



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

SILAS DE ANDRADE PINTO

**INFLUÊNCIA DE NANOTUBOS DE CARBONO (NTC) NA
DURABILIDADE DO CONCRETO QUANTO À AÇÃO DE
CLORETOS**

Salvador
2022

SILAS DE ANDRADE PINTO

**INFLUÊNCIA DE NANOTUBOS DE CARBONO (NTC) NA
DURABILIDADE DO CONCRETO QUANTO À AÇÃO DE
CLORETOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, como requisito obrigatório parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Vêras Ribeiro

Co-orientador: Prof. Dr. Cleber Marcos Ribeiro Dias

Agência Financiadora: FAPESB

Salvador

2022

Pinto, Silas de Andrade
Influência de nanotubos de carbono (NTC) na
durabilidade do concreto quanto à ação de cloretos /
Silas de Andrade Pinto. -- Salvador, 2022.
178 f. : il

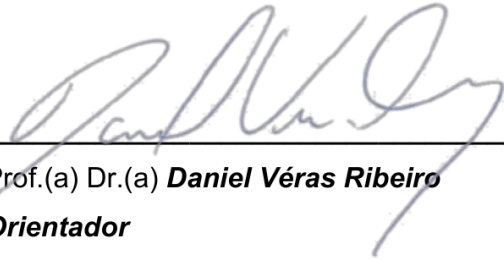
Orientador: Daniel Véras Ribeiro.
Coorientador: Cleber Marcos Ribeiro Dias.
Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil) -- Universidade Federal da Bahia,
Universidade Federal da Bahia, 2022.

1. Nanotubos de carbono (NTC). 2. Durabilidade. 3.
Nanotecnologia. 4. Cloretos. 5. Concreto. I. Véras
Ribeiro, Daniel. II. Marcos Ribeiro Dias, Cleber.
III. Título.

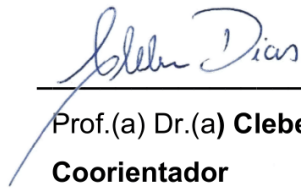
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
SILAS DE ANDRADE PINTO

APRESENTADA AO DOUTORADO EM ENGENHARIA CIVIL, DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DA BAHIA, EM 29 DE ABRIL DE 2022.


BANCA EXAMINADORA



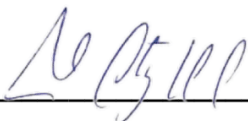
Prof.(a) Dr.(a) **Daniel Vêras Ribeiro**
Orientador
PPEC-UFBA



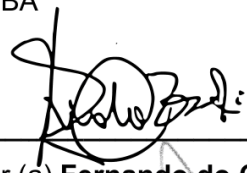
Prof.(a) Dr.(a) **Cleber Marcos Ribeiro Dias**
Coorientador
PPEC-UFBA



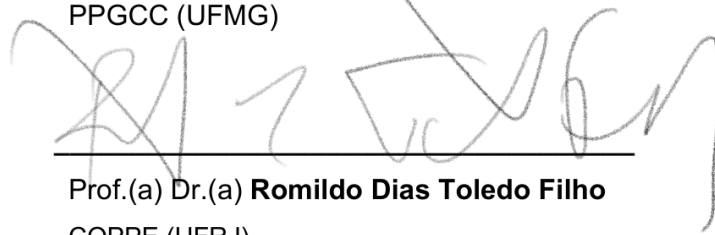
Prof.(a) Dr.(a) **Paulo Roberto Lopes Lima**
PPEC-UFBA



Prof.(a) Dr.(a) **Marcelo Strozi Cilla**
PPEC/UFBA



Prof.(a) Dr.(a) **Fernando do Couto R. Almeida**
PPGCC (UFMG)



Prof.(a) Dr.(a) **Romildo Dias Toledo Filho**
COPPE (UFRJ)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à ciência brasileira, que sobrevive milagrosamente em nosso país.

FORMAÇÃO DO CANDIDATO

Engenheiro Civil, formado pela Universidade Católica do Salvador, UCSal (2013).

Mestre em Engenharia Ambiental e Urbana, formado pelo Mestrado em Engenharia Ambiental e Urbana, UFBA (2016).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Lenni e Josenoel, por todo apoio cedido durante todas as atividades realizadas ao longo da minha vida.

Agradeço aos meus irmãos Adler e Saulo pela convivência diária.

Agradeço a minha noiva, Luana Oliveira, por toda paciência e compreensão que teve ao longo desses anos. Muito obrigado mesmo!!

Aos professores Dr. Daniel Ribeiro e Dr. Cléber Dias pelas oportunidades, orientação, aprendizado e amizade que guardarei para sempre!

Aos colegas do LEDMa (Gessivaldo, Ellen, Gabriela, Ingrid, Gilberto, Tatiana, Ana Lúcia e Mariana) e, em especial, a Tiago, Nilson e Henrique pela amizade e valiosas contribuições ao longo deste trabalho. Vocês são incríveis! Sou eternamente grato a vocês. Agradeço também a Fernanda e Ruan, colegas que percorreram este árduo caminho que é realizar uma pesquisa de doutorado.

Aos técnicos/colegas do GEOAMB, Jeová e Ricardo e ao Prof. Sandro Machado por toda oportunidade cedida durante meus primeiros passos na vida acadêmica.

Ao CETA pelo todo apoio cedido, em especial ao técnico Paulo César de Jesus Sant'Anna.

Ao IFBA por permitirem a realização de ensaios de FRX, em especial à técnica Carina, pela disponibilidade na realização dos ensaios.

A Anton Paar, em especial a Talita Cardeal, por disponibilizar o equipamento Litesizer 500 que permitiu as análises de Potencial Zeta deste trabalho.

À INTERCEMENT pela doação de insumos utilizados nesta pesquisa.

Agradeço imensamente à FAPESB pela concessão da bolsa de doutorado ao longo desses quatro anos.

Aos professores e funcionários do PPEC/UFBA pelo crescimento científico que me forneceram.

Ao meu grande amigo e pai na engenharia, Prof. José Marcílio, por me conceder a oportunidade de ingressar ao meio acadêmico e por ser uma inspiração como pessoa e profissional. Meus sinceros agradecimentos!

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para que este trabalho se completasse.

PUBLICAÇÕES RELACIONADAS

Artigos Completos em Congressos:

- ANDRADE NETO, J. D. S.; SANTOS, T. A.; PINTO, S. A.; DIAS, C. M. R.; RIBEIRO, D. V. Comportamento reológico, físico e mecânico de misturas cimentícias com nanotubos de carbono (NTC). In: XIII Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassa, 2019, Goiânia. **Anais...** Goiânia: Universidade Federal de Goiás: 2019, 9p.
- PINTO, S.A.; SILVA, M.O.; DIAS, C.M.R.; RIBEIRO, D.V. Influência da incorporação de nanotubos de carbono (NTC) funcionalizados e não funcionalizados no desempenho mecânico de argamassas. In: 3º Seminário Baiano de Durabilidade e Desempenho das Construções, 2020, Salvador. **Anais...** Salvador: Universidade Federal da Bahia: 2020, 12p.

Artigos em Periódicos:

- ANDRADE NETO, J. D. S.; SANTOS, T. A.; PINTO, S. A.; DIAS, C. M. R.; RIBEIRO, D. V. Effect of the combined use of carbon nanotubes (CNT) and metakaolin on the properties of cementitious matrices. **Construction and Building Materials**, v. 271, p. 121903, 2021.
- PINTO, S.A.; DIAS, C.M.R.; RIBEIRO, D.V. Identification of the optimum additive content for the dispersion of carbon nanotubes (CNT) and the influence of its incorporation on the hydration and physical-mechanical performance of cement matrixes. **Construction and Building Materials**, v. 343, p. 128112, 2022.

Uma experiência nunca é um fracasso, pois sempre vem demonstrar algo.

Thomas Edison

RESUMO

Nas últimas décadas, o uso da nanotecnologia tem crescido em vários setores, sendo incorporada em matrizes à base de cimento. Entre os diversos tipos de nanomateriais, os nanotubos de carbono (NTC) vem sendo utilizados em diversas pesquisas e, devido às dificuldades de dispersão dos NTCs em água, observa-se a necessidade de utilização de técnicas alternativas para obtenção de matrizes homogêneas. Estudos recentes mostram o efeito benéfico dos NTCs quando adicionados à matriz cimentícia, todavia, poucos abordam a durabilidade dessas matrizes e, principalmente, quanto à corrosão do aço embutido em concretos com NTC. O presente trabalho analisou a influência do uso do NTC nas propriedades de matrizes cimentícias, sendo sugerida a análise multicritério como uma técnica alternativa, simples e eficaz que visa obter o teor ótimo de aditivo para dispersar os NTCs. Posteriormente, foram avaliados os efeitos destas nanopartículas no fenômeno da corrosão em concreto armado. Assim, foram empregadas técnicas de avaliação da durabilidade de matrizes cimentícias por meio de ensaios de migração de cloretos, potencial de corrosão, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e resistividade elétrica. A análise multicritério indicou que o NTC utilizado foi disperso com maior eficiência quando utilizado 0,10% de aditivo à base de policarboxilato, em massa. As argamassas apresentaram incremento de até 41% na resistência à tração na flexão, com a incorporação de 0,075% de NTC (considerado ideal), em massa, havendo melhorias menos expressivas (até 19%) quando avaliada a tração na flexão de concretos com NTC. A presença do NTC promoveu redução significativa da resistividade elétrica do concreto, devido à elevada condutividade deste material, no entanto, o ensaio de migração de íons cloro indicou que o coeficiente de difusão não estacionário foi reduzido, ocasionando o aumento da vida útil em até 52%. Ainda, os ensaios de potencial de corrosão e EIE indicaram que a densificação ocasionada na matriz, devido ao uso do NTC, tem efeito preponderante na capacidade de proteção do aço, havendo comportamento minimamente similar aos concretos de referência, possibilitando redução na taxa de corrosão de 150 para 64 $\mu\text{m}/\text{ano}$.

Palavras-chave: *Nanotubos de carbono (NTC); Durabilidade; Nanotecnologia; Cloretos; Concreto.*

ABSTRACT

In the last decades, the use of nanotechnology has grown in several sectors, being incorporated in cement-based matrices. Among the different types of nanomaterials, carbon nanotubes (CNT) have been used in several kinds of research. Due to the difficulties in dispersing CNTs in water, there is a need to use alternative techniques to obtain homogeneous matrices. Recent studies show the beneficial effect of CNTs when added to the cement matrix. However, few address the durability of these matrices, especially regarding the corrosion of steel embedded in concrete with CNT. The present work analyzed the influence of the use of CNT on the properties of cementitious matrices, suggesting the multicriteria analysis as an alternative, simple and effective technique that aims to obtain the optimal content of additive to disperse CNTs. Subsequently, the effects of these nanoparticles on the corrosion phenomenon in reinforced concrete were evaluated. Thus, techniques were used to evaluate the durability of cementitious matrices through chloride migration tests, corrosion potential, electrochemical impedance spectroscopy (EIE), and electrical resistivity. The multicriteria analysis indicated that the CNT was dispersed more efficiently when using 0.10% additive based on polycarboxylate by mass. The mortars showed an increase of up to 41% in flexural tensile strength, with the incorporation of 0.075% of NTC (considered ideal), in mass, with less expressive improvements (up to 19%) when evaluating the flexural traction of concretes with NTC. The presence of CNT promoted a significant reduction in the electrical resistivity of the concrete due to the high conductivity of this material. However, the chlorine ion migration test indicated that the non-stationary diffusion coefficient was reduced, causing an increase in the useful life by up to 52%. Furthermore, the corrosion potential and EIE tests indicated that the densification caused in the matrix due to the use of CNT has a preponderant effect on the protection capacity of the steel, with a behavior that is minimally similar to the reference concretes, allowing a reduction in the corrosion rate of 150 to 64 $\mu\text{m}/\text{year}$.

Keywords: *Carbon nanotube. Durability. Nanotechnology. Chlorides. Carbonation. Concrete.*

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1. Fatores de forma (l/d) dos ntc's utilizados em diversas pesquisas (d representa o diâmetro e l o comprimento dos NTCs).....	6
Tabela 2.2. Dimensões dos tipos de poros existentes nos materiais.	17
Tabela 2.3. Correlação entre os processos físicos e os elementos de circuito elétrico.....	36
Tabela 3.1. Soluções produzidas com pH aproximadamente igual a 13, contendo variados teores de NTC e de aditivo superplastificante para avaliação multicritério do processo de dispersão.	50
Tabela 3.2. Escalas de importância para os critérios de avaliação.	52
Tabela 3.3. Matriz de avaliação com a análise pareada e peso de cada critério.	53
Tabela 3.6. Classificação do concreto de cimento portland quanto ao risco de corrosão segundo diferentes normas internacionais.	68
Tabela 3.7. Fator de forma, k_f , para diferentes tipos de corpos-de-prova e espaçamento entre pontas das sondas.....	69
Tabela 3.8. Probabilidade de ocorrência de corrosão em função do potencial de corrosão.	73
Tabela 4.1. Caracterização física dos insumos utilizados.	75
Tabela 4.2. Composição química do cimento CP V ARI, determinada por FRX, na forma de óxidos, em %.....	76
Tabela 4.3. Análise quantitativa das fases cristalinas presentes no cimento CP V ARI e do teor de amorfo, obtidos pelo método de Rietveld.	78
Tabela 4.4. Pontuações de cada parâmetro avaliado, por dispersão.....	81
Tabela 4.5. Determinação da eficiência da dispersão (Pt), em cada uma das dispersões estudadas.	82
Tabela 4.6. Quantificação pelo método Rietveld, ao longo do tempo, das fases nas pastas de cimento hidratadas contendo NTCs, em %.....	89

Tabela 4.6. (<i>continuação</i>) quantificação pelo método Rietveld, ao longo do tempo, das fases nas pastas de cimento hidratadas contendo NTCs, em %.....	90
Tabela 4.7. Quantificação da fase anidra C ₃ A e sua taxa de dissolução entre as idades de 1h e 3h.....	92
Tabela 4.8. Resumo da análise estatística anova das propriedades no estado fresco de argamassas contendo NTC, quando comparadas às das amostras de referência....	97
Tabela 4.9. Classificação proposta por Nilson <i>et al.</i> (1998) <i>apud</i> GjØrv (2017) para a resistência à penetração de cloretos no concreto, com base na difusividade aos 28 dias.....	106
Tabela 4.10. Classes de agressividade ambiental, conforme NBR 6118:2014..	107
Tabela 4.11. Valores obtidos por eie para a resistência elétrica dos diferentes concretos estudados, R ₂ (Ohms), submetidos à ciclagem, até o decimo segundo mês de idade.....	120
Tabela 4.12. Valores obtidos por eie para a resistência elétrica do eletrodo, Re (Ohms), inseridos nos diferentes concretos estudados.....	121

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1. Diferentes formas de enrolar folhas de grafite para formar NTC.....	5
Figura 2.2. Ilustração esquemática do processo de produção de nanotubos de carbono (NTCs) por deposição de vapor químico (CVD).	7
Figura 2.3. Métodos físicos de dispersão de nanopartículas.	8
Figura 2.4. Representação da adsorção de surfactantes na superfície dos nanotubos de carbono (NTCs).	10
Figura 2.5. Exemplos de arranjos da funcionalização com encobrimento polimérico. Comportamento de: (a) hélices duplas; (b) hélices triplas e; (c) um arranjo de camadas paralelas e aleatoriamente distribuídas.	11
Figura 2.6. Representação da rota química usada para anexar os grupos cooh em NTCs e, posteriormente, transformá-los em radicais.	12
Figura 2.7. Modelo elétrico da camada de stern e camada difusa em uma superfície.....	13
Figura 2.8. Zona na qual ocorre a possibilidade de aglomeração de partículas, com base no Potencial Zeta.....	14
Figura 2.9. Valores de Potencial Zeta dos nanotubos de carbono, em função do tipo de surfactante utilizado na dispersão.	15
Figura 2.10. Valores de Potencial Zeta de fluidos contendo nanotubos de carbono em função do teor de goma arábica utilizado como dispersante.....	16
Figura 2.11. Distribuição dos tamanhos de poros presentes no concreto.....	17
Figura 2.12. Mecanismo predominante de transporte de massa em função das dimensões dos poros.	18
Figura 2.13. Representação esquemática das zonas existentes no concreto.....	19
Figura 2.14. (a) análise do volume total dos poros e (b) distribuição do tamanho dos poros de compósitos cimentícios contendo NTC.	20
Figura 2.15. Fluxo de calor por grama de cimento, para pastas contendo diferentes teores de adição de nanotubos de carbono (NTC).....	21

Figura 2.16. Micrografias de matriz cimentícia apresentando efeito ponte gerado por nanotubos de carbono incorporados à matriz cimentícia.	22
Figura 2.17. Diagrama de pourbaix simplificado para o sistema ferro-água a 25 °C.....	25
Figura 2.18. Influência da umidade relativa no grau da carbonatação, supondo que a umidade do concreto está em equilíbrio com a umidade ambiental.....	26
Figura 2.19. Representação esquemática de uma estrutura de concreto exposto à água do mar.	28
Figura 2.20. Esquema de corrosão por ataque de cloretos.....	29
Figura 2.21. Variação do teor crítico de cloretos no cimento, para concretos expostos a diversas condições ambientais.	30
Figura 2.22. (a) representação do deslocamento de fase (φ) entre funções curvas tensão x tempo e corrente x tempo e; (b) representação esquemática da impedância.....	32
Figura 2.23. Diagrama de Nyquist, com seu circuito equivalente, mostrando o efeito da impedância difusional.....	34
Figura 2.24. Diagrama de Bode representando a impedância (módulo e ângulo de fase) de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular.....	35
Figura 2.25. Circuito equivalente para concreto proposto por John <i>et al.</i> (1981) (R_c = resistência do concreto; R_{ct} e C_{dl} = resistência de transferência de carga e capacitância de dupla camada R_f e C_f = resistência e capacitância do filme; Z_d = impedância difusional).....	36
Figura 2.26. Modelo de linhas de transmissão descrito para concreto armado proposto por Macdonald <i>et al.</i> (1986).....	36
Figura 2.27. Diagrama de Nyquist indicando estado ativo de corrosão e circuito equivalente para o concreto proposto por Dhouibi-Hachani <i>et al.</i> (1996).....	37
Figura 2.28. Representação esquemática de (a) circuito elétrico equivalente (m = matriz e f = filme) e (b) diagrama de Nyquist correspondente.....	38
Figura 2.29. Circuito equivalente típico proposto por Christensen <i>et al.</i> (1992)...	38

Figura 2.30. (a) diagrama de Nyquist proposto para o concreto armado e (b) ampliação da região de alta frequência do diagrama anterior.....	39
Figura 2.31. Circuito equivalente típico proposto por Li <i>et al.</i> (2016).	41
Figura 2.32. Circuito simplificado utilizado na análise por arcos individualizados. 41	
Figura 2.33. Correlação entre a capacitância e a frequência característica de cada fenômeno observado pela eie em corpos de prova de concreto armado submetidos a ciclos de envelhecimento durante 13 meses.....	43
Figura 3.1. Fluxograma da metodologia utilizada.....	46
Figura 3.2. Amostra de NTC em (a) agitador magnético e (b) banho ultrassônico.	51
Figura 3.3. Solução contendo NTC (a) com turbidez eficiente (2 pontos); (b) com turbidez intermediária (1 ponto) e; (c) translúcida (0 ponto).....	51
Figura 3.4. Micrografias ópticas para verificação da formação de aglomerados visíveis em soluções com (a) pequenos aglomerados (2 pontos) e; (b) elevada aglomeração (0 ponto).	52
Figura 3.5. (a) equipamento Litesizer 500, fabricado pela Anton Paar; (b) cubeta ômega sem e com solução de NTC disperso em água + policarboxilato.	54
Figura 3.6. (a) representação esquemática do aparato para realização do ensaio de retração química e (b) execução do ensaio.....	56
Tabela 3.5. Consumo dos materiais utilizados para produção dos concretos, em kg/m ³	59
Figura 3.7. Esquema do processo de seleção de amostras para a realização dos ensaios de difusão.	62
Figura 3.8. Curva de condutividade elétrica em função da concentração de cloretos utilizada no presente trabalho.	63
Figura 3.9. Representação esquemática do ensaio de migração de cloretos.	63
Figura 3.10. Gráfico esquemático da determinação do <i>time lag</i>	64
Figura 3.11. Esquema de marcações nos corpos de prova para padronização das medidas.....	68

Figura 3.12. Esquema instrumental para medida da resistividade elétrica do concreto pelo método volumétrico.....	69
Figura 3.13. Execução do ensaio de resistividade elétrica volumétrica.	70
Figura 3.14. (a) barras em solução de ácido clorídrico 1:1 com 3,5 g/l de hexametilenotetramina; (b) imersão das barras em acetona e; (c) secagem das barras com jato de ar quente.....	71
Figura 3.15. (a) e (b) representação da delimitação da área de exposição da armadura; (c) e (d) posicionamento das barras no corpo de prova.....	72
Figura 4.1. Distribuição granulométrica dos materiais e suas zonas de classificação.....	76
Figura 4.2. Difratoograma de raios-X do cimento CP V ARI utilizado.	77
Figura 4.3. Difratoograma de raios-X dos NTC utilizados.	79
Figura 4.4. Imagens das dispersões, utilizadas para avaliação ótica do método multicritério.....	79
Figura 4.4. (<i>continuação</i>) imagens das dispersões, utilizadas para avaliação ótica do método multicritério.	80
Figura 4.4. (<i>continuação</i>) imagens das dispersões, utilizadas para avaliação ótica do método multicritério.	81
Figura 4.5. Potencial Zeta de dispersões contendo teores variados de NTC e em meios com pH distintos.	83
Figura 4.6. Evolução (a) da taxa de liberação de calor e (b) do calor acumulado das pastas de cimento com nanotubos de carbono, durante as 48 horas iniciais.	85
Figura 4.7. Tempo de pega das pastas de cimento Portland em função do teor de NTC adicionado.....	87
Figura 4.8. Difratoogramas das pastas de cimento hidratada (a) de referência e contendo nanotubos de carbono (NTC) nos teores de (b) 0,050%, (c) 0,075%, (d) 0,100% e (e) 0,125%.....	88
Figura 4.9. Detalhe para o pico principal da portlandita ($18,1^\circ 2\theta$) referente ao difratograma das pastas de cimento hidratado de referência e contendo diferentes teores de nanotubos de carbono, após 3 horas de hidratação.....	92

Figura 4.10. Valores de (a) densidade/porosidade aparentes e (b) coeficiente de absorção capilar para argamassas contendo NTC.	93
Figura 4.11. Evolução da retração química de pastas cimentícias (com e sem NTC), ao longo do tempo.....	94
Figura 4.12. Distribuição de tamanho de poros BJH para as diferentes pastas estudadas.....	95
Figura 4.13. Resistência (a) à tração na flexão e (b) à compressão axial de argamassas contendo diferentes teores de adição de NTC.....	96
Figura 4.14. Variação do abatimento do tronco de cone e teor de ar incorporado em função da incorporação de NTC nos concretos produzidos.....	98
Figura 4.15. Valores de (a) densidade/porosidade aparentes e (b) coeficiente de absorção capilar para os concretos contendo NTC.....	100
Figura 4.16. Resistência (a) à tração na flexão e (b) à compressão axial de concretos contendo diferentes teores de adição de NTC.....	101
Figura 4.17. Evolução da concentração de íons cloro na célula anódica em função do tempo (“ Δ ” representa o início do estado estacionário e o símbolo “o” o final deste período).	103
Figura 4.18. Valores de <i>time lag</i> para as misturas estudadas, estimados a partir da curva da concentração de íons cloro na célula anódica, em função do tempo. .	104
Figura 4.19. Coeficientes de difusão no estado não-estacionário para os concretos estudados.....	105
Figura 4.20. Coeficientes de difusão no estado estacionário para os concretos estudados.....	107
Figura 4.21. Variação da vida útil em função da espessura do revestimento para concretos com e sem adição de NTC.	108
Figura 4.22. Evolução da resistividade elétrica superficial de concretos com adição de teores variados de NTC, em função da idade.	109
Figura 4.23. Evolução da resistividade elétrica volumétrica de concretos com adição de teores variados de NTC, em função da idade.	109

Figura 4.24. Faixas de condutividade de vários tipos de compósitos e água, apresentadas por Kim (2015) e com adição das condutividades elétrica associada as amostras avaliadas nesta pesquisa.....	112
Figura 4.25. Potencial de corrosão das barras metálicas imersas em corpos de prova de concreto, com e sem adição de NTC, em função da idade.....	113
Figura 4.26. Taxa de corrosão das barras de aço inseridas nos corpos de prova de concreto, para todos os concretos avaliados.	115
Figura 4.27. Circuito equivalente para: (a) análise geral; (b) análise por arcos individualizados (circuito simplificado).....	116
Figura 4.28. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos com adição de teores variados de NTC, com idade de 1 mês.	116
Figura 4.29. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos com adição de teores variados de NTC, com idade de 3 meses.....	117
Figura 4.30. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos com adição de teores variados de NTC, com idade de 6 meses.....	117
Figura 4.31. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos com adição de teores variados de NTC, com idade de 9 meses.....	118
Figura 4.32. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos com adição de teores variados de NTC, com idade de 12 meses.....	118

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACI	American Concrete Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials Standards
BET	Brunauer, Emmett e Teller - Ensaio para determinação de área específica
CEB	Comitê Euro-international du Béton
CH	Hidróxido de cálcio / Portlandita
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado
DRX	Difração de Raios X
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FRX	Fluorescência de raios X
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
NBR	Norma Brasileira
NTC	Nanotubo de Carbono
pH	Potencial Hidrogeniônico
W	Watts
Z	Impedância
Ω	Ohm – Resistividade elétrica
Φ	Ângulo de Fase
ρ	Densidade do material
\emptyset	Diâmetro

SUMÁRIO

	Pág.
DEDICATÓRIA	III
FORMAÇÃO DO CANDIDATO	III
AGRADECIMENTOS	V
RESUMO.....	XI
ABSTRACT.....	XIII
LISTA DE TABELAS	XV
LISTA DE FIGURAS	XVII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XXIII
SUMÁRIO	XXV
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. NANOTUBOS DE CARBONO (NTC)	5
2.1.1. Produção de nanotubos de carbono	6
2.1.2. Dispersão dos NTCs	7
2.2. MICROESTRUTURA DAS MATRIZES CIMENTÍCIAS contendo NTC.....	16
2.3. DURABILIDADE DE MATRIZES CIMENTÍCIAS CONTENDO NTC	23
2.3.1. Corrosão devida à carbonatação	24
2.3.2. Corrosão devida à ação de cloretos	27
2.4. USO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) PARA ANÁLISE DA CORROSIBILIDADE DO CONCRETO ARMADO.....	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1. MATERIAIS	45
3.1.1. Nanotubos de Carbono (NTC)	45
3.1.2. Cimento	45
3.1.3. Agregados.....	45
3.1.4. Aditivo	45
3.1.5. Água	46
3.1.7. Armaduras de Aço	46
3.2. MÉTODOS.....	46
3.2.1. Caracterização dos materiais (1ª Etapa)	47
3.2.1.1. <i>Massa Específica</i>	47

3.2.1.2. <i>Distribuição do Tamanho de Partículas</i>	47
3.2.1.3. <i>Área superficial específica BET</i>	47
3.2.1.4. <i>Composição química (FRX) e mineralógica (DRX)</i>	48
3.2.2. Avaliação da dispersão do NTC (2ª Etapa)	49
3.2.2.1. <i>Análise multicritério</i>	49
3.2.2.2. <i>Análise do Potencial Zeta</i>	53
3.2.2.3. <i>Avaliação complementar da dispersão</i>	54
a) <i>Avaliação físico-mecânica</i>	54
b) <i>Calor de hidratação</i>	56
c) <i>Tempo de pega</i>	57
d) <i>Avaliação da hidratação do cimento Portland</i>	57
e) <i>Distribuição de tamanho de poros (BJH)</i>	58
3.2.3. Dosagem e caracterização do concreto no estado fresco (3º Etapa)	58
3.2.3.1. <i>Abatimento do tronco de cone</i>	59
3.2.3.2. <i>Densidade de massa e teor de ar incorporado</i>	59
3.2.4. Caracterização do concreto no estado endurecido (4º Etapa)	60
3.2.4.1. <i>Resistência Mecânica</i>	60
3.2.4.2. <i>Porosidade e densidade aparentes</i>	60
3.2.4.3. <i>Absorção de água por capilaridade</i>	61
3.2.5. Ensaios de durabilidade do concreto (5ª Etapa)	61
3.2.5.1. <i>Migração de cloretos</i>	62
a) <i>Escolha das amostras e calibração da curva de condutividade</i>	62
b) <i>Ensaio acelerado de migração de cloretos</i>	63
c) <i>Determinação da vida útil</i>	65
3.2.5.2. <i>Resistividade elétrica</i>	66
a) <i>Resistividade elétrica superficial</i>	67
b) <i>Resistividade elétrica volumétrica (UNE 83988-1)</i>	69
3.2.6. Ensaios de corrosibilidade do aço no concreto armado (6ª Etapa)	71
3.2.6.1. <i>Potencial de Corrosão</i>	71
3.2.6.2. <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)</i>	74
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS (1ª ETAPA)	75

4.1.1. Caracterização Física	75
4.1.2. Caracterização química e mineralógica	76
4.2. AVALIAÇÃO DA DISPERSÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO (2º ETAPA).....	79
4.2.1. Análise multicritério e Potencial Zeta	79
4.2.2. Avaliação complementar da dispersão	85
4.2.2.1. <i>Calor de hidratação</i>	85
4.2.2.2. <i>Determinação do tempo de pega</i>	86
4.2.2.3. <i>Avaliação da hidratação do cimento Portland</i>	87
4.2.2.4. <i>Desempenho físico-mecânico e distribuição do tamanho de poros (BJH)</i>	92
4.3. DOSAGEM E CARACTERIZAÇÃO DO CONCRETO NO ESTADO FRESCO (3ª ETAPA).....	98
4.4. CARACTERIZAÇÃO DO CONCRETO NO ESTADO ENDURECIDO (4ª ETAPA).....	99
4.4.1. Porosidade e densidade aparentes e absorção de água por capilaridade	99
4.4.2. Resistência Mecânica	100
4.5. ENSAIOS DE DURABILIDADE DO CONCRETO (5ª ETAPA).....	102
4.5.1. Migração de cloretos e vida útil	102
4.5.2. Resistividade elétrica	108
4.6. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE CORROSIBILIDADE DO AÇO NO CONCRETO ARMADO (6ª ETAPA)	113
4.6.1. Potencial de Corrosão	113
4.6.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	115
5. CONCLUSÕES.....	123
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	127
7. REFERÊNCIAS	129

1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia vem sendo empregada em diversas áreas do conhecimento, no entanto, ainda é incerta a sua influência no desempenho de matrizes cimentícias e a sua eficácia, ao contrário de áreas como biomedicina e eletrônica, em que os nanomateriais são utilizados com sucesso há alguns anos (PAUL *et al.*, 2018).

Iijima (1991) desenvolveu uma forma de carbono com estrutura tubular que possui propriedades intrínsecas (resistência à tração, módulo de elasticidade e outros) superiores aos materiais tradicionais, tornando-o um excelente candidato à utilização como “nanoreforço” de matrizes cimentícias. O nanotubo de carbono (NTC) possui elevados valores de resistência à tração e módulo de elasticidade, sendo, ainda, um excelente condutor elétrico (PARVEEN *et al.*, 2013).

Diversos autores estudaram os efeitos da adição do NTC na resistência mecânica do concreto e os métodos mais eficazes de dispersão destes NTC (MELO, 2009; LACERDA, 2017; PARVEEN *et al.*, 2013; CAMACHO *et al.*, 2014; RASHAD, 2017). As pesquisas desenvolvidas por estes autores indicam que, devido à elevada área superficial dos NTC, há a necessidade de utilização de aditivos à base de policarboxilatos ou surfactantes, com auxílio do banho ultrassônico para que ocorra uma dispersão eficiente. Assim, se bem disperso, o NTC favorece o desempenho mecânico, principalmente a resistência à tração e a resiliência da matriz reforçada. Aydin *et al.* (2018) mostraram que a inserção de NTCs em pastas, argamassas e concretos influencia notavelmente as propriedades mecânicas e a durabilidade.

As estruturas de concreto podem sofrer degradação por diversos mecanismos, trazendo riscos à segurança dos usuários, e demandam a realização de reparos, causando impacto ao meio ambiente devido à utilização de recursos e, conseqüentemente, gerando mais custos. Estes fenômenos de degradação são, geralmente, consequência da ação de substâncias nocivas que penetram por meio dos poros do concreto, alcançando à armadura.

Segundo Ribeiro *et al.* (2010a), nos ambientes urbanos sem concentrações significativas de cloretos, geralmente, a carbonatação é o principal fenômeno desencadeador da corrosão. De acordo com estudos de Vilasboas (2013), estruturas de concreto armado localizadas em regiões litorâneas com ventos

direcionados à região costeira, possuem grandes problemas patológicos em virtude da ação dos íons cloro na despassivação das armaduras

Segundo Grochoski e Helene (2008), mais de 15% dos recursos totais investidos pela indústria da construção civil estão associados a gastos com reparos e manutenção, podendo, em breve, superar os gastos com novas construções. Assim, é crescente a necessidade de desenvolvimento de materiais que aumentem a durabilidade das estruturas de concreto armado contendo NCT.

Os estudos de Shi *et al.* (2012), Siddique (2011), Mota (2016) e Pinto (2016) mostraram que o uso de adições minerais como sílica ativa, metacaulim e cinzas de eucalipto possibilitam um aumento da durabilidade à ação de cloretos, devido ao refinamento dos poros (ações pozolânicas e efeito fíler) e pela presença de aluminatos (no caso do metacaulim), que contribuem para retardar a penetração de cloretos devido à formação de cloroaluminatos. Neste contexto, a utilização do NTC é promissora, pois, sua adição pode reduzir o coeficiente de difusão de cloretos e de CO₂, devido ao refinamento de poros, apesar de poucos estudos focarem nesta questão, conforme destacado por Reales e Toledo Filho (2017).

Pesquisas recentes (TAFESSE *et al.*, 2021; PARK *et al.*, 2018) avaliaram a influência do NTC na resistividade elétrica de concretos, no entanto, não avaliaram como este parâmetro poderia afetar a durabilidade de estruturas e se as referências normativas disponíveis (AASHTO TP 95-14 e COST 509) são aplicáveis a concretos contendo este novo material. Ensaios de impedância também foram empregados em estudos das matrizes contendo NTCs, no entanto, estes ensaios não estavam voltados à análise da corrosibilidade do aço embutido nestes materiais (TAFESSE *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2016).

Conforme revisão do estado-da-arte sobre este tema realizada por Silvestro e Gleize (2020), os estudos que abordaram a incorporação de NTC em matrizes cimentícias focam na utilização destas nanopartículas em pastas e argamassas, havendo, assim, poucos trabalhos que abordam o uso em concretos. Assim, a necessidade de estudos que analisem a durabilidade de concretos contendo NTC se torna evidente, principalmente quanto à avaliação dos efeitos na corrosibilidade das estruturas de concreto armado. Desta forma, estas pesquisas podem fornecer ao meio científico resultados que contribuam para a utilização deste material de forma adequada, quando destinado a fins estruturais, contemplando os critérios de desempenho e vida útil desejados.

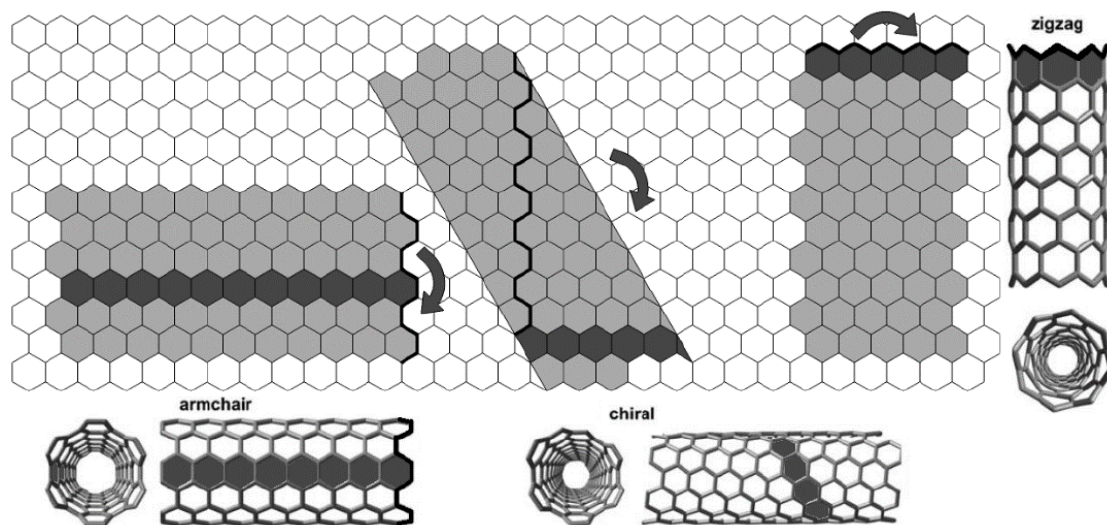
Desta forma, este trabalho visa avaliar a influência dos NTC nas propriedades físico-mecânicas, de hidratação e na durabilidade de matrizes cimentícias, quanto à penetração de cloretos, utilizando, principalmente, técnicas eletroquímicas para avaliação da qualidade do concreto e de evolução do processo corrosivo do aço.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. NANOTUBOS DE CARBONO (NTC)

A descoberta dos nanotubos de carbono (NTC) foi atribuída ao cientista japonês Sumio Iijima, que publicou um artigo, na revista *Letters to Nature*, em 1991 (IIJIMA, 1991). A estrutura do NTC consiste em uma longa folha de grafeno, em um arranjo hexagonal, enrolado em formato de tubos que possuem diâmetros da ordem de nanômetros (10^{-9} m). A depender do sentido no qual a camada (ou folha) é enrolada (*zig-zag*, *armchair* ou *chiral*), formam-se, então, os NTCs, conforme Figura 2.1 (RASHAD, 2017). Dependendo da quiralidade, os NTCs podem ser condutores metálicos (muitas vezes denominados como NTCs metálicos) ou semicondutores (MALIK *et al.*, 2008).

Figura 2.1. Diferentes formas de enrolar folhas de grafite para formar NTC.



Fonte: Adaptado de Piao (2014).

No processo de síntese utilizada por Iijima (1991), foram obtidos NTCs com alta relação comprimento/diâmetro e paredes múltiplas (NTCPM), que consistem em várias camadas de carbono sobrepostas, com separação de aproximadamente 0,34 nm. Esse pesquisador também observou a existência de NTCs de parede simples (NTCPS), que consistem em uma única folha de grafite enrolada perfeitamente em um tubo cilíndrico.

A Tabela 2.1 apresenta diversos valores de diâmetros e comprimentos de NTCs utilizados em diferentes trabalhos.

Tabela 2.1. Fatores de forma (L/d) dos NTCs utilizados em diversas pesquisas (d representa o diâmetro e L o comprimento dos NTCs).

Parâmetro	Melo (2009)	Li <i>et al.</i> (2005)	Batiston (2007)			Yakovlev <i>et al.</i> (2006)
			[TIPO 1]	[TIPO 2]	[TIPO 3]	
d (nm)	10-100	10-30	40-60	40-70	240-500	>100
L (µm)	800-900	0,5-500	0,5-2	5-15	5-40	>20
L/d	80.000-90.000	17-50.000	8-50	71-375	10-167	>200

Fonte: Melo (2009).

As propriedades físico-mecânicas dos NTCs são únicas, sendo extremamente resistentes e consideravelmente dúcteis e, por isso, este material possui um grande leque de possibilidades para potenciais aplicações. Parveen *et al.* (2013) descrevem que os NTCs possuem propriedades excepcionais, com módulo de elasticidade igual a, aproximadamente, 1,4 TPa (1400 GPa), resistência à tração superior a 100 GPa e elevada condutividade elétrica. Além disso, os NTCs são flexíveis e apresentam elevado alongamento na ruptura (20 a 30%).

Diante dessas propriedades, o NTC é considerado o material mais resistente já descoberto, tendo um grande potencial de ser incorporado em matrizes, objetivando melhorar as propriedades físicas e mecânicas, tanto de metais (CHEN, 2000; GEORGE, 2005; THOSTENSON *et al.*, 2001), quanto de cerâmicas (FLORES *et al.*, 2018; FOLDYNA *et al.*, 2016; NOCHAIYA E CHAIPANICH, 2011).

2.1.1. Produção de nanotubos de carbono

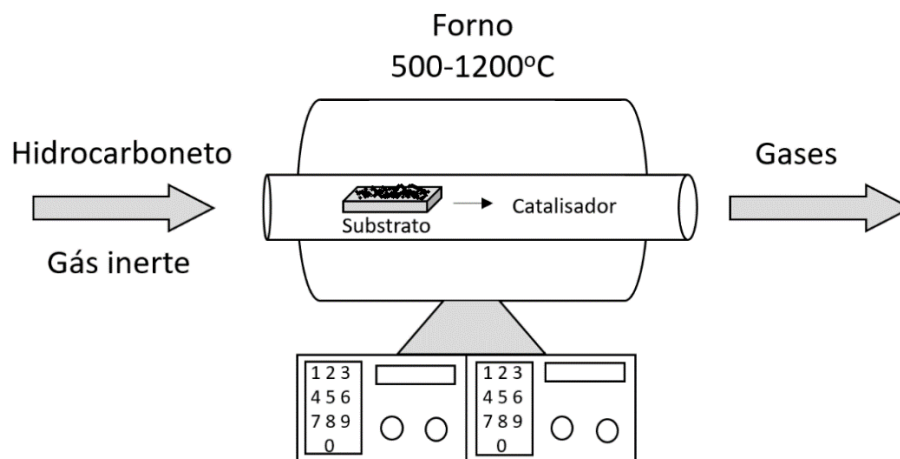
A síntese dos NTCs ainda é um recorrente objeto de estudo. Os métodos de produção consistem em aplicar determinadas taxas de energia em matérias-primas que contêm grandes concentrações de carbono para que os átomos desse elemento sejam liberados e, na presença de um catalizador, se organizem em tubos nanométricos (LUDVIG *et al.*, 2010).

Dentre os diversos processos de síntese do NTC, o método de deposição química da fase vapor ou *chemical vapor deposition* (CVD) é o mais utilizado,

devido ao custo relativamente baixo para uma produção em larga escala deste material, apesar do processamento ainda não estar amadurecido em relação aos seus parâmetros de temperatura, catalizador e fonte de carbono (KUMAR e ANDO, 2010).

No processo de produção por CVD, ilustrado na Figura 2.2, é criado um ambiente de elevada temperatura (entre 500 e 1200°C) no qual o material que será a fonte de carbono (hidrocarboneto), em fase gasosa, sofre uma transformação devido ao aquecimento. Esta transformação é acelerada devido à presença de elementos como Fe, Ni ou Co que atuam como catalisadores. O carbono, após atingir a solubilidade limite na partícula do catalisador, se cristaliza, crescendo em forma de rede cilíndrica com o catalisador nas extremidades. O diâmetro do NTC variará em função do tamanho da partícula do metal aderido em uma das suas extremidades. Não existem restrições quanto ao comprimento dos NTC produzidos, que dependerá das condições específicas do método de síntese, temperatura, tempo de residência, entre outros (LADEIRA, 2007).

Figura 2.2. Ilustração esquemática do processo de produção de nanotubos de carbono (NTCs) por deposição de vapor químico (CVD).



Fonte: Adaptado de Endo *et al.* (1993).

2.1.2. Dispersão dos NTCs

O método físico mais utilizado para combater a aglomeração e a sedimentação de nanomateriais em dispersão aquosa é a dispersão ultrassônica. Ao utilizar um dispersor ultrassônico, um campo acústico é aplicado em um líquido, resultando na interação entre este campo e pequenas bolhas presentes. Esse

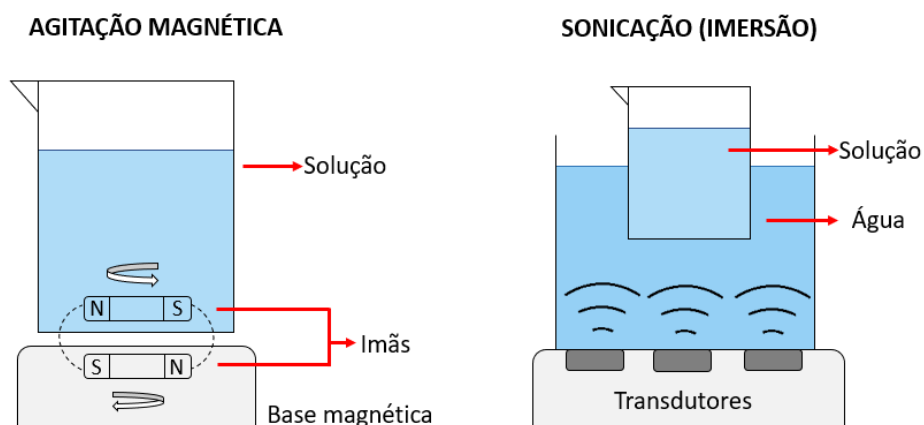
processo é conhecido como cavitação acústica, que consiste no crescimento de microbolhas de vácuo (CRUM, 1984), provenientes da indução de uma determinada energia na solução, através de ondas de altas frequência. Com isso, em função do seu crescimento, as bolhas atingem um raio crítico que, ao ser ultrapassado, gera uma determinada instabilidade, levando, então, a um crescimento da bolha até um raio máximo.

Esse processo é finalizado com um colapso das bolhas, com geração de ondas de energia. Conseqüentemente, é produzida uma grande quantidade de energia, que promove a movimentação da partícula no interior da solução, promovendo a dispersão das partículas na suspensão.

A metodologia do uso da cavitação acústica varia a depender do equipamento a ser utilizado. Comumente, é possível utilizar cubas ultrassônicas, configuradas para frequências nominais entre 20 e 40 kHz, e o tempo de submissão da solução em ondas ultrassônicas entre 10 a 60 minutos (HAWREEN *et al.*, 2018; JIANG *et al.*, 2018; MARCONDES, 2014).

