciplinarium Scientia, Ciências da Saúde, Santa Maria*, v.10, n. 1, pág. 11-17, 2009.

DOORN SK, et al., High resolutions capillary electrophoresis of carbon nanotubes. *Jornal of American chemical society*, 2002.

DREHER, K. L., "Health and environmental impact of nanotechnology: Toxicological assessment of manufactured nanoparticles", *Toxicol, Sci.*, 2004.

DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., AVOURIS, P., "Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications", ed. Springer, 2001.

DRESSELHAUS, M.S., DRESSELHAUS G., SAITO, R., "Physics of carbon nanotubes", *Carbon*, 1995.

DUMÊT, Tatiana Bitterncourt, "Estruturas de concreto armado 1", Etep, Salvador, 2010.

DUMITRICA, T. "Nanotubos de carbono são fortes, mas não inquebráveis" - Disponível em: "<http://www.inovacaotecnologica.com.br>". Acedido em: 20/09/2013.

E.T. Thostenson, Z. Ren and T.W. Chou, *Composites Science and Technology*, 61, pág. 1899, 2001.

EFTEKHARI, Ali, *Nanostructured Conductive Polymers*, Department of Chemistry, Ohio Institute of Technology, Cleveland, Ohio, USA, 2010.

ESAWIA, AMK, Morsi K, Sayed A, Gawad A, Borah P (2009). Fabrication and properties of dispersed carbonnanotube–aluminum composites. *Mater. Sci. Eng. A*, 508: 167–173.

EVSEEVA L.E., TANAEVA S.A.. Thermal conductivity of micro-and nanostructural epoxy composites at low temperatures. *Mechanics of Composite Materials*. v.44, pág. 87 - 92, 2008.

FAMING Du, Karen I Winey, *Nanotubes in Multifunctional Polymer composites*. Department of Materials Science of Pennsylvania, 2005.

FANTINI C., et al., Optical transitions energies for carbon nanotubes from resonant Raman spectroscopy: environment and temperature effects. *Physical review letters*, 93, pág. 14, 2004.

Farkas, M. E. Anderson, Z. H. Chen, A. G. Rinzler, *Chemical Physics Letters* 363, pág.111-116, 2002.

FERRO, G. et al, "Carbon nanotubes cement composites", Cassino (FR), Itália, 13-15 Giugno, 2011

FIRME, PRABHAZAR, "Toxicology of nanocomposites", 2009.

FLAHAUT E, Sim E, Sloan J, Green MLH, Sim RB. Complement activation and protein adsorption by carbon nanotubes. *Mol Immunol* 1999.

FLAHAUT, E.; PEIGNEY, A.; LAURENT, C. ; MARLIERE, C.; CHASTEL, F. ; ROUSSET, A ;. Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites: microstructure, electrical conductivity and mechanical properties. *Acta Materialia*, v. 48, n. 14, p. 3803-3812, 2000.

FORNES T.D., BAUR J.W., SABBA Y., THOMAS E.L.. Morphology and properties of meltspun polycarbonate fibers containing single- and multi-wall carbon nanotubes. *Polymer*. v. 47, pág. 1704–1714, 2006.

GALLÉ et al. "Characteristics of nanotechnology", 2001.

GAO, G.H.; CAGIN, T.; GODDARD, W.A. Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, v. 9, n. 3, p. 184-191, 1998.

GENTIL, V. Corrosão. 3 ed. p. 345. Rio de Janeiro: LTC., 1996.

GLEIZE, P.J.P. A nanotecnologia aplicada a materiais cimentícios. Palestra, XI Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído - ENTAC 2006, ANTAC, Florianópolis – SC, 2006.

GOJNY FH, SCHULTE K. "Functionalisation effect on the thermo mechanical behavior of multi-wall carbon nanotube" 2004.

GONG F., ANDREWS J., WEISENBERGER, "Nanotechnology and nanocomposites", pág. 55-70, 2004.

Goto, Hajime, Furuta, Terumi, Fujiwara, Yoshiya, and Ohashi, Toshiyuki. Honda Giken Kogyo Kabushiki Kaisha, Japan, 2002.

