

Influência da fendilhação na durabilidade de betão reforçado com nanotubos de carbono

Tomás Azevedo Mendes Fernandes Diniz

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Civil

Orientadores:

Professor Doutor José Alexandre de Brito Aleixo Bogas

Doutora Hawreen Hasan Ahmed

Júri:

Presidente: Professor Doutor Jorge Manuel Caliço Lopes de Brito

Orientador: Professor Doutor José Alexandre de Brito Aleixo Bogas

Vogal: Professor Doutor Pedro Miguel Soares Raposeiro da Silva

Setembro 2020

Declaração

Declaro que o presente documento é um trabalho original da minha autoria e que cumpre todos os requisitos do Código de Conduta e Boas Práticas da Universidade de Lisboa.

Resumo

Esta dissertação tem como principal objetivo a análise da durabilidade de betões fendilhados reforçados com nanotubos de carbono (CNTs). Para tal, foi realizada uma campanha experimental que abrange desde a caracterização mecânica até à análise da durabilidade, em termos de absorção capilar, carbonatação acelerada e penetração de coretos.

Um dos problemas do betão armado é a durabilidade, associada à reduzida resistência à tração e fendilhação. Como tal, é importante desenvolver soluções de melhor desempenho que mitiguem estes problemas. Como é o caso do nano reforço de matrizes cimentícias com CNTs.

A análise do presente trabalho é um tema atual, que até à data não foi devidamente abordado. O trabalho experimental visa a caracterização de betões pré-fendilhados produzidos com e sem reforço de CNTs. Foram produzidos e ensaiados provetes com e sem fendilhação, que foi pré-induzida de forma natural ou artificial. Nos ensaios, o comportamento do betão foi comparado entre misturas e entre tipos de fendilhação, sendo possível avaliar a influência do reforço dos CNTs e da introdução de fendilhação na durabilidade do betão.

Em geral, conclui-se que para situações de fendilhação, a incorporação de CNTs foi efetiva na redução do coeficiente de absorção e aumento da resistência à carbonatação. Com fendas naturais, os CNTs poderão ter uma maior contribuição na imediação das fendas, cuja região é mais perturbada. Estes foram menos efetivos na redução da migração de cloretos, dado que se desenvolveu em condições de reduzida microfendilhação. Conclui-se que os CNTs contribuíram para uma menor influência da fendilhação na durabilidade.

Palavras-chave:

Betão reforçado com nanotubos de carbono; Fendilhação artificial; Fendilhação natural; Capilaridade; Carbonatação; Ataque de cloretos.

Abstract

This thesis's main objective is the analysis of the durability in cracked concrete reinforced with carbon nanotubes (CNTs). Based on the development of an experimental campaign, the study intends to cover the overall process, from mechanical characterization to durability tests, mainly the capillary absorption, carbonation resistance and chloride penetration resistance.

One of concrete's main problem is its durability, associated with low resistance to tension and cracking. Hence, it's important to develop solutions to improve its performance in order to mitigate this issue, such as nano-reinforcement of concrete matrices with CNTs.

This study analyses a topic that has not been properly spoken of in the literature to date. An experimental campaign was developed with the intent of studying pre-cracked concrete produced with and without CNTs. Specimens with and without cracking were produced and tested, which were pre-induced in a natural or artificial way. The behaviour of reinforced concrete with nanotubes was compared with the performance of normal concrete with and without cracking, making it possible to evaluate the influence of CNT's and cracks on concrete's durability.

Overall, in both crack situations, the incorporation of CNTs was effective in reducing the absorption coefficient and raising the carbonation resistance. In natural crack situation, CNTs might have a bigger contribution in crack's immediacy, whose region is more disturbed. They were less effective in chloride's penetration reduction, given the fact that such mechanism happened in low micro cracking conditions. In conclusion, CNTs have contributed to lower the influence of cracking on the durability of concrete.

Keywords:

Reinforced concrete with carbon nanotubes; Artificial cracking; Natural cracking Capillary absorption; Carbonation resistance; Chloride penetration.

Agradecimentos

A entrega deste trabalho marca o fim de um longo período de trabalho e aprendizagem. O percurso nem sempre foi fácil, sendo fundamental o apoio daquelas que me rodearam. Como tal, gostaria de agradecer a estas pessoas que não só me acompanharam como em muito me motivaram e contribuíram para que este dia chegasse.

Aos meus orientadores Professor Doutor José Bogas e Hawreen Ahmed, por todo o apoio, disponibilidade, esforço e dedicação revelado ao longo da realização deste trabalho.

Aos Pedro Costa, Francisco Almeida e Jorge Pontes, funcionários técnicos do Laboratório de Materiais de Construção do IST, pela ajuda disponibilizada ao longo de toda a campanha laboratorial.

Aos meus colegas e amigos de curso, nomeadamente, ao Renato e João que, com todas as nossas aventuras e desventuras, em muito me acompanharam e motivaram durante este percurso académico.

À minha família, que me conhece melhor do que ninguém e que sempre esteve presente. São o meu maior pilar e formaram a pessoa que hoje sou, por isso um sentido e profundo obrigado.

Ao meu primo e grande amigo Martim, por todo o acompanhamento, orientação, exemplo e amizade. Foram essenciais durante o curso e culminaram com a entrega desta dissertação.

Aos meus amigos de sempre, que me desanuviam a cabeça e puxam por mim quando é preciso. O seu apoio e amizade foram fundamentais e em muito contribuíram para ultrapassar as dificuldades que surgiram ao longo do tempo.

Índice

Resumo	v
Abstract.....	vii
Agradecimentos.....	ix
Lista de Figuras	xv
Lista de Quadros	xvii
Lista de Abreviações	xix
1. Introdução.....	1
1.1. Considerações gerais.....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Metodologia e organização do trabalho	3
2. Estado da arte	5
2.1. Nanotubos de carbono (CNTs).....	5
2.2. Reforço de matrizes cimentícias com nanotubos de carbono.	7
2.2.1. Dispersão de CNTs	7
2.2.2. Ação dos nanotubos de carbono no reforço da matriz cimentícia.	11
2.2.3. Influência dos CNTs na durabilidade de compósitos cimentícios	13
2.3. Fendilhação em elementos de betão	16
2.3.1. Fenómenos de fendilhação	16
2.3.2. Cura autogénea de fendas	17
2.3.3. Métodos de indução de fendas em provetes de betão	18
2.3.4. Domínio de aberturas de fendas	18
2.4. Influência da fendilhação na durabilidade do betão	19
2.4.1. Cloretos	20
2.4.2. Carbonatação	21
3. Campanha experimental	23
3.1. Descrição da campanha experimental	23
3.2. Materiais	24
3.2.1. Agregados	24
3.2.2. Cimento	26

3.2.3.	Nanotubos de carbono (CNTs).....	27
3.2.4.	Formulação e composição de misturas.....	28
3.3.	Produção do betão	28
3.3.1.	Preparação dos CNTs	28
3.3.2.	Amassadura.....	29
3.3.3.	Moldagem e compactação	30
3.3.4.	Condições de cura.....	30
3.4.	Processos de pré-fendilhação dos provetes	32
3.4.1.	Fendas artificiais.....	32
3.4.2.	Fendas naturais	33
3.5.	Ensaio de caracterização do betão no estado fresco	38
3.6.	Ensaio de caracterização do betão no estado endurecido	39
3.6.1.	Massa volúmica do betão no estado endurecido	39
3.6.2.	Resistência à compressão	39
3.6.3.	Absorção capilar	40
3.6.4.	Carbonatação acelerada	41
3.6.5.	Resistência à penetração de cloretos	43
4.	Apresentação e discussão de resultados.....	47
4.1.	Comportamento dos betões no estado fresco	47
4.2.	Caracterização mecânica	48
4.3.	Absorção de água por capilaridade.....	50
4.3.1.	Absorção de água por capilaridade em betão não fendilhado.....	51
4.3.2.	Absorção de água por capilaridade no betão com fendas artificiais.....	53
4.3.3.	Absorção de água por capilaridade no betão com fendas naturais	56
4.4.	Resistência à carbonatação	58
4.4.1.	Resistência à carbonatação em betão não fendilhado	59
4.4.2.	Resistência à carbonatação no betão com fendas artificiais	60
4.4.3.	Resistência à carbonatação no betão com fendas naturais	63
4.5.	Resistência à penetração de cloretos	65
4.5.1.	Resistência à penetração de cloretos no betão não fendilhado	65
4.5.2.	Resistência à penetração de cloretos no betão com fendas artificiais	66

4.5.3. Resistência à penetração de cloretos no betão com fendas naturais.....	67
5. Conclusões	71
5.1. Considerações finais	71
5.2. Conclusões gerais	71
5.3. Propostas de desenvolvimento futuro	74
Referências bibliográficas	75
Anexos.....	I
A. – Ficha técnica: Cimento Portland	II
B. – Ficha técnica: Nanotubos de carbono.....	IV
C. – Massa volúmica e resistência à compressão.....	VI
D. – Absorção capilar	VII
E. – Resistência à carbonatação	XI
F. – Resistência à penetração de cloretos	XVI

Lista de Figuras

Figura 2.1 - CNT.....	5
Figura 2.2 – a) Parede de grafeno; b) SWCNTs; c) MWCNTs	6
Figura 2.3 – Agitação magnética.....	8
Figura 2.4 - Sonicação	9
Figura 2.5 – Enrolamento de um polímero.....	10
Figura 2.6 - Esquema de ligações covalentes de uma molécula de CNTs	10
Figura 2.7 – Porosidade de pastas: a) porosidade total; b) distribuição do tamanho dos poros	12
Figura 3.1 – Curva de caracterização granulométrica dos agregados	25
Figura 3.2 – Espectro de Raman e imagem SEM dos nanotubos.....	27
Figura 3.3 - a) Sonicação de CNTs; b) Agitação magnética de CNTs	29
Figura 3.4 - Fendilhação artificial: a) “Chapa” no interior do provete; b) Provete após a remoção da chapa	32
Figura 3.5 - Provete com fendilhação artificial	33
Figura 3.6 - Esquema de marcação das vigas.....	34
Figura 3.7 - Ensaio de flexão: a) Viga a ser ensaiada; b) Prensa hidráulica INSTRON	34
Figura 3.8 – Fenda visível numa viga ensaiada.....	35
Figura 3.9 – a) Carroteadora HILTI; b) Viga com os 3 provetes retirados	35
Figura 3.10 – Provetes com fendilhação natural: a) Reforçados com fita; b) Depois do corte.....	36
Figura 3.11 - Medição de abertura de fendas com o microscópio de fendas e lupa binocular	36
Figura 3.12 – Material para o ensaio de abaixamento	38
Figura 3.13 - Ensaio de capilaridade.....	40
Figura 3.14 - Impermeabilização dos provetes para o ensaio de carbonatação acelerada	41
Figura 3.15 - Provetes seccionados durante o ensaio de carbonatação acelerada	42
Figura 3.16 – Coloração com fenolftaleína de provetes sujeitos ao ensaio de carbonatação acelerada: a) Provete com fendilhação artificial; b) Provete de referência.....	42
Figura 3.17 – Saturação em vácuo dos provetes	43
Figura 3.18 - a) Ensaio de penetração de cloretos; b) Esquema do ensaio.....	44
Figura 3.19 – Provetes ensaiados ao ataque de cloretos: a) Provetes seccionados; b) Provetes de referência; c) Provetes com fendas artificiais.....	45
Figura 3.20 – a) Borracha utilizada nas mangas; b) Provetes com fendas naturais ensaiados ao ataque de cloretos	45
Figura 4.1 - Absorção capilar para provetes não fendilhados.....	51
Figura 4.2 – Coeficiente de absorção na zona de fenda em função de $t^{0,5}$	56
Figura 4.3 - Profundidade de carbonatação ao longo do tempo.....	59
Figura 4.4 – Curva de carbonatação na zona de fenda artificial.....	61
Figura 4.5 – Esquema da frente de carbonatação em provetes fendilhados	61
Figura 4.6 – Curvas de profundidade de carbonatação de provetes com fendas naturais	64
Figura 4.7 – Coeficiente de difusão de cloretos em provetes não fendilhados	65

Figura 4.8 – Coeficientes de difusão em zona corrente e zona fendilhada de provetes com fendas artificiais.....	66
Figura 4.9 - Provede sujeito a penetração de cloretos com fenda artificial	67
Figura 4.10 - Coeficientes de difusão em zona corrente e zona fendilhada de provetes com fendas naturais.....	68
Figura 4.11 - Provede sujeito a penetração de cloretos com fenda natural	69
Figura D.1 – Curva de abs. provetes com fendas artificiais.....	VIII
Figura D.2 – Curva de abs.	VIII
Figura D.3 – Curva de abs. inicial sem fendilhação.....	VIII
Figura D.4 – Curva de abs. inicial de fendas artificiais	VIII
Figura D.5 – Curva de abs. final de fendas artificiais.....	VIII
Figura D.6 – Curva de abs. final sem fendilhação	VIII
Figura D.7 - Curva de abs. com fendas naturais (0,1mm).....	X
Figura D.8 – Curva de abs. com fendas naturais (0,05mm)	X
Figura D.9 - Curva de abs (20 min) de fendas naturais (0,1mm).....	X
Figura D.10 – Curva de abs (20 min) de fendas naturais (0,05mm).....	X
Figura D.11 – Curva de abs (30 min) de fendas naturais (0,05mm).....	X
Figura D.12 – Curva de abs (30 min) de fendas naturais (0,1mm).....	X
Figura D.13 – Curva de abs. final de fenda artificiais (0,1mm).....	X
Figura D.14 – Curva de abs. final de fenda artificiais (0,05mm).....	X
Figura E.1 – Curva de carbonatação em provetes sem fendilhação	XII
Figura E.2 – Curva de carbonatação em zona corrente de provetes com fendas artificiais	XII
Figura E.3 - Curva de carbonatação em zona de fenda de provetes com fendas artificiais	XII
Figura E.4 – Curva da profundidade de carbonatação em zona corrente (fenda natural de 0,05 mm)	XIV
Figura E.5 - Curva da profundidade de carbonatação em zona corrente (fenda natural de 0,1 mm) .	XIV
Figura E.6 - Curva da profundidade de carbonatação em zona de fenda (fenda natural de 0,05 mm)	XIV
Figura E.7 - Curva da profundidade de carbonatação em zona corrente (fenda natural de 0,1 mm) .	XIV
Figura E.8 – Curva de carbonatação em zona corrente (fenda natural 0,05 mm)	XV
Figura E.9 – Curva de carbonatação em zona corrente (fenda natural 0,1 mm).....	XV
Figura E.10 – Curva de carbonatação em zona de fenda (fenda natural 0,1 mm).....	XV
Figura E.11 – Curva de carbonatação em zona de fenda (fenda natural 0,05 mm).....	XV

Lista de Quadros

Quadro 2.1 – Classificação e caracterização de fendas em elementos de betão, adaptado de (E-C107, 2006).....	17
Quadro 3.1 – Ensaio da campanha experimental.....	24
Quadro 3.2 - Ensaio de caracterização dos agregados.....	24
Quadro 3.3 - Propriedades geométricas dos agregados.....	25
Quadro 3.4 - Características físicas dos agregados.....	26
Quadro 3.5 – Características químicas, físicas e mecânicas do cimento Portland.....	27
Quadro 3.6 - Características gerais dos nanotubos.....	27
Quadro 3.7 - Composição das misturas por m ³ de betão.....	28
Quadro 3.8 - Quantidade de provetes produzidos.....	30
Quadro 3.9 - Descrição das condições de cura e dimensões dos provetes utilizados em cada em ensaio.....	31
Quadro 3.10 - Lista de abertura de fendas de provetes com fendilhação natural.....	37
Quadro 4.1 - Valores de massa volúmica fresca e de abaixamento.....	47
Quadro 4.2 - Resistência à compressão e massa volúmica seca.....	48
Quadro 4.3 - Coeficientes de absorção de betão de referência e reforçado com CNTs.....	52
Quadro 4.4 - Coeficiente de absorção em provetes com fendilhação artificial.....	53
Quadro 4.5 - Valores do coeficiente K_{IF} para diferentes composições.....	55
Quadro 4.6 - Coeficiente de absorção da zona corrente vs zona de fenda aos 10, 20 e 30 minutos..	56
Quadro 4.7 - Coeficientes de absorção de provetes com fendilhação natural.....	57
Quadro 4.8 - Profundidades de carbonatação e coeficiente de carbonatação.....	59
Quadro 4.9 – Resultados do ensaio de carbonatação em provetes fendilhados artificialmente.....	60
Quadro 4.10 - Profundidade e coeficiente de carbonatação em provetes com fendas naturais.....	63
Quadro 4.11 – Coeficientes de difusão de cloretos.....	65
Quadro 4.12 – Coeficiente de difusão de cloretos em provetes com fendas artificiais (0,05 mm).....	66
Quadro 4.13 - Coeficiente de difusão de cloretos em provetes com fendas naturais (0,05 e 0,1 mm)	67
Quadro C.1 – Massa volúmica no estado fresco.....	VI
Quadro C.2 - Massa volúmica no estado endurecido.....	VI
Quadro C.3 - Ensaio de compressão.....	VI
Quadro D.1 – Resultados do ensaio de absorção capilar sem fendilhação e com fendilhação artificial.....	VII
Quadro D.2 – Resultados do ensaio de absorção capilar com fendilhação natural.....	IX
Quadro E.1 – Profundidades de carbonatação em provetes sem fendilhação e com fendilhação artificial.....	XI
Quadro E.2 – Profundidades de carbonatação em provetes sem fendilhação e com fendilhação natural.....	XIII
Quadro F.1 – Resultados de resistência à penetração de cloretos sem fendilhação e com fendilhação artificial.....	XVI

Quadro F.2 - Resultados de resistência à penetração de cloretos com fendilhação natural (0,05 mm e 0,01 mm).....XVI

Lista de Abreviações

BCNTs	-	Betão reforçado com CNTs
BR	-	Betão reforçado
a/c	-	Relação água / cimento
CNT	-	Nanotubos de carbono
SWCNT	-	Nanotubos de carbono de parede única
MWCNT	-	Nanotubos de carbono de parede múltipla
C-S-H	-	Silicatos de cálcio hidratado
CO ₂	-	Dióxido de carbono
m	-	Metro
cm	-	Centímetro
mm	-	Milímetro
µm	-	Micrómetro
Nm	-	Nanómetro
h	-	Hora
min	-	Minuto
s	-	Segundos
°C	-	Grau Celsius
Kg	-	Kilograma
g	-	Gramma
L	-	Litro
Pa	-	Pascal
N	-	Newton

- L_f - Profundidade de fenda
- W_f - Abertura de fenda
- $f_{cm,28d}$ - Resistência à compressão aos 28 dias
- Δ - Coeficiente de Variação
- R^2 - Coeficiente de correlação
- C_{abs} - Coeficiente de absorção
- K_c - Coeficiente de carbonatação
- D_{cl} - Coeficiente de difusão de cloretos

1. Introdução

1.1. Considerações gerais

Atualmente o betão, com aproximadamente 11 bilhões de toneladas consumidas anualmente, é o material de construção mais utilizado a nível mundial (Metha e Monteiro 2006). É utilizado em larga escala e em todo o tipo de estruturas, dada a sua versatilidade, adequadas propriedades mecânicas e facilidade de aplicação e fabrico. Contudo, existem aspetos menos positivos que podem comprometer o desempenho do betão a longo prazo. É um material frágil, com uma reduzida resistência à tração e fraca resistência à fendilhação e capacidade de deformação. Características estreitamente relacionadas com a sua estrutura porosa e com as zonas de interface agregado-pasta, as quais constituem locais preferenciais de formação de fissuras. A fendilhação promove a penetração de agentes agressivos no betão, o que por conseguinte acelera a sua deterioração.

A utilidade do betão levou a que vários esforços fossem desenvolvidos com vista a resolver, ou pelo menos melhorar, os aspetos menos positivos deste material. Assim, e como resposta à necessidade de criar estruturas com mais altos padrões de desempenho, a incorporação de fibras teve como objetivo aumentar a ductilidade e controlar a abertura e propagação de microfissuras, melhorando a absorção e dissipação de energia promovida pelas tensões no betão, durante a sua fendilhação. No entanto, as designadas “fibras tradicionais” não têm a capacidade de atuar ao nível de pequenas microfissuras, mitigando a sua propagação e impedindo o seu crescimento para microfissuras.

Recentemente, os nanotubos de carbono (CNTs) têm chamado á atenção da comunidade científica. A sua superior rigidez e capacidade resistente, muito mais elevada que para a generalidade dos materiais, tornou-os especialmente interessantes no reforço de materiais compósitos.

Os CNTs são materiais compostos por uma estrutura tubular concêntrica resultante do enrolamento de uma única ou múltiplas folhas de grafeno. Este material apresenta características físicas, mecânicas e elétricas distintas (Geim e Novoselov 2007, Corrias *et al.* 2003). Apesar das suas pequenas dimensões, os CNTs podem alcançar até 1 TPa de módulo de elasticidade (Salvetat *et al.* 1999). Também os valores da sua resistência à tração podem ser elevados ultrapassando os 100 GPa (Yu *et al.* 2000). Tais propriedades, aliadas à elevada esbelteza dos CNT, superior a 1:1000, e à sua elevada área superficial (de até 1000 m²/g), tornam estes materiais interessantes para o reforço de matrizes poliméricas, cerâmicas, metálicas e cimentícias. Diversos autores demonstraram com bons resultados o reforço de matrizes cerâmicas com a incorporação deste material (Gao *et al.* 2006, Samal e Bal 2008). A funcionalidade e potencialidade demonstrada pelos CNTs no reforço de outros materiais, promove o interesse na incorporação de nanotubos no reforço de matrizes cimentícias, procurando melhorar aspetos menos positivos anteriormente referidos.

A incorporação de CNTs em matrizes cimentícias tem vindo a ser alvo de vários estudos na última década, não só com vista a resolver as limitações identificadas como também atuando no betão à escala dos seus mais relevantes componentes, nomeadamente os C-S-H. Na realidade, os nanotubos

de carbono influenciam a matriz cimentícia à escala nano, modificando-a e originando ligações com os compostos de cimento hidratado. Espera-se assim verificar melhorias ao nível da microestrutura do betão, aumentando a sua resistência e a sua durabilidade.

Contudo, os nanotubos de carbono são ainda um material relativamente recente e a sua aplicação em materiais cimentícios está numa fase inicial. Os trabalhos realizados até à data são muitas vezes contraditórios e incidem sobretudo no estudo de pastas e argamassas reforçadas com nanotubos de carbono. A diferença de resultados observados prende-se com a utilização de diferentes tipos e quantidades de CNTs, os quais utilizam distintos procedimentos de dispersão. A dispersão homogénea e a interação entre os CNTs e a matriz foram as principais dificuldades apontadas à sua eficaz incorporação na matriz cimentícia.

O betão armado não é um material eterno, ao contrário do que se acreditava este tem uma durabilidade limitada. Na realidade, o betão armado é suscetível a diferentes mecanismos de deterioração, que em certas situações comprometem de modo relevante a sua vida útil. Entre os vários fenómenos existentes, a corrosão das amaduras, promovida quer por ataque de cloretos quer por carbonatação, é um mecanismo de degradação muito preocupante. Diversos estudos têm sido realizados na última década com vista a compreender o impacto destes mecanismos de deterioração em elementos de betão. Contudo, e ao contrário da realidade, a maioria parte do princípio de que o betão é perfeito, não apresentando fendas ou imperfeições. Na verdade, a fendilhação em elementos de betão é um fenómeno inevitável, dada a baixa capacidade de deformação e baixa resistência à tração deste material. Esta deterioração é de tal forma impactante na durabilidade do betão que, ao longo dos anos, vários estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de melhor compreender e mitigar este fenómeno.

É exatamente nesta vertente que o desenvolvimento deste trabalho se insere, tendo como principal objetivo avaliar a influência da incorporação de nanotubos de carbono na durabilidade de betões fendilhados.

1.2. Objetivos

O presente trabalho insere-se numa linha de investigação que foi recentemente desenvolvida no Departamento de Engenharia Civil, Arquitetura e Georrecursos do Instituto Superior Técnico e que se foca essencialmente no desenvolvimento e caracterização de betões reforçados com CNTs. Neste caso, o principal objetivo deste trabalho consiste em analisar a influência do reforço de matrizes cimentícias com CNTs na durabilidade de betões previamente fendilhados, nomeadamente ao nível das propriedades de transporte (absorção capilar) e principais mecanismos de degradação (carbonatação, ataque de cloretos).

De modo a cumprir os objetivos propostos, foi planeado um trabalho com uma forte componente experimental, que procura a caracterização de betões pré-fendilhados produzidos com e sem o reforço de nanotubos de carbono, analisando-se depois o seu desempenho face a betões de referência não fendilhados.

Os betões foram ensaiados à absorção capilar, à resistência a carbonatação acelerada e à penetração de cloretos. Foram produzidos e ensaiados provetes com e sem fendilhação, a qual foi pré-induzida de forma natural ou artificial. Para os diversos ensaios de caracterização, o comportamento do betão reforçado com nanotubos é comparado com o desempenho dos betões de referência com e sem fendilhação, sendo possível avaliar a influência do reforço dos CNTs e da introdução de fendilhação na durabilidade do betão. As duas misturas foram ainda caracterizadas quanto às suas principais propriedades no estado fresco e resistência à compressão. Salienta-se o facto de até à data não terem sido encontrados trabalhos publicados neste âmbito na literatura consultada.

1.3. Metodologia e organização do trabalho

A presente dissertação de mestrado foi desenvolvida essencialmente em quatro fases distintas. Uma primeira fase envolveu trabalho de pesquisa bibliográfica e recolha de informação relacionada com as temáticas, tendo como objetivo adquirir conhecimentos fundamentais para a compreensão e discussão do tema.

Numa segunda fase, realizou-se um planeamento e calendarização da campanha experimental, na qual foi definido o plano de betonagens e ensaios a realizar, assim como estabelecidas as composições dos betões a produzir. Em seguida, foi executada a campanha experimental, tendo sido inicialmente realizados os ensaios de caracterização dos agregados utilizados, posteriormente foram definidas as misturas a produzir com e sem reforço de CNTs e, finalmente, foram realizados os diversos ensaios de caracterização, tanto no estado fresco como no estado endurecido.

Num quarta e última fase deste trabalho, foram analisados e discutidos os resultados obtidos nos diferentes ensaios realizados ao longo da campanha experimental e procedeu-se à redação da dissertação.

A organização e elaboração deste documento procurou conferir uma abordagem e compreensão acessível dos objetivos delineados. Assim, este trabalho encontra-se dividido em cinco capítulos, incluindo a introdução e conclusões. Neste primeiro capítulo, faz-se uma sucinta introdução e apresentação dos objetivos do trabalho.

No segundo capítulo, denominado de estado da arte, começa-se por descrever as principais características dos CNTs, referindo-se os vários tipos e propriedades relevantes. Faz-se ainda uma revisão bibliográfica relativa ao estado atual de conhecimento no reforço de matrizes cimentícias com nanotubos de carbono, identificando-se os principais mecanismos de reforço que têm sido revelados por estes materiais. Numa segunda fase, apresenta-se também uma revisão bibliográfica relativa à influência de fendilhação na durabilidade do betão, sendo abordados os principais mecanismos de transporte e as principais causas de deterioração do betão.

No terceiro capítulo, apresenta-se uma descrição detalhada da campanha experimental, fazendo-se referência à caracterização dos agregados, composições das misturas, métodos utilizados na

preparação de suspensões aquosas com CNTs, produção dos betões, implementação de fendilhação natural, artificial e procedimentos adotados para os ensaios, tanto no estado fresco como no estado endurecido.

A apresentação e análise de todos os resultados alcançados nos ensaios de caracterização do betão, tanto no estado fresco como no endurecido, é feita no quarto capítulo. Faz-se uma análise do desempenho dos betões reforçados com CNTs e do impacto da fendilhação na durabilidade dos diferentes betões.

No quinto capítulo, são apresentadas as principais conclusões retiradas deste trabalho, sendo ainda sugerido algumas propostas para investigações futuras. No final, são ainda apresentadas as referências e os anexos com todos os elementos essenciais à completa interpretação dos resultados.

2. Estado da arte

2.1. Nanotubos de carbono (CNTs)

Atualmente existe uma necessidade constante de desenvolver e aperfeiçoar, tanto na perspectiva de eficiência como de sustentabilidade, os métodos e materiais utilizados no mercado da construção. Com o desenvolvimento da nanotecnologia e a introdução dos nanomateriais, é possível intervir ao nível microestrutural, a uma escala que afeta diretamente as propriedades dos materiais no sentido de aumentar o seu desempenho.

No setor da construção, o betão é o material mais amplamente utilizado. A investigação e desenvolvimento de nanotecnologias aplicadas ao betão tornou-se interessante quando se percebeu que, tanto a nível químico como físico, era possível manipular estes materiais (Makar *et al.* 2005). Os nano-materiais têm uma relação superfície/volume extremamente elevada, proporcionando uma enorme reatividade química ao longo da sua superfície (Sanchez and Sobolev 2010). Entre outras soluções, os nanotubos de carbono (CNTs) afiguram-se atualmente como uns dos nanomateriais com maior potencial para o reforço de matrizes cimentícias, visando melhorar a sua durabilidade e resistência mecânica (Zhu *et al.* 2004).

O carbono, elemento fundamental para a nanotecnologia, é o elemento químico mais versátil da natureza. A capacidade alótropa deste elemento permite criar alguns dos materiais mais distintos do meio ambiente como o diamante ou a grafite. Os CNTs são basicamente estruturas cilíndricas formadas por átomos de carbono (Popov 2004), como se observa na Figura 2.1. São caracterizados por um diâmetro reduzido (1-100 nm) e uma relação entre o comprimento e o diâmetro (*aspect ratio* ou esbelteza) muito elevada, de até vários milhares. Desde a sua descoberta, os CNTs são um dos materiais mais investigados pela comunidade científica.

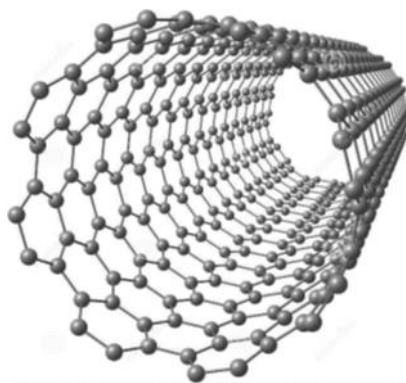


Figura 2.1 - CNT (www.shutterstock.com)

Ainda que a observação de CNTs tenha sido reportada, a descoberta destes nanomateriais é atribuída ao físico japonês Sumio Iijima, em 1991. Na revista Nature (Iijima 1991), o físico descreve a produção e observação de uma macromolécula de carbono com um arranjo de átomos distinto, semelhante a fulerenos alongados. O autor descobriu nanotubos de parede múltipla (MWCNTs) contendo duas ou mais camadas concêntricas de grafite (Figura 2.2c) e um diâmetro de 4 nm. Após a sua descoberta,

várias investigações têm-se focado em perceber e melhorar a qualidade dos CNTs, de modo a aplicá-los no reforço de materiais compósitos.

Morfologicamente, os CNTs são estruturas ocas alongadas envoltas por paredes de grafeno com a espessura do átomo de carbono (Figura 2.2). O diâmetro dos CNTs é da ordem dos nanômetros e o comprimento atinge os vários microns, conduzindo, como referido, a *aspect ratios* tipicamente superiores a 1000, podendo alcançar valores perto de 2500 000, o que os torna essencialmente em estruturas unidimensionais (Fraga *et al.* 2014). A elevada flexibilidade e a resistência dos CNTs, aliada à sua reduzida massa volúmica (1500 kg/m^3), torna-os materiais com uma grande eficiência estrutural (Dresselhaus *et al.* 2006). Os átomos apresentam uma organização molecular alveolar uniforme com ligações covalentes do tipo SP², o que confere excepcionais propriedades de resistência. Os CNTs podem ser compostos por uma ou mais camadas de grafeno concêntricas (Popov 2004). Consoante o número de paredes, os CNTs são divididos em dois grupos, nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs) e nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs) Figura 2.2.b) e c).

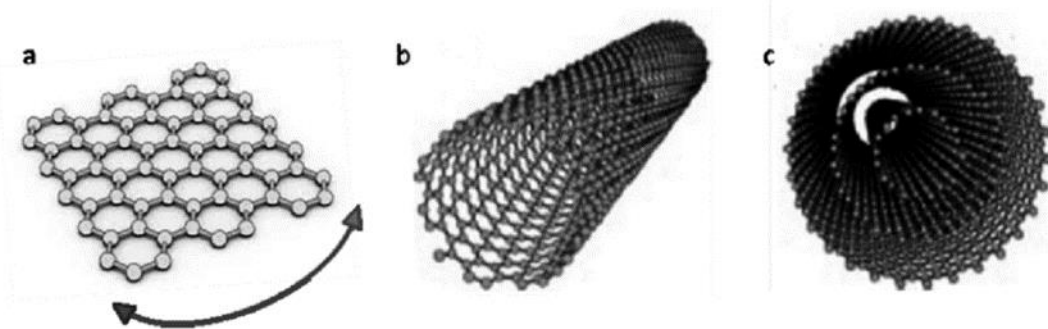


Figura 2.2 – a) Parede de grafeno; b) SWCNTs; c) MWCNTs

Os SWCNTs são estruturas cilíndricas com um diâmetro que varia entre 0.6-2.0 nm, apresentando duas regiões distintas com diferentes propriedades químicas e físicas, a parede lateral e a extremidade do tubo (Iijima and Ichihashi 1993). Após o estudo e investigação experimental verificou-se que as propriedades mecânicas dos SWCNTs podem ser extremamente elevadas, chegando a ser 10 vezes mais forte que o aço e 1.2 vezes mais rijo que o diamante tal como demonstrado por Walter *et al.* 1999. Isso faz dos CNTs as fibras mais fortes atualmente conhecidas.

Por outro lado, os MWCNTs são estruturas com múltiplas camadas, entre 2 e 50, que podem ter características diferentes entre si. O diâmetro exterior destes nanotubos varia entre 1 e 100 nm (Iijima 1991) e as paredes são organizadas axialmente à volta do centro através de forças de *Van de Waals* entre camadas vizinhas (Hilding *et al.* 2003). Dadas as diversas combinações possíveis entre o número e tipos de organização molecular das camadas, o comprimento e diâmetro destas moléculas pode variar significativamente. Assim, as propriedades dos MWCNTs podem variar mais quando comparado com as dos SWCNTs (Iijima and Ichihashi 1993). Isto leva a que haja uma maior dificuldade em caracterizar os MWCNTs. Contudo, as propriedades destes nanotubos continuam a ser bastante mais elevadas do que a dos materiais comuns. Por outro lado, atualmente é mais simples produzir grandes quantidades de MWCNTs do que SWCNTs, ainda que os métodos utilizados possam ser os mesmos.

2.2. Reforço de matrizes cimentícias com nanotubos de carbono.

Atualmente o betão é o material mais utilizado no mundo, estimando-se que produção *per capita* seja superior a 1 m³ a nível mundial (Scrievener and Kirkpatrick 2008). A elevada utilização deste material leva a que exista uma constante procura na melhoria e aperfeiçoamento das suas propriedades.

Quando comparado com outros materiais de construção, o betão apresenta um comportamento similar a um material cerâmico, com uma reduzida resistência à tração, rotura frágil, fraca ductilidade e baixa capacidade de deformação (Mehta e Monteiro 2006). São capazes ainda alcançar altos valores de retração, baixa resistência à fendilhação e reduzida resistência química. Assim, existem propriedades do betão que podem ser melhoradas, visando alterar a sua durabilidade. Neste sentido, os CNTs podem atuar à nanoescala controlando a fendilhação, que gradualmente quer evoluir para microfissuras e depois propagar-se em macrofissuras.

Assim, tendo em conta as características conhecidas dos CNTs, torna-se interessante utilizar este material no reforço da matriz cimentícia para melhorar as propriedades menos interessantes acima referidas. Devido à sua reduzida dimensão, os CNTs podem ser distribuídos a uma escala muito mais fina do que as fibras comuns, o que resulta numa maior eficiência no controlo das nanofissuras nas etapas iniciais de propagação (Chuah *et al.* 2014). O reforço de materiais cimentícios com CNTs é ainda muito recente, como tal a incerteza ligada ao seu comportamento limita a sua utilização em maior escala. As características do material compósito dependem do tipo, quantidade e qualidade de CNTs utilizados, e sobretudo, da dispersão e interação dos CNTs com a matriz cimentícia, que são duas das questões que mais preocupam o meio científico e são alvo de investigação corrente. Nos pontos em seguida, são abordados estes aspetos, bem como o principal estado de conhecimento atingido ao nível da durabilidade de matrizes cimentícias reforçada com CNTs.

2.2.1. Dispersão de CNTs

A adequada dispersão dos CNTs na matriz cimentícia é um dos maiores desafios à utilização deste material, uma vez que estes tendem a aglomerar-se (Jiang *et al.* 2003, Luna *et al.* 2013). Este fenómeno de aglomeração é promovido pelas fortes ligações de *Van de Waals* existentes entre os CNTs (Kim *et al.* 2009, Hilding *et al.* 2003).

A qualidade da dispersão dos CNTs na matriz cimentícia influencia largamente o desempenho do nanocompósito produzido. Para que seja obtida uma boa mistura, é necessário desagregar os nanotubos e distribuí-los homogeneamente pela matriz, caso contrário, será inevitável o aparecimento de defeitos localizados que reduzem as propriedades mecânicas do compósito (Sobolkina *et al.* 2012).