Outro método físico comumente utilizado é a agitação magnética por meio da inversão de polaridade de um apoio magnético, que faz girar um ímã dentro da solução, ocasionando a dispersão das partículas, por meio de forças centrífugas. A Figura 2.3 representa os métodos de dispersão físicos mais utilizados.

Figura 2.3. Métodos físicos de dispersão de nanopartículas.



Fonte: Adaptado de Pacheco (2016).

Como visto nos estudos de Parveen *et al.* (2013), a dispersão por meio de banho ultrassônico não é eficaz para uma desaglomeração efetiva dos NTCs em água. Entretanto, a utilização de aditivos superplastificantes ou surfactantes ou da

funcionalização dos NTC contribuem para a dispersão destas partículas (MELO, 2009).

Os métodos químicos de dispersão são utilizados para mudar a energia superficial dos nanomateriais, melhorando seu caráter hidrofílico (afinidade com a água) e a aderência, reduzindo, assim, a tendência dos NTCs se aglomerarem na solução. Portanto, estes métodos consistem na modificação covalente ou não-covalente da superfície, em que átomos ou moléculas podem ser adsorvidos ou ligados aos nanomateriais, alterando as propriedades originais.

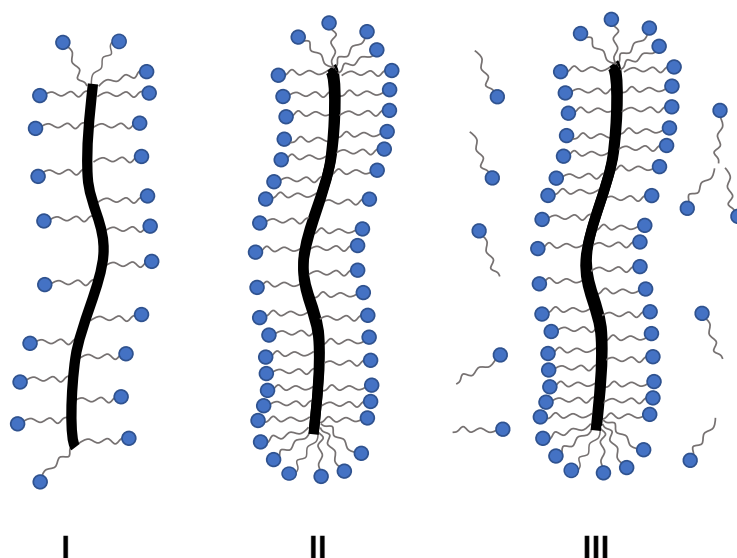
Diante disso, a modificação não-covalente consiste em dispersar o nanomaterial em aditivos plastificantes (HAWREEN *et al.*, 2018; MAKAR *et al.*, 2005) ou surfactantes (CRUM, 1984; LEONHARDT *et al.*, 2012).

Os surfactantes são compostos por grupos polares e apolares e, por isso, adsorvem na interface entre fases imiscíveis, como óleo e água, ar e água ou partículas e solução, atuando para reduzir a tensão superficial. A característica estrutural distinta de um surfactante se origina de sua “dualidade”: a região hidrofílica da molécula ou o grupo da cabeça polar; e a região hidrofóbica ou o grupo da cauda, que geralmente consiste em uma ou poucas cadeias de hidrocarbonetos. Os surfactantes são classificados de acordo com a carga de seus grupos de cabeça em: catiônicos, aniônicos e não iônicos (VAISMAN *et al.*, 2006).

Os surfactantes têm a capacidade de cobrir as partículas e induzir repulsões eletrostáticas que podem contrabalancear as ligações de van der Waals, prevenindo a aglomeração. O comportamento de adsorção dos surfactantes nos tubos pode ser visualizado no esquema apresentado na Figura 2.4.

Quando são utilizados baixos teores de surfactantes, pode ocorrer o cobrimento insuficiente da superfície das nanopartículas, como demonstrado na etapa I e, nesse caso, a dispersão seria prejudicada pela aglomeração dos tubos. Além disso, quando o surfactante atinge uma concentração ótima, as nanopartículas são completamente encobertas pelas moléculas de surfactantes, como demonstrado na etapa II, reduzindo a interação individual entre os tubos e contribuindo da melhor forma para dispersão, pois, o encobrimento dos nanotubos impede a formação de novos aglomerados pela repulsão eletrostática gerada por esta camada. Por fim, conforme demonstrado na etapa III, a formação de multicamadas de surfactantes não contribui para a dispersão em água e pode até levar à reaglomeração das partículas (SOBOLKINA *et al.*, 2012).

Figura 2.4. Representação da adsorção de surfactantes na superfície dos nanotubos de carbono (NTCs).



Fonte Adaptado de Sobolkina *et al.* (2012)

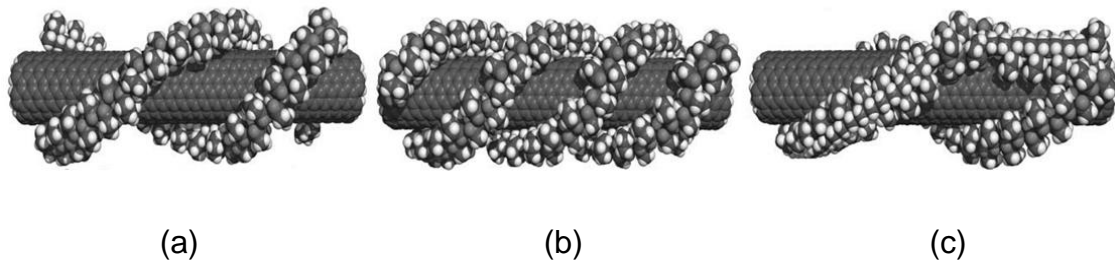
A adsorção de surfactantes em superfícies inorgânicas e orgânicas geralmente depende das características químicas das partículas, das moléculas do surfactante e do solvente. Assim, a força motriz para a adsorção de surfactantes iônicos em superfícies carregadas são as atrações Coulombianas, que são formadas, por exemplo, entre o grupo principal com carga positiva do surfactante e a superfície sólida, com carga negativa. O mecanismo pelo qual os surfactantes não iônicos adsorvem em uma superfície hidrofóbica é baseado em uma forte atração entre a superfície sólida e a região hidrofóbica (ou cauda) do surfactante (VAISMAN *et al.*, 2006).

Paralelo a isso, o cobrimento de nanopartículas por aditivos plastificantes segue princípios semelhantes aos dos surfactantes que, numa solução aquosa, visam a eliminação da interface hidrofóbica entre as partículas.

O envolvimento de nanopartículas por polímeros solúveis em água é um fenômeno impulsionado por uma força motriz termodinâmica que elimina a interface hidrofóbica entre as partículas e o meio aquoso, resultando em uma geometria helicoidal, conforme representado na Figura 2.5 (O'CONNELL *et al.*, 2001). Apesar de não absorverem água, os NTCs interagem com os grupos apolares do aditivo superplastificante à base de policarboxilato, facilitando sua dispersão (COLLINS *et al.*, 2012). Para serem eficazes, as camadas adsorvidas devem ter espessura e

densidade suficientes para superar a atração de van der Waals e devem ser fortemente ancoradas para evitar a dessorção durante as colisões das partículas (BOGAS *et al.*, 2019).

Figura 2.5. Exemplos de arranjos da funcionalização com encobrimento polimérico. Comportamento de: (a) hélices duplas; (b) hélices triplas e; (c) um arranjo de camadas paralelas e aleatoriamente distribuídas.



Fonte: O'Connell *et al.* (2001).

Segundo Bogas *et al.* (2019), apesar de reduzir a estabilidade de soluções, o efeito do pH básico nas dispersões de NTC é menos severo em suspensões estabilizadas com aditivo à base de policarboxilato. Isso ocorre em razão da sua baixa tendência à hidrólise do policarboxilato, permitindo, assim, grande tolerância a níveis extremos de pH e à alta concentração de eletrólitos.

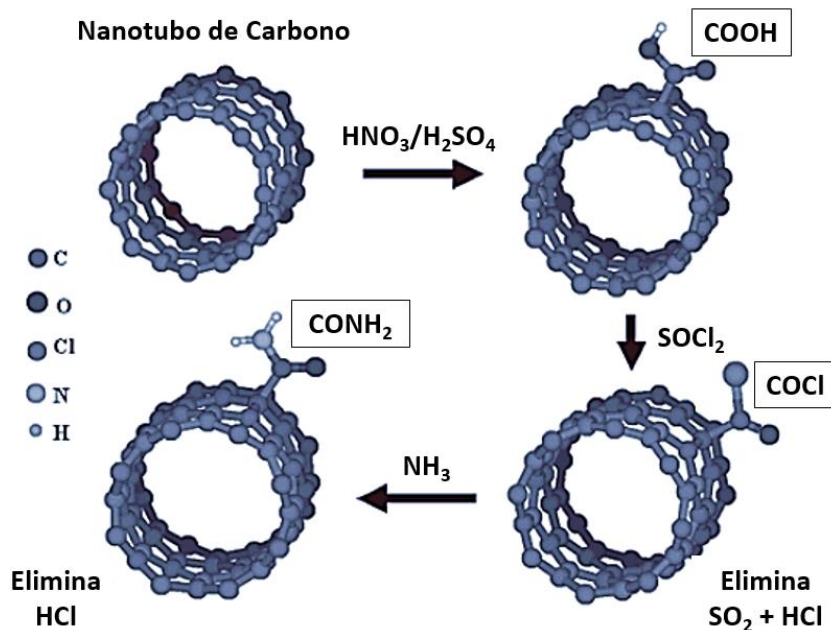
A funcionalização covalente pode gerar nanomateriais com propriedades eletrônicas e mecânicas consideravelmente diferentes dos não funcionalizados, devido à modificação da estrutura dos tubos, por meio de suas paredes e pontas, facilitando a sua interação com outras matrizes (SOUZA FILHO e FAGAN, 2007).

Dentre os métodos de funcionalização do NTC, a funcionalização covalente é bastante pautada pela capacidade de inserir, na superfície das partículas, grupos químicos unidos por ligações covalentes. Dentre as possibilidades existentes, o grupo funcional mais utilizado em funcionalizações é o grupo carboxílico (-COOH), como representado na Figura 2.6 (SOUZA FILHO e FAGAN, 2007).

Segundo Collins *et al.* (2012), a funcionalização covalente realizada com ácido nítrico, visando a aderência da carboxila (-COOH), pode gerar danos à estrutura do NTC utilizado, sendo recomendada a utilização de NTC sem funcionalização covalente e dispersos em superplastificantes à base de policarboxilato, já que os

grupos apolares dentro da molécula do policarboxilato dispersam os NTC, enquanto os grupos polares dispersam cimento e água, criando, assim, dispersões estáveis.

Figura 2.6. Representação da rota química usada para anexar os grupos COOH em NTCs e, posteriormente, transformá-los em radicais.



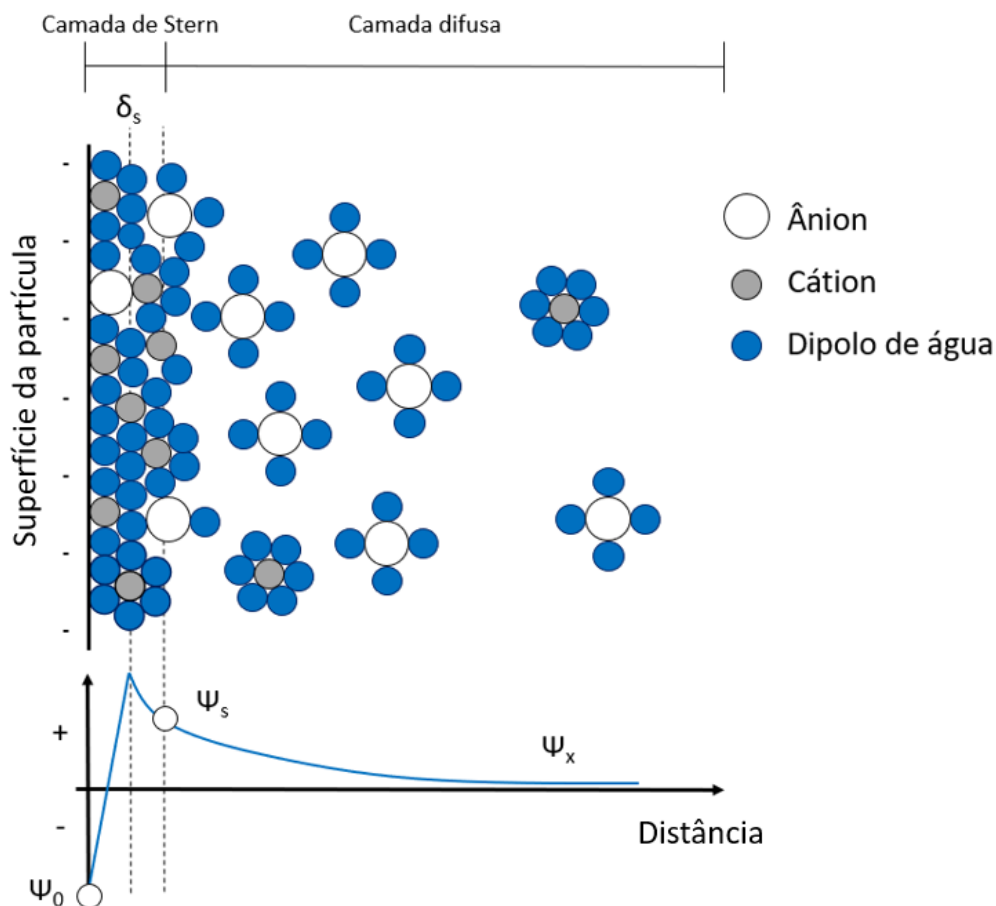
Fonte: Souza Filho e Fagan (2007).

Reales *et al.* (2018) analisaram a dispersão de NTC em matrizes cimentícias, utilizando surfactantes e água. No entanto, tem sido relatado que as dispersões com surfactantes podem retardar a reação de hidratação do cimento, atrasando o final do período de indução. Em virtude disso, Bogas *et al.* (2019) recomendam a utilização dos policarboxilatos e uso do banho ultrassônico, a fim de promover uma dispersão mais eficiente.

As superfícies das partículas sólidas estão normalmente expostas a um grande número de ligações atômicas incompletas. Por isso, as partículas inseridas em meio aquoso desenvolvem cargas superficiais que geram um potencial elétrico superficial positivo ou negativo (PANDOLFELLI *et al.*, 2000). Este potencial elétrico oriundo das partículas sólidas no meio aquoso atrai os íons de carga contrária existentes na solução ao seu redor, formando uma camada denominada camada de Stern, reduzindo o potencial elétrico de superfície (Ψ_0) (Figura 2.7). Estes íons irão atrair contra-íons para regiões próximas à partícula, formando uma camada denominada camada difusa (PANDOLFELLI *et al.*, 2000).

Na camada difusa existe um contorno imaginário onde íons e partículas formam uma camada estável, sendo este contorno o plano de deslizamento. O potencial num ponto deste contorno, que se move como parte da partícula, é o Potencial Zeta (Ψ_s) (ANDRADE, 2010), que indica o grau de repulsão entre duas partículas adjacentes em uma dispersão. Assim, um Potencial Zeta elevado irá confirmar a estabilidade de um elemento disperso e, quando o potencial é baixo, a atração excede a repulsão e tenderá a ocorrer floculação (SEZER e KOÇ, 2018).

Figura 2.7. Modelo elétrico da camada de Stern e camada difusa em uma superfície.



Fonte: Adaptado de Lowke e Gehlen (2017).

A determinação do Potencial Zeta de nanomateriais pode ser realizada a partir da medição da mobilidade eletroforética. As dispersões são colocadas em uma célula de medição, denominada cubeta, equipada com um par de eletrodos banhados a ouro colocados a uma distância conhecida um do outro. Assim, devido a aplicação de um campo elétrico, as partículas são submetidas a duas forças opostas, sendo uma força eletrostática que os atrai em direção ao eletrodo de carga

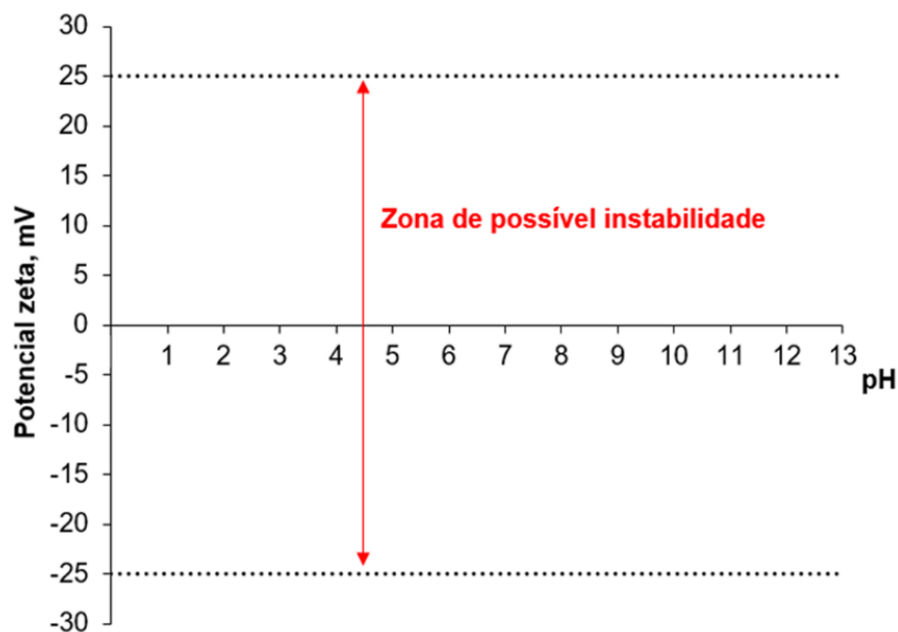
oposta e uma força de atrito devido à viscosidade do meio que tende a se opor ao seu deslocamento em direção ao eletrodo de carga oposta. Quando o sistema entra em equilíbrio, as partículas carregadas se movem uniformemente a uma velocidade constante que corresponde à sua mobilidade eletroforética, μ_{ep} (VARENNE *et al.*, 2015). O Potencial Zeta (ψ_s), de nanopartículas dispersas pode ser deduzida a partir da mobilidade eletroforética dos nanomateriais com base expressão de Henry, mostrada na Equação 2.1.

$$\mu_{ep} = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \psi_s \cdot f(ka)}{3 \cdot \eta} \quad \text{Equação 2.1}$$

Na qual $f(ka)$ é a função de Henry, que para suspensões aquosas e com baixa concentração é igual a 1,5, ε é a constante dielétrica e η é a viscosidade do meio.

Srinivasan *et al.* (2010) e Bogas *et al.* (2019) afirmam que para manter uma suspensão em estado estável, os valores absolutos do Potencial Zeta devem ser, em módulo, superiores a 25 mV, como mostra a Figura 2.8.

Figura 2.8. Zona na qual ocorre a possibilidade de aglomeração de partículas, com base no Potencial Zeta.



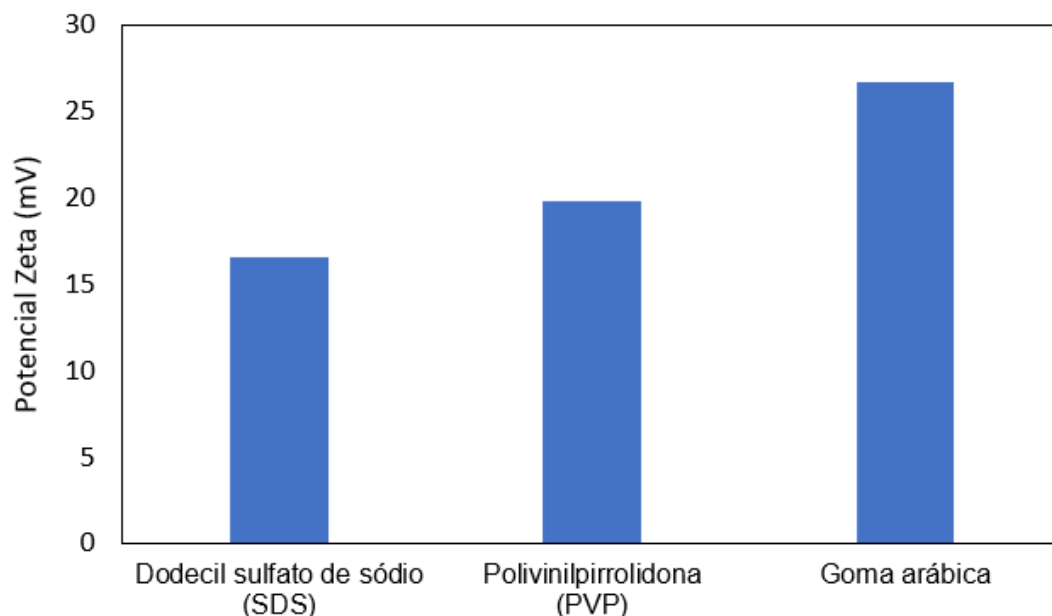
Fonte: O autor

A Figura 2.9 mostra os valores do Potencial Zeta de NTCs dispersos em soluções com diferentes tipos de surfactantes. Pode-se verificar que, entre os dispersantes avaliados, a goma arábica foi o surfactante mais eficaz para a dispersão dos NTCs, já que produz o maior valor de Potencial Zeta, igual a 26,7 mV (SEZER e KOÇ, 2018).

O Potencial Zeta é uma técnica eficiente para avaliar a qualidade de dispersões ou para determinar o teor ótimo de dispersantes a serem utilizados. Esta técnica possibilita elaborar curvas de potencial com variação do pH com intuito de analisar a eficiência da dispersão em meios específicos, como o meio alcalino das matrizes cimentícias (pH aproximadamente igual a 13).

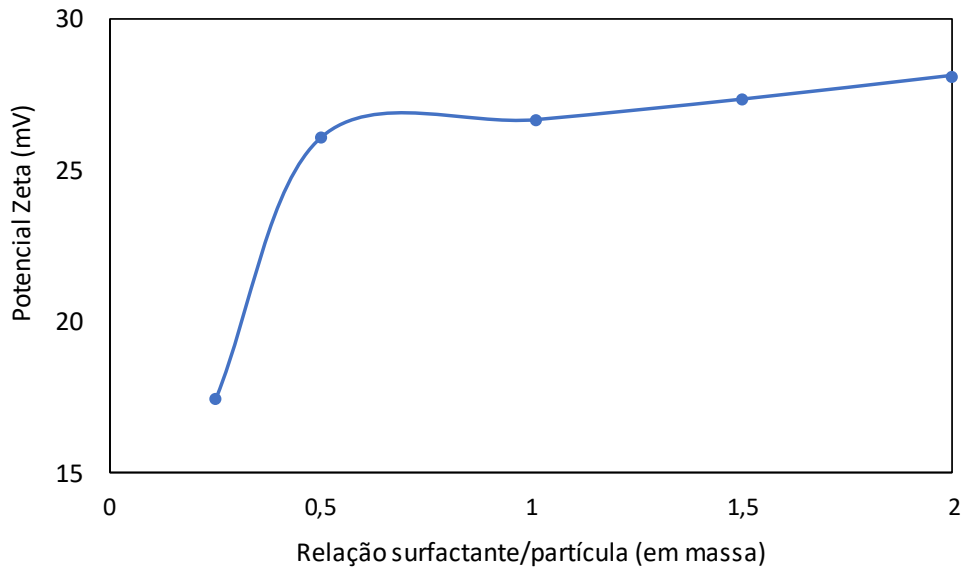
O Potencial Zeta pode ser utilizado, também, para identificação de teores ótimos de dispersantes. Conforme se observa na Figura 2.10, para proporções superiores a 1:1 (surfactante : NTC), a estabilidade não melhora de forma significativa com o aumento do teor de surfactante. Por outro lado, uma concentração muito baixa de surfactante (0,25, isto é 1:4) não é suficiente para estabilizar a dispersão (SEZER e KOÇ, 2018).

Figura 2.9. Valores de Potencial Zeta dos nanotubos de carbono, em função do tipo de surfactante utilizado na dispersão.



Fonte: Sezer e Koç (2018).

Figura 2.10. Valores de Potencial Zeta de fluidos contendo nanotubos de carbono em função do teor de goma arábica utilizado como dispersante.



Fonte: Sezer e Koç (2018).

2.2. MICROESTRUTURA DAS MATRIZES CIMENTÍCIAS CONTENDO NTC

As matrizes cimentícias, tais como argamassas e concretos, são constituídas por agregados, cimento Portland, aditivos, adições e água. Com o intuito de deixar o concreto trabalhável, a quantidade de água adicionada à mistura é muito maior do que a necessária para a completa hidratação do cimento. Esta água em excesso, ao evaporar, deixa vazios ou poros, que têm grande importância na durabilidade do concreto. É através dos caminhos formados por estes poros interconectados que os contaminantes nocivos ao concreto armado penetram no material, causando efeitos deletérios como a redução do pH do concreto ou por conduzir solução contendo cloretos, que agem como catalisador da corrosão do aço.

Conforme destacado por Riberio (2010), os poros existentes nos materiais cimentícios são classificados, segundo a sua dimensão, como: poros de compactação, devido ao adensamento da massa; poros de ar incorporado, presentes em função de aditivos incorporadores de ar; poros capilares, formados devido à saída da água livre presente na massa; e poros de gel, formados por meio da retração química do cimento e formação e precipitação dos hidratos na pasta. Para Haung *et al.* (2015), os poros capilares podem ser classificados como

pequenos ou grandes devido à sua variação de tamanho, cujos valores, incluindo a variação dos poros capilares, são apresentados na Tabela 2.2.

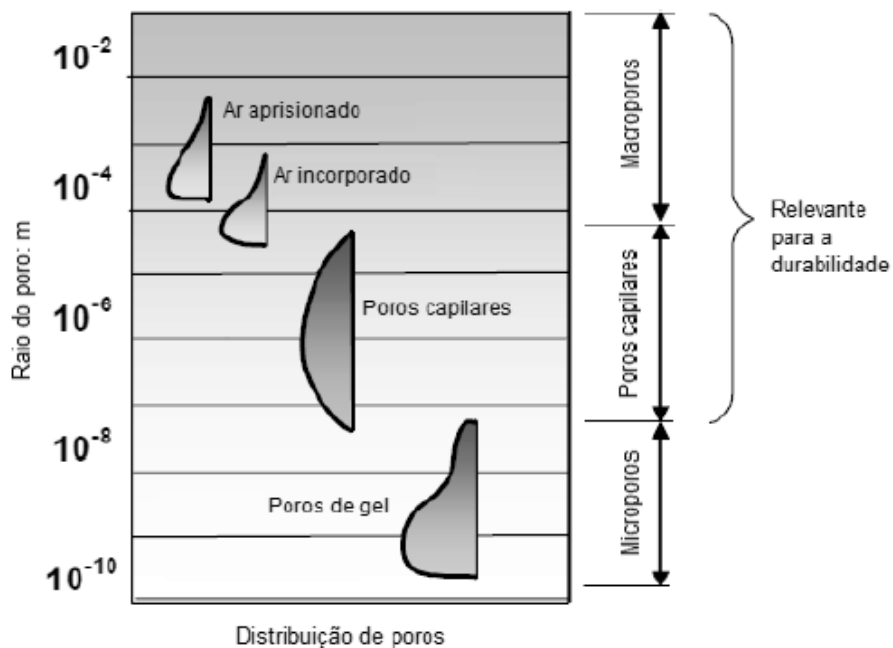
Tabela 2.2. Dimensões dos tipos de poros existentes nos materiais.

Tipos de poros	Dimensões (nm)
Poros de ar incorporado	$> 10^4$
Poros capilares grandes	50 a 10^4
Poros capilares pequenos	2,5 a 50
Poros de gel C-S-H	$< 2,5$

Fonte: Haung *et al.* (2015).

Por possuírem tamanhos muito pequenos e por serem formados isoladamente, os poros de gel não são tão importantes no estudo da durabilidade das matrizes cimentícias. A Figura 2.11 apresenta, de forma esquemática, os tipos de poros presentes nas matrizes cimentícias.

Figura 2.11. Distribuição dos tamanhos de poros presentes no concreto.

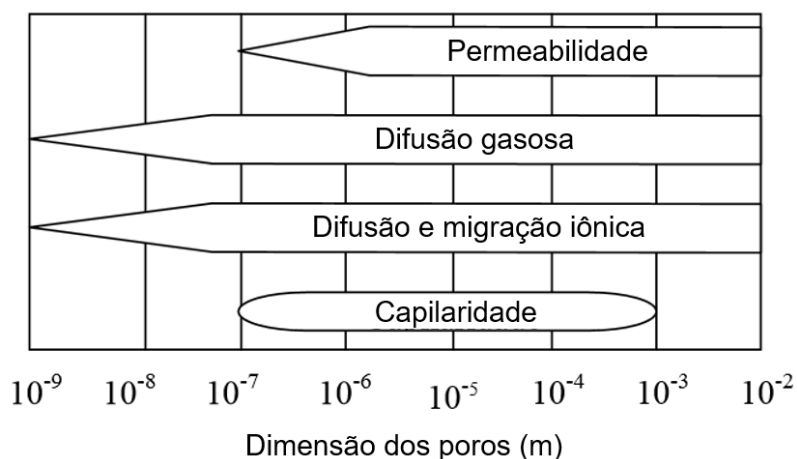


Fonte: Adaptado de CEB Nº 183 (1997).

O tamanho dos poros influencia diretamente no tipo de mecanismo que irá transportar o agente externo ao interior do concreto. A associação entre os tamanhos de poros e o mecanismo de transporte preponderante é apresentada na Figura 2.12, na qual pode ser observada a importância dos poros capilares e

macroporos para a durabilidade. Por formarem caminhos intercomunicáveis, estes são os maiores responsáveis por favorecer a entrada dos agentes externos nos concretos, possibilitando o transporte por meio da permeabilidade, absorção capilar e difusão.

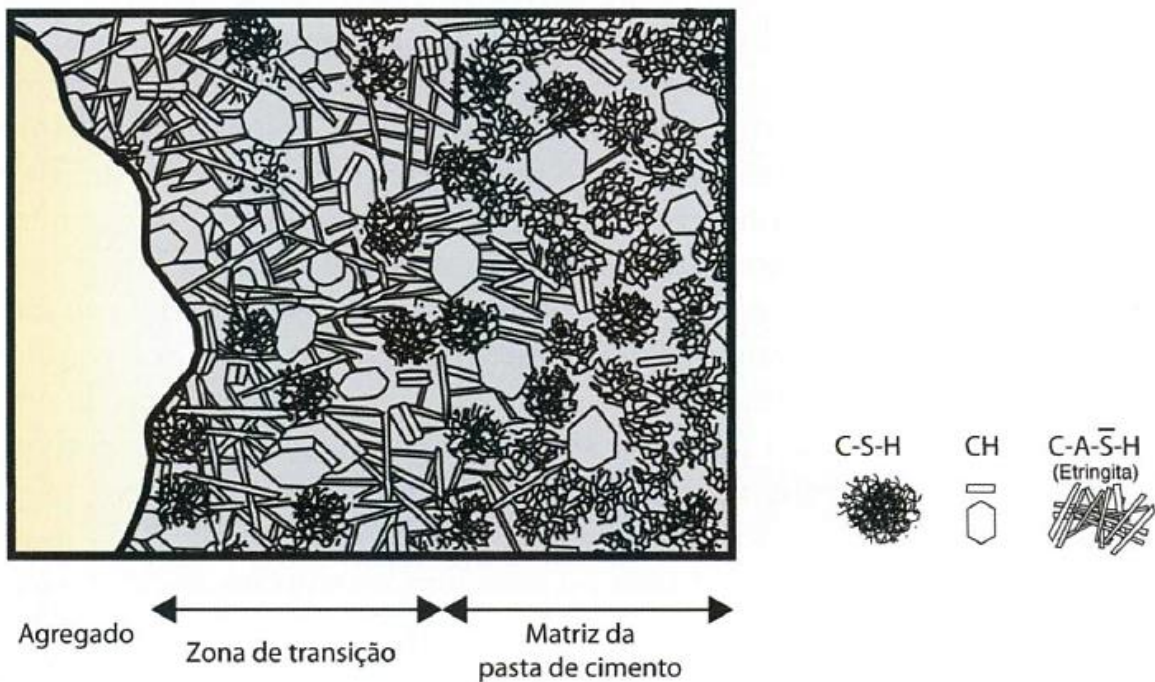
Figura 2.12. Mecanismo predominante de transporte de massa em função das dimensões dos poros.



Fonte: Meng (1994).

A microestrutura do concreto pode ser dividida em três zonas distintas, sendo elas, a zona da pasta (matriz), a zona do agregado e, por último, uma zona intermediária, que possui alta importância para a durabilidade do material, denominada de zona de transição. Apesar de possuir constituição semelhante à da matriz, a zona de transição (Figura 2.13) é a região com maior quantidade de defeitos do concreto, devido à formação de uma película de água adsorvida pelo agregado que faz com que esta zona possua elevada relação água/cimento e, conseqüentemente, maior porosidade em comparação ao restante da matriz (OLLIVIER, 1995; MEHTA e MONTEIRO, 2014). Esta película adsorvida contribui para a cristalização do hidróxido de cálcio e da etringita, que possuem dimensões maiores quando comparadas às dos outros cristais formados durante a hidratação e orientação das fases hidratadas (principalmente as placas de portlandita) nesta região de transição, contribuindo para a diminuição da densidade desta zona. Segundo Yang (2013) e Ollivier (1995), a extensão da zona de transição varia de 20 μm a 30 μm .

Figura 2.13. Representação esquemática das zonas existentes no concreto.



Fonte: Mehta e Monteiro (2014).

Esta zona de interface possui grande influência no transporte de contaminantes, como, por exemplo, os íons cloro, que difundem pelo concreto, principalmente por estas zonas de maior porosidade, atingindo profundidades maiores e reduzindo, assim, a durabilidade do concreto armado.

Os NTCs podem alterar significativamente a microestrutura da pasta e este é um dos principais motivos para a melhoria das propriedades mecânicas da matriz. Nochaiya e Chaipanich (2011) verificaram uma redução de 4,5% na porosidade da matriz cimentícia com a adição de 1% de nanotubos de carbono, em relação à massa de cimento. A diminuição da porosidade ocorreu devido ao preenchimento dos poros (principalmente aqueles com tamanhos inferiores a 50 nm) pelos NTCs, resultando, assim, em uma microestrutura mais densa do que a matriz sem nanotubos. Além disso, também foi observada pelos autores uma boa interação entre os produtos de hidratação e os NTCs dispersos, que foram identificados preenchendo o espaço entre as partículas de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e as partículas de hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

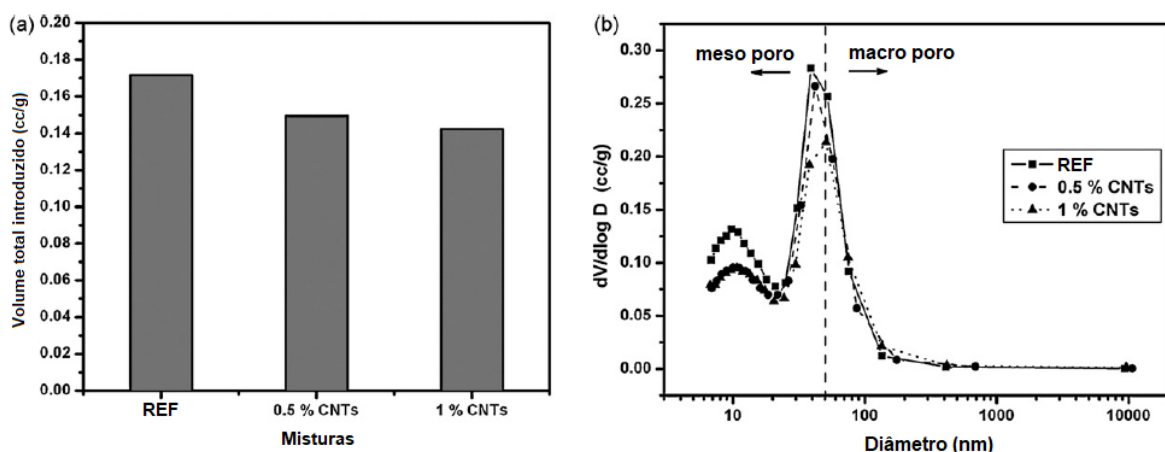
Melo (2009) identificou comportamento semelhante ao adicionar 0,3% de NTC, em relação à massa de cimento, com um aumento de até 12% na resistência mecânica das argamassas produzidas, no entanto, para adições de teores

superiores de NTCs, os ganhos não foram tão expressivos. Segundo a autora, o aumento obtido na resistência à compressão também está relacionado à eficiência da dispersão dos nanotubos na matriz que, se bem realizada, promove interligações com as partículas de silicato de cálcio hidratado, sem a existência de aglomerações pontuais. Isso leva a uma matriz mais densa e que contribui para a obtenção de um material mais resistente.

Nochaiya e Chaipanich (2011) avaliaram o efeito da adição de NTCs na microestrutura da matriz cimentícia, observando considerável redução no volume total de poros da pasta de cimento Portland como consequência da incorporação de NTC nos teores de 0,5% e 1,0%, em relação à massa de cimento (ver Figura 2.14).

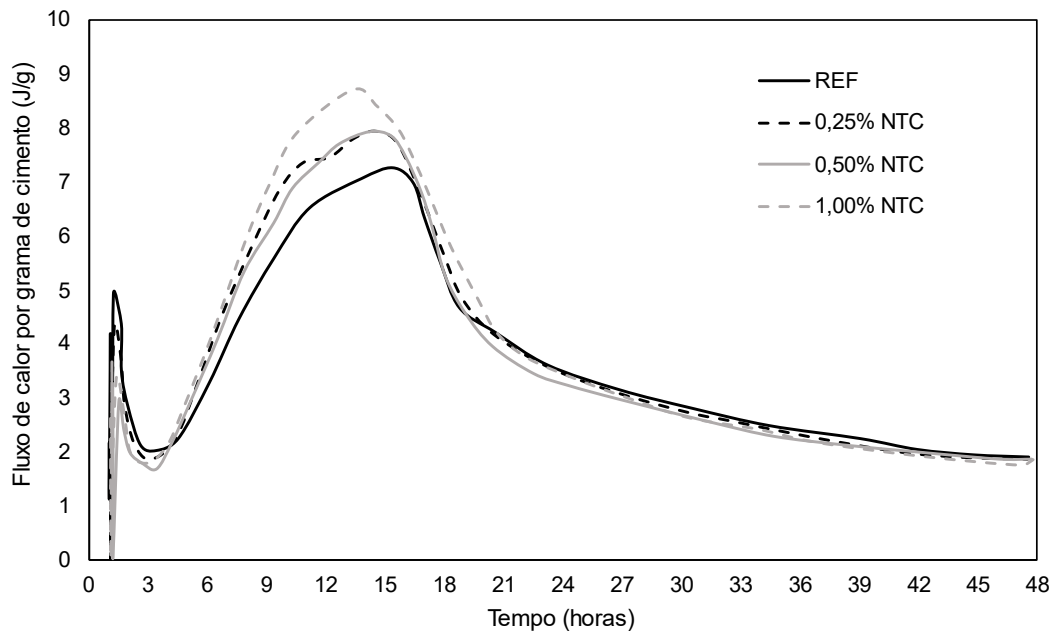
Na Figura 2.15 é apresentado o resultado de um ensaio de calorimetria, realizado com o intuito de avaliar o fluxo de calor de hidratação de pastas de cimento Portland com diferentes teores de NTCs. Nota-se que no estágio de aceleração, o fluxo de calor liberado pelas amostras de cimento foi maior à medida que se aumentou o teor de NTC. Segundo Cui *et al.* (2015), a utilização dos nanotubos de carbono possibilita a formação de pontos de nucleação que promovem a aceleração das reações de hidratação do cimento Portland e, conseqüentemente, maior liberação de calor.

Figura 2.14. (a) Análise do volume total dos poros e (b) distribuição do tamanho dos poros de compósitos cimentícios contendo NTC.



Fonte: Nochaiya e Chaipanich (2011).

Figura 2.15. Fluxo de calor por grama de cimento, para pastas contendo diferentes teores de adição de nanotubos de carbono (NTC).

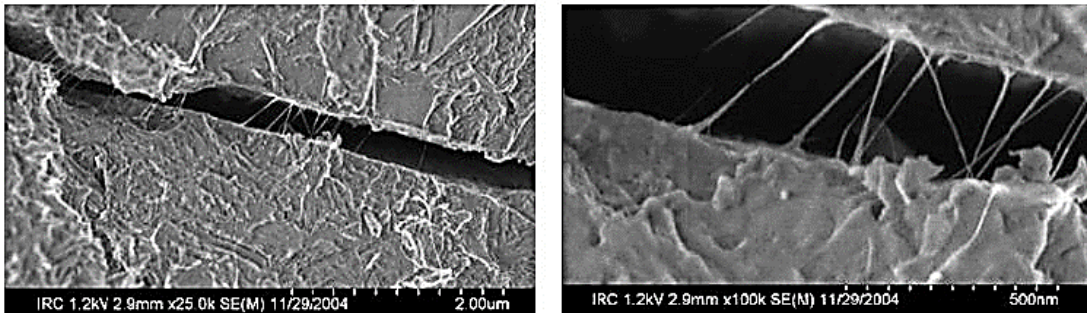


Fonte: Cui, Yang e Memon (2015).

O teor ótimo de utilização de NTCs em matrizes cimentícias é variável e depende da relação comprimento/diâmetro (L/d). No estudo realizado por Camacho *et al.* (2014), ao serem adicionados teores de NTCs que variaram entre 0,05 a 0,50% (com relação L/d superior a 77), não foi verificado ganho significativo no desempenho mecânico para teores de adição de NTCs superiores a 0,05%. Nos estudos de Hawreen *et al.* (2018), o teor ótimo de NTCs com relação L/d entre 300 e 1000 não ultrapassou 0,1%, ocasionando ganho de desempenho, sem alterar significativamente a consistência da matriz no estado fresco.

Pesquisas recentes (REALES e TOLEDO FILHO, 2017; LADEIRA, 2017) mostraram que a adição de nanotubos de carbono em matrizes cimentícias tende a contribuir para o aumento da vida útil e da durabilidade de uma estrutura, por meio de mecanismos distintos. O efeito ponte (Figura 2.16) e a redução da porosidade ajudam a controlar a propagação de fissuras, influenciando diretamente na durabilidade, já que a quantidade de caminhos disponíveis para a penetração de agentes agressivos na matriz é reduzida.

Figura 2.16. Micrografias de matriz cimentícia apresentando efeito ponte gerado por nanotubos de carbono incorporados à matriz cimentícia.



Fonte: Makar *et al.* (2005).

Karpova *et al.* (2021) afirmam que a cinética de hidratação de matrizes cimentícias com incorporação de NTCs não foi profundamente investigada. Os resultados existentes são contraditórios; contudo, a maioria dos estudos identificou que ocorre a aceleração da hidratação.

Souza *et al.* (2020) encontraram redução de 67 min e 57 min nos tempos de pega inicial e final de pasta de cimento Portland, respectivamente, decorrente da adição de NTC de paredes múltiplas produzido diretamente no clínquer. Manzur *et al.* (2016) observaram a redução em 25% no tempo de pega de argamassas contendo NTC.

Conforme observado por Sarvandani *et al.* (2021), a resistência à compressão axial das amostras de argamassa contendo variados teores de incorporação de NTC (0,05 a 0,4%, em massa) foi aumentada de 10,9 a 22,1%, em relação à amostra de referência. O aumento modesto na resistência à compressão axial devido à incorporação de 0,05% de NTC foi atribuída à pequena quantidade de nanopartículas existentes da matriz. Ainda, em maiores concentrações, devido à aglomeração, os NTCs não tiveram influência significativa nas melhorias, quando comparados a teores otimizados de NTC. As melhorias obtidas foram atreladas principalmente a capacidade de controle da fissuração

Ao estudar o emprego de NTC em concretos, Mudasir e Naqash (2021) avaliaram que o abatimento do tronco de cone do concreto no estado fresco foi reduzido em 39,57% quando adicionado NTC. A diminuição do abatimento do concreto nanoestruturado foi atribuída à elevada área superficial e à propriedade de tensão superficial das nanopartículas de NTC. Ainda, os concretos contendo NTC possuíram aumento de resistência à compressão axial em torno de 7%, em

relação a amostra de referência, sendo uma melhoria mais modesta quando comparado a dos outros autores já mencionados (SARVANDANI *et al.*, 2021; MELO, 2009). Esta melhoria foi associada ao efeito de nucleação promovida pelo uso do NTC, favorecendo a formação dos produtos de hidratação, e devido ao efeito de ponte, que combate a propagação de microfissuras.

Siahkouhi *et al.* (2021) apontam que existência de tensões de compressão reduz a resistividade elétrica do meio, devido a redução da distância entre os NTCs, enquanto as tensões de tração aumentam a resistividade, portanto, a aplicação específica do compósito de NTC deve ser considerada durante a produção do compósito de NTC. Ainda, os autores mostraram que a incorporação de NTC em materiais à base de cimento pode preencher fissuras internas na matriz de cimento e proporcionar maior formação de Portlandita e C-S-H, resultando em melhoria das propriedades mecânicas. Ademais, o NTC tem capacidade de costurar as fissuras com aberturas de até metade de seu comprimento.

Por fim, Mohsen *et al.* (2016) estudaram o impacto de diferentes tempos de dispersão do NTC no comportamento de flexão de matrizes cimentícias. Foi identificado uma alta resistência à tração na flexão (19 Mpa), sendo um aumento de aproximadamente 40% para um compósito cimentício reforçado com NTC contendo 0,25% de NTC, em relação à massa de cimento, e dispersado por 60 min.

2.3. DURABILIDADE DE MATRIZES CIMENTÍCIAS CONTENDO NTC

Possibilitar o desenvolvimento de técnicas/produtos que promovam o aumento da durabilidade das estruturas de concreto armado implica diretamente em ganhos econômicos e ambientais. Neste sentido, há uma necessidade de estudos que avaliem a ação de agentes como o dióxido de carbono e os íons cloro nas estruturas de concreto armado.