HAMADA, CAPAZ, R. B; CHACHAM, H. "Nanotubos e a nova era do carbono". *Ciência Hoje*, (2003).

HAN. Z., A. FINA, "Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes and their Polymer Nanocomposites: A Review", *Prog. Polym.*, 2010.

HELENE, MARSHALL, W.M.; SIMINA P.N.; JOSEPH G. S., Measurement of Functionalised Carbon Nanotube Carboxylic Acid Groups Using a Simple Chemical Process. *Carbon*, v. 44, p 1137-1141, 2006.

HERBST, M. H; MACEDO, M. I. F; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. *Quím. Nova*, São Paulo, 2004.

HERNÁNDEZ-PÉREZ A., AVILÉS F., MAY-PAT A., VALADEZ-GONZÁLEZ A., HERRERA-FRANCO P.J., BARTOLO-PÉREZ P.. Effective properties of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites using two different tubes. *Composite Science Technology* . v.68, pág.1422–1423, 2008.

HILL, R. A., HARDMAN, G., MARTIN, S., *et al*(1994) A Formula for Distributing NHS Revenues Based on Small Area use of Hospital Beds. York: Centre for Health Economics, University of York.

HOHENEDER, Joshua A., "Smart Carbon Nanotube/fiber and Pva Fiber-Reinforced Composites for Stress Sensing and Chloride Ion Detection", Masters of Science in Engineering, The University of Wisconsin-Milwaukee, 2012.

HU. F, W. Taylor, Studies on the hydration of portland cement, Paper given at 27th Congress of Industrial Chemistry, Brussels, 2006.

HUNASHYAL et al. "Betão reforçado com NTC", Brasil, 2010.

I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave, R. H. Hauge, *Journal of Physical Chemistry B* 105, 2001.

IBARRA, S. de et al. Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions. *Physica Status Solidi*, p. 1076–1081, 2006.

IJIMA S., "Carbon nanotubes: past, present, and future", *Phys B.*, 2002.

JIANG B., LIU C., ZHANG C., WANG B., WANG Z.. The effect of non-symmetric distribution of fiber orientation and aspect ratio on elastic properties of composites. *Composites Part B*. v. 38, pág. 24–34, 2007.

JINWEI N., ROBERT J. "Propriedades químicas e físicas singulares", 2003.

JUNRONG, O. P. Nano tubos de Carbono: Preparação e Caracterização. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.

JUVANDES, Luís Filipe Pereira, "Materiais Compósitos Reforçados com Fibras, FRP", Licenciatura em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Dezembro 2002.

KALAVAGUNTA Sreedhar, NAGANATHAN Sivakumar, MUSTAPHA, Kamal Nasharuddin Bin, "Proposal for design rules of axially loaded CFRP strengthened cold formed lipped channel steel sections", Civil Engineering, Universiti Tenaga Nasional, Selangor, Malaysia, 2013.

KASHIWAGI T., DU F., DOUGLAS J.F., WINEY K.I., HARRIS R.H., SHIELDS J.R.. Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites. *Natural Materials*. v.4, pág. 928–933, 2005.