Devido às suas características apolares, os CNTs resistem à dispersão em meios polares sem auxílio de outros agentes (Guedes *et al.* 2016). Na verdade, alguns CNTs são materiais hidrofóbicos, que não têm qualquer propriedade de dispersão em água (Kim *et al.* 2009). Nesse sentido, e para garantir a boa dispersão dos nanotubos, recorre-se a métodos físicos e químicos. Os métodos físicos consistem,

numa fase prévia a incorporação dos CNTs na matriz cimentícia, na sonicação e agitação mecânica destes em suspensão aquosa. Os métodos químicos envolvem a funcionalização covalente ou não covalente dos CNTs. Em geral, verifica-se que apenas a combinação dos dois métodos permite garantir a boa dispersão dos nanotubos (Parvee *et al.* 2013), dado que atuam de forma complementar na separação e estabilização da dispersão.

a) Métodos físicos

A agitação magnética é um processo de dispersão que consiste na aplicação de um movimento de rotação de pequenas barras magnéticas no interior da suspensão (Figura 2.3). Fan e Advani (2007) utilizaram este método para separar MWCNTs e criar uma mistura homogénea. No entanto, após observação microscópica da mistura, verificou-se que por si só a agitação magnética não tem capacidade suficiente para separar os nanotubos.

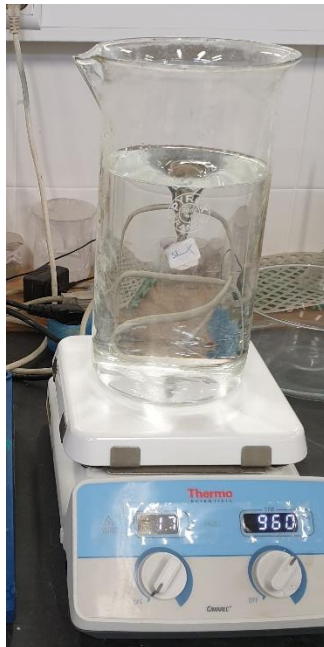


Figura 2.3 – Agitação magnética

O método mecânico mais utilizado para dispersão de CNTs em solução aquosa e posterior incorporação em matrizes cimentícias, tem sido a sonicação (Chen *et al.* 2014). O método consiste em induzir ondas ultrassónicas de alta intensidade que geram cavitação no líquido através da formação e colapso sequencial de bolhas microscópicas (Figura 2.4). O choque e rebentamento das bolhas conduz a uma grande quantidade de energia no sistema, levando à agitação, gradual divisão e separação do nano material no meio líquido (Huang e Terentjev 2012).



Figura 2.4 - Sonicação

A dispersão por sonicação de nanotubos em solução aquosa é um processo bastante agressivo. A quantidade de energia gerada pode provocar a fragmentação dos CNTs com a consequente redução de esbelteza, uma característica muito importante para a sua eficiência no reforço de materiais compósitos (Abu Al-Rub *et al.* 2012). Como tal, para não danificar os nanotubos, é necessário controlar a duração e intensidade deste método de dispersão.

Ainda que este método seja bastante eficaz na dispersão uniforme em solução aquosa de CNTs, o mesmo não se pode concluir sobre a manutenção dessa dispersão. A estabilidade coloidal desta dispersão dura apenas algumas horas, e quando a suspensão é incorporada na matriz cimentícia os CNTs têm tendência a reaglomerar (Mendoza *et al.* 2013). A sonicação deve por isso ser completada com outros procedimentos químicos, de modo a estabilizar a dispersão, mantendo-a até a incorporação na fase compósita (Parveen *et al.* 2013).

b) Métodos químicos

Os métodos químicos de dispersão podem ser divididos em dois grupos: os covalentes e os não covalentes. Os métodos não covalentes consistem no uso de uma solução de surfactantes, oligômeros, biomoléculas ou polímeros para dispersar os CNTs e garantir a homogeneidade da mistura (Hirsch 2002, Chen *et al.* 2002). Este processo consiste em que um polímero adira em torno dos CNTs, com a ajuda de forças de *Van de Walls* (Ma *et al.* 2010). A envolvência dos polímeros nos CNTs cria mudanças nas suas propriedades polares, permitindo a sua dispersão em solução aquosa (Figura 2.5). As conexões entre nanotubos e as moléculas modificadoras da superfície são ligações intermoleculares fracas, que preservam a estrutura e as propriedades dos CNTs (Kim *et al.* 2011).

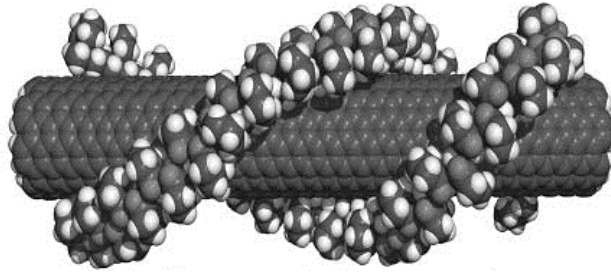


Figura 2.5 – Enrolamento de um polímero (O’Conell et al. 2001)

Os Surfactantes, como moléculas modificadoras, são as soluções mais usadas no fabrico de compósitos cimentícios. Estes são utilizados com o intuito de melhorar a dispersão dos CNTs em suspensões aquosas ao reduzir a tensão superficial. São frequentemente combinados com o uso de sonicação. Para este processo nos CNTs, apesar de já ter sido alvo de vários estudos, não são completamente compreendidos os mecanismos que permitem aos surfactantes individualizar os nanotubos. Para obter uma dispersão correta e uniforme, é relevante o tipo, a estrutura e a concentração de surfactante no material compósito. Luo *et al.* (2009) referem uma maior eficiência na dispersão quando são considerados grupos benzeno e longas cadeias de hidrocarbonetos. A quantidade de surfactante também é relevante, se esta for insuficiente a superfície dos nanotubos não será uniformemente coberta. Uma deficiente cobertura pode originar reaglomeração de CNTs, gerada pela fraqueza das forças de interação entre nanotubos. Quando as moléculas de surfactante cobrem a totalidade dos nanotubos a concentração ótima é alcançada, forma-se uma monocamada que impede o aparecimento de aglomerados (Rastogi *et al.* 2008). Por outro lado, o aumento da concentração acima do valor crítico, dá origem a que as moléculas de surfactante formem micelas na solução aquosa (Rausch *et al.* 2010). Para além disso, um crescimento do nível de concentração faz com que as moléculas de surfactante formem diferentes camadas à volta das partículas de cimento anidro, o que impossibilita ou atrasa a sua hidratação (Sobolkina *et al.* 2012).

Na funcionalização covalente, a estrutura dos CNTs pode ser quebrada alterando as ligações de átomos de carbono de sp^2 para sp^3 . Consequentemente, os grupos funcionais terão ligações covalentes com a superfície exterior dos CNTs, proporcionando pontos de ligação à matriz (Gopalakrishnan *et al.* 2011). A modificação da superfície começa com um tratamento por ácido, que visa a criação de grupos funcionais ao longo da superfície dos CNTs do tipo -COOH e -OH (Figura 2.6). Um tratamento comum dos CNTs é realizado com ácido nítrico ou com uma mistura de ácido sulfúrico e nítrico com a proporção de 3:1 (Liu *et al.* 2007).

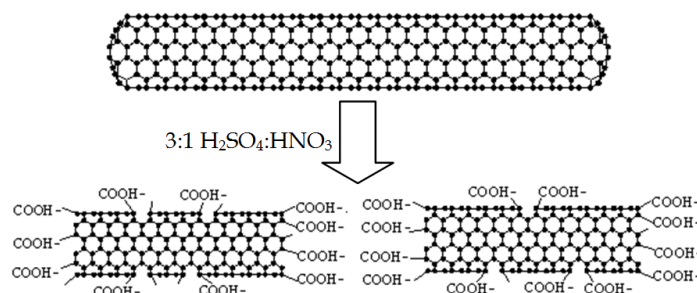


Figura 2.6 - Esquema de ligações covalentes de uma molécula de CNTs (Xiu and Li 2011)

Deve-se ter sempre em consideração que os agregados entrelaçados podem ser difíceis de dispersar sem danificar os CNTs. O método de sonicação muitas vezes quebra a maioria dos nanotubos em frações mais pequenas (Fromyr *et al.* 2012), reduzindo o seu *aspecto ratio*. É ainda de ter em conta que a utilização de surfactantes para a dispersão de nanotubos pode criar reações indesejáveis na mistura como o retardamento ou prevenção de hidratação, a introdução de ar, ou ainda, reações com aditivos redutores de água, levando à reaglomeração (Yazdanbakhsh *et al.* 2009). A mudança da superfície covalente poderá também ela criar defeitos estruturais, o que diminuirá tanto as propriedades elétricas como mecânicas dos CNTs (Barber *et al.* 2003).

2.2.2. Ação dos nanotubos de carbono no reforço da matriz cimentícia.

No reforço das matrizes cimentícias, considera-se que os CNTs atuam essencialmente de três formas: efeito de *filler*; efeito de nucleação; efeito de *bridging*. Estes efeitos contribuem de forma diferente para a densificação da microestrutura da matriz cimentícia, sendo abordados nos parágrafos seguintes.

a) Efeito de *filler*

Os CNTs, de dimensão nano, podem atuar como *filler* no preenchimento de vazios entre elementos de maior dimensão na matriz cimentícia (Nochaiya and Chaipanich 2011). A correta distribuição dos nanotubos reduz a porosidade dos compósitos cimentícios ao preencher os vazios entre os produtos de hidratação. Este efeito contribui também para um aumento, previsível, da resistência mecânica dos compósitos cimentícios.

Li *et al.* (2005) realizaram ensaios em argamassas cimentícias com CNTs de modo a explorar este efeito. Verificaram que, para amostras com uma concentração de 0.5% de MWCNTs funcionalizados, as argamassas apresentaram uma porosidade total entre 10.8% e 1.47%, com uma dimensão de poros inferior a 50 nm, cerca de 64% a 82% inferiores à das argamassas de referência. Estes resultados sugerem que os nanotubos agem como *filler*, seccionando os poros de maior dimensão em poros de menores dimensões.

Nochaiya e Chaipanich (2011) analisaram as propriedades microscópicas de compósitos cimentícios com concentrações de 0,5 e 1% de CNTs por peso de cimento. Para a dispersão da solução utilizaram o processo de sonicação e surfactante. Na Figura 2.7 representa-se a análise da porosidade total e distribuição do tamanho dos poros em pastas de cimento com e sem nanotubos. Neste estudo os autores concluíram que a adição de nanotubos refina a microestrutura do compósito, verificando-se uma pequena redução da porosidade total. A modesta variação da porosidade total é atribuída ao facto dos CNTs atuarem mais no refinamento da porosidade do que propriamente na redução do volume total de poros (Nochaiya e Chaipanich 2011).

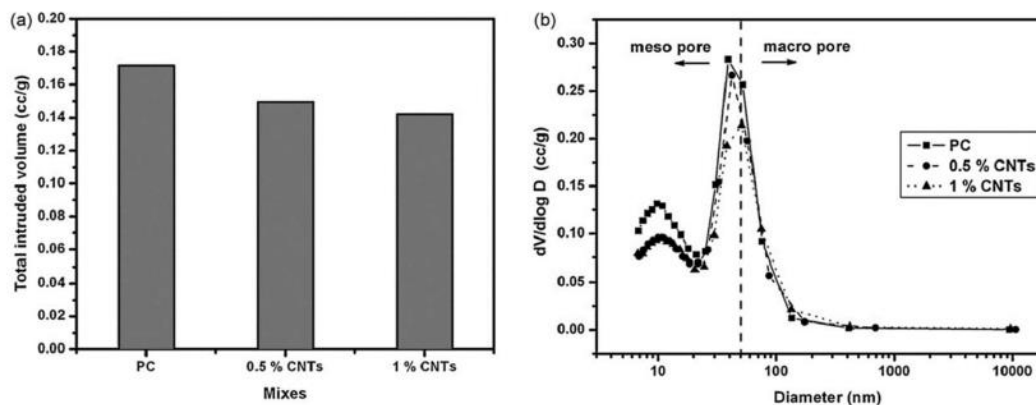


Figura 2.7 – Porosidade de pastas: a) porosidade total; b) distribuição do tamanho dos poros (Nochaiya e Chaipanich, 2011)

Shah *et al.* (2010) realizaram ensaios para estudar o módulo de elasticidade e dureza de matérias compósitos com CNTs. Concluíram que os nanotubos aumentam a quantidade de C-S-H de alta densidade e que, ao preencherem os espaços entre C-S-H, os CNTs contribuem para a redução da nanoporosidade.

b) Efeito de *bridging* e controlo de microfissuração

Os compósitos cimentícios apresentam microfissuras mesmo antes de serem sujeitos a cargas externas, o que resulta, entre outros, do fenómeno de retração. Após o carregamento, as microfissuras crescem gradualmente, juntam-se e aumentam de dimensão originando microfissuras. O aumento das cargas exteriores resulta num crescimento contínuo das microfissuras, até que ocorre o colapso do elemento (Gopalakrishnan *et al.* 2011). Paralelamente à redução da capacidade mecânica, a fissuração reduz a durabilidade do compósito, dado o aumento da superfície de contacto com o exterior, facilitando a entrada e propagação dos agentes agressivos em profundidade (Mather 2004).

Diferentes autores (Abu Al-Rub *et al.* 2012, Gopalakrishnan *et al.* 2011, Chen *et al.* 2015, Nadiv *et al.* 2016) reportam a importante ação dos CNTs no estabelecimento de pontes entre poros e fissuras de reduzida dimensão, ao nível nano e micrométrico (Efeito *bridging*). Este é um mecanismo eficiente na transmissão de cargas dentro do compósito, o que melhora as suas propriedades mecânicas. Para além disso, permite a retenção da propagação de fissuras, reduzindo a abertura e representatividade da microfissuração no compósito.

O tipo de rotura do compósito está diretamente ligado às forças de ligação na interface matriz-CNTs. Sabendo que a resistência à tração dos CNTs pode ser cerca de 60 GPa (Chen *et al.* 2011, Abu Al-Rub *et al.* 2012), conclui-se que a rotura por *pull-out* será a mais provável de acontecer (Chan e Andrawes 2009).

Abu Al-Rub *et al.* (2012) confirmaram como mecanismo predominante a rotura e *pull-out* de CNTs, reforçando a ideia de que estes apresentam capacidade de absorver a energia que, de outra forma, seria aplicada à formação e propagação de fissuras na matriz. O mesmo é observado por Hawreen (2017).

c) Efeito de nucleação

A estrutura da pasta cimentícia é determinada à nanoescala pelas fases de C-S-H, as quais controlam a retração, durabilidade e resistência do compósito cimentício (Konsta *et al.* 2010).

Makar *et al.* (2005) ensaiaram compósitos reforçados com CNTs e verificaram que estes melhoram a resistência inicial da pasta cimentícia. A combinação dos resultados de rigidez com o evidente reforço da matriz por parte dos CNTs, indicam a presença de fortes ligações entre os nanotubos e os constituintes do cimento. Quando distribuídos de uma forma correta, os nanotubos promovem a melhor hidratação da matriz ao disponibilizarem locais de nucleação adicionais. Assim, os CNTs promovem uma evolução mais rápida da resistência mecânica do material. Este fenômeno é atribuído ao efeito de nucleação proporcionado pelos CNTs.

Com o aumento de locais adicionais de nucleação, a cinética de reações de hidratação é mais rápida nas primeiras horas. Para o mecanismo de nucleação dependem fortemente a concentração de cálcio e a área de superfície disponível para o mecanismo (Thomas 2007). Os resultados obtidos em ensaios de calorimetria registam um aumento do calor libertado pelo processo de hidratação. Estes sugerem que, com o contributo de CNTs, durante o período inicial aumenta a velocidade de formação de produtos de hidratação.

2.2.3. Influência dos CNTs na durabilidade de compósitos cimentícios

A durabilidade do betão é, em grande parte, influenciada pelas características da superfície e pelas interações com o meio ambiente, manifestando-se por mecanismos de degradação como a carbonatação e ataque de cloretos e sulfatos. Assim, as características de transporte desta camada superficial são condicionantes para a durabilidade do betão (Bentz *et al.* 1999).

Os compósitos cimentícios têm sido alvo de inúmeros desenvolvimentos que visam o melhoramento do seu comportamento, nomeadamente, no que diz respeito aos betões de elevado desempenho. Contudo, estes materiais têm um comportamento frágil e são muito suscetíveis a retração autogénea, o que os torna muito sensíveis à microfendilhação (Konsta *et al.* 2010). Estas propriedades são dos maiores problemas deste material, uma vez que comprometem a durabilidade dos compósitos. Uma solução passa pela incorporação de micro ou macrofibras, de forma a tentar reduzir o impacto da fissuração. Os CNTs tornam-se assim interessantes, na medida em que, devido à sua reduzida dimensão e elevada esbelteza, conseguem atuar à nanoescala do material através dos efeitos referidos em 2.2.2 (Konsta *et al.* 2010).

No entanto, apesar da sua importância, até à data têm sido publicados poucos estudos relacionados com o efeito dos CNTs na durabilidade dos materiais de base cimentícia. Os estudos realizados restringem-se essencialmente à caracterização microestrutural ou das propriedades de transporte de pastas ou argamassas, sendo ainda escassos os trabalhos em betão.

Hans *et al.* (2013) analisaram o efeito dos CNTs na absorção capilar, permeabilidade e impermeabilidade ao gás de pastas cimentícias. Face às misturas de referência, as pastas com CNTs apresentaram

menores quantidades de água absorvida e um coeficiente de absorção duas vezes inferior. Também a permeabilidade apresentou valores significativamente inferiores nas pastas com nanotubos, com um acréscimo de 20% na permeabilidade ao gás. Os autores atribuem esta melhoria à modificação dos produtos de hidratação, à redução da retração autogénea e à redução da porosidade e tamanho dos poros.

A tenacidade da matriz, energia absorvida até à fratura por unidade de volume de material, é uma das propriedades previsivelmente melhoradas com a incorporação de nanotubos de carbono. Os CNTs são capazes de absorver a energia dissipada quando o compósito é sujeito a tensões, o que aumenta a resistência à formação das fissuras iniciais (Wang *et al.* 2013, Liu *et al.* 2014, Hu *et al.* 2014). Por isto, espera-se que, quando os CNTs entram em contato com uma nano ou microfissura em formação, esta pare atrasando a expansão da fenda (Tyson *et al.* 2011).

Com a matriz fissurada existe uma maior permeabilidade do betão, o que aumenta a facilidade de penetração para o seu interior de substâncias como a água, o oxigénio, o dióxido de carbono e os cloretos (Otieno *et al.* 2010). A densificação ao nível da microestrutura da pasta cimentícia no betão, por atuação dos CNT, promove um aumento da durabilidade. Os fenômenos que densificam a matriz são os efeitos de filler, de nucleação e de *bridging* apresentados anteriormente.

a) Carbonatação

O betão tem a grande “responsabilidade” de proteger as armaduras de agentes agressivos que possam promover a sua corrosão. Quando o pH reduz para valores inferiores a 11, os varões de armaduras são despassivados e o fenómeno de corrosão pode ocorrer a um ritmo mais acelerado (Broomfield 1997, Bogas 2011). Nesta situação, e tendo em conta que a carbonatação do betão é capaz de reduzir o pH para valores inferiores a 9, ocorre um dos mecanismos de deterioração mais relevantes em estruturas de betão armado. O fenómeno de carbonatação acontece, quando na presença de uma quantidade mínima de água, o CO₂ penetra por difusão na estrutura porosa, forma-se uma solução aquosa ácida que reage com os componentes alcalinos do betão formando carbonatos e libertando água (Kropp 1995, Bertolini *et al.* 2004, Papadakis 2000).

Na carbonatação, o mecanismo principal de transporte é a difusão de CO₂, que ocorre essencialmente para humidades relativas de 50% a 80% (Andrade 1992, Bertolini *et al.* 2004, ACI201.2R 2001). A taxa de carbonatação é influenciada pela composição da matriz cimentícia e pelas condições ambientais (humidade relativa, temperatura, concentração de CO₂ na atmosfera), que afetam diretamente a capacidade de retenção de CO₂ e a permeabilidade do elemento.

A rede porosa do betão condiciona a difusão de CO₂ na matriz. Esta depende maioritariamente da relação água/cimento e do grau de hidratação da pasta. Prevê-se que, o efeito de *filler*, ao participar na redução de porosidade, e o efeito de nucleação, atuando no aumento de produtos de hidratação e numa melhor distribuição destes, possam contribuir para um aumento de resistência à carbonatação. O efeito de nucleação aumenta a resistência à carbonatação, melhorando a microestrutura do betão e aumentando as substâncias carbonatadas na matriz cimentícia.

Carriço *et al.* (2018) verificaram que o reforço de composições com CNTs reforça a resistência à carbonatação independentemente da relação a/c , existindo um provável contributo de todos os mecanismos de reforço. Os períodos prolongados de secagem geram fenómenos de retracção que contribuem para o aparecimento de microfissuração, o que ativa o mecanismo de *bridging*. O efeito de fíler, por densificação da microestrutura, e o mecanismo de nucleação, por aumento de produtos de hidratação, contribuem para a redução da profundidade de carbonatação.

b) Cloretos

A penetração de cloretos no interior da matriz cimentícia constitui uma das principais causas de degradação das armaduras. As recentes análises de penetração de cloretos, em betões reforçados com CNTs, permitiram definir duas perspectivas distintas no impacto dos nanotubos sobre este fenómeno. Por um lado, analisa-se o impacto que os nanotubos têm diretamente na condutividade elétrica do betão e conseqüente corrosão das armaduras. Por outro lado, analisa-se o efeito dos nanotubos ao modificar a estrutura porosa do compósito (Hawreen 2017).

Em pastas cimentícias reforçadas com CNTs verificou-se que os níveis de corrosão são ligeiramente superiores aqueles apresentados pelas pastas de referência. Este fenómeno atribui-se ao aumento das capacidades condutoras do material (Chung 2000, Garcés *et al.* 2007).

Carriço *et al.* (2018) verificaram modestos incrementos que poderão ser atribuídos a efeito de fíler e de nucleação, os quais contribuem para a densificação da microestrutura. O ensaio à penetração de cloretos ocorre em toda a espessura do provete, o que elimina o efeito de fendilhação e justifica as menores diferenças registadas entre composições reforçadas e não reforçadas.

Camacho *et al.* (2014) investigou a corrosão de varões de aço embebidos em compósitos cimentícios reforçados com diversos teores de MWCNTs. Os provetes foram sujeitos ao ataque de cloretos e depois analisados, verificando-se que um aumento na quantidade de nanotubos resulta numa maior intensidade de corrosão dos varões. O autor atribui este fenómeno a dois fatores fundamentais: à maior condutividade dos CNTs, que resulta numa diminuição gradual da resistividade elétrica do compósito e, por conseguinte, uma maior probabilidade de corrosão; à união dos dois materiais (Aço e CNTs) de condutividades e nobrezas diferentes. Nesse caso, o aço irá gerar uma proteção catódica dos CNTs e conseqüentemente quanto maior for a quantidade de CNTs maior será o nível de corrosão dos varões.

Mais recentemente Wang *et al.* (2015) e Lu *et al.* (2016) estudaram também o fenómeno de ataque de cloretos em elementos de betão armado. Os autores focaram-se sobretudo no contributo dos CNTs no melhoramento do comportamento do compósito cimentício, a fenómenos que contribuam para o ingresso de cloretos e conseqüente aceleração da corrosão de armaduras. Ambos os autores concluíram que a presença de CNTs na matriz cimentícia melhora a sua resistência a ataque de cloretos, atribuindo-se ao preenchimento de nanoporosidade e à conseqüente densificação da matriz cimentícia, que diminui a fissuração e porosidade do compósito.

2.3. Fendilhação em elementos de betão

A influência da fendilhação na durabilidade do betão é motivo de constante investigação, visto poder comprometer significativamente as suas propriedades de transporte. Considerado o sinal mais visível e comum na deterioração de estruturas de betão, a presença de fendilhação promove a degradação acelerada do elemento através de um aumento de permeabilidade, da redução de capacidade de carga, da diminuição de rigidez e alteração do aspeto da estrutura (Rodriguez 2001). São fontes responsáveis de fendilhação fenómenos de retração, fluência e variações térmicas, aliadas a heterogeneidade do betão e as restrições impostas por elementos estruturais.

2.3.1. Fenómenos de fendilhação

Por definição, a fendilhação ocorre quando se atinge a máxima resistência à tração. É relativamente comum o betão apresentar algum nível de fendilhação, a qual é uma manifestação de anomalias que geram um aumento de tensões internas no material (Silva Duarte 2011). O betão é um material caracteristicamente heterogéneo, pelo que as fendas apresentam uma geometria irregular e a sua formação ocorre nas seções mais solicitadas a carregamentos e/ou nas singularidades onde este apresenta uma maior fragilidade (Santos 2016).

A fendilhação pode ocorrer em elementos de betão tanto no estado fresco como no estado endurecido, contudo é mais frequente neste último. No estado fresco, a fendilhação deve-se a fenómenos de assentamento ou retração plástica (cura deficiente, excesso de exsudação), movimentos de construção (escoramento inadequado, baixa rigidez da cofragem, betonagem incorreta) ou a danos provocados por baixas temperaturas. Estas fendas, denominadas plásticas, podem ser prevenidas com cuidados na composição, colocação e cura do betão em obra. No estado endurecido, a fendilhação manifesta-se por razões de origem física (fluência, retração por secagem), química (corrosão de armaduras, reações alcalis-agregado, carbonatação, retração autogénea), térmica (Variações de temperatura, calor de hidratação ou ciclos gelo-degelo) e estrutural (carregamentos excessivos, falhas durante a execução ou projeto, assentamentos de apoios), (ConcreteSociety 1992, E-C107 2006, Araújo 2016, Santos 2016).

A caracterização da fendilhação em elementos de betão é fundamental. Só assim é possível determinar a sua evolução, possíveis consequências e futuras metodologias de combate e mitigação. Este fenómeno de degradação é originado tanto por processos intrínsecos como pode estar relacionado com fatores e agentes externos ao betão (Rodriguez 2001, Araújo 2016). É feito um resumo dos tipos mais comuns de fendilhação em elementos de betão (Quadro 2.1), assim como o seu tipo de desenvolvimento, principais causas e tempo previsto de manifestação.

Quadro 2.1 – Classificação e caracterização de fendas em elementos de betão, adaptado de (E-C107, 2006)

Tipo de fendilhação	Forma da fenda	Causas prováveis	Tempo de manifestação
Assentamento plástico	Sobre e alinhada com as armaduras, subsidência sob as armaduras	Exsudação excessiva, Vibração excessiva	10 minutos a 3 horas
Retração Plástica	Diagonal ou aleatória	Evaporação excessiva em idades iniciais	30 minutos a 6 horas
Expansão e retração térmica	Transversal	Calor de hidratação excessivo, gradiente temperatura excessivos	1 dia a 2-3 semanas
Retração de secagem	Transversal ou em malha	Excesso água na mistura, juntas ineficientes, grande espaçamento entre juntas	Semanas a meses
Ciclo gelo-degelo	Paralela a superfície do betão	Inexistência sistema de vazios adequado, agregado grosso não durável	Após 1 ou 2 invernos
Corrosão das armaduras	Sobre as armaduras	Recobrimento inadequado, ingresso de cloretos, carbonatação	Após 2 anos
Reação álcali-agregado	Longitudinal/malha, paralelo lado menos restrito	Agregados reativos, hidróxidos alcalinos e humidade	Após 5 anos, casos excecionais semanas
Ataque de sulfatos	Em malha	Existência de sulfatos que promovem a formação de etringite	1 a 5 anos

Em elementos de betão armado, torna-se ainda imprescindível caracterizar as fendas existentes quanto a sua atividade, localização, abertura, extensão, profundidade, distribuição espacial, presença de água, alinhamento e seu preenchimento (Gaspar *et al.* 2007, Araújo 2016).

2.3.2. Cura autogénea de fendas

Em materiais cimentícios, sob condições favoráveis, as fendas podem desenvolver capacidade de cura autogénea, conduzindo ao atraso ou redução na taxa de corrosão (Rodriguez 2001, Sosdean 2015, Maes *et al.* 2016). Rodriguez (2001) definiu os parâmetros responsáveis por este fenómeno, são eles: condições de exposição; disponibilidade de humidade; dimensão e atividade da fenda. Os mecanismos responsáveis por este processo de cura são: o preenchimento de fendas com produtos de corrosão; partículas soltas nas paredes da própria fenda; partículas exteriores; precipitação de calcite da água que flui através da fenda; absorção de água nas faces da fenda, provocando dilatação da pasta de cimento hidratada; precipitação de carbonato de cálcio nas faces da fenda (Jacobsen *et al.* 1998, Rodriguez 2001, Sosbean 2015).

É essencial analisar, em relação à abertura, a capacidade máxima de regeneração de uma fenda pelo processo de cura autogénea. Neste sentido, e em condições de ensaio distintas, foram realizados diferentes estudos por diversos autores (Sosdean 2015). Os resultados obtidos foram inconclusivos, revelando cada autor um intervalo de abertura máxima distinto. No entanto, é consensual que a cura autogénea de fendas pode ter um impacto importante na penetração de cloretos no betão (Sosdean, 2015). Ismail *et al.* (2008) e Jacobsen *et al.* (1996) verificaram que existe um efeito positivo na penetração de cloretos em betão fendilhado, considerando que existe uma redução na difusão de cloretos ao longo do comprimento de fenda e um conseqüente tempo de penetração mais elevado.

2.3.3. Métodos de indução de fendas em provetes de betão

Para que seja possível o estudo da influência da fendilhação em elementos de betão é essencial promover a pré-indução de fendas. Existem diversos métodos utilizados pela comunidade científica, sendo divididos em duas categorias principais: os métodos destrutivos (para fissuras naturais) e os métodos não destrutivos (para fissuras artificiais).

Os métodos destrutivos mais utilizados são o ensaio de compressão diametral, ensaio de cunha (*Wedge splitting test* – WST), ensaio expansivo (*expansive core method* – ECM) e ensaios de flexão (Marsavina *et al.* 2009, Gu *et al.* 2015, Sosdean 2015, Blagojevic 2016). Para este trabalho, foi utilizado um ensaio de flexão em 3 pontos, o qual pode criar uma ou múltiplas fendas naturais em provetes de betão. Durante o ensaio de carga, para a criação de fendilhação, são utilizados transdutores de deslocamento (LVDT) para controlar a abertura de fendas pretendida. É o método que realiza fendas mais próximas da realidade e pode ser utilizado para analisar as propriedades de transporte em elementos carregados ou não. Também pode ser utilizado para controlar o potencial e taxa de corrosão das armaduras nos provetes de betão (Sosdean 2015, Blagojevic 2016). A principal contrariedade deste método é o difícil controlo da abertura da fenda, o que por sua vez dificulta a repetição do ensaio e a obtenção de resultados em condições semelhantes de fissuração que possam ser comparáveis com o de outros betões.

Nos métodos não destrutivos, as fendas são geradas de forma artificial (MFA, *notch method*), em que basicamente coloca-se uma chapa de espessura conhecida, em geral de metal, no interior do provete antes que seja atingido o tempo de presa (Sosdean 2015, Blagojevic 2016, Li *et al.* 2016). A chapa é posteriormente removida deixando o provete com uma fenda artificialmente criada e com as características pretendidas. A chapa permite um elevado controlo nas características da fissura, nomeadamente da dimensão, abertura, profundidade, frequência e espaçamento da fenda. Este controlo é vantajoso no estudo de betão fendilhado, pois permite uma elevada repetição de ensaios e a consequente comparação para condições de fissuração semelhantes.

Em comparação com os métodos de fendilhação natural, a fissuração artificial acarreta também algumas desvantagens. As fendas criadas por MFA não traduzem a realidade, dado que parâmetros como a tortuosidade, rugosidade e conectividade entre fendas não são tidos em conta. Estas fendas apresentam um desenvolvimento com paredes paralelas, ao contrário da geometria em V que se verifica normalmente em elementos de betão reais. Outro aspeto importante a ter em consideração é o efeito de parede criado pelas chapas, quando introduzidas na mistura, o que aumenta a quantidade de finos nas faces das paredes da fenda (Marsavina *et al.* 2009, Quoc Vu & Stitmannaitum 2009, Sosdean 2015).

2.3.4. Domínio de aberturas de fendas

Tal como referido, a fendilhação é um fenómeno inevitável, sendo necessário a sua monitorização e controlo. Este controlo deve-se à importância de garantir a resistência estrutural, aspetos estéticos, estanquidade de estruturas especiais (ex: reservatórios de água) e proteção de armaduras, para que

não haja uma conseqüente diminuição de durabilidade da estrutura. Assim, considerou-se importante definir valores limite ou máximos para a abertura de fendas. Consoante as exigências de cada país o Eurocodigo 2 (EN1992-1-1, 2004) define, para uma determinada combinação de ações e classe de exposição ambiental, o valor máximo admissível para a abertura de fendas. Devido a esta flexibilidade os limites máximos variam substancialmente entre países com diferentes exigências para estes critérios (Blagojević, 2016).

2.4. Influência da fendilhação na durabilidade do betão

A durabilidade do betão é muito afetada por fenómenos de fendilhação. Desta forma, é essencial compreender a influência da presença de fendas nos mecanismos de transporte, os quais podem introduzir elementos potencialmente prejudiciais ao material.

Wang *et al.* (1997) e Langton (2012) mostraram que a presença de fendilhação num elemento de betão aumenta a sua permeabilidade. Este aumento de permeabilidade leva a que exista uma quantidade maior de substâncias agressivas a penetrar no interior do material, facilitando a sua deterioração. Em estruturas de betão, as fendas possuem uma dimensão maior que a rede porosa e estão frequentemente ligadas à superfície, concluindo-se que o transporte de fluidos, pelas fendas, é mais acelerado do que pela estrutura porosa (Langton 2012). Hearn (1999) defende que nem todos os tipos de fenda aumentam a permeabilidade do betão. O autor afirma que para fenómenos de fendilhação causados por retração devido a secagem, verifica-se um aumento da permeabilidade do betão. Por outro lado, tais propriedades não se garantem em fendas provocadas por ações mecânicas. Estas conclusões prendem-se com o facto de estes dois tipos de fendas apresentarem características diferentes. Na retração por secagem, as fendas são aleatórias, ramificadas e ocorrem na pasta cimentícia, o que contribui para o aumento da porosidade do betão. Na situação de fendilhação por ação mecânica tal já não se verifica, estas ocorrem nas interfaces agregado-pasta e geralmente existem em menor número, apresentando uma clara localização, orientação e descontinuidade (Hearn, 1999).

Aldea *et al.* (1999) demonstram que, mesmo nos betões de elevada resistência, os quais apresentam índices de permeabilidade menores que os betões convencionais, verifica-se que a fendilhação, provocada por ações mecânicas, altera de forma significativa a permeabilidade do betão. É reportado que, em situação de fendas inferiores a 200 nm, a permeabilidade de betões de elevada resistência é semelhante à dos betões convencionais. Demonstra-se ainda como a abertura da fenda está diretamente relacionada com o aumento de permeabilidade do betão, verificando-se que para fendas até 200 nm o aumento de permeabilidade foi de uma certa ordem de grandeza, enquanto que, para fendas superiores a 200 nm, o aumento foi significativamente mais levado. Tais resultados contrariam os estudos realizados por Wang *et al.* (1997).

Com recurso a ciclos de gelo-degelo, com vista a introduzir fendas em provetes de betão, Yang *et al.* (2006) e Langton (2012) estudaram a permeabilidade de elementos de betão fendilhado. Concluíram

que existe um aumento linear da taxa de transporte de água com a abertura de fendas, mas outros fatores como a conectividade e densidade da fendilhação têm uma elevada relação com a taxa de absorção de água no betão. Yang *et al.* (2006) demonstrou também que a fendilhação, causada por ações mecânicas, aumenta a absorção de água por parte do betão. Mas o aumento foi inferior ao verificado em fenómenos de fendilhação por ciclos de gelo-degelo. Os autores indicam ainda que a absorção pode ser influenciada por uma fenda isolada, ainda assim esta pode não ter um impacto substancial na taxa de absorção medida numa amostra de grande dimensão.

Zhang *et al.* (2010) demonstraram, com o auxílio de radiografias de neutrões, que as fendas existentes à superfície, quando sujeitas à absorção capilar, ficam preenchidas imediatamente após o contacto da com a água.

É importante sublinhar que a análise e comparação dos resultados acima referidos é uma tarefa muito complexa e por vezes imprecisa. As fendas têm um comportamento errático, apresentando sempre características muito diferentes. Seja em abertura, profundidade de fendilhação ou até mesmo abertura ao longo da profundidade da fenda (as fendas apresentam um formato em V que é de difícil controlo e análise) é praticamente impossível o estudo rigoroso da influência da fendilhação em elementos de betão.

2.4.1. Cloretos

A influência da fendilhação na penetração de cloretos é um dos fenómenos mais preocupantes para o controlo da durabilidade e integridade de elementos de betão. Este fenómeno depende, em grande parte, de fatores como a abertura de fenda, a frequência de fendilhação, a geometria, orientação e profundidade da fenda.

A abertura de fendas à superfície do betão é vista, pela grande maioria dos autores, como o parâmetro mais influente no ataque de cloretos (Blagojevic 2016). Contudo, este também é um dado muito controverso, uma vez que alguns estudos apresentam resultados com diferenças significativas, o que mantém o debate aceso (Sosdean 2015). Exemplo disto são os inúmeros estudos realizados para determinar a abertura de fenda crítica, isto é, o valor limite para o qual a penetração de cloretos é similar no betão fendilhado e no betão corrente. O intervalo de valores obtidos é apreciável, com diversos autores a realizarem ensaios e a obterem resultados entre 0.012 mm (Yoon & Schlangen 2010) e 0.08 mm (Jang *et al.* 2011).