A corrosão ocasionada pelos íons cloro pode ser definida como um processo de deterioração do material devido à ação química ou eletroquímica do meio ambiente, resultando em perda de massa do material, sem que este íon seja consumido no final da reação (HELENE, 2018). No mecanismo de corrosão devido à ação de íons cloro, têm-se a formação de micropilhas, em que os pites constituem as zonas anódicas, e o filme passivador, a superfície catódica (BAROGHEL-BOUNY *et al.*, 2014).

A maioria das técnicas que tradicionalmente avaliam a durabilidade foram aplicadas a matrizes de cimento contendo nanocompósitos. Contudo, há poucos relatos de que essas técnicas tenham sido aplicadas aos compósitos com NTC e em todos os casos existentes, as melhorias na durabilidade foram associadas a mudanças na estrutura porosa em escalas micrométrica e nanométrica (REALES e TOLEDO FILHO, 2017; CARRIÇO *et al.*, 2018).

Han *et al.* (2013) desenvolveram um estudo abrangente sobre as propriedades de transporte de fluidos em argamassas reforçadas com NTC, verificando que a absorção de água, a permeabilidade à água e a permeabilidade ao gás foram melhoradas com a incorporação de 0,2% de NTC, em relação à massa de cimento.

Ladeira (2017) observou que argamassas fabricadas com cimento proveniente de clínquer produzido com NTC, quando expostas a câmaras de carbonatação, apresentaram redução da difusão do CO₂ o que, conseqüentemente, retarda a carbonatação da matriz cimentícia em cerca de 12,79% para cimentos produzidos a partir destes clínqueres. Carriço *et al.* (2018) obtiveram valores semelhantes, encontrando uma redução de até 16% na espessura carbonatada dos corpos de prova estudados.

Carriço *et al.* (2018) ressaltaram que a incorporação de NTC impactou na redução do coeficiente de difusão de cloretos em cerca de 12%, quando comparado ao concreto de referência. Essa redução estava de acordo com os resultados de absorção de água por imersão, e estes fenômenos foram atribuídos essencialmente ao efeito de nucleação dos NTC que promoveram refinamento dos poros.

Apesar destes estudos indicarem que há uma redução no coeficiente de difusão como consequência da adição de NTC, Kim (2015) constatou um aumento na condutividade elétrica dos corpos de prova ensaiados. Assim, observa-se a necessidade de se avaliarem os efeitos da incorporação de NTC em matrizes cimentícias quanto ao processo corrosivo, visto que este é um fenômeno eletroquímico e diretamente dependente da condução elétrica do meio em análise.

2.3.1. Corrosão devida à carbonatação

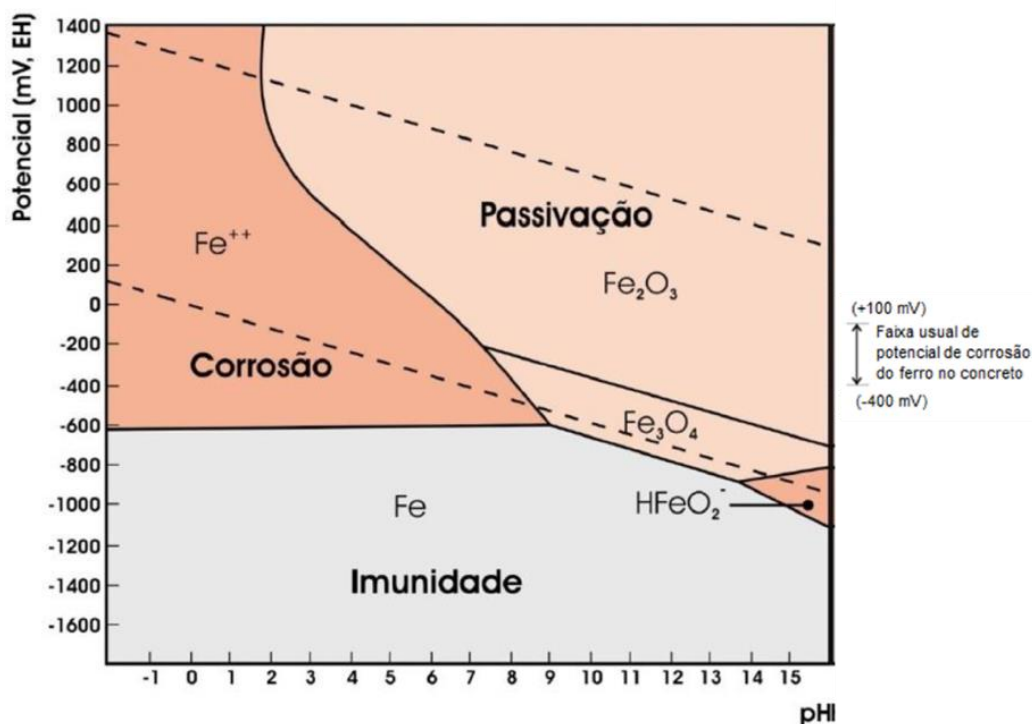
A carbonatação é um processo físico-químico no qual gases ácidos, presentes no ambiente, tendem a neutralizar a fase líquida intersticial do concreto, que está

saturada de hidróxido de cálcio e de outros compostos alcalinos hidratados. Os principais gases ácidos que podem levar à redução do pH da solução existente nos poros do concreto são o gás carbônico (CO_2), o dióxido de enxofre (SO_2) e o gás sulfídrico (H_2S). Esse processo recebe o nome de carbonatação devido à maior incidência do CO_2 nas reações de neutralização (FIGUEIREDO, 2005).

A carbonatação causa a redução do pH da solução presente nos poros da matriz cimentícia, inicialmente igual a aproximadamente 13,0, como consequência da reação do CO_2 com a portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, em presença de água, resultando na formação do carbonato de cálcio (CaCO_3) (RIBEIRO, 2018).

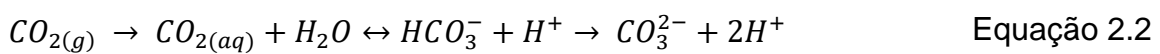
Avaliando a carbonatação de forma isolada, este fenômeno promove benefícios à matriz cimentícia, uma vez que o carbonato de cálcio (CaCO_3) formado possui maior resistência e volume quando comparado à portlandita, garantindo um melhor preenchimento de poros e refinando a matriz cimentícia. Entretanto, avaliando a ação deste fenômeno em estruturas armadas, a carbonatação ocasiona a redução do pH para valores próximos a 8,5 (SINGH e SINGH, 2016), o que leva a armadura presente no interior do concreto a sair do seu estado de passivação, conforme pode ser visto no diagrama de Pourbaix, apresentado na Figura 2.16.

Figura 2.17. Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema ferro-água a 25°C.



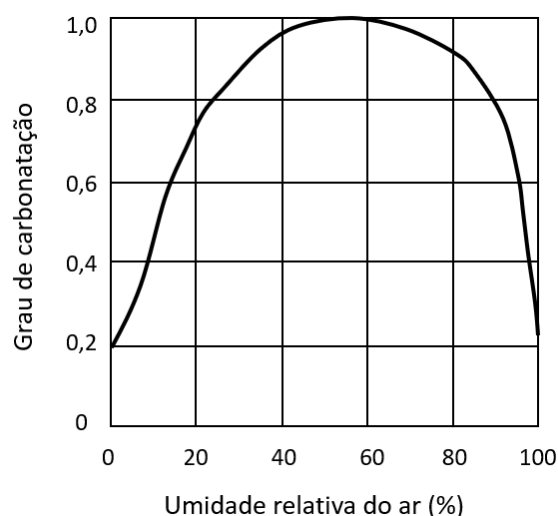
Fonte: Ribeiro (2018).

O mecanismo de carbonatação tem início com a difusão do CO_2 gasoso para o interior do concreto, conforme Equação 2.2, sendo, então, dissolvido na solução dos poros, em ácido carbônico, que é dissociado em íons carbonato. Simultaneamente, íons OH^- e Ca^{2+} são disponibilizados a partir da dissolução do hidróxido de cálcio (Equação 2.3). Por fim, os íons carbonato (CO_3^{2-}) reagem com os íons Ca^{2+} , formando o carbonato de cálcio (Equação 2.4), que possui baixa solubilidade e se precipita dentro dos poros (MONTEMOR *et al.*, 2002; RIBEIRO, 2018).



A velocidade com que a frente de carbonatação avança depende da estrutura da rede de poros do material, bem como das suas condições de umidade relativa, tempo, relação a/c, tipo de cimento, permeabilidade do concreto e cura. O teor de umidade crítico para a ocorrência da carbonatação está compreendido na faixa entre 40% e 80%, conforme mostra a Figura 2.18.

Figura 2.18. Influência da umidade relativa no grau da carbonatação, supondo que a umidade do concreto está em equilíbrio com a umidade ambiental.



Fonte: Venuat e Alexandre *apud* Figueiredo e Meira (2013).

Se os poros estiverem secos, o CO₂ penetra no concreto, no entanto, a carbonatação não ocorre, pois falta água para que as reações se processem. Se os poros estiverem saturados, a carbonatação fica comprometida pela baixa velocidade de difusão do dióxido de carbono na água, que é cerca de 10⁴ vezes menor do que através do ar (RIBEIRO, 2018; FIGUEIREDO, 2005; NEVILLE, 1997).

2.3.2. Corrosão devida à ação de cloretos

A corrosão das armaduras pode ser considerada como a principal forma de deterioração das estruturas de concreto armado, principalmente em ambientes marinhos. Assim, estudos que busquem entender os mecanismos de penetração dos cloretos e suas consequências são estimulados, visando a prevenção da deterioração das estruturas e têm levado a avanços significativos na tecnologia diagnóstica do concreto.

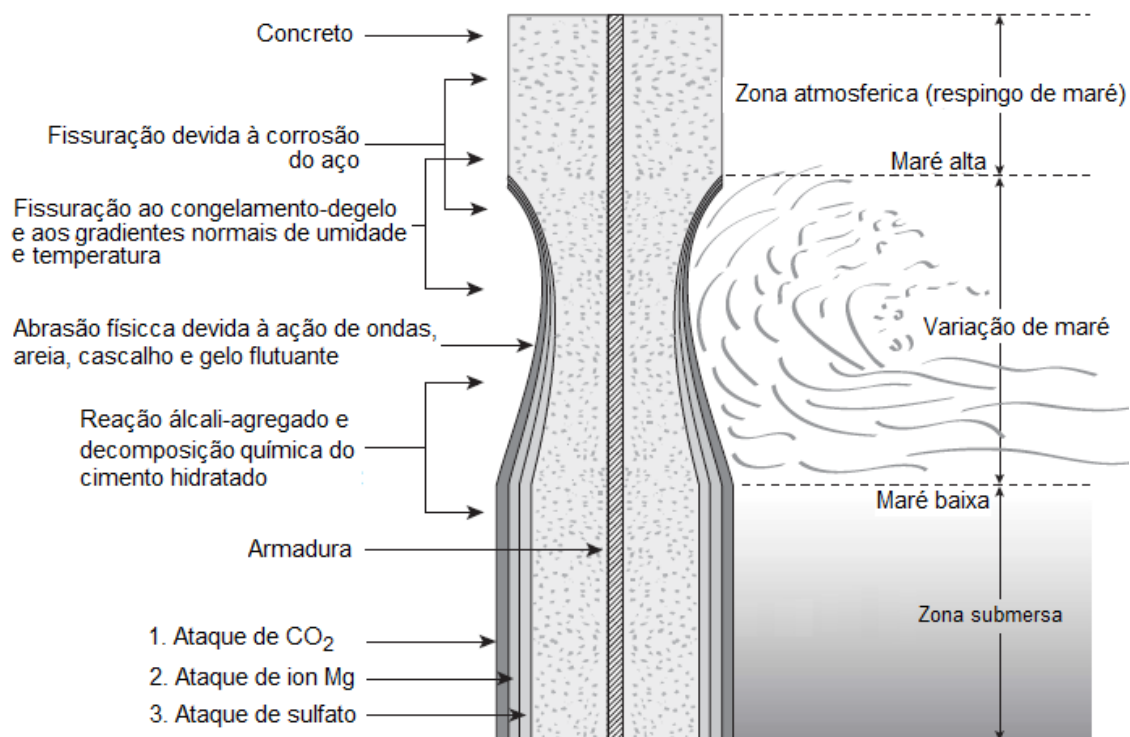
Apesar de ser tão prejudicial ao aço, os cloretos penetram pela rede porosa do concreto sem nenhum indicativo visível. Assim, o monitoramento dos mecanismos de penetração destes cloretos se torna fundamental para prever esta situação e tomar as devidas medidas preventivas antes que a corrosão se torne relevante.

Calçada (2004) afirma que, normalmente, o meio ambiente é a principal fonte de contaminação dos concretos por cloretos, sendo os ambientes industriais e os próximos ao mar considerados os mais agressivos. Neste último caso, tanto a água como a própria atmosfera possuem altos teores de cloretos, sendo esta concentração igual a cerca de 3%. Contudo, os cloretos podem ser incorporados à matriz cimentícia com a utilização de aditivos aceleradores de pega que contenham CaCl₂, água e agregados contaminados ou poluentes industriais (ALMEIDA e SALES, 2018).

Quando a estrutura se encontra submersa na água do mar, o mecanismo de transporte predominante dos íons cloro é a difusão, devido à saturação do meio ser máxima. Já em locais que possuem zonas de secagem e molhagem, o processo de transporte destes íons geralmente é mais intenso por haver forças de sucção (absorção capilar) na zona superficial do concreto com saturação inferior a 100%

e, posteriormente, na parte mais interna da estrutura, por possuir saturação máxima, o transporte é regido pela difusão (BAROGHEL-BOUNY; CAPRA; LAURENS, 2014). Ainda assim, em zonas de respingos de maré a intensidade de penetração de cloretos tende a ser mais elevada devido ao acúmulo de cloreto de sódio ocasionado pela deposição contínua do spray marinho. As zonas de agressividade são ilustradas na Figura 2.19.

Figura 2.19. Representação esquemática de uma estrutura de concreto exposto à água do mar.



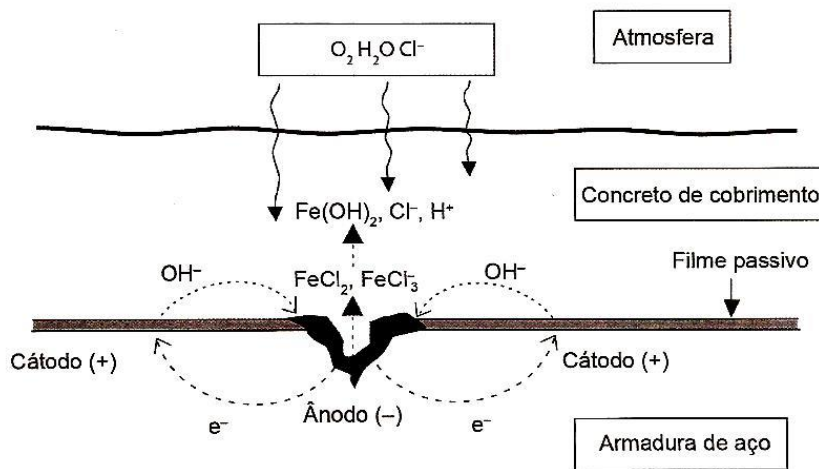
Fonte: Adaptado de Mehta e Monteiro (2014).

Segundo Almeida e Sales (2014), a corrosão ocasionada pela ação dos íons cloro nas estruturas de concreto armado é uma das principais formas de corrosão sofrida pela armadura. Devido à pequena dimensão do íon, este é capaz de penetrar facilmente através do filme de óxidos responsável pela passivação da superfície da armadura no interior do concreto, realizando a ruptura deste filme passivador, contribuindo para a propagação da corrosão. Logo, o íon cloro atua como um catalisador das reações e não é consumido na reação, de forma que pequenas quantidades de cloretos possibilitam um grande dano à estrutura (SOUSA, 2018; HELENE, 1986).

Ao contrário do que ocorre com outros agentes agressivos, tais como o ataque por CO₂, os cloretos possuem capacidade de danificar as armaduras mesmo em condições de alta alcalinidade da solução presente nos poros da matriz cimentícia. As Equações 2.5 e 2.6 exemplificam o processo de corrosão por ataque de cloretos, ilustrado na Figura 2.20.



Figura 2.20. Esquema de corrosão por ataque de cloretos.



Fonte: Baroghel-Bouny *et al.* (2014).

O mecanismo de corrosão eletroquímica devido à presença de cloretos é diferente do mecanismo envolvido em outros tipos de corrosão como, por exemplo, a corrosão por carbonatação, pois, não ocorre de forma generalizada. A corrosão por cloretos ocorre na forma de pites que penetram através dos defeitos ou poros da camada de óxido presente na armadura, vindo a rompê-las de forma pontual (BAROGHEL-BOUNY; CAPRA; LAURENS, 2014; ALMEIDA e SALES, 2014).

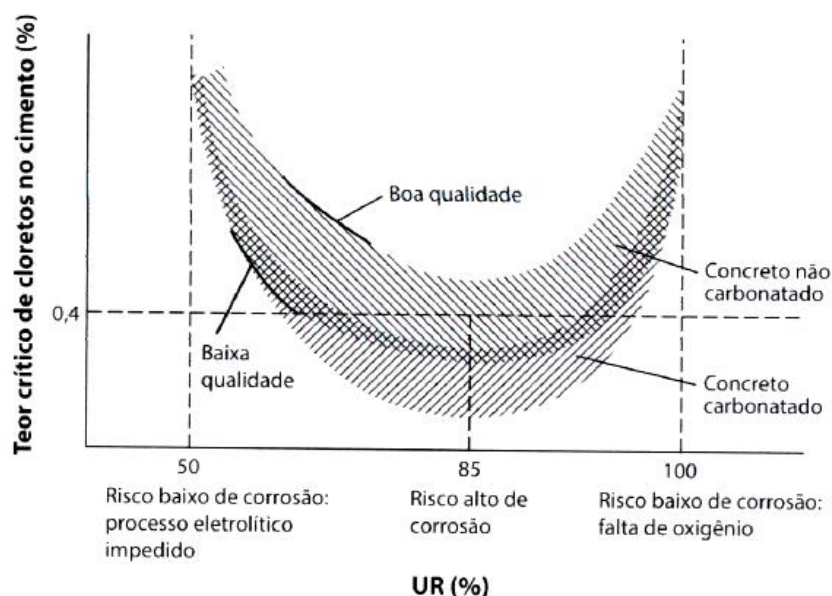
Os íons cloro aparecem na estrutura em três formas: i) livres, quando não reagem com os componentes do cimento ou não são adsorvidos na superfície dos poros, sendo estes íons os que contribuem para que a corrosão ocorra; ii) quimicamente ligado aos aluminatos, formando os cloroaluminatos de cálcio, em especial o sal de Friedel (C₃A.CaCl₂.10H₂O) e; iii) adsorvidos na superfície dos poros (SHI *et al.*, 2012; ANGST *et al.*, 2009).

Ribeiro *et al.* (2021) encontraram que, devido a análise e interpretação de ensaios de migração de íons cloro em diversos tipos de concretos, seja com variação em relações água/cimento, teor de argamassa, tipo de cimento e adições minerais, o parâmetro que mais influência na difusão de cloretos em matrizes cimentícias é a quantidade total de alumina (Al_2O_3) no concreto, presente no cimento e adições minerais, sendo recomendado um teor mínimo de 20 kg/m³ para concretos de moderada a alta resistência à penetração de cloretos.

A corrosão de armaduras é iniciada quando o teor de cloretos excede um valor crítico, que despassa o aço incorporado ao concreto, na presença de oxigênio e umidade (DUPRAT, 2007). Stewart e Rosowsky (1998) afirmam que a quantidade de cloretos necessária para despassar o aço imerso no concreto não é um valor único e depende de vários fatores, tais como as proporções da mistura de concreto, tipo de cimento, conteúdo de C_3A no cimento, materiais incorporados, relação água/cimento, pH da solução dos poros, umidade relativa e temperatura.

Como pode ser visto na Figura 2.21, o valor crítico de cloretos depende de alguns fatores, como a umidade relativa e o grau de carbonatação sofrida pelo material, pois, apesar da carbonatação propiciar uma redução dos diâmetros dos poros, esta reação reduz a relação Cl^-/OH^- crítica devido à liberação de hidroxilas (KOUSA *et al.*, 2014; RAMEZANIANPOUR *et al.*, 2014).

Figura 2.21. Variação do teor crítico de cloretos no cimento, para concretos expostos a diversas condições ambientais.



Fonte: Adaptado de Mehta e Monteiro (2014).

Diversos pesquisadores buscam determinar o teor crítico de cloretos no concreto que não despasse a armadura e, entre as propostas mais aceitas, está a elaborada por Hausmann (1967), que indica uma relação Cl^-/OH^- crítica igual a 0,6, o que corresponde, em média, a 0,4% de cloretos em relação à massa de cimento. A NBR 12655 (ABNT, 2015) considera um limite máximo de 0,4%, em relação à massa de cimento, para estruturas protegidas da umidade ao longo do tempo de serviço desta estrutura. Já para casos na qual há exposição a cloretos, mas em baixa intensidade, o limite máximo tolerado é igual a 0,3%, em relação à massa de cimento. Em casos que a exposição é intensa, o limite máximo tolerado é igual a 0,15%, em relação à massa de cimento Portland.

2.4. USO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) PARA ANÁLISE DA CORROSIBILIDADE DO CONCRETO ARMADO

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica poderosa de caracterização que é largamente utilizada em diversos campos como energia, eletrocatalise e medicina (RUPP *et al.*, 2017; CIUCCI, 2019). Dois fatores tornam a EIE especialmente atraente: primeiro, os dados da EIE podem ser usados para obter propriedades físico-químicas, como taxas de reação química e coeficientes de difusão de características microestruturais do sistema eletroquímico analisado. Em segundo lugar, a implementação de um experimento de EIE é relativamente simples (CIUCCI, 2019), apesar de a análise muitas vezes ser complexa.

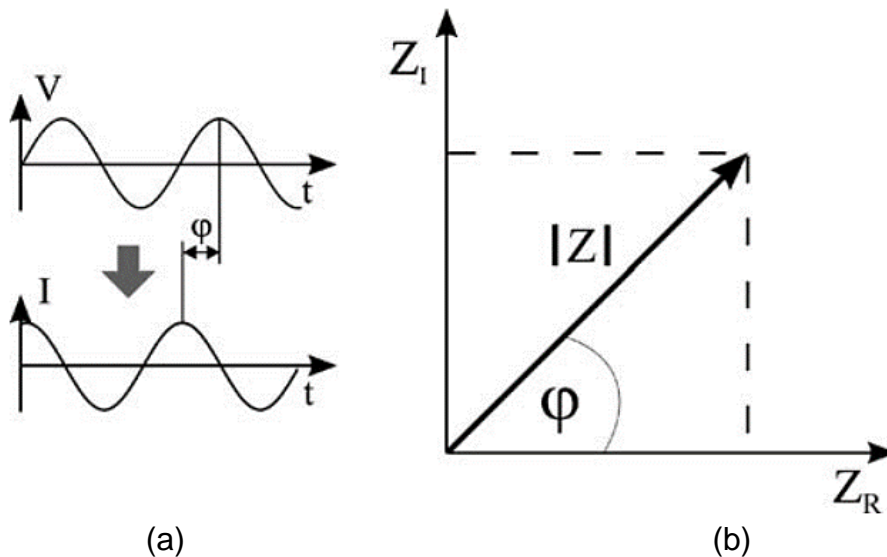
Segundo Wang *et al.* (2021), Orazem e Tribollet (2008) e Lisdat e Schäfer (2008), na EIE é aplicada uma tensão para estimular o sistema eletroquímico em diferentes frequências, assim, ao medir a resposta na corrente elétrica do sistema a esta perturbação, é calculada uma função de transferência que é a impedância eletroquímica do sistema. A impedância, Z , pode ser expressa com base na Equação 2.7.

$$Z = \frac{\tilde{V}}{\tilde{I}} = \frac{V_0 \cdot \text{sen}(2\pi \cdot f \cdot t)}{I_0 \cdot \text{sen}(2\pi \cdot f \cdot t + \varphi)} \quad \text{Equação 2.7}$$

No qual \tilde{V} é a tensão aplicada em função do tempo, \tilde{I} é a corrente em função do tempo devido a tensão aplicada, V_0 e I_0 são a tensão e corrente máximas aplicadas, respectivamente, f é a frequência, t é o tempo e φ é o ângulo de mudança de fase entre as curvas tensão x tempo e corrente x tempo.

A impedância é um valor complexo, pois a corrente pode diferir não apenas em termos de amplitude, mas também pode apresentar um deslocamento de fase (φ) em relação à função tensão x tempo. Assim, o valor pode ser descrito tanto pelo módulo $|Z|$ e o deslocamento de fase φ ou, alternativamente, pela parte real (Z_R) e pela parte imaginária (Z_I) da impedância, como ilustra a Figura 2.22 (LISDAT e SCHÄFER, 2008).

Figura 2.22. (a) Representação do deslocamento de fase (φ) entre funções curvas tensão x tempo e corrente x tempo e; (b) Representação esquemática da impedância.



Fonte: Lisdat e Schäfer (2008).

O nome espectroscopia de impedância é devido ao fato de que a impedância é determinada em diferentes frequências. Assim, obtém-se um espectro de impedâncias que permite a caracterização de superfícies, camadas ou membranas, bem como processos de troca e difusão (LISDAT e SCHÄFER, 2008).

A espectroscopia de impedância eletroquímica impõe um sinal alternado de pequena amplitude (5 a 20 mV) a um eletrodo (armadura de aço) introduzido num eletrólito (concreto) (RIBEIRO e ABRANTES, 2016). A técnica pressupõe, então, que um determinado circuito elétrico mais ou menos elaborado pode representar o comportamento do aço inserido no interior do concreto (RIBEIRO e CUNHA, 2018).

Ademais, a impedância de um circuito elétrico caracteriza o nível de dificuldade pelo qual um sinal elétrico (potencial ou corrente) enviado a esse circuito encontra ao percorrê-lo, sendo uma técnica que trabalha no domínio de frequência. O conceito elementar da EIE é que uma interface pode ser visualizada como uma associação de elementos de circuito elétricos passivos: capacitância, resistência e indutância (RIBEIRO e CUNHA, 2018).

Ao aplicar uma corrente alternada a estes elementos, a corrente resultante pode ser calculada utilizando a lei de Ohm. Com relação ao sistema aço/concreto, é possível obter informação sobre diversos parâmetros, como a presença de filmes de superfície, características do concreto, corrosão interfacial e fenômenos de transferência de massa. Entretanto, a interpretação dos dados é complicada, pois o circuito equivalente necessário para interpretação dos dados pode ser modificado conforme as condições da armadura, o que torna a técnica mais usual em laboratórios (MONTEMOR, SIMÕES e FERREIRA, 2003; RIBEIRO e CUNHA, 2018). De acordo com Ribeiro e Cunha (2018), as principais vantagens desta técnica são:

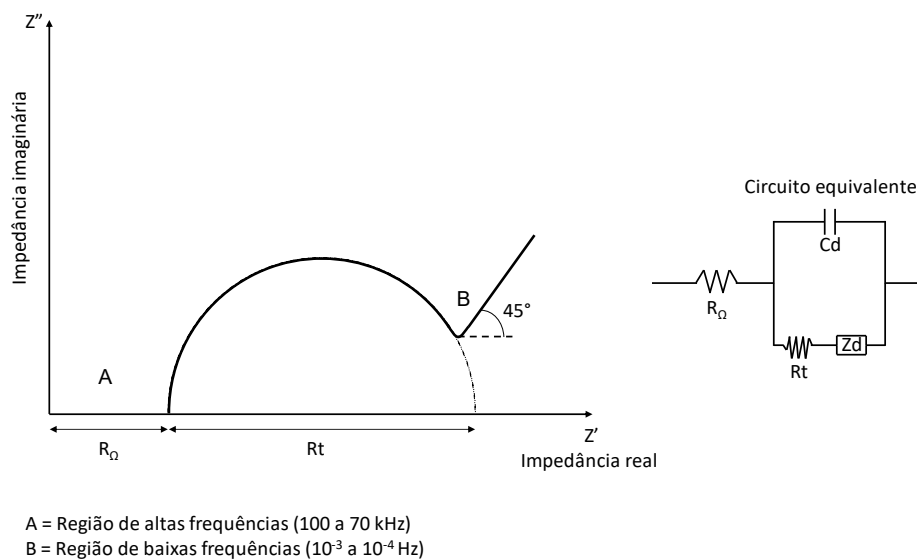
- Fornece informações sobre a cinética do processo, pela velocidade de corrosão;
- Técnica precisa, apropriada para ambientes de alta resistividade como é o caso do concreto;
- Fornece dados a respeito do mecanismo de controle eletroquímico, indicando se o processo corrosivo se dá por ativação, concentração ou difusão;
- Caracteriza o estado da armadura e a morfologia da corrosão;
- Técnica não-destrutiva e não-perturbativa, uma vez que sinais aplicados são de pequena amplitude, de forma que o potencial de corrosão não é alterado e;
- Permite o acompanhamento da evolução do estado passivo ou ativo ao longo do tempo.

Os resultados de EIE podem ser interpretados por meio da correlação dos dados de impedância com um circuito elétrico equivalente ou por meio de gráficos.

O gráfico $Z = Z' + jZ''$, com parte real e imaginária, respectivamente, medido com diferentes frequências é denominado diagrama de “Nyquist” ou diagrama de impedância e consiste em uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor impedância para uma frequência exclusiva (WOLYNEC, 2003). A Figura 2.23 apresenta um exemplo de diagrama de Nyquist, acompanhado do seu respectivo circuito equivalente.

A partir do diagrama de Nyquist, faz-se a extrapolação da parte direita do semicírculo até o encontro com o eixo horizontal (abscissa). O diâmetro deste semicírculo representa a resistência à transferência de carga R_t , que é equivalente à resistência de polarização R_p , deste modo, quanto maior o diâmetro do semicírculo, maior a resistência R_p e menor a taxa de corrosão (LANGFORD e BROOMFIELD, 1987; AGUILAR *et al.*, 1990; RIBEIRO e CUNHA, 2018).

Figura 2.23. Diagrama de Nyquist, com seu circuito equivalente, mostrando o efeito da impedância difusional.



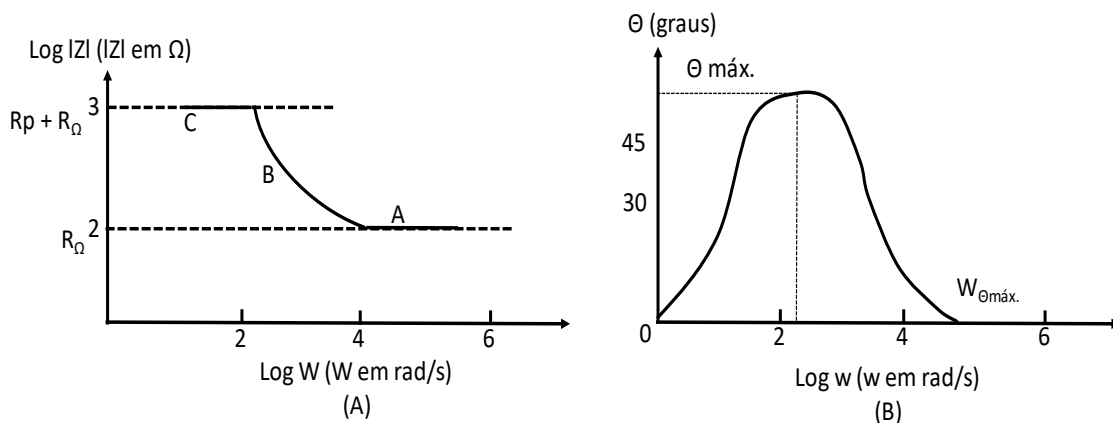
Fonte: Silverman *apud* Freire (2005).

Outra representação possível dos resultados do ensaio de EIE é o “diagrama de Bode”, que corresponde a um plano de eixos ortogonais, nos quais se têm, no eixo das ordenadas, duas grandezas: o logaritmo da impedância ($\log |Z|$) em ohms (Ω) e o ângulo de fase (Φ) em graus e, no eixo das abscissas, tem-se o logaritmo da frequência angular ($\log \omega$), com ω em radianos por segundo (rad/s). Pode-se

também representar as abscissas pelo logaritmo da frequência ($\log f$), com f em Hertz.

No diagrama de Bode pode-se distinguir a região de alta frequência (Figura 2.24A, região A), caracterizada pela presença de películas de passivação e outros tipos de revestimento sobre a armadura, a região de frequência média (Figura 2.24A, região B), que reflete a mudança de condutividade elétrica do revestimento durante exposição em meio corrosivo e, finalmente, a região de baixa frequência (Figura 2.24A, região C), em que a reação de corrosão na interface metal/revestimento pode ser estudada (FREIRE, 2005; RIBEIRO e ABRANTES, 2016).

Figura 2.24. Diagrama de Bode representando a impedância (módulo e ângulo de fase) de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular.



Fonte: Ribeiro e Cunha (2018).

Para poder aplicar a técnica é necessário decidir qual o circuito equivalente específico. Um processo corrosivo envolve simultaneamente diversos processos físicos e, portanto, o seu circuito equivalente será composto por diferentes elementos de circuito. Contudo, de um processo para outro, os elementos de circuito podem variar também a forma com que são interconectados. A Tabela 2.3 mostra a relação entre os processos físicos e os elementos do circuito elétrico usados na EIE.

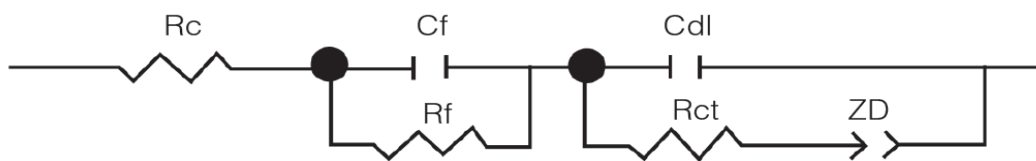
Existem diversos modelos sugeridos de circuitos equivalentes baseados no diagrama de Nyquist na literatura para concreto armado. John *et al.* (1981) foram os primeiros pesquisadores a trabalhar com essa técnica e propor um circuito para amostras de concreto que foram imersas em água do mar (Figura 2.25).

Tabela 2.3. Correlação entre os processos físicos e os elementos de circuito elétrico.

Processo Físico	Elemento de circuito
Transferência de carga	Resistores (R_e e R_p)
Dupla camada elétrica	Capacitor (C_{dl})
Camadas superficiais dielétricas (revestimentos orgânicos e óxidos)	Capacitor (C)
Adsorção	Pseudocapacitor (C_w) e resistor (R)
Transporte de massa	Pseudocapacitor (C_w) e pseudoresistor (R_w)

Fonte: Ribeiro e Abrantes (2016).

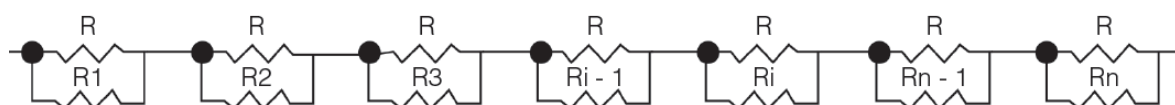
Figura 2.25. Circuito equivalente para concreto proposto por John *et al.* (1981) (R_c = resistência do concreto; R_{ct} e C_{dl} = resistência de transferência de carga e capacitância de dupla camada R_f e C_f = resistência e capacitância do filme; Z_d = impedância difusional).



Fonte: Ribeiro e Cunha (2018).

Macdonald *et al.* (1986) propuseram outra alternativa para a interpretação do sistema aço-concreto, baseados em um modelo de linhas de transmissão, como mostrado na Figura 2.26, em que R: resistência barra/segmento; R_i : resistência concreto/segmento; Z_j : impedância interfacial segmento barra/concreto.

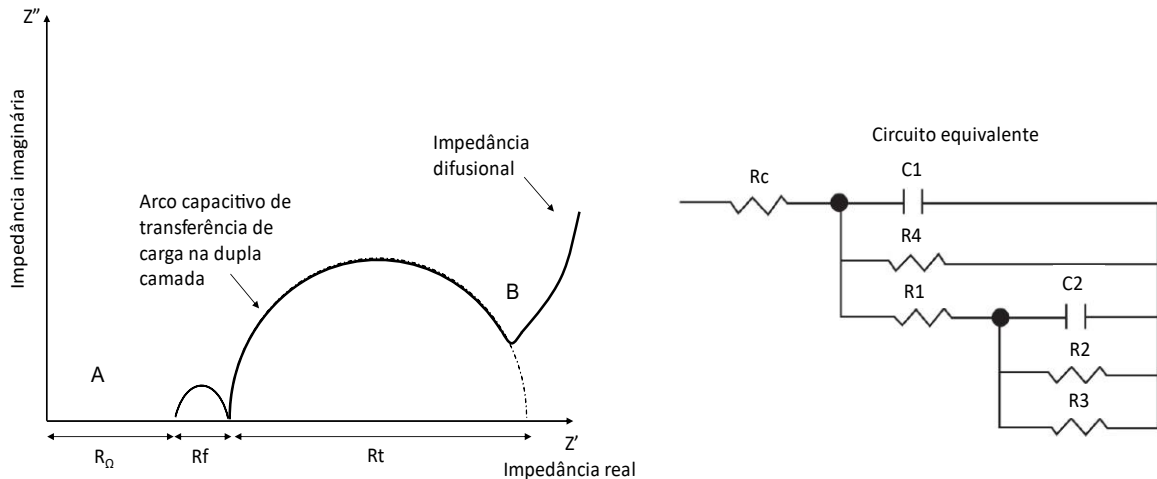
Figura 2.26. Modelo de linhas de transmissão descrito para concreto armado proposto por Macdonald *et al.* (1986).



Fonte: Ribeiro e Abrantes (2016).

Dhouibi-Hachani *et al.* (1996) desenvolveram um modelo que, ao aparecer um semicírculo e um segmento de uma reta, indica que o aço está coberto por uma fina camada de produto corrosivo (camada de passivação). Ao passar para o estado ativo de corrosão, aparecem dois semicírculos capacitivos. O primeiro, na região A, aparece nas altas frequências e representa o produto formado sobre a superfície do aço no concreto. O segundo, na região B, é um segmento da reta que aparece nas baixas frequências e representa a zona de transição ou interface concreto/aço, como mostra a Figura 2.27. O modelo mostra um bom acordo entre os dados experimentais e os diagramas de Nyquist calculados, em que C1 e R4 representam a capacitância e resistência de dispersão (dependente da frequência); C2 e R2 são a capacitância e resistência de dispersão devido à homogeneidade dos produtos na superfície do metal; R_c é a resistência do concreto; R1 é a resistência dos produtos formados na armadura e; R3 é a resistência da interface aço/concreto.

Figura 2.27. Diagrama de Nyquist indicando estado ativo de corrosão e circuito equivalente para o concreto proposto por Dhouibi-Hachani *et al.* (1996).



A = Região de altas frequências (100 a 70 kHz)
 B = Região de baixas frequências (10^{-3} a 10^{-4} Hz)

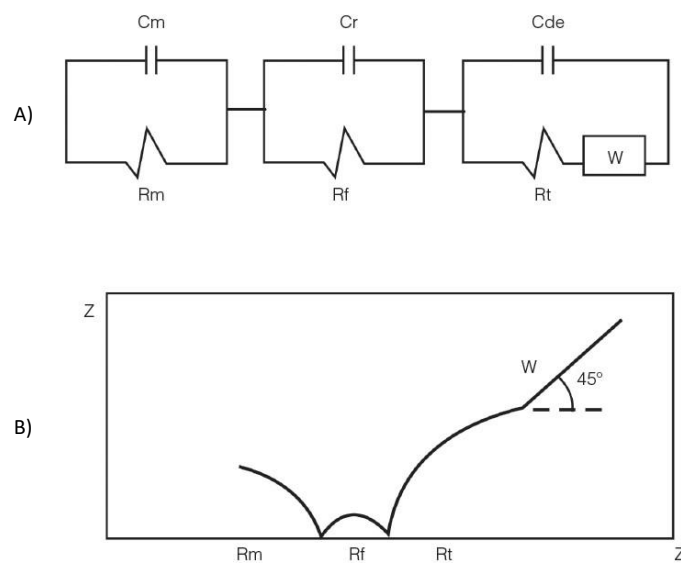
Fonte: Adaptado de Ribeiro e Cunha (2018).

Para a interface aço/concreto, o circuito equivalente não é tão simples. O modelo proposto por Crensil *apud* Machado (2004) relaciona um semicírculo em altas frequências às propriedades do concreto. O segundo semicírculo, em frequências intermediárias, é atribuído à formação de produtos de corrosão. Em

baixas frequências, a presença de um semicírculo e uma reta com inclinação característica envolve a sobreposição dos dois efeitos.

Ainda segundo Machado (2004), o semicírculo reflete o efeito da cinética de corrosão e a reta é relacionada à difusão de oxigênio através da camada de óxido, representada por um elemento de Warburg (W). A Figura 2.28 mostra a representação esquemática dessa interface aço/concreto, o circuito elétrico equivalente e o correspondente diagrama de Nyquist.

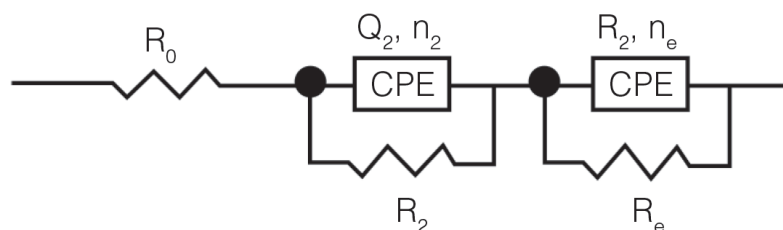
Figura 2.28. Representação esquemática de (A) circuito elétrico equivalente (m = matriz e f = filme) e (B) diagrama de Nyquist correspondente.



Fonte: Machado (2004).

Christensen *et al.* (1992 e 1994) propuseram uma correlação entre o fenômeno de corrosão e o circuito equivalente aceita em diversas pesquisas. O circuito equivalente proposto por esses autores é apresentado na Figura 2.29.

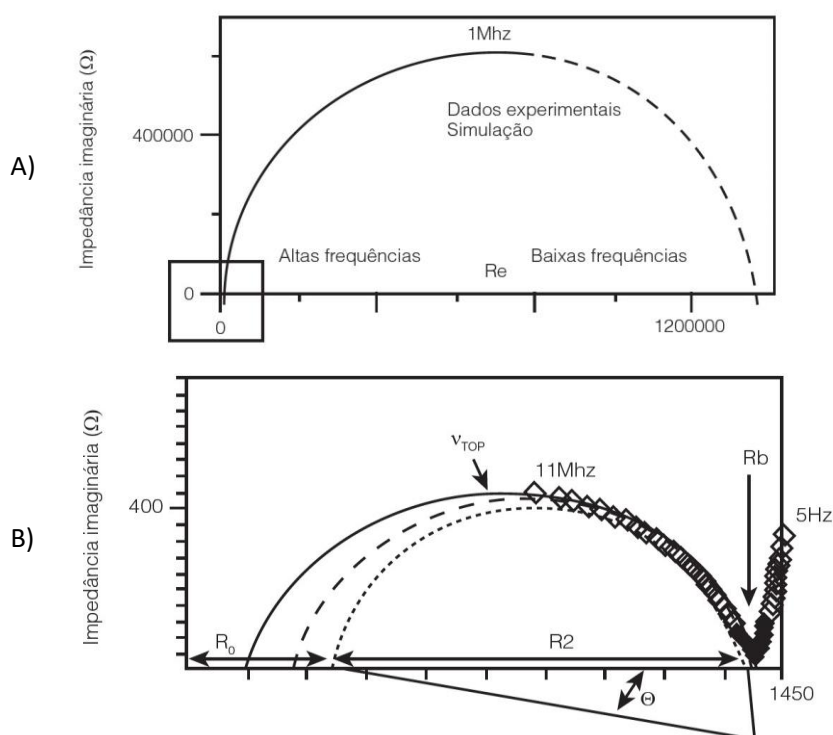
Figura 2.29. Circuito equivalente típico proposto por Christensen *et al.* (1992).



Fonte: Adaptado de Christensen *et al.* (1992).

O diagrama equivalente, apresentado na Figura 2.29, está associado a uma resistência “offset aparente” (R_0) em série com os componentes que representam o concreto (R_2Q_2) e conectada, também em série, ao eletrodo (R_eQ_e). Esses elementos são mais bem visualizados pelo diagrama de Nyquist apresentado na Figura 2.30.

Figura 2.30. (A) Diagrama de Nyquist proposto para o concreto armado e (B) ampliação da região de alta frequência do diagrama anterior.



Fonte: Ribeiro e Abrantes (2016).

De acordo com Ribeiro e Abrantes (2016), as variáveis mostradas na Figura 2.30 podem ser interpretadas como:

- Resistência do Eletrodo (R_e): a resistência do eletrodo (no caso, a armadura) é representada pelo raio do semicírculo que se apresenta nas regiões de baixa frequência. A princípio, quanto menor esse raio, maior a corrosão;

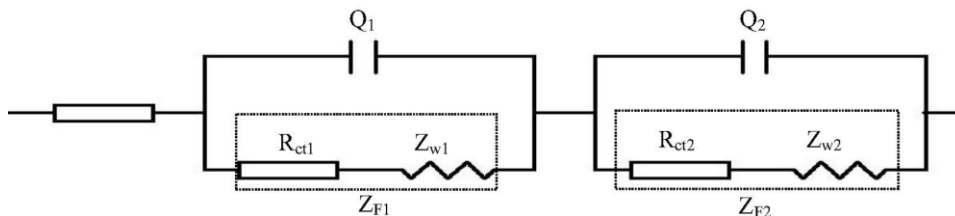
- Resistência da matriz de cimento (R_b): este valor é facilmente detectado dos espectros de impedância, correspondendo à intersecção entre os arcos referentes ao eletrodo e ao corpo de cimento propriamente dito;
- Resistência Offset (R_0): é uma resistência “de partida”, sem muito interesse para o processo e sem significado físico aparente. Em termos práticos, pode ser desprezado, considerando-se $R_b = R_0 + R_2$ e é associada a resistividade do concreto.
- Ângulo de Depressão (θ): muitas vezes expresso pelo fator de depressão do arco, n ($n = 1 - (2\theta/\pi)$), está relacionado às imperfeições do corpo de prova, predominantemente, com a distribuição de tamanho de poros. Quanto mais próximo de zero (n próximo de 1), se comporta como um capacitor perfeito no sistema.