- KASHIWAGI T., GRULKE E., HILDING J., HARRIS R., AWAD W., DOUGLAS J.. Thermal degradation and flammability properties of poly(propylene)/carbon nanotube composites. *Macromolecules Rapid Commun.* v.232, pág. 761–765, 2002.
- KIM J.K., KUMAR M., TALY, MAI Y.W.. Engineered interfaces in fiber reinforced composites. Oxford: Elsevier; pág. 1–100, 1998.
- KONSTA-GDOUTOS, M. S.; ZOI S. M.; SURENDRA, P. S. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. *Cement and Concrete Research*, v. 40, n. 7, p. 1052-1059, 2010.
- KORPA, A., TRETTIN R, “The influence of different drying methods on cement paste microrstructures as reflected by gas adsorption”, D-drying, P-drying”, *Cem. Concr.*, 36, 2006.
- KOSMIDOU T.V., VATALIS A.S., DELIDES C.G., Structural, mechanical and electrical characterization of epoxy-amine/carbon black nanocomposites. *Express Polymer Letters*. v. 2, pág. 364–372, 2008.
- KOWALD et al. “Trabalhabilidade em argamassas”, Tese de mestrado, Brasília, 2004.
- KRISNAMOORTI, VAIA, “Education. B. Tech Chemical Engineering, Indian Institute of Technology”, Madras, 2007.
- KROTO HW, et al., C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985.
- KRUPKE R., HENNRICH FH., LOHNEYSSEN V, KAPPES MM. Separations of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Science*, 2003.
- KUZUMAKI T., et al. Mechanical characteristics and preparation of carbon nanotube fiber-reinforced Ti composite, *Advanced Engineering Materials* 2, pág. 416-418, 2004.
- LACERDA, L., ALI-BOUCETTA, H., HERRERO, M.A., PASTORIN, G., BIANCO, A., PRATO, M. AND KOSTARETOS, K. Tissue histology and physiology following intravenous administration of different types of functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Nanomedicine*. 2008.
- LADEIRA, L. O. et al., “Process for the Continuous, Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes on Cement Clinker, and Nanostructured Products”, 2009.
- Lam ET, Hastie A, Lin C, Ehrlich D, Das SK, Austin MD, Deshpande P, Cao H, Nagarajan N, Xiao M. “Toxicology of nanomaterials”, 2004.
- LARBI, J. e BIJEN, J., “Interaction of polymers with Portland Cement During Hydration: A Study of the Chemistry of the Pore Solutions of Polymer Modified Cement Systems”, *Cement and Concrete Research*, 1990.

LARRUDÉ, Dunieskys Roberto González, “Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto”, Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, PUC, Rio de Janeiro, 2007.

LAU, Kin-tak. Interfacial bonding characteristics of nanotube/polymer composites, *Chemical Physics letters* 370, pág. 399-405, 2003.

LI, G. Y.; WANG, P.M.; ZHAO, X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, v. 43, pág. 1239–1245, 2005.

LIU L.Q., WAGNER H.D.. Rubbery and glassy epoxy resins reinforced with carbon nanotubes. *Composite Science Technology*. v. 65, 2005.

M.T. Martínez, M.A. Callejas, A.M. Benito, M. Cochet, T. Seeger, A. Ansón, J. Schreiber, C. Gordon, C. Marhic, O. Chauvet, W.K. Maser, *Nanotechnology*, 2006

MA P.C., KIM J.K., TANG B.Z.. Effects of silane functionalization on the properties of carbon nanotubes/epoxy nanocomposites. *Composite Science Technology*. v. 67, pág. 2965-2972, 2007.

MA P.C., LIU M.Y., KIM J.K., TANG B.Z., Development of electrically conducting nanocomposites by employing hybrid fillers of carbon nanotubes and carbon black. *Applied Materials Interfaces* . v. 1, pág.1090–1096, 2009.

MAKAR, J.; BEAUDOIN, J.J. Carbon Nanotubes and Their Application in the Construction Industry. *International Symposium on Nanotechnology in Construction*, Paisley, Scotland. pág. 331-341, 2003.

MALIK S. R., M. A. Maqbool, S. Hussain, H. Irfan., “Carbon nanotubes: description, properties and applications”, 2008.

MARCHIORI, POLDER, R. B.; PEELLEN, W. H. A. Characterization of chloride transport and reinforcement corrosion in concrete under cyclic wetting and drying by electrical resistivity. *Cement & Concrete composites*, 2007.

MARCHISIO, Sílvia, “Composite Materials reinforced by Carbon Nanotubes”, thesis, Politecnico di Torino, 2013.

MARCONDES, Carlos Gustavo Nastari, Adição de Nanotubos de Carbono em Concretos de Cimento Portland – Absorção, Permeabilidade, Penetração de Cloretos e Propriedades Mecânicas, Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil da Universidade federal do Paraná, Curitiba, 2012.

MARSHALL, W.M.; SIMINA P.N.; JOSEPH G. S., Measurement of Functionalised Carbon Nanotube Carboxylic Acid Groups Using a Simple Chemical Process. *Carbon*, v. 44, pág. 1137-1141, 2006.