A entrada de cloretos através de fendas existentes à superfície do betão é especialmente relevante na corrosão das armaduras. A existência de fendilhação permite uma aceleração na despassivação das armaduras. Como tal, este fenómeno tem sido, também ele, alvo de estudo intensivo por parte da comunidade científica. Independentemente da sua origem, as fendas constituem uma via que facilita o acesso de agentes agressivos às armaduras, sendo que esse acesso é mais rápido com o crescimento da abertura da fenda (Neves *et al.* 2010). É aceite que a presença de fendas, na fase inicial, contribui para uma aceleração da corrosão, porém, ainda não existe consenso na compreensão da influência de fendas na fase de propagação da corrosão. Blagojevic (2016) cita alguns autores com ideias contrárias,

uns defendem que a abertura de fendas não afeta o comportamento na fase de propagação, outros realçam a importância, tanto na fase inicial como na fase de propagação, que este parâmetro pode ter.

Finalmente, outro fator determinante na penetração de cloretos é a profundidade e comprimento da fenda. Audenaert *et al.* (2008) e Marsavina *et al.* (2009) realizaram análises em elementos de betão fendilhados artificialmente concluindo que a profundidade de penetração de cloretos cresce com a profundidade da fenda, ressaltam ainda a maior notoriedade deste efeito quanto existem maiores períodos de ensaio.

2.4.2. Carbonatação

Zhang *et al.* (2011) analisaram a influência deste fenómeno em elementos de betão. Determinaram que para betões não fendilhados existe uma relação próxima do linear entre a profundidade de carbonatação e a raiz quadrada do tempo. Em betões fendilhados o desvio padrão desta relação apresentou valores superiores. Os autores confirmaram ainda, como esperado, que a profundidade de carbonatação em betão fendilhado é superior. Em betões fendilhados, com abertura de fendas entre 0 e 0.5 mm, existe uma variação pouco significativa da evolução da frente de carbonatação (Sullivan-Green 2005). Os autores referem também que, em geral, não é válida a relação linear entre a abertura da fenda e a profundidade de carbonatação. A curva de relação entre estes dois parâmetros pode apresentar um desenvolvimento em forma de “S”, com um patamar inferior e outro superior conectados por uma curva de transição. Existe um intervalo onde a profundidade de carbonatação aumenta linearmente com a abertura de fenda. No entanto, fora deste intervalo, a taxa de carbonatação deixa de ser influenciada pela abertura de fenda e passa assim a ser função das reações à superfície do material.

Os resultados alcançados por Talukdar *et al.* (2012), para profundidades de carbonatação em elementos de betão, demonstram que a presença de fendilhação afeta em muito a sua evolução, sendo que as características das fendas têm um forte impacto na carbonatação do provete. Ocorre uma rápida difusão de CO₂ através da fenda que depois resulta numa carbonatação na direção ortogonal à fenda. Os autores sugerem ainda que o impacto da fendilhação no fenómeno de carbonatação deverá ser maior do que o aumento de temperatura ou o aumento de concentração de CO₂.

Neves *et al.* (2010) estudou o impacto da abertura de fendas na profundidade de carbonatação. Os autores verificaram que, para aberturas na ordem de 1 mm, a taxa de carbonatação na fenda é semelhante à registada na zona corrente e que, para aberturas com valores próximos e inferiores a 0.5 mm, existe uma redução de até 40% da taxa de carbonatação verificada na superfície. Zhang *et al.* (2011) realizaram ensaios em betões com fendas artificiais de diferentes aberturas, concluindo que o valor de 0,1 mm de abertura pode ser considerado o valor limite a partir do qual a dimensão de abertura de fendas perde influência na taxa de carbonatação do betão. Para fendas com aberturas até 0,1 mm, observou-se um crescimento acentuado da profundidade de carbonatação e para fendas com aberturas superiores, a profundidade de carbonatação cresceu a um ritmo mais lento.

Os resultados da campanha experimental conduzida por Ghantous *et al.* (2017), onde se avaliou o fenómeno de corrosão de armaduras induzidas por carbonatação, sugerem que, após a fase inicial e independentemente dos valores de abertura de fenda, o potencial de corrosão livre aumenta. Foi também verificado que a zona corroída corresponde na verdade á zona carbonatada. Segundo Simas (2007), consoante a abertura de fendas, a quantidade de iões OH⁻ e a água no interior destas, a cura autógena de fendas pode ser atribuída ao processo de carbonatação.

No presente trabalho, avalia-se a influência na durabilidade do betão reforçado com CNTs, nomeadamente nas propriedades de transporte e na resistência à carbonatação e penetração de cloretos, salientando-se que não foram encontrados estudos publicados neste domínio na literatura consultada.

3. Campanha experimental

No presente capítulo, descreve-se a campanha experimental desenvolvida no trabalho. Esta teve como objetivo o estudo da influência de fendilhação na durabilidade de betões reforçados com nanotubos de carbono (CNTs) e comparar o seu comportamento face a betões de referência, não nano reforçados, de composição idêntica. Após a caracterização dos materiais, formulação das composições e produção dos provetes, descreve-se os ensaios realizados no trabalho experimental, fazendo referência às normas adotadas sempre que aplicável.

O presente trabalho encontra-se inserido numa linha de investigação desenvolvida na secção de construção do departamento de engenharia civil arquitetura e georrecursos do Instituto Superior Técnico, que visa a análise e caracterização de compósitos cimentícios reforçados com nanotubos de parede múltipla. Este trabalho dá continuidade a outros estudos já realizados na influência da incorporação de nanotubos de carbono no desempenho de misturas cimentícias.

Como modo de comparação, os ensaios realizaram-se em betões reforçados com CNTs e betões de referência, ambos com composições semelhantes. A composição dos betões foi definida tendo em conta outros estudos visando a otimização na incorporação de CNTs na matriz cimentícia. Em face da extensão do trabalho experimental, foram apenas consideradas misturas correntes com relação a/c de 0.55. Por outro lado, para este nível de compacidade garante-se a obtenção de profundidades de carbonatação significativas em ensaios curtos acelerados.

3.1. Descrição da campanha experimental

A campanha experimental realizou-se em quatro fases distintas. Numa primeira fase, selecionou-se os materiais, foi planeada a campanha experimental e definiu-se as composições dos betões a analisar neste trabalho. Ainda nesta fase, caracterizou-se os agregados utilizados na produção dos betões e, no que se refere aos restantes materiais (cimento e CNTs), foram considerados os dados fornecidos pelos fabricantes. Na segunda fase da campanha, procedeu-se à produção dos betões e moldagem dos provetes a utilizar nos ensaios de caracterização. Na terceira fase, procedeu-se à implementação de pré-fendilhação natural ou artificial em parte dos provetes. Por último, foram realizados os ensaios de caracterização física, mecânica e de durabilidade, conforme resumido no Quadro 3.1.

Quadro 3.1 – Ensaios da campanha experimental.

Caraterização do betão	Ensaio	Documento normativo
Estado fresco	Abaixamento	NP EN 12350-2
	Massa volúmica fresca	NP EN 12350-6
Estado endurecido	Massa volúmica	NP EN 12390-7
	Resistência à compressão	NP EN 12390-3
	Absorção capilar	LNEC E393
	Resistência à carbonatação	LNEC E391
	Resistência à penetração de cloretos	LNEC E463 / NT BUILD 492

3.2. Materiais

De modo a cumprir os objetivos delineados no trabalho foram produzidas misturas de igual relação a/c, com e sem CNTs. Os betões foram produzidos com diferentes agregados, os quais foram caraterizados por ensaios de laboratório, que serão descritos e analisados neste subcapítulo. Como referido, para os restantes materiais utilizados, cimento e nanotubos, a caracterização teve por base os dados fornecidos pelos fabricantes nas respetivas fichas técnicas.

3.2.1. Agregados

Para a produção dos betões, foram utilizados agregados naturais correntemente utilizados na construção, na região de Lisboa. A composição base das misturas continha dois tipos de agregados finos siliciosos (Areia grossa e Areia fina), e dois tipos de agregados grossos de natureza calcária (bago de arroz e brita 1). Estes agregados foram fornecidos pela Soarvamil e pela José Galo SA, respetivamente.

No Quadro 3.2, resume-se os ensaios realizados para a caracterização dos agregados, bem como as respetivas normas consideradas.

Quadro 3.2 - Ensaios de caracterização dos agregados

Ensaio	Norma
Análise granulométrica	NP EN 933-1/ NP EN 12620
Baridade	NP EN 1097-3
Massa volúmica/ Absorção de água	NP EN 1097-6

A análise granulométrica tem como objetivo a caracterização dos agregados quanto à distribuição da dimensão das partículas. O ensaio consiste na peneiração de cada agregado, através de uma série de peneiros normalizados com uma abertura sequencial de malhas. De acordo com a NP EN 933-1 (2014), foi determinado o material retido em cada peneiro e indiretamente a percentagem de material

acumulado retido e passado em cada um dos peneiros. Com estes dados, determinou-se as curvas de caracterização granulométrica de cada um dos agregados (Quadro 3.3). No Figura 3.1, apresentam-se os valores obtidos no ensaio, os valores de D_{max} e D_{min} dos agregados, a respetiva categoria e o módulo de finura.

Quadro 3.3 - Propriedades geométricas dos agregados

Mallha (mm)	Passado acumulado %			
	Areia fina	Areia grossa	Bago de arroz	Brita 1
16	100	100	100	100
12,5	100	100	100	99,4
11,2	100	100	100	96,2
10	100	100	100	88,5
8	100	99,9	99,9	57,1
6,3	100	99,6	98,9	17,5
5,6	100	99,1	87,4	9,7
4	99,9	97,6	19,4	1,6
3,35	99,9	96,2	13,4	0,9
2	99,9	87,5	7,2	0,3
1	98,7	49,6	4,3	0,1
0,5	75,2	12,9	2,7	0,1
0,25	24,3	7,1	2,1	0,1
0,125	0,4	0,8	0,3	0,1
0,063	0,1	0,3	0,2	0,1
Refugo	0,0	0,0	0,0	0,0
D_{max}	1	2	6,3	10
d_{min}	-	-	4,0	6,3
Categoria	GF85	GF85	Gc85/20	Gc85/20
MF	2,00	3,60	5,60	6,50

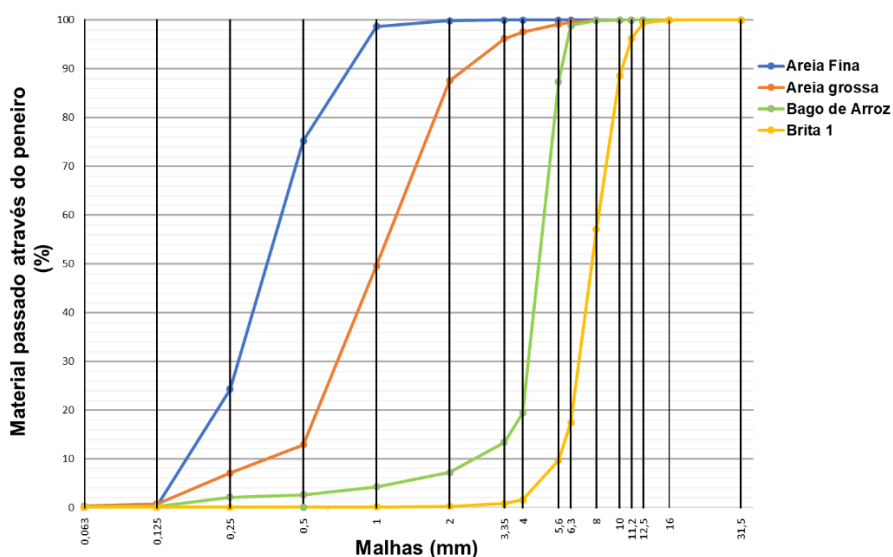


Figura 3.1 – Curva de caracterização granulométrica dos agregados

A absorção de água e massa volúmica foram determinadas simultaneamente de acordo com a NP EN 1097-6 (2016). Inicialmente, os agregados são submersos durante o período de 24 horas, garantindo-se a completa saturação destes. Posteriormente, a massa volúmica é calculada com base no quociente entre a massa e o volume de agregado deslocado após imersão, utilizando o método do picnómetro. Os valores de absorção de água às 24 horas são obtidos a partir da massa seca em estufa e a massa saturada com superfície seca, após 24 horas de imersão.

A baridade dos agregados foi determinada de acordo com a NP EN 1097-3 (2002). Um recipiente de dimensões conhecidas é preenchido com um agregado, previamente seco em estufa e sem compactação. O modo como as partículas se arrumam no interior do recipiente permite determinar a baridade do material. A forma e granulometria do agregado têm impacte no arranjo destas partículas, o que por sua vez influencia a baridade do agregado.

Os resultados destes ensaios e as principais características físicas dos agregados utilizados neste trabalho encontram-se resumidas no Quadro 3.4.

Quadro 3.4 - Características físicas dos agregados

Propriedade	Areia natural siliciosa		Agregados naturais calcários	
	Areia fina	Areia grossa	Bago de arroz	Brita 1
Absorção de água às 24h (%)	0,16	0,38	0,63	0,37
Massa volúmica das partículas secas em estufa (kg/m ³)	2577	2595	2591	2504
Massa volúmica do material impermeável das partículas (kg/m ³)	2588	2621	2634	2528
Massa volúmica das partículas saturadas com superfície seca (kg/m ³)	2581	2605	2608	2513
Baridade seca em amostra não compactada (kg/m ³)	1573	1512	1313	1355

3.2.2. Cimento

Para a produção das misturas realizadas neste trabalho experimental, foi utilizado cimento do tipo CEM I 42.5R de elevada resistência inicial, cedido pela empresa SECIL. O cimento utilizado neste trabalho foi adquirido e produzido na fábrica de Outão, Setúbal. Com base nos ensaios realizados pelo fabricante, apresentam-se no Quadro 3.5 as principais características químicas, físicas e mecânicas deste cimento.

Quadro 3.5 – Características químicas, físicas e mecânicas do cimento Portland

Parâmetro	Norma	Cimento I 42,5 R
Resíduo de peneiração, 45 µm (&)	NP EN 196-6:2010	4,7
Superfície específica de Blaine (cm ² /g)	NP EN 196-6:2010	3981
Expansão (mm)	EN 196-3:2005	0,5
Perda ao fogo (%)	NP EN 196-2:2006	3,06
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ (%)	EN 196-2:2014	27,6
CaO + MgO livre (%)	-	63,5
CaO + MgO (%)	EN 451-1:2006	1,31
Massa volúmica (g/cm ³)	NP EN 196-6:2010	3,1
Resistência à compressão de argamassa de referência (MPa)	NP EN 196-1:2006	2 dias -- 32,8
		28 dias -- 54,9

3.2.3. Nanotubos de carbono (CNTs)

Os nanotubos de carbono utilizados no presente trabalho foram adquiridos à empresa Timesnano. Estes foram fornecidos numa dispersão aquosa, designada comercialmente por TNWPM-M8, composta por nanotubos de parede múltipla (MWCNTs). A dispersão aquosa é distribuída em invólucros plásticos (tipo jarricans) com uma concentração de cerca de 10%, em massa, de CNTs, denominados TNM8. As principais características destes nanotubos são apresentadas no Quadro 3.6. Na Figura 3.2, é possível observar o espectro de Raman e uma imagem SEM dos nanotubos utilizados.

Quadro 3.6 - Características gerais dos nanotubos

Pureza	Di*	De*	Comprimento	ASE*	Massa volúmica	Condutividade elétrica
>98%	5-15 nm	20-80 nm	<10µm	>60 m ² /g	~2.1 g/cm ³	>100 s/cm
Di – Diâmetro interior; De – Diâmetro exterior; ASE – Superfície específica						

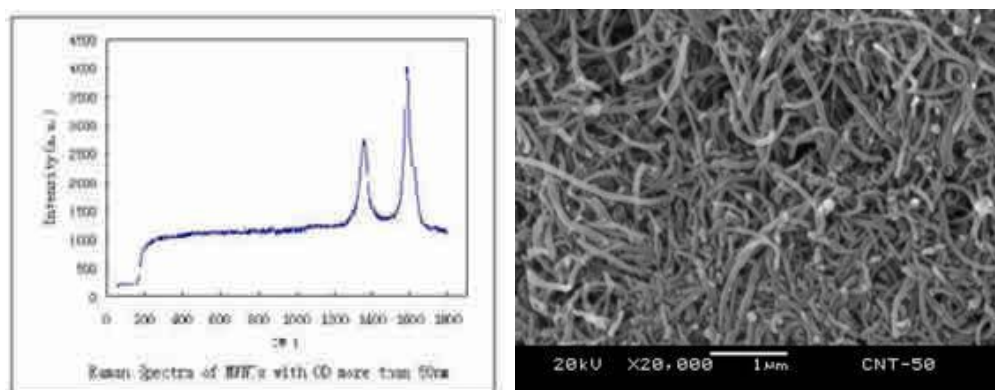


Figura 3.2 – Espectro de Raman e imagem SEM dos nanotubos

3.2.4. Formulação e composição de misturas

As composições adotadas foram definidas tendo como base outros estudos já realizados no Instituto Superior Técnico. A dosagem de cimento foi determinada garantindo a produção de misturas trabalháveis e estáveis, para assim evitar os fenómenos indesejáveis de segregação. Como referido, os betões foram produzidos com relação a/c de 0,55, sendo representativo de misturas correntes de classe de resistência C35/45. Nas misturas referidas adotou-se a concentração de 0.1% de CNTs, em massa de cimento, que foi considerada a dosagem ótima no trabalho desenvolvido por Hawreen (2017), utilizando idênticos tipos de CNTs.

Na formulação do betão, seguiu-se o método de Faury para otimizar a compacidade granular. É importante salientar que o objetivo deste trabalho não foi a otimização das misturas, mas sim analisar o efeito da incorporação de CNTs na durabilidade do betão, na presença de fendilhação. No Quadro 3.7, resume-se as composições adotadas na produção dos betões.

Quadro 3.7 - Composição das misturas por m³ de betão

Composição	a/c	Ciment (kg/m ³)	Água (kg/m ³)	Areia Fina (kg/m ³)	Areia Grossa (kg/m ³)	Bago de Arroz (kg/m ³)	Brita 1 (kg/m ³)	CNT (g/m ³)
BR	0,55	380	214	303	454	242	710	
BCNTs		380	210	303	454	242	710	4222

3.3. Produção do betão

Nos próximos pontos, descreve-se as várias etapas seguidas na produção dos betões, incluindo a preparação dos CNTs, a amassadura, a moldagem e a cura dos provetes.

3.3.1. Preparação dos CNTs

Inicialmente, procedeu-se à preparação da suspensão aquosa de nanotubos a adicionar à mistura. A metodologia adotada na preparação seguiu o preconizado em outros trabalhos, tendo-se recorrido à utilização de sonicação e agitação magnética. Recorde-se que os CNTs utilizados neste estudo foram fornecidos na forma de dispersão aquosa, com incorporação de um surfactante não especificado pelo fabricante.

Na preparação da suspensão aquosa de nanotubos, a adicionar à mistura, utilizou-se parte da água de amassadura. A solução foi preparada com 40% da água total, ficando os restantes 60% destinados à pré-saturação dos agregados e à mistura dos restantes constituintes. Depois de determinadas as quantidades exatas de cada constituinte foi preparada a dispersão com 40% de água da mistura, separada em dois recipientes. Esta separação é feita essencialmente para facilitar o manuseamento da solução e para permitir uma maior eficiência das etapas de dispersão.

Em seguida, procedeu-se à sonicação da dispersão aquosa de nanotubos (Figura 3.3.a). A quantidade pré-determinada de nanotubos foi introduzida num recipiente e procedeu-se à sua sonicação durante 45 minutos. Posteriormente, a dispersão de nanotubos foi gradualmente adicionada aos dois recipientes, com 40 % de água de amassadura, mantendo-se em agitação magnética durante, pelo menos, 1 hora (Figura 3.3.b). Cumpridos todos os passos de preparação da dispersão, esta foi mantida em agitação magnética até à sua incorporação na mistura. O sucesso da metodologia adotada foi demonstrado em Hawreen (2017).

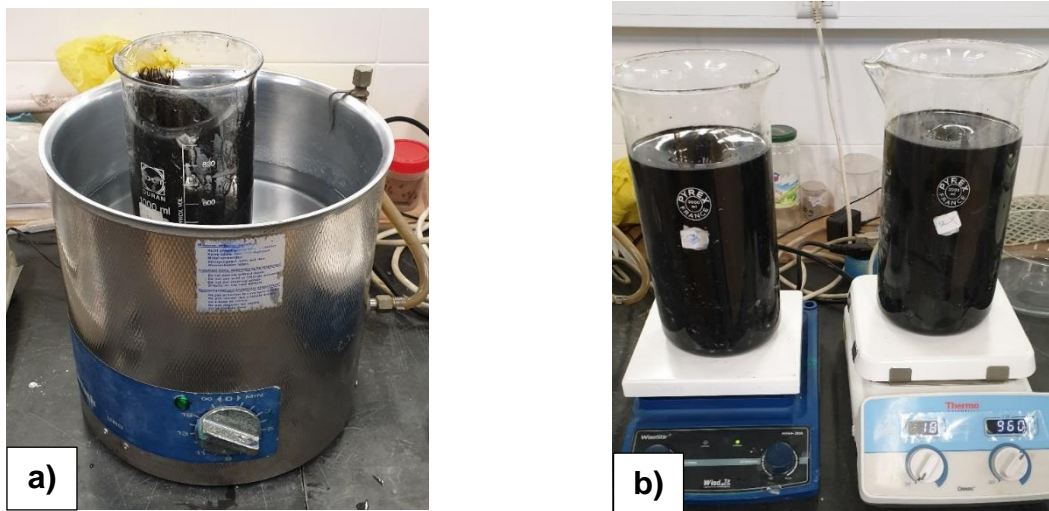


Figura 3.3 - a) Sonicação de CNTs; b) Agitação magnética de CNTs

3.3.2. Amassadura

As amassaduras foram realizadas utilizando uma misturadora de eixo vertical dotada de um descarregador de fundo, de capacidade de 70 litros. Antes de se iniciar a mistura, a superfície interna do tambor foi totalmente barrada com uma argamassa fluida de cimento e areia fina, com o objetivo de eliminar eventuais perdas de material nas paredes interiores ou eventuais fugas de água.

O método de amassadura adotado descreve-se em seguida. Após pesagem e separação dos diferentes agregados, estes foram adicionados à misturadora, por ordem granulométrica decrescente, e misturados durante 1 minuto. Sem que houvesse paragem da betoneira, foi adicionada a água reservada à saturação dos agregados (60% de água) e misturados durante mais 3 minutos. Após esta fase a betoneira foi parada durante 1 minuto. Depois do tempo de paragem, a betoneira foi reiniciada e foram gradualmente adicionados o cimento e a restante água (40% de água). Para misturas reforçadas com CNTs, esta água é a solução aquosa previamente preparada, que contém os nanotubos. Por fim, todos os componentes foram misturados durante mais 4 minutos. No total, o processo de mistura demorou cerca de 8 minutos.

3.3.3. Moldagem e compactação

Depois de planeadas as misturas e selecionados os respetivos provetes a produzir, todos os moldes foram lubrificados por pincelagem, de forma cuidada e uniforme, com óleo descofrante do tipo RHEOFINISH 211, da empresa BRAF.

Realizados os ensaios dos betões no estado fresco, realizou-se a moldagem e compactação da mistura com o auxílio a um vibrador de agulha com uma frequência de cerca de 9000 Hz. A compactação seguiu o preconizado na norma NP EN 12390-2. Nos moldes cúbicos, o betão foi vertido num único movimento e imediatamente vibrado, com o cuidado de não tocar no fundo ou paredes deste. No caso dos moldes cilíndricos e prismáticos, a betonagem foi realizada em duas camadas, sendo que cada uma destas foi vibrada e seguindo os mesmos cuidados adotados nos moldes cúbicos. Finalmente, as superfícies de cada molde foram niveladas com uma colher de pedreiro.

Foram produzidos vários tipos de provetes destinados à realização dos diferentes ensaios predeterminados. No Quadro 3.8, resume-se, para cada composição, os provetes produzidos para os diferentes ensaios no estado endurecido, tendo em consideração diferentes tipos de fendas a serem induzidos.

Quadro 3.8 - Quantidade de provetes produzidos

Tipo de fenda	Ensaio	Tipo de provete	Dimensões (cm)	Nº provetes (por composição)
-	Massa volúmica Seca Compressão	Cubo	15x15x15	4
Artificiais	Capilaridade	Cilindro	Φ10x20	3
	Carbonatação			3
	Ataque de cloretos			3
Naturais	Capilaridade	Prisma	60x15x15	2
	Carbonatação			2
	Ataque de cloretos			2

3.3.4. Condições de cura

Os provetes foram mantidos nos moldes durante as primeiras 24 horas, cobertos por película plástica. Após este período, os provetes foram desmoldados, identificados e colocados em câmara húmida, com humidade relativa superior a 95%, durante o período de 7 dias. Posteriormente, dependendo do tipo de ensaio a que se destinavam, os provetes seguiram diferentes processos de cura. No Quadro 3.9 é resumido o processo de cura adotado em função do tipo de ensaio e tipo de fenda induzido nos provetes.

Quadro 3.9 - Descrição das condições de cura e dimensões dos provetes utilizados em cada em ensaio

Tipo de fenda	Ensaio	Dimensão (cm)	Nº provetes	Modo de obtenção do provete	Condições de cura
-	Massa vol. seca Compressão	15x15x15	4	-	Câmara húmida até a realização do ensaio (HR>95%)
Artificiais	Capilaridade	Φ10x10	6	Corte	7 dias em câmara húmida (HR>95%); corte; 7 dias em câmara seca (HR=50%;22±2 °C); 3 dias em estufa (T=60 °C); 10 dias em estufa (T=60 °C) com provetes envolvidos em celofane; 1 dia a temperatura de ensaio
	Carbonatação	Φ10x5	6		14 dias em câmara húmida (HR>95%); corte; 14 dias em câmara seca (HR>50%; 22±2 °C); 1 dia a temperatura ambiente
	Ataque de cloretos	Φ10x5	6		28 dia em câmara húmida (HR>95%)
Naturais	Capilaridade	Φ10x5	6	Carote e corte	28 dia em câmara húmida (HR>95%); corte e carote; 7 dias em câmara húmida (HR>95%); 7 dias em câmara seca (HR=50%;22±2 °C); 3 dias em estufa (T=60 °C); 10 dias em estufa (T=60 °C) com provetes envolvidos em celofane; 1 dia a temperatura de ensaio
	Carbonatação	Φ10x5	6		28 dia em câmara húmida (HR>95%); corte e carote; 14 dias em câmara húmida (HR>95%); 14 dias em câmara seca (HR>50%; 22±2 °C); 1 dia a temperatura ambiente
	Ataque de cloretos	Φ10x5	6		28 dia em câmara húmida (HR>95%)

3.4. Processos de pré-fendilhação dos provetes

Como discutido em 2.3.3, existem dois tipos distintos de pré-fendilhação induzida nos provetes; a fendilhação artificial e natural. No presente estudo, considerando as vantagens e desvantagens de cada um destes procedimentos, foram adotadas as duas metodologias. Nos pontos seguintes, descreve-se os procedimentos utilizados para a obtenção dos tipos de pré-fendilhação nos diferentes provetes de betão.

3.4.1. Fendas artificiais

Para a criação de fendas artificiais, foi adotado o *Notch method*, no qual as fendas são produzidas recorrendo à introdução, ainda durante o estado fresco, de chapas de diferentes espessuras nos provetes de betão. Após um determinado tempo, o suficiente para que o betão ganhe alguma rigidez e se evite o refechamento da fenda, a chapa é retirada, obtendo-se uma fenda com a profundidade e a espessura desejadas (Figura 3.4).

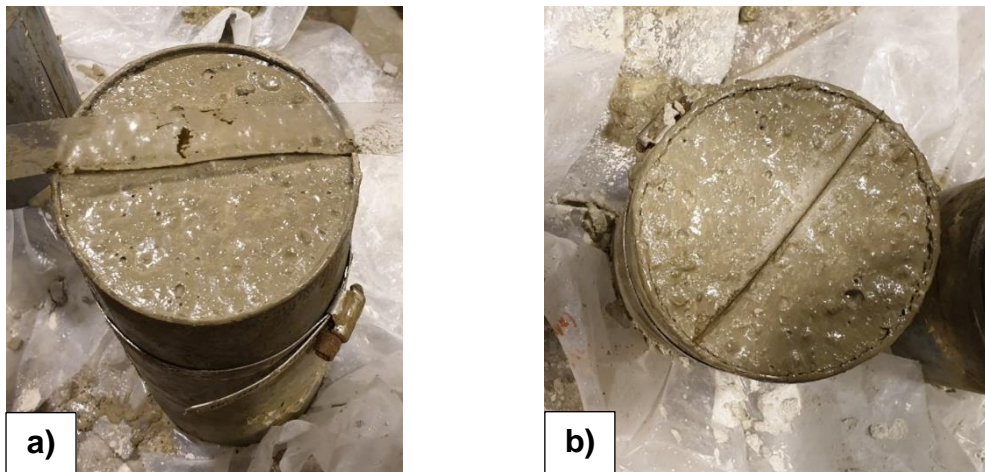


Figura 3.4 - Fendilhação artificial: a) “Chapa” no interior do provete; b) Provete após a remoção da chapa

A determinação do tempo em que a chapa deve permanecer no interior do provete é essencial para a criação da fenda com as características pretendidas. Se a chapa for retirada demasiado cedo, a mistura pode ainda não ter atingido o tempo de presa, o que poderá provocar o fecho da fenda. Por outro lado, se a chapa for retirada demasiado tarde, esta poderá sair com dificuldade e a abertura ou profundidade poderá ser maior do que o pretendido. Assim, o tempo de permanência da chapa no interior da mistura foi escolhido com base em estudos experimentais preliminares, onde foram avaliados os tempos de remoção da chapa para diferentes misturas de betão. No caso do presente trabalho, tendo em conta a espessura das fendas e a composição das misturas a produzir (relação a/c de 0.55), considerou-se que as chapas deviam ser retiradas do provete ao fim de 5 horas. A forma a garantir uma remoção limpa e fácil da chapa, estas foram previamente lubrificadas com óleo descofrante em ambas as faces.

Para a reduzida abertura de fendas pretendida, com apenas 0,05mm de espessura, não foi possível encontrar chapas metálicas com a espessura adequada. Assim, a solução passou pela utilização de folhas de acetato com a espessura desejada. A reduzida rigidez deste material dificultou o processo,

mas tendo cuidado durante a betonagem e a vibração dos provetes, foi possível obter fendas com a espessura pretendida de 0,05 mm. As “chapas” foram introduzidas no betão a uma profundidade de 20 mm, de modo a que os provetes finais apresentassem uma fenda com uma profundidade de, pelo menos, 10 mm.

Este método de pré-fendilhação artificial foi utilizado em moldes cilíndricos de dimensão de $\Phi 10 \times 20$, e teve como objetivo a realização de ensaios de absorção capilar, resistência à carbonatação e à penetração de cloretos. Na Figura 3.5, apresenta-se um exemplo dos provetes sujeitos a pré-fendilhação artificial.



Figura 3.5 - Provete com fendilhação artificial

3.4.2. Fendas naturais

De acordo com o explicado as fendas artificiais, apesar de serem de fácil execução e replicação, não simulam de forma rigorosa a realidade. Na realidade as fendas costumam apresentar uma geometria mais irregular e uma variação da largura ao longo da profundidade da fenda. A introdução de chapas promove ainda o efeito de parede, com migração de pasta para a vizinhança das chapas e impossibilitando a interceção de outros constituintes na secção da fenda. Isto é, ao contrário do que acontece na realidade, as faces da fenda não promovem a participação de agregados ou elementos de reforço (CNTs), dado que durante a moldagem o betão ainda se encontrava em estado fresco, o que reduz a sua influência na durabilidade. Procurou-se por isso analisar a durabilidade de provetes pré-fendilhados de forma natural.

As fendas naturais foram obtidas executando ensaios de flexão, em 3 pontos distintos, de um provete prismático (viga) de betão armado com 15x15x60 cm. O comportamento da viga é imprevisível, de forma a controlar, dentro do possível, este comportamento e evitar a ocorrência de ruturas frágeis e repentinas sem mobilização de fendilhação foi necessário dotar os provetes de uma maior ductilidade, para isso foram introduzidos dois varões $\Phi 6$ A500NR na base dos provetes. No total, foram produzidas 13 vigas, uma de teste, 6 com a mistura de referência e 6 com a mistura reforçada com CNTs. Todos os provetes foram igualmente marcados para que os 3 ensaios de carga, a que cada uma das vigas foi sujeita, se realizassem nos mesmos locais. Na Figura 3.6, é possível observar um esquema representativo das respetivas marcações. Em seguida, a pré-fendilhação foi gradualmente induzida em

cada uma das zonas, com a realização de ensaios de flexão localizados, conforme demonstrado na Figura 3.7.a).

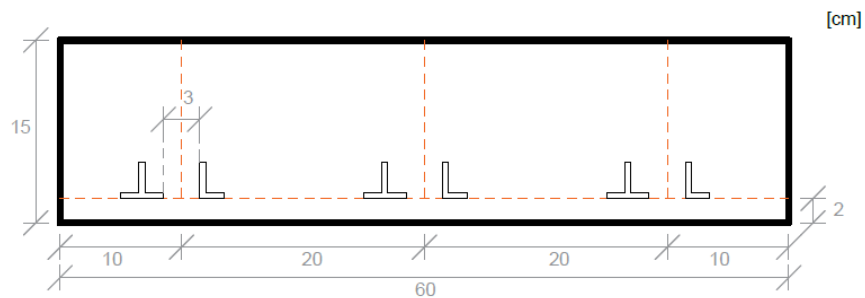


Figura 3.6 - Esquema de marcação das vigas

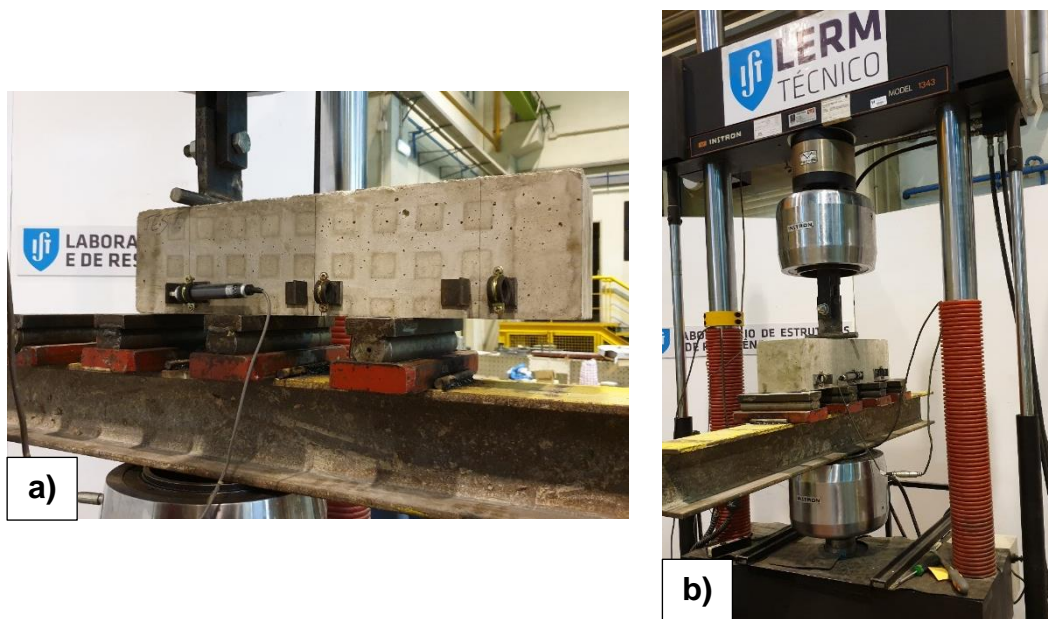


Figura 3.7 - Ensaio de flexão: a) Viga a ser ensaiada; b) Prensa hidráulica INSTRON

Os ensaios de flexão para implementação da pré-fendilhação foram realizados utilizando uma prensa hidráulica da marca INSTRON, modelo 1343, com capacidade para 250 kN (Figura 3.7.b). Para criar uma base estável, que permitisse controlar o comportamento da viga quando sujeita à carga, a prensa foi complementada com uma viga metálica fixa, em forma de I, no suporte inferior. À face superior da viga foram acrescentadas 3 rótulas fixas, igualmente espaçadas pelo comprimento da viga, para que fosse possível movimentar a viga pelos 3 pontos de carga pré marcados no provete. Finalmente, a parte superior da prensa, a qual exerce a carga sobre o provete, foi também dotada de uma rótula móvel, para que a força exercida sobre o provete fosse distribuída pela largura da viga, no respetivo ponto a ensaiar. As deformações dos provetes foram controladas utilizando dois transdutores de deslocamento (LVDT) da TML, modelo CDP-25 com curso de 25 mm, colocados cada um nas duas faces laterais, conforme Figura 3.7a. Os transdutores foram colocados no alinhamento das armaduras ordinárias, que foram posicionadas com o auxílio de rosetas, a cerca de 2 cm da base do provete prismático de betão. Durante o ensaio os valores de carga e os deslocamentos foram registados por uma unidade de aquisição de dados de 8 canais, da marca HBM e modelo Spider8.