Como se pode observar, existem inúmeros circuitos equivalentes propostos e que se adequam às diferentes formas de avaliar os diferentes materiais empregados no concreto armado, sendo uma tarefa árdua determinar um circuito equivalente que atenda completamente a todos os fenômenos observados no processo corrosivo (RIBEIRO e CUNHA, 2018).

Neste contexto, poucos trabalhos buscam aplicar a técnica da EIE em barras de aço embutidas em concreto, havendo uma escassez ainda maior para concretos com nanopartículas incorporadas. Porém, Li *et al.* (2016) aplicaram a EIE em pastas cimentícias contendo teores variados de NTC, mas com o intuito apenas de modelar os possíveis arcos obtidos como resposta nos espectros da impedância, visando obter parâmetros como a resistividade da matriz. Estas análises foram realizadas em pastas com 3 e 7 dias, na qual os autores sugeriram um circuito equivalente para representar o sistema contendo NTC, uma vez que este reduz significativamente a resistividade elétrica da matriz. Esse circuito (Figura 2.31) é representado por componentes como: Z_{F1} = a impedância de Faraday; Z_{F2} = a impedância de Faraday causada pelo procedimento de Faraday entre o material de cimento e os eletrodos; $Q_{1 e 2}$ = capacitância na superfície NTC e entre o material de cimento e os eletrodos, respectivamente; $R_{ct1 e 2}$ = resistência do NTC e do eletrólito, respectivamente e; $Z_{w1 e 2}$ = resistência de Warburg do NTC e dos eletrodos, respectivamente.

É importante salientar que este trabalho não visou avaliar a evolução do processo corrosivo e nem sequer realizou nenhum ciclo de secagem e umedecimento, sendo, então, um circuito válido para interpretar fenômenos sem a ocorrência da corrosão de forma mais acentuada.

Figura 2.31. Circuito equivalente típico proposto por Li *et al.* (2016).



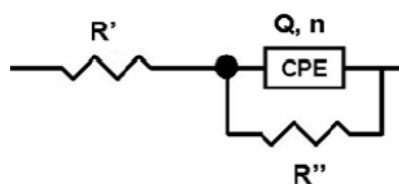
Fonte: Li *et al.* (2016).

Segundo Ribeiro e Abrantes (2016), com o avanço do fenômeno de corrosão, as análises dos espectros se tornam cada vez mais complexas, havendo sobreposição dos fenômenos e ruídos nas medidas em função da heterogeneidade das amostras. Assim, os autores sugeriram uma nova abordagem para interpretação dos dados.

Os autores analisaram os arcos dos espectros de forma isolada, tomando como base a teoria na qual os fenômenos possuem frequência de relaxação angular característica, sendo determinada pela Equação 2.8, e utilizando o circuito elétrico simplificado mostrado na Figura 2.32. Assim, foram associados os arcos com capacitâncias e frequências típicas de cada fenômenos. Com base nessa análise, são obtidos os seguintes resultados:

- a) Resistência do arco (R'');
- b) Valores de elemento de fase constante (CPE);
- c) Q ;
- d) Índice “ n ”.

Figura 2.32. Circuito simplificado utilizado na análise por arcos individualizados.



Fonte: Ribeiro e Abrantes (2016)

Desta forma, a capacitância característica (C) e sua frequência característica podem ser obtidas com base nas Equações 2.9 e 2.10.

$$\omega = \frac{1}{R \cdot C} \quad \text{Equação 2.8}$$

$$C = Q\left(\frac{1}{n}\right) \cdot R\left(\frac{1-n}{n}\right) \quad \text{Equação 2.9}$$

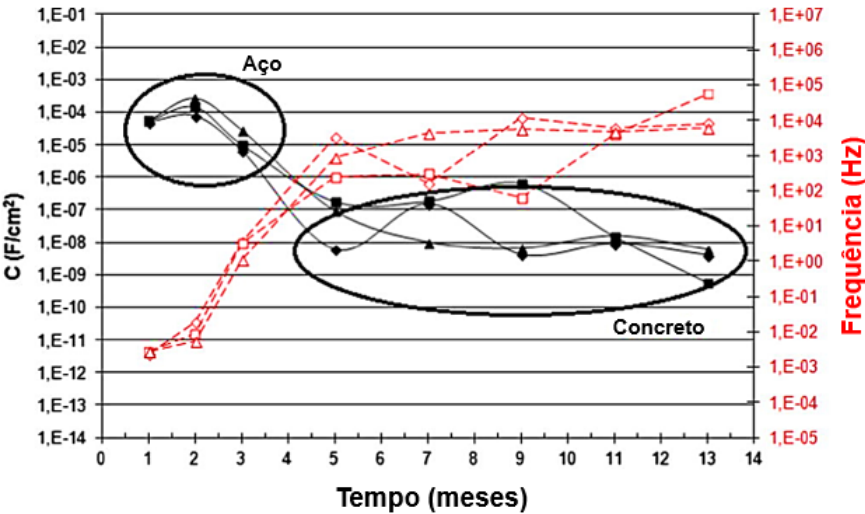
$$f(\text{Hz}) = \frac{1}{2\pi \cdot R \cdot C} \quad \text{Equação 2.10}$$

Observando a correlação entre as capacitâncias características e as frequências características calculadas para cada fenômeno, pode-se agrupar da seguinte forma:

- As baixas frequências, na faixa de 1 mHz a 10 Hz (10^{-3} a 10 Hz), correspondem à resistência do eletrodo (R_e) e, portanto, estão relacionadas ao fenômeno da corrosão. A capacitância característica desta banda de frequência varia de 10^{-6} a 10^{-3} F/cm².
- As médias frequências, na faixa de 100 Hz a MHz (10^2 a 10^6 Hz), correspondem à resistência do concreto (R_2) e estão relacionadas às características do concreto que circunda e protege a armadura. A capacitância característica desta banda de frequência situa-se entre 10^{-9} e 10^{-6} F/cm².
- Frequências altas, acima da faixa de MHz ($> 10^6$ Hz), estão associadas à “resistência de compensação” (R_0), cuja relevância é menor e cujos valores foram desprezados neste estudo.

As correlações obtidas por Ribeiro e Abrantes (2016) entre as capacitâncias características e as frequências características calculadas para cada fenômeno é mostrada na Figura 2.33. Assim, é observado que as frequências características são bem definidas.

Figura 2.33. Correlação entre a capacitância e a frequência característica de cada fenômeno observado pela EIE em corpos de prova de concreto armado submetidos a ciclos de envelhecimento durante 13 meses.



Fonte: Ribeiro e Abrantes (2016)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Nanotubos de Carbono (NTC)

No presente trabalho foram utilizados nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) e não funcionalizados, com diâmetro entre 20 e 40 nm, comprimento entre 10 e 30 μm e pureza superior a 95%, fabricado pelo método CVD e fornecido pela empresa chinesa Timesnano.

3.1.2. Cimento

Foi utilizado o cimento CP V ARI por não possuir adições pozolânicas na sua composição. Assim, a influência da adição do NTC quando incorporado ao cimento Portland não será mascarada pela ocorrência de reações pozolânicas.

3.1.3. Agregados

Foi utilizado agregado miúdo (areia) natural proveniente de jazida, oriunda do município de Camaçari/BA. O agregado graúdo empregado, constituído de rocha granítica britada, é oriundo da Região Metropolitana de Salvador (RMS) e apresenta dimensão máxima característica igual a 9,5 mm. Esta dimensão máxima do agregado graúdo foi escolhida com intuito de produzir corpos de prova de concreto em tamanhos reduzidos, havendo distribuição homogênea do agregado graúdo e argamassa após o adensamento das peças produzidas.

3.1.4. Aditivo

Para garantir a consistência das misturas produzidas e, principalmente, para possibilitar a dispersão dos nanotubos de carbono na matriz cimentícia, foi utilizado neste estudo, o aditivo MASTERGLENIUM 51 da BASF. Este aditivo é um superplastificante de 3ª geração a base de policarboxilato. Este aditivo possui densidade igual a 1,107 g/cm³, pH igual a 6 e teor de sólidos igual a 31,8%.

3.1.5. Água

A água de amassamento utilizada é proveniente da rede pública de abastecimento EMBASA. Para os ensaios de durabilidade, utilizou-se água destilada e deionizada.

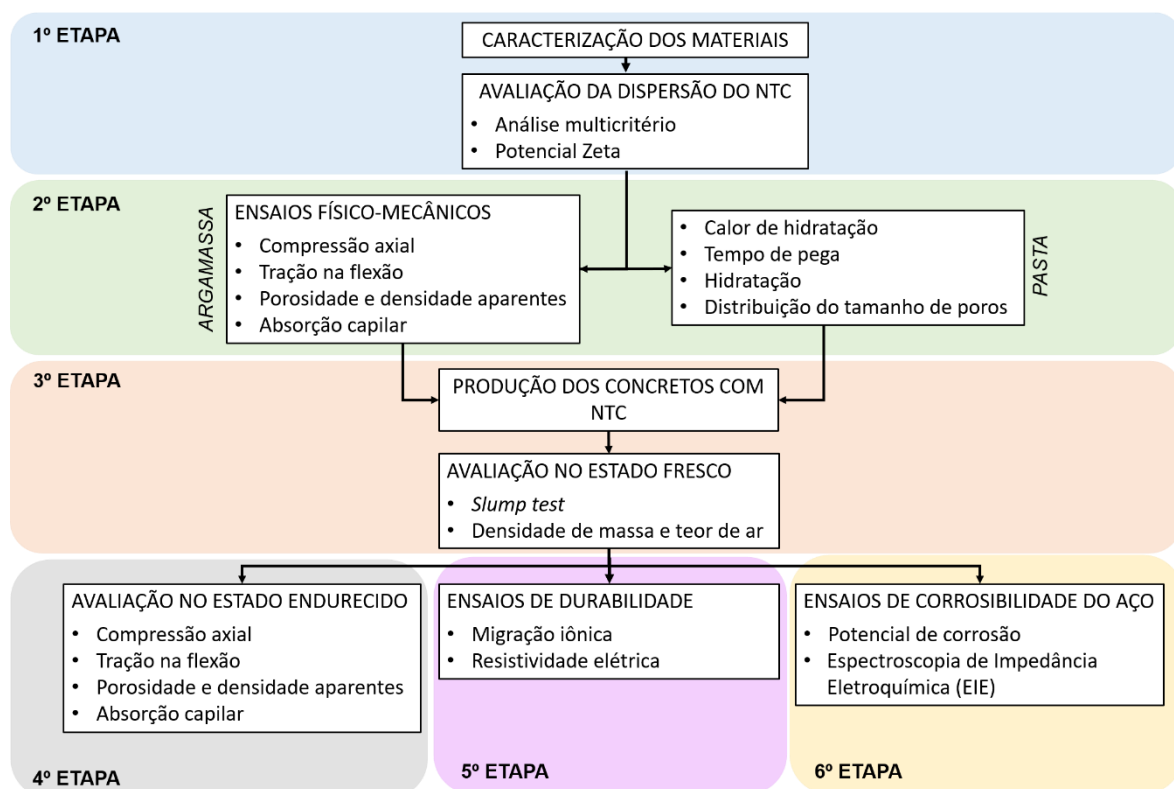
3.1.7. Armaduras de Aço

Para os ensaios de avaliação da corrosibilidade do aço por potencial de corrosão e EIE, foram utilizadas barras de aço do tipo CA-50, nervuradas, com 6,3 mm de diâmetro e densidade igual a 7,85 g/cm³, comercialmente disponíveis em Salvador.

3.2. MÉTODOS

A metodologia utilizada na presente pesquisa foi dividida em 6 etapas, conforme visualizado na Figura 3.1.

Figura 3.1. Fluxograma da metodologia utilizada.



Fonte: O Autor.

3.2.1. Caracterização dos materiais (1ª Etapa)

Os ensaios necessários para caracterização físico-química e mineralógica dos materiais serão abordados com mais detalhes nos próximos itens.

3.2.1.1. Massa Específica

A massa específica da areia foi determinada seguindo o procedimento da NM 52 (ABNT, 2009). A massa específica do agregado graúdo foi determinada seguindo o procedimento da NBR NM 53 (ABNT, 2009).

As massas específicas do cimento e dos NTC foram determinadas por meio da picnometria a gás hélio, utilizando um picnômetro AccuPyc II 1340, Micromeritics.

3.2.1.2. Distribuição do Tamanho de Partículas

As granulometrias da areia e da brita foram determinadas por meio do peneiramento, com base nos procedimentos descritos na NBR NM 248 (ABNT, 2003) e classificadas de acordo com a NBR 7211 (ABNT, 2009). Com base nesta análise, determinou-se a curva granulométrica, a dimensão máxima característica e o módulo de finura de cada agregado.

A distribuição do tamanho de partículas do cimento foi determinada por meio de granulometria a laser (granulômetro MASTERSIZER 3000), disponível no Laboratório de Durabilidade da Universidade Estadual de Feira de Santana e que utiliza uma técnica baseada na sedimentação de partículas em uma dada suspensão, medida por intermédio da absorção da luz. O princípio ótico de transmissão de luz mede o grau de sedimentação das partículas pela quantidade de luz que é transmitida por meio da suspensão.

3.2.1.3. Área superficial específica BET

A área superficial específica é uma grandeza expressa em unidade de área por massa e possibilita ter uma ideia da finura, rugosidade superficial e reatividade do material, pois, maior área superficial normalmente está associada a um acréscimo na taxa das reações químicas. Os métodos de determinação da área específica baseiam-se na permeabilidade ao ar ou na adsorção de gases, sendo o

método BET o mais apropriado para aferição da superfície específica das adições minerais de alto desempenho.

A área superficial específica do cimento e do NTC foi determinada pelo método BET, utilizando o equipamento Gemini VII da Micromeritics.

A técnica consiste na medida das alterações sofridas por uma mistura de nitrogênio (N₂) e hélio (He), quando uma amostra é submetida à variação de pressão, na temperatura do N₂ líquido. As equações matemáticas baseadas nos trabalhos de Brunauer, Emmet e Teller (BET) permitem calcular a área específica do material, a partir da adsorção física de moléculas de N₂. A partir da isoterma de adsorção de gases sobre os pós ou materiais cerâmicos, podem-se obter as características das suas texturas. Estas medidas compreendem o conjunto de informações que definem a morfologia do pó, que são o tamanho dos poros e a área superficial específica.

3.2.1.4. *Composição química (FRX) e mineralógica (DRX)*

Para a determinação da composição química do cimento Portland foi utilizada a análise semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX). Este método permite identificar quais são os elementos químicos presentes na amostra estudada, auxiliando na caracterização mineralógica do material. Para isto, foi utilizado o espectrômetro de FRX S2 Ranger, da Bruker, disponível no laboratório de caracterização do IFBA.

A caracterização mineralógica do cimento e do NTC foi realizada por meio de difração de raios-X (DRX), com identificação e quantificação das fases cristalinas presentes, utilizando, para isto, um difratômetro D2 Phaser, da Bruker com tubo de alvo de cobre (comprimento de onda, λ , igual a 0,154060 nm), com corrente de 10 mA, tensão de 30 kV e sem monocromador. Os espectros foram obtidos com varredura de 5° a 70° (2 θ) e incremento de 0,4°/segundo.

Após a identificação das fases cristalinas com o auxílio do software *DIFFRAC plus-EVA*, que possui base de dados centrada no sistema COD (*Crystallography Open Database*), elas foram quantificadas utilizando-se o método de Rietveld, por meio do software TOPAS e dos arquivos CIF (*Crystallographic Information File*).

3.2.2. Avaliação da dispersão do NTC (2ª Etapa)

Após a caracterização dos materiais, é necessário entender o comportamento do NTC quando misturado à matriz cimentícia, uma vez que este tende a aglomerar por conta de sua elevada área superficial. Assim, foi necessário identificar a metodologia com maior eficiência para dispersão do NTC em matrizes cimentícias, possibilitando a melhora do desempenho mecânico e da durabilidade.

3.2.2.1. Análise multicritério

Visando reduzir o número de amostras necessárias para a identificação do teor ótimo de aditivo, por meio da técnica de Potencial Zeta, foi utilizada a análise multicritério baseada em estudos de Marcondes e Medeiros (2016).

Os NTCs foram dispersos com concentração mássica variando de 0,50% a 1,25%, em 25,46 gramas¹ de solução saturada de hidróxido de cálcio (para simular o ambiente alcalino da matriz cimentícia) e aditivo superplastificante a base de policarboxilato (1 a 4%, em relação à massa da solução de hidróxido de cálcio). A solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi preparada com base no limite de solubilidade deste composto químico em água, sendo igual a 1,2 gramas para cada litro de água à temperatura de 25° C.

A dispersão das soluções contendo variados teores de NTC e de aditivo superplastificante seguiu a metodologia proposta por Hawareen *et al.* (2018), sendo realizada uma mistura em agitador magnético, durante 30 minutos (Figura 3.2a) e, posteriormente, o uso do banho ultrassônico com frequência igual a 24 kHz (modelo Ultronique, Ecosonics, Figura 3.2b), durante 60 minutos, visando facilitar a separação das partículas. As 16 soluções analisadas são indicadas na Tabela 3.1 e, com o intuito de facilitar a compressão dos dados, estes teores foram convertidos para teores em relação à massa de cimento da argamassa que foi produzida nesta pesquisa, com traço igual a 1: 2: 0,4 (cimento: areia: água). Neste contexto, os teores de NTC variaram até 0,125%, em massa. Silvestro e Gleize (2020) apontam que há uma maior frequência de trabalhos que empregam teores de NTC variando em até 0,2%, em relação à massa de cimento.

¹ Esta quantidade foi considerada como equivalente a água de amassamento da argamassa com traço 1: 2: 0,4 (cimento: areia: água). Assim, foi determinada a massa de cimento e o teor de NTC referente a esta massa.

Após a dispersão das amostras, estas foram inseridas em tubos de ensaio e mantidas em repouso por 24h, sendo classificadas quanto a três critérios adotados para análise da eficiência da dispersão, sendo eles: i) a turbidez após dispersão (verificação visual da passagem de luz); ii) o tempo de decantação (estabilidade igual ou superior a 24 horas) e; iii) a formação de aglomerados visíveis analisados por microscopia óptica (Miotic, modelo K SERIES). As soluções receberam pontuações que variaram entre 0 (ineficiente), 1 (parcialmente eficiente) e 2 (eficiente).

Tabela 3.1. Soluções produzidas com pH aproximadamente igual a 13, contendo variados teores de NTC e de aditivo superplastificante para avaliação multicritério do processo de dispersão.

Solução	Em relação à massa de solução ^{a)}		Em relação à massa de cimento ^{b)}	
	NTC (%)	Aditivo Plastificante (%)	NTC (%)	Aditivo Plastificante (%)
1	0,50	0,00	0,050	0,00
2	0,50	1,00	0,050	0,10
3	0,50	2,50	0,050	0,25
4	0,50	4,00	0,050	0,40
5	0,75	0,00	0,075	0,00
6	0,75	1,00	0,075	0,10
7	0,75	2,50	0,075	0,25
8	0,75	4,00	0,075	0,40
9	1,00	0,00	0,100	0,00
10	1,00	1,00	0,100	0,10
11	1,00	2,50	0,100	0,25
12	1,00	4,00	0,100	0,40
13	1,25	0,00	0,125	0,00
14	1,25	1,00	0,125	0,10
15	1,25	2,50	0,125	0,25
16	1,25	4,00	0,125	0,40

^{a)} Valores em relação à massa de 25,46 gramas de solução de hidróxido de cálcio utilizada para análise;

^{b)} Valores em relação à massa de cimento para um traço igual a 1: 2: 0,40 (cimento: areia: água).

Fonte: O autor.

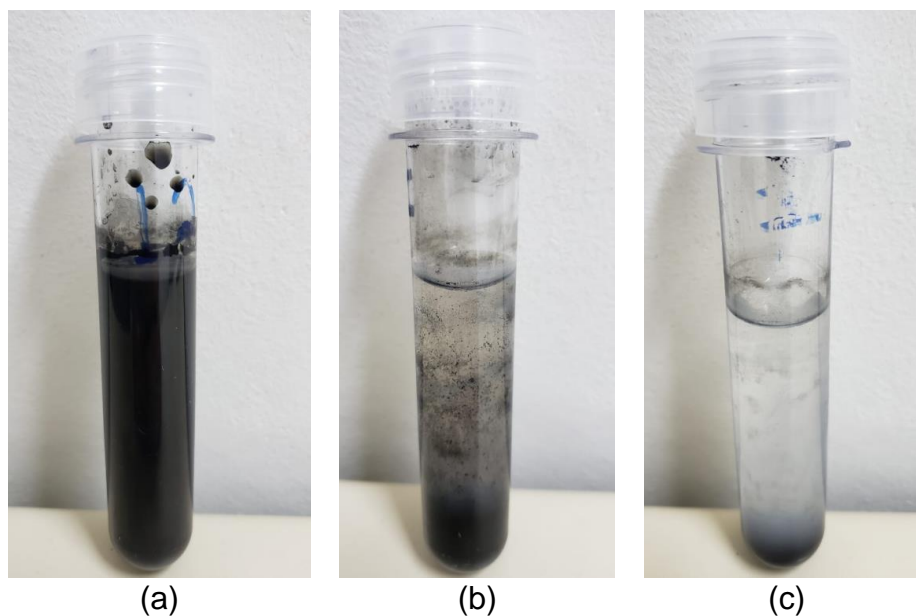
As Figuras 3.3 e 3.4 mostram o comportamento das soluções quanto à turbidez e formação de aglomerados visíveis, respectivamente. Conforme informado por Marcondes e Medeiros (2016), estas pontuações devem ser corrigidas com base no peso relativo (P_r) que cada critério possui, a fim de se obterem as soluções de melhor desempenho.

Figura 3.2. Amostra de NTC em (a) agitador magnético e (b) banho ultrassônico.



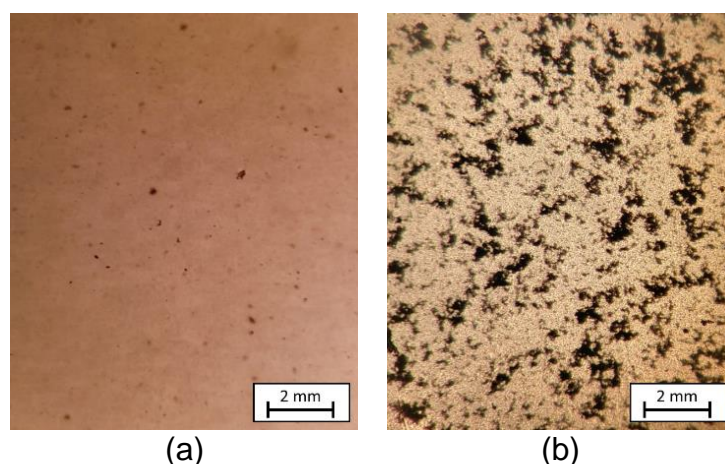
Fonte: O autor

Figura 3.3. Solução contendo NTC (a) com turbidez eficiente (2 pontos); (b) com turbidez intermediária (1 ponto) e; (c) translúcida (0 ponto).



Fonte: O autor.

Figura 3.4. Micrografias ópticas para verificação da formação de aglomerados visíveis em soluções com (a) pequenos aglomerados (2 pontos) e; (b) elevada aglomeração (0 ponto).



Fonte: O autor.

Após a determinação da pontuação individual de cada critério, foi montada a matriz proposta pela ASTM E 1765 (ASTM, 2016), conforme Tabela 3.2. Na matriz, os atributos foram comparados por meio de análise pareada, visando classificar os critérios e, se as relações forem inversas às apresentadas na Tabela 3.2, será adotado o inverso da nota, assim, por exemplo, se B for pouco mais importante do que A, a sua nota será 1/3 (0,33). Dessa forma, foi elaborada uma matriz de decisão (Tabela 3.3) para cálculo do peso relativo (P_r) de cada critério considerado, com base na Equação 3.1, em que $\Sigma(Cl)$ é o somatório das notas de cada critério por linha da matriz e $\Sigma(Cc)$ é o somatório da coluna $\Sigma(Cl)$.

Tabela 3.2. Escalas de importância para os critérios de avaliação.

Comparações	Escala
A igual a B	1
A um pouco mais importante que B	3
A mais importante que B	5
A muito mais importante que B	7
A muito mais importante que B	9

Fonte: ASTM E 1765 (2016).

$$P_r = \frac{\Sigma(Cl)}{\Sigma(Cc)} \cdot 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

Tabela 3.3. Matriz de avaliação com a análise pareada e peso de cada critério.

Crítérios	Decantação	Análise ótica	Turbidez	Total, $\Sigma(CI)$	P_r (%)
Decantação	1,00	3,00	0,33	4,33	33,33
Análise ótica	0,33	1,00	0,33	1,67	12,82
Turbidez	1,00	3,00	3,00	7,00	53,85
Total, $\Sigma(Cc)$				13,00	100

Por fim, cada amostra realizada recebeu três pontuações (uma para cada critério), devendo ser feita uma normalização destes valores, visando obter a classificação de cada amostra entre 0 e 1, ou seja, 0 a 100% de eficácia. Para isto, é necessário dividir as pontuações atribuídas pelo valor da maior pontuação empregada em ambas as amostras.

A eficiência da dispersão (P_t) de cada amostra é determinada com base na Equação 3.2, em que P_{ni} é a pontuação normalizada para o critério i e P_{ri} é o peso relativo deste critério. Assim, foi possível determinar o método de dispersão mais eficiente, entre os analisados.

$$P_t = \sum (P_{ni} \cdot P_{ri}) \quad \text{Equação 3.2}$$

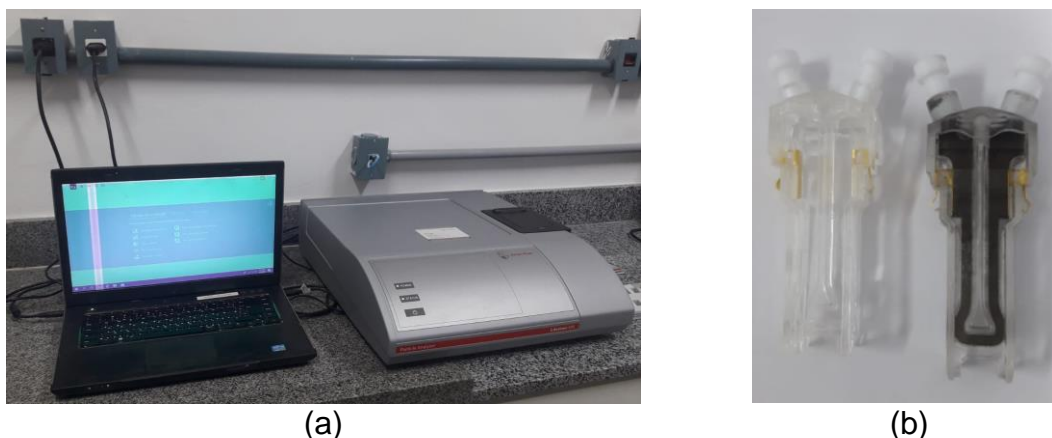
3.2.2.2. Análise do Potencial Zeta

Complementando a avaliação anterior, foi analisado o Potencial Zeta das partículas em suspensão a fim de identificar a eficiência do procedimento de dispersão utilizado. O Potencial Zeta foi determinado apenas nas amostras que apresentaram eficiência de dispersão superior a 80%, com base no método multicritério.

Para a determinação do Potencial Zeta, foi utilizado o equipamento Litesizer 500, fabricado pela *Anton Paar*, disponível na Universidade Federal da Bahia (Figura 3.5a). Este equipamento utiliza do princípio da dispersão de luz eletroforética, que mensura a mobilidade eletroforética das partículas em dispersão ou moléculas em solução. O equipamento possui faixa de medição de tensão de ± 1000 mV. Foi utilizada a cubeta do tipo ômega (porta amostra), específica para soluções aquosas, que necessita de um volume mínimo da amostra de 650 μ L (Figura 3.5b). Para tal, as amostras foram dispersas na mesma condição apresentada anteriormente. Assim, foi aferido o Potencial Zeta das dispersões em

pH próximo a 13 (condição que simula a matriz cimentícia) e no pH real de dispersão (pH igual 5,9 que se refere a solução água + policarboxilato). Essa variação no pH foi realizada com intuito de verificar a estabilidade das dispersões em ambas as situações.

Figura 3.5. (a) Equipamento Litesizer 500, fabricado pela Anton Paar; (b) Cubeta ômega sem e com solução de NTC disperso em água + policarboxilato.



Fonte: O autor.

3.2.2.3. Avaliação complementar da dispersão

a) Avaliação físico-mecânica

Visando corroborar com os resultados obtidos com base nas técnicas citadas anteriormente, foram confeccionados corpos de prova de argamassa com traço de referência igual a 1: 2: 0,4 (cimento: areia: água), contendo até 0,125% de adição de NTC, em relação à massa de cimento, dispersos com o teor ótimo de superplastificante previamente determinado. A Tabela 3.4 apresenta o consumo dos materiais empregados nas argamassas.

Tabela 3.4. Consumo dos materiais utilizados para produção das argamassas, em kg/m³.

Amostra	Cimento	NTC	Areia	Água	Aditivo ^{a)}
REF	680,11	0,00	1360,22	272,04	1,09
N050	680,01	0,34	1360,02	272,00	1,22
N075	679,96	0,51	1359,92	271,98	1,29
N100	679,91	0,68	1359,82	271,96	1,50
N125	679,86	0,85	1359,73	271,95	1,56

^{a)} A quantidade de aditivo se refere a quantidade utilizada para dispersar o NTC (0,1%) mais a quantidade inserida posteriormente para atingir a consistência de 260 ± 10 mm.

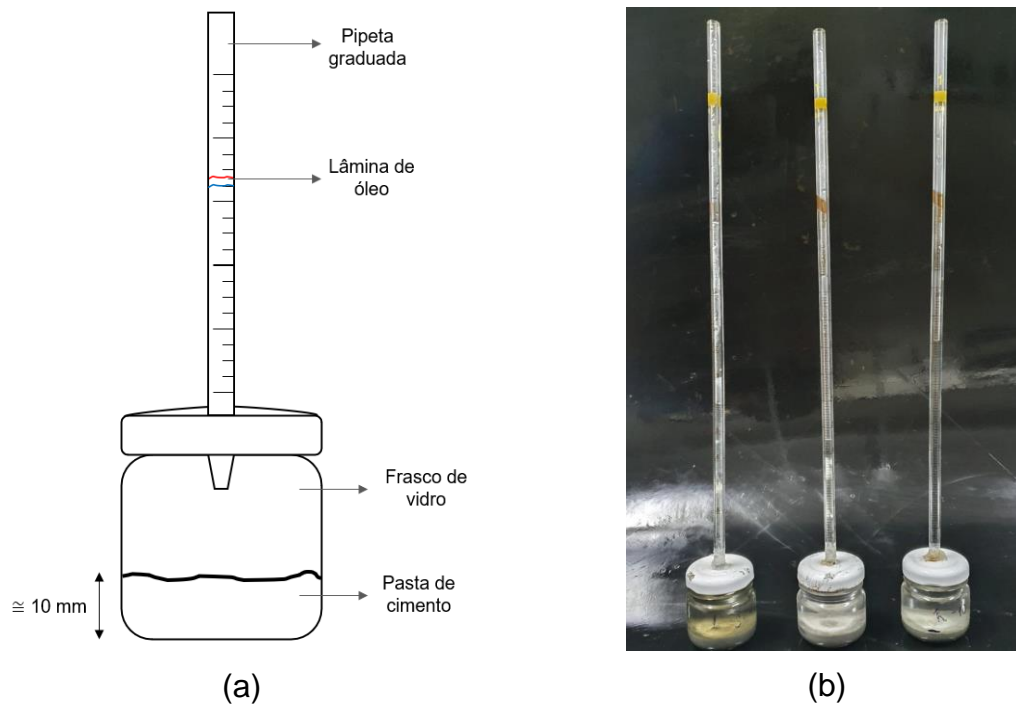
Fonte: O autor.

Para mistura das argamassas, foi feita a homogeneização dos materiais secos (cimento e areia) em baixa velocidade, por 2 min. Em seguida, 70% da quantidade de água da mistura foi adicionada, mantendo o misturador em velocidade baixa por 30s e, em seguida, em velocidade alta por 60 segundos, totalizando 90s após o contato com a água. O misturador foi, então, desligado por 90s para retirar resíduos de argamassa da superfície interna e da pá. Em seguida, o misturador foi religado em velocidade baixa por mais 120s, sendo adicionados o aditivo superplastificante (misturados a 25% da água e aos NTCs), durante os 10 primeiros segundos, sendo os 5% restantes de água adicionados nos 10 segundos posteriores. Essa quantidade de água adicionada no final (5%) foi utilizada para inserir teores de aditivos superplastificante adicionais à mistura, a fim de se obter um índice de consistência de 260 ± 10 mm, determinada pela mesa de consistência, conforme a NBR 13276 (ABNT, 2016). Esta consistência foi adotada com intuito tornar o adensamento da argamassa no interior das formas mais fácil, reduzindo a possibilidade de gerar uma nova variável nos ensaios devido a defeitos inerentes ao adensamento.

Estas argamassas foram submetidas aos ensaios de tração na flexão, compressão axial, porosidade e densidade aparente e coeficiente de absorção por capilaridade. A metodologia empregada nestes ensaios é apresentada nos tópicos 3.2.4.1 a 3.2.4.3.

Ademais, foi avaliada a influência da incorporação de NTC na retração química de pastas cimentícias (Figura 3.6). Para isso, foi utilizado o método estabelecido pela ASTM C1608 (ASMT, 2017), na qual as amostras foram preparadas e inseridas em frascos contendo água conjugados a pipetas graduadas para aferir a variação do volume ao longo do tempo. Nas primeiras 8 horas após a mistura das pastas, as leituras foram realizadas com o intervalo de 30 min. Após esse período, as medidas foram registradas a cada 24 horas, até completar sete dias.

Figura 3.6. (a) Representação esquemática do aparato para realização do ensaio de retração química e (b) execução do ensaio.



Fonte: O autor.

b) Calor de hidratação

A evolução do calor de hidratação das pastas contendo NTC nas primeiras 72 horas foi analisada por meio de um calorímetro isotérmico com quatro canais, modelo 4000 HPC Calmetrix. Foram confeccionadas pastas com traço 1 : 0,4 (cimento : água), teor ótimo de aditivo superplastificante, determinado previamente no item 3.2.2.1, e adição de NTC variando de 0% a 0,125%, em relação à massa de cimento.

De acordo com Scrivener *et al.* (2015), os compostos do cimento Portland são produtos metaestáveis e, quando o cimento é hidratado, reagem com a água para adquirir estados estáveis de baixa energia. Ainda de acordo com estes autores, as reações de hidratação destes compostos são exotérmicas.

Assim, segundo Cui *et al.* (2015), a dispersão eficiente de NTC em matrizes cimentícias pode favorecer a liberação de calor em menor quantidade de tempo, pois, possibilita a formação de pontos de nucleação que promovem a aceleração das reações de hidratação do cimento Portland.

c) Tempo de pega

A determinação do tempo de início e fim de pega foi feita utilizando o método de Vicat, segundo a NBR 16607 (ABNT, 2018), em aparelho de Vicat eletrônico (Vicatronic) fabricado pela Matest, modelo E044N.

O procedimento consiste em preparar a amostra com a água de consistência normal (determinada previamente). Em seguida, o molde troncocônico é preenchido com a pasta produzida e faz-se investidas com a agulha em tempos normalizados até que esta penetre a (6 ± 1) mm da base. Observa-se neste momento o início de pega. A seguir, a agulha é alterada para a agulha de Tetmajer e quando a penetração for de apenas 0,5 mm na amostra, é caracterizado o tempo de fim de pega.

A medida do tempo de pega será utilizada para analisar a influência da incorporação do NTC nesta propriedade do cimento Portland.

d) Avaliação da hidratação do cimento Portland

A formação das fases nas pastas de cimento foi monitorada por meio da difração de raios-X (DRX), nas idades de 1, 3 e 6 horas, e 1, 7 e 28 dias. Para interromper a hidratação da matriz cimentícia, utilizou-se o procedimento proposto por García-Maté *et al.* (2015), no qual cerca de 2 gramas da pasta cimentícia foram misturados a 50 ml de isopropanol durante 30 min, com agitação. Em seguida, a amostra foi filtrada por 10 min, seca em estufa a 40 °C. Essa temperatura foi adotada, pois, em temperaturas próximas a 50 °C começa a acontecer a decomposição térmica do C-S-H e da etringita (Lothenbach *et al.*, 2016). Antes de iniciar as análises, as amostras foram peneiradas em uma peneira com abertura da malha igual a 75 μ m, sendo utilizado o material passante.

A caracterização mineralógica das pastas foi realizada por difração de raios-X (DRX), por meio de um difratômetro Bruker, modelo D2 Phaser, com tubo de alvo de cobre (comprimento de onda igual a 0,1541 nm) de 30 kV e 10 mA. O espectro de DRX foi obtido para 2θ entre 5° e 70°, no modo contínuo, com varredura de 0,02°/s. As fases presentes nas amostras foram identificadas com auxílio do programa computacional DIFFRAC plus-EVA, com base de dados centrada no

sistema COD (*Crystallography Open Database*) e quantificadas com auxílio do software TOPAS Bruker, que se baseia no método de Rietveld, se utilizando de arquivos do sistema CIF (*Crystallography Information File*).

e) Distribuição de tamanho de poros (BJH)

Com o intuito de determinar a distribuição de tamanho de poros das amostras de pastas produzidas sem e com NTC, foi utilizado o cálculo de BJH (Barrett, Joyner e Halenda), em que se utiliza o aumento da pressão do gás nitrogênio até que todos os poros estejam cheios de nitrogênio condensado. Em seguida, a pressão do gás é reduzida de forma incremental, evaporando o gás condensado do sistema. A partir da avaliação das isotermas de adsorção e dessorção obtêm-se informações sobre o volume de poros e a distribuição de tamanho dos poros.

O ensaio foi realizado no analisador de área de superficial Gemini VII da Micromeritics, sendo utilizados fragmentos de pasta cimentícia com massa de aproximadamente $0,65 \pm 0,01$ g, passantes na peneira de abertura de malha de 2,36 mm e retidos na peneira de abertura de malha 1,18 mm. Essas dimensões foram utilizadas de modo que as amostras fossem grandes o suficiente para serem representativas e de modo que coubessem no tubo de ensaio do equipamento.

Na análise BJH, os parâmetros de ensaio estabelecidos foram: i) Pressão de saturação de 770 mmHg; ii) taxa de vácuo de 76 mmHg/min; iii) Pressão relativa de ensaio de 0 a 0,995; iv) medidas tomadas a cada 0,05 de pressão relativa.

3.2.3. Dosagem e caracterização do concreto no estado fresco (3º Etapa)

Na 3ª etapa deste estudo, foram dosados concretos contendo NTC dispersos com teor ótimo de aditivo superplastificante, previamente definido na 2ª etapa. O traço a ser utilizado foi dosado pelo método ACI, visando obter o abatimento do tronco de cone igual 100 ± 20 mm e mesma relação água/cimento da argamassa utilizada na 2ª etapa (igual a 0,40). Assim, o traço obtido foi igual a 1,00 : 1,80 : 2,02 : 0,40 (cimento : areia : brita : água) e a Tabela 3.5 apresenta o consumo dos materiais empregados na confecção dos concretos. A quantidade do superplastificante utilizado foi fixado em 0,1%, em relação à massa de cimento,

para ambos os concretos produzidos de forma a não ser uma variável nestas análises.

Tabela 3.5. Consumo dos materiais utilizados para produção dos concretos, em kg/m³

Amostra	Cimento	NTC	Areia	Brita	Água	Aditivo
REF	467,17	0,00	840,91	943,68	186,87	0,47
CN050	467,12	0,23	840,82	943,58	186,85	
CN075	467,10	0,35	840,78	943,54	186,84	
CN100	467,08	0,47	840,74	943,50	186,83	

Fonte: O autor.

O teor de NTC adicionado ao concreto foi o que apresentou melhor desempenho na 2^a etapa, somado a teores com variação de $\pm 0,025\%$ em relação a este teor ótimo. A produção dos concretos foi feita seguindo os procedimentos: i) mistura dos agregados na betoneira por 2 min; ii) adição de 70% da água de amassamento; iii) adição do cimento Portland; iv) adição de 30% de água de amassamento com os NTCs dispersos em aditivo no teor ótimo; v) mistura por mais 3 min.

3.2.3.1. Abatimento do tronco de cone

O abatimento do tronco de cone (*slump test*) foi realizado conforme o procedimento da NBR NM 67 (ABNT, 1998).

3.2.3.2. Densidade de massa e teor de ar incorporado

O ensaio de determinação da densidade de massa e do teor de ar seguiu as diretrizes da NBR 13278 (ABNT, 2005) de maneira adaptada e consiste na introdução da argamassa em um recipiente calibrado e, posteriormente, o recipiente é rasado e pesado. A densidade de massa (d), em g/cm³, e o teor de ar incorporado (A), em porcentagem, são obtidos de acordo com as Equações 3.3 e 3.4, em que, m_c é a massa do recipiente contendo argamassa em gramas; m_v é a massa do recipiente vazio em gramas; v_r é o volume do recipiente em cm³; d é a densidade medida em g/cm³ e d_t a densidade de massa teórica em g/cm³.

$$d = \left(\frac{m_c - m_v}{v_r} \right) \cdot 1000 \quad \text{Equação 3.3}$$

$$A = 100 \cdot \left(1 - \frac{d}{d_t} \right) \quad \text{Equação 3.4}$$

3.2.4. Caracterização do concreto no estado endurecido (4º Etapa)

3.2.4.1. Resistência Mecânica

Para determinar a resistência mecânica dos concretos, os corpos de prova foram, primeiramente, submetidos ao ensaio de tração na flexão (R_f) e, posteriormente, ao ensaio de compressão axial (R_c). Foi realizada uma adaptação do método que é utilizado para caracterizar mecanicamente argamassas, a NBR 13279 (ABNT, 2005). Com base nesta Norma, os valores de resistência à tração na flexão e à compressão axial são obtidos pelas Equações 3.5 e 3.6, respectivamente.

$$R_f = \frac{1,5 \cdot F_f \cdot L}{40^3} \quad \text{Equação 3.5}$$

$$R_c = \frac{F_c}{40^2} \quad \text{Equação 3.6}$$

Em que F_f e F_c representam a carga aplicada no ensaio de flexão e compressão (N), respectivamente, e L é a distância entre os apoios, em mm. Foram utilizados três corpos de prova prismáticos por mistura produzida, com dimensões iguais a $(4 \times 4 \times 16)$ cm³, para as idades iguais a 3, 7 e 28 dias. A cura dos corpos de prova foi realizada submergindo os mesmos em água saturada com cal.

3.2.4.2. Porosidade e densidade aparentes

O ensaio de porosidade e de densidade aparentes é fundamentado no princípio de Arquimedes. Depois de 28 dias de cura, os corpos de prova foram selecionados para o ensaio de porosidade e densidade aparentes e levados à estufa e, após a secagem, foram medidas as suas massas secas (M_s). Após isto, eles foram imersos em água por 72 horas, havendo uma saturação dos poros

permeáveis. Desta forma, mede-se a massa imersa (M_i) e a massa saturada (M_u). A porosidade aparente (P_A) e a densidade aparente (ρ_A) foram calculadas com base nas Equações 3.7 e 3.8, respectivamente.

$$P_A = 100 \cdot \left(\frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \right) \quad \text{Equação 3.7}$$

$$\rho_A = \rho_L \cdot \left(\frac{M_s}{M_u - M_i} \right) \quad \text{Equação 3.8}$$

Sendo ρ_L a densidade do líquido com o qual se realiza o ensaio (neste caso, a água, ρ_L equivale a $1,0 \text{ g/cm}^3$). Foram utilizados 3 corpos de prova com idade de 28 dias, por mistura produzida.

3.2.4.3. Absorção de água por capilaridade

Para analisar a capacidade de absorção de água por capilaridade, foi utilizado o método da NBR 9779 (ABNT, 2012). Os corpos de prova, previamente secos em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$, foram posicionados sobre suportes, em uma lâmina de água com 5 mm acima de sua face inferior. A massa da amostra foi aferida após tempos (t) pré-determinados (3, 6, 24, 48 e 72 horas), para o cálculo da absorção de água em cada momento (A). Assim, o coeficiente de absorção capilar S , em $\text{kg/m}^2 \cdot \text{min}^{-0,5}$, foi calculado a partir do coeficiente angular da curva de absorção em função da raiz quadrada do tempo, conforme Equação 3.9.

$$A = S \cdot \sqrt{t} + A_0 \quad \text{Equação 3.9}$$

Foram utilizados 3 corpos de prova prismáticos, com dimensões iguais a $(4 \times 4 \times 16) \text{ cm}^3$ para cada mistura produzida, após 28 dias de cura.

3.2.5. Ensaio de durabilidade do concreto (5ª Etapa)

Em virtude das características dos NTCs e de sua utilização ser ainda embrionária em matrizes cimentícias, os estudos de avaliação da durabilidade ainda são escassos, não havendo um consenso sobre seus reais benefícios ou efeitos. Os NTCs contribuem para o refino da microestrutura e aumentam a resiliência destas matrizes, mas, por ser um material condutor, podem afetar as

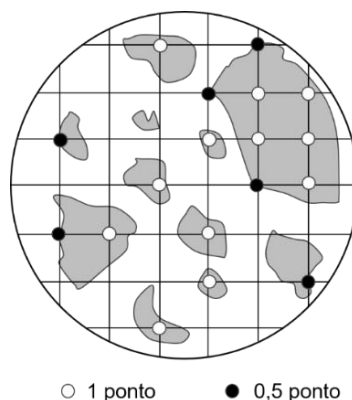
propriedades eletroquímicas das matrizes. Assim, a avaliação da durabilidade foi realizada para compreender o efeito do NTC mediante a ação de cloretos.