MARTÍNEZ, FARKAS M. “Single Wall Carbon Nanotube Scaffolds for Photoelectrochemical Solar”, 2006

MEDEIROS, M. H. F., HOPPE FILHO, J.; HELENE P. R. L. Influence of the slice position on chloride migration tests for concrete in marine conditions. *Marine Structures*, v. 22, n. 2, p. 128-141, 2008.

MEETEN et al. “Comportamento reológico de pastas de cimento”, 2000.

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

MELO V. S., SILVA V. , *Nanotecnologia aplicada ao concreto: efeito da mistura física dos nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland*. Minas Gerais, 2009; Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola de engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 2009;

MENG H., SUI G.X., FANG P.F., YANG R.. Effects of acid- and diamine-modified MWNTs on the mechanical properties and crystallization behavior of polyamide 6. *Polymer* . v.49, pág.610–620, 2008.

MISSAU, F. *Penetração de cloretos em concretos contendo diferentes teores de cinza de casca de arroz*. p. 146. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2004.

MOISALA A., LI Q., KINLOCH I.A., WINDLE A.H.. Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites. *Composite Science Technology*. V. 66, pág.1285–1288, 2006.

MONIRUZZAMAN, WINEY, “*Journal of the American chemystri Society*. n.50, 2006.

MOONOOSAWMY, K. R.; KRUSE, P. *Journal of the American chemystri Society*, n. 130, 2008.

MURAKAMI T., et al., *Studies on the growth of pure dooble-walled carbon nanotube and its phono spectra*. *Journal of appllied physics*, 2008.

MUSSO S, TULLIANI J-M, FERRO G, TAGLIAFERRO A. Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites. *Compos Sci Technol*. 2009.

NOCHAIYA, M., CHIPANICH R, “*Carbon nanotube applications*”, 2011.

O’CONNELL MJ, et al., *Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes*. *Science*, 2002.

ODLER et al. “*Hidratação do cimento*”, Lisboa, 1998.

OLIVEROS, Martín Emilio Mendoza, “*Síntes, processamento e caracterização de nanocompósitos Cu-CNT*”, Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Rio de Janeiro, 2008.

Paiva, M.C., Mano, J.F., "Interfacial studies of carbon fibre/polycarbonate composites using dynamic characterization of polymer-carbon nanocomposites from functionalized carbon nanotubes, Carbon", vol. 42, nº 14, (2004)

PARK C., WILKINSON J., BANDA S., OUNAIES Z., WISE K.E., SAUTI G.. Aligned singlewall carbon nanotube polymer composites using an electric field. Journal of Polymer Science B. v. 44, pág. 1751–1762, 2006.

PHILLPOT S.R., MCGAUGHEY A.J.H.. Introduction to thermal transport. Materials Today. v. 8, pág.18–20, 2005.

PIMENTA, Marcos Assunção, CHACHAM, Hélio, FAZZIO, Adalberto, JÓRIO, Ado, ZARBIN, Aldo José, "INCT, Nanocarbono", Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Nanomateriais de Carbono, UFMG, Brasil, 2010.

POLDER, R. B.; PEELEN, W. H. A. Characterization of chloride transport and reinforcement corrosion in concrete under cyclic wetting and drying by electrical resistivity. Cement & Concrete composites, v. 24, p. 247-435, oct. 2002.

QIAN D., DICKEY E.C.. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube polystyrene composites. Applied Physical Letters. v. 76, pág. 2868–2870, 2000.

R. Niessen, Electrochemical hydrogen storage in lightweight electrode materials, Ph.D. thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 2006.

RAMOS, B. G. Z., PASA, T. B. C. O desenvolvimento da nanotecnologia: cenário mundial e nacional de investimentos. Revista. Bras. Farm., v. 89, n.2, pág. 95-101, 2008.

RAO, A.M., RICHTER, E., BANDOW, S., CHASE, B., EKLUND, P. C., WILLIAMS, K. A., FANG, S., SUBBASWAMY, K. R., MENON, M., THESS, A., SMALLEY, R. E., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS M. S., "Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes", Science, v. 275, pág. 187-191, 1997.