Os ensaios foram realizados por controlo de deformação, tendo-se aplicado as cargas de forma uniforme com uma velocidade entre 0,002 mm/s e 0,005 mm/s, consoante o ciclo de carga ou a abertura de fendas pretendida. Este processo visou a produção de fendas naturais com aberturas de 0,1 mm e de 0,05 mm, respetivamente. Devido ao comportamento imprevisível do provete, para se atingir as aberturas pretendidas, foi necessário realizar ciclos de carga experimentais. O ensaio de pré-fendilhação foi terminado quando no final dos ciclos a abertura da fenda foi próxima do valor alvo (Figura 3.8). O procedimento referido, de implementação de fendas naturais, foi realizado aos 28 dias de idade.



Figura 3.8 – Fenda visível numa viga ensaiada

Após a implementação da fendilhação nos prismas de betão, foram recolhidos provetes para cada tipo de fendas. Recorreu-se a uma caroteadora da marca HILTI, modelo DD130, com uma broca de diâmetro exterior de 102 mm e diâmetro interior de 95 mm (Figura 3.9.a). Em cada uma das vigas foram retirados 3 provetes cilíndricos com $\Phi 9,5 \times 15$ cm, um por cada uma das regiões de fendas induzidas (Figura 3.9.b). Após extração das carotes, procedeu-se ao seu seccionamento de modo a obter-se provetes com $\Phi 9,5 \times 5$ cm, destinados aos ensaios previstos de durabilidade (Quadro 3.8). Visto que as fendas se desenvolveram no sentido longitudinal da carote, para se evitar a rotura do provete durante o corte, houve a necessidade de reforçar os provetes, envolvendo-os em fita adesiva (Figura 3.10).

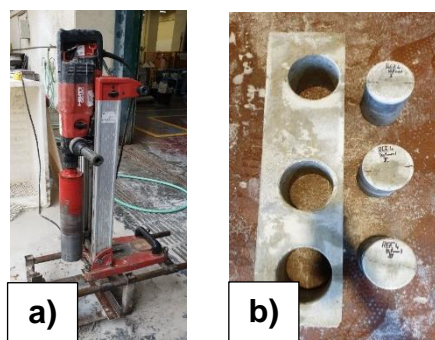


Figura 3.9 – a) Caroteadora HILTI; b) Viga com os 3 provetes retirados



Figura 3.10 – Provetes com fendilhação natural: a) Reforçados com fita; b) Depois do corte

Dado que este procedimento afeta as características das fendas, após a realização dos provetes finais para ensaio, procedeu-se à medição da abertura de fendas com recurso a um microscópio de fendas e a lupa binocular (Figura 3.11). Foram realizadas várias medições ao longo do desenvolvimento transversal das fendas. Como seria de esperar, em termos médios, devido à irregularidade das fendas e à dificuldade do procedimento adotado, as fendas com 0,05 mm de abertura alvo apresentaram entre 0,03 e 0,1 mm. As fendas com abertura alvo de 0,1 mm de abertura apresentaram entre 0,1 e 0,2 mm. No Quadro 3.10, apresenta-se os valores obtidos para a abertura de fenda para os provetes e respetivos ensaios. Note-se que estes valores foram medidos à superfície dos provetes. Para o interior dos provetes, a abertura de fendas deverá ser inferior, devido ao desenvolvimento em V da fendilhação ao longo da profundidade em elementos sujeitos a flexão.

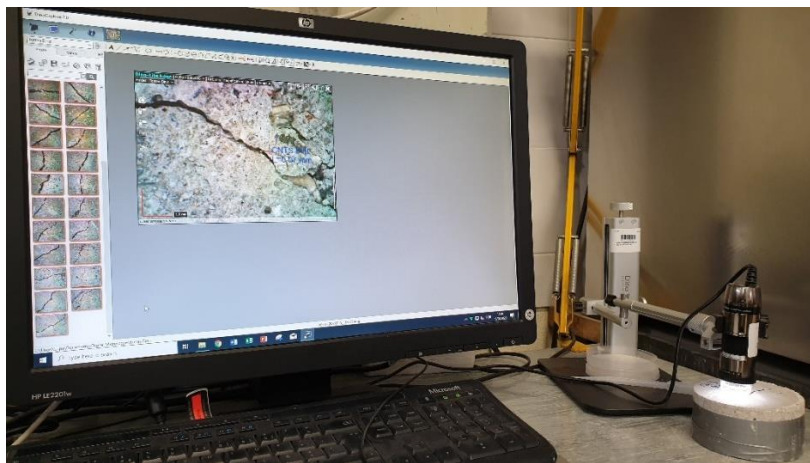


Figura 3.11 - Medição de abertura de fendas com o microscópio de fendas e lupa binocular

Quadro 3.10 - Lista de abertura de fendas de provetes com fendilhação natural

Ensaio	Provete		(mm)
Capilaridade	Ref (0,05mm)	1	0.08
		2	-
		3	0.12
	CNTs (0,05 mm)	1	0.11
		2	0.06
		3	0.07
	Ref (0,1mm)	1	0.17
		2	-
		3	0.15
	CNTs (0,1 mm)	1	0.2
		2	0.23
		3	0.16
Carbonatação	Ref (0,05mm)	1	0.012
		2	0.04
		3	0.08
	CNTs (0,05 mm)	1	0.12
		2	0.07
		3	0.07
	Ref (0,1mm)	1	0.17
		2	0.19
		3	0.2
	CNTs (0,1 mm)	1	0.15
		2	0.2
		3	0.17
Cloretos	Ref (0,05 mm)	1	0.1
		2	0.11
		3	0.12
	CNTs (0,05 mm)	1	0.08
		2	0.07
		3	0.05
	Ref (0,1mm)	1	0.09
		2	0.18
		3	0.2
	CNTs (0,1 mm)	1	0.19
		2	0.17
		3	0.18

3.5. Ensaio de caracterização do betão no estado fresco

No presente estudo, as propriedades avaliadas no estado fresco foram a massa volúmica e a trabalhabilidade, de acordo com o referido nos parágrafos seguintes.

A trabalhabilidade foi avaliada através do ensaio de abaixamento, realizado de acordo com a norma a NP EN 12350-2 (2009). Este ensaio determina a consistência do betão no estado fresco, a qual é afetada, entre outros parâmetros, pela quantidade e tipo de constituintes presentes na mistura. De acordo com a norma NP EN 206-1 (2007), este ensaio não deve ser aplicado a betões fora do intervalo de 10 a 210 mm.

Basicamente, neste ensaio procede-se ao preenchimento de um cone em três camadas, em que cada uma destas camadas é compactada 25 vezes, por apiloamento, recorrendo a um varão metálico de dimensão standard (Figura 3.12). Após o preenchimento e compactação do cone este é erguido verticalmente com uma velocidade constante e sem causar desvios ou torções do material. O resultado do ensaio de abaixamento é medido pela distância entre o ponto mais alto do cone metálico e o ponto mais alto do cone de betão.



Figura 3.12 – Material para o ensaio de abaixamento

A massa volúmica fresca foi determinada de acordo com a NP EN 12350-6 (2009). Este ensaio permite, não só averiguar se ocorreram variações no fabrico do betão, como também controlar a compacidade da mistura. Inicialmente regista-se o peso do recipiente metálico cilíndrico de 10 l. O recipiente é posteriormente preenchido com o betão no estado fresco, sendo compactado por vibrador em duas camadas. Finalmente, o peso do molde preenchido com a mistura foi registado. O cálculo da massa volúmica é obtido pela Eq. [3.1]:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad [kg/m^3] \quad [3.1]$$

Onde,

ρ – Massa volúmica do betão fresco (kg/m^3)

m_2 – Massa do conjunto recipiente + betão compactado (kg)

m_1 – Massa do recipiente (kg)

V – Volume do recipiente (m^3)

3.6. Ensaios de caracterização do betão no estado endurecido

Para avaliar a influencia de fendilhação em compósitos reforçados com CNTs, foram realizados ensaios de absorção capilar e ensaios acelerados de carbonatação e penetração de cloretos. Para uma correta caracterização das misturas produzidas, aos 28 dias de idade, foram determinadas a massa volúmica no estado endurecido e a resistência à compressão.

3.6.1. Massa volúmica do betão no estado endurecido

No estado endurecido, a massa volúmica foi determinada de acordo com a NP EN 12390-7 (2009). O ensaio foi realizado aos 28 dias em provetes cúbicos de 15 centímetros de aresta. A massa volúmica foi determinada pela medição do peso hidrostático do provete, seguindo-se o cálculo do volume de acordo com a Eq. [3.2].

$$V = \frac{M_{ar} - [(M_{est} + M_{\acute{a}gua}) - M_{est}]}{\rho_a} \quad [m^3] \quad [3.1]$$

Onde,

V – Volume do provete (m^3)

M_{ar} – Massa do provete ao ar (kg)

M_{est} – Massa hidrostática do estribo imerso (kg)

$M_{\acute{a}gua}$ – Massa hidrostática do provete imerso (kg)

ρ_a – Massa volúmica da água (kg/m^3)

3.6.2. Resistência à compressão

A resistência à compressão foi determinada aos 28 dias de idade em provetes cúbicos, com 15 cm de aresta, de acordo com a norma NP EN 12390-3 (2011). Para tal, foi utilizada uma prensa TONI PACT 3000, com capacidade de carga até 3000 kN. Os provetes foram ensaiados até à rotura, para uma velocidade pré-determinada de 13,5 kN/s. O ensaio foi terminado quando se atingiu 20% da força de rotura.

A resistência à compressão do betão (f_c) foi determinada segundo a Eq. [3.3].

$$f_c = \frac{F}{A} \quad [MPa] \quad [3.3]$$

Onde,

F – Força aplicada ao provete (N)

A – Área da seção do provete (mm^2)

3.6.3. Absorção capilar

A absorção capilar é o fenómeno de movimentação de um líquido para o interior de um sólido poroso através de tensões capilares, provocadas pela diferença de pressão entre o ar e o líquido presente no interior dos poros capilares. Este fenómeno influencia a durabilidade do betão ao permitir o ingresso tanto de água como de outras substâncias prejudiciais ao material.

O ensaio, realizado aos 28 dias de idade, seguiu o determinado pela especificação LNEC E393 (1993). Consiste no contato de uma das extremidades do provete com uma lâmina de água com uma altura de 5 ± 1 mm. O tabuleiro onde decorre o ensaio foi coberto por uma campânula, para evitar perdas de água por evaporação, e os provetes pré-fendilhados foram colocados com a face fendilhada voltada para baixo. As massas dos provetes foram registadas antes do início do ensaio, aos 10, 20, 30 e 60 minutos e às 3, 6, 24, e 72 horas depois do contato inicial com a água (Figura 3.13). A absorção de água foi determinada pela variação de massa ao longo do tempo. O respetivo coeficiente foi alcançado através de uma regressão linear entre a variação da absorção de água e a raiz do tempo. As medições nos períodos iniciais (10, 20, 30 e 60 minutos) não estavam previstas pela especificação. Contudo, estas medições consideraram-se relevantes, uma vez que possibilitam a quantificação dos efeitos de absorção inicial e a mais rigorosa determinação do coeficiente de absorção, nomeadamente para as situações de fendilhação.

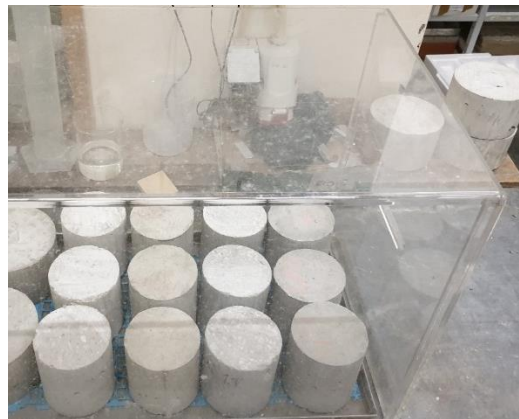


Figura 3.13 - Ensaio de capilaridade

Para cada composição, foram ensaiados 12 provetes, 3 de referência (sem fendilhação), 3 com uma fenda artificial alvo de 0,05 mm, 3 com uma fenda natural alvo de 0,05 mm e 3 com uma fenda natural alvo de 0,1 mm. Os provetes de referência e com fendas artificiais têm $\Phi 10 \times 10$ cm e resultam do corte dos moldes cilíndricos com $\Phi 10 \times 20$ cm, enquanto os provetes com fendas naturais $\Phi 9,5 \times 5$ cm e provêm do corte dos carotes, com $\Phi 9,5 \times 15$ cm, retirados das vigas. O pré-condicionamento dos provetes foi realizado de acordo com o definido na especificação E464, conforme indicado no Quadro 3.9. Como indicado pela referida norma, a absorção capilar calcula-se através da Eq. [3.4].

$$A_c = \frac{M_i - M_0}{A} \quad [g/mm^2] \quad [3.4]$$

Onde,

A_c – Absorção por capilaridade (g/mm²)

M_i – Massa no instante i (g)

M_0 – Massa inicial do provete seco (g)

A – Área da seção do provete em contato com a água (mm²)

3.6.4. Carbonatação acelerada

O ensaio de carbonatação acelerada seguiu o procedimento definido na especificação LNEC E391 (1993). Para tal, foram ensaiados provetes com fendas naturais e artificiais. No entanto, devido às diferentes características das fendas e das amostras, diferentes técnicas foram utilizadas para cada um dos tipos de fendas.

Aos 28 dias de idade e após a cura de acordo com a especificação E464 e conforme o Quadro 2.10, procedeu-se à impermeabilização com tinta plástica de todas as faces do provete, exceto a da fenda (Figura 3.14). Assim, garante-se que o fluxo de CO₂ ocorre pela face fendilhada e de forma unidirecional. A correta impermeabilização das faces é de extrema importância, como tal, foi necessário colmatar eventuais vazios ou porosidades presentes nessas faces com a aplicação de várias demãos de tinta.



Figura 3.14 - Impermeabilização dos provetes para o ensaio de carbonatação acelerada

Os ensaios foram realizados numa câmara condicionada, Aralab fitoclima 300 ECP45, com capacidade de 312 litros, para condições controladas de temperatura (23±3 °C), humidade relativa (60±5 %) e concentração de CO₂ (3±0,1 %).

A validade do ensaio depende, em grande parte, da comparação de diferentes provetes com características semelhantes de fendilhação, como a abertura, comprimento ou profundidade. A

dificuldade em replicar tais características exigiu a tomada de medidas adicionais durante a execução do ensaio. Para garantir as mesmas condições de ensaio, nomeadamente a homogeneidade da fenda ao longo do tempo, avaliou-se o mesmo provete para as diferentes idades. Desse modo, para cada idade de ensaio, este foi sucessivamente seccionado conforme apresentado na Figura 3.15. Após o corte, a face exposta foi novamente impermeabilizada, para garantir que as condições de carbonatação se mantinham as mesmas, e os provetes foram repostos na câmara. Apenas dessa forma foi possível avaliar a evolução da carbonatação em condições idênticas de fendilhação.



Figura 3.15 - Provetes seccionados durante o ensaio de carbonatação acelerada

A profundidade de carbonatação em provetes com fissuras artificiais foi medida aos 28, 56 e 90 dias. Em cada idade e para cada combinação de composição e tipo de fenda (não fendilhado e fendas com 0,05 mm), foram ensaiados 3 provetes. Os provetes com $\Phi 10 \times 5$ foram obtidos pelo corte dos provetes cilíndricos com 20 cm de altura. Depois de pintados e colocados na câmara de carbonatação, os provetes foram retirados e seccionados no sentido perpendicular à fenda, conforme referido anteriormente. Finalmente, as secções acabadas de seccionar foram pulverizadas com uma solução de fenolftaleína que, apresenta coloração lilás para pH superior a 9, indicando a profundidade de carbonatação (Figura 3.16). A profundidade foi medida com um paquímetro digital, tendo-se realizado duas leituras por face exposta da amostra. Registou-se a profundidade média, na região corrente e na zona da fenda.

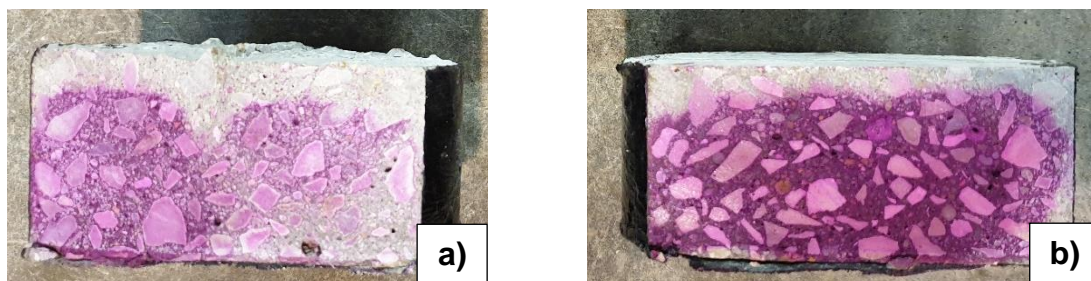


Figura 3.16 – Coloração com fenolftaleína de provetes sujeitos ao ensaio de carbonatação acelerada: a) Provede com fendilhação artificial; b) Provede de referência.

Para analisar a resistência de carbonatação em provetes com fendilhação natural, estes foram sujeitos a carbonatação acelerada durante o período de 7 e 28 dias. As carotes extraídas das vigas com fendas

alvo de 0,05 mm e 0,1 mm foram seccionadas e os provetes resultantes, com $\Phi 9,5 \times 5$, foram utilizados para o ensaio. Ao contrário dos provetes com fendas artificiais, estes não foram previamente impermeabilizados por tinta, pois já se encontravam envoltos por fita. Ainda assim, foi adicionada uma faixa extra de fita isolante, de modo a garantir o fluxo unidirecional de CO_2 . Dado que as fendas atravessavam toda a espessura do provete, a carbonatação foi mais acelerada, o que obrigou a reduzir o tempo de exposição na câmara. À semelhança do realizado para fendas artificiais, foram ensaiados 3 provetes a cada idade, por composição e tipo de fenda. Os restantes procedimentos foram em tudo idênticos aos assumidos nos ensaios de provetes com fendas artificiais.

Finalmente, realizou-se o cálculo do coeficiente de carbonatação (K_c), com base a resolução da Eq. [3.5], que indica a taxa de progressão da carbonatação.

$$x_c = K_c t^{1/2} \quad [\text{mm/ano}^{1/2}] \quad [3.5]$$

Onde,

x_c – Profundidade de carbonatação (mm)

K_c – Coeficiente de carbonatação ($\text{mm/ano}^{1/2}$)

3.6.5. Resistência à penetração de cloretos

A resistência à penetração de cloretos foi avaliada aos 28 dias de idade através do ensaio acelerado de migração de cloretos, em regime não estacionário, de acordo com a especificação LNEC E463 (2004) e a norma NT BUILD 492. O ensaio de penetração consiste na imposição de um campo elétrico, o qual cria um mecanismo de migração acelerada de iões cloreto através dos provetes de betão.

No caso de fendas artificiais, os provetes de ensaio com $\Phi 10 \times 5$ cm foram obtidos por corte de provetes cilíndricos, ao passo que para fendas naturais, provetes de $\Phi 9,5 \times 5$ cm foram seccionados de carotes extraídas de vigas. Para cada composição e abertura de fendas, foram ensaiados 3 provetes.

Após a cura, de acordo com o Quadro 2.10, os provetes foram pré-saturados em vácuo durante 3 horas. De seguida, sem retirar os provetes do vácuo, foi adicionada uma solução de hidróxido de cálcio, mantendo-se o vácuo durante mais uma hora. Ao fim deste tempo, a bomba de vácuo foi parada e os provetes foram deixados submersos na solução durante outras 24 horas (Figura 3.17).



Figura 3.17 – Saturação em vácuo dos provetes

Os provetes foram colocados no interior de mangas de borracha e depois foram ensaiados, conforme o esquema da Figura 3.18. A diferença de potencial aplicada e a duração do ensaio são definidas pela especificação E463 (2004), sendo estes fatores dependentes da qualidade, composição do betão e da corrente inicial aplicada.

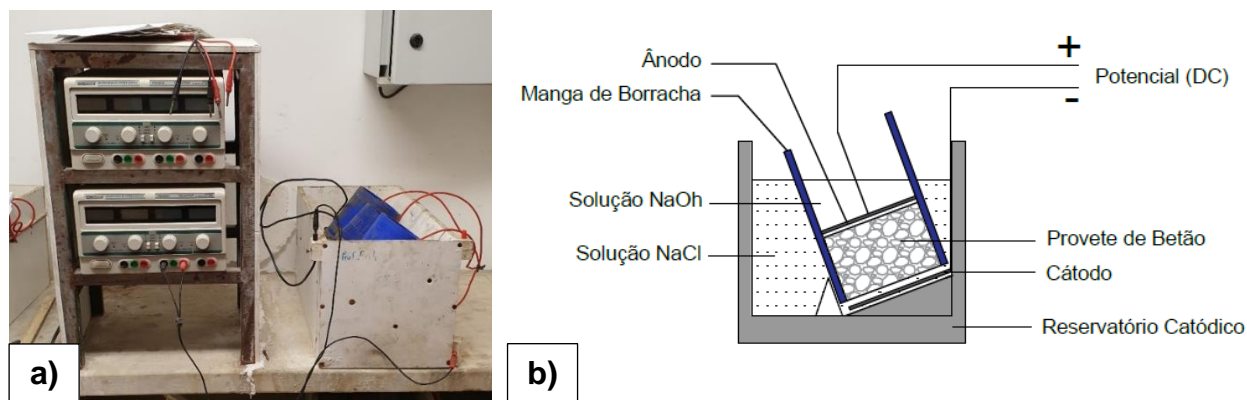


Figura 3.18 - a) Ensaio de penetração de cloretos; b) Esquema do ensaio

Por último, os provetes foram seccionados axialmente e, quando aplicável, na direção perpendicular à fenda. Em seguida, as secções transversais foram pulverizadas com uma solução de nitrato de prata, após 24 horas mediu-se a profundidade de penetração a partir do precipitado branco visível. O coeficiente de difusão de cloretos foi calculado a partir da Eq. [3.6].

$$D = \frac{0,0239(273 + T)^L}{(U - 2)^t} \left(x_d - 0,0238 \sqrt{\frac{(273 + T)Lx_d}{U - 2}} \right) [\times 10^{-1}m^2/2] \quad [3.6]$$

Onde,

D – Coeficiente de difusão no estado não estacionário ($\times 10^{-12}$ m²/s)

T – O valor médio das temperaturas inicial e final na solução anódica (°C)

U – Valor absoluto da voltagem aplicada (V)

L – Espessura do provete (mm)

t – Duração do ensaio (h)

x_d – Valor médio da profundidade de penetração do provete (mm)

A análise de resistência à penetração de cloreto, para provetes sem fendilhação e com fendilhação artificial, foi realizada em 3 provetes com $\Phi 10 \times 5$, para cada tipo de composição. Os provetes foram obtidos pelo corte dos provetes cilíndricos inicialmente produzidos com 20 cm de altura. Na Figura 3.19, apresentam-se provetes com fissuras artificiais depois de ensaiados, seccionados e pulverizados com a solução de nitrato de prata.

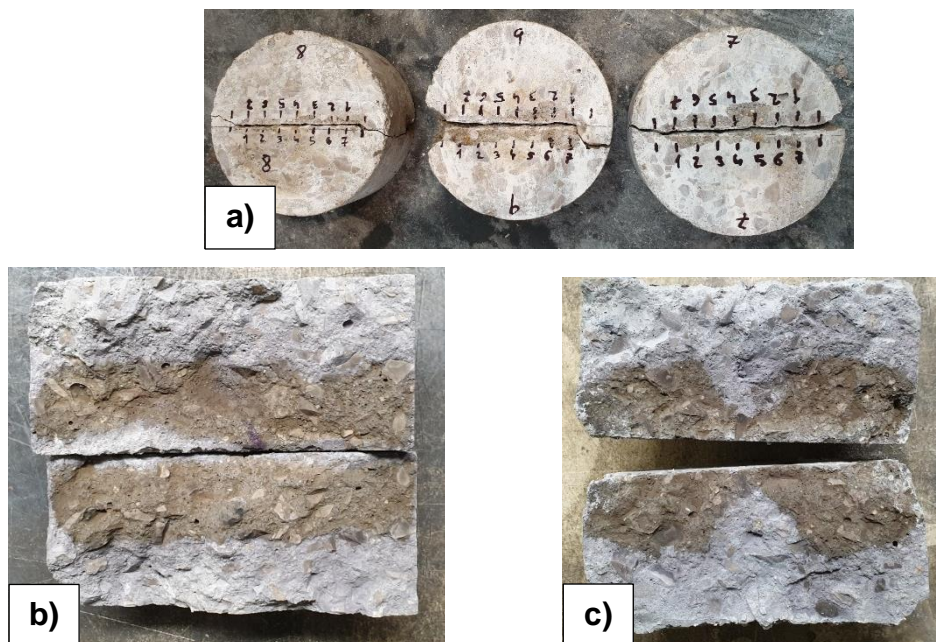


Figura 3.19 – Provetes ensaiados ao ataque de cloretos: a) Provetes seccionados; b) Provetes de referência; c) Provetes com fendas artificiais

O menor diâmetro dos provetes para fendas naturais (9,5 cm) obrigou a reajustar as mangas de borracha. Neste caso, houve a necessidade de utilizar uma braçadeira extra de borracha, entre o provete e a manga, para garantir a estanquidade durante o ensaio (Figura 3.20.a). Uma vez que, nos provetes com fendas naturais, a fenda atravessa a totalidade da espessura do provete, acelerando o transporte de cloretos através do betão, foi necessário readaptar os tempos de ensaio sugeridos na norma. Neste caso, o ensaio foi definido para apenas 3 horas. Na Figura 3.20.b), apresenta-se alguns exemplos de provetes com fendas naturais, depois de realizado o ensaio.

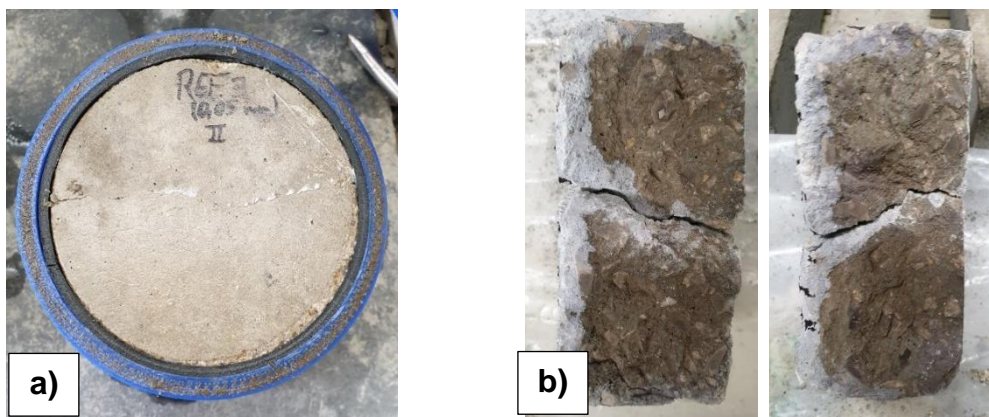


Figura 3.20 – a) Borracha utilizada nas mangas; b) Provetes com fendas naturais ensaiados ao ataque de cloretos

4. Apresentação e discussão de resultados

No presente capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos diversos ensaios realizados durante a campanha experimental, com o intuito de cumprir os objetivos definidos no capítulo 1, em especial, analisar a influência na durabilidade de betões pré-fendilhados reforçados com nanotubos de carbono (CNTs). Desse modo, são discutidos os resultados obtidos de caracterização mecânica e durabilidade do betão (absorção capilar, resistência à carbonatação e à penetração de cloretos).

4.1. Comportamento dos betões no estado fresco

No Quadro 4.1, são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de abaixamento e massa volúmica fresca, para cada uma das composições base consideradas na campanha experimental, com e sem introdução de 0,1% de CNTs, em massa de cimento. Verifica-se diferenças pouco significativas de trabalhabilidade após a incorporação de CNTs. Isso resulta essencialmente do reduzido teor de CNTs incorporado na matriz. Ainda assim, os resultados indiciam que se terão atingido níveis de dispersão aceitáveis, sem ocorrência significativa de fenómenos de aglomeração.

Quadro 4.1 - Valores de massa volúmica fresca e de abaixamento

Mistura	Ligante	Relação a/c	Massa volúmica fresca (kg/m ³)	Δ(%)	Abaixamento (cm)
BR	CEM I	0,55	2290	-	17,5
BCNTs	42,5		2303	0,6	18,0

A menor trabalhabilidade alcançada com a incorporação de CNTs é referida por diferentes autores (Al-Rub *et al.* 2012, Makar *et al.* 2005). Neste caso, a incorporação de nanopartículas de elevada área superficial em matrizes cimentícias tende a aumentar a exigência de água na matriz para uma dada consistência (Makar *et al.* 2005, Kowald e Trettin 2009). A água absorvida pela elevada área superficial dos CNTs faz com que esta esteja menos disponível para o aumento da fluidez da mistura e correta dispersão das partículas de cimento. Seria por isso de esperar que, para misturas reforçadas com CNTs, os resultados do ensaio de abaixamento do cone de Abrams fossem menores

No entanto, tal não ocorreu no presente trabalho, verificando-se inclusivamente que, para as composições utilizadas, com uma relação a/c de 0,55, a incorporação de CNTs conduziu a abaixamentos ligeiramente superiores. Resultados semelhantes foram reportados por outros autores. De acordo com Collins *et al.* (2012) e Konsta *et al.* (2010) o aumento da fluidez em misturas com CNTs atribui-se à boa dispersão dos nanotubos e à elevada eficiência do surfactante. Tais observações tornam-se particularmente válidas em misturas com pequenas dosagens de CNTs, conforme realizado no presente trabalho.

Medeiros *et al.* (2015) observaram que para concentrações de CNTs inferiores a 0,3% da massa de cimento não ocorrem alterações significativas de consistência. Assim, para as quantidades utilizadas no presente trabalho (0,1% do peso de cimento), seria também de esperar apenas ligeiras alterações na trabalhabilidade da mistura. O pequeno aumento verificado pode ser atribuído ao efeito extra do surfactante nos restantes componentes finos da mistura.

A variação de massa volúmica registada foi pouco significativa entre a mistura de referência e a reforçada com nanotubos. Por um lado, a quantidade reduzida de CNTs incorporada na mistura afeta de forma pouco significativa as proporções dos vários constituintes do betão. Por outro lado, visto que ocorrem variações reduzidas na trabalhabilidade, o nível de compactidade e teor de vazios atingido nas misturas terá sido semelhante. Verifica-se um aumento não significativo de 1% com a introdução de CNTs, mas que permite demonstrar que o surfactante utilizado na dispersão dos CNTs não provoca uma introdução extra de ar na matriz cimentícia.

4.2. Caracterização mecânica

Os resultados obtidos para os ensaios de resistência à compressão aos 28 dias e os respetivos valores de massa volúmica seca no estado endurecido, são apresentados no Quadro 4.2.

Quadro 4.2 - Resistência à compressão e massa volúmica seca

Mistura	Ligante	Relação a/c	Massa volúmica Seca (Kg/m ³)	Δ (%)	Compressão		Δ (%)
					(kN)	(MPa)	
BR	CEM I	0,55	2354	-	1026	45,6	-
BCNTs	42,5		2364	0,4	1126	50,0	9,8

A massa volúmica no estado endurecido seguiu a tendência observada para a massa volúmica fresca, confirmando-se níveis de compactabilidade semelhantes no betão com CNTs e no betão de referência de igual a/c. A mistura reforçada com CNTs manteve o aumento inferior a 1% na massa volúmica em relação à mistura de referência. Com base nesta pequena diferença, é possível concluir que a adição de CNTs não afetou significativamente a porosidade total do betão.

Em relação à resistência mecânica, confirma-se que a incorporação de 0,1% de CNTs permitiu aumentar a resistência mecânica dos betões, embora esse aumento tenha sido modesto, de apenas 10%. Níveis de eficiência ligeiramente superiores (de cerca de 21%) foram reportados por Carriço *et al.* (2018) e Hawreen *et al.* (2019), tendo em consideração a utilização do mesmo tipo e teor de CNTs e betões de idêntica composição (igual a/c). A diferença de eficiência pode estar relacionada com uma menor qualidade de dispersão atingida nos betões produzidos no presente estudo, provavelmente ligado à maior idade da dispersão de CNTs, que se encontrava armazenada no departamento de Engenharia civil do Instituto superior técnico há mais de dois anos. De facto, para maiores dosagens

do mesmo tipo de CNTs, em soluções em que Hawreen *et al.* (2019) atingiram níveis de dispersão inferiores, o aumento de resistência reportado foi de apenas 8%, mais próximo do atingido no presente trabalho.

Mesmo atingindo-se uma adequada dispersão na suspensão, a posterior incorporação no betão pode ser afetada pelas características da sua matriz cimentícia (meio fortemente alcalino), as quais não garantem que a qualidade da dispersão atingida na suspensão se mantenha na matriz compósita. A aglomeração dos nanotubos impede a sua distribuição otimizada, o que se torna numa das principais razões impeditivas de se explorar todo o potencial destes nanomateriais. De facto, a aglomeração de CNTs podem originar pontos frágeis na matriz, os quais prejudicam as características mecânicas desta (Hawreen *et al.* 2019).

De acordo com um estudo teórico realizado por Hawreen *et al.* (2018), verifica-se que para as baixas dosagens de CNTs utilizadas neste estudo (0.1% do peso do cimento) dificilmente se garante a transmissão de força entre fendas, mesmo tendo em conta níveis ótimos de dispersão com distribuição regular dos CNTs. Naturalmente, se por sua vez o nível de dispersão for baixo, o espaçamento entre CNTs aumenta e a eficiência de transmissão de forças entre fendas diminui. Aquilo que se verificou no trabalho de Hawreen *et al.* (2018-MagConcResearch) é que para dosagens superiores a 0,1% de CNTs, o aumento do nível de aglomeração atingido nas misturas não permitia compensar o maior teor de CNT adicionado, conduzindo a soluções de menor eficiência.

A dificuldade de dispersão dos CNTs pela matriz conduz a espaçamentos superiores aos desejados. Consequentemente, a falta de homogeneidade do reforço da matriz permite defender os modestos aumentos de resistência registados, os quais se distanciam de valores mais otimistas descritos por alguns autores, principalmente no que se refere ao reforço de pastas e argamassas.

No entanto, apesar de modesto, o aumento de resistência mecânica das misturas reforçada com CNTs, demonstra que estes são capazes de atuar no reforço da matriz cimentícia. Este melhoramento do desempenho do betão é atribuído aos efeitos de *filler*, nucleação e *bridging*, fenómenos anteriormente descritos (2.2.2) e que estão frequentemente associados à incorporação de nanotubos de carbono

Li *et. al* (2005) e Nochaiya e Chaipanich (2011) identificaram o efeito *filler* dos CNTs e o seu impacto no reforço de matrizes cimentícias. Os CNTs, sendo pequenos materiais capazes de preencher os mesoporos de dimensões inferiores a 50 nm, contribuem para o melhoramento e densificação da microestrutura da pasta. A sua elevada energia superficial, a qual promove a fixação de compostos de cimento hidratado, permite aos CNTs contribuírem também como focos adicionais de nucleação. Através de ensaios de nanoindentação, Konsta-Gdoutos *et al.* (2010) e Shah e Metaxa (2010) demonstraram que este efeito aumenta a rigidez da matriz. Existe um contributo pela formação de C-S-H de densidade superior e de maiores módulos de elasticidade. Os processos de nucleação promovem uma mais rápida hidratação (Makar *et al.* 2005, Weitzel *et al.* 2011) com produtos de hidratação de cimento na matriz mais homogeneamente distribuídas. Tendo em consideração a realização de ensaios de termografia, Carriço *et al.* (2018) demonstram a efetivação dos CNTs utilizados neste trabalho na aceleração do endurecimento e no aumento da resistência inicial do betão.

Vários autores reportaram ainda a presença do efeito de *bridging*, tendo em consideração análises SEM (Hawreen *et al.* 2017-tese, Makar *et al.* 2005, Tyson *et al.* 2011, Makar 2011, Abu Al-Rub *et al.* 2012, Nadiv *et al.* 2016). Li *et al.* (2005) considera mesmo este fenómeno como o mais influente no reforço mecânico de compósitos com CNTs. A capacidade dos CNTs em interligar os vários produtos de hidratação e de promover a transferência de cargas entre microfendas impede a propagação e alastramento para fendas de maior dimensão, mitigando o desenvolvimento de microfissuras, que são as principais responsáveis pela deterioração e conseqüente rotura do betão.

Tendo em consideração outros tipos de CNTs, vários autores reportam aumentos da ordem dos 25% na resistência à compressão de pastas ou argamassas (Collins *et al.* 2012, Li *et al.* 2005, Melo 2009, Luo *et al.* 2009, Wang *et al.* 2014, Medeiros *et al.* 2015). Ainda assim, mesmo tendo em conta os melhores resultados obtidos por Carriço *et al.* (2018) e Hawreen *et al.* (2019), existe uma redução do aumento de resistência mecânica nos betões com CNTs face ao que é observado em pastas e argamassas reforçadas com o mesmo tipo de CNTs (Hawreen *et al.* 2018 - ASCE). Isso é atribuído à menor dificuldade de dispersão dos CNTs no betão e à maior influência das zonas de transição agregado-pasta, onde os CNTs podem ter uma menor participação. De facto, os nanotubos de carbono são algo difíceis de incorporar na fronteira entre o agregado e a pasta, como tal, a força de ligação agregado-pasta será previsivelmente mantida. Contudo, Kowald *et al.* (2009) reportou como a incorporação de CNTs diminuiu o teor de Ca(OH)_2 cristalino na pasta. Este elemento, Ca(OH)_2 , pode contribuir de dois modos: redução da resistência e aumento de permeabilidade na zona de interface agregado-pasta. Assim, o reforço com CNTs terá previsivelmente um contributo ativo para a melhoria de qualidade nestas zonas (Chen *et al.* 2011).