3.2.5.1. Migração de cloretos

a) Escolha das amostras e calibração da curva de condutividade

Devido à grande heterogeneidade ocasionada pela distribuição do agregado graúdo no concreto, foi adotada a metodologia proposta por Ribeiro *et al.* (2012) e adotada pelas Práticas Recomendadas IBRACON (RIBEIRO *et al.*, 2021) para estimar o teor de brita nas amostras, baseada na Norma ASTM E 562 (ASTM, 2002). Assim, foi estimada a porcentagem de uma fase de interesse, sobrepondo uma grade sobre a amostra e contando os nós da rede que estiverem sobre a fase em estudo, sendo que os nós que se sobrepõem à zona de transição equivalem a 0,5 ponto e as que sobrepõem o agregado graúdo valem 1 ponto. Em seguida, o valor total obtido é dividido pelo número total de nós, estimando a porcentagem da fase de interesse, conforme exemplo apresentado na Figura 3.7.

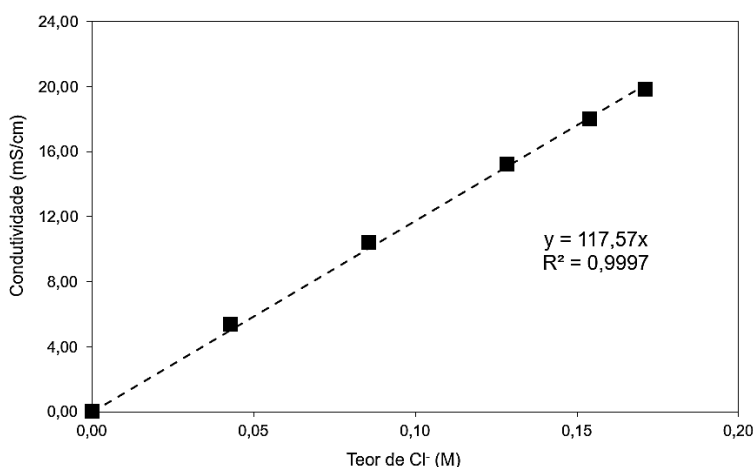
Figura 3.7. Esquema do processo de seleção de amostras para a realização dos ensaios de difusão.



Fonte: Ribeiro (2012).

Para que fosse mensurada a quantidade de cloretos ao longo do tempo, foi utilizada uma metodologia proposta por Castellote *et al.* (2001) e utilizada por Ribeiro *et al.* (2012), que utilizaram um condutímetro digital tipo caneta (modelo 42 da Homis) para estimar a concentração de cloretos na solução, a partir da correlação entre estes valores e as suas respectivas condutividades elétricas, conforme Figura 3.8.

Figura 3.8. Curva de condutividade elétrica em função da concentração de cloretos utilizada no presente trabalho.

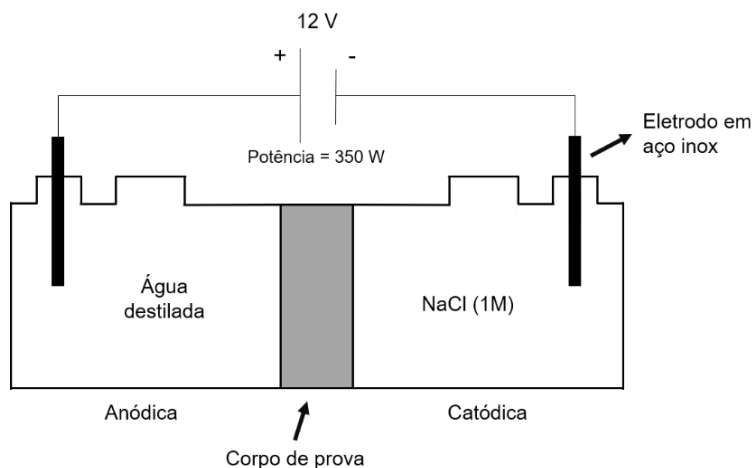


Fonte: O Autor.

b) Ensaio acelerado de migração de cloretos

Os ensaios acelerados de migração se baseiam na indução do movimento dos íons sob a ação de um campo elétrico externo. Este ensaio tem como princípio, a aplicação de uma diferença de potencial entre duas células, sendo uma preenchida por solução contendo contaminante (NaCl), e a outra célula com água destilada, na qual o corpo de prova é posicionado entre as duas células, conforme Figura 3.9. Neste método, a migração ocorre devido à aplicação de uma diferença de potencial de 12 V empregando uma fonte de corrente contínua, por meio de eletrodos contidos nas células.

Figura 3.9. Representação esquemática do ensaio de migração de cloretos.



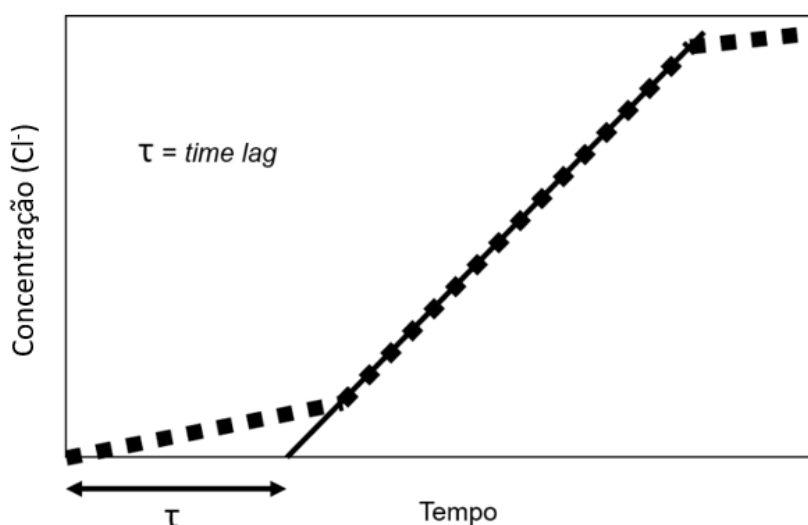
Fonte: Ribeiro (2012).

Para a execução deste ensaio, foi utilizado um aparato de migração de cloretos, sugerido por Andrade (1993) e recomendado pelas Práticas Recomendadas IBRACON (RIBEIRO *et al.*, 2021), sendo utilizados 4 (quatro) corpos de prova com diâmetros e espessuras iguais a 100 mm e 40 mm, respectivamente, extraídos da região central dos corpos de prova cilíndricos ($\Phi = 10 \text{ cm}$, $h = 20 \text{ cm}$). A extração foi feita empregando-se uma máquina de corte com disco diamantado.

Antes da realização dos ensaios de migração, as amostras permaneceram imersas em água durante 24 horas, conforme realizado por Ribeiro *et al.* (2012) e Amorim Júnior *et al.* (2019) visando a obter a saturação dos corpos de prova, com o intuito de que ocorra apenas o fenômeno de migração iônica ao longo do ensaio.

Inicialmente, a quantidade de cloretos passantes para célula anódica não obedece a um fluxo constante devido à adsorção nas paredes dos capilares e às reações destes íons com os aluminatos presentes no cimento, formando o sal de Friedel, sendo caracterizada como fase não estacionária. Assim que os poros se encontram saturados e essa reserva de aluminatos se esgota, o fluxo passa a ser constante, entrando-se na fase estacionária. Desta forma, o tempo necessário para se iniciar a fase estacionária é chamado de *time lag* (τ), sendo obtido por meio da interseção entre o prolongamento da reta que caracteriza o regime estacionário e o eixo das abscissas (tempo), de acordo com a Figura 3.10.

Figura 3.10. Gráfico esquemático da determinação do *time lag*.



Fonte: Adaptado de Castellote *et al.* (2001).

O coeficiente de difusão no estado transiente ou não estacionário (D_{ns}) pode ser calculado, a partir de ensaios de migração, por meio das Equações 3.10 e 3.11, propostas por Castellote *et al.* (2001). O coeficiente de difusão no estado estacionário foi calculado através da equação de Nernst-Plank modificada (Equação 3.12).

$$D_{ns} = \frac{2 \cdot l^2}{\tau \cdot v^2} \cdot \left[v \cdot \coth \frac{v}{2} - 2 \right] \quad \text{Equação 3.10}$$

$$v = \frac{z \cdot e \cdot \Delta\phi}{k \cdot T} \quad \text{Equação 3.11}$$

$$D_s = \frac{j_{Cl} \cdot R \cdot T \cdot l}{z \cdot \gamma \cdot F \cdot C_{Cl} \cdot \Delta\phi} \quad \text{Equação 3.12}$$

Em que τ é o *time lag*, em segundos (s); k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K), e corresponde à carga elétrica de um elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C); $\Delta\phi$ é a média da tensão, em volts (V), que efetivamente atravessa o corpo de prova no regime transiente e; T é a temperatura absoluta. D_s é o coeficiente de difusão no estado estacionário (cm^2/s); j_{Cl} é o fluxo de íons [$\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$]; R é a constante de gases [$1,9872 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]; T é a temperatura absoluta; l é a espessura do corpo de prova (cm); z é a valência dos íons (para cloretos, igual a 1); F é a constante de Faraday [$23063 \text{ cal}/(\text{volt} \cdot \text{eq})$]; C_{Cl} é a concentração de cloretos na célula catódica (mol/cm^3); γ é o coeficiente de atividade da solução da célula catódica (0,657 para o Cl^-) e; $\Delta\phi$ é a média da tensão que efetivamente atravessa o corpo de prova no regime estacionário (V).

c) Determinação da vida útil

Com o intuito de obter valores mais aplicáveis na prática da construção civil, os resultados de penetração de cloretos obtidos foram relacionados com o tempo de vida útil deste material. Assim, foi utilizada a segunda Lei de Fick, Equações 3.13 e 3.14, para estimar a vida útil de uma estrutura contendo os concretos estudados, sendo PC a profundidade em que a concentração de cloretos atinge o limite em que ocorre a despassivação da armadura (cm); D_{ns} o coeficiente de difusão no estado não-estacionário (cm^2/ano); t o tempo de vida útil (anos); $\text{erf}(z)$,

função Gaussiana de erros; C_{cl} a concentração de cloretos em função da profundidade e do tempo, em relação à massa de cimento (%); C_s a concentração de cloretos na superfície (%) e C_0 a concentração inicial de cloretos (neste caso, 0%). (RIBEIRO; LABRINCHA; MORELLI, 2012)

$$PC = 2(z) \cdot \sqrt{D_{ns} \cdot t} \quad \text{Equação 3.13}$$

$$erf(z) = 1 - \frac{C_{cl} - C_0}{C_s - C_0} \quad \text{Equação 3.14}$$

Tomando como base trabalhos como Medeiros e Helene (2009) e Ribeiro, Labrincha e Morelli (2012), onde os parâmetros acima foram determinados, foram fixados os seguintes parâmetros: $C_s = 1,8\%$ e $C_{cl} = 0,4\%$ em relação à massa de cimento, sendo a concentração limite de cloreto para despассивar o aço. Assim, para esta análise, a vida útil pode ser definida como o tempo necessário para que o cloreto alcance a armadura em uma quantidade suficientemente nociva para iniciar o processo de corrosão.

A concentração crítica de cloretos, C_{cl} , é variável em função do tipo de cimento utilizado, pois depende da relação $\left(\frac{Cl^-}{OH^-}\right)$. Assim, o valor de 0,4% foi adotado por estar de acordo com a NBR 1255 (ABNT, 2015) e com a proposta de Hausmann (1967), amplamente adotada pelos trabalhos científicos.

3.2.5.2. Resistividade elétrica

A resistividade elétrica é um indicativo da contaminação dos concretos por cloretos e, conseqüente, do risco de corrosão para as estruturas de concreto armado. No entanto, para os concretos utilizados nesta pesquisa, temos a influência dos NTC, conhecidos como excelentes condutores elétricos.

Assim, adotou-se as metodologias das Práticas Recomendadas IBRACON (RIBEIRO *et al.*, 2021) e, para cada concreto elaborado, foram moldados três corpos de prova cilíndricos ($\varnothing = 10$ cm, $h = 20$ cm), permanecendo em suas respectivas curas (em água saturada com cal) até serem ensaiados nas idades de 3, 7, 14 e 28 dias. Posteriormente, os corpos de prova foram submetidos ao envelhecimento por ciclos, por meio da sua exposição à solução com 3% de NaCl durante 2 dias, seguido pela secagem em estufa por 5 dias, conforme metodologia

adotada por Silva (2017). As medidas de resistividade elétrica superficial e volumétrica foram realizadas ao fim de cada semiciclo úmido, totalizando 7 ciclos de molhagem e secagem.

a) Resistividade elétrica superficial

Para a medição da resistividade elétrica superficial do concreto, foi utilizado o método de 4 pontos (princípio de Wenner), utilizando-se do equipamento *Resipod*, da *Proceq*. Este equipamento opera com uma corrente alternada máxima de 200 μA , 40 Hz a 38 V, e é capaz de medir amplitudes de resistividade entre 1 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ e 1000 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$, com espaçamento entre as sondas igual a 50 mm.

De acordo com o princípio de Wenner, uma corrente elétrica alternada é aplicada à amostra em função de uma diferença de potencial entre as duas sondas localizadas nas extremidades do equipamento, gerando um fluxo de corrente no concreto, enquanto as duas sondas internas medirão a diferença de potencial. Esta resistividade pode ser calculada a partir da fórmula de Wenner, visualizada na Equação 3.15.

$$\rho = \frac{2 \cdot \pi \cdot V \cdot a}{I} \quad \text{Equação 3.15}$$

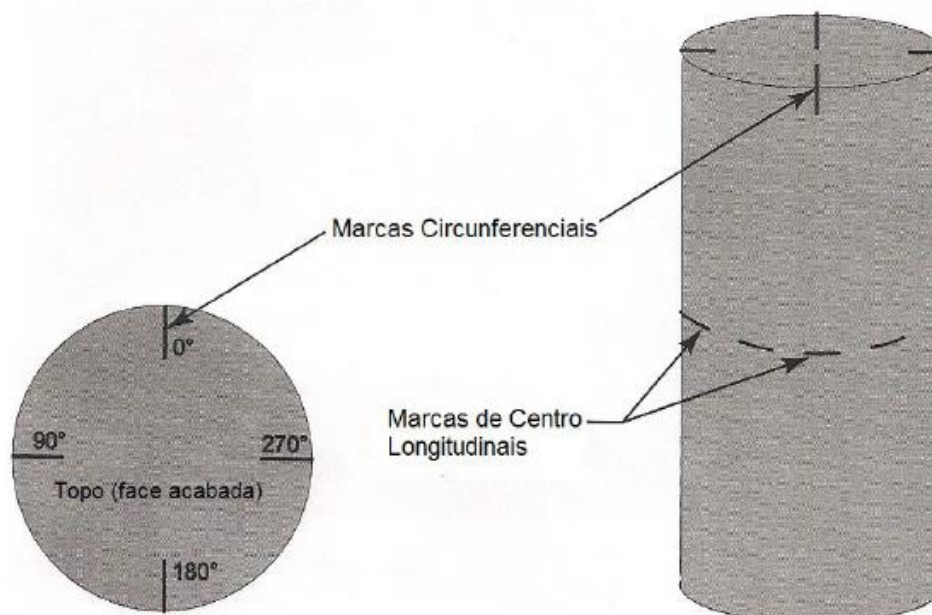
Em que “ ρ ” é a resistividade elétrica do concreto ($\Omega\cdot\text{cm}$); “ V ” a tensão aplicada ao circuito (volts); “ I ” a intensidade de corrente medida (ampères); e “ a ” a distância entre os eletrodos (cm).

Conforme sugerido pela AASHTO TP 95 (AASHTO, 2014), os corpos de prova cilíndricos ensaiados foram marcados no topo, em posições referentes a 0° , 90° , 180° e 270° , sendo a resistividade medida no ponto médio da altura do corpo de prova (Figura 3.11). Este procedimento visa garantir que as medidas sejam feitas nos mesmos locais com o passar do tempo, aumentando a confiabilidade da medida.

De posse dos valores de resistividade, pode-se classificar o concreto quanto ao seu risco de corrosão. Esta classificação foi realizada empregando-se os valores tabelados por normas internacionais, conforme apresentado na Tabela 3.6. Contudo, em virtude da presença de NTC na matriz cimentícia, pode haver necessidade de adaptação do risco de corrosão em função da resistividade lida,

baseando-se nos ensaios de potencial de corrosão e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Figura 3.11. Esquema de marcações nos corpos de prova para padronização das medidas.



Fonte: Adaptado de AASHTO TP 95 (2014).

A influência dos componentes do concreto sobre a resistividade elétrica é tão importante que, de acordo com o Instituto Australiano do Concreto (Z7/07, 2014), o teste de resistividade elétrica pode ser realizado aos 28 dias de idade como uma verificação da consistência da composição do concreto. Os resultados dos ensaios podem, então, ser afetados por fatores associados ao material (relação a/c, idade, tamanho dos poros, interconectividade, etc.) e por fatores associados à medida da propriedade (tipo de ensaio, dimensão da amostra e teor de umidade).

Tabela 3.6. Classificação do concreto de cimento Portland quanto ao risco de corrosão segundo diferentes Normas internacionais.

Resistividade superficial (kΩ.cm)			Risco de corrosão
AASHTO	CEB – 192	COST 509	
> 254	> 20	> 100	Desprezível
37 a 254	10 a 20	50 a 100	Baixo
21 a 37	---	10 a 50	Moderado
12 a 21	5 a 10	< 10	Alto
< 12	< 5	---	Muito Alto

Fonte: Ribeiro (2018).

A geometria da amostra pode influenciar diretamente nos resultados de resistividade dos concretos. Ao utilizar o Método dos Quatro Pontos, a distância correspondente ao espaçamento dos eletrodos é um importante dado a ser considerado na verificação dos resultados.

A Norma Europeia UNE 83988-2 (AENOR, 2014) confirmou a necessidade de se considerar a geometria da amostra e a configuração dos eletrodos em ensaios de resistividade para amostras com dimensões finitas, considerando a possibilidade de minimizar possíveis erros nos resultados. A norma indica a aplicação de um “Fator de Forma” (k_f), evidenciada na Tabela 3.7.

Tabela 3.7. Fator de forma, k_f , para diferentes tipos de corpos-de-prova e espaçamento entre pontas das sondas.

Corpo de prova		Fator de forma k_f	
		Espaçamento entre pontas (mm)	
Geometria	Dimensões (cm)	38	50
Cilindro	30 x 15	0,714	0,606
	20 x 10	0,571	0,377
	15 x 7,5	0,384	-
Prisma	4 x 4 x 16	0,172	-

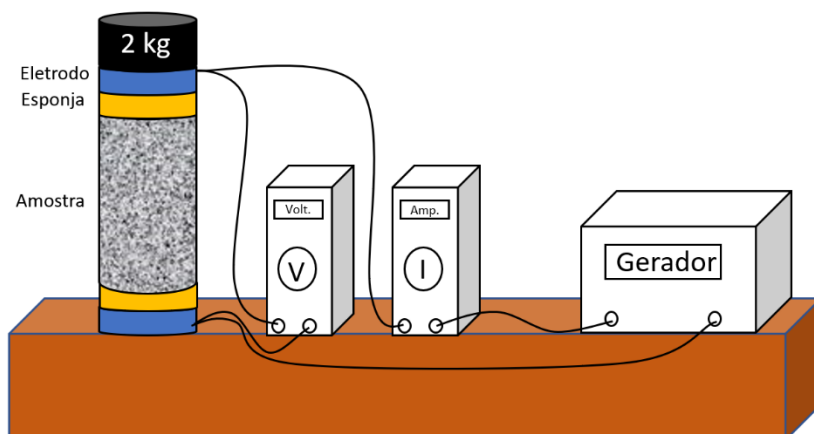
Fonte: UNE 83988-2 (AENOR, 2014).

Desta forma, foi aplicado o “Fator de Forma”, k_f , igual a 0,377 nos corpos de prova, devido ao espaçamento entre as pontas do medidor de resistividade elétrica ser igual a 50 mm.

b) Resistividade elétrica volumétrica (UNE 83988-1)

Inicialmente, os dois eletrodos foram conectados ao medidor de resistividade e, em seguida, as esponjas foram umedecidas com água potável e introduzidas entre os eletrodos de metal e o corpo de prova, colocando-se a massa de 2 kg sobre o conjunto, conforme Figura 3.12.

Figura 3.12. Esquema instrumental para medida da resistividade elétrica do concreto pelo método volumétrico.



Fonte: UNE 83988-1 (AENOR, 2008).

A resistividade elétrica volumétrica do concreto (ρ_{Vcon}) deve ser determinada levando em consideração a condição de cura. Quando saturados em água com hidróxido de cálcio, há uma redução da resistividade em cerca de 10% (AASHTO, 2015), assim, se os corpos de prova forem curados nesta condição, o resultado deve ser multiplicado pelo fator de cura, k_c , igual a 1,10.

Para execução deste ensaio foi utilizado o equipamento *Resipod*, da *Proceq*, que opera com uma corrente alternada máxima de 200 μA , 40 Hz a 38 V, e é capaz de medir amplitudes de resistividade entre 1 $k\Omega \cdot cm$ e 1000 $k\Omega \cdot cm$, sendo acoplado a este equipamento o acessório “*Bulk Resistivity*” para leitura da resistividade volumétrica, como mostra a Figura 3.13.

Figura 3.13. Execução do ensaio de resistividade elétrica volumétrica.



Fonte: O Autor.

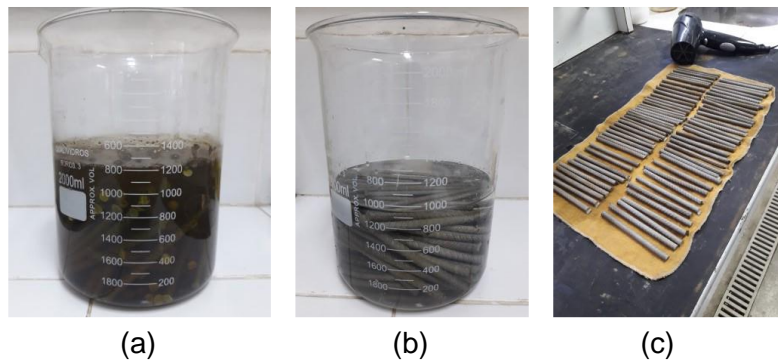
3.2.6. Ensaios de corrosibilidade do aço no concreto armado (6ª Etapa)

3.2.6.1. Potencial de Corrosão

Antes da realização do ensaio de potencial de corrosão, foram realizados os procedimentos de preparação do aço e dos corpos de prova adotados por Ribeiro (2010) e pelas Práticas Recomendadas IBRACON (RIBEIRO *et al.*, 2021). As barras de aço utilizadas foram do tipo CA-50 com 6,3 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento. Elas foram submetidas a um procedimento de limpeza para retirada do filme de óxidos presente em sua superfície. Este procedimento é utilizado como uma tentativa de padronizar a condição superficial inicial das barras empregadas e foi desenvolvido de acordo com os requisitos preconizados pela norma ASTM G-1/03 (ASTM, 2003), sendo descrito a seguir:

- Imersão da armadura em uma solução de ácido clorídrico 1:1 com 3,5 g/l de hexametilenotetramina por dez minutos para a remoção dos óxidos presentes, sem atacar o metal (Figura 3.14a);
- Lavagem e escovação das barras em água corrente com a utilização de uma escova com cerdas plásticas para remoção final dos óxidos;
- Imersão das barras em acetona por dois minutos para retirada de elementos gordurosos e facilitar a evaporação da água (Figura 3.14b) e;
- Secagem das barras com jato de ar quente (Figura 3.14c).

Figura 3.14. (a) Barras em solução de ácido clorídrico 1:1 com 3,5 g/L de hexametilenotetramina; (b) imersão das barras em acetona e; (c) secagem das barras com jato de ar quente.



Fonte: O autor.

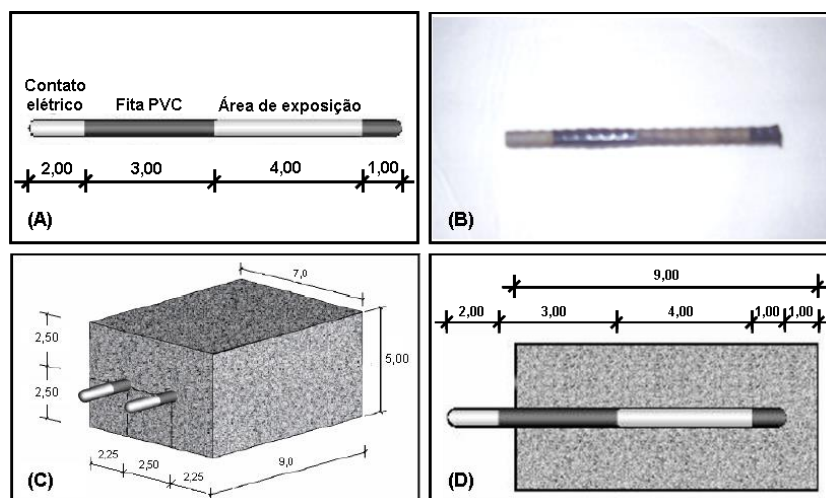
Posteriormente, foi aferido o potencial de corrosão de cada barra, utilizando-se o eletrodo de calomelano saturado como referência e, como eletrólito, uma solução de cloreto de sódio (NaCl), com concentração de 3%. As barras foram imersas em solução de NaCl, com concentração de 3%, por 72 horas, com a finalidade de se formar um filme de óxidos em suas superfícies. Em seguida, foi verificado o potencial das barras e selecionadas as que apresentaram potenciais próximos à média, diferindo em, no máximo, 2%.

Segundo as Práticas Recomendadas IBRACON (RIBEIRO *et al.*, 2021) e Ribeiro (2010), esse procedimento tem como objetivo detectar heterogeneidades nas amostras que pudessem ocasionar comportamentos irregulares quando estas forem expostas a um processo corrosivo.

As barras escolhidas para utilização tiveram suas massas aferidas em uma balança analítica com precisão de 0,01 g, visando a determinação da perda de massa ao final do ensaio. Estas barras foram isoladas em locais específicos com fita isolante para proteção, deixando livre a área a ser exposta ao ataque de íons cloro (cerca de 15,83 cm²), como pode ser visto na Figura 3.15.

Antes da realização das medidas, as faces das amostras a serem ensaiadas necessitaram ser pré-umedecidas com uma esponja úmida contendo solução condutora (5 mL de detergente neutro em 1 litro de água), que será utilizada como contato entre o eletrodo de referência e a amostra, por 1 min, de acordo com a Norma ASTM C876 (ASTM, 2015).

Figura 3.15. (A) e (B) Representação da delimitação da área de exposição da armadura; (C) e (D) posicionamento das barras no corpo de prova.



Fonte: Ribeiro (2010).

Após cura inicial durante 63 dias de idade, necessários para estabilização da umidade, foi utilizado o método de envelhecimento por ciclos, no qual os corpos de prova passam por ciclos de molhagem e secagem, sendo um semiciclo de imersão parcial em solução com 3% de cloreto de sódio (NaCl) com duração de dois dias, e posterior semiciclo de secagem em estufa ventilada a 50°C, com duração de 5 dias. Ao final de cada semiciclo, ou seja, a cada retirada da estufa e a cada imersão da solução salina, mede-se o potencial de corrosão das barras metálicas, utilizando o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência, conforme Tabela 3.8. Foram utilizados 3 corpos de prova, obtendo-se, ao total, 6 (seis) resultados (duas barras por corpo de prova) por mistura.

Tabela 3.8. Probabilidade de ocorrência de corrosão em função do potencial de corrosão.

Tipo de eletrodo	Probabilidade de ocorrer a corrosão		
	< 10%	10 – 90%	> 90%
Hg, Hg ₂ Cl ₂ /KCl (sol. saturada)	> -0,124 V	-0,124 V a -0,274 V	< - 0,274 V

Fonte ASTM C876 (ASTM, 2015)

Após a conclusão do ensaio, as armaduras foram extraídas das amostras, limpas de acordo com o estabelecido pela ASTM G-1/03 (ASTM, 2017) e pesadas para determinar a perda de massa. Assim, a taxa de corrosão (TC) pode ser calculada de acordo com a Equação 3.16.

$$TC = \frac{K \cdot W}{A \cdot T \cdot D} \quad \text{Equação 3.16}$$

Em que “K” é uma constante (para TC (µm/ano), “K” = 8,76×10⁷; para TC (g/m².ano), K = 8,76×10⁷.D); “W” é a perda de massa (g); “A” é a área de exposição (cm²); “T” é o tempo de exposição (h) e; “D” a densidade (para o aço CA-50, D é igual a 7,85 g/cm³).

3.2.6.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os corpos de prova de concreto armado utilizados nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) são iguais aos empregados nas medidas de potencial de corrosão, tanto em relação às dimensões quanto em relação ao modo de tratamento e preparo das armaduras.

As amostras também foram submetidas a ciclos de secagem em estufa e umedecimento, com imersão parcial em solução de NaCl 3%. Todavia, pelo fato de o intervalo entre as medidas ser maior, foram feitos ciclos mensais, com a permanência dos corpos de prova durante uma semana em estufa e, em seguida, três semanas em solução de NaCl. Assim como no ensaio de potencial de corrosão, utilizaram-se três corpos de prova para cada composição, que proporcionam uma média de seis resultados (duas barras por amostra), e duração de ensaio igual a 12 meses. As análises foram realizadas nas idades de 1, 2, 3, 6, 9 e 12 meses.

A célula eletroquímica para realização dos ensaios consiste em eletrodo de calomelano saturado (ECS - Hg/Hg₂SO₄ sat K₂SO₄) como referência e como contraeletrodo foi utilizado carbono grafite, sendo a barra central dos corpos de prova o eletrodo de trabalho. Os corpos de prova devem ser umedecidos com solução condutora durante 1 minuto para que se uniformize a superfície, conforme realizado nos ensaios de potencial de corrosão.

Para a realização dos ensaios de EIE foi utilizado um potenciostato/galvanostato Gamry 1010E, monitorado por computador por meio do *software* Gamry Framework™ versão 7, disponível no LEDMa/UFBA, e os dados foram tratados por meio do *software* ZView™ versão 4.0d.

Os ensaios de EIE foram realizados por varredura de frequência descendente, com os seguintes parâmetros:

- Frequência inicial: 100 kHz;
- Frequência final: 10 mHz;
- Amplitude (rms): 10 mV;
- Temperatura ambiente: (23 ± 2)°C;
- Faixa de corrente: 1 A a 100 nA.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS (1ª ETAPA)

4.1.1. Caracterização Física

A Tabela 4.1 mostra os resultados obtidos com a caracterização física dos materiais utilizados na pesquisa. O diâmetro equivalente do agregado graúdo foi igual a 6,90 mm e a dimensão máxima característica igual a 9,5 mm. Ainda, o agregado graúdo foi lavado para retirada de partículas pulverulentas, cujo percentual excedia o máximo permitido pela NBR 12655 (ABNT, 2015), sendo este teor reduzido para 0,40% após a lavagem.

Tabela 4.1. Caracterização física dos insumos utilizados.

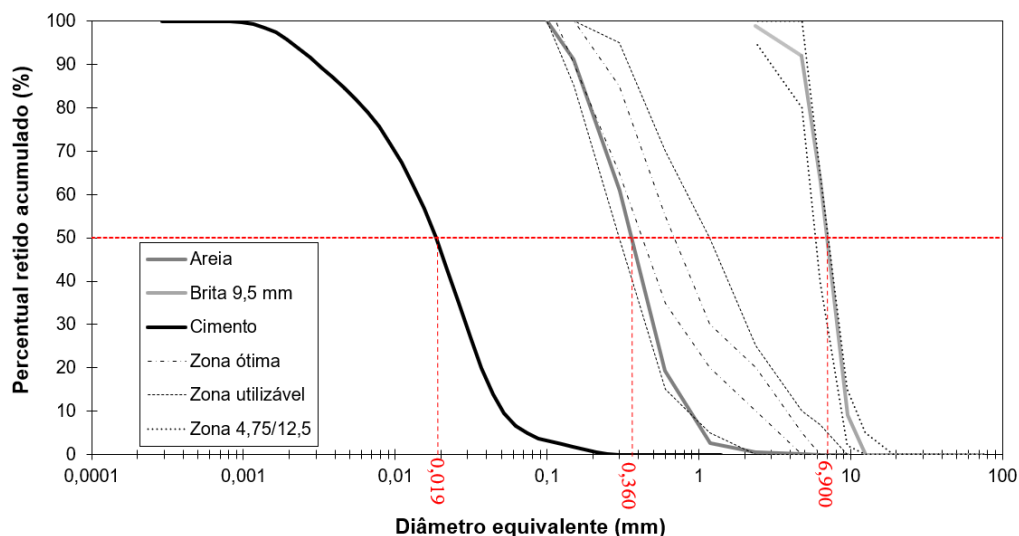
Característica	CP V ARI	NTC	Areia	Brita
Mediana do diâmetro equivalente, D_{50} (μm)	15,56	-	360	6900
Massa específica (g/cm^3)	$3,12 \pm 0,01$	$2,35 \pm 0,01$	$2,65 \pm 0,01$	$2,77 \pm 0,03$
Superfície específica BET (m^2/g)	$1,64 \pm 0,01$	$96,78 \pm 0,30$	-	-
Massa unitária no estado solto (kg/m^3)	-	-	1470	1450
Massa unitária no estado compactado (kg/m^3)	-	-	-	1530
Módulo de finura	-	-	1,75	6,00
Teor de material pulverulento (%)	-	-	$1,50 \pm 0,50$	$0,40^* \pm 0,12$
Dimensão máx. característica (mm)	-	-	1,18	9,50

* Após lavagem.

Fonte: O autor.

A partir da análise da distribuição granulométrica (Figura 4.1), observa-se que o agregado miúdo utilizado se enquadra na zona utilizável inferior e o agregado graúdo é pertencente a zona 4,75/12,5 com base na NBR 7211 (ABNT, 2019).

Figura 4.1. Distribuição granulométrica dos materiais e suas zonas de classificação.



Fonte: O autor

4.1.2. Caracterização química e mineralógica

A composição química do cimento, determinada por fluorescência de raios-X (FRX), é apresentada na Tabela 4.2. Nota-se que o cimento CP V ARI apresenta os principais componentes do cimento Portland. Vale destacar que o teor de SO_3 presente na composição do cimento Portland se encontra acima do valor máximo permitido (4,50%) estipulado pela NBR 16697 (ABNT, 2018). Entretanto, como no presente trabalho não será avaliada a durabilidade dos concretos quanto ao ataque por sulfatos e a análise é comparativa, havendo o mesmo efeito para ambas as amostras, este teor inadequado não acarretará efeitos significativos aos resultados.

Tabela 4.2. Composição química do cimento CP V ARI, determinada por FRX, na forma de óxidos, em %.

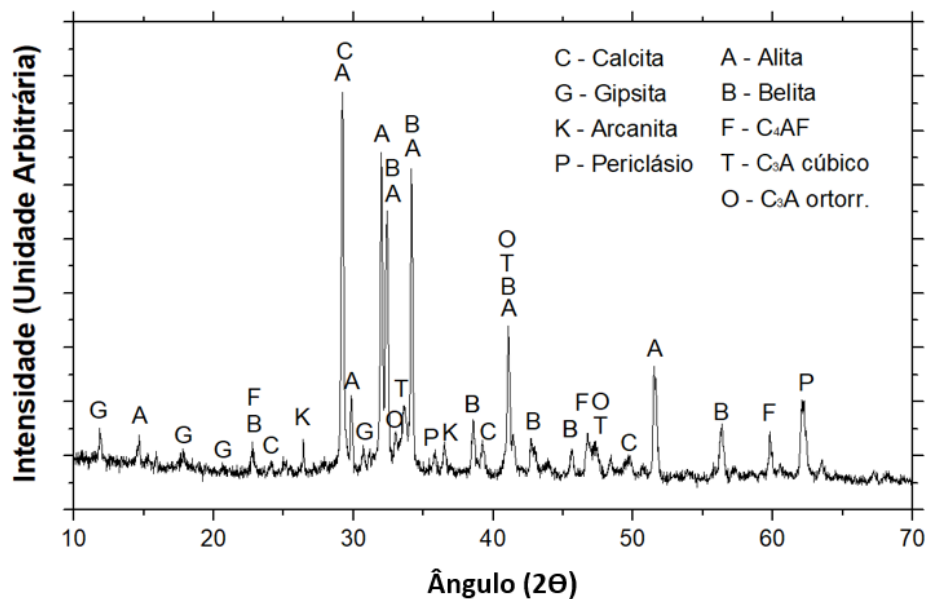
Material	Óxidos (%)											
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO	Outros	PF*
CP V ARI	3,75	3,68	16,17	5,31	1,72	59,45	0,20	0,06	2,93	0,07	0,39	6,27
Limites	≤ 6,5	-	-	≤ 4,5	-	-	-	-	-	-	-	≤ 6,5

* Perda ao fogo à 950°C por 15 min.

Fonte: O autor

A Figura 4.2 apresenta o difratograma de raios-X para o cimento CP V ARI utilizado neste trabalho. Observa-se a presença das principais fases cristalinas para este tipo de cimento: alita (C_3S), belita (C_2S), calcita ($CaCO_3$), C_4AF , C_3A e gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Destaca-se, ainda, a presença dos aluminatos (C_4AF , C_3A) que contribuem para a fixação de cloretos, por meio da formação do sal de Friedel ($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$) (TALERO *et al.*, 2011; QIAN *et al.*, 2019).

Figura 4.2. Difratograma de raios-X do cimento CP V ARI utilizado.



Fonte: O autor

A quantificação das fases cristalinas presentes, bem como o teor de amorfo, são apresentados na Tabela 4.3, sendo indicados, também, os parâmetros estatísticos R-perfil ponderado (R_{wp}) e *Goodness of Fit* (GOF), que apresentaram valores inferiores a 15 e a 5, respectivamente, sendo considerados como refinamentos otimizados (GOBBO, 2003).

Observa-se a presença das principais fases mineralógicas (alita, belita, C_3A e C_4AF) em teores dentro da faixa usual de utilização (CENTURIONE, 1993; WINTER 2012). Nota-se, também, a presença de periclásio (MgO), o que corrobora com o resultado de FRX apresentado na Tabela 4.2. Durante o processo de hidratação, esta fase promove uma ação expansiva que pode danificar a matriz endurecida. Contudo, como o cimento estudado apresenta apenas 3,75% de MgO (valor abaixo de 6,50%), não deve apresentar problemas devido à presença do periclásio (WINTER, 2012).

Observam-se, ainda, picos difratométricos correspondentes à gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que é adicionada ao cimento com o objetivo de controlar a taxa de reação do C_3A , evitando, assim, a “pega instantânea” e, possibilitando, desta forma, a sua utilização (KIRCHHEIM, 2008).

Tabela 4.3. Análise quantitativa das fases cristalinas presentes no cimento CP V ARI e do teor de amorfo, obtidos pelo método de Rietveld.

Fase cristalina	Teor (%)
Alita ($\text{C}_3\text{S} - 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)	49,26
Belita ($\text{C}_2\text{S} - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)	4,93
C_4AF ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)	11,56
C_3A cúbico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	1,23
C_3A ortorrômbico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	4,14
Calcita (CaCO_3)	15,53
Gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	3,53
Arcanita (K_2SO_4)	0,74
Periclásio (MgO)	4,98
Teor de amorfo	4,10

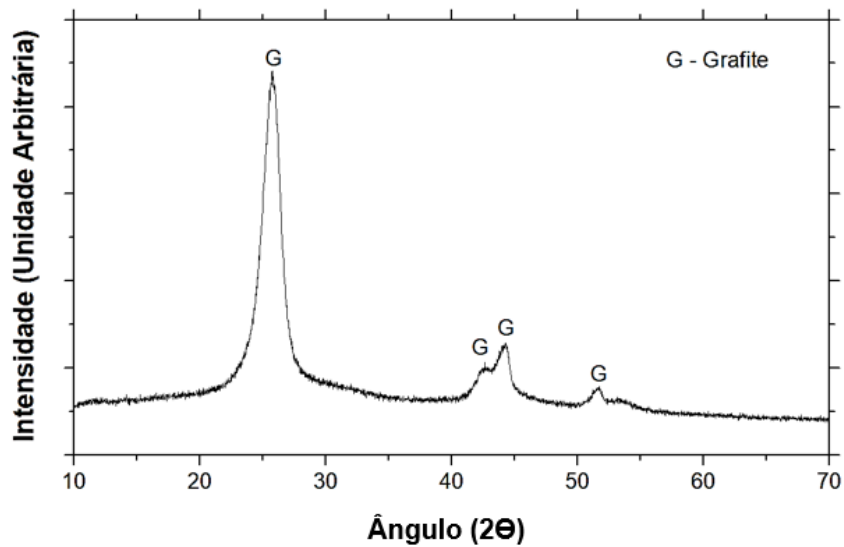
* Os indicadores estatísticos R_{wp} e GOF foram iguais a 9,14 e 1,54, respectivamente.

Fonte: O autor

O difratograma de raios-X dos nanotubos de carbono é apresentado na Figura 4.3. Pela quantificação das fases cristalinas, pelo método de Rietveld, observou-se que o NTC utilizado apresentou 55,6% de carbono na forma grafite, com um teor de amorfo de 44,4%. Segundo Das *et al.* (2015), os NTCs possuem diferentes tamanhos e formas, apresentando, também, camadas curvas de grafeno que causam a supressão da reflexão dos raios X, levando ao deslocamento e alargamento dos picos cristalinos. Assim, em virtude deste fenômeno, apesar do NTC ser um material cristalino, o seu difratograma demonstra elevado teor de amorfo que não pode ser associado a uma possível reatividade destas partículas.

A identificação isolada da fase grafite era esperada, uma vez que o NTC apresenta menos de 5% de impurezas, como informado no tópico 3.1.1. Os indicadores estatísticos R_{wp} e GOF foram iguais a 7,14 e 1,23, respectivamente.

Figura 4.3. Difratoograma de raios-X dos NTC utilizados.



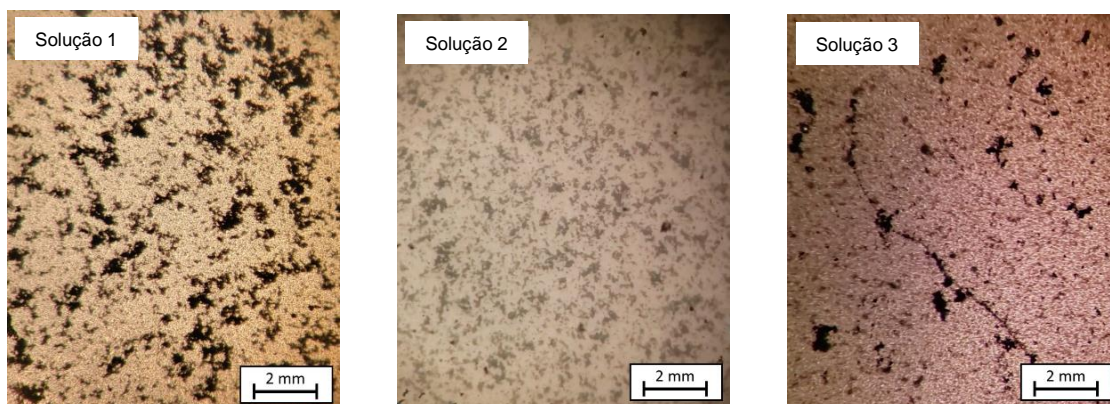
Fonte: O autor.

4.2. AVALIAÇÃO DA DISPERSÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO (2º ETAPA)

4.2.1. Análise multicritério e Potencial Zeta

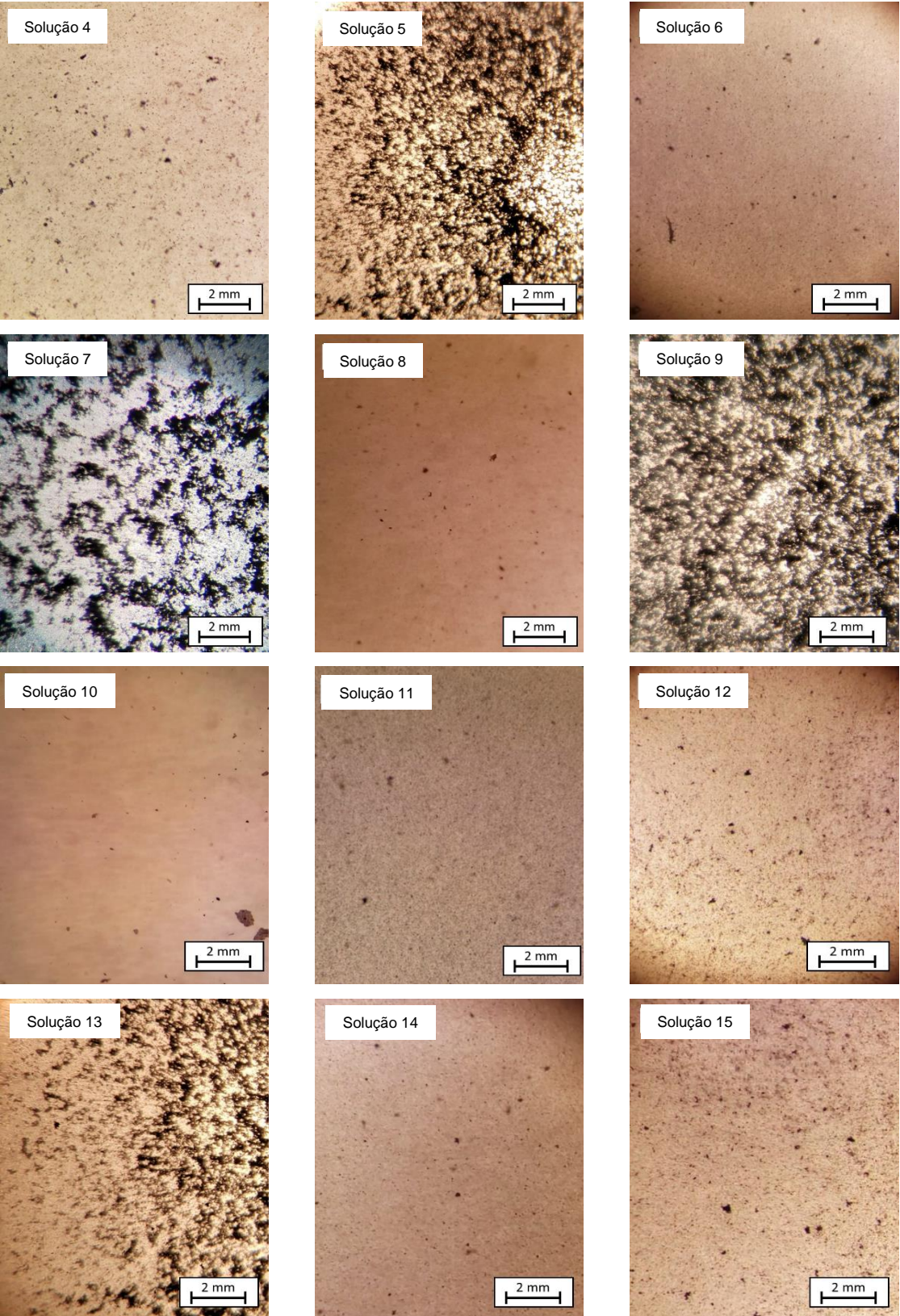
Baseado na metodologia abordada no tópico 3.2.2.1, as amostras contendo NTCs foram dispersas em solução contendo hidróxido de cálcio e aditivo superplastificante e avaliadas com base no tempo de decantação (ou sedimentação), turbidez e avaliação da presença de aglomerados por meio de microscópio óptico. A Figura 4.4 apresenta as imagens obtidas para análise ótica e a Tabela 4.4 apresenta as pontuações individuais para as 16 amostras produzidas.