SARAIVA, Gilberto Dantas. Espectroscopia Raman ressonante em nanotubos de carbono funcionalizados. Tese de Doutorado. Departamento de Física, Universidade Federal do Cear, 2008.

SIDERSHMUKH, D.; SINGH, J; SABOL, B. Consumer Trust, Value, and Loyalty in Relational Exchanges. Journal of Marketing. v.66, n.1, 15-37, 2002.

SILVA, Cristiane Abrantes, "Purificação e caracterização de nanotubos de carbono para utilização como suporte de catalisadores em eletrodos de células a combustível", Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica, Brasil, 2006.

SMART SK, CASSADY A.L., LU, MARTIN. "The biocompatibility of carbon nanotubes", 2006.

Sonics & Materials, Inc, Vibra-cell liquid processing, “<http://www.sonics.biz/lp-vibra.htm>”, acessado em Setembro de 2013.

SOUZA FILHO AG, TERRONES M. Properties and Applications of doped carbon nanotubes, in B-B-N Nanotubes and Related Nanostructures, Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology, Vol. 6, Capítulo 8. Springer Verlag, 2009.

STEINERT B.W., DEAN D.R.. Magnetic field alignment and electrical properties of solution cast PET-carbon nanotube composite films. *Polymer*. v. 50, pág. 898–904, 2009.

TASIS D, et al., Chemistry of carbon nanotubes. *Chemical review*, 2006.

THAW et al. Metal- Matrix Composites. *Sampe* 23, pág. 40-43, 2004.

THOSTENSON, E.T., REN, Z., CHOU, T.-W., “Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review”, *Composites Science and Technology*, v. 61, pág. 1899-1912, 2001.

TOMA, Henrique E., “O mundo nanométrico: a dimensão do novo século”, *Oficina de textos*, Brasil, pág. 13, 2004.

TYSON BM. Carbon nanotube and nanofiber reinforcement for improving the flexural strength and fracture toughness of Portland cement paste. Master's thesis. College Station, TX, Texas A&M University, 2010.

VAISMAN L, H.D. Wagner and G. Marom, The Role of Surfactants in Dispersion of Carbon Nanotubes *Adv. Colloid Interface Sci*, pág. 128-130. 2006.

VELASCO-SANTOS C., MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ A.L., FISHER F.T., RUOFF R., CASTAÑO V.M..Improvement of thermal and mechanical properties of carbon nanotube composites through chemical functionalization. *Chemical Materials*. v.15, pág. 4470–4475, 2003.

VIEIRA, G. L. Estudo do processo de corrosão sob a ação de íons cloreto em concretos obtidos a partir de agregados reciclados de resíduos de construção e demolição. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2003.

WANSOM, S.; KIDNER., N.J.; WOO., L.Y.; MASON., T.O. Impedance response of multiwalled carbon nanotube/cement composites. *Cem. Concr. Compos.*, v. 28, n.6, p. 509–519, 2006.

WEI Zhang, “Advanced multifunctional composites featuring carbon nanotube additives”, Niskayuna, NY, 2008.

YACAMAN, M., MIKI-YOSHIDA, M., RENDON, L. & Santiesteban, J. G. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure, *Appl. Phys.* (1993).

YAKOBSON, B., AVOURIS, P., "Mechanical Properties of Carbon Nanotubes", Ed, Springer Berlin / Heidelberg. pág. 287-327, 2001.

YAKORLEV. S. PARK, D.J. BAE; *J. Phys. Chem. B*, 2006.

ZARBIN, A. J. G., *Química de (nano)materiais, Química Nova*, v. 30, pág. 1469-1479, 2007.

ZHENG M, et al., DNA assisted dispersion and separation of carbon nanotubes. *Nature material*, pág. 338 (2003).

ZHU J., KIM J.D., PENG H.Q., MARGRAVE J.L., KHABASHESKU V.N., BARRERA E.V., Improving the Dispersion and Integration of Single-Walled Carbon Nanotubes in Epoxy Composites through Functionalization, *Nano Letters*. V.3, pág. 1107–1113, 2008.