4.3. Absorção de água por capilaridade

A absorção de água por capilaridade é a propriedade de transporte mais comum em betões não saturados, sendo em muitos casos condicionante na durabilidade do betão (Martys e Ferraris 1997, Olivier *et al.* 1995). O transporte de água realiza-se através da rede porosa da pasta, nas regiões de interface agregado-pasta e através de microfissuras existentes no betão (Hall e Yau 1987). Este fenómeno é essencialmente afetado por três características relacionadas com a geometria e densificação da estrutura porosa do betão: o diâmetro dos poros, a sua conectividade e a sua tortuosidade. Mehta e Monteiro (2006) demonstram que tais características são bastante condicionadas pela relação a/c e pelo grau de hidratação da pasta.

Os ensaios de absorção capilar foram realizados aos 28 dias de idade. Numa primeira fase analisa-se os resultados obtidos em provetes não fendilhados, procurando-se analisar a influência da incorporação de CNTs neste mecanismo de transporte face ao betão de referência. Outros estudos foram realizados neste tema, incluindo no nosso departamento e para o mesmo tipo de CNTs. Como tal, os resultados obtidos neste trabalho são confrontados com o de outros estudos. Numa segunda fase é analisada a absorção capilar nos provetes fendilhados de forma natural e artificial. Nesta fase, procurou-se inferir a forma como os CNTs podem influenciar o mecanismo de absorção capilar na região fendilhada.

4.3.1. Absorção de água por capilaridade em betão não fendilhado

Na Figura 4.1, apresenta-se a evolução da absorção capilar em função da raiz do tempo nos betões não fendilhados, com e sem CNTs. Salienta-se os valores de absorção obtidos às 3, 6, 24 e 72 horas, que serviram de base para o cálculo dos diferentes coeficientes de absorção.

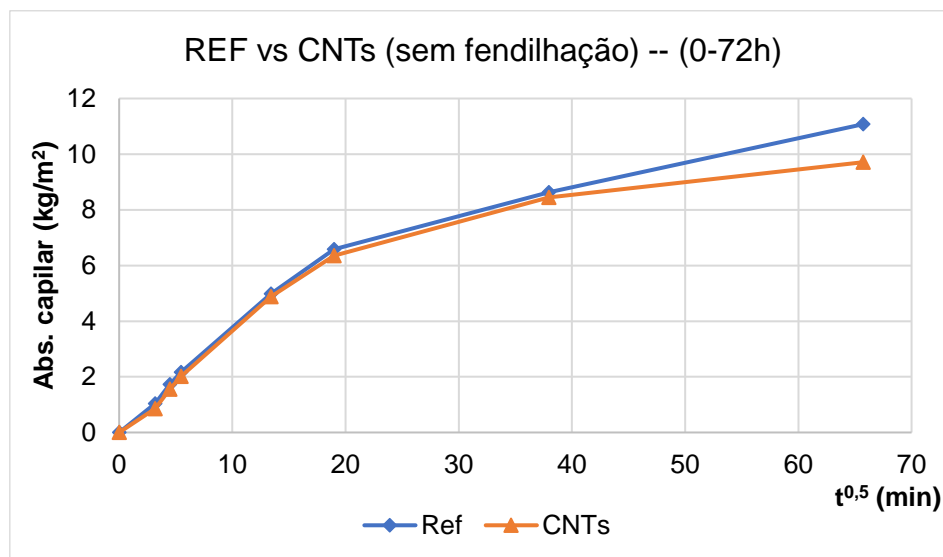


Figura 4.1 - Absorção capilar para provetes não fendilhados

Em face do referido, a incorporação de CNTs pode alterar a microestrutura e reduzir a absorção capilar do betão de duas formas (Carriço *et al.* 2018): Por efeito de *filler* e nucleação, na forma em como pode acelerar o processo de hidratação e promover o refinamento da microestrutura do betão, principalmente ao nível da pasta e da região de interface agregado-pasta; por efeito de *bridging*, por contribuição de uma menor formação e propagação de microfendas no betão, as quais são responsáveis por um aumento importante da conectividade da porosidade.

Desde logo, verifica-se que os dois betões apresentam curvas de absorção com desenvolvimento semelhante. Ao contrário do que é deduzido da lei teórica do mecanismo de absorção através de poros cilíndricos, verifica-se que a absorção não varia linearmente com a raiz do tempo. Tal pode ser justificado pela heterogeneidade da estrutura porosa da matriz e essencialmente pela distribuição não uniforme da humidade ao longo da espessura do betão (Hall 1989). Neste caso, supõe-se que a secagem durante o pré-condicionamento é mais efetiva na região externa dos provetes. De facto, as curvas de absorção são caracterizadas por uma maior taxa de absorção nas primeiras 3-6 horas, seguido de uma queda significativa para maiores períodos de absorção. Para reduzir este fenómeno, segue-se o pré-condicionamento apresentado no Quadro 3.9. Contudo, mesmo com esse procedimento, é difícil evitar o desenvolvimento de gradientes de humidade.

Devido a este comportamento diferente ao longo do tempo, procedeu-se ao cálculo, em separado, dos coeficientes de absorção médios durante as primeiras 3 horas, $C_{abs, 0-3h}$ (0-3h) e após 6 horas, $C_{abs, 6-72h}$ (6-72h). Estes coeficientes, bem como a absorção total após 72 horas, apresentam-se no Quadro

4.3. No mesmo quadro, indica-se as variações percentuais da mistura reforçada com CNTs face ao betão de referência não reforçado, bem como o R^2 . Os valores de R^2 foram bastantes elevados, próximos de 1, o que traduz uma adequada relação com a raiz do tempo para os períodos de análise em causa.

Quadro 4.3 - Coeficientes de absorção de betão de referência e reforçado com CNTs

Mistura	Relação a/c	$C_{abs, 0-3h}$		$C_{abs, 6-72h}$			Abs _{72h}	
		mm.min ^{0.5}	$\Delta(\%)$	mm.min ^{0.5}	$\Delta(\%)$	R^2	(kg/m ²)	$\Delta(\%)$
BR	0,55	0,371	-	0,095	-	0,99	11,077	-
BCNTs		0,363	2,2	0,069	27,4	0,94	9,711	12,3

Por análise do Quadro 4.3, verifica-se desde logo que existe uma redução significativa do $C_{abs, 0-3h}$ para o $C_{abs, 6-72h}$. Na verdade, o interior dos provetes apresenta um maior teor de humidade, o que preenche com água parte dos poros de menor dimensão, este fenómeno impede o desenvolvimento de tensões capilares (Parrott, 1992). Martys e Ferraris (1997) acrescentam ainda que a redução do coeficiente de absorção ao longo do tempo se deve ao preenchimento progressivo dos poros menos acessíveis e de menor dimensão. Isso faz com que o transporte seja controlado pelos poros de gel e eventuais fenómenos de difusão de humidade.

Conforme seria de esperar, a incorporação de CNTs levou a uma redução dos dois coeficientes de absorção, o que sugere o refinamento da microestrutura do betão. No entanto, ao contrário do reportado por Hawreen (2017), não se verificou uma maior redução no coeficiente de absorção $C_{abs, 0-3h}$ face ao $C_{abs, 6-72h}$. Na realidade, a maior redução nos betões com CNTs face aos betões de referência foi observada após 6 horas, com 27% de diminuição do $C_{abs, 6-72h}$. De facto, seria de esperar uma maior contribuição dos CNTs nas primeiras horas, quando a absorção ocorre no betão superficial, mais seco e mais fendilhado devido a fenómenos de retração. Isso é salientado por Nochaiya e Chaipanich (2011), que referem que os CNTs apenas contribuem para o refinamento dos mesoporos quando o betão se encontra suficientemente seco. Supostamente, no betão mais interior (atingido após 6 horas) os pequenos mesoporos estariam menos disponíveis e o betão encontrar-se-ia menos fendilhado, devendo existir uma menor participação dos CNTs. Por estes motivos, seria então esperada uma maior redução do $C_{abs, 0-3h}$ do que do $C_{abs, 6-72h}$ nos betões com CNTs, tal como reportado por Carriço *et al.* (2018). No entanto, verificou-se uma tendência contrária. Uma possibilidade pode estar relacionada com a maior participação dos poros de gel e eventuais fenómenos de difusão a longo prazo, conforme referido anteriormente. A este nível, os CNTs têm uma maior participação, atuando essencialmente por efeito de fíler e nucleação. Ou seja, para maiores períodos de absorção, pode predominar a influência dos poros menos acessíveis e de menor dimensão onde os CNTs poderão participar de forma mais ativa. Outro aspeto é que ao se ter em conta a absorção desde o instante zero, considera-se a rápida absorção de água que ocorre nos primeiros minutos e que é afetada pelas condições variáveis da superfície do betão. As diferentes tendências observadas neste trabalho face a estudos anteriores podem estar relacionadas com o facto de se ter considerado provetes de diferente dimensão e

geometria. Isso pode justificar um maior nível de secagem atingido nos provetes ensaiados neste trabalho. Ainda assim, a redução observada no coeficiente de absorção foi da mesma ordem de grandeza do referido por Carriço *et al.* (2018), de 25%.

Em relação à absorção às 72 horas, verificou-se uma redução de 12,3 % nos betões com CNTs. Essa redução foi inferior à atingida no coeficiente de absorção, o que resulta dos CNTs contribuírem mais para o refinamento da porosidade do que para a redução da porosidade total (Hawreen *et al.* 2017). Ainda assim, tendo em conta ambos os parâmetros (coeficiente de absorção e absorção total), conclui-se que os CNTs atuam no refinamento dos poros, por redução da taxa de absorção, e na densificação da microestrutura, por redução da porosidade total. Como referido, tendo em conta outros trabalhos desenvolvidos no IST, era esperado um maior efeito dos CNTs no coeficiente de absorção inicial.

4.3.2. Absorção de água por capilaridade no betão com fendas artificiais

No Quadro 4.4, são apresentados os resultados médios do ensaio de absorção capilar em provetes de betão fendilhado de forma artificial. É indicada a absorção aos 10, 20 e 30 minutos e às 3, 6 e 72 horas, bem como os valores médios do comprimento das fendas (L_f), para cada composição do betão. São ainda indicados os coeficientes de absorção para diferentes períodos. Em anexo, apresenta-se os resultados individuais obtidos para cada provete, bem como as respetivas curvas de absorção.

Quadro 4.4 - Coeficiente de absorção em provetes com fendilhação artificial

Mistura	a/c	L_f (mm)	Absorção (kg/m ²)						Fendas artificiais (0,05 mm)	
			10 min	20 min	30 min	3 h	6 h	72 h	C_{absA} . 0-3h	C_{absA} . 6-72h
									mm.min ^{0,5}	mm.min ^{0,5}
BR	0,55	18	1,7	2,7	3,3	6,9	9,2	15,5	0,515	0,132
BCNTs		18	1,5	2,3	2,9	6,2	8,0	13,0	0,466	0,107

Tal como seria de esperar, os betões sujeitos a fendilhação artificial apresentam absorções e coeficientes de absorção mais elevados do que os betões não fendilhados. Isso resulta da maior absorção inicial promovida pela fenda. Naturalmente, após um período inicial, o qual varia com a abertura e comprimento da fenda, estes valores de absorção capilar tendem a aproximar-se progressivamente dos de betões de referência. Contudo, o coeficiente de absorção capilar deverá ser sempre superior nos provetes fendilhados, associado a uma maior contribuição da zona da fenda.

Conforme observado nos betões não fendilhados, verifica-se uma vez mais o contributo positivo dos CNTs na redução do coeficiente de absorção capilar. Porém, neste caso, dado que se introduziu pré-fendilhação, é possível que o efeito de *bridging* promovido pelos CNTs na retenção da propagação das microfendas assumam maior importância e se torne mais efetivo. Em condições não fendilhadas, o efeito de *bridging* assume menor importância, uma vez que, apenas se fará notar quando o provete é

submetido a um carregamento prévio ou quando ocorre uma variação de dimensão diferencial gerada por gradientes de temperatura ou humidade.

Importa referir que, nos betões fendilhados (de forma natural ou artificial), os CNTs não atuam na redução da abertura de fendas, mas sim na mitigação da microfendilhação e da sua propagação para macrofendilhação. Conforme demonstrado em estudos anteriores (Hawreen *et al.* 2017, 2018), os CNTs apenas têm capacidade de contribuir por efeito de *bridging* para aberturas de fendas até cerca de 1 µm. Assim, em fendas já formadas de abertura média superior a 0,05 mm, como é o caso, a absorção capilar através da fenda deverá ser semelhante nos betões com e sem CNTs. Neste caso, o reforço de CNTs pode ajudar na redução da influência da fendilhação através dos seguintes três mecanismos: hipótese 1) redução da microfendilhação gerada em torno das fendas, diminuindo o nível de absorção na sua vizinhança; hipótese 2) redução da extensão e abertura da fenda para o interior do provete, por melhor controlo da sua propagação; hipótese 3) obtenção de menores aberturas de fendas, para uma mesma carga, em resultado de se reter a propagação das microfendas e conseqüente macrofendilhação. Em relação ao último ponto, visto que neste trabalho se optou por analisar betões com idêntica abertura de fendas, e não idêntica carga de fendilhação, a possível contribuição dos CNTs não pode ser avaliada. Assim, apenas se avalia o primeiro efeito da influência dos CNTs na durabilidade do betão fendilhado.

Em relação aos betões com fendas artificiais, o comprimento de fendas variou entre 17,5 e 19,1 mm nos diferentes provetes, para uma média de 18 mm, tanto nos provetes de referência como com CNTs. Apesar de se terem atingido comprimentos médios de fendas idênticos, adotou-se a metodologia desenvolvida por Bogas *et al.* (2019), em que se determina um coeficiente de influência da fenda (K_{IF}), independentemente do seu comprimento (Eq.[4.1]). Este coeficiente permite relacionar a absorção adicional no betão fendilhado, devido à existência da fenda, face à absorção em betão de referência com igual composição. A absorção é normalizada de modo a que este parâmetro não dependa do comprimento de fenda, que neste estudo acaba por ser semelhante nos dois tipos de betões. Basicamente, considera-se que a área do provete em contacto com a água (A_0) é aumentada pela área das paredes da fenda ($2L_fD$).

$$K_{IF} = \frac{Abs_{fend} \times A_0}{A_0 + (2L_f \times D)} \quad [4.1]$$

Onde,

Abs_{fend} – Absorção de água às 6 horas no betão fendilhado (kg/m²)

Abs_{ref} – Absorção de água às 6 horas no betão não fendilhado (kg/m²)

A_0 – Área do provete (mm²)

L_f – Comprimento (profundidade) de fenda (mm)

D – Diâmetro do provete (mm)

No Quadro 4.5, apresenta-se os valores médios de K_{IF} para cada uma das composições, considerando os valores alcançados para os vários provetes ensaiados. De acordo com o quadro, verifica-se que o K_{IF} foi ligeiramente superior no betão sem CNTs, e, portanto, a fendilhação teve maior importância neste betão do que no betão com CNTs. Neste caso, os resultados sugerem que os CNTs permitem que a fendilhação assumira menor influência na absorção do que nos betões não reforçados. Ou seja, parece existir uma possível contribuição dos CNTs *bridging* no refinamento da porosidade na região da fenda. Como se discute em 4.4 (resistência à carbonatação), esta contribuição deverá fazer apenas sentido fora da zona da fenda e ser menos importante do que nas fendas naturais, visto que as fendas artificiais foram induzidas por moldagem, sem causar grande fendilhação e microfendilhação.

Quadro 4.5 - Valores do coeficiente K_{IF} para diferentes composições

Mistura	a/c	K_{IF}
BR	0,55	0,954
BCNTs		0,868

Para além do coeficiente K_{IF} , e para que melhor se compreendesse a influência da fendilhação no betão, foi calculado o coeficiente de absorção na zona da fenda ($C_{absA.ZF}$).

O termo $C_{absA.ZF}$ ($\text{mm} \cdot \text{min}^{0,5}$) representa a massa de água adicionalmente absorvida pelo provete fendilhado devido à existência da fenda. A definição deste termo assume que é apenas através da área superficial da fenda (A_f) que a massa de água penetra para o interior do provete, sendo esta área a multiplicação da abertura de fenda (W_f) pelo diâmetro do provete (D). A expressão para o cálculo de $C_{absA.ZF}$ é dada por Eq.[4.2].

$$C_{absA.ZF} = \frac{Abs_{ZF}}{W_f \times D \times \sqrt{t}} \quad [4.2]$$

Onde,

W_f – Abertura de fenda (mm)

D – Diâmetro do provete (mm)

t – Tempo de ensaio (min)

Abs_{ZF} é a absorção na zona de fenda e é determinada pela Eq. [4.3]. Os termos desta expressão são os indicados na Eq.[4.1].

$$Abs_{ZF} = (Abs_{fend} \times A_0) - Abs_{ref} \times (A_0 - A_f) \quad [4.3]$$

Na Figura 4.2, representa-se a variação do coeficiente de absorção na zona de fenda ao longo do tempo para ambas as misturas de betão em estudo. A análise do gráfico confirma, desde logo, que a presença de fendilhação contribui para uma maior absorção durante o período inicial de ensaio, ocorrendo uma redução exponencial ao longo do tempo. No Quadro 4.6, são apresentados os

resultados do coeficiente de absorção na zona de fenda durante o período inicial de ensaio, nomeadamente aos 10, 20 e 30 minutos. Ao comparar-se os resultados da zona de fenda com a zona corrente, verifica-se que o coeficiente na zona de fenda foi substancialmente superior ao da zona corrente. Estes resultados indicam que as fendas artificiais oferecem pouca resistência à absorção capilar. Os resultados confirmam ainda que existe uma menor influência da fenda nos betões reforçados com CNTs.

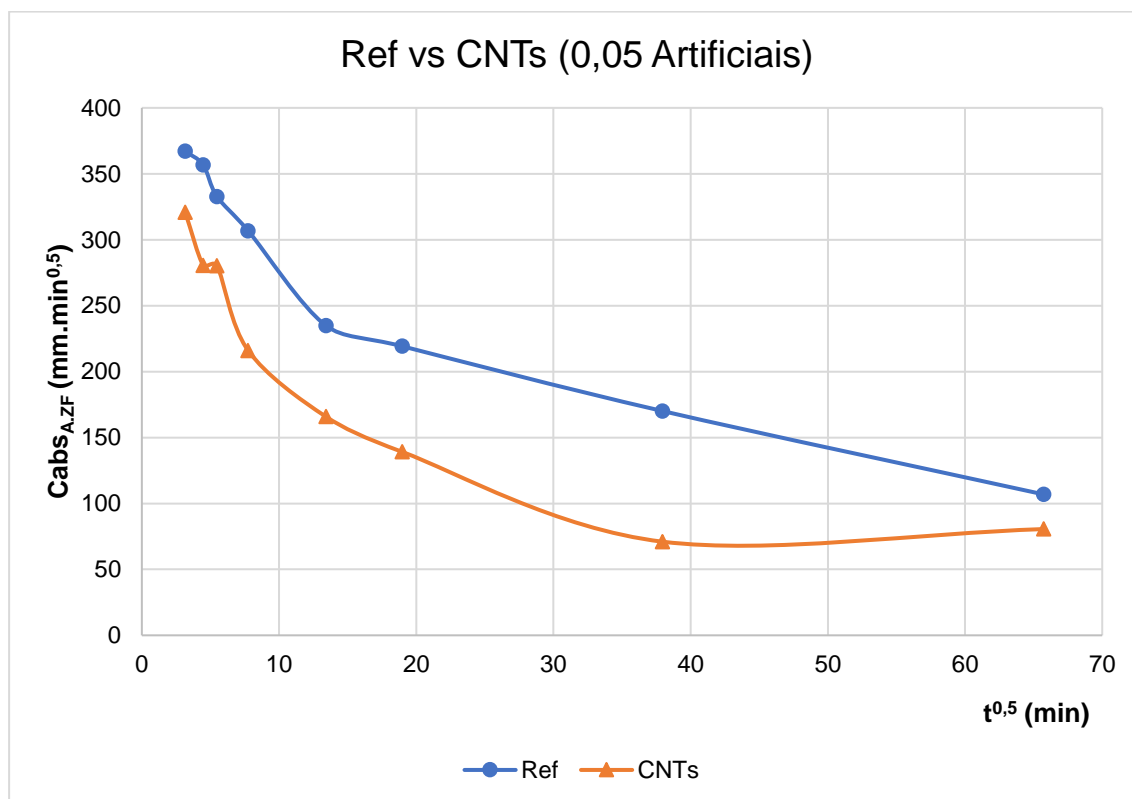


Figura 4.2 – Coeficiente de absorção na zona de fenda em função de $t^{0,5}$

Quadro 4.6 - Coeficiente de absorção da zona corrente vs zona de fenda aos 10, 20 e 30 minutos

Mistura	a/c	10 minutos		20 minutos		30 minutos	
		C _{absA.}	C _{absA.ZF}	C _{absA.}	C _{absA.ZF}	C _{absA.}	C _{absA.ZF}
		mm.min ^{0,5}	mm.min ^{0,5}	mm.min ^{0,5}	mm.min ^{0,5}	mm.min ^{0,5}	mm.min ^{0,5}
Ref.	0,55	0,328	367	0,385	357	0,396	333
CNTs		0,271	321	0,348	281	0,368	280

4.3.3. Absorção de água por capilaridade no betão com fendas naturais

No Quadro 4.7, são apresentados os resultados médios do coeficiente de absorção e da absorção aos 10, 20 e 30 minutos e às 72 horas, bem como os valores médios da abertura de fendas (w_f), para cada tipo do betão. Em anexo, apresenta-se os resultados individuais obtidos para cada provete, bem como as respetivas curvas de absorção.

Quadro 4.7 - Coeficientes de absorção de provetes com fendilhação natural

Mistura	a/c	L _f	Fendas naturais (0,05 mm)						
			Absorção (kg/m ²)				Coeficiente de absorção (mm.min ^{0,5})		
			10min	20min	30min	72h	C _{absN.} 0-20min	C _{absN.} 20-30min	C _{absN.} 6-72h
BR	0,55	0,1	1,02	1,12	1,16	2,42	0,264	0,041	0,017
BCNTs		0,08	0,82	0,93	0,97	2,28	0,217	0,041	0,018
Mistura	a/c	L _f	Fendas naturais (0,1 mm)						
			Absorção (kg/m ²)				Coeficiente de absorção (mm.min ^{0,5})		
			10min	20min	30min	72h	C _{absN.} 0-20min	C _{absN.} 20-30min	C _{absN.} 6-72h
BR	0,55	0,16	1,07	1,12	1,17	2,64	0,266	0,058	0,019
BCNTs		0,2	0,98	1,06	1,13	2,34	0,251	0,064	0,016

Os resultados obtidos nos betões com fendas naturais não são comparáveis com os dos betões de referência não fendilhados de 4.3.1, visto que foram ensaiados a maior idade (3.4.4) e em provetes de dimensão e geometrias diferentes. Acrescente-se que, em face da menor dimensão dos provetes e do facto de as fendas induzidas atravessarem toda a espessura dos mesmos, apenas se considera a absorção determinada no período inicial. Neste caso consideram-se os coeficientes de absorção até 20 minutos, C_{abs, 0-20min} e entre 20 minutos e 30 minutos, C_{abs, 20-30min}. Tal como seria expectável, verifica-se um ligeiro aumento dos coeficientes de absorção com o aumento da abertura de fendas naturais. O alargamento da fenda não só promove o aumento de porosidade como também incrementa a área de betão exposta à absorção capilar, promovendo um aumento da taxa de absorção. As diferenças não são muito elevadas, pois a área da fenda tem pouco significado face à área de secção do provete.

Como salientado em 3.5.2, o processo de indução de fendas naturais é bastante difícil de controlar, sendo complicado garantir fendas naturais com abertura similar à definida como valor alvo a atingir. De facto, conforme apresentado no Quadro 3.10, nos ensaios de capilaridade a abertura média de fendas nos provetes sem e com CNTs foi de 0,10 mm e 0,08 mm, respetivamente, para o valor alvo de 0,05 mm, e de 0,16 mm e 0,20 mm, respetivamente, para o valor alvo de 0,1 mm.

Assim, a comparação direta entre os betões fendilhados natural e artificialmente não é possível, pois foram ensaiados em provetes de diferente geometria e para fendas com diferentes características. Ainda assim, para uma mesma abertura de fendas alvo, seria expectável verificar menores coeficientes de absorção nos provetes fendilhados de forma natural, associados a fendas de desenvolvimento mais irregular e com redução mais gradual da sua abertura em profundidade. De facto, tendo em consideração a variação de absorção após 10 e 20 minutos (absorção inicial em que existe menor influência da dimensão do provete), é possível observar que, para idêntica abertura de fendas alvo (0,05 mm), os betões com fendilhação natural apresentam diferenças de absorção cerca de 60% inferiores ao de betões com fendas artificiais.

Visto que nos betões fendilhados de forma natural as fendas atravessam todo o provete, é possível estabelecer uma comparação direta entre os betões com e sem CNTs. Assumindo que a abertura de fendas foi semelhante nos dois tipos de betões, para valores alvo de 0,05 ou 0,1 mm, confirma-se um menor coeficiente de absorção capilar nos betões com CNTs no período inicial ($C_{abs,N 0-20min}$). Esta redução foi em média de cerca de 18% e 6%, para betões com fendas de 0,05 e 0,1 mm, respetivamente. A maior redução observada em fendas de menor abertura deverá estar associada aos valores de abertura de fendas efetivamente atingidos após indução natural da fendilhação. Como referido, para a abertura alvo de 0,05 mm, a abertura média de fendas foi ligeiramente inferior nos betões com CNTs, verificando-se o oposto para aberturas alvo de 0,1 mm.

Para períodos maiores de ensaio, a taxa de absorção foi muito baixa, com diferenças pouco significativas entre os dois tipos de betões. No entanto, tendo em consideração a redução no coeficiente de absorção do betão com CNTs não fendilhado (de até 27%, conforme verificado em 4.3.1), não é clara a contribuição adicional dos CNTs, por efeito de *bridging*, na microfendilhação em torno das fendas. Por outras palavras, o maior contributo dos CNTs poderá ter ocorrido mais ao nível do seu efeito de fíler e nucleação, que tem idêntica relevância em betões fendilhados e não fendilhados. Neste domínio, é necessária investigação adicional.

4.4. Resistência à carbonatação

A carbonatação é um dos mecanismos mais relevantes na deterioração do betão armado. Esta envolve a reação entre os produtos de hidratação do cimento e o dióxido de carbono presente na atmosfera, conduzindo à redução alcalina do betão, o que torna o aço vulnerável à corrosão (Dyer, 2014).

Nos pontos em seguida, apresenta-se os resultados obtidos nos ensaios de resistência à carbonatação, que foram realizados de acordo com o descrito no capítulo 3. Inicialmente, procede-se à análise da influência da incorporação de CNTs na resistência à carbonatação de betões não fendilhados. Em seguida, analisa-se a influência dos CNTs no comportamento à carbonatação de betões fendilhados, para fendas artificiais de abertura alvo de 0,05 mm e fendas naturais de abertura alvo de 0,05 e 0,1 mm.

A profundidade de carbonatação foi medida para diferentes tempos de exposição e de seguida foram determinados os respetivos coeficientes de carbonatação (K_c). Para os provetes de referência não fendilhados, K_c foi obtido através da inclinação da reta de regressão linear entre a profundidade de carbonatação, em milímetros, e a raiz do tempo, em anos. Nos betões fendilhados, tanto nos associados a fendas artificiais como a fendas naturais, foram determinados os coeficientes de carbonatação na zona corrente ($K_{c,zc}$), o qual corresponde à zona não afetada pela presença de fendilhação, e os coeficiente de carbonatação na zona de fenda ($K_{c,zf}$), tendo em conta a evolução da profundidade de carbonatação na zona da fenda em função da raiz do tempo.

4.4.1. Resistência à carbonatação em betão não fendilhado

No Quadro 4.8, apresenta-se os valores médios da profundidade de carbonatação e respetivos coeficientes de carbonatação dos betões não fendilhados com e sem CNTs. No mesmo quadro, apresenta-se ainda os respetivos coeficientes de variação, bem como os valores de R^2 das curvas de carbonatação e a variação percentual de K_c entre os betões com e sem CNTs. Na Figura 4.3, apresenta-se a evolução da profundidade de carbonatação ao longo do tempo de ambas as misturas.

Quadro 4.8 - Profundidades de carbonatação e coeficiente de carbonatação

Mistura	a/c	Profundidade (mm)			K_c (mm/ano ^{0.5})	Δ (%)	R^2
		28d	56d	90d			
BR	0,55	7,0	10,2	12,7	25,7	-	0,99
BCNTs		5,6	9,1	9,9	21,1	17,9	0,98

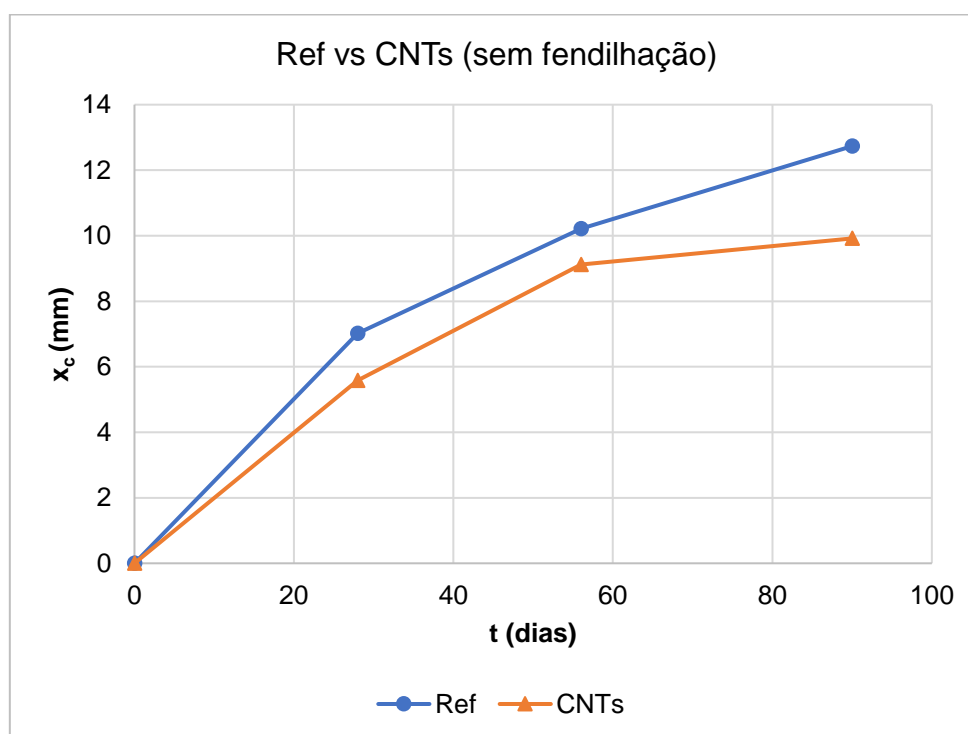


Figura 4.3 - Profundidade de carbonatação ao longo do tempo

Apesar do número reduzido de medições realizadas às diferentes idades, observa-se uma evolução próxima da profundidade de carbonatação com a raiz de tempo, demonstrado pelo elevado coeficiente de correlação obtido, superior a 0,98. Isso valida a determinação do coeficiente de carbonatação (K_c) pela expressão tradicional $X_c=X_0+K_c*t^{0.5}$ [3.5], baseada na dedução da primeira lei de Fick.

De acordo com os resultados obtidos, confirma-se que a incorporação de CNTs foi capaz de melhorar a resistência à carbonatação do betão, verificando-se uma redução de 18% no coeficiente de carbonatação, acompanhado por uma diminuição da profundidade de carbonatação a todas as idades

de ensaio. Uma redução ligeiramente inferior, de 16%, foi reportada por Carriço *et al.* (2018), tendo em consideração betões de igual a/c (0.55), também reforçados com 0.1% do mesmo tipo de CNTs.

Os provetes, antes de ensaiados, foram acondicionados durante 14 dias em câmara seca, seguindo-se um período de exposição a $23\pm 3^{\circ}\text{C}$ e $60\pm 5\%$ de humidade relativa na câmara de carbonatação, proporcionando uma secagem progressiva dos mesmos, que tornou a rede de poros disponível e conduziu ao possível desenvolvimento de microfendilhação devido a efeitos de retração. Assim, devido à secagem inicial dos provetes durante o pré-condicionamento e ao facto de a difusão de gás envolver poros de muito reduzida dimensão, é expectável que os mecanismos de reforço dos CNTs possam ser efetivos, nomeadamente os efeitos de *filer*, nucleação e *bridging*.

Para além de retração por secagem, os betões estão também eles sujeitos a fenómenos de retração por carbonatação, o qual também contribui para a formação de fendas na superfície exposta do betão. Este fenómeno é superior quando a secagem ocorre num ambiente em que a atmosfera apresenta uma elevada concentração de CO_2 e com 50 a 80% de humidade relativa (Houst 1997). Assim, para além do efeito de *filer* e nucleação, os CNTs previsivelmente contribuem também com o seu mecanismo de *bridging* entre microfendas. Para esta situação, o mecanismo de *bridging* atua mitigando a abertura e propagação de microfendas. Este contribuirá reduzindo a conectividade da estrutura porosa o que, por conseguinte, diminui a difusão de CO_2 no interior dos provetes.

A rapidez de difusão de CO_2 é influenciada pela estrutura porosa do betão, a qual depende essencialmente da relação a/c e do grau de hidratação da pasta. O efeito de *filer*, pela densificação da porosidade, e o efeito de nucleação, no desenvolvimento de maior quantidade e melhor distribuição de produtos de hidratação, vão contribuir diretamente para o aumento da resistência à carbonatação. No caso do efeito de nucleação (demonstrado por termogravimetria em Hawreen 2017), a resistência à carbonatação aumenta devido ao melhoramento introduzido na microestrutura dos betões, pelo maior número de produtos de hidratação e pelo aumento da quantidade de compostos carbonatáveis.

4.4.2. Resistência à carbonatação no betão com fendas artificiais

No Quadro 4.9, apresenta-se os valores dos coeficientes de carbonatação na zona corrente ($K_{c,ZC}$) e na zona da fenda ($K_{c,F}$) para os betões pré-fendilhados com e sem CNTs. No mesmo quadro, apresenta-se ainda as profundidades de carbonatação entre os 28 e 90 dias, na zona da fenda ($x_{c,zf}$) e na zona corrente ($x_{c,zc}$), bem como a variação percentual (Δ) do $K_{c,ZC}$ e $K_{c,F}$ entre betões com e sem CNTs. Na Figura 4.4, apresenta-se as curvas de carbonatação na zona da fenda artificial.

Quadro 4.9 – Resultados do ensaio de carbonatação em provetes fendilhados artificialmente

Fendilhação artificial													
Mistura	a/c	Lf	Zona Corrente						Zona de Fenda				
			$x_{c,zc}$ (mm)			$K_{c,ZC}$ (mm/ano ^{0.5})	Δ (%)	R^2	$x_{c,zf}$ (mm)			$K_{c,F}$ (mm/ano ^{0.5})	Δ (%)
			28d	56d	90d				28d	56d	90d		
BR	0,55	18	10,2	12,4	14,5	31,2	-	0,97	17,2	19,3	23,2	67,1	-
BCNTs		18	9,9	11,5	12,4	28,2	9,6	0,93	16,9	18,4	19,9	65,8	1,9

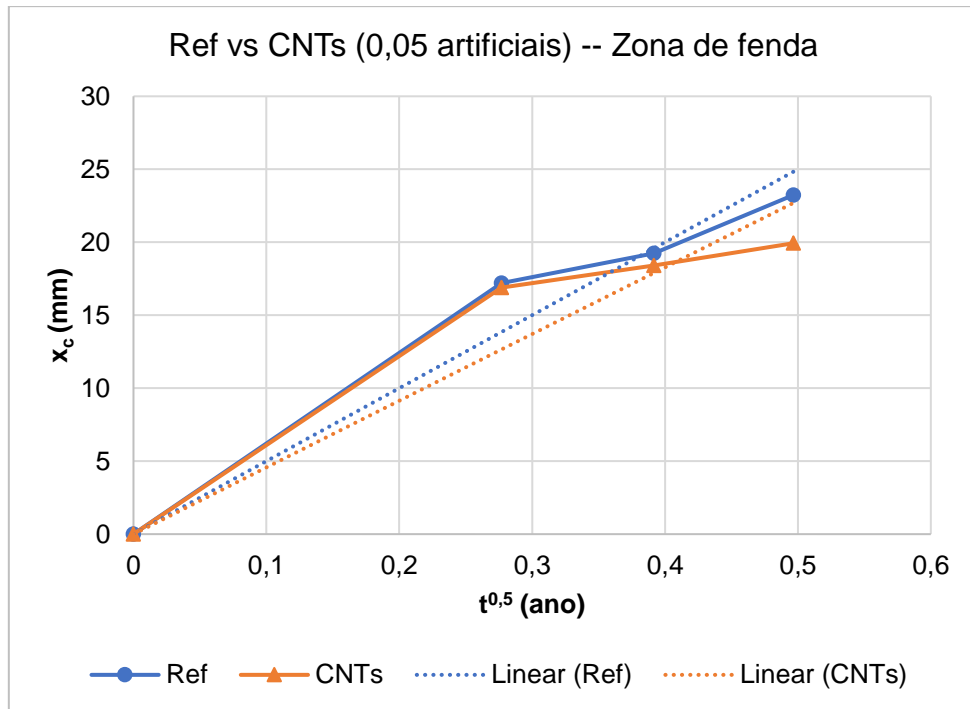


Figura 4.4 – Curva de carbonatação na zona de fenda artificial

A zona não fendilhada refere-se à região em que a profundidade de carbonatação não é significativamente afetada pela fenda. Por análise dos provetes após carbonatação, constata-se que esta região abrange a área do provete até uma distância da fenda equivalente à profundidade de carbonatação no betão não fendilhado (Figura 4.5).