Figura 4.4. Imagens das dispersões, utilizadas para avaliação ótica do método multicritério.



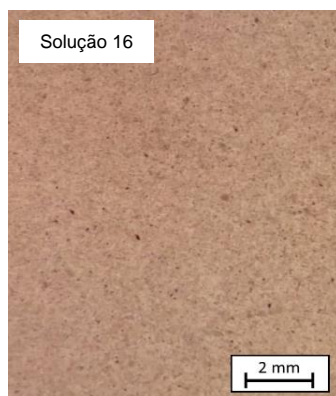
Fonte: O autor.

Figura 4.4. (continuação) Imagens das dispersões, utilizadas para avaliação ótica do método multicritério.



Fonte: O autor.

Figura 4.4. (continuação) Imagens das dispersões, utilizadas para avaliação ótica do método multicritério.



Fonte: O autor.

Tabela 4.4. Pontuações de cada parâmetro avaliado, por dispersão.

Dispersão	Misturas ^{a)}		Pontuações ^{b)}		
	Aditivo (%)	NTC (%)	Decantação	Análise Ótica	Turbidez
1	0,00	0,50	0	0	0
2	1,00	0,50	0	0	0
3	2,50	0,50	0	0	0
4	4,00	0,50	0	0	0
5	0,00	0,75	0	0	0
6	1,00	0,75	2	2	2
7	2,50	0,75	0	0	0
8	4,00	0,75	0	2	0
9	0,00	1,00	1	0	0
10	1,00	1,00	2	2	2
11	2,50	1,00	0	0	1
12	4,00	1,00	0	2	1
13	0,00	1,25	0	0	0
14	1,00	1,25	2	1	2
15	2,50	1,25	0	1	0
16	4,00	1,25	0	2	1

^{a)} Em relação à massa da solução de hidróxido de cálcio.

^{b)} 2 pontos = eficiente; 1 ponto = atende com parcialidade; 0 ponto = ineficiente.

Fonte: O autor.

Observa-se que a pontuação máxima verificada nas amostras foi igual a 2, sendo este o valor utilizado para normalização dos dados, conforme explicado no tópico 3.2.2.1. Com base nos pesos relativos de cada parâmetro avaliado, informados no estudo de Marcondes e Medeiros (2016) e evidenciados na Tabela 3.3, a eficiência da dispersão foi calculada, podendo ser visualizada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Determinação da eficiência da dispersão (Pt), em cada uma das dispersões estudadas.

Dispersão	$Pn_i \cdot P_{r_i}$			Total (Pt)
	Decantação	Análise Ótica	Turbidez	
1	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,00	0,00	0,00	0,00
3	0,00	0,00	0,00	0,00
4	0,00	0,00	0,00	0,00
5	0,00	0,00	0,00	0,00
6	0,33	0,13	0,54	1,00
7	0,00	0,00	0,00	0,00
8	0,00	0,13	0,00	0,13
9	0,17	0,00	0,00	0,17
10	0,33	0,11	0,54	0,98
11	0,00	0,02	0,27	0,29
12	0,00	0,13	0,27	0,40
13	0,00	0,00	0,00	0,00
14	0,33	0,09	0,54	0,96
15	0,00	0,09	0,00	0,09
16	0,00	0,13	0,27	0,40

Fonte: O autor.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.5, observa-se que apenas as amostras 6, 10 e 14 apresentaram eficiência superior a 80%. Ambas as amostras foram preparadas com 0,10% de polycarboxilato utilizado para a dispersão dos NTCs em teores de 0,75 a 1,25%, em relação à massa de solução de hidróxido de cálcio. Após a compatibilização destes teores encontrados para o traço da argamassa empregado neste trabalho, verificou-se que o teor de aditivo

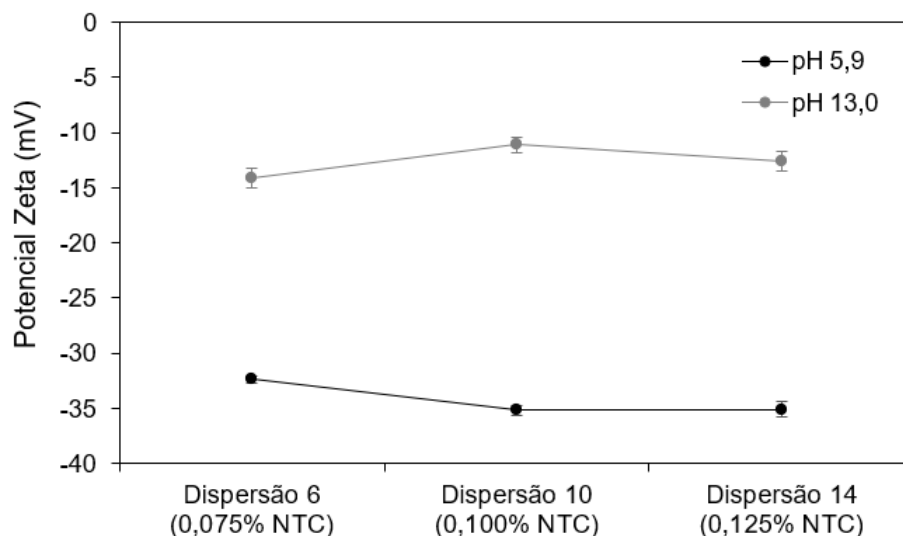
superplastificante considerado como ótimo é igual a 0,10% e os teores de NTCs com boa dispersão variaram de 0,075% a 0,125%, em relação à massa de cimento.

Contudo, as amostras contendo 0,50% de NTC não apresentaram dispersão eficiente, independente do teor de aditivo utilizado, havendo a necessidade de avaliações com diferentes quantidades de policarboxilato para que os NTC possam ser dispersos de forma eficiente. A partir desta etapa do trabalho, os teores abordados serão considerados em relação à massa de cimento.

O teor ótimo de aditivo superplastificante encontrado está em conformidade com os valores obtidos no trabalho realizado por Bogas *et al.* (2019), que observaram que a quantidade de aditivo necessária para uma dispersão eficiente deve ser menor ou igual a 0,50%, em relação à massa de cimento. Estes autores utilizaram nanotubos de carbono com características similares às do NTC utilizados neste estudo.

Vale ressaltar que esta é uma avaliação subjetiva, portando, as amostras 6, 10 e 14 tiveram seu Potencial Zeta avaliado (Figura 4.5). Assim, foi possível identificar entre as soluções que possuem quantidades distintas de NTC, aquela em que as nanopartículas são mais bem dispersas, nestas condições e com variação do pH do meio. Na prática, para o uso em matrizes cimentícias, as nanopartículas são dispersas em solução líquida, composta por água e aditivo à base de policarboxilato, com pH inferior ao da matriz cimentícia.

Figura 4.5. Potencial Zeta de dispersões contendo teores variados de NTC e em meios com pH distintos.



Fonte: O autor.

É possível observar que as dispersões 10 e 14 foram mais estáveis que as demais, por possuírem potencial mais eletronegativo. Segundo Sezer e Koç (2018) um Potencial Zeta elevado (positivamente ou negativamente) irá confirmar a estabilidade de um elemento disperso e, quando o potencial é próximo a zero, a atração excede a repulsão e tenderá a ocorrer floculação. Assim, as dispersões produzidas em um meio com pH igual a 5,8 (água + poliacarboxilato) demonstram ser eficientes para o uso, tendendo a obter melhorias mais significativas no desempenho das matrizes. Neste mesmo meio, ambas as dispersões possuíram Potencial Zeta negativamente superior a 30 mV. Sezer e Koç (2018) obtiveram valores de Potencial Zeta da ordem de 20 a 30 mV para soluções com boa dispersão. Assim, ambas as dispersões produzidas com água e poliacarboxilato podem ser consideradas como estáveis para o uso.

Ao ser alterado o pH do meio, visando simular a dispersão em um meio equivalente à matriz cimentícia, é observada a redução do Potencial Zeta, indicando que o aumento no pH afeta a estabilidade das dispersões. Porém, este valor não chega a ser zero (possuem potencial aproximadamente igual à 15 mV, em módulo), ainda sendo próximo ao limite identificado por Sezer e Koç (2018). Logo, mesmo havendo alteração na estabilidade, estas soluções ainda possuem capacidade de utilização e melhoria no desempenho de matrizes cimentícias.

Os teores de NTC apresentados até então se referem à massa das soluções produzidas, mas quando utilizado o traço das argamassas empregado nesta pesquisa, estes teores são ajustados, como já apresentado na metodologia. Assim, visando facilitar a compreensão do texto, nos resultados apresentados a seguir, estes teores referentes ao uso de NTC serão apresentados em relação à massa de cimento. Logo, as dispersões 6, 10 e 14 correspondem aos teores de 0,075%, 0,100% e 0,125% de NTC, em relação à massa de cimento. Foi empregada, também, a dispersão 2, que equivale ao teor de 0,050% de NTC, em relação à massa de cimento.

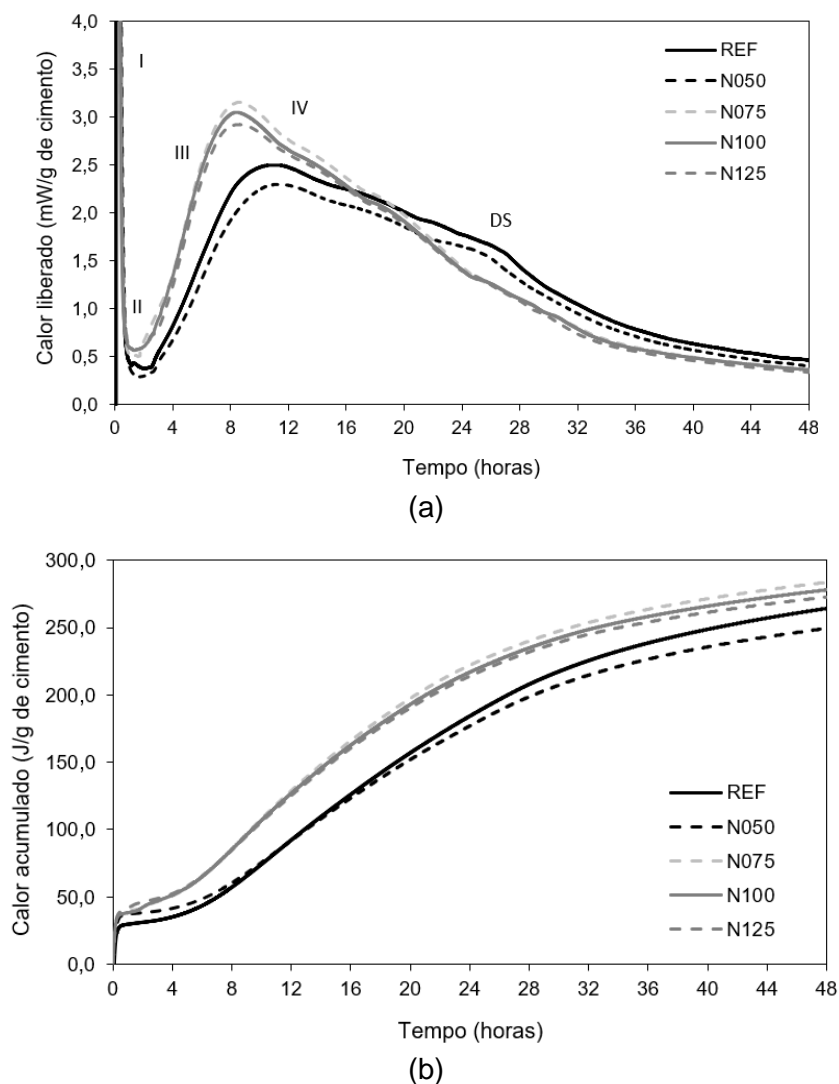
Estas misturas possuem as seguintes nomenclaturas, em função do teor de NTC (de 0% a 0,125%): REF, N050, N075, N100 e N125.

4.2.2. Avaliação complementar da dispersão

4.2.2.1. Calor de hidratação

As curvas que representam a taxa de calor liberado e a curva de calor acumulado das pastas com nanotubos de carbono são apresentadas na Figura 4.6. Nesta Figura, são observados os cinco estágios da hidratação: I (pré-indução), II (indução), III (aceleração), IV (desaceleração) e V (reações finais). Além disso, para todas as pastas, observou-se no período de desaceleração um pico de liberação de calor referente à depleção de sulfatos (DS), momento em que ocorre a exaustão de sulfatos na solução e é retomada a reação dos aluminatos (BULLARD *et al.*, 2011).

Figura 4.6. Evolução (a) da taxa de liberação de calor e (b) do calor acumulado das pastas de cimento com nanotubos de carbono, durante as 48 horas iniciais.



Fonte: O autor.

Assim como ocorrido em estudos realizados por Makar *et al.* (2005), Makar e Chan (2009), Cui *et al.* (2015) e Naqi *et al.* (2019), foi observado que a incorporação de NTC acelera a hidratação da matriz cimentícia devido ao efeito de nucleação heterogênea, favorecendo a liberação de calor. Isto ocorre quando a dispersão dos NTCs na matriz é eficiente e pelo fato da elevada área superficial dos NTCs favorecer a precipitação de compostos hidratados do cimento Portland.

No entanto, a pasta contendo adição de 0,050% de NTC (em relação à massa de cimento) não apresentou este comportamento. Isto está atrelado à dispersão ineficiente dos NTCs na matriz cimentícia, o que favorece à aglomeração, assim como observado por Isfahni e Li (2016) e Leonavičius (2018), que relataram uma redução do calor liberado, devido à restrição dos pontos preferenciais de hidratação (*etch pits*). O teor ótimo de aditivo utilizado para a dispersão de partículas é dependente da quantidade das partículas, não sendo um valor fixo, logo, o teor de 0,10% de aditivo não foi adequado para dispersar os NTCs.

Vale ressaltar que, apesar do aumento na liberação de calor normalmente ser prejudicial, por favorecer a ocorrência de fissuras, ao ser avaliada a eficiência da dispersão de nanopartículas em matrizes cimentícias, maior liberação de calor indica que a dispersão é eficiente, quando comparada à amostra padrão.

4.2.2.2. Determinação do tempo de pega

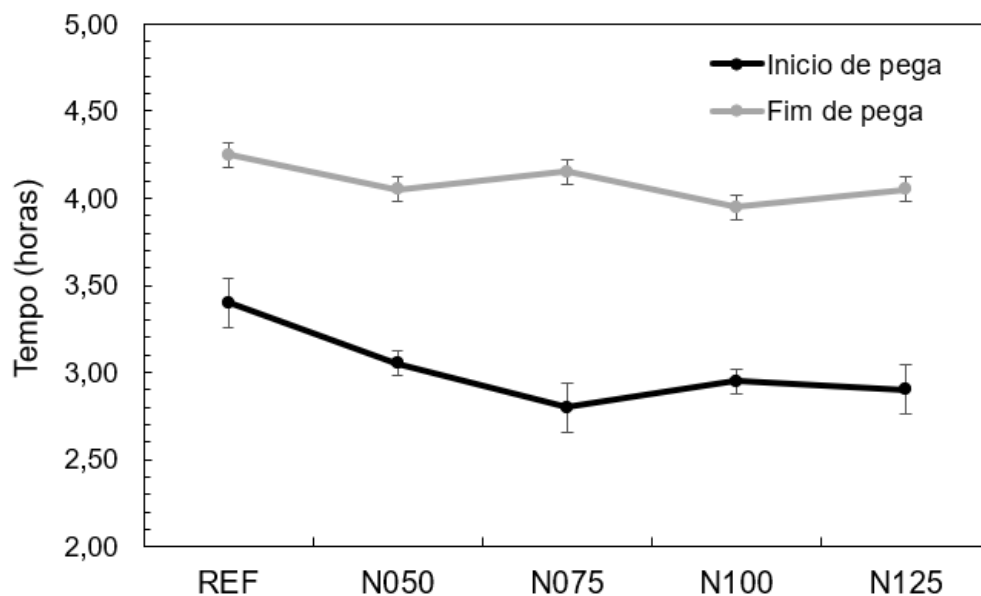
O efeito da incorporação de nanotubos de carbono no tempo de pega das misturas foi verificado em formulações preparadas com teor de água necessário para obter a consistência normal nas argamassas com superplastificante e contendo um teor de NTC igual a 0,1% (considerado ideal para a dispersão dos NTCs pela metodologia multicritério), conforme observado na Figura 4.7.

Observa-se que a adição de NTC acelerou o início da pega das pastas, atingindo uma redução máxima no tempo de pega para misturas contendo 0,050% de NTC, em relação à massa de cimento, em aproximadamente 40 minutos. Teores superiores a 0,050% de NTC não alteraram de forma significativa o tempo de início de pega, quando comparados ao teor de 0,050% de NTC.

O endurecimento e o início da pega da pasta de cimento dependem, principalmente, da hidratação dos aluminatos (MANZUR *et al.*, 2016; NAQUI *et al.*,

2019). Assim, possivelmente a presença de nanotubos acelera a taxa de hidratação do C_3A , agindo como agente nucleador em matrizes cimentícias.

Figura 4.7. Tempo de pega das pastas de cimento Portland em função do teor de NTC adicionado.



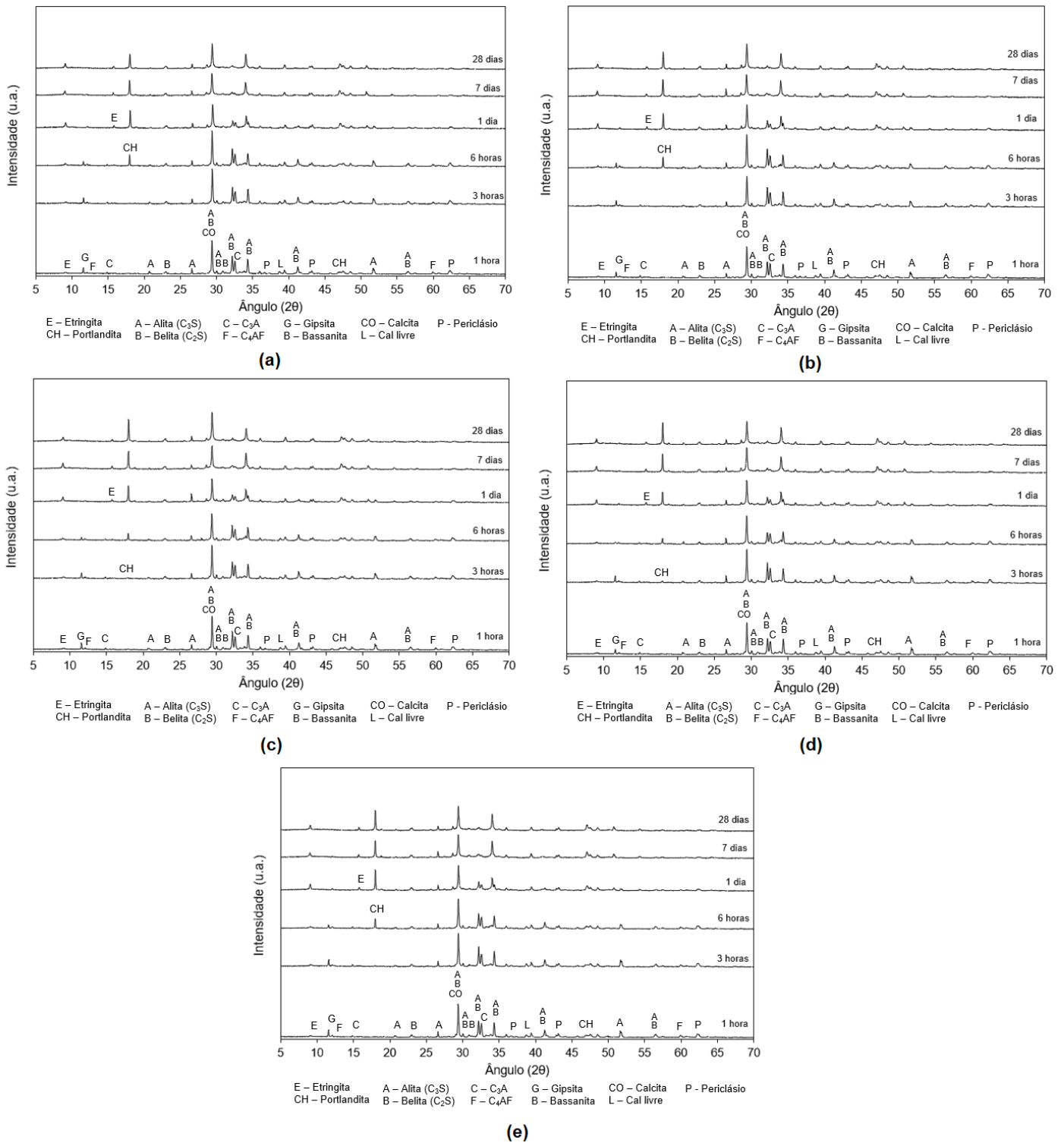
Fonte: O autor.

Estes resultados estão de acordo com os obtidos nos ensaios de calorimetria isotérmica, apresentadas na Figura 4.6a. Com base nas curvas apresentadas, o tempo referente ao início de pega pode ser estimado como o tempo em que se inicia o período de aceleração. Uma vez que a presença de NTC atua principalmente na hidratação inicial da matriz cimentícia, o tempo de fim de pega das pastas produzidas não foi alterado significativamente com a incorporação de NTC nos teores utilizados neste trabalho.

4.2.2.3. Avaliação da hidratação do cimento Portland

A Figura 4.8 apresenta os difratogramas de raios-X das pastas de cimento com diferentes teores de nanotubos de carbono em diferentes tempos de hidratação e a identificação de suas respectivas fases. A quantificação das fases identificadas no difratograma é apresentada na Tabela 4.6.

Figura 4.8. Difratoogramas das pastas de cimento hidratada (a) de Referência e contendo nanotubos de carbono (NTC) nos teores de (b) 0,050%, (c) 0,075%, (d) 0,100% e (e) 0,125%.



Fonte: O autor.

Tabela 4.6. Quantificação pelo método Rietveld, ao longo do tempo, das fases nas pastas de cimento hidratadas contendo NTCs, em %.

Fases	Pastas																	
	Referência						N050						N075					
	1h	3h	6h	24h	7d	28d	1h	3h	6h	24h	7d	28d	1h	3h	6h	24h	7d	28d
Alita (C₃S)	38,6	36,9	27,6	17,3	5,4	2,0	39,4	38	34,8	11,2	3,8	1,1	36,0	37,5	35,7	15,5	4,0	1,0
Belita (C₂S)	8,6	7,9	4,1	3,5	4,7	4,8	9,0	7,7	6,5	4,6	4,9	4,3	7,3	6,5	5,6	4,7	3,0	3,1
C₃A	2,0	1,5	0,5	0,4	0,4	0,2	2,0	1,3	0,9	0,5	0,5	0,2	2,2	1,2	1,1	0,5	0,3	0,1
C₄AF	5,5	5,7	3,0	3,0	3,2	2,6	4,2	4,8	3,1	2,8	2,6	2,5	4,2	4,6	4,0	4,1	2,8	2,2
Bassanita	0,8	1,0	0,2	0,7	0,1	0,4	0,4	0,5	0,4	0,8	0,9	1,3	0,5	0,9	0,4	0,8	0,9	1,8
Gipsita	6,3	5,4	3,7	2,5	2,3	2,5	6,2	5,7	3,4	1,4	1,9	1,8	6,4	5,5	3,6	1,7	1,1	1,3
Periclásio	8,9	10,1	2,1	6,3	14,4	15,2	7,9	8,7	8,1	8,8	10,5	12,3	7,3	7,3	8,3	8,7	11,3	11,2
Calcita	23,6	25,9	51,6	51	49,8	46,4	24,6	25,5	33,8	58,2	54,6	48,6	28,8	28,2	30,7	46,4	58,9	36,2
Quartzo	1,5	1,4	1,1	1,6	1,6	1,7	1,5	1,5	1,4	1,2	1,9	1,8	1,5	1,6	2,0	1,7	1,2	1,2
Etringita	2,8	3,7	3,5	7,3	8,6	9,0	3,7	4,5	4,4	4,4	8,6	9,2	3,1	3,9	4,7	8,7	8,3	8,4
Ca(OH)₂	0,9	1,2	1,2	5,1	7,9	13,8	0,5	0,5	1,8	5,0	8,3	14,7	1,8	1,6	2,2	5,7	7,2	17,6
Cal Livre	0,9	1,7	1,4	1,4	1,6	1,4	0,8	1,5	1,4	1,1	1,6	2,4	1,0	1,3	1,4	1,5	1,1	0,8
GOF^{a)}	1,9	1,9	1,4	2,8	2,5	2,5	2,0	2,1	2,3	2,1	2,6	2,8	1,8	2,1	1,9	2,5	2,7	2,9
R_{WP}^{b)}	8,4	8,4	6,2	11,9	10,7	10,2	8,7	9,2	10,3	9,5	11,0	11,6	8,1	9,4	8,8	10,9	11,4	12,2

^{a)} GOF (*Goodness of Fit*) é um indicativo de qualidade, devendo ser o mais próximo de 1,00.

^{b)} R_{WP} é o indicativo de qualidade da análise quantitativa, devendo ser inferior a 15.

Fonte: O autor.

Tabela 4.6. (continuação) Quantificação pelo método Rietveld, ao longo do tempo, das fases nas pastas de cimento hidratadas contendo NTCs, em %.

Fases	Pastas											
	N100						N125					
	1h	3h	6h	24h	7d	28d	1h	3h	6h	24h	7d	28d
Alita (C₃S)	36,7	34,1	32,2	12,1	3,4	1,6	39,0	35,1	26,5	17,5	5,4	2,2
Belita (C₂S)	7,7	7,5	5,0	3,4	3,7	3,8	8,2	7,7	4,2	3,5	4,7	3,9
C₃A	2,2	1,3	1,0	0,8	0,1	0,2	2,0	1,2	0,5	0,4	0,4	0,2
C₄AF	3,8	3,6	2,6	2,3	2,0	2,0	4,5	5,7	3,1	3,1	3,2	2,1
Bassanita	0,4	0,7	0,8	0,4	1,0	1,0	0,8	1,1	0,2	0,7	0,1	0,4
Gipsita	5,9	5,9	3,9	1,8	1,5	1,6	6,2	5,5	3,7	2,5	2,3	2,3
Periclásio	7,7	7,9	9,1	9,2	10,2	12,9	7,5	8,2	2,1	6,4	14,4	15,3
Calcita	30,0	31,0	36,4	55,7	53,3	46,8	25,7	27,2	52,1	51,3	47,8	45,4
Quartzo	1,6	1,5	1,6	2,1	1,3	2,1	1,5	1,4	1,1	1,6	1,6	1,7
Etringita	2,1	3,8	3,7	6,4	7,9	8,8	2,9	3,7	3,5	7,4	8,6	9,1
Ca(OH)₂	0,5	0,7	2,3	4,7	14	17,2	0,8	1,4	1,7	4,3	9,9	15,9
Cal Livre	1,5	2,1	1,5	1,1	1,5	2,1	0,9	1,7	1,4	1,4	1,6	1,4
GOF^{a)}	1,9	2,0	2,2	2,7	2,7	2,9	1,9	1,9	1,4	2,8	2,5	2,5
R_{WP}^{b)}	8,5	8,7	9,6	11,6	11,5	11,9	8,5	8,5	6,3	12,0	10,7	10,3

^{a)} GOF (*Goodness of Fit*) é um indicativo de qualidade, devendo ser o mais próximo de 1,00.

^{b)} R_{WP} é o indicativo de qualidade da análise quantitativa, devendo ser inferior a 15.

Fonte: O autor.

A partir dos difratogramas foi possível identificar as fases mineralógicas comumente encontradas em pastas de cimento hidratadas como etringita, portlandita e calcita, além de fases anidras (alita e belita). No entanto, a principal fase cristalina é a portlandita, que pode ser utilizada como parâmetro para avaliar se houve aumento na taxa de hidratação da matriz cimentícia.

A partir dos principais picos de difração da portlandita, que ocorrem em ângulos 2θ aproximadamente iguais a $18,1^\circ$ e $34,1^\circ$ (ver Figura 4.8), que correspondem, respectivamente, aos planos (0 0 2) e (1 0 1) (KAUR e KOTHIYAL, 2019), foi possível observar que a adição de NTCs não resultou em formação de novas fases, o que era esperado já que não há interação química entre o NTC e o cimento, conforme apontam os estudos realizados por Makar e Chan (2009) e Mendoza *et al.* (2014).

É possível observar na Figura 4.9, que após apenas 3 horas de hidratação, o pico principal da portlandita, que ocorre para 2θ igual a $18,1^\circ$, já é identificado nas amostras contendo 0,075% e 0,100% de NTC, o que só ocorreu nas demais séries após 6 horas. Este comportamento indica que os NTCs atuaram como elementos de nucleação, acelerando a hidratação do cimento Portland, o que é ratificado na quantificação realizada (Tabela 4.6). Este comportamento é associado à dispersão eficiente destes teores de NTC com 0,10% de policarboxilato.

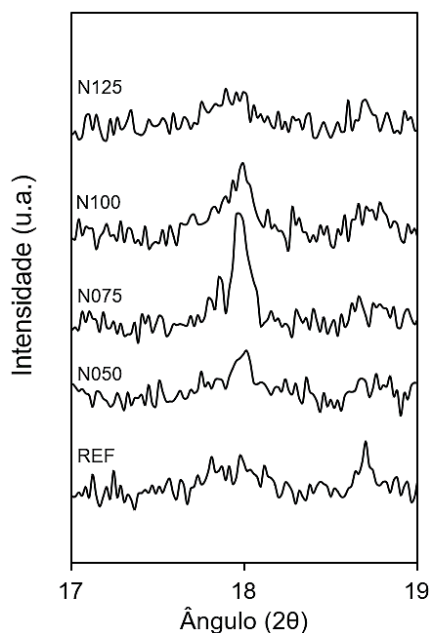
As pastas contendo 0,075% e 0,100% de NTC apresentaram maior quantidade de portlandita e, conseqüentemente, maiores quantidades de produtos hidratados, o que está de acordo com as curvas de liberação de calor e calor acumulado, sendo estas matrizes as que mais liberaram calor por terem maior dissolução e, conseqüentemente, mais fases hidratadas formadas. A adição de 0,050% e 0,125% de NTC às pastas não promoveu mudanças significativas na hidratação das matrizes cimentícias.

Na Tabela 4.7 também é possível observar que para todas as pastas contendo NTC ocorre uma redução no teor de C_3A mais expressiva nas primeiras horas de hidratação, quando comparadas a amostra de referência. Isto corrobora com o ensaio do tempo de pega, no qual o NTC contribuiu com a redução do tempo de início de pega das amostras.

O teor de 0,10% de aditivo à base de policarboxilato, em relação à massa de cimento, contribuiu para a melhor dispersão de teores de NTC entre 0,075% e

0,100%, em relação à massa de cimento, levando à formação de compostos hidratados mais rapidamente.

Figura 4.9. Detalhe para o pico principal da portlandita ($18,1^\circ 2\theta$) referente ao difratograma das pastas de cimento hidratado de referência e contendo diferentes teores de nanotubos de carbono, após 3 horas de hidratação.



Fonte: O autor.

Tabela 4.7. Quantificação da fase anidra C₃A e sua taxa de dissolução entre as idades de 1h e 3h.

Mistura	Teor de C ₃ A, em %		Taxa de dissolução do C ₃ A, em %
	1 hora	3 horas	
REF	2,0	1,5	25
N050	2,0	1,3	35
N075	2,2	1,2	45
N100	2,2	1,3	41
N125	2,0	1,2	40

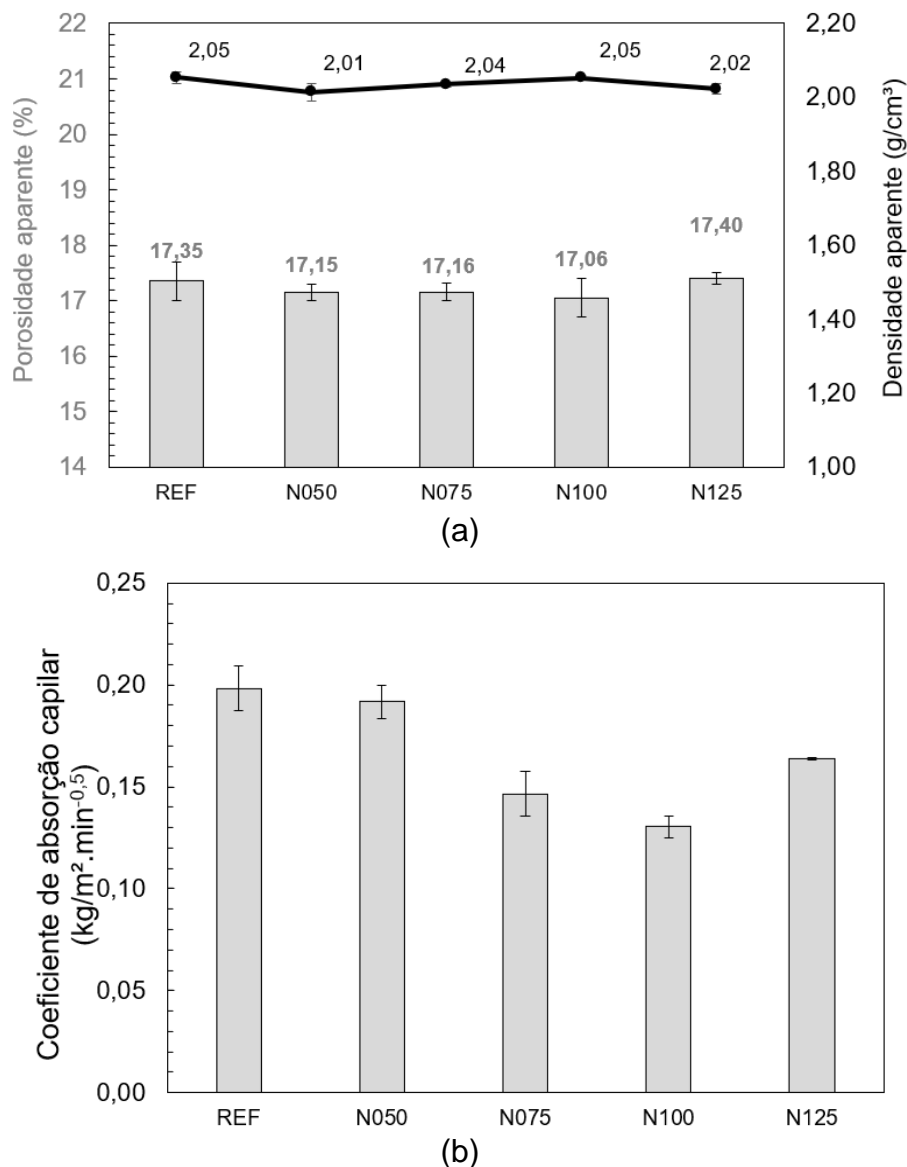
Fonte: O autor.

4.2.2.4. Desempenho físico-mecânico e distribuição do tamanho de poros (BJH)

A Figura 4.10 apresenta os valores de porosidade aparente e coeficiente de absorção de água por capilaridade para as argamassas estudadas. As argamassas com adições de NTC não apresentaram variações significativas na porosidade

aparente, conforme análise estatística apresentada na Tabela 4.8. Contudo, apresentaram reduções de 26% e 34% no coeficiente de absorção capilar quando foram adicionados teores de NTC respectivamente iguais a 0,075% e 0,100% (ver Figura 4.10b). Para a argamassa com teor de NTC igual a 0,125%, observou-se um aumento do coeficiente de absorção capilar, quando comparado ao teor de 0,100% de NTC, porém inferior a amostra de referência.

Figura 4.10. Valores de (a) densidade/porosidade aparentes e (b) coeficiente de absorção capilar para argamassas contendo NTC.



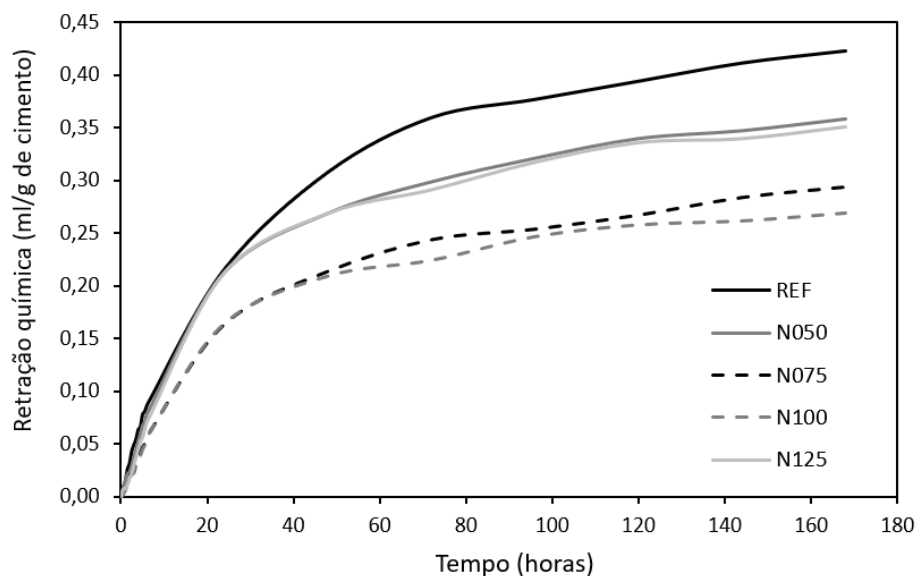
Fonte: O autor

Segundo Hawreen *et al.* (2018), em amostras contendo NTCs dispersos de forma eficiente, o início da fissuração é dificultado pelo efeito ponte do NTC, o que

resulta em amostras menos porosas e, assim, com menor absorção de água. Portanto, os compósitos à base de cimento reforçados com NTCs tornam-se mais compactados e exibem menor capacidade de absorção de água em relação aos compósitos não reforçados. Assim, a avaliação da porosidade aparente apresenta limitações para análise da porosidade total da amostra e indicação da distribuição de tamanho de poros.

Segundo Han *et al.* (2013), a redução no coeficiente de absorção capilar de matrizes cimentícias reforçadas com NTC ocorre devido à modificação dos produtos de hidratação, distribuição do tamanho dos poros e redução da retração química (ou autógena), como pode ser visto na Figura 4.11, em que a adição de NTC em pastas cimentícias reduziu a retração química em até 36,4%.

Figura 4.11. Evolução da retração química de pastas cimentícias (com e sem NTC), ao longo do tempo.



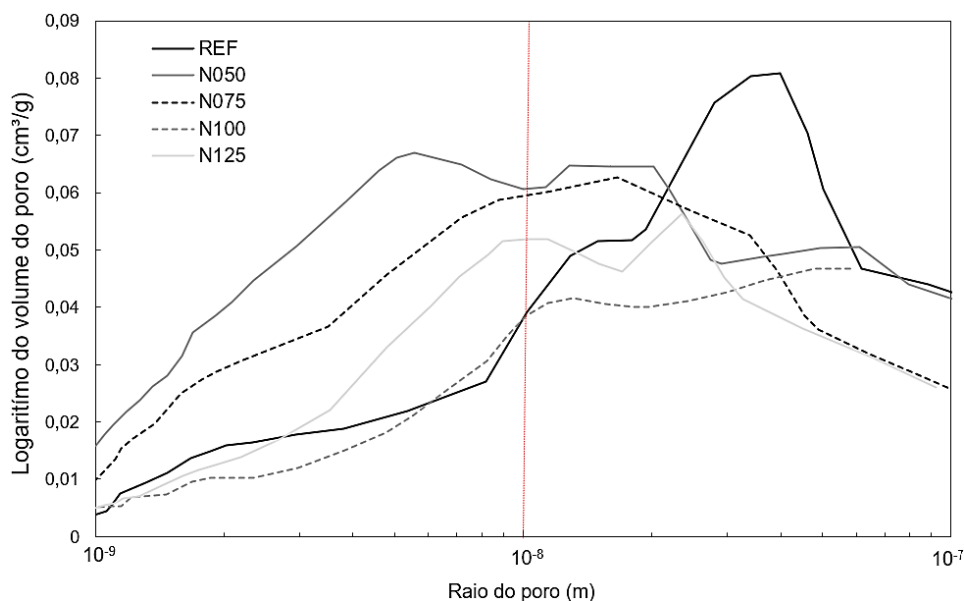
Fonte: O autor.

Após análise da distribuição do tamanho de poros pelo método BJH (Figura 4.12), observa-se que os poros situados na faixa de poros capilares (raio $\geq 10^{-8}$ m, segundo o CEB Nº 183 (1997)) é densificada à medida que é incrementado o teor de NTC, até o limite de 0,100%. As hipóteses plausíveis para explicar esse comportamento são o mecanismo de supressão de fissuras resultante da presença de NTCs na mistura e a aceleração da hidratação do cimento provocado pela ação nucleadora dos NTCs. Ainda, como já apresentado anteriormente, os NTCs

proporcionaram maiores taxas de hidratação do C_3A , que resulta na redução da porosidade e refinamento de poros de matrizes a base de cimento Portland

Quando incorporados 0,125% de NTC à matriz, é verificada uma redução na quantidade de produtos de hidratação e aumento na retração, que favorece a presença de fissuras e possibilitam a comunicação entre os poros e, assim, possibilita a ascensão capilar no meio.

Figura 4.12. Distribuição de tamanho de poros BJH para as diferentes pastas estudadas.



Fonte: O autor.

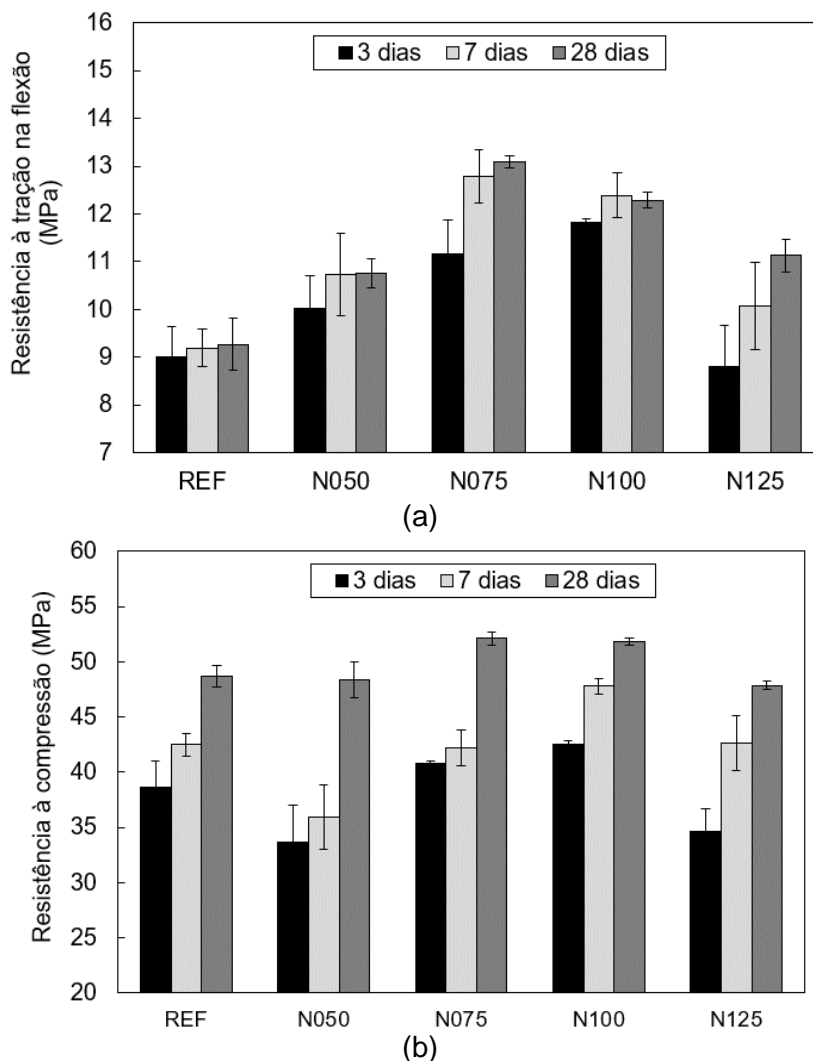
A Figura 4.13 apresenta os valores de resistência à compressão e à tração na flexão de argamassas produzidas com e sem NTC. Observa-se que adições de NTCs em teores iguais a 0,050%, 0,075%, 0,100% e 0,125%, em massa, possibilitaram aumentos de 16%, 41%, 33% e 20%, respectivamente, na resistência à tração na flexão. Os resultados mostram que, em comparação à amostra de referência, houve um aumento de até 7% na resistência à compressão axial das argamassas contendo 0,075% de NTCs.