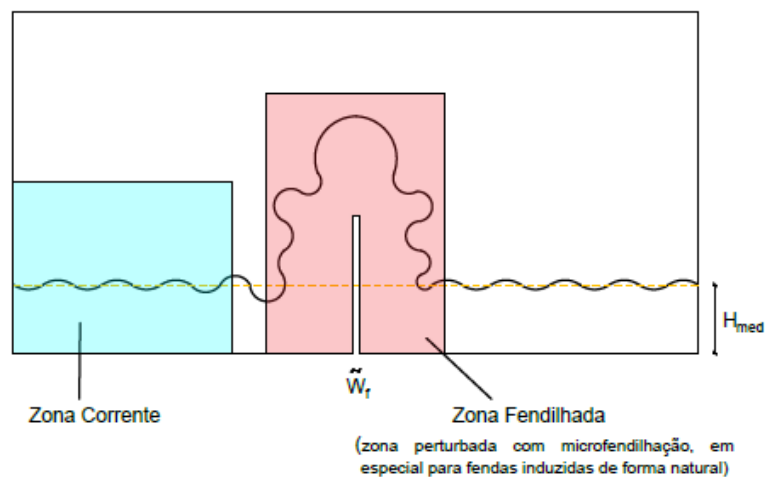


Figura 4.5 – Esquema da frente de carbonatação em provetes fendilhados

No caso dos provetes com fendas artificiais, tal como sucede na absorção capilar, não foi possível garantir o mesmo comprimento de fendas (L_f) em todos os provetes. Neste caso, L_f variou entre 17,7 e 19,4 mm, embora em termos médios tenha sido 18 mm, tanto nos betões com CNTs como sem CNTs. Assim, foi seguida a metodologia descrita em Bogas *et al.* (2019) com vista a ser possível estimar o coeficiente de carbonatação através da fenda ($K_{c,F}$) e a comparação direta entre betões, independentemente de L_c .

Basicamente, $K_{c,F}$ foi determinado, assumindo que para profundidades de carbonatação inferiores a L_c a frente de carbonatação progride com a mesma taxa do que é verificado na zona não fendilhada. Tendo por base esta hipótese, o tempo para que a frente de carbonatação atinja L_f (t_f) pode ser estimado a partir de Eq.[4.4].

$$t_f = \left(\sqrt{t_d} - \frac{x_{c,28d} - L_f}{K_{c,zc}} \right)^2 \quad [4.4]$$

Onde,

t_d – Duração total do ensaio (dias).

$K_{c,zc}$ – Coeficiente de carbonatação na zona corrente.

$x_{c,28d}$ – Profundidade de carbonatação aos 28 dias (mm).

Para qualquer das idades de ensaio, a frente de carbonatação foi sempre superior a L_f . Como tal, qualquer das idades de medição, entre 28 e 90 dias, pode ser escolhida para estimar t_f . Optou-se por utilizar os resultados do ensaio de carbonatação na zona da fenda para a idade de exposição mais jovem (28 dias), de modo a reduzir os efeitos do aumento do teor de humidade para o interior do provete. De facto, as condições de difusão de CO_2 , na zona imediatamente após a fenda, podem ser alteradas com a presença de humidade, o que leva a que o comportamento observado nesta zona seja distinto do evidenciado pela zona corrente do betão. Para estas situações, a hipótese de o betão, depois de fendilhado, ser modelado por $K_{c,zc}$ será menos válida. Finalmente, é possível determinar o valor estimado de $K_{c,F}$ conhecendo t_f através da equação Eq.[4.5]. No Quadro 4.9, apresenta-se os valores obtidos para $K_{c,F}$.

$$K_{c,F} = \frac{L_f}{\sqrt{t_f}} \quad [4.5]$$

À semelhança do que sucede nos provetes não fendilhados, é possível observar um melhoramento da resistência à carbonatação nos betões reforçados com CNTs. No entanto, a redução foi de apenas 10%, tendo sido inferior ao observado nos provetes não fendilhados (cerca de 18%). Acrescente-se que face aos betões não fendilhados, observou-se um aumento significativo de $K_{c,zc}$ (de até 33%) nos betões fendilhados. Não foi possível encontrar uma justificação para estes resultados, visto que seria de esperar valores idênticos de $K_{c,zc}$ nos dois casos, bem como variações relativas semelhantes entre betões com e sem CNTs. Apenas se pode concluir que os betões pré-fendilhados apresentam compacidade e qualidade inferior.

Por sua vez, verifica-se que o $K_{c,F}$ foi apenas ligeiramente inferior nos betões com CNTs, podendo-se concluir que é semelhante ao dos betões sem CNTs. Isso sugere que as fendas artificiais, com abertura de aproximadamente 0,05 mm, revelam comportamentos de difusão idênticos em diferentes tipos de betão. Neste caso, a propagação da frente de carbonatação depende essencialmente da difusão de CO_2 através da fenda e não através da região vizinha da fenda, o que faz com que o comportamento seja semelhante nos dois tipos de betão, pois foram simuladas fendas de aberturas idênticas. Recorde-

se que o betão na vizinhança das fendas artificiais se deve apresentar pouco alterado (microfendilhado), visto que esta foi induzida por moldagem.

Comparando os valores de $K_{c,F}$ dos provetes fendilhados artificialmente com os valores de $K_{c,ZC}$, é possível determinar que o efeito da fenda diminui com a maior porosidade do provete, isto é, o aumento do coeficiente de carbonatação da zona corrente para a zona de fenda é superior na mistura reforçada com CNTs. Deste modo, é possível concluir que a eventual presença de fendilhação em betões não reforçados terá um menor impacto na progressão da frente de carbonatação do que o que seria de esperar em betões reforçados com CNTs.

4.4.3. Resistência à carbonatação no betão com fendas naturais

No Quadro 4.10, apresenta-se os resultados do ensaio de carbonatação dos provetes sujeitos a fendilhação natural. Ao contrário do sucedido para as amostras com fendas artificiais, as profundidades de carbonatação registadas às diferentes idades foram inferiores à profundidade da fenda. Desse modo, foi possível estimar de forma direta o coeficiente de carbonatação na zona da fenda, $K_{c,ZF}$, monitorizando a profundidade de carbonatação em função da raiz do tempo ao longo do tempo. É importante salientar que para este tipo de provetes apenas foram consideradas duas idades de exposição, nomeadamente aos 7 e 28 dias.

Quadro 4.10 - Profundidade e coeficiente de carbonatação em provetes com fendas naturais

Fendilhação natural												
Mistura	a/c	w_f	Zona corrente					Zona de fenda				
			Profundidade (mm)		$K_{c,ZC}$ (mm/ano ^{0.5})	Δ (%)	R^2	Profundidade (mm)		$K_{c,ZF}$ (mm/ano ^{0.5})	Δ (%)	R^2
			7d	28d				7d	28d			
BR	0,55	0,06	2,9	7,3	25,1	-	0,98	10,2	19,9	72,3	-	0,99
BCNTs		0,09	2,5	6,9	23,6	6,0	0,97	9,1	18,2	65,6	9,3	1
BR		0,19	3,8	7,1	25,9	-	0,99	13,0	21,4	80,7	-	0,98
BCNTs		0,17	3,5	7,1	25,5	1,5	0,99	10,2	20,5	73,9	8,4	1

No Quadro 4.10, indica-se ainda as aberturas de fendas efetivamente medidas para cada uma das composições (os valores individuais apresentam-se no Quadro 3.10). Neste caso, para a abertura de fendas alvo de 0,05 mm, foi medido 0,06 mm e 0,09 mm nos betões sem e com CNTs, respetivamente. Para a abertura de fendas alvo de 0,1 mm, esses valores foram de 0,19 mm e 0,17 mm, respetivamente. Destaca-se o facto de as aberturas médias medidas na superfície serem até duas vezes superiores às definidas como alvo. No entanto, estas fendas têm um desenvolvimento em “v” para o interior do betão, esperando-se que a abertura média ao longo da espessura do provete seja inferior.

Na Figura 4.6 são apresentadas as curvas de carbonatação médias para os diferentes tipos de betão em função do tempo de exposição. Para uma análise mais completa apresentam-se em anexo as curvas de carbonatação em função da raiz do tempo.

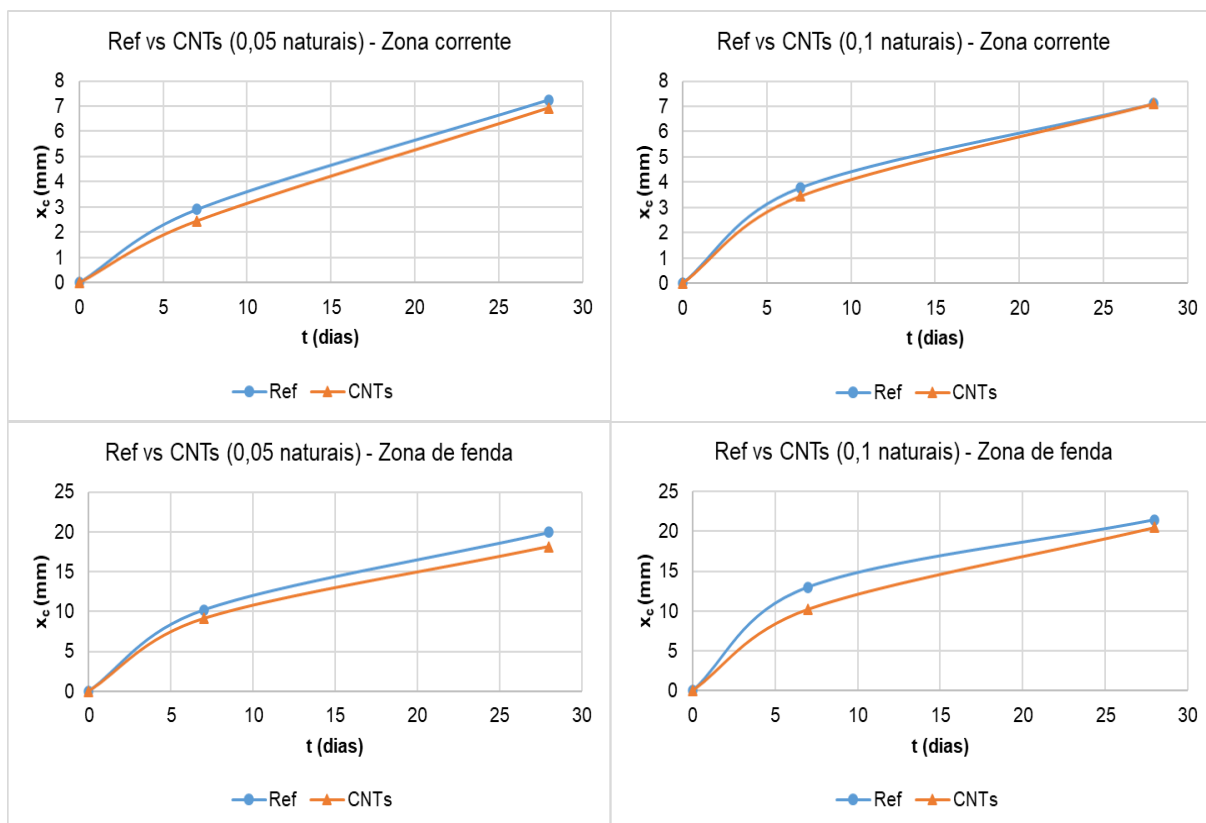


Figura 4.6 – Curvas de profundidade de carbonatação de provetes com fendas naturais

Em zona corrente, para os diferentes tipos de betão e abertura de fendas, o coeficiente de carbonatação foi semelhante ao obtido nos provetes de referência não fendilhados, o que sugere idênticas condições de produção e compactação para os diferentes tipos de betões.

Verifica-se valores de $K_{c,ZF}$ da mesma ordem de grandeza nos ensaios com fendas naturais e artificiais, o que indica ter existido uma influência pouco significativa do tipo de fenda neste mecanismo de ação.

Nos provetes fendilhados, parece confirmar-se uma ligeira contribuição dos CNTs para a redução da profundidade de carbonatação através da fenda. Isso sugere que nestes provetes com fendilhação natural existe uma maior participação dos CNTs na retenção da propagação da microfendilhação. Face aos provetes com fendas artificiais, as fendas naturais intercetam a matriz reforçada com CNTs e ao serem induzidas de forma mecânica introduzem maior perturbação na região da fenda, o que deverá facilitar a maior ação do nano reforço.

No entanto, as diferenças entre betões não foram elevadas e o ensaio é sujeito a alguma variabilidade na definição da abertura de fendas, o que não permite concluir de forma rigorosa sobre esta tendência. De facto, como referido, é difícil garantir fendas de iguais características quando se procede ao processo de indução de fendilhação natural no betão.

Em face da menor abertura média de fendas nos betões com CNTs (0,06 mm) face aos betões com CNTs (0,09 mm), para a abertura alvo de 0,05 mm, é de esperar que a diferença entre betões possa aumentar com a redução da abertura de fenda. Tal como no ensaio de absorção capilar, parece existir uma maior contribuição dos CNTs para abertura de fendas alvo de menor dimensão, que não se justifica

apenas pelas diferenças na abertura de fendas. Neste caso, é possível que nas fendas de menor abertura, associadas a uma maior microfendilhação de menor dimensão, as hipóteses 1 e 2 avançadas em 4.3.2 sejam mais efetivas

De acordo com os resultados obtidos, e como seria de esperar, a taxa de carbonatação foi significativamente superior na zona da fenda, e aumentou nos betões associados a maior abertura de fendas.

4.5. Resistência à penetração de cloretos

No Quadro 4.11, resume-se os valores médios do coeficiente de difusão de cloretos, D_{cl} , e respetivos coeficientes de variação para as composições estudadas, em situação fendilhada e não fendilhada. No mesmo quadro, indica-se os valores médios do comprimento (L_f) e da abertura de fendas (W_f), quando aplicável.

Quadro 4.11 – Coeficientes de difusão de cloretos

		L_f	W_f	D_{cl}	$\Delta(\%)$
Não Fendilhado	BR	-	-	15,81	-
	BCNTs	-	-	14,74	6,8
Fendas artificiais (0,05mm)	BR	20,1	0,05	15,70	-
	BCNTs	18,8	0,05	14,86	5,4
Fendas naturais (0,05mm)	BR	49,3	0,11	58,53	-
	BCNTs	48,5	0,07	37,17	36,5
Fendas naturais (0,1mm)	BR	49,4	0,16	66,44	-
	BCNTs	48,6	0,18	43,07	35,2

4.5.1. Resistência à penetração de cloretos no betão não fendilhado

Na Figura 4.7, compara-se os coeficientes de difusão de cloretos nos betões não fendilhados, com e sem reforço por CNTs.

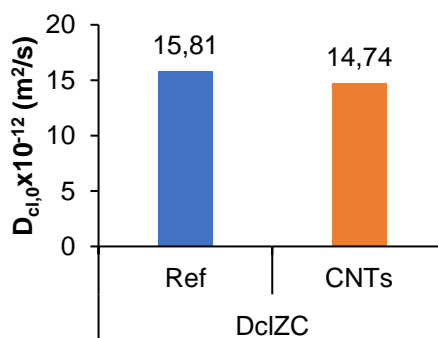


Figura 4.7 – Coeficiente de difusão de cloretos em provetes não fendilhados

A incorporação de CNTs conduziu a uma redução modesta da penetração de cloretos, de apenas 7%. Reduções idênticas (7%) foram reportadas por Carriço *et al.* (2018) em betão de igual a/c e com o mesmo teor e tipo de CNTs, atribuindo esta menor participação dos CNTs ao facto de os betões terem sido ensaiados sem serem sujeitos a condições prévias de carregamento ou de secagem. Assim, o desenvolvimento de microfendilhação não é importante e a contribuição dos CNTs por efeito de *bridging* tem pouco significado.

Por outro lado, ao contrário dos restantes ensaios (absorção, carbonatação), os ensaios de migração de cloretos implicam a ocorrência de difusão através de toda a espessura dos provetes, o que torna menos importante a participação dos CNTs em fenómenos de microfendilhação superficial. Assim, a participação dos CNTs deverá cingir-se ao efeito de *filer* e nucleação, cuja maior contribuição se faz notar com maior importância nas primeiras idades. Conclui-se assim que, tal como observado em trabalhos anteriores (Carriço *et al.* 2018, Hawreen 2017), o reforço dos betões com CNTs foi relativamente inefetivo face à penetração de cloretos nas condições especiais de saturação e de não sollicitação, em que os provetes foram ensaiados.

4.5.2. Resistência à penetração de cloretos no betão com fendas artificiais

No Quadro 4.12, são apresentados em maior detalhe os resultados obtidos em provetes com fendilhação artificial, nomeadamente os coeficientes para a zona corrente ($D_{cl\ ZC}$) e fendilhada ($D_{cl\ ZF}$), e na Figura 4.8 compara-se os coeficientes de difusão nos betões, nas situações com e sem reforço de CNTs.

Quadro 4.12 – Coeficiente de difusão de cloretos em provetes com fendas artificiais (0,05 mm)

		L_f	W_f	$D_{cl\ ZC}$	$\Delta(\%)$	$D_{cl\ ZF}$	$\Delta(\%)$	$D_{cl\ ZF}/ D_{cl\ ZC}$
Fendas artificiais (0,05mm)	BR	20,1	0,05	15,70	-	26,83	-	71%
	BCNTs	18,8	0,05	14,86	5,4	23,01	14,2	55%

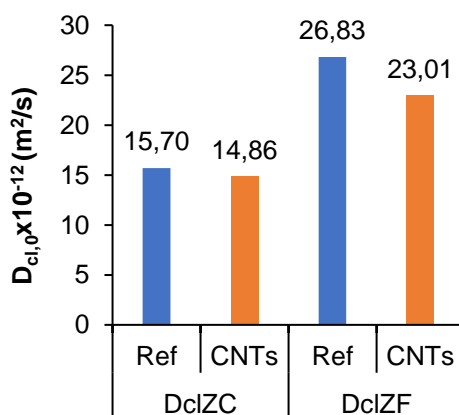


Figura 4.8 – Coeficientes de difusão em zona corrente e zona fendilhada de provetes com fendas artificiais

Desde logo importa salientar que o coeficiente de difusão determinado em zona corrente dos betões fendilhados artificialmente foi idêntico ao dos betões não fendilhados, confirmando-se características idênticas de composição e compactação.

Conforme seria de esperar, o coeficiente de difusão aumentou significativamente na zona da fenda, sendo até 71% superior ao obtido em zona corrente. Em relação aos betões não reforçados, a incorporação de CNTs permitiu reduzir o coeficiente de difusão em apenas cerca de 5,5% na zona corrente (da mesma ordem de grandeza do observado nos betões não fendilhados) e em cerca de 14% na zona da fenda. Por um lado, os betões sem CNTs apresentam comprimentos de fenda médios (20,1 mm) ligeiramente superiores ao dos betões com CNTs (18,9 mm). Por outro lado, tal como referido, nos betões fendilhados artificialmente, não é introduzida microfendilhação significativa na vizinhança das fendas, de modo a que possa promover uma participação mais efetiva dos CNTs. De qualquer forma, conclui-se que a introdução de fendas nos betões com CNTs conduz a menores aumentos de D_{cl} (58%) do que nos betões não reforçados (71%).

Conforme se observa na Figura 4.9, a penetração de cloretos não aumenta apenas na zona específica da fenda, mas também na região da imediação da fenda.



Figura 4.9 - Provete sujeito a penetração de cloretos com fenda artificial

4.5.3. Resistência à penetração de cloretos no betão com fendas naturais

No Quadro 4.13, apresenta-se os resultados para as situações de fendilhação natural. Na Figura 4.10, compara-se os coeficientes de difusão nos betões com fendilhação natural, nas situações com e sem reforço de CNTs, para aberturas de fendas alvo de 0,05 e 0,1 mm.

Quadro 4.13 - Coeficiente de difusão de cloretos em provetes com fendas naturais (0,05 e 0,1 mm)

		L_f	W_f	D_{cl}	$\Delta(\%)$	$D_{cl ZF}$	$\Delta(\%)$	$D_{cl ZF} / D_{cl ZC}$
Fendas naturais (0,05mm)	BR	49,3	0,11	58,53	-	123,15	-	53%
	BCNTs	48,5	0,07	37,17	36,5	113,01	8,2	67%
Fendas naturais (0,1mm)	BR	49,4	0,16	66,44	-	129,31	-	49%
	BCNTs	48,6	0,18	43,07	35,2	115,19	10,9	63%

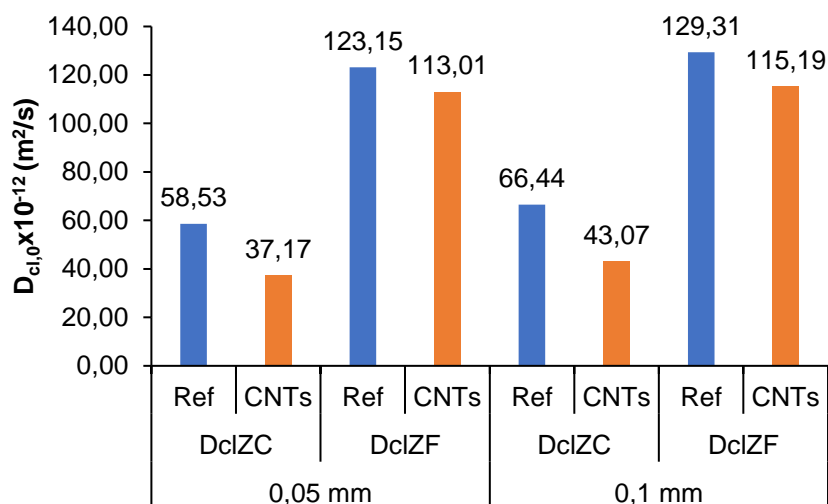


Figura 4.10 - Coeficientes de difusão em zona corrente e zona fendilhada de provetes com fendas naturais

Nos betões fendilhados naturalmente, ocorreu um aumento elevado do D_{cl} , mesmo em zona corrente. Face aos betões não fendilhados, o D_{cl} em zona corrente foi 2,5 a 4,2 vezes superior, dependendo do tipo de betão e abertura de fendas. Este fenómeno está associado ao facto dos provetes terem sido ensaiados com fendas que os atravessam de topo a topo, acabando por alterar as condições de migração, mesmo nas regiões longe da fenda. Este especto é tanto mais importante quanto maior for a abertura de fendas. Neste caso, comparando os diferentes betões em zona corrente, a introdução de CNTs promoveu uma redução não desprezável de cerca de 35-36% no coeficiente de difusão. Esta maior contribuição dos CNTs pode ser atribuída a três aspetos essenciais: a zona corrente também é afetada pela zona da fenda e betão na sua vizinhança; a maior participação dos CNTs na vizinhança de fendas naturais, onde o processo de indução mecânica das fendas terá introduzido maior perturbação e gerado maior microfendilhação; a obtenção de valores inferiores de abertura de fendas nos betões com CNTs para 0,05 mm de alvo, embora para 0,1 mm as aberturas de fendas tenham sido idênticas nos dois betões.

No entanto, a participação dos CNTs faz-se sentir menos na zona da fenda, com redução no coeficiente de difusão, $D_{cl,ZF}$, face aos betões de referência não reforçados, de apenas 8,2% e 10,9% para aberturas médias de fendas de 0,05 e 0,1 mm, respetivamente. Tal como referido, isso justifica-se pelo facto de na zona específica da fenda o transporte ser essencialmente condicionado pelas características das próprias fendas, em que para os elevados valores de abertura em causa (0,05-0,1 mm), os CNTs não têm capacidade de atuação (atuação para aberturas inferiores a apenas 1 μ m, Hawreen *et al.* (2019). A sua participação ocorre de forma mais efetiva na região perturbada e microfendilhada na vizinhança da fenda (Figura 4.11).



Figura 4.11 - Provete sujeito a penetração de cloretos com fenda natural

Assim, conclui-se que os CNTs assumem maior influência na redução dos efeitos de fendilhação em betões sujeitos a pré-carga ou pré-secagem, sendo essa participação mais ativa nas regiões perturbadas da vizinhança das fendas do que nas próprias fendas de abertura duas ordens de grandeza superiores à dimensão máxima dos CNTs (3.2.3).

5. Conclusões

5.1. Considerações finais

O presente trabalho procurou desenvolver e complementar o conhecimento de betões reforçados com CNTs, com especial foco na influência da pré-fendilhação na durabilidade de betões reforçados com este nanomaterial. Para corresponder aos objetivos definidos, foi avaliada a durabilidade à absorção capilar, resistência à carbonatação e resistência à penetração de cloretos. Foram consideradas duas composições, uma de referência e uma reforçada com nanotubos de carbono, de modo a comparar o comportamento do compósito face ao dos betões convencionais.

Procurou-se essencialmente avaliar a eficiência dos CNTs na retenção da propagação de microfendilhação e no refinamento da porosidade. Avaliando assim a forma como estes podem contribuir para as propriedades de transporte e mecanismos de deterioração do betão.

De seguida, são apresentadas as principais conclusões relativas à caracterização experimental dos betões analisados. Finalmente, são ainda apresentadas na parte final do capítulo as principais propostas de desenvolvimento futuro, com o objetivo de ampliar o conhecimento existente no que a materiais cimentícios reforçados com CNTs diz respeito.

5.2. Conclusões gerais

A análise de durabilidade realizada neste trabalho foi realizada para betões reforçados com 0,1% CNTs, em peso de cimento. Foram impostas diferentes fendas artificiais e naturais, até 0,1 mm de abertura, e posteriormente estudadas a absorção capilar, a resistência à carbonatação e à penetração de cloretos, os quais compõem os principais mecanismos de degradação do betão.

Os betões produzidos apresentaram valores de abaixamento muito semelhante, o que significa que a incorporação de CNTs não levou a diferenças significativas na trabalhabilidade do betão. Tais resultados são justificados tendo em conta a relação a/c estudada, de 0,55, a reduzida quantidade de nanotubos utilizada, a previsível boa dispersão dos mesmo e a elevada eficiência do surfactante.

A massa volúmica no estado fresco não revelou diferenças significativas entre a composição com CNTs e a de referência. À semelhança do que acontece com a trabalhabilidade, conclui-se que a quantidade reduzida de CNTs incorporada na mistura pouco afeta as proporções da mesma e como tal, o processo de dispersão adotado não conduziu a alterações significativas no teor de vazios e compacidade.

Os resultados alcançados para a massa volúmica no estado endurecido seguem a mesma linha de tendência, registando-se valores muito semelhantes para ambas as misturas. As diferenças foram muito pequenas, inferiores a 1%, o que possibilita a conclusão de que os CNTs não afetam de forma preponderante a porosidade total do betão.

A incorporação de CNTs levou a um modesto melhoramento da resistência mecânica do betão. Do ensaio de compressão verifica-se um aumento de cerca de 10% de resistência para betões reforçados com CNTs. Resultados semelhantes foram alcançados por diferentes autores, justificados pela dificuldade de dispersão dos CNTs na mistura, sendo que ainda se torna mais difícil em betões. É importante referir que esta fraca dispersão também pode ter sido influenciada pela menor qualidade dos CNTs utilizados na campanha experimental, os quais já estavam armazenados há mais de dois anos no laboratório. Contudo verificou-se melhorias na resistência à compressão que vieram confirmar a capacidade dos CNTs de atuar no reforço efetivo da matriz, através de mecanismos de *fíler*, nucleação e *bridging*, também confirmados por outros autores.

Para o ensaio de absorção capilar, foram registados os valores de absorção em diferentes períodos de forma a calcular os respetivos coeficientes de absorção. Essencialmente, foram considerados dois períodos para o ensaio, um período inicial de absorção até às 3 horas e um outro período correspondente à absorção entre 6 e 72 horas. Verifica-se que, em situação não fendilhada, a absorção diminuiu nos betões reforçados com CNTs face aos betões de referência. Estes resultados permitem concluir que, ao contrário do reportado por diferentes autores, para betões reforçados com macrofibras, a incorporação de nanotubos não conduziu a uma maior penetrabilidade, havendo uma densificação da microestrutura. O refinamento da microestrutura do betão por parte dos CNTs acontece por efeito de *fíler* e de nucleação. O efeito de *bridging* deverá contribuir por mitigação da propagação e formação de fendas.

Ao contrário do observado em outros trabalhos, a maior redução do coeficiente de absorção em betões reforçados com CNTs ocorreu após 6 horas de ensaio. Esta tendência é atribuída às diferentes características dos provetes ensaiados e ao provável maior contributo dos poros de gel e eventuais fenómenos de difusão a longo prazo, promovendo a maior participação dos CNTs.

Como esperado, para betões sujeitos a pré-fendilhação, os valores de absorção e de coeficientes foram superiores aos dos betões não fendilhados. Neste caso, o efeito *bridging*, proporcionado pelos CNTs, ganha uma maior relevância na retenção da propagação de fendas. Nos betões fendilhados artificialmente, para que fosse possível realizar o comparativo entre betões com distintos comprimentos de fenda, foi calculado um parâmetro que traduz a influência de fenda (K_{IF}). A análise deste coeficiente, permite determinar que para os betões reforçados com nanotubos existe uma menor influência da fendilhação na absorção do provete, atribuída ao refinamento da porosidade na região da fenda. No caso de fendilhação artificial, visto que esta foi induzida por moldagem, sem carregamento e de um modo mais controlado, a microfendilhação em torno da fenda deverá ser inferior.

Nos betões fendilhados naturalmente, verifica-se que, como seria de esperar, o aumento do coeficiente de absorção com a abertura de fendas. No entanto, visto que a fenda natural é mais irregular e com redução de abertura em profundidade, para semelhantes aberturas de fenda (0,05 mm), as absorções são inferiores às de betões com fendilhação artificial. Confirma-se a redução do coeficiente de absorção nos betões com CNTs face aos de referência, cujo contributo dos nanotubos deverá ocorrer essencialmente por efeito de *fíler*, nucleação e *bridging*.

A resistência à carbonatação em situação não fendilhada foi também mais elevada para betões reforçados com CNTs. Verifica-se coeficientes de carbonatação cerca de 18% inferiores. Para este ensaio, admite-se uma contribuição de todos os mecanismos de reforço dos CNTs, nomeadamente o efeito de *filler*, nucleação e *bridging*. O procedimento de acondicionamento adotado, associado a um longo período de secagem, contribuiu para o desenvolvimento de fissuras por retração e consequente ativação do mecanismo de *bridging*. É também de esperar que a densificação da microestrutura, devida ao efeito de *filler*, e o aumento e uniformização espacial de produtos de hidratação, por mecanismos de nucleação, tenham também responsabilidade no maior número de substâncias carbonatáveis, as quais contribuem ativamente para a redução da profundidade de carbonatação

Para a situação de betões com fendas artificiais, para além do coeficiente de carbonatação em zona corrente ($K_{c,Zc}$), foram calculados os coeficientes de carbonatação para a zona de fenda ($K_{c,F}$). Tal como para a situação de referência sem fendilhação, registou-se uma redução da profundidade de carbonatação para os betões reforçados com CNTs. No entanto, o coeficiente de carbonatação na zona da fenda foi semelhante no betão de referência e no reforçado com CNTs. Os resultados sugerem que as características de difusão na fenda são pouco afetadas pela incorporação de CNTs. Verifica-se ainda que o efeito de fenda tende a ser menor quando a porosidade do provete aumenta. Desse modo, a presença de fendilhação em betões não reforçados deverá ter um menor impacto na progressão da frente de carbonatação do que em betões reforçados com CNTs.

Nos betões sujeitos a fendilhação natural, confirma-se uma ligeira contribuição dos CNTs na redução da taxa de carbonatação na zona da fenda, o que sugere que a indução de fendilhação natural, introduzindo uma maior perturbação e microfendilhação na região da fenda, promove a participação dos CNTs na retenção e propagação da microfendilhação. Tal como no ensaio de absorção capilar, verifica-se uma maior contribuição dos CNTs para aberturas de fenda de menor dimensão.

Nos betões não fendilhados ou com fendilhação artificial, a incorporação de cloretos conduziu a uma redução modesta da penetração de cloretos, inferior a 7%. Esta menor participação dos CNTs é atribuída ao facto de os betões serem ensaiados em condições de reduzida microfendilhação, não sendo possível explorar o efeito de *bridging*. Conclui-se que, em condições de não secagem ou carregamento prévio, o reforço de CNTs na resistência à migração de cloretos é pouco efetivo. Ainda assim, a introdução de fendas artificiais nos betões com CNTs conduziu a menores aumentos do coeficiente de difusão do que nos betões de referência.

No ensaio de cloretos em situação de fendilhação natural, foram registados aumentos relevantes no D_{cl} , tanto em zona de fenda como em zona corrente, face a betões fendilhados artificialmente. Estas diferenças estão associadas ao facto de as fendas atravessarem a espessura total do provete. Na zona corrente, onde se espera uma maior contribuição dos CNTs, verificou-se uma redução significativa do coeficiente de difusão, inferior a 35%. Conclui-se que os CNTs reduzem os efeitos de fendilhação em betões sujeitos a pré-carga ou pré-secagem, onde se promove a microfendilhação e consequente ativação do mecanismo de *bridging*. Esta participação é mais notória nas regiões perturbadas na vizinhança da fenda do que na própria fenda, onde os CNTs não têm capacidade de atuação.

Em geral, os CNTs foram efetivos no aumento de durabilidade para as propriedades estudadas, especialmente em situações em que a microfendilhação pode estar presente. Dificuldades de dispersão deste material impedem que se explore de forma mais efetiva as suas potencialidades. Desse modo, e em face do ainda alto custo destes materiais, não é viável a sua utilização a grande escala na indústria do betão. Conclui-se que os CNTs podem contribuir para uma menor influência da fendilhação na perda de durabilidade.

5.3. Propostas de desenvolvimento futuro

Os CNTs são um reforço cimentício ainda visto com muita desconfiança. A fase embrionária de estudos realizados e a conseqüente falta de conhecimento sobre o seu comportamento leva a este sentimento, refletindo-se numa utilização pouco significativa. Assim, existe ainda uma grande necessidade de investigação neste domínio com vista a tornar possível a concretização eficiente destes compósitos

O desenvolvimento do presente trabalho permitiu aprofundar o conhecimento no reforço do betão com a incorporação de CNTs, nomeadamente no que à fendilhação se refere e sua influência para a durabilidade. As melhorias demonstradas na durabilidade de materiais cimentícios com a utilização de CNTs justificam continuar o investimento na investigação e desenvolvimento de soluções tecnológicas que permitam uma utilização mais eficiente dos CNTs. Em seguida, são sugeridas algumas propostas de investigação para desenvolvimento futuro:

- otimização dos processos de dispersão e incorporação de CNTs na matriz cimentícia de modo a transpor a sua utilização para a prática corrente.
- desenvolvimento de novas técnicas que permitam uma dispersão mais eficiente e homogénea dos CNTs, garantindo uma boa interação com a matriz.
- considerar uma maior gama de abertura de fendas na pré-fendilhação dos betões, nomeadamente no processo de fendilhação natural.
- alargar o âmbito dos estudos de influência da fendilhação na durabilidade a betões com outros teores e tipos de CNTs.
- complementar a utilização de CNTs com outras fibras de diferentes dimensões em reforços híbridos, promovendo o controlo de fissuras a diferentes escalas.
- comparar diretamente o contributo de outras fibras de reforço com os CNTs, na durabilidade de betões sujeitos a uma maior diversidade de fendas.
- análise da influência da fendilhação na durabilidade em betões reforçados com CNTs expostos em ambiente real.

Referências bibliográficas

- Abu Al-Rub, R. K., Ashour, A. I., & Tyson, B. M. (2012). On the aspect ratio effect of multi walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites. *Construction and Building Materials*, 35, 647-655.
- Aldea, C.-M., Shah, S. P. & Karr, A. (1999). Effect of cracking on water and chloride permeability of concrete. *Journal of materials in Civil Engineering*, 11(3), 181-187.
- Andrade C. (1992). *Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras*. São Paulo: PINI.
- Araújo, D., 2016. *Reparação de fendas em elementos construtivos de betão armado, Reparação de túnel em betão armado*. Lisboa: Dissertação de mestrado na Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico.
- Audenaert, K., De Schutter, G. & Marsavina, L. (2008). Influence of cracks on the service life of concrete structures in a marine environment. *Key Engineering Materials*, 399, 153-160.
- Barber A., Cohen S. and Wagner H. (2003). Measurement of carbon nanotube-polymer interfacial strength. *Applied physics letters*, 82, 4140-4142.
- Bentz, D; Clifton, J; Ferraris, C; Garboczi, E. (1999). *Transport properties and durability of concrete- Literature review and research plan (No. FHWA-RD-00-073)*.
- Bertolini L., Bernhard E., Pietri P. and Rob P. (2004). *Corrosion of steel in concrete – Prevention, diagnosis, repair*. Wiley-VCH.
- Blagojević, A. (2016). *The influence of cracks on the durability and service life of reinforced concrete structures in relation to chloride-induced corrosion*. Delft, Netherlands: Tese para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Civil. Technische Universiteit Delft, Faculty of Civil Engineering & Geosciences, Department of Structural Engineering, Concrete Structures.
- Bogas JA, Hawreen A, Olhero S, Ferro AC, Guedes M (2019). Selection of dispersants for stabilization of unfunctionalized carbon nanotubes in high pH aqueous suspensions: Application to cementitious matrices. *Applied Surface Science*. 463, 169-181.
- Broomfield J.P. (1997). *Corrosion of steel in concrete. Understanding, investigation and repair*. E&FN Spon.
- Camacho J., Abdelkader S., Pozo E. and Terrades A. (2014). The influence of ion chloride on concretes made with sulfate-resistant cements and mineral admixtures. *Construction and Building Materials*, 70, 483–493.
- Carriço A, Bogas JA, Hawreen A, Guedes M. (2018). Durability of multi-walled carbon nanotube reinforced concrete. *Construction and Building Materials*, 164, 121-133.

- Chen J., Liu H., Weimer W, Halls M., Waldeck D. and Walker G. (2002). Noncovalent Engineering of carbon nanotube surfaces by rigid, functional conjugated polymers. *American Chemical Society*, 124(31), 9034–9035.
- Chen, S. J., Collins, F. G., Macleod, A. J. N., Pan, Z., Duan, W. H., Wang, C. M., Wang, C. M. (2011). Carbon nanotube - cement composites: A retrospect. *The IES Journal part A: Civil & Structural Engineering*, 3260 (September).
- Chen, S. J., Collins, F. G., & Wang, C. M. (2015). Effect of ultrasonication energy on engineering properties of carbon nanotube reinforced cement pastes. *Carbon*, 85(April), 212-220.
- Chuah S, Pan Z., Sanjayan J., Wang C. and Duan W. (2014). Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide. *Construction and building materials*, 73, 113-124.
- Chung L. (2000). Cement reinforced with short carbon fibers: A multifunctional material. *Composites Part B: Engineering*, 31 (6-7), 511–526.
- Concrete Society (1992). *Non-structural cracks in concrete: Report of a Concrete Society Working Party*. 3^o ed. London: Concrete Society.
- Corrias, M., Serp, P., Kalck, P., Dechambre, G., Lacout, J. L., Castiglioni, C., & Kihn, Y. (2003). High purity multiwalled carbon nanotubes under high pressure and high temperature. *Carbon*, 41(12), 2361–2367.
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Avouris, P. (2006). *Carbon Nanotubes: Synthesis, structure, properties, and applications*, 4216. Springer Science & Business Media, 2003
- E-C107 (2006). *Control of cracking in concrete: State of the art*, circular E-C107. 1^o ed. Washington, DC: Transportation research board of the national academies, Basic research and emerging technologies related to concrete committee.
- Fan Z. and Advani S. (2007). Rheology of multiwall carbon nanotube suspensions. *The Society of Rheology*, 51(4), 585.
- Fraga, J. L., María, J., & García, J. Á. (2014). Carbon nanotube-cement composites in the construction industry : 1952-2014 . A state of the art review. In 2nd international conference on emerging trends in Engineering and technology (ICETET'2014).
- Frømyr T., Hansen F. and Olsen T. (2012). The optimum dispersion of carbon nanotubes for epoxy nanocomposites: evolution of the particle size distribution by ultrasonic treatment. *Nanotechnology*, Article ID 545930, 1-14.
- Garcés P., Andi6n L.G., Varga I., Catalá G. and Zornoza E. (2007). Corrosion of steel reinforcement in structural concrete with carbon material addition. *Corrosion Science*, 49 (6), 2557–2566.

- Gao, L., Jiang, L., & Sun, J. (2006). Carbon nanotube-ceramic composites. *Journal of Electroceramics*, 17(1), 51–55.
- Gaspar, P. L., Flores-Colen, I. & de Brito, J. (2007). Técnicas de diagnóstico e classificação de fissuração em fachadas rebocadas. Lisboa, IST.
- Ghantous, R. et al. (2017). Effect of crack openings on carbonation-induced corrosion. *Cement and concrete research*, 95, 257-269.
- Gopalakrishnan, K., Birgisson, B., Taylor, P., O. Attoh-Okine, N. (2011). *Nanotechnology in Civil Infrastructure*. Springer.
- Gu, C. P., Ye, G. & Sun, W. (2015). A review of the chloride transport properties of cracked concrete: experiments and simulations. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)*, 16(2), 81-92.
- Guedes, M., Ahmed, H. H., Bogas, J. A., Olhero, S. (2016). Experimental procedure for evaluation of CNT dispersion in high pH media characteristic of cementitious matrixes. In Livro de Atas do 1º congresso de ensaios e experimentação em Engenharia Civil - TEST&E 2016.
- Han, B., Yang, Z., Shi, X., & Yu, X. (2013). Transport properties of carbon-nanotube/cement composites, 22(January), 184-189.
- Hawreen Hasan Ahmed (2017). Cementitious composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes. Dissertação de doutoramento em Engenharia Civil na Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico.
- Hawreen A, Bogas JA. (2019). Capillary absorption and oxygen permeability of concrete reinforced with carbon nanotubes. *Advances in Civil Engineering materials*, 8(3), 307-326.
- Hawreen A, Bogas JA. (2019). Creep, shrinkage and mechanical properties of concrete reinforced with different types of carbon nanotubes. *Construction and building materials*, 198, 70-81.
- Hawreen A, Bogas JA, Dias APS. (2018). On the mechanical and shrinkage behavior of cement mortars reinforced with carbon nanotubes. *Construction and building materials*, 168, 459-470.
- Hawreen A, Bogas JA, Guedes M. (2018). Mechanical behavior and transport properties of cementitious composites reinforced with carbon nanotubes. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 30(10).
- Hawreen A, Bogas JA, Guedes M, Pereira MFC. (2019). Dispersion and reinforcement efficiency of carbon nanotubes in cementitious composites. *Magazine of Concrete Research*, 71(8), 408-423.
- Hawreen A, Bogas JA, Kurda R. (2019). Mechanical characterization of concrete reinforced with different types of carbon nanotubes. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44, 8361–8376.
- Hearn, N. (1999). Effect of shrinkage and load-induced cracking on water permeability of concrete. *ACI Material Journal*, Volume March-April, 234-240.

- Hirsch A. (2002). Functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Angewandte chemie international edition*, 41(11), 1853–1859
- Hilding, J., Grulke, E., George Zhang, Z., & Lockwood, F. (2003). Dispersion of carbon nanotubes in liquids. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 24(1), 1-41.
- Hu, Y., Luo, D., Li, P., Li, Q., & Sun, G. (2014). Fracture toughness enhancement of cement paste with multi-walled carbon nanotubes. *Construction and Building Materials*, 70, 332-338.
- Huang, Y. Y., & Terentjev, E. M. (2012). Dispersion of carbon nanotubes: Mixing, sonication, stabilization, and composite properties. *Polymers*, 4(1), 275-295.
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56-58.
- Iijima S. and Ichihashi T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363:603.
- Ismail, M., Toumi, A., François, R. & Gagné, R. (2008). Effect of crack opening on the local diffusion of chloride in cracked mortar samples. *Cement and Concrete Research*, 38(8-9), 1106-1111.
- Jacobsen, S., Marchand, J. & Gerard, B. (1998). Concrete cracks I: Durability and self healing - A review. Tromsø, Norway, proceedings of the second international conference on concrete under severe conditions.
- Jang, S. Y., Kim, B. S. & Oh, B. H. (2011). Effect of crack width on chloride diffusion coefficients of concrete by steady-state migration tests. *Cement and Concrete*, 41, 9-19.
- Jiang, L., Gao, L., & Sun, J. (2003). Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 260(1), 89-94.
- Kim H., Yoon S., Kwon S. and Jin H. (2009). pH-sensitive multiwalled carbon nanotube dispersion with silk fibroins. *Biomacromolecules*, 12:10(1), 82-86.
- Kim, S. W., Kim, T., Kim, Y. S., Choi, H. S., Lim, H. J., Yang, S. J., & Park, C. R. (2011). Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers. *Carbon*, 50(1), 3-33.
- Konsta-Gdoutos, M. S., Metaxa, Z. S., & Shah, S. P. (2010a). Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. *Cement and Concrete Research*, 40(7), 1052-1059.
- Konsta-Gdoutos, M. S., Metaxa, Z. S., & Shah, S. P. (2010b). Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites. *Cement and Concrete Composites*, 32(2), 110-115.
- Kropp J. (1995). Relations between transport characteristics and durability. In: state of the art report by Rilem technical committee TC 116-PCD, performance of concrete as a criterion of its durability. E&FN Spon, 97–137

- Langton, C. A. (2012). Transport through cracked concrete: Literature review. USA: Savannah River National Laboratory.
- Li, G. Y., Ming, P., & Zhao, X. (2005). Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 43(43), 1239-1245.
- Li, Y., Chen, X., Jin, L. & Zhang, R. (2016). Experimental and numerical study on chloride transmission in cracked concrete. *Construction and Building Materials*, 127, 425-435.
- Liu J., Zubiri M., Vigolo B., Dossot M., Fort Y., Ehrhardt J. and McRae E. (2007). Efficient microwave-assisted radical functionalization of single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 45, 885–891.
- Liu, Q., Sun, W., Jiang, H., & Wang, C. (2014). Effects of carbon nanotubes on mechanical and 2D-3D microstructure properties of cement mortar. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 29(3), 513-517.
- LNEC E463: (2004). Determinação do coeficiente de difusão dos cloretos por ensaio de migração em regime não estacionário.
- LNEC E391: (1993). Betões – Determinação da resistência à carbonatação.
- LNEC E393: (1993). Betões – Determinação da absorção de água por capilaridade.
- Luna M., Pellegrino L., Daghetta M., Mazzocchia V., Acierno D. and Filippone G. (2013). Importance of the morphology and structure of the primary aggregates for the dispersibility of carbon nanotubes in polymer melts. *Composites Science and Technology*, 85, 17-22.
- Luo, J., Duan, Z., & Li, H. (2009). The influence of surfactants on processing of multi-walled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites. *Physica Status Solidi A*, 206(12), 2783-2790.
- Ma, P. C., Siddiqui, N. A., Marom, G., & Kim, J. K. (2010). Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(10), 1345-1367.
- Maes, M., Snoeck, D. & De Belie, N. (2016). Chloride penetration in cracked mortar and the influence of autogenous crack healing. *Construction and Building Materials*, 115, 114-124.
- Mather B. (2004). Concrete durability. *Cement and concrete composites*, 26, 3-4.
- Makar, J. M., Margeson, J., & Luh, J. (2005). Carbon nanotube/cement composites - early results and potential applications. 3rd International Conference on Construction Materials: Performance, innovations and structural implications, 1-10.
- Marsavina, L. et al. (2009). Experimental and numerical determination of the chloride penetration in cracked concrete. *Construction and Building Materials*, 264-274.
- Mehta K. and Monteiro M. (2006). *Concrete: Microstructure, properties and materials*, McGraw-Hill.

Mendoza, O., Sierra, G., & Tobón, J. I. (2013). Influence of super plasticizer and Ca(OH)_2 on the stability of functionalized multi-walled carbon nanotubes dispersions for cement composites applications. *Construction and Building Materials*, 47, 771-778.

Nadiv, R., Shtein, M., Refaeli, M., Peled, A., & Regev, O. (2016). The critical role of nanotube shape in cement composites. *Cement and Concrete Composites*, 71, 166-174.

Neves, R., Branco, F. & De Brito, J. (2010). Avaliação da influência da largura das fissuras na evolução da frente de carbonatação. Lisboa, BE2010 - Encontro Nacional Betão Estrutural, 10, 11 e 12 de Novembro de 2010.

NP EN 206-1: (2007) - Especificação, desempenho, produção e conformidade.

NP EN 933-1: (2014) - Ensaio das propriedades geométricas dos agregados; Parte 1: Análise granulométrica; Método da peneiração.

NP EN 1097-3: (2002) - Ensaio das propriedades mecânicas e físicas dos agregados; Parte 3: Determinação da baridade e volume de vazios.

NP EN 1097-6: (2016) - Ensaio das propriedades mecânicas e físicas dos agregados; Parte 6: Determinação da massa volúmica e da absorção de água.

NP EN 12350-2: (2009) - Ensaio do betão fresco; Parte 2: Ensaio de abaixamento.

NP EN 12350-6: (2009) - Ensaio do betão fresco; Parte 6: Massa volúmica.

NP EN 12390-3: (2011) - Ensaio do betão endurecido; Parte 3: Resistência à compressão de provetes.

NP EN 12390-7: (2009) - Ensaio do betão endurecido; Parte 7: Massa volúmica do betão endurecido.

Nochaiya, T., & Chaipanich, A. (2011). Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials. *Applied Surface Science*, 257(6), 1941 - 1945.

Otieno, M. B., Alexander, M. G., & Beushausen, H.-D. (2010). Corrosion in cracked and uncracked concrete - influence of crack width, concrete quality and crack reopening. *Magazine of Concrete Research*, 62(6), 393-404.

Papadakis V.G. (2000). Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. *Cement Concrete research*, 30, 291-299.

Parveen, S., Rana, S., & Fanguero, R. (2013). A review on nanomaterial dispersion, microstructure, and mechanical properties of carbon nanotube and nanofiber reinforced cementitious composites.

Popov V. (2004). Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 43(3), 61–102.

Quoc Vu, H. & Stitmannathum, B. (2009). Model for chloride ingress into reinforced concrete structures under load and marine environment. Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Pillar of the Kingdom.

- Rastogi, R., Kaushal, R., Tripathi, S. K., Sharma, A. L., Kaur, I., & Bharadwaj, L. M. (2008). Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. *Journal of colloid and interface science*, 328(2), 421-428.
- Rausch, J., Zhuang, R., & Mäder, E. (2010). Surfactant assisted dispersion of functionalized multiwalled carbon nanotubes in aqueous media. *Composites Part A*, 41(9), 1038-1046.
- Samal, S. S., & Bal, S. (2008). Carbon nanotube reinforced ceramic matrix composites - A review. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 7(4), 355.
- Salvetat, J.-P., Bonard, J.-M., & Thomson, N. H. (1999). Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A*, 69(3), 255–260.
- Sanchez, F., & Sobolev, K. (2010). Nanotechnology in concrete – A review. *Construction and Building Materials*, 24(11), 2060–2071.
- Santos, A. (2016). Estudo da metodologia de verificação indireta de abertura de fendas. Lisboa: Dissertação de mestrado na Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico.
- Scriveener K. and Kirkpatrick R. (2008). Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and concrete research*, 38, 128-136.
- Shah, S. P., & Metaxa, Z. S. (2010). Exploration of fracture characteristics, nanoscale properties and nanostructure of cementitious matrices with carbon nanotubes and nanofibers. In 7th international conference on fracture mechanics of concrete and concrete structures.
- Silva Duarte, P. (2011). Estudo experimental do efeito da reparação de fendas no comportamento de vigas de betão armado reforçadas à flexão com laminados de CFRP. Lisboa: Dissertação de mestrado na Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico.
- Simas, M. (2007). Sistemas de protecção do betão face à carbonatação. Lisboa: Dissertação de mestrado na Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico.
- Sobolkina, A., Mechtcherine, V., Khavrus, V., Maier, D., Mende, M., Ritschel, M., & Leonhardt, A. (2012). Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix. *Cement and Concrete Composites*, 34(10), 1104-1113.
- Sosdean, C. (2015). Experimental and numerical investigations of the influence of cracks on mass diffusion in mortar and concrete. Universitatea Politehnica Timisoara, Universiteit Gent: Tese para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Civil.
- Sullivan-Green, L. (2005). Effect of crack width on carbonation: Implications for crack-dating. Thesis for the degree of Master of Science, field of Civil Engineering, Referido por Neves et al. (2010) ed. Evanston, Illinois: Northwestern University.

Talukdar, S., Banthia, N. & Grace, J. R. (2012). The effects of structural cracking on carbonation progress in reinforced concrete: Is climate change a concern?. Queen's University, Belfast, 3rd International Conference on the Durability of Concrete Structures, 17-19 September 2012.

Thomas, J. J. (2007). A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(10), 3282-3288.

Tyson, B. M., Abu Al-Rub, R. K., Yazdanbakhsh, A., & Grasley, Z. (2011). Carbon nanotubes and carbon nanofibers for enhancing the mechanical properties of nanocomposite cementitious materials. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23(7), 1028-1035.

Walters D., Ericson L., Casavant M., Liu J., Colbert D., Smith K., and Smalley R. (1999). Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes. *Applied Physics Letters*, 74, 3803-3805.

Wang, B., Han, Y., & Liu, S. (2013). Effect of highly dispersed carbon nanotubes on the flexural toughness of cement-based composites. *Construction and Building Materials*, 46, 8-12.

Wang, K., C. Jansen, D. & P. Shah, S. (1997). Permeability study of cracked concrete. *Cement and Concrete Research*, 27, 381-393.

Wang, X., Rhee, I., Wang, Y., & Xi, Y. (2014). Compressive strength, chloride permeability, and freeze-thaw resistance of MWNT concretes under different chemical treatments. *The Scientific World Journal*.

Weitzel, B., Hansen, M. R., Kowald1, T. L., Müller, T., Spiess, H. W., & Trettin, H. F. R. (2011). Spectroscopic studies of the influence of multi-walled carbon nanotubes on the hydration of tricalcium silicate and microstructure of calcium silicate hydrate phases. 10th International Congress for Applied Mineralogy.

Yang, Z., Weiss, W. J. & Olek, J. (2006). Water transport in concrete damaged by tensile loading and freeze-thaw cycling. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 18(3), 424-434.

Yazdanbakhsh, A., & Grasley, Zachary, B., Tyson, R.K., A. A.-R. (2009). Carbon nano filaments in cementitious materials: Some issues on dispersion and interfacial bond, (February 2016).

Yoon, I. S. & Schlangen, E. (2010). Long/short term experimental study on chloride penetration in cracked concrete. *Key Engineering Materials*, 417-418, 765-768.

Yu, M., Lourie, O., Dyer, M. J., Moloini, K., Kelly, T. F., & S., R. R. (2000). Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287(5453), 637-640.

Zhang, P., Wittmann, F. H., Zhao, T. & Lehmann, E. H. (2010). Neutron imaging of water penetration into cracked steel reinforced concrete. *Physica B: Condensed Matter*, 405(7), 1866-1871.

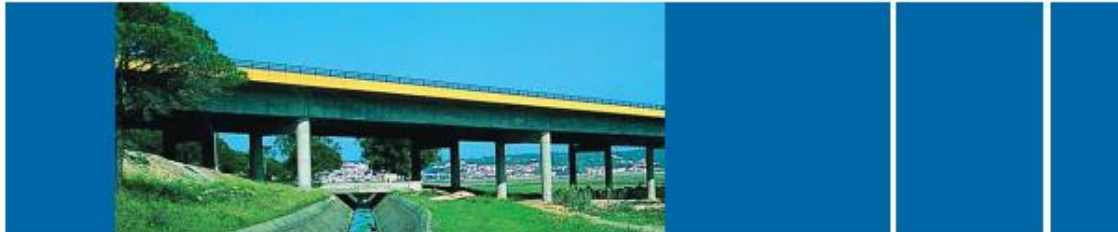
Zhang, S., Zong, L., Dong, L. & Zhang, W. (2011). Influence of cracking on carbonation of cement-based materials. *Advanced Materials Research*, 261-263, 84-88.

Zhu W., Bartos P. and Porro A. (2004). Application of nanotechnology in construction. Summary of a state-of-the-art report. RILEM TC 197-NCM. *Materials and Structures*, 37, 649-658.

Anexos

A. – Ficha técnica: Cimento Portland

CEM I 42,5R
Cimento Portland



Locais de Produção

Fábrica Secil-Outão
Fábrica Macieira-Liz

Embalagem

Granel
Sacos de 40kg

Certificação

Cimento certificado segundo a NPEN 197-1.
Certificados de Conformidade 0856-CPD-0118 e 0856-CPD-0124.

Composição do Produto (Núcleo Cimento)

95% a 100% Clínquer Portland
0% a 5% Outros Constituintes

Principais Aplicações

O Cimento Portland CEM I 42,5R é um produto de elevada qualidade e performance muito utilizado em obras de engenharia civil e na fabricação de betões de elevada e muito elevada resistência. É também particularmente adaptado aos trabalhos onde se exige uma resistência muito elevada aos primeiros dias após aplicação.

As principais aplicações deste cimento são:

- betão pronto ou fabricado em obra de elevada e muito elevada resistência inicial ou final;
- betões leves de elevada resistência;
- betão com aplicação de pré-esforço a idades jovens;
- betão aplicado em tempo frio;
- prefabricação ligeira préesforçada e pesada com alta rotatividade de moldes e pista;
- caldas de selagem e injeção.

Principais Características

Cimento de cor cinzenta, com elevado calor de hidratação.

Desenvolvimento rápido de resistências (resistência inicial elevada).

Resistências finais dentro dos valores da classe indicada (resistências aos 28 dias).

Advertências Específicas

O correcto desenvolvimento de resistências é muito sensível ao processo de cura.

- devem tomar-se cuidados para evitar a dissecação de todas as peças betonadas;
- devem evitar-se betonagens em tempo muito quente.

Este cimento permite a fabricação de betões de elevado desempenho mecânico, recomendando-se o estudo prévio de composições para obter a melhor performance.

A utilização deste cimento é compatível com a introdução de adições de hidraulicidade latente e é usual a utilização de adjuvantes para melhoria da trabalhabilidade com eventual redução da relação água/cimento.

Informação de Segurança

O manuseamento do cimento em pó pode causar irritação dos olhos e vias respiratórias. Quando misturado com água pode ainda causar sensibilização da pele.

Aconselha-se o uso de máscara anti-poeiras para protecção respiratória, luvas de protecção das mãos, óculos de protecção dos olhos e fato de trabalho para protecção da pele.

Para informação detalhada consulte a Ficha de Dados de Segurança deste produto.

Última actualização

Setembro 2004 - Versão 3

pag. 1 | 2

Características Químicas

Propriedades	Método de Ensaio	Valor Especificado (1)
Perda ao Fogo	NP EN 196-2	≤ 5,0%
Resíduo Insolúvel	NP EN 196-2	≤ 5,0%
Teor de Sulfatos (em SO ₃)	NP EN 196-2	≤ 4,0%
Teor de Cloretos	NP EN 196-21	≤ 0,10%

(1) As percentagens são referidas à massa de cimento.

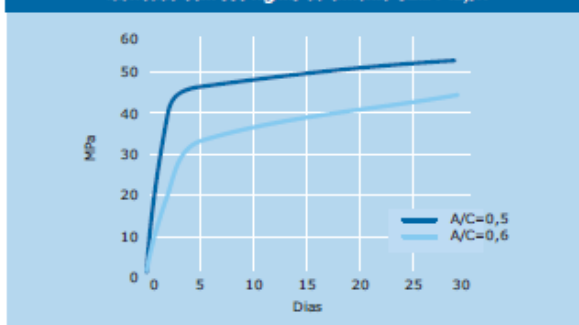
Características Mecânicas

Resistência à Compressão (MPa)			
Resistência aos primeiros dias		Resistência de referência	NP EN 196-1
2 dias	7 dias		
≥ 20	-	≥ 42,5 e ≤ 62,5	

Características Físicas

Propriedades	Método de Ensaio	Valor Especificado
Princípio de Presa	NP EN 196-3	≥ 60 min
Expansibilidade	NP EN 196-3	≤ 10 mm

Valores médios indicativos da resistência à compressão de betão fabricado com 350 Kg/m³ de cimento CEM I 42,5R



Autoestrada A2.
Ponte de Alcácer do Sal.



SECIL Companhia Geral de Cal e Cimento, S.A.

Direção Comercial
Av. das Forças Armadas, 125 6º
1600-079 LISBOA
Tel. 217 927 100 - Fax. 217 938 200

Vendas Norte
Tel. 226 078 410 - Fax. 226 078 411

Vendas Centro
Tel. 244 779 500 - Fax. 244 777 455

Vendas Sul
Tel. 212 198 280 - Fax. 212 198 229

Cimento Branco
Tel. 244 587 700 - Fax. 244 589 652

Departamento Técnico-Comercial
Tel. 212 198 280 - Fax. 212 198 229

E-mail - comercial@secil.pt
Site - www.secil.pt

B. – Ficha técnica: Nanotubos de carbono

TIME NANO Chengdu Organic Chemicals Co.Ltd., Chinese Academy of Sciences
Mail to: carbon@cioc.ac.cn times@cioc.ac.cn Http://www.timesnano.com
Tel:+86-28-85236765 Fax:+86-28-85215069

Technical data

Categories No: TNM8

Name: Purified Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)

Purity: >98%

OD: 30-80nm [OD=Outer Diameter]

ID: 5-15nm [ID=Inner Diameter]

Length: <10um

SSA: >60m²/g [SSA=Special Surface Area]

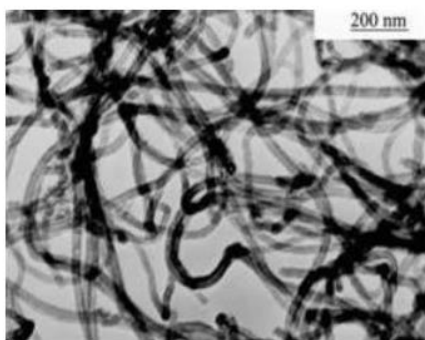
Color: Black

Tap density: 0.18 g/cm³

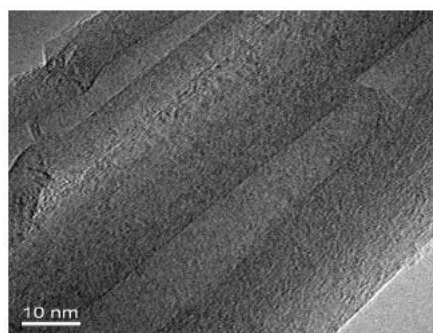
True density: ~2.1 g/cm³

EC: >100s/cm [EC=Electric Conductivity]

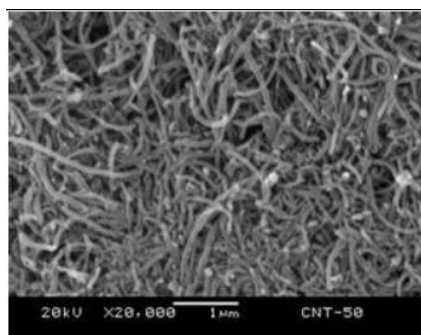
Making method: CVD



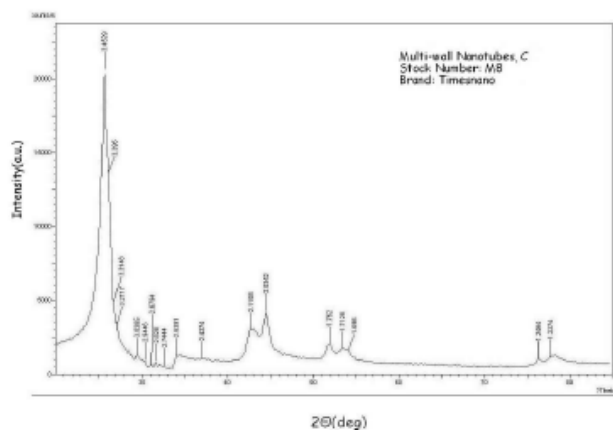
Transmission Electron Microscopy (TEM)



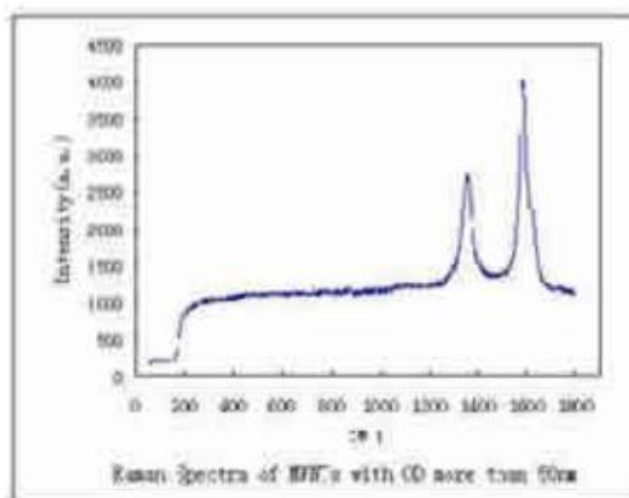
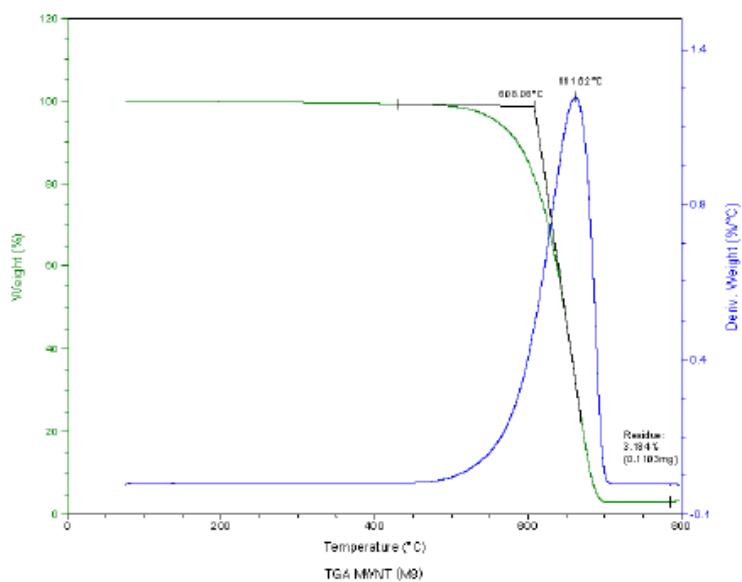
High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)



Scanning Electron Microscopy (SEM)



X-ray diffraction pattern



Raman Spectra

C. – Massa volúmica e resistência à compressão

Quadro C.1 – Massa volúmica no estado fresco

Mistura	Ligante	Relação a/c	Massa volúmica fresca (kg/m³)	Abaixamento
BR	CEM I 42,5	0,55	2290	17,5
BCNTs			2303	18,0

Quadro C.2 - Massa volúmica no estado endurecido

Provete (15x15x15 cm)	Massa seca (g)	Massa hidrostática (g)	Volume (l)	Massa volúmica (kg/m3)	Média	
REF	1	7869,9	4539,7	3,337	2358,5	2354,0
	2	7833,5	4510,2	3,330	2352,4	
	3	7789,4	4496,8	3,299	2361,0	
	4	7772,2	4463,3	3,316	2344,2	
CNTs	1	7901,8	4573,9	3,335	2369,7	2364,0
	2	7962,4	4606,1	3,363	2367,6	
	3	7917,3	4559,5	3,365	2353,2	
	4	7893,9	4563,7	3,337	2365,7	

Quadro C.3 - Ensaio de compressão

Provete (15x15x15 cm)	Compressão				
		(kN)		(MPa)	
REF	1	1037,4	1025,65	46,1	45,6
	2	993,2		44,1	
	3	1005,6		44,7	
	4	1066,4		47,4	
CNTs	1	1063	1126,1	47,2	50,0
	2	1158,6		51,5	
	3	1123,4		49,9	
	4	1159,4		51,5	

D. – Absorção capilar

- Sem fendilhação e fendilhação artificial

Quadro D.1 – Resultados do ensaio de absorção capilar sem fendilhação e com fendilhação artificial

Provete (Φ10x10)	Lf (mm)	Abertura de Fenda (mm)	Massa do provete (g)									Absorção (Kg/m ²)								
			0 min	10 min	20 min	30 min	60 min	3 horas	6 horas	24 horas	72 horas	10 min	20 min	30 min	60 min	3 horas	6 horas	24 horas	72 horas	
Ref	1	0	0	2127	2134,6	2139,6	2143,2	2151	2166	2179	2196,1	2214,1	1,019	1,655	2,114	3,107	5,017	6,672	8,849	11,141
	2	0		2338	2346,7	2352,4	2355,8	2362,6	2377,1	2389,2	2403,9	2423,9	1,082	1,808	2,241	3,107	4,953	6,494	8,365	10,912
	3	0		2413	2420,5	2426	2429,5	2436,9	2451,8	2464,3	2480,7	2500,4	1,006	1,706	2,152	3,094	4,991	6,583	8,671	11,179
	MÉDIA												1,036	1,723	2,169	3,102	4,987	6,583	8,628	11,077
	4	18,3	0,05	2223	2236,7	2243,5	2248,1	2258	2275,6	2291,6	2319	2341,7	1,770	2,636	3,221	4,482	6,723	8,760	12,249	15,139
	5	17,8		2238	2252,6	2260,3	2264,8	2273,7	2292	2307,3	2333	2355	1,872	2,852	3,425	4,558	6,888	8,836	12,109	14,910
	6	19,1		2345	2358,2	2366,4	2371,2	2382,7	2402,8	2424,2	2453,7	2475,2	1,681	2,725	3,336	4,800	7,359	10,084	13,840	16,578
MÉDIA	18											1,774	2,737	3,327	4,613	6,990	9,227	12,732	15,542	
CNTs	1	0	0	2284	2290,6	2295,1	2298,4	2306,8	2320,7	2333,6	2348,4	2358	0,840	1,413	1,833	2,903	4,673	6,315	8,200	9,422
	2	0		2204	2211,1	2217,1	2220,9	2227,5	2240,9	2252,7	2262,5	2273,8	0,866	1,630	2,114	2,954	4,660	6,162	7,410	8,849
	3	0		2425	2431,7	2437,7	2441,4	2450,3	2466,5	2476,7	2501,4	2510,2	0,866	1,630	2,101	3,234	5,297	6,595	9,740	10,861
	MÉDIA												0,857	1,558	2,016	3,030	4,877	6,358	8,450	9,711
	4	17,5	0,05	2205	2215,3	2221,2	2226,2	2235,5	2253,4	2267,6	2282,1	2308,3	1,286	2,037	2,674	3,858	6,137	7,945	9,791	13,127
	5	18,4		2196	2209,5	2217	2222	2230	2246,6	2259,8	2278,7	2298,3	1,719	2,674	3,310	4,329	6,443	8,123	10,530	13,025
	6	17,9		2323	2336,4	2343,3	2348,1	2358,3	2378,1	2391,1	2397,5	2441	1,655	2,534	3,145	4,444	6,965	8,620	9,435	14,973
MÉDIA	18											1,502	2,355	2,992	4,093	6,290	8,034	10,160	13,076	

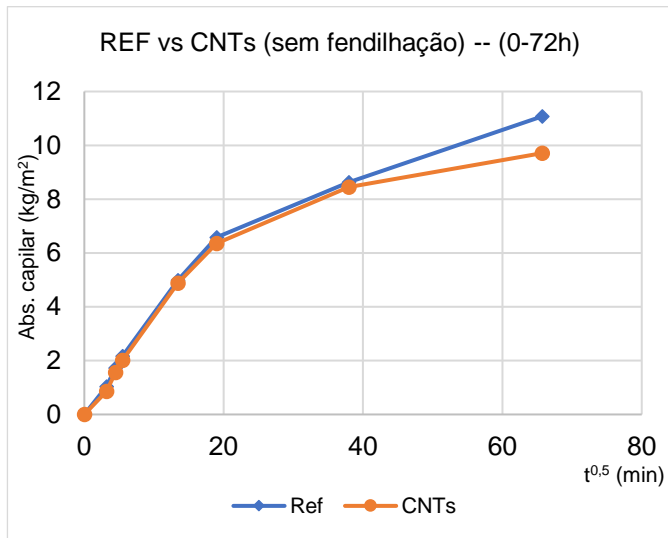


Figura D.2 – Curva de abs.