Konsta-Gdoutos *et al.* (2017) também observaram aumentos mais expressivos na resistência à tração na flexão, que na resistência à compressão de argamassas contendo NTC. Além de favorecerem a nucleação de fases hidratadas, os NTCs atuam apenas como fíler quando a matriz cimentícia é submetida à compressão, não trazendo ganhos consideráveis, havendo comportamento semelhante ao emprego de fibras em matrizes cimentícias.

Quando a matriz é submetida à flexão, a hipótese mais aceita é que os NTCs contribuem em dificultar o início das fissuras, em nanoescala, retardando a ruptura do material. Assim, o aumento da resistência mecânica é resultado do efeito “ponte” de transferências de tensão e por aumento do atrito entre os compostos oriundos da hidratação, conforme também relatado por Abu Al-Rub *et al.* (2018) e Hawreen *et al.* (2018). O preenchimento de nanoporos pelos nanotubos também pode ter contribuído para o aumento da resistência (HAWREEN *et al.*, 2018).

Nochaiya e Chaipanich (2011) observaram a presença de cristais de Portlandita e aglomerados de C-S-H sendo unidos ou atravessados por NTCs, o que levou estes autores a concluírem que este mecanismo contribui com o aumento da resistência à compressão das argamassas produzidas.

Figura 4.13. Resistência (a) à tração na flexão e (b) à compressão axial de argamassas contendo diferentes teores de adição de NTC.



Fonte: O autor.

Vale ressaltar que os maiores incrementos de resistência das matrizes cimentícias contendo NTC ocorreram nas amostras contendo menor quantidade de produtos anidros após 28 dias e, conseqüentemente, mais portlandita (Tabela 4.6). Assim, a dispersão eficiente do NTC resultou em melhor desempenho mecânico das matrizes avaliadas, sendo 0,075% o teor ótimo de incorporação do NTC a estas matrizes.

Tabela 4.8. Resumo da análise estatística ANOVA das propriedades no estado fresco de argamassas contendo NTC, quando comparadas às das amostras de referência.

Propriedade	SQ	GL	MQ	F	valor-P	Fc	Efeito
Porosidade aparente	0,226	4	0,057	0,866	0,520	3,633	Não significante
Coef. de absorção capilar	0,008	4	0,002	24,721	0,001	4,534	Significante
Tensão de tração na flexão	20,200	4	5,050	53,367	0,000	4,120	Significante
Resistência à compressão (28 d)	31,456	4	7,864	5,189	0,029	4,120	Significante

Nota: SQ – Soma quadrada; GL – Graus de liberdade; MQ – Média quadrada; F – Valor calculado de F; Valor p – nível de significância; Fc – F crítico; Se $P < 5\%$ e $F_c < F$ o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: O autor.

Destaca-se, assim, a importância da determinação do teor adequado do dispersante, sendo a metodologia multicritério uma alternativa eficiente para determinar o teor ótimo do policarboxilato utilizado, confirmada na avaliação do Potencial Zeta.

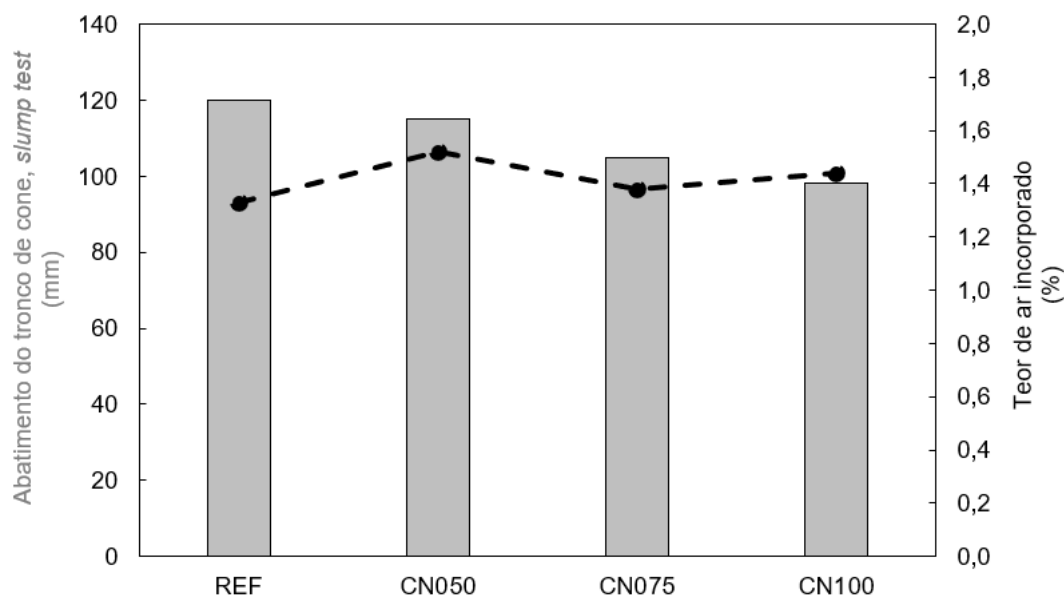
Observa-se que a adição de NTC à argamassa em teor de 0,075%, em relação à massa de cimento, resultou em melhor desempenho físico-mecânico das argamassas. Assim, os concretos foram produzidos com adição de 0,075 de NTC, e para avaliar possíveis variações nas propriedades do concreto com pequenas variações no teor de NTC, foram produzidos também, concretos com 0,050% e 0,100% de NTC, em relação à massa de cimento Portland.

4.3. DOSAGEM E CARACTERIZAÇÃO DO CONCRETO NO ESTADO FRESCO (3ª ETAPA)

Com base na metodologia apresentada, quatro traços foram produzidos contendo teores distintos de adição de NTC, sendo eles: Referência (0% de NTC), CN050 (0,05% de NTC), CN075 (0,075% de NTC) e CN100 (0,100% de NTC). Ressalta-se que os teores de adição mencionados são em relação à massa de cimento.

Os concretos produzidos apresentaram consistência, obtida pelo abatimento do tronco de cone (*slump test*), igual a 100 ± 20 mm. A fixação do teor de aditivo superplastificante (0,1% da massa de cimento), em função do aumento do teor de NTC, ocasionou a redução no abatimento do tronco de cone, apesar de permanecerem dentro da faixa mencionada (Figura 4.14). Esta redução no abatimento do tronco de cone foi relatada em pesquisas recentes (TAFESSE *et al.*, 2021; ANDRADE NETO *et al.*, 2020; COLLINS *et al.*, 2012) e se dá devido a influência dessas nanopartículas na viscosidade e na tensão de escoamento da matriz no estado fresco, que reduz a plasticidade das matrizes. Logo, quanto maior o teor de NTC na matriz, menor quantidade de aditivo superplastificante estará disponível para interagir com as partículas de cimento (ANDRADE NETO *et al.*, 2020).

Figura 4.14. Variação do abatimento do tronco de cone e teor de ar incorporado em função da incorporação de NTC nos concretos produzidos.



Fonte: O autor.

Apesar de ocorrer redução significativa na consistência em função do uso do NTC, não foi observado impacto no teor de ar incorporado nas misturas de concreto produzidas. A incorporação do aditivo superplastificante resulta na redução da tensão superficial da fase líquida da mistura que possibilita a formação de bolhas, aumentando o teor de ar das argamassas. Estas bolhas geradas tendem a ser maiores e menos estáveis do que as bolhas produzidas pela utilização de aditivos incorporadores de ar (ROMANO, CINCOTTO e PILEGGI, 2018). Porém, como o uso do aditivo foi fixado para ambos os concretos, este não exerceu influência significativa nesta análise.

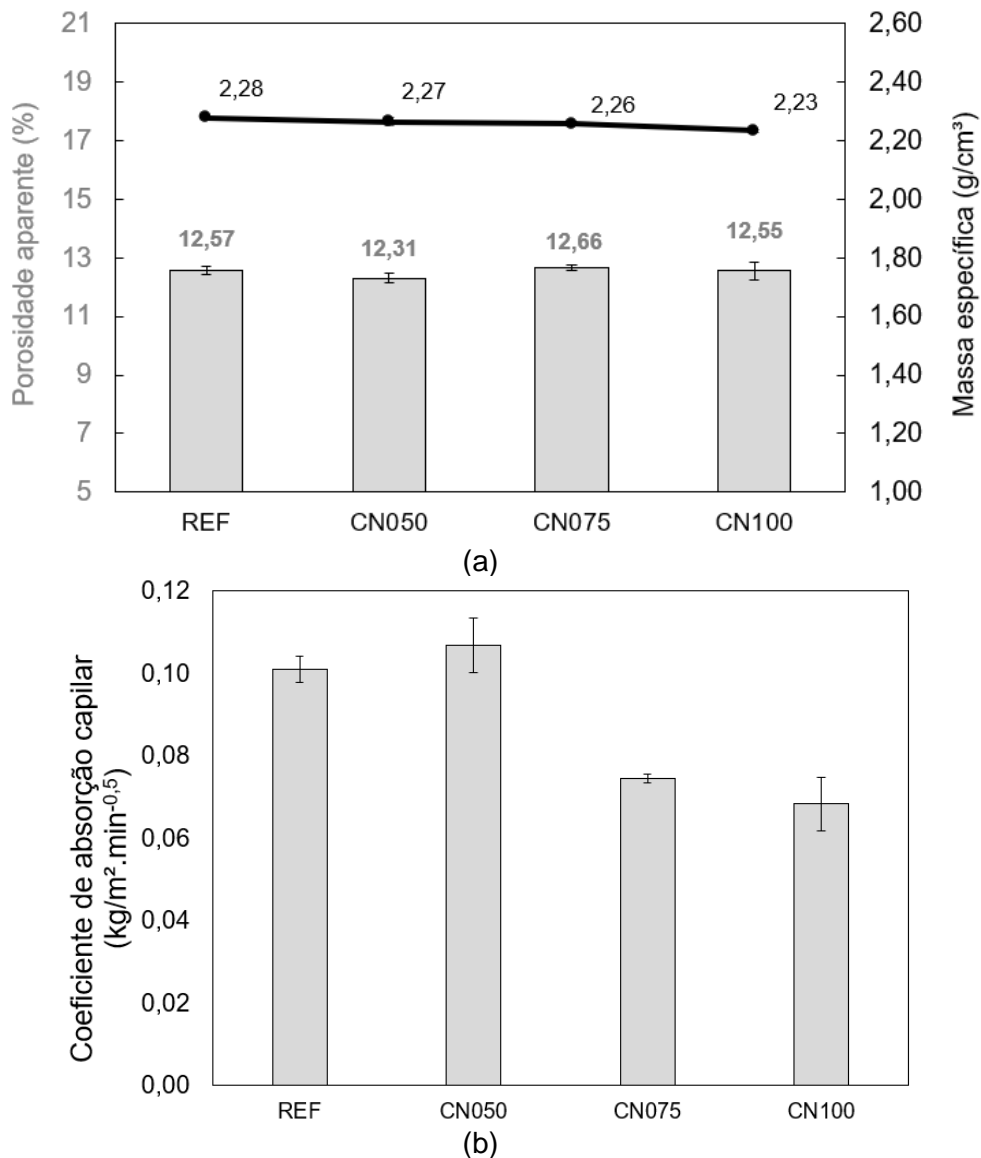
4.4. CARACTERIZAÇÃO DO CONCRETO NO ESTADO ENDURECIDO (4ª ETAPA)

4.4.1. Porosidade e densidade aparentes e absorção de água por capilaridade

A Figura 4.15 apresenta os valores de porosidade aparente e coeficiente de absorção capilar de água para os concretos produzidos com NTC.

Os concretos com adições de NTC não apresentaram variações significativas na porosidade aparente. Contudo, foram observadas reduções de 26% e 32% no coeficiente de absorção capilar quando foram adicionados teores de NTC iguais a 0,075% e 0,100%, respectivamente (ver Figura 4.15b). Este comportamento é semelhante ao verificado nas argamassas, sendo atrelados aos mesmos fatores, como a ação de nucleação das partículas de NTC, distribuição do tamanho dos poros e redução da retração autógena.

Figura 4.15. Valores de (a) densidade/porosidade aparentes e (b) coeficiente de absorção capilar para os concretos contendo NTC.



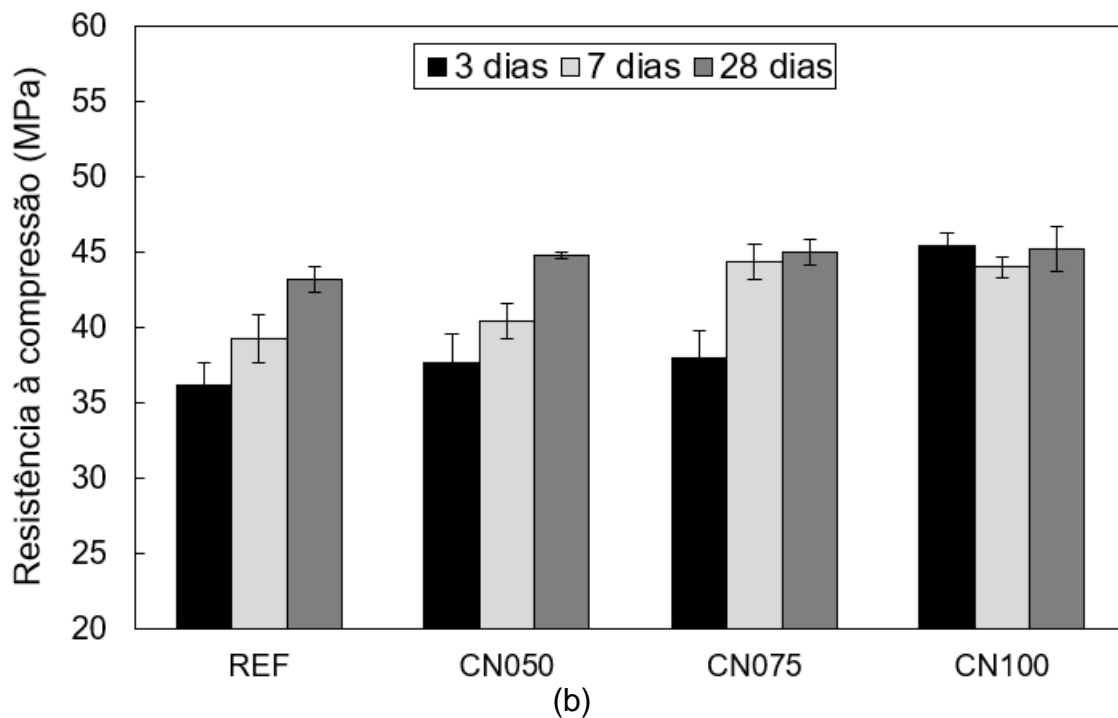
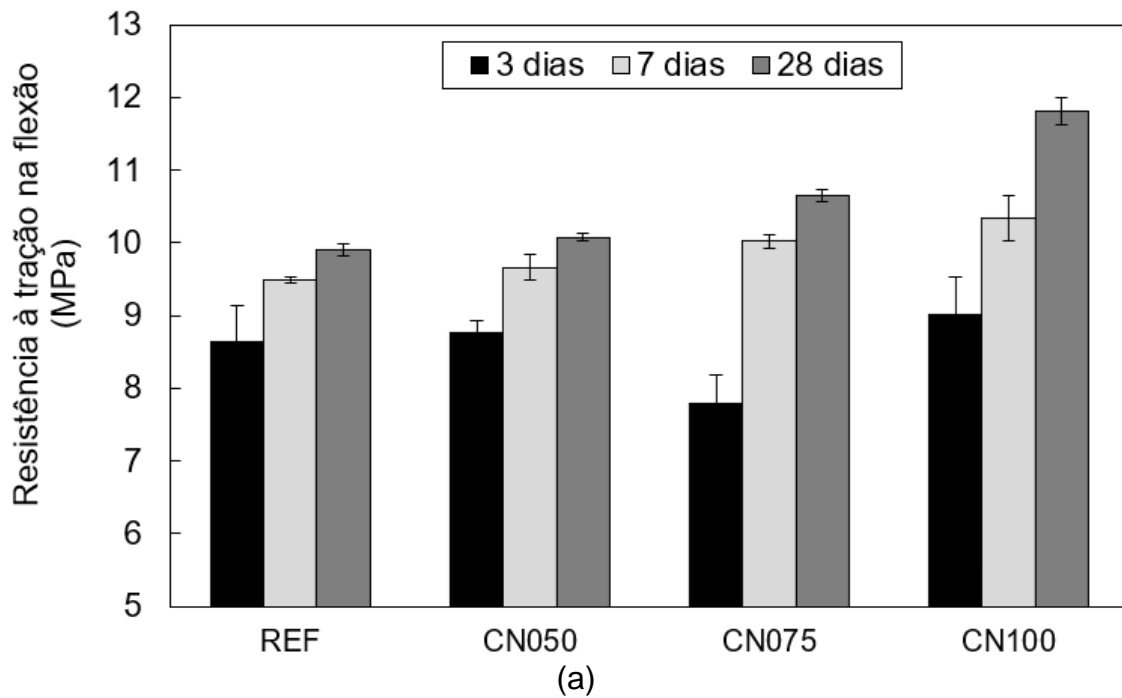
Fonte: O autor.

4.4.2. Resistência Mecânica

A Figura 4.16 apresenta os valores de resistência à compressão e à tração na flexão de concretos produzidos com NTC.

Observa-se na Figura 4.16 que adições de NTC em teores iguais a 0,050%, 0,075% e 0,100%, em massa, possibilitaram aumentos de 2%, 7% e 19%, respectivamente, na resistência à tração na flexão. Quando avaliada a resistência à compressão axial, houve um aumento de até 5% para o concreto contendo 0,100% de NTC, em comparação com a amostra de referência.

Figura 4.16. Resistência (a) à tração na flexão e (b) à compressão axial de concretos contendo diferentes teores de adição de NTC.



Fonte: O autor.

A influência da presença dos NTC em concretos é semelhante à verificada em argamassas. Com base no aumento do teor de NTC, ocorrem melhorias nas propriedades mecânicas dos concretos produzidos, devido à ação de nucleação e

restrição de fissuração já mencionados. Contudo, essas melhorias foram menos expressivas quando comparadas às argamassas.

Neste contexto, Hawreen *et al.* (2019) destacam que no concreto convencional, além da matriz de cimento, a interface agregado-matriz também afeta o desempenho mecânico, portanto, as melhorias de resistência nos concretos também podem ser atribuídas à capacidade dos NTCs de melhorar a resistência na zona de transição.

Silvestro e Gleize (2020) realizaram uma revisão sistemática de literatura a respeito do uso do NTC em diversas matrizes cimentícias, verificando que apenas 13% dos trabalhos abordam seu emprego em concretos. Os autores atrelam isto ao custo elevado do NTC, que torna a produção de concretos mais onerosa, sendo que as melhorias menos expressivas não justificam tal investimento.

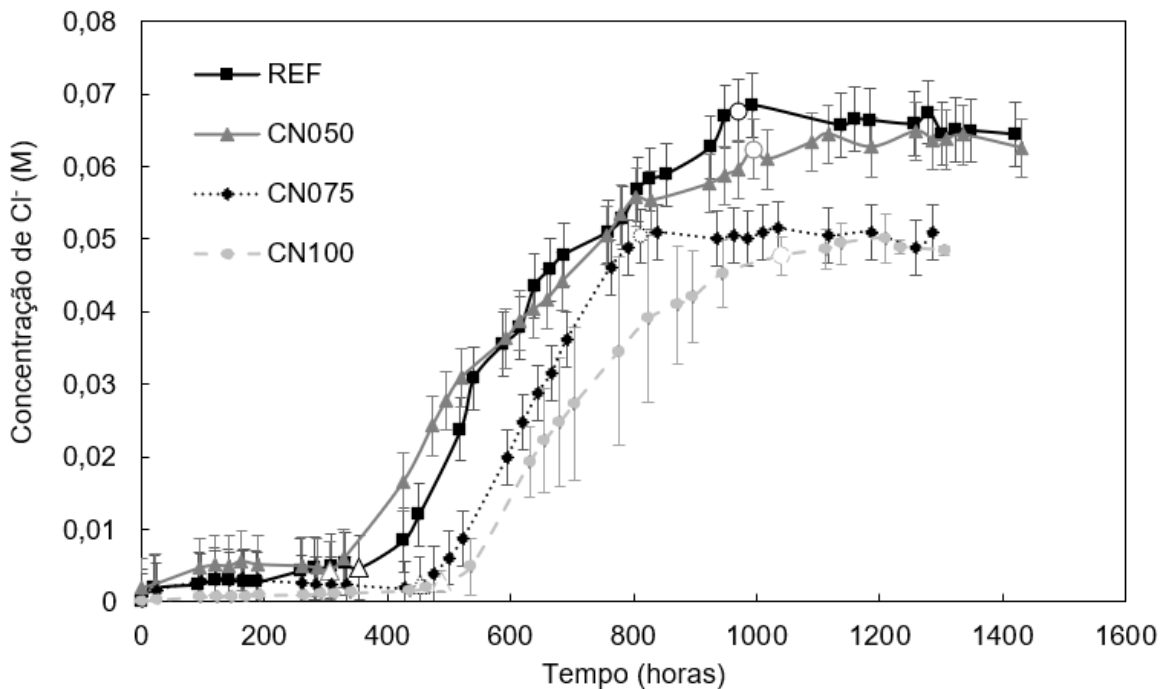
Contudo, é importante salientar que o uso do NTC em concretos não necessariamente deve visar o incremento significativo no desempenho mecânico. A utilização de concretos com esta nanopartícula visa, além das melhorias já mencionadas, a possibilidade de melhorar o monitoramento das estruturas, como feito por Ju Lim *et al.* (2017). Estes autores verificaram que as fissuras existentes em estruturas com concreto contendo NTC podem ser detectadas medindo-se uma diminuição na condutividade elétrica. Segundo Siahkouhi *et al.* (2021), o princípio de detecção de deformação na estrutura do NTC é baseado na medição de uma mudança em sua resistência elétrica. Assim, uma deformação em matrizes contendo NTC gera uma mudança brusca na resistividade, que pode ser resultado de uma série de problemas, como fissuras, devido à deformação da estrutura.

4.5. ENSAIOS DE DURABILIDADE DO CONCRETO (5ª ETAPA)

4.5.1. Migração de cloretos e vida útil

O ensaio de migração de cloretos é uma das formas de se avaliar a eficiência da camada de revestimento do concreto quanto à proteção da armadura de aço em estruturas expostas à atmosfera salina. A Figura 4.17 mostra a evolução da concentração de íons cloro na célula anódica, em função do tempo, resultado do ensaio de migração de cloretos, em que o símbolo “ Δ ” representa o início do estado estacionário e o símbolo “ \circ ” o final deste período.

Figura 4.17. Evolução da concentração de íons cloro na célula anódica em função do tempo (“Δ” representa o início do estado estacionário e o símbolo “○” o final deste período).



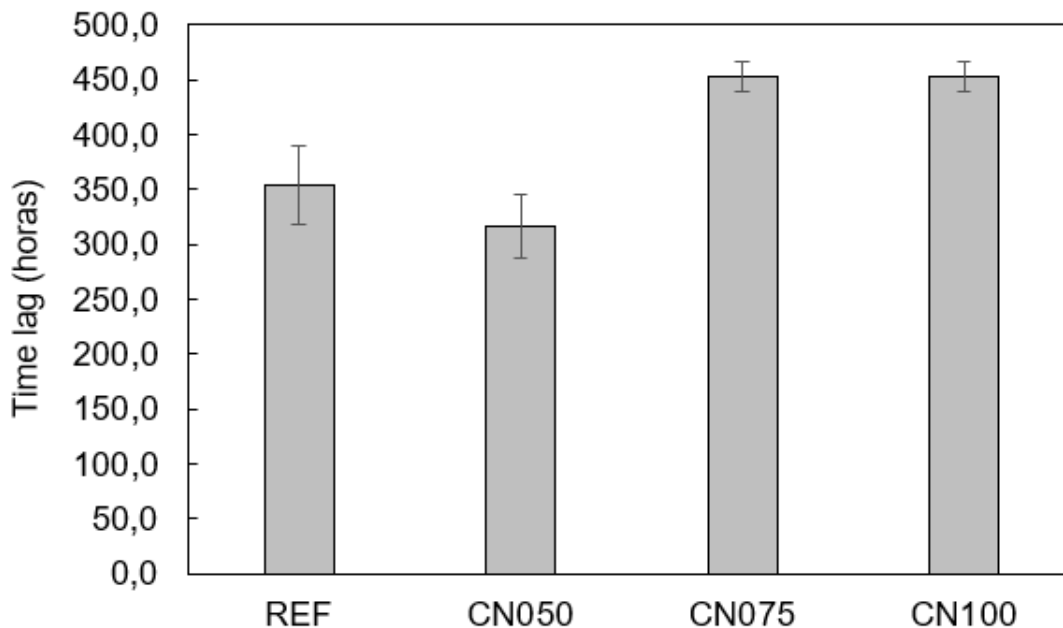
Fonte: O autor.

O comportamento do concreto nesse tipo de ensaio caracteriza-se, inicialmente, pelo regime transiente, em que ocorre a adsorção da solução contendo cloretos às paredes dos poros capilares interconectáveis e reações dos íons cloro com os aluminatos presentes na matriz (decorrentes da hidratação do C_3A e do C_4AF), formando o sal de Friedel ($C_3A.CaCl_2.10H_2O$) (TALERO *et al.*, 2011; RIBEIRO *et al.*, 2020).

Com base nas curvas de concentração de cloretos em função do tempo, observa-se que há diferença significativa no tempo total necessário para estabelecer o fluxo constante, quando se inicia o estado estacionário, chamado de *time lag*. Estes valores são apresentados na Figura 4.18.

O *time lag* caracteriza o tempo no qual a difusão sai do regime não estacionário e entra no regime estacionário. Assim, até este tempo, os cloretos apresentam menor mobilidade iônica, pois haverá a retenção química e física, conforme já mencionado. Assim, matrizes que possuam mais fases provenientes produtos de hidratação do C_3A e do C_4AF (aluminatos) tenderão a reter mais íons cloro devido à formação de sais, como o sal de Friedel.

Figura 4.18. Valores de *time lag* para as misturas estudadas, estimados a partir da curva da concentração de íons cloro na célula anódica, em função do tempo.



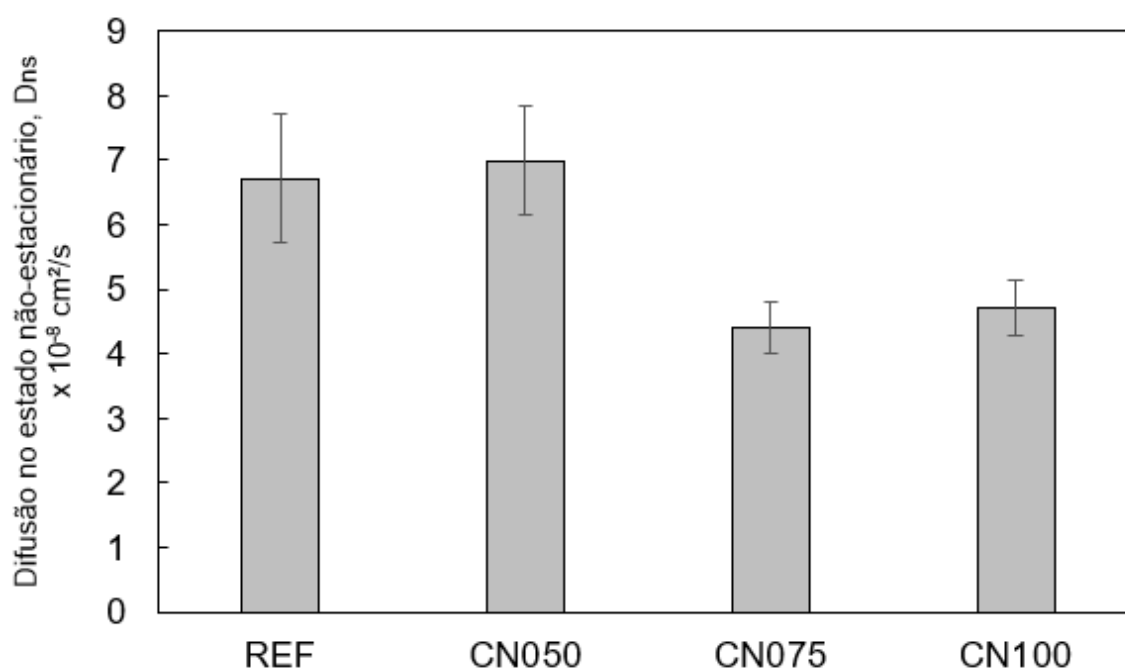
Fonte: O autor.

Como observado na avaliação da hidratação de pastas contendo NTCs em diversos teores, os teores de NTCs apresentaram melhor dispersão e atuaram como nucleadores durante a hidratação quando incorporados à matriz em teores de 0,075% e 0,100%, em relação à massa de cimento. Desta forma, é condizente afirmar que este aumento no *time lag* e, conseqüentemente, na difusão no estado não estacionário ocorre devido a fatores como: i) maior quantidade de produtos decorrentes da hidratação do C_3A e C_4AF (aluminatos), devido à ação nucleadora; ii) refinamento dos poros, havendo a redução da quantidade de macroporos, como observado na análise da distribuição do tamanho de poros BJH, dificultando a mobilidade iônica.

Poucos estudos avaliaram a ação de cloretos por meio do ensaio proposto pela norma UNE 83987. Carriço *et al.* (2018) avaliaram a penetração de cloretos em matrizes cimentícias contendo NTC e observaram uma pequena influência (redução de até 12%) no coeficiente de difusão não estacionário na matriz devido ao uso do NTC. Contudo, esta influência se tornou mais evidente à medida que a relação água/cimento da mistura era reduzida até 0,45. Assim, observa-se que quanto menor a relação água/cimento, maior será a influência do NTC nesta propriedade.

No presente estudo, foram utilizados concretos com relação água/cimento igual a 0,40, similar a dos concretos que apresentaram os melhores resultados no estudo de Carriço *et al.* (2018), isto é, com redução de até 34% no coeficiente de difusão não-estacionária. A Figura 4.19 apresenta os valores de coeficientes de difusão não-estacionária, obtidos a partir do *time lag*, para os concretos avaliados no presente estudo.

Figura 4.19. Coeficientes de difusão no estado não-estacionário para os concretos estudados.



Fonte: O autor.

Estes coeficientes podem ser correlacionados com a resistência média de penetração de cloretos para concretos (Tabela 4.9), conforme proposto por Nilson *et al.* (1998) *apud* GjØrv (2017). Estes autores correlacionaram a resistência do concreto à penetração de cloretos com o coeficiente de difusão no estado não-estacionário (coeficiente que representa a difusão inicial no concreto, antes que se atinja o fluxo constante). De acordo com esta classificação, os concretos de referência (REF) e contendo 0,05% de NTC (CN050) foram classificados como de resistência “alta” e os concretos CN075 e CN100 foram classificados como de resistência “muito alta” à penetração de cloretos.

Tabela 4.9. Classificação proposta por Nilson *et al.* (1998) *apud* Gjrv (2017) para a resistência à penetração de cloretos no concreto, com base na difusividade aos 28 dias.

Coeficiente não-estacionário de difusão de cloretos, aos 28 dias ($D_{ns28} \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ou $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)	Resistência à penetração de cloretos
> 15	Baixa
10 a 15	Moderada
5 a 10	Alta
2,5 a 5	Muito alta
< 2,5	Extremamente alta

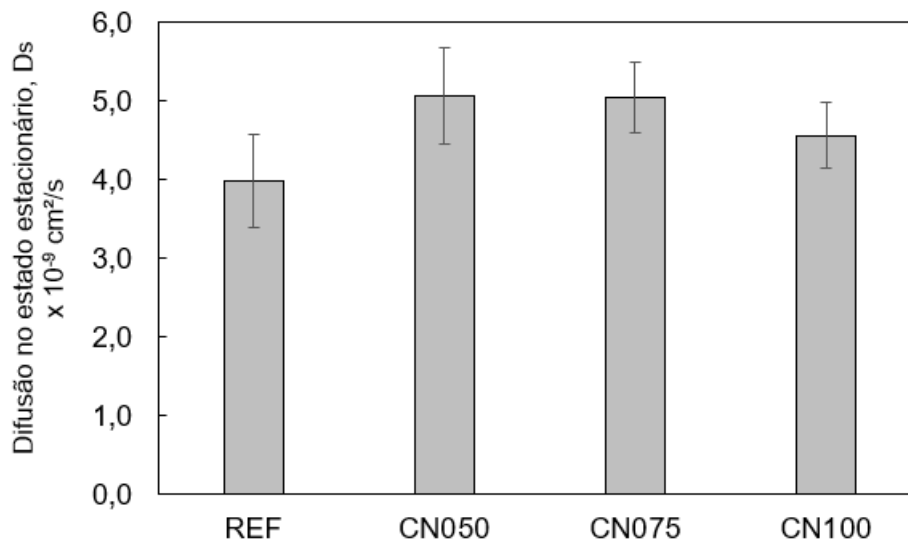
Fonte: (NILSON *et al.*, 1998 *apud* GJRV 2017).

Nos resultados apresentados na Figura 4.17, a partir da inclinação da curva no estado estacionário (fluxo de íons), percebe-se que a mobilidade dos cloretos na matriz do concreto de referência é inferior à observada nos demais concretos. Ao adicionar os teores de 0,050%, 0,075% e 0,100% de NTC à matriz (concretos CN050, CN075 e CN100, respectivamente), é possível observar a tendência da mudança na inclinação da reta referente ao estado estacionário. Isto indica que, para estes teores, o fluxo de íons é mais intenso, logo, há uma maior difusão de cloretos no estado estacionário. Esse fenômeno pode estar associado a duas razões: i) dispersão ineficaz dos nanotubos de carbono que geram aglomerados e, conseqüentemente, geram uma microestrutura com poros de maior dimensão e/ou com mais fissuras de retração química que favorecem a mobilidade iônica ou; ii) alta condutividade elétrica da matriz com NTC. Quando a reserva de aluminatos é cessada e não ocorre mais a adsorção dos cloretos na superfície dos poros, o fluxo se torna constante e a condutividade elétrica do meio favorece a mobilidade iônica.

A análise da distribuição do tamanho de poros realizada em pastas demonstrou que para os teores de NTC empregados tende a ocorrer a redução do tamanho de poros em faixa capilar. Logo, é mais plausível que a condutividade elétrica do meio tenha favorecido a mobilidade iônica.

Os coeficientes de difusão no estado estacionário para ambos os concretos estudados podem ser vistos na Figura 4.20.

Figura 4.20. Coeficientes de difusão no estado estacionário para os concretos estudados.



Fonte: O autor.

Os resultados de penetração de cloretos obtidos foram associados ao tempo de vida útil deste material. Para isso foi utilizada a segunda Lei de Fick para modelagem numérica, de acordo com a metodologia previamente apresentada.

O ensaio realizado é caracterizado pelo uso de solução salina (NaCl [1M]), em condições severas, assim, é possível relacionar essa condição com o ambiente marinho (classe III) da NBR 6118 (ABNT, 2014). Assim, é possível determinar a espessura do cobrimento mínimo a ser utilizado neste ambiente, como mostra a Tabela 4.10.

Tabela 4.10. Classes de agressividade ambiental, conforme NBR 6118:2014.

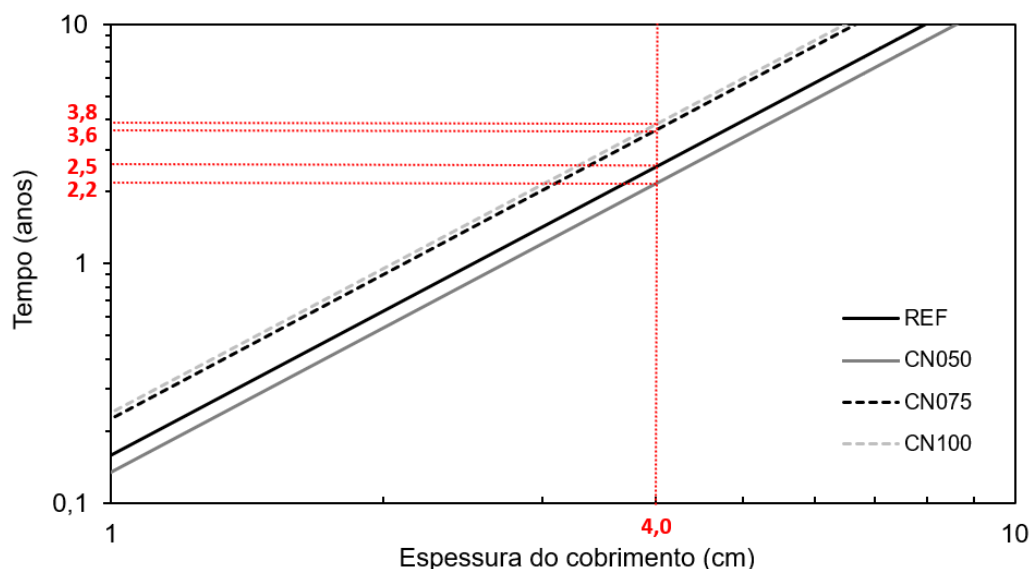
Classes de Agressividade ambiental	Agressividade	Ambiente	Cobrimento nominal mínimo para vigas e pilares (mm)
I	Fraca	comum a ambientes rurais ou estruturas submersas	25
II	Moderada	comum a áreas urbanas	30
III	Forte	comum a ambientes marinhos e industriais	40
IV	Muito Forte	comum a zonas de respingos de maré e industriais	50

Fonte: (adaptado da NBR ABNT, 2014).

A Figura 4.21 apresenta a correlação entre a espessura do cobrimento e o tempo de vida útil dos materiais ensaiados, sendo destacada a espessura de 40 mm para interpretação dos dados, visando adotar um cobrimento condizente com a agressividade ambiental simulada, conforme a NBR 6118 (ABNT, 2014). As melhorias na matriz cimentícia proporcionadas pelo uso do NTC pode proporcionar um aumento da vida útil de uma estrutura de concreto armado em até 52%.

Ressalta-se que apesar de quantificar e possibilitar a comparação entre os materiais estudados quanto à vida útil associada à penetração de cloretos, a estimativa realizada empregando-se a lei de Fick considera que a difusão das amostras e a concentração superficial são constantes. Sabe-se que estes coeficientes possuem variabilidade em função do meio onde se encontram e da idade do concreto analisado. Adicionalmente, esta metodologia é conservadora, não levando em consideração a difusão no estado estacionário.

Figura 4.21. Variação da vida útil em função da espessura do cobrimento para concretos com e sem adição de NTC.



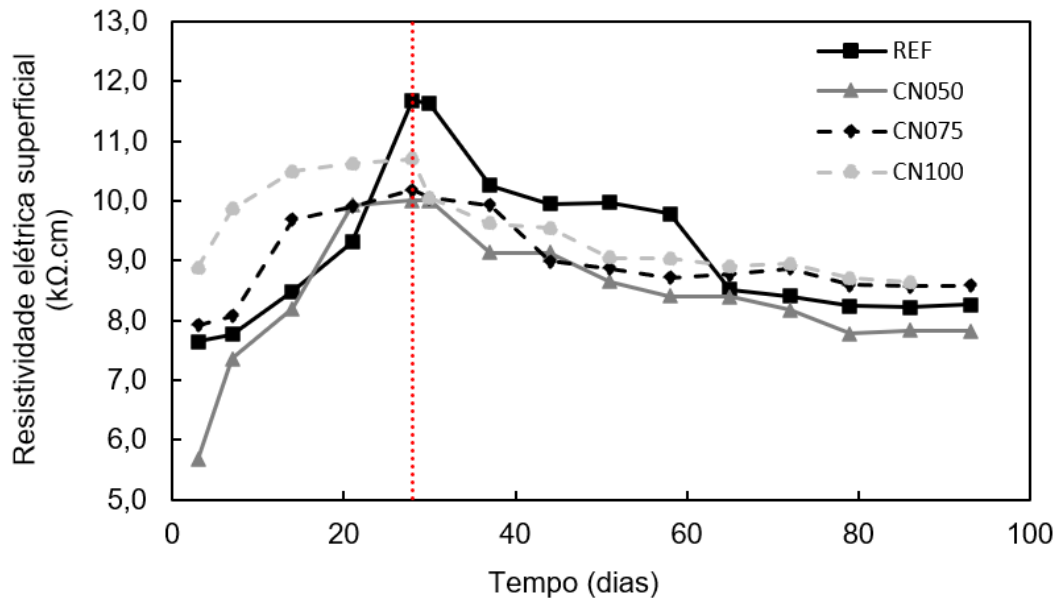
Fonte: O autor.

4.5.2. Resistividade elétrica

As resistividades elétricas superficial e volumétrica dos concretos foram avaliadas com base na metodologia apresentada. Após 28 dias de cura dos corpos de prova, foi iniciado o envelhecimento por ciclos (momento destacado pela linha vertical vermelha, nas Figuras 4.22 e 4.23), que consistiu na imersão em solução

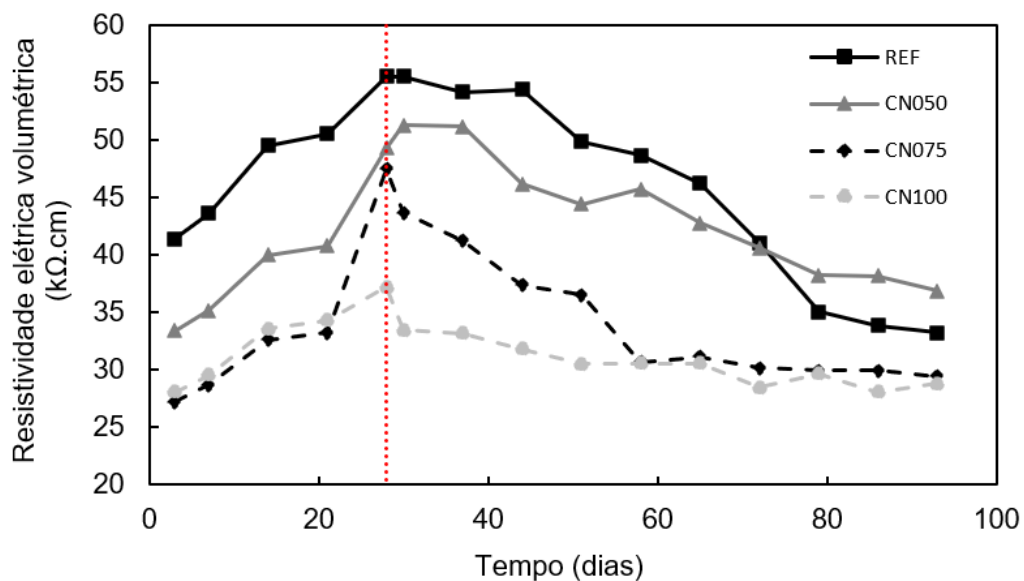
contendo NaCl por 2 dias, seguido pela secagem em estufa (50°C) por 5 dias. A Figura 4.22 apresenta o resultado das medidas de resistividade elétrica superficial e a Figura 4.23 apresenta os resultados aferidos por meio da resistividade elétrica volumétrica, realizadas nos concretos estudados.

Figura 4.22. Evolução da resistividade elétrica superficial de concretos com adição de teores variados de NTC, em função da idade.



Fonte: O autor.

Figura 4.23. Evolução da resistividade elétrica volumétrica de concretos com adição de teores variados de NTC, em função da idade.



Fonte: O autor.

Nota-se que, independentemente da técnica utilizada, houve um incremento da resistividade dos concretos com o passar do tempo, durante o período de cura úmida. Durante este período ocorreu o aumento da hidratação da pasta do concreto, reduzindo a porosidade da matriz cimentícia e diminuindo a estrutura porosa em quantidade, tamanho e conectividade.

Essa menor conexão entre os poros dificulta a passagem das cargas elétricas, à medida que a hidratação avança e, por consequência, é observado um aumento dos valores de resistividade. Os produtos hidratados da pasta não são bons condutores e o tamponamento dos poros, causados pelo seu preenchimento por esses produtos, força as cargas a atravessarem a matriz cimentícia do concreto, ao invés de percorrerem o eletrólito, aumentando consideravelmente a resistividade aferida (RIBEIRO, 2010).

Contudo, é importante observar que, apesar de possibilitar maior grau de hidratação do cimento Portland, como observado por meio da quantificação das fases anidras e hidratadas de pastas contendo NTC, o uso das nanopartículas reduziu a resistividade dos concretos em comparação aos concretos de referência. Isto se dá devido à elevada condutividade elétrica intrínseca dos NTC que, mesmo possibilitando maior grau de hidratação (consequentemente maior teor das fases hidratadas), atua elevando significativamente a condutividade elétrica do meio e, por sua vez, reduzindo a resistividade elétrica.

Tafesse *et al.* (2021) e Park *et al.* (2018) encontraram resultados semelhantes quando incorporaram NTCs a matrizes cimentícias e atrelaram esse fenômeno à formação de uma rede condutora formada pelos nanotubos devidamente dispersos na matriz. Assim, mesmo havendo redução na conexão entre os poros, a passagem de cargas elétricas se dá por meio da rede de NTC presente na matriz.

Isto é um fato que deve ser analisado com cuidado, pois apesar da presença de NTC reduzir a resistividade da matriz, os ensaios de migração de cloretos demonstram que há redução no coeficiente de difusão no estado não-estacionário. Assim, a qualidade do concreto como elemento de proteção às barras de aço não necessariamente é reduzida. Dessa forma, as tabelas que associam o risco de corrosão à resistividade do concreto, apresentadas pelas normas AASHTO TP 95-14 (AASHTO, 2014) e COST 509 (EUROPEAN COMMISSION, 1997) e pelas Práticas Recomendadas IBRACON (Ribeiro *et al.*, 2021) não podem ser utilizadas

para classificação dos concretos com incorporação de partículas/nanopartículas com elevada condutividade elétrica, como os NTCs.

Por exemplo, com base nas normativas AASHTO TP 95-14 (AASHTO, 2014) e COST 509 (EUROPEAN COMMISSION, 1997), o concreto CN075 (adição de 0,075% de NTC) apresenta um grau “muito alto” e “alto” quanto ao risco de corrosão, respectivamente, apesar de ser considerado um concreto com resistência à penetração de cloretos “muito alta”, com base na classificação proposta por Nilson *et al.* (1998) *apud* Gjørsv (2017). Desta forma, se faz necessário o desenvolvimento de novas faixas de classificação quanto ao risco de corrosão para estes tipos de concreto.

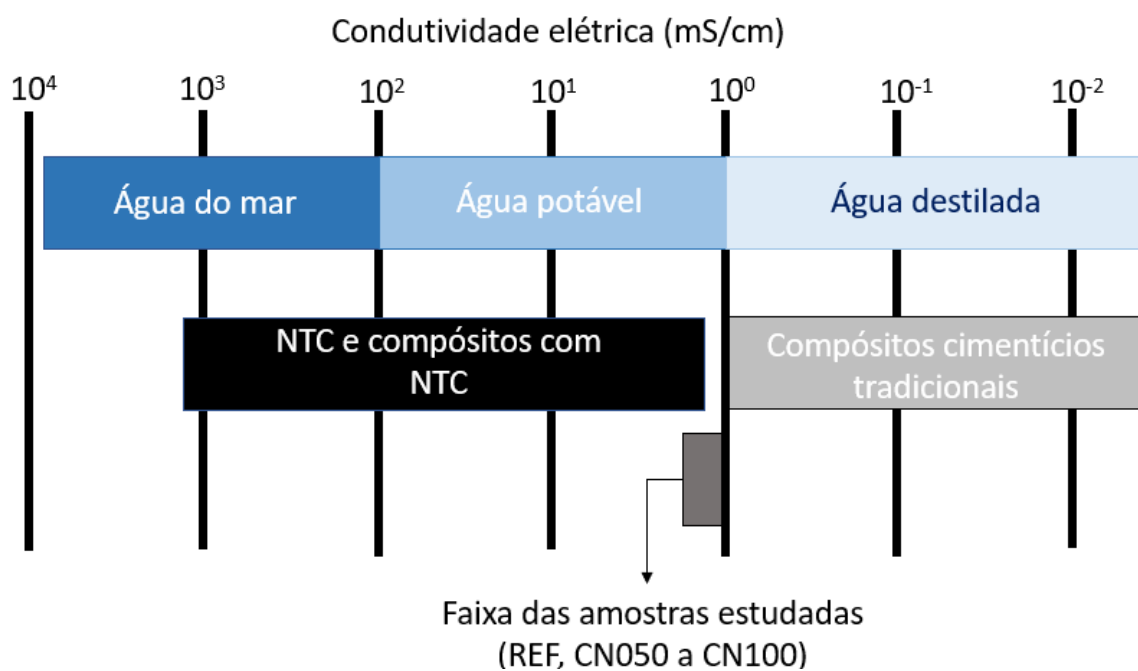
Após o início dos ciclos de envelhecimento, houve uma redução dos valores de resistividades para ambos os concretos. A redução da resistividade é causada pela presença dos íons Na^+ e Cl^- , dissociados na solução intersticial da pasta (SALEEM *et al.*, 1996; RAMEZANIANPOUR *et al.*, 2011). A queda da resistividade continua com o tempo de exposição dos corpos de prova aos semiciclos de molhagem e secagem, tendendo a se estabilizar com o tempo, com valores praticamente iguais entre os diferentes tipos de concreto.

Quanto à diferença entre as medidas obtidas e com base em ambas as técnicas (resistividades superficial e volumétrica), observa-se que, aos 28 dias, a resistividade elétrica superficial das amostras contendo NTCs apresentaram variações menos expressivas quando comparadas aos valores de resistividade elétrica volumétrica. Possivelmente isso ocorre, pois, no método de 4 pontos (princípio de Wenner), a corrente elétrica aplicada no corpo de prova não atinge grandes profundidades, havendo, assim, leituras que não mapeiam todo o volume do corpo de prova. Uma vez que a quantidade de NTC adicionada é pequena (no máximo 0,100% da massa de cimento), estas leituras não necessariamente refletem a resistividade elétrica global das amostras, principalmente quando a dispersão de nanopartículas for ineficiente. Isto pode ser mais um limitador quanto ao emprego da técnica de avaliação da resistividade elétrica superficial em estruturas produzidas com concretos contendo NTC.

Por fim, sabendo que a condutividade elétrica é o inverso da resistividade elétrica e que a unidade siemens (S), unidade de medida da condutividade, é o inverso da unidade ohm (Ω), foi possível estimar a condutividade elétrica das amostras estudadas com base na resistividade volumétrica dos concretos, por ser

uma medida que representa melhor as amostras produzidas. Assim, com base na classificação de condutividade elétrica apresentada no trabalho de Kim (2015), Figura 4.24, os corpos de prova avaliados nesta pesquisa possuíram faixa de condutividade condizente com a informada pelo autor. Contudo, devido às baixas concentrações da nanopartícula empregada neste trabalho (máximo de 0,100% de NTC, em relação à massa de cimento), apesar de superior aos concretos convencionais, a condutividade elétrica dessas matrizes localiza-se próxima ao limite inferior da faixa de condutividade associado aos materiais com incorporação de NTC. Desta forma, o emprego dos NTCs em matrizes cimentícias deve ser realizado visando atender a condutividade especificada em projeto, sendo o teor do NTC diretamente associado à magnitude da condutividade elétrica da matriz.

Figura 4.24. Faixas de condutividade de vários tipos de compósitos e água, apresentadas por Kim (2015) e com adição das condutividades elétrica associada as amostras avaliadas nesta pesquisa.



Fonte: adaptado de Kim (2015).

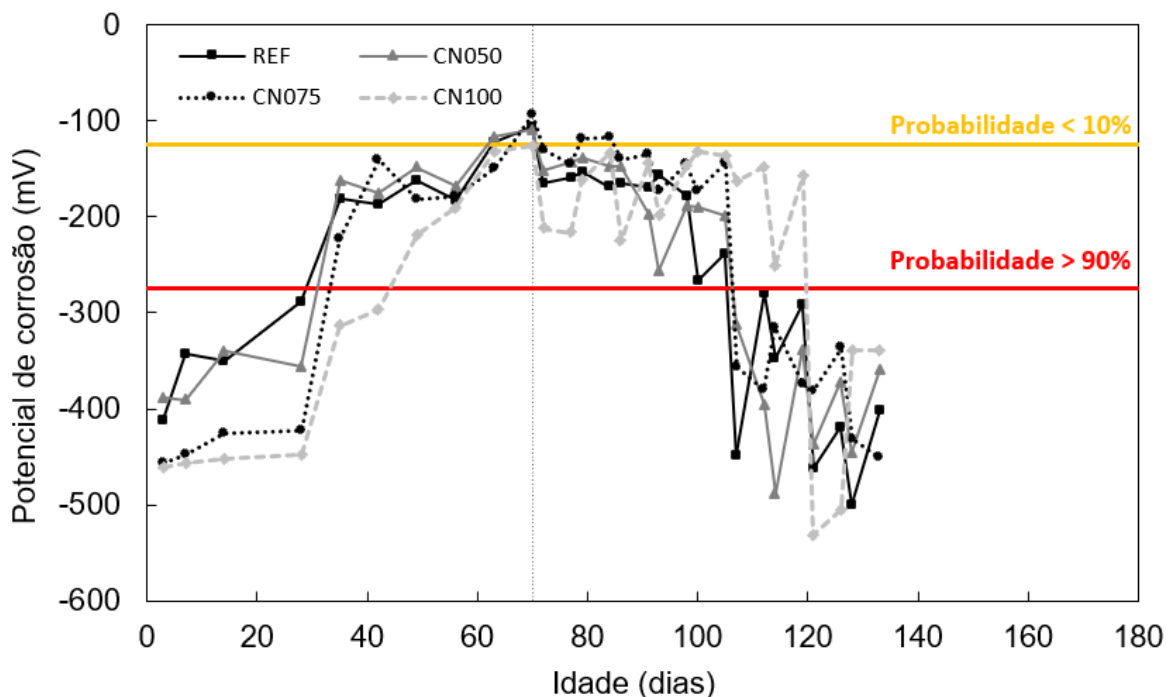
4.6. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE CORROSIBILIDADE DO AÇO NO CONCRETO ARMADO (6ª ETAPA)

4.6.1. Potencial de Corrosão

Com os resultados obtidos neste ensaio é possível estimar o período de iniciação da corrosão, até o momento em que os valores de potencial ultrapassam o limite de -274 mV, pois, de acordo com a ASTM C 876/15 (“*Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete*”), este ponto caracteriza uma probabilidade de ocorrência da corrosão superior a 90%.

Os limites que indicam as probabilidades de ocorrência de corrosão em inferior a 10% (potencial elétrico superior a -124 mV) ou superior a 90% (potencial elétrico inferior a -274 mV), indicados na norma ASTM C 876/15, estão representados na Figura 4.25 pelas linhas de cores amarela e vermelha, respectivamente. O ensaio de envelhecimento por ciclos foi iniciado aos 63 dias de idade, período em que o potencial de corrosão atingiu valores superiores a -124 mV.

Figura 4.25. Potencial de corrosão das barras metálicas imersas em corpos de prova de concreto, com e sem adição de NTC, em função da idade.



Fonte: O autor.

Como apresentado na metodologia, as medidas de potencial de corrosão foram paralisadas quando as barras atingiram, por pelo menos dois semiciclos secos consecutivos, potencial inferior a -274 mV. O intervalo de tempo decorrido entre o início e a paralisação do ensaio corresponde ao período de iniciação da corrosão, em que os agentes agressivos penetram pelo cobrimento de concreto até atingirem a superfície metálica em concentração suficiente para provocar a despassivação.

A aplicação das técnicas que avaliam a corrosibilidade do aço em concretos com adição de NTC são escassos, havendo duas hipóteses possíveis. A primeira hipótese é que, devido à elevada condutividade elétrica da matriz cimentícia contendo NTC, os cloretos poderiam apresentar maior atividade, penetrando com mais facilidade e, conseqüentemente, acelerando o início e a cinética do processo corrosivo. A segunda hipótese é que as melhorias ocasionadas na matriz cimentícia contendo NTC, devido à ação de nucleação e controle da fissuração do concreto (atuando como nanofibras), poderiam ser preponderantes em relação à hipótese anterior.

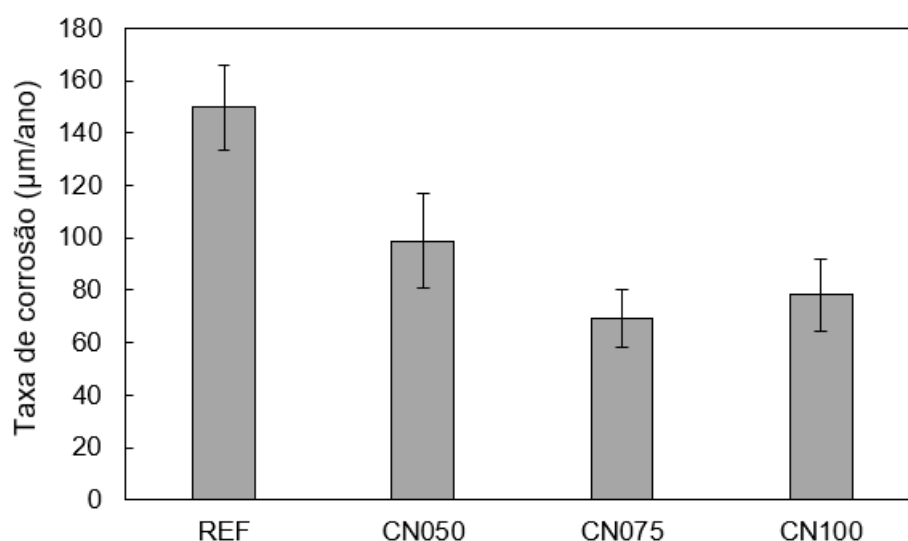
Observa-se que concretos com adição de NTC apresentaram desempenho igual ou superior ao concreto de referência (sem NTC), indicando que apesar da adição de NTC promover o aumento da condutividade elétrica da matriz, não houve um conseqüente aumento da corrosibilidade do aço. O concreto CN100, inclusive, apresentou um aumento no tempo de início de corrosão em relação ao concreto de referência (aumento de 107 para 121 dias), quando comparada às demais amostras, permitindo afirmar que os teores devidamente dispersos na matriz tendem a contribuir com o início da corrosão.

O melhor desempenho apresentado pela amostra CN100 é explicado pelo fato deste teor de incorporação de NTC na mistura promover redução no tamanho de poros e na quantidade de poros capilares, conforme apresentado no tópico 4.2.2.4, dificultando a chegada dos cloretos até a superfície do aço.

A Figura 4.26 exhibe as taxas de corrosão das armaduras inseridas nos concretos estudados. Apesar de as barras presentes nos concretos terem apresentado despassivação quase que simultaneamente, a taxa de corrosão das barras foi reduzida à medida que aumentou o teor de NTC adicionado à matriz até a sua estabilização (entre os teores de 0,075% e 0,100% de adição de NTC). As barras apresentaram perdas de massa médias de 0,66%, 0,44%, 0,31% e 0,35%

quando inseridas no concreto de referência, CN050, CN075 e CN100, respectivamente. Este comportamento converge com os resultados verificados no ensaio de migração, pois apresentam redução no coeficiente de difusão no estado não-estacionário à medida que foi aumentado o teor adicionado de NTC no concreto Portland, contribuindo para a redução da taxa de corrosão destas barras.

Figura 4.26. Taxa de corrosão das barras de aço inseridas nos corpos de prova de concreto, para todos os concretos avaliados.



Fonte: O autor.

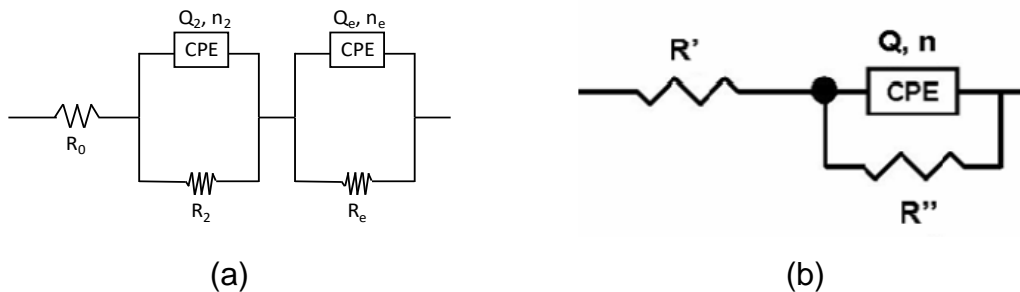
4.6.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Para se obterem informações por meio das medidas de EIE é utilizado um modelo físico do sistema que permite correlacionar os elementos do circuito equivalente com as suas propriedades e com a descrição dos fenômenos. O circuito equivalente que melhor se adequou aos resultados é mostrado na Figura 4.27a, sendo que R_0 , R_2 e R_e representam, respectivamente, a resistência "offset" (altas frequências), a resistência da matriz de concreto (médias frequências) e a resistência do eletrodo (armaduras). Assim, R_e representa o fenômeno de corrosão nas barras de aço (baixas frequências).

Contudo, à medida que as análises se tornaram ainda mais complexas, devido à existência diversos arcos espectros de impedância sobrepostos, houve a necessidade de realizar a análise de forma pontual desses arcos para melhorar a

precisão dos resultados obtidos, utilizando, assim, um circuito básico (Figura 4.27b) utilizado por Vermoyal *et al.* (1999) e Ribeiro (2010).

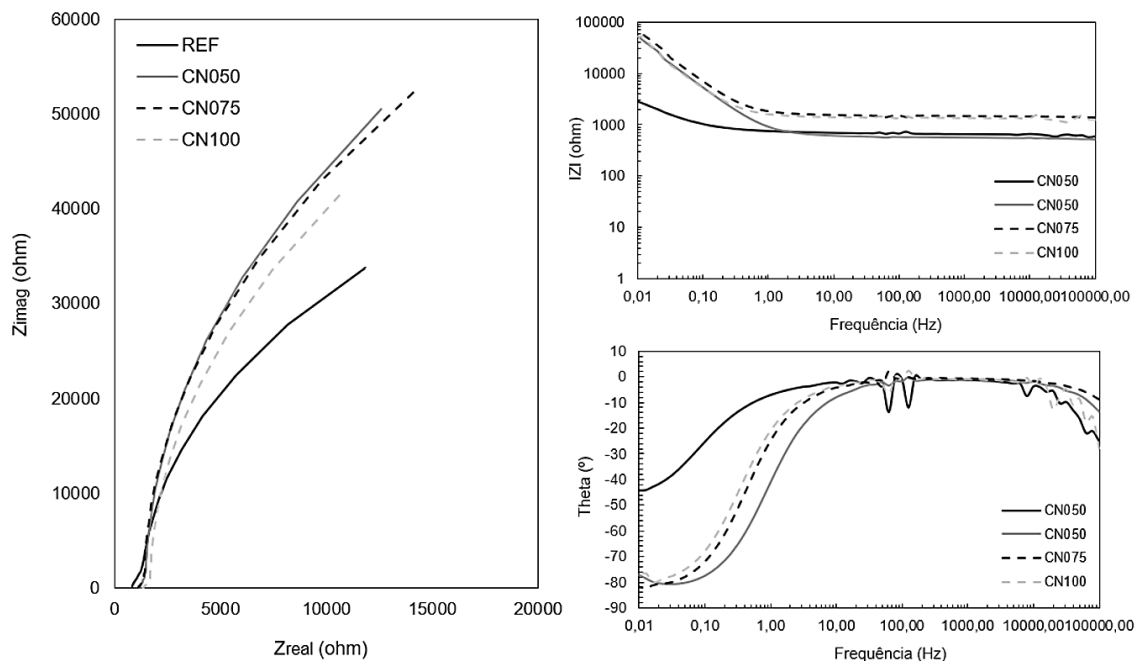
Figura 4.27. Circuito equivalente para: (a) análise geral; (b) análise por arcos individualizados (circuito simplificado).



Fonte: O autor.

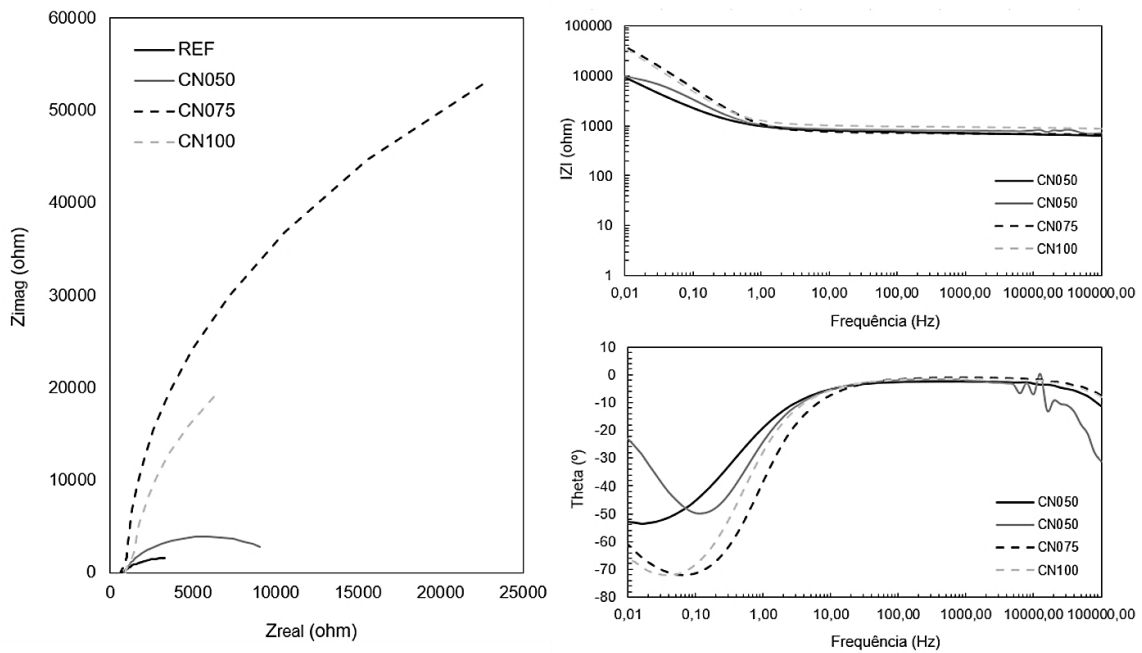
As medidas de EIE foram realizadas após o ciclo úmido, conforme descrito na metodologia. Para uma melhor visualização, serão mostrados nas Figuras 4.28 a 4.32 os resultados médios obtidos para os diversos concretos estudados (sem e com adição de NTC), nas idades de 1, 3, 6, 9 e 12 meses.

Figura 4.28. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos com adição de teores variados de NTC, com idade de 1 mês.



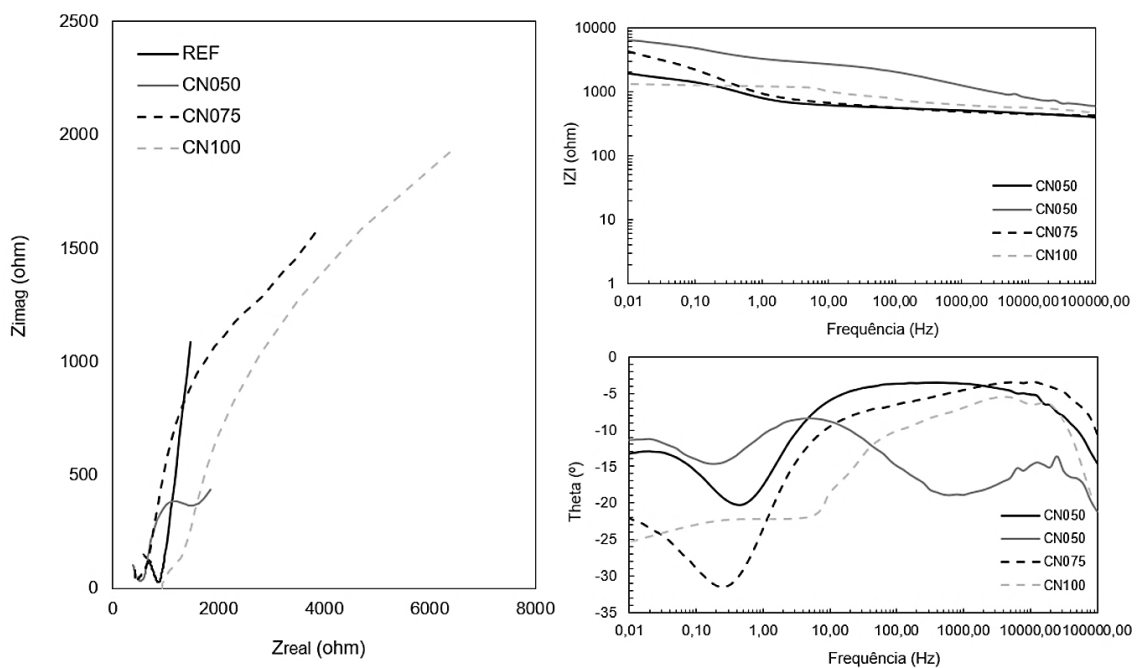
Fonte: O autor.

Figura 4.29. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos com adição de teores variados de NTC, com idade de 3 meses.



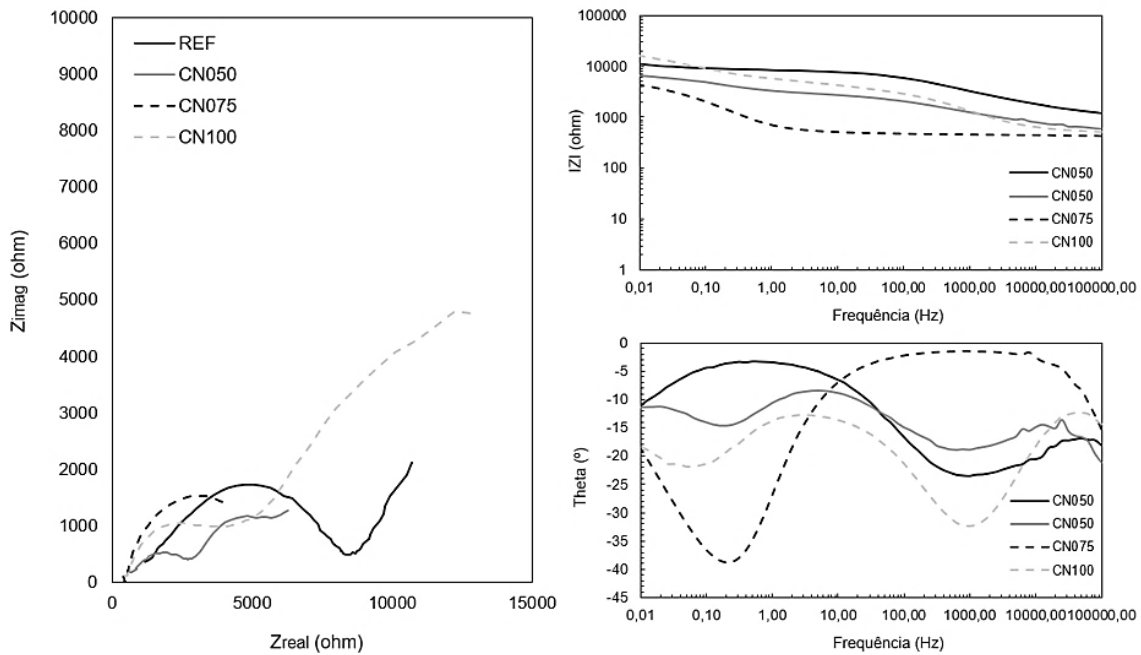
Fonte: O autor.

Figura 4.30. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos com adição de teores variados de NTC, com idade de 6 meses.



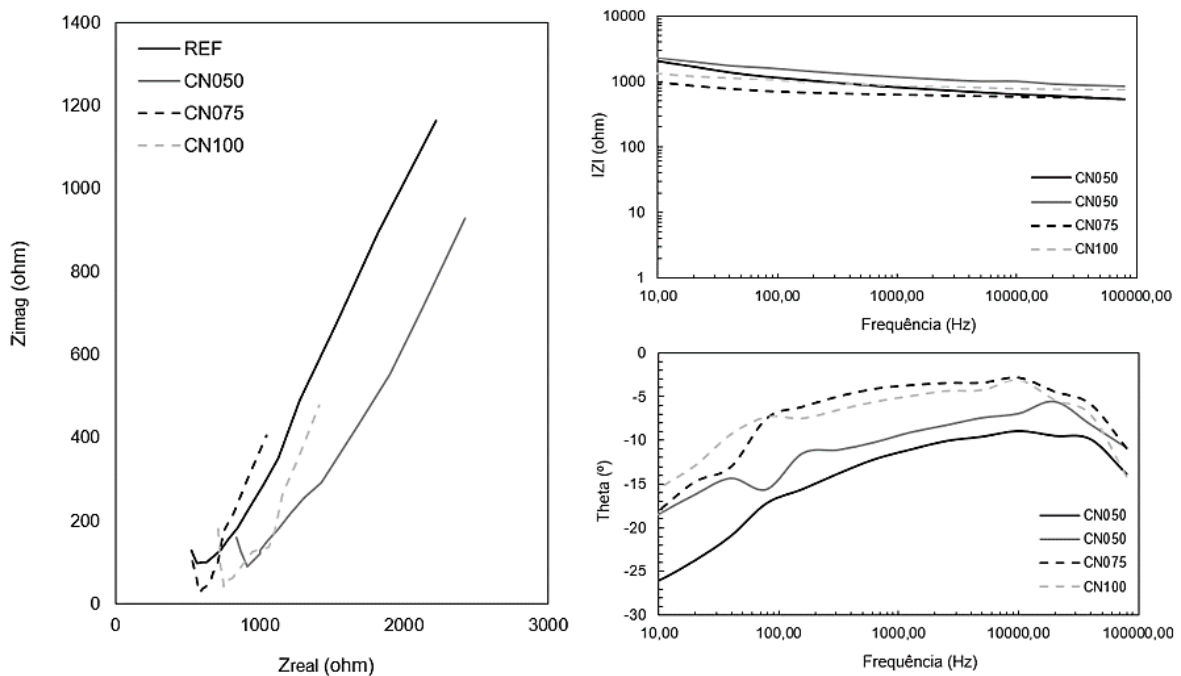
Fonte: O autor.

Figura 4.31. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos com adição de teores variados de NTC, com idade de 9 meses.



Fonte: O autor.

Figura 4.32. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos com adição de teores variados de NTC, com idade de 12 meses.



Fonte: O autor.

É possível observar nos diagramas de Nyquist obtidos a presença de arcos que estão relacionados a uma constante de tempo RC, que é representada por

elementos de um circuito elétrico (resistor em paralelo com um capacitor) (RIBEIRO, 2010).

O diâmetro destes arcos representa a resistência à transferência de carga R_t , que é equivalente à resistência de polarização R_p . Quanto maior o diâmetro do semicírculo, maior a resistência R_p e menor a taxa de corrosão (LANGFORD e BROOMFIELD, 1987; AGUILAR, SAGUÉS e POWERS, 1990; RIBEIRO e ABRANTES, 2016). Assim sendo, nota-se que do primeiro ao terceiro mês, as barras inseridas no concreto sem adição de NTC apresentaram maior taxa de corrosão. Independente do teor de NTC incorporado no concreto, a taxa de corrosão foi menor quando comparadas ao material de referência, indicando que a ação de nucleação e de combate da fissuração proporcionada pelo uso do nanotubos de carbono no concreto promoveu melhorias na matriz que retardou a entrada de cloretos e, conseqüentemente, o início do fenômeno da corrosão nas barras avaliadas. Isto ocorreu independente da elevação da condutividade elétrica (redução da resistividade elétrica) da matriz, ocasionada pela adição dos NTC.

Entretanto, a partir do sexto mês nota-se que os diâmetros dos arcos nos espectrogramas se tornaram semelhantes, com exceção do concreto com adição de 0,05% de NTC, em relação à massa de cimento, que apresentou sucessivos arcos, indicando a presença do fenômeno corrosivo de forma mais acentuada. Isto está condizente com os resultados de potencial de corrosão já apresentados, pois, segundo estes resultados, as barras sofreram despassivação de forma praticamente simultânea. Contudo, a taxa de corrosão do aço inserido em concretos com adição de NTC (0,075% e 0,100%) foi inferior à do aço inserido no concreto de referência, ou seja, as melhorias promovidas na microestrutura da matriz cimentícia decorrentes da incorporação de nanopartículas com dispersão mais eficaz promoveu maior proteção das barras ao processo corrosivo. Assim, é ressaltada a importância do uso da espectroscopia por impedância eletroquímica, que por ser uma técnica mais sensível e precisa, possibilitou diferenciar interferências sutis nos resultados das amostras, que não poderiam ser identificadas utilizando a medida de potencial de corrosão.

Com base na modelagem realizada por meio dos circuitos elétricos equivalentes, os resultados obtidos para a resistência dos diferentes concretos estudados, R_2 (ohms), podem ser visualizados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11. Valores obtidos por EIE para a resistência elétrica dos diferentes concretos estudados, R₂ (Ohms), submetidos à ciclagem, até o decimo segundo mês de idade.

Meses	Resistência elétrica do concreto, R ₂ (Ω)			
	REF	CN050	CN075	CN100
Mês 1	931,60 ± 17,26	800,30 ± 24,38	808,50 ± 9,66	703,80 ± 6,26
Mês 2	901,50 ± 26,79	801,52 ± 30,24	778,02 ± 15,87	626,27 ± 9,58
Mês 3	723,70 ± 20,58	796,00 ± 37,97	701,60 ± 30,38	529,70 ± 4,06
Mês 6	303,24 ± 13,18	733,08 ± 15,23	467,20 ± 22,06	589,00 ± 23,40
Mês 9	345,00 ± 7,98	442,40 ± 10,29	462,50 ± 6,10	596,70 ± 13,22
Mês 12	328,42 ± 8,22	500,74 ± 9,02	408,32 ± 8,25	522,59 ± 10,34

Fonte: O autor.

Devido à agressividade dos ciclos de secagem e umedecimento, ocorre o aumento da concentração de cloretos (que possuem elevada condução elétrica) no interior dos corpos de prova, diminuindo a resistência elétrica associada ao concreto, comportamento também observado no ensaio de resistividade elétrica (superficial e volumétrica). Além disso, outros fatores como a presença de pequenas trincas provocadas pelo próprio ciclo e a expansão devida ao processo corrosivo já iniciado fazem com que a resistência elétrica do concreto caia ainda mais, chegando a valores extremamente baixos no final do ensaio (RIBEIRO, 2010).

É possível observar uma redução da resistividade elétrica à medida que é aumentado o teor de NTC incorporado ao concreto. Este comportamento ocorre devido à elevada condutividade elétrica dos NTC e também foi observado nos ensaios de resistividade elétrica (superficial e volumétrica).

Na Tabela 4.12 são apresentados os resultados obtidos para a resistência dos eletrodos (armaduras), R_e, inseridos nos diferentes concretos estudados. De acordo com Ribeiro (2010), a armadura está em processo corrosivo a partir do momento em que há o fechamento do semicírculo formado a baixas frequências, observado no diagrama de Nyquist. Dessa forma, quanto menor o valor de R_e, mais acentuado é o processo de corrosão.

Tabela 4.12. Valores obtidos por EIE para a resistência elétrica do eletrodo, R_e (Ohms), inseridos nos diferentes concretos estudados.

Meses	Resistência elétrica do eletrodo, R_e (Ω)			
	REF	CN050	CN075	CN100
Mês 1	$4,31 \times 10^3 \pm 136,7$	$9,96 \times 10^3 \pm 143,8$	$2,28 \times 10^4 \pm 29,6$	$2,15 \times 10^4 \pm 20,3$
Mês 2	$1,85 \times 10^3 \pm 152,4$	$9,25 \times 10^3 \pm 122,1$	$1,11 \times 10^4 \pm 85,4$	$2,01 \times 10^4 \pm 39,4$
Mês 3	$8,10 \times 10^2 \pm 203,1$	$3,09 \times 10^3 \pm 105,6$	$9,92 \times 10^3 \pm 83,6$	$8,01 \times 10^3 \pm 35,9$
Mês 6	$5,05 \times 10^2 \pm 51,5$	$7,97 \times 10^2 \pm 46,5$	$3,15 \times 10^3 \pm 56,9$	$8,42 \times 10^3 \pm 115,7$
Mês 9	$4,96 \times 10^2 \pm 60,9$	$9,82 \times 10^2 \pm 52,4$	$2,76 \times 10^2 \pm 32,7$	$6,16 \times 10^2 \pm 43,3$
Mês 12	$3,52 \times 10^2 \pm 72,1$	$8,74 \times 10^2 \pm 40,7$	$1,92 \times 10^2 \pm 28,4$	$5,73 \times 10^2 \pm 61,2$

Fonte: O autor.

Conforme resultados apresentados na Tabela 4.12, é observada a redução nos valores R_e , chegando a diferenças de uma ordem de grandeza entre medidas sucessivas e alcançando uma estabilização por volta de $10^2 \Omega$. A estabilização destes valores de R_e sugere que este é o momento em que o processo corrosivo está mais acentuado (RIBEIRO, 2010). Os corpos de prova do concreto sem adição de nanopartículas atingem este valor de estabilização antes dos demais, isto é, já aos três meses de análise, indicando que o processo corrosivo neste concreto é mais pronunciado em comparação aos demais concretos.

O concreto CN050 (adição de 0,050% de NTC, em relação à massa de cimento) entrou na faixa de estabilização antes dos concretos CN075 e CN100, a partir do mês 6, indicando promover melhorias menos eficazes na matriz cimentícia, devido à dispersão insuficiente, promovendo, assim, menor capacidade de proteção das barras inseridas no concreto armado.

Os resultados obtidos para os concretos CN075 e CN100 (adição de 0,075% e 0,100%, respectivamente) corroboram os resultados de Potencial Zeta e desempenho físico-mecânico, uma vez que são os teores que apresentaram potenciais mais eletronegativos, que é associada a dispersões mais eficazes, e melhor desempenho mecânico decorrente das melhorias na microestrutura devido ao efeito de nucleação e efeito “ponte”, por exemplo.

De forma geral, é possível constatar que o emprego dos nanotubos de carbono em matrizes cimentícias não interferem de forma negativa no processo

corrosivo do aço embutido nesta matriz. Apesar de elevar a condutibilidade elétrica do meio, o que poderia facilitar o ingresso e mobilidade dos cloretos e, conseqüentemente, influenciar na cinética do fenômeno corrosivo, as melhorias ocasionadas na microestrutura demonstraram ser preponderantes, possibilitando, assim, uma certa proteção às barras de aço. A influência da presença dos NTC foi observada com auxílio da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), uma vez que a medida do potencial de corrosão é mais limitada para avaliação da corrosão.

Contudo, deve-se observar que a avaliação realizada neste trabalho está associada em determinar o tempo no qual ocorreu a ruptura do filme passivador, havendo, assim, o início do fenômeno de corrosão no aço. Quanto à propagação da corrosão, o emprego do NTC pode facilitar o avanço da mesma após esta ter sido instalada, uma vez que a movimentação elétrica no meio é facilitada. Porém, estudos mais aprofundados são necessários para o entendimento do avanço da corrosão do aço embutido em matrizes cimentícias com NTC.

O uso do NTC é promissor no que se refere ao desenvolvimento de materiais que possibilitem o uso de sistemas de proteção catódica, que dependem da condutividade elétrica do meio. Contudo, o emprego das medidas de resistividade elétrica deve ser evitado ou, pelo menos, interpretados com cautela para não obter conclusões errôneas quanto à qualidade da estrutura avaliada.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, é possível concluir quanto a dispersão de NTCs em soluções aquosas, que:

- O aditivo a base de policarboxilato foi eficiente para dispersar as partículas de NTC em meios aquosos com pH iguais a 5,9 e 13 por meio do banho ultrassônico, sendo o ambiente ácido o que proporcionou melhor dispersão destas partículas;
- A análise multicritério possibilitou a escolha do teor de aditivo a base de policarboxilato que otimizasse a dispersão dos nanotubos de carbono em matrizes cimentícias, reduzindo o número de análises do Potencial Zeta, sendo uma alternativa interessante para avaliação de dispersões;
- O teor de aditivo a base de policarboxilato considerado como ótimo para a dispersão dos NTCs foi igual a 0,10%, em relação à massa de cimento, resultando em matrizes com desempenho superior ao observado em matrizes produzidas com teores sugeridos na literatura;

É possível concluir quanto ao desempenho físico-mecânico e hidratação das matrizes cimentícias com adição de NTC, que:

- Nos teores trabalhados nesta pesquisa, a adição de NTC não influenciou de forma significativa a porosidade e a densidade aparentes das matrizes cimentícias;
- Após dispersão eficiente do NTC, a resistência à tração na flexão das argamassas e dos concretos foi aumentada em até 41% e 19%, respectivamente;
- A incorporação de NTC não afetou significativamente a resistência à compressão axial das argamassas e concretos;
- Devido à boa dispersão e ao crescente teor de NTC, o efeito de nucleação favorece a formação de fases hidratadas nas matrizes, com aumento no teor de portlandita e redução das fases anidras, o que resultou em melhorias no desempenho mecânico, havendo, também, a redução na fração volumétrica de poros com diâmetro próximo à faixa capilar;
- Quando bem dispersos, os nanotubos de carbono atuam como nanofibras na matriz, restringindo a fissuração, o que contribui com melhorias no desempenho mecânico;

- Teores de adição de 0,075% e 0,100% de NTC, em relação à massa de cimento, foram os que possibilitaram melhorias mais significativas à matriz cimentícia. Assim, recomenda-se o emprego do teor de 0,075% de NTC, por promover melhorias, com menor relação custo/benefício;

Por fim, é possível concluir quanto aos ensaios de durabilidade e corrosibilidade do aço, que:

- O uso dos NTCs favorece a redução da resistividade elétrica das matrizes cimentícias. Desta forma, a técnica de avaliação da resistividade apresenta limitação quando empregada para determinar a qualidade de concretos contendo NTCs quanto à proteção contra corrosão da armadura do concreto armado, logo as classificações convencionalmente empregadas não se aplicam adequadamente a este tipo de concreto;

- Apesar da alta condutividade elétrica dos NTC, os benefícios promovidos na microestrutura das matrizes cimentícias demonstraram ter influência predominante na difusão de cloretos dos concretos estudados. Assim, houve a redução de até 34% do coeficiente de difusão no estado não-estacionário (D_{ns}) que reflete no aumento do tempo de vida útil das estruturas;

- A incorporação dos NTCs não contribuiu significativamente em acelerar a entrada dos cloretos e/ou a cinética da corrosão. Pelo contrário, avaliando a taxa de corrosão do aço, os concretos contendo NTC protegeram de maneira mais eficaz estas armaduras;

- Apesar da técnica de potencial de corrosão não ter identificado diferenças significativas no tempo em que a probabilidade de corrosão das armaduras é superior a 90%, a EIE possibilitou verificar que, à medida que é aumentado o teor de NTC, o aço embutido no concreto demanda de mais tempo para que seja iniciado o processo corrosivo, devido à ruptura da película passivadora;

Desta forma, constata-se que o uso do NTC em matrizes cimentícias possibilita melhorias significativas ao concreto. Contudo, devido ao seu elevado custo, o seu emprego nestes materiais deve ser destinado a situações específicas, nas quais seja necessário realizar o monitoramento mais eficaz da estrutura, além de corroborar com o aumento da vida útil e redução de custos futuros com

manutenção. Assim, mediante o seu uso, a utilização convencional da resistividade elétrica para monitoramento e verificação da qualidade do concreto devem ser repensadas, pois podem apresentar resultados que induzam a associar a perda de desempenho quanto a durabilidade.

Por fim, as matrizes cimentícias reforçadas com NTC podem contribuir no desenvolvimento de materiais que facilitem o uso de sistemas como a proteção por corrente impressa e anodo de sacrifício, pois torna o eletrólito mais condutor, facilitando, assim, a transferência eletrônica nas estruturas, além de promoverem certa proteção à corrosão do aço.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dado ao seu caráter inovador, o NTC vem sendo alvo de pesquisas diversas na engenharia civil e de materiais. Nesse sentido, a utilização de nanopartículas em materiais cimentícios é promissora por possibilitar melhorias expressivas a estes materiais. Para consolidar o conhecimento do uso do NTC nas matrizes cimentícias, sugere-se alguns estudos que precisam ser desenvolvidos e aprofundados:

- a) Elaboração da classificação da qualidade do concreto, quanto a corrosão do aço, por meio da resistividade elétrica, para diferentes tipos de concreto e com NTC;
- b) Avaliação da influência do NTC (com e sem funcionalização) na hidratação do cimento Portland por meio de técnicas termogravimétricas para quantificação de fases, como o C-S-H;
- c) Avaliação morfológica dos produtos hidratados do cimento Portland quando incorporado NTC à matriz cimentícia;
- d) Desenvolvimento de argamassas e concretos condutores de eletricidade para emprego de sistemas de proteção catódica;
- e) Verificar a influência dos NTCs funcionalizados na corrosibilidade do aço;
- f) Determinar a influência do tempo de sonicação na dispersão de soluções aquosas contendo NTC e seus efeitos na hidratação do cimento Portland;
- g) Desenvolvimento de soluções aquosas com NTC dispersos e estáveis que possam ser comercializadas;
- h) Avaliar o efeito do NTC no avanço da corrosão do aço do concreto armado por meio da espectroscopia por impedância eletroquímica.

7. REFERÊNCIAS

ABU AL-RUB, R. K.; ASHOUR, A. I.; TYSON, B. M. On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 647-655, 2012.

AGUILAR, A.; SAGUÉS, A.; POWERS, R. Corrosion rates of steel in Concrete. ASTM-STP 1065, **American Society for Testing and Materials**, p. 66-85, 1990.

ALMEIDA, F. C. R.; SALES, A. Efeitos da ação do meio ambiente sobre as estruturas de concreto. In: RIBEIRO, D.V. (Coor.). **Corrosão em estruturas de concreto armado**: teoria, controle e métodos de análise. Rio de Janeiro: 2ª Ed. Elsevier, 2018. p. 51-73.

AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS (AASHTO). **AASHTO TP 95: Standard Method of Test for Surface Resistivity Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration**. Washington, 10p., 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM C876: Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete**. West Conshohocken, 8p., 2015.

_____. **ASTM E 1765: Standard Practice for Applying Analytical Hierarchy Process (AHP) to Multiattribute Decision Analysis of Investments Related to Projects, Products, and Processes**. West Conshohocken, 20p., 2016.

_____. **ASTM E 562: Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count**. West Conshohocken, 7p., 2002.

_____. **ASTM E G-1/03: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**. West Conshohocken, 9p., 2017.

AMORIM JÚNIOR, N. S.; SILVA, G. A. O.; DIAS, C. R. M.; RIBEIRO, D. V. Concrete containing recycled aggregates: Estimated lifetime using chloride

migration test. **Construction and Building Materials**, v. 222, n. 20, p. 108-118, 2019.

ANDRADE, M. C. Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements. **Cement and Concrete Research**, v. 23, p. 724-742, 1993.

ANDRADE, N. F. **Os efeitos da temperatura sobre a oxidação de nanotubos de carbono**. 2010. 164 p. (Mestrado em Física). Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, 2010.

ANDRADE, T. Tópicos sobre durabilidade do concreto. In: ISAIA, G. C. (Editor.). **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. São Paulo: 1ª Ed. IBRACON, 2005. p. 753-792.

ANGST, U.; ELSENER, B.; LARSEN, C. K.; VENNESLAND, Ø. Critical chloride content in reinforced concrete - a review. **Cement and Concrete Research**. v. 39, p. 1122-1338, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12655: Concreto de cimento Portland - Preparo, controle, recebimento e aceitação - Procedimento**. Rio de Janeiro, 23p., 2015.

_____. **NBR 13279: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão**. Rio de Janeiro, 9p., 2005.

_____. **NBR 16607: Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega**. Rio de Janeiro, 4p., 2018.

_____. **NBR 7211: Agregados para concreto - Especificação**. Rio