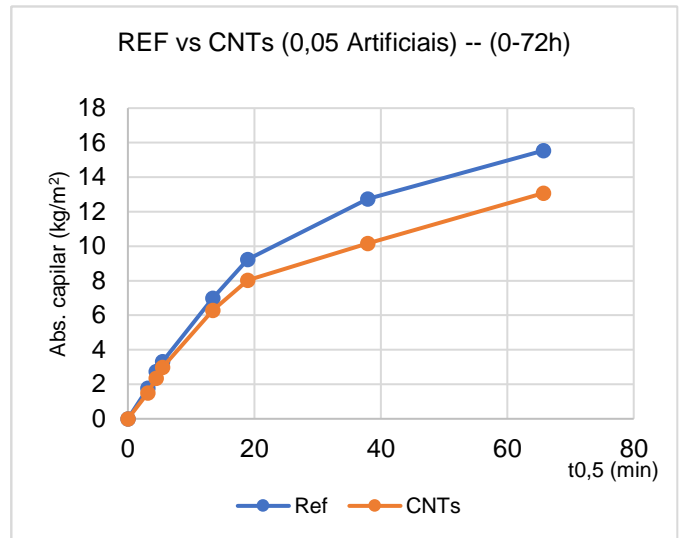


Figura D.1 – Curva de abs. provetes com fendas artificiais

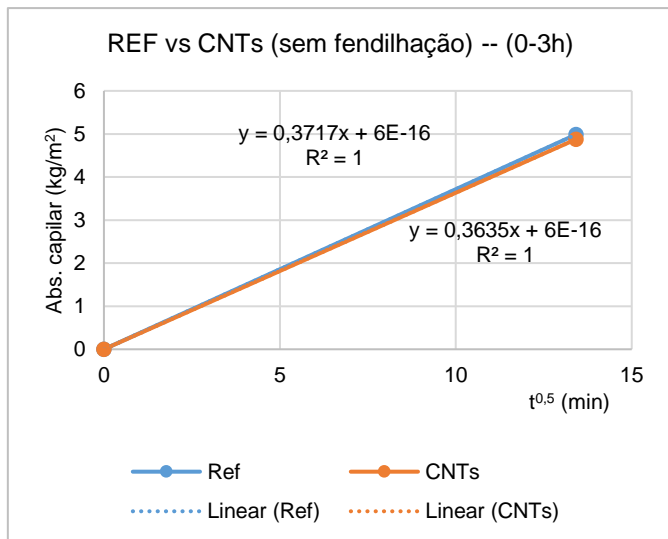


Figura D.3 – Curva de abs. inicial sem fendilhação

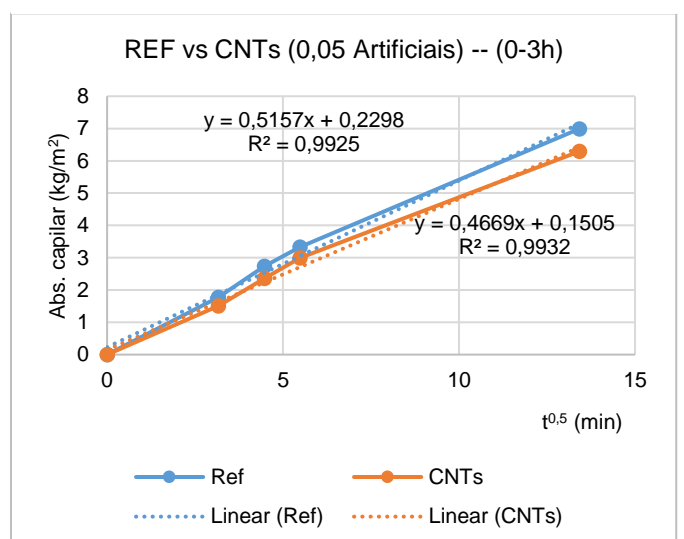


Figura D.4 – Curva de abs. inicial de fendas artificiais

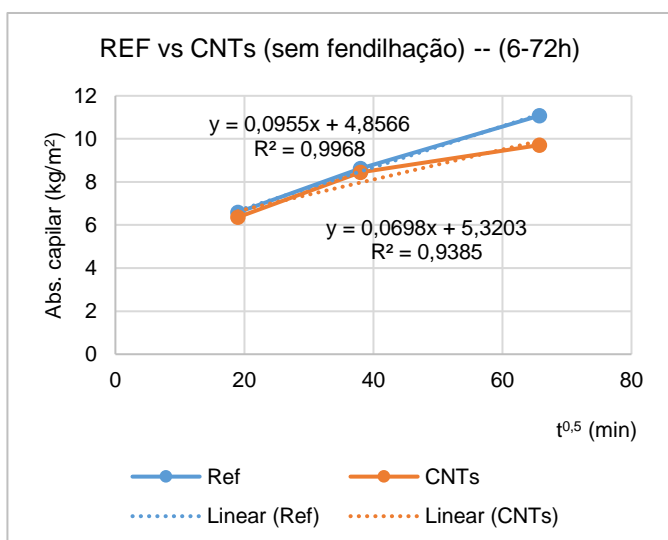


Figura D.6 – Curva de abs. final sem fendilhação

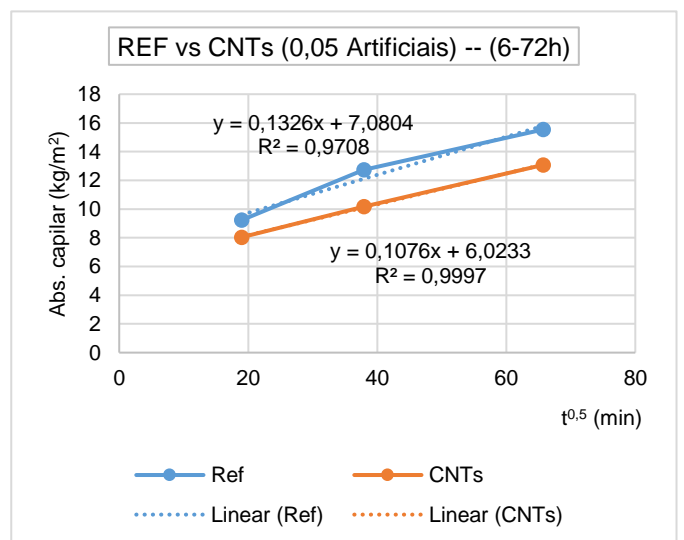


Figura D.5 – Curva de abs. final de fendas artificiais

- Fendilhação natural

Quadro D.2 – Resultados do ensaio de absorção capilar com fendilhação natural

Provete (Φ9,5x5)	Lf (mm)	Abertura de Fenda (mm)	Massa do provete (g)									Absorção (Kg/m2)							
			0 min	10 min	20 min	30 min	60 min	3 horas	6 horas	24 horas	72 horas	10 min	20 min	30 min	60 min	3 horas	6 horas	24 horas	72 horas
Ref	1 -	0,05	788	793,5	794,1	794,3	794,9	795,6	797,1	799,6	801,6	0,97	1,07	1,11	1,22	1,34	1,60	2,04	2,40
	2 -		773,4	779,2	780	780,4	780,8	781,8	782,7	785	787,4	1,02	1,16	1,23	1,30	1,48	1,64	2,04	2,47
	3 -		766	772	772,4	772,5	772,7	774,3	775,4	777,7	779,6	1,06	1,13	1,15	1,18	1,46	1,66	2,06	2,40
	MÉDIA	-										1,02	1,12	1,16	1,23	1,43	1,63	2,05	2,42
	4 -	0,1	792,3	799	799	799,2	799,6	801,6	802,7	805	808,2	1,18	1,18	1,22	1,29	1,64	1,83	2,24	2,80
	5 -		790,2	796,2	796,7	797	797,3	798,8	799,8	802,2	803,8	1,06	1,15	1,20	1,25	1,52	1,69	2,11	2,40
	6 -		797,5	803	803,3	803,8	804,4	805,7	807,2	810,2	813	0,97	1,02	1,11	1,22	1,45	1,71	2,24	2,73
MÉDIA	-										1,07	1,12	1,17	1,25	1,53	1,74	2,20	2,64	
CNTs	1 -	0,05	796	800,6	800,7	801	801,5	803,1	804	806,8	808,4	0,81	0,83	0,88	0,97	1,25	1,41	1,90	2,19
	2 -		775,4	780,1	780,9	781	781,6	782,5	783,6	787,1	788	0,83	0,97	0,99	1,09	1,25	1,45	2,06	2,22
	3 -		791,4	796,1	797	797,3	797,8	798,8	799,2	801,3	805,2	0,83	0,99	1,04	1,13	1,30	1,37	1,74	2,43
	MÉDIA	-										0,82	0,93	0,97	1,06	1,27	1,41	1,90	2,28
	4 -	0,1	754,8	759,8	760	760,5	761	762,5	763,3	765,4	767,8	0,88	0,92	1,00	1,09	1,36	1,50	1,87	2,29
	5 -		820,4	826,3	827,1	827,3	827,5	829,5	830,2	832,3	834,3	1,04	1,18	1,22	1,25	1,60	1,73	2,10	2,45
	6 -		803,8	809,5	810	810,4	810,9	812,3	812,8	815,1	816,8	1,00	1,09	1,16	1,25	1,50	1,59	1,99	2,29
MÉDIA	-										0,98	1,06	1,13	1,20	1,49	1,60	1,99	2,34	

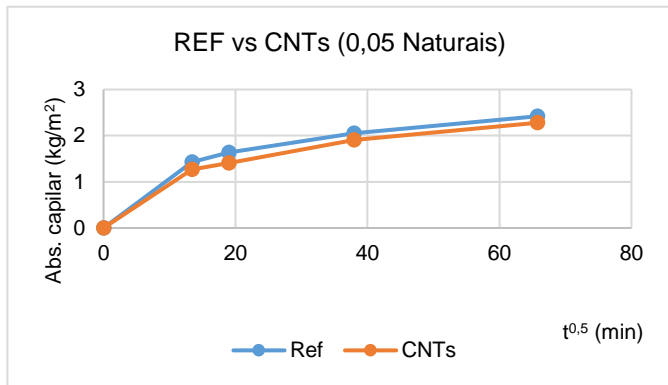


Figura D.8 – Curva de abs. com fendas naturais (0,05mm)

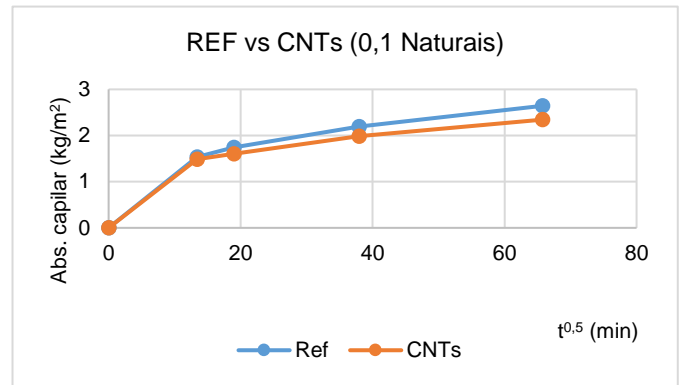


Figura D.7 - Curva de abs. com fendas naturais (0,1mm)

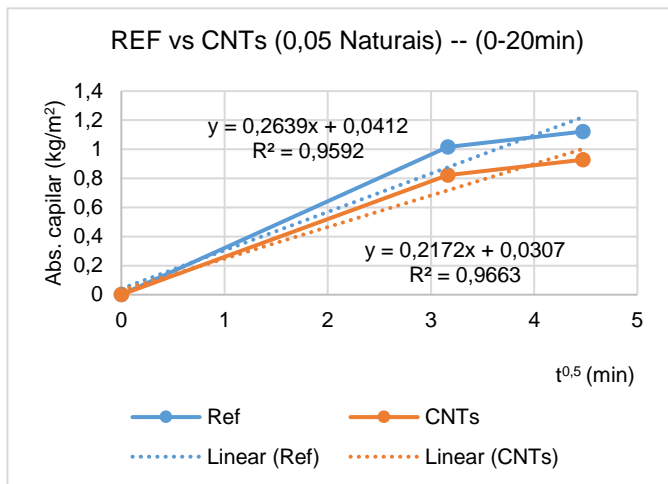


Figura D.10 – Curva de abs (20 min) de fendas naturais (0,05mm)

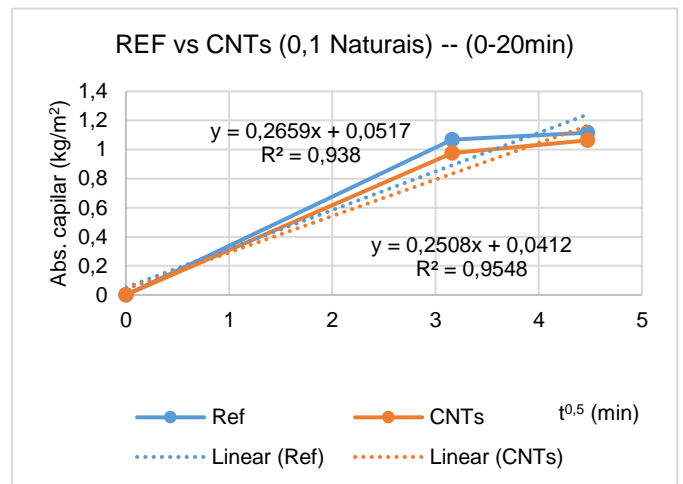


Figura D.9 - Curva de abs (20 min) de fendas naturais (0,1mm)

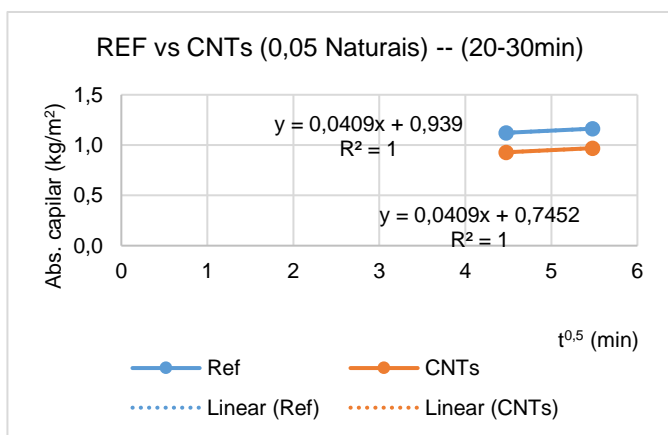


Figura D.11 – Curva de abs (30 min) de fendas naturais (0,05mm)

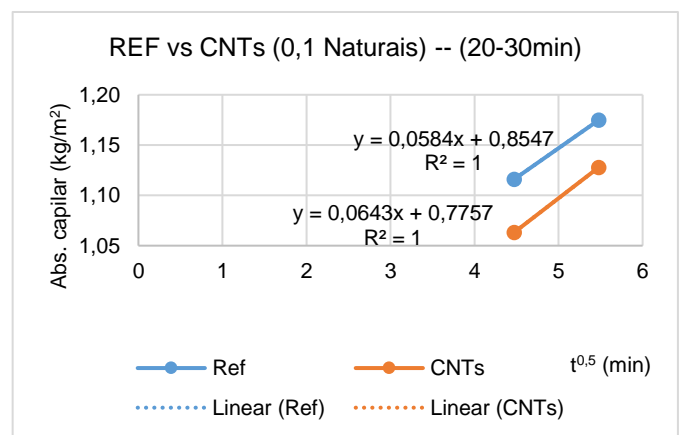


Figura D.12 – Curva de abs (30 min) de fendas naturais (0,1mm)

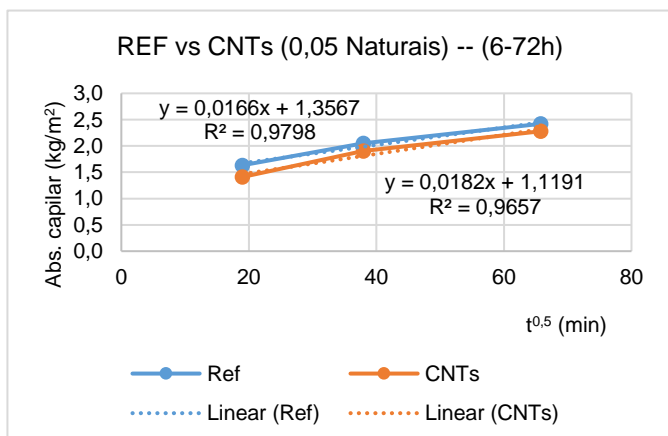


Figura D.14 – Curva de abs. final de fenda artificiais (0,05mm)

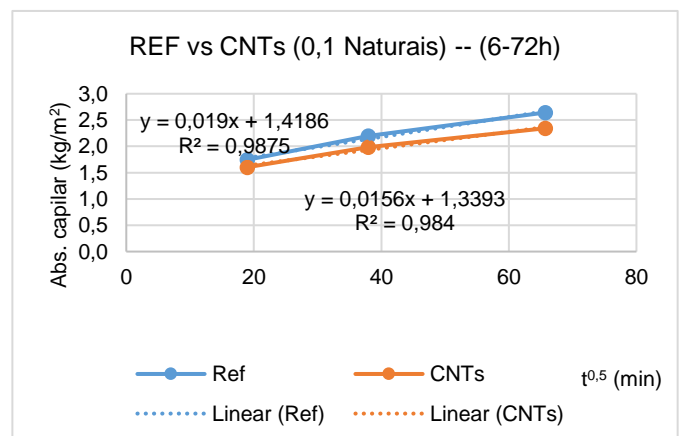


Figura D.13 – Curva de abs. final de fenda artificiais (0,1mm)

E. – Resistência à carbonatação

- Sem fendilhação e fendilhação artificial

Quadro E.1 – Profundidades de carbonatação em provetes sem fendilhação e com fendilhação artificial

Provete	Abertura de Fenda (mm)	Lf (mm)	h (mm)	28 dias				56 dias				90 dias				
				Face 1		Face 2		Face 1		Face 2		Face 1		Face 2		
				Xmed	Xcf	Xmed	Xcf	Xmed	Xcf	Xmed	Xcf	Xmed	Xcf	Xmed	Xcf	
Ref	1	0	0	45,8	8		7		12,3		11,9		14,4		13,9	
	2		0	45,6	6,5		6,5		8,9		9,5		10,4		11,6	
	3		0	45,5	7,1		7		9,5		9,2		12,7		13,4	
	Média		0		7,2		6,8		10,2		10,2		12,5		13,0	
	4	0,05	19,1	48,4	9,7	18,6	11,0	16,3	11,6	20,2	12,9	18,3	14,8	22,8	15,8	22,7
	5		18,4	48,5	9,0	18,0	11,5	17,0	12,6	19,7	14,5	18,4	14,9	24,6	15,2	23,7
	6		17,7	48,8	10,4	17,6	9,3	15,7	12,0	19,2	11,0	19,7	13,1	22,6	13,3	23,0
Média		18		9,7	18,1	10,6	16,3	12,1	19,7	12,8	18,8	14,3	23,3	14,8	23,1	
CNTs	1	0	0	45,5	5,0		5,1		10,3		9,0		10,8		9,6	
	2		0	45,4	6,6		5,5		9,8		8,3		9,8		9,9	
	3		0	44,8	6,0		5,3		9,0		8,3		9,9		9,5	
	Média		0		5,9		5,3		9,7		8,5		10,2		9,7	
	4	0,05	16,9	49,8	10,0	17,8	10,2	15,9	13,4	19,7	11,3	16,8	13,2	20,9	12,2	18,9
	5		19,4	49,3	8,6	17,0	11,0	16,0	10,4	17,7	10,9	16,1	11,2	18,7	12,6	18,5
	6		17,8	47	9,4	17,3	10,4	17,4	12,6	18,3	10,5	21,8	13,3	20,4	11,9	22,2
Média		18		9,3	17,4	10,5	16,4	12,1	18,6	10,9	18,2	12,6	20,0	12,2	19,9	

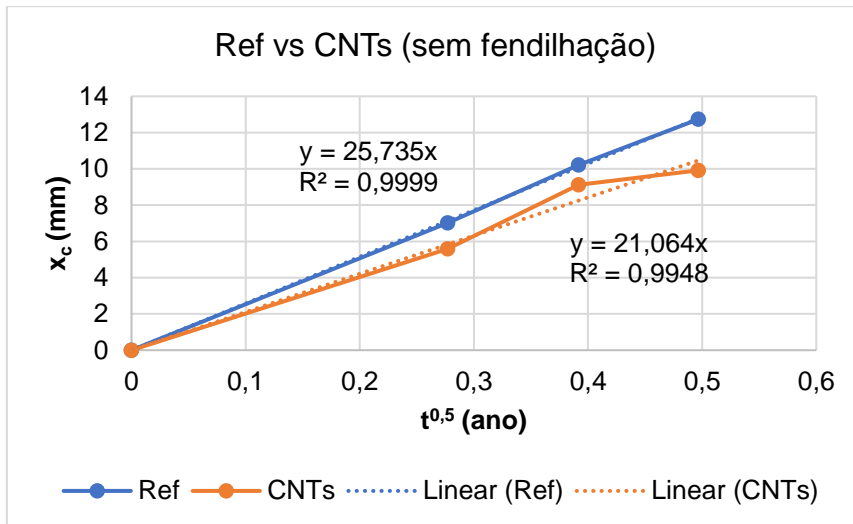


Figura E.1 – Curva de carbonatação em provetes sem fendilhação

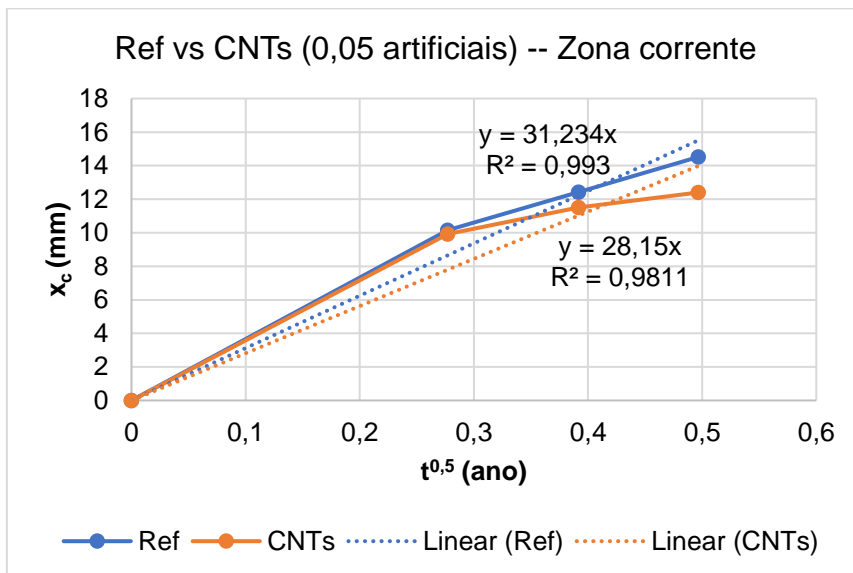


Figura E.2 – Curva de carbonatação em zona corrente de provetes com fendas artificiais

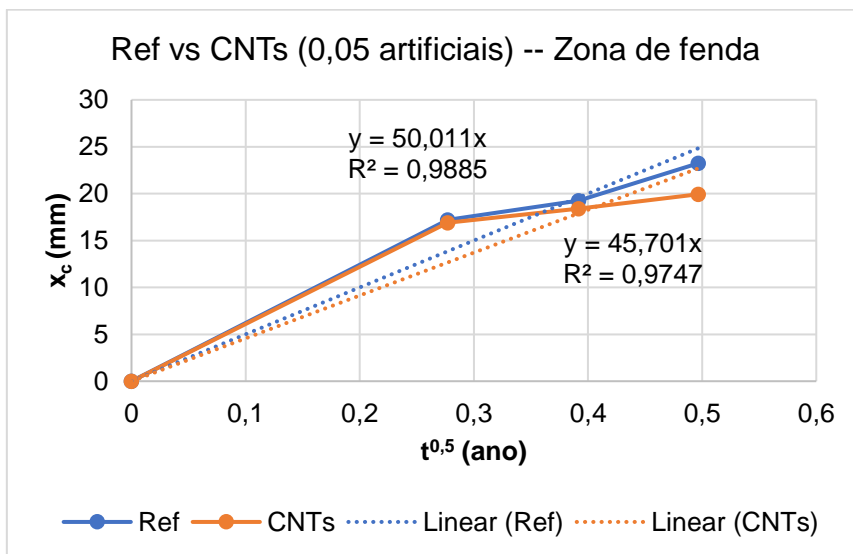


Figura E.3 - Curva de carbonatação em zona de fenda de provetes com fendas artificiais

- Fendilhação natural

Quadro E.2 – Profundidades de carbonatação em provetes sem fendilhação e com fendilhação natural

Provete	Abertura de Fenda (mm)	Lf (mm)	h (mm)	7 dias				28 dias				
				Face 1		Face 2		Face 1		Face 2		
				Xmed	Xcf	Xmed	Xcf	Xmed	Xcf	Xmed	Xcf	
Ref	1	0,05	-	48,1	2,7	10,7	3,1	8,2	7,2	19	7	20,7
	2		-	47,7	2,8	11,5	2,6	11,8	6,4	19,6	7,3	19,8
	3		-	50	3,3	9,2	2,9	9,8	8	21,6	7,6	18,8
	4	0,1	-	50,4	3,7	12,3	4,1	13,1	6,1	22,8	7,7	23,3
	5		-	47,8	4,1	13,7	4	13,5	5,3	19,7	6,7	19,4
	6		-	47,7	3,2	11,7	3,6	13,7	8,1	21,4	8,7	22
CNTs	1	0,05	-	48,3	2,5	9,1	2,8	10,5	6,2	17,8	6,9	16,4
	2		-	48,1	2,3	8,6	2	9,8	6,3	18,5	7,3	18,6
	3		-	49,2	2,6	8,9	2,5	7,8	7,3	17	7,6	20,6
	4	0,1	-	48,8	3	8,4	4	8,7	6,8	19,2	7	22,4
	5		-	48,2	3,1	9,3	3,4	11,1	7,6	19,5	7,2	20,8
	6		-	51	3,7	11,7	3,5	12,2	8,8	19,9	7,9	21,1

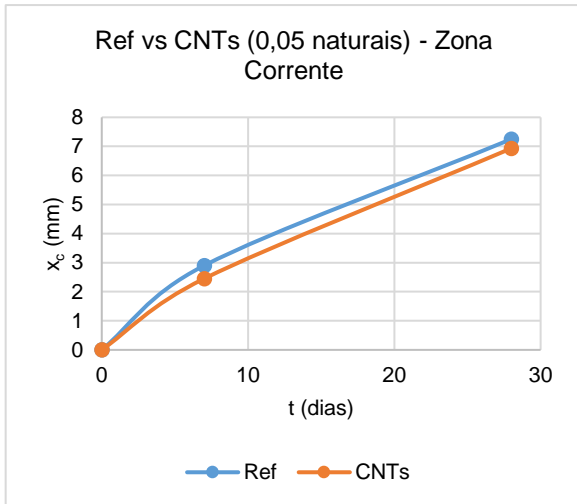


Figura E.4 – Curva da profundidade de carbonatação em zona corrente (fenda natural de 0,05 mm)

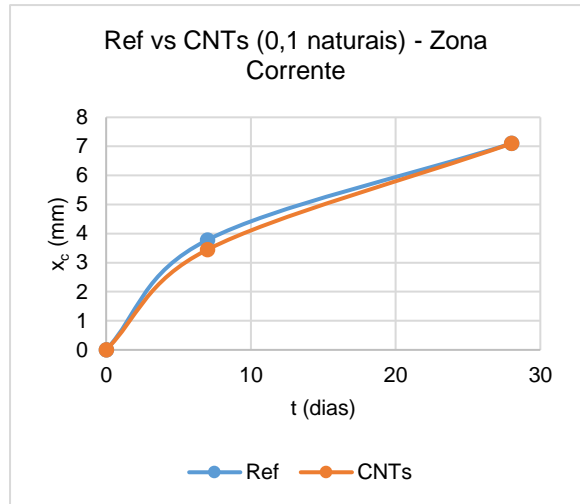


Figura E.5 - Curva da profundidade de carbonatação em zona corrente (fenda natural de 0,1 mm)

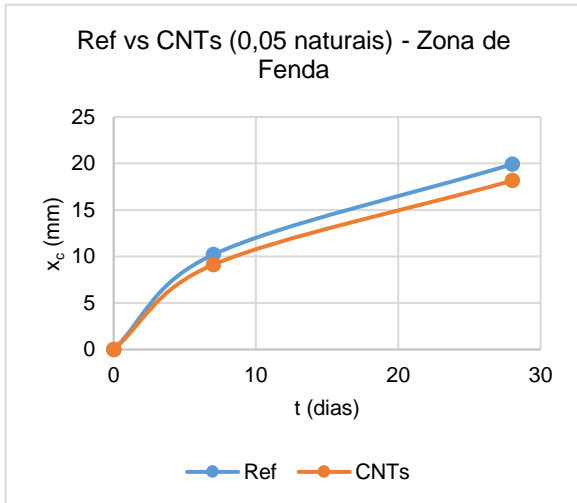


Figura E.6 - Curva da profundidade de carbonatação em zona de fenda (fenda natural de 0,05 mm)

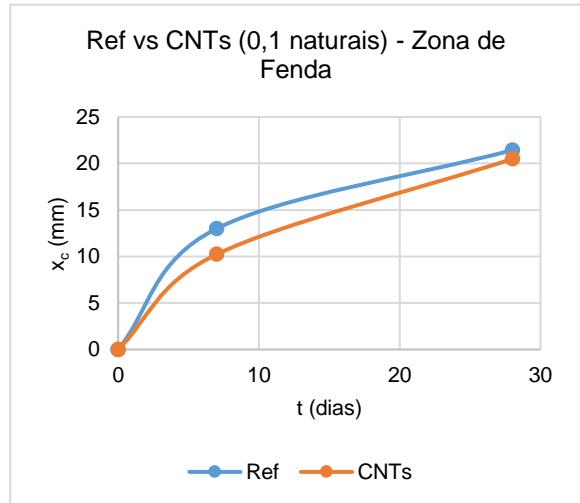


Figura E.7 - Curva da profundidade de carbonatação em zona corrente (fenda natural de 0,1 mm)

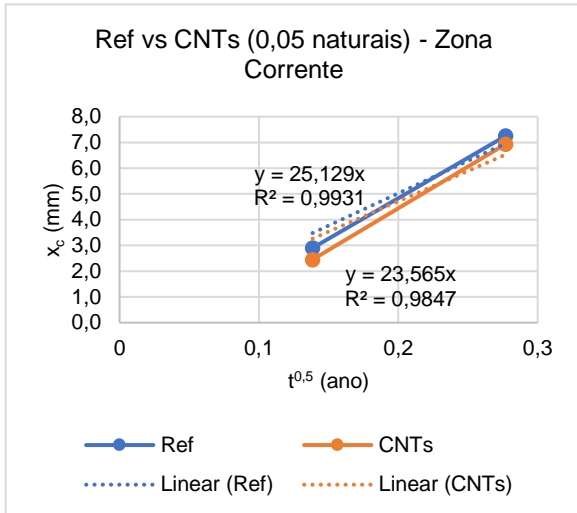


Figura E.8 – Curva de carbonatação em zona corrente (fenda natural 0,05 mm)

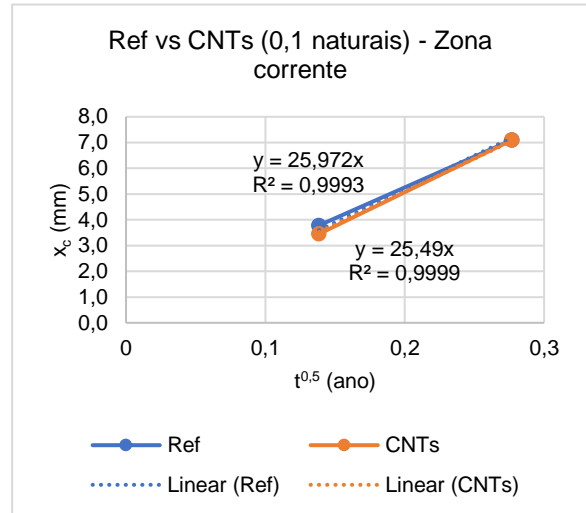


Figura E.9 – Curva de carbonatação em zona corrente (fenda natural 0,1 mm)

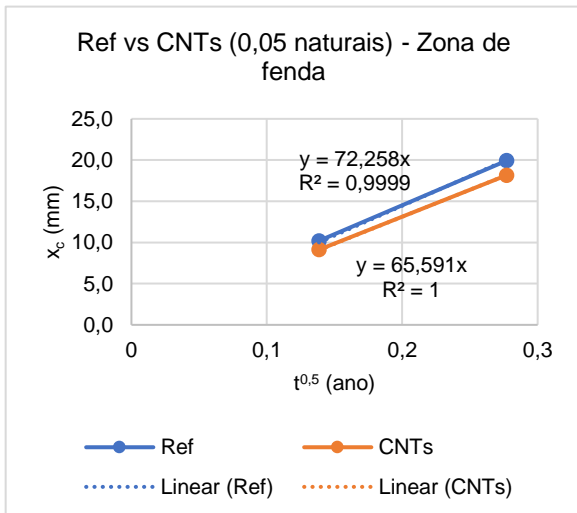


Figura E.11 – Curva de carbonatação em zona de fenda (fenda natural 0,05 mm)

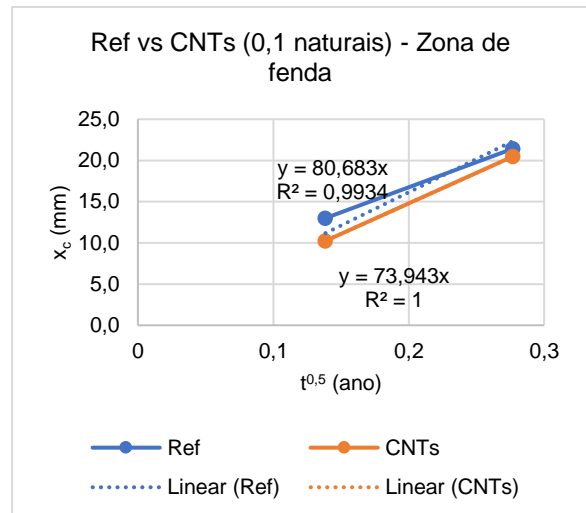


Figura E.10 – Curva de carbonatação em zona de fenda (fenda natural 0,1 mm)

F. – Resistência à penetração de cloretos

- Sem fendilhação e fendilhação artificial

Quadro F.1 – Resultados de resistência à penetração de cloretos sem fendilhação e com fendilhação artificial

Provete	Abertura de Fenda (mm)	Lf (mm)	h (mm)	I30V (mA)	U (V)	Iajust (mA)	Ti (°C)	Duração (horas)	If (mA)	Tf (°C)	1	2	3	4 (fenda)	5	6	7	Xmed (mm)	Xfenda (mm)	Tmed (°C)	Dcl (x10 ⁻¹² m ² /s)	Média	Dcl fenda	Média	
Ref	0		49,60	120	15	60	19,4	24	63,33	21,5	15,27	17,43	19,16	17,84	19,38	16,84	16,21	17,4		20,5	15,72	15,81			
			47,14	120	15	60	19,4	24	63,33	21,5	17,22	17,45	19,77	16,19	18,84	19,12	19,85	18,3		20,5	15,90				
			48,50	120	15	60	19,4	24	63,33	21,5	17,01	16,59	18,24	18,5	19,12	17,28	18,21	17,9		20,5	15,81				
	0,05		19,17	48,32	110	20	56,66	19,5	24	60	21,7	18,88	15,92	32,29	37,98	35,14	20,46	15,88	23,1	37,98	20,6	15,59	15,70	26,56	26,83
			21,23	48,85	110	20	56,66	19,5	24	60	21,7	18,75	22,64	35,65	38,87	21,8	20,11	21,25	23,4	38,87	20,6	15,95			
			19,96	48,40	110	20	56,66	19,5	24	60	21,7	20,85	19,28	34,58	37,74	30,24	16,27	16,99	23,0	37,74	20,6	15,57			
CNTs	0		47,12	120	15	56,66	19,2	24	60	22,4	15,72	16,12	18,48	16,21	14,75	18,07	20,97	17,2		20,8	14,79	14,74			
			47,13	120	15	56,66	19,2	24	60	22,4	16,01	17,73	15,64	17,99	18,31	17,79	18,8	17,5		20,8	15,07				
			46,23	120	15	56,66	19,2	24	60	22,4	20,95	17,1	18,37	12,88	16,98	15,59	17,13	17,0		20,8	14,37				
	0,05		17,26	48,58	110	20	70	19,8	24	73,33	22	14,11	15,86	32,62	32,91	28,11	15,39	15,78	20,3	32,91	20,9	13,65	14,86	22,94	23,01
			20,68	48,69	110	20	70	19,8	24	73,33	22	16,47	21,97	31,63	32,36	26,22	20,3	18,44	22,5	32,36	20,9	15,28			
			18,72	49,72	110	20	70	19,8	24	73,33	22	19,12	19,36	29,31	33,01	30,67	16,99	20,05	22,6	33,01	20,9	15,64			

- Fendilhação natural

Quadro F.2 - Resultados de resistência à penetração de cloretos com fendilhação natural (0,05 mm e 0,01 mm)

Provete	Abertura de Fenda (mm)	h (mm)	I30V (mA)	U (V)	Iajust (mA)	Ti (°C)	Duração (horas)	If (mA)	Tf (°C)	1	2	3	4 (fenda)	5	6	7	Xmed (mm)	Xfenda (mm)	Tmed (°C)	Dcl (x10 ⁻¹² m ² /s)	Média	Dcl fenda	Média	
Ref	0,05		49,20	100	20	63,33	20	3	70	21	10,07	11,14	15,4	21,96	9,67	9,86	8,78	10,8	21,96	20,5	55,41	58,53	120,77	123,15
			49,97	100	20	63,33	20	3	70	21	8,47	14,37	11,7	22,1	12,89	13,34	12,02	12,1	22,1	20,5	63,85			
			48,79	100	20	63,33	20	3	70	21	7,74	9,12	12,55	22,89	18,23	10,36	8,32	11,1	22,89	20,5	56,34			
	0,1		48,96	116,7	20	73,33	20,7	3	80	22,1	11,11	13,15	14,22	24,88	12,33	13,54	11,01	12,9	24,88	21,4	67,18	66,44	137,97	129,31
			49,07	116,7	20	73,33	20,7	3	80	22,1	13,51	11,85	17,82	22,84	12,15	9,56	10,84	12,6	22,84	21,4	65,87			
			47,57	116,7	20	73,33	20,7	3	80	22,1	12,28	14,6	14,88	23,07	15,5	11,21	9,6	13,0	23,07	21,4	66,28			
CNTs	0,05		49,13	100	20	63,33	20,6	3	70	21,7	5,71	11,72	9,72	19,95	9,2	4,76	5,13	7,7	19,95	21,2	37,69	37,17	108,94	113,01
			49,06	100	20	63,33	20,6	3	70	21,7	5,03	6,93	12,91	20,84	6,39	5,27	6,1	7,1	20,84	21,2	34,27			
			50,14	100	20	63,33	20,6	3	70	21,7	6,37	7,71	12,64	20,78	7,83	6,25	6,7	7,9	20,78	21,2	39,56			
	0,1		47,69	100	20	66,66	20,7	3	76,66	21,4	8,2	11,17	10,61	22,83	6,77	7,94	6,03	8,5	22,83	21,1	40,85	43,07	122,61	115,19
			49,93	100	20	66,66	20,7	3	76,66	21,4	7,08	8,32	10,38	19,61	9,86	7,67	6,12	8,2	19,61	21,1	41,25			
			48,20	100	20	66,66	20,7	3	76,66	21,4	8,37	10,29	11,87	21,23	8,73	9,45	8,32	9,5	21,23	21,1	47,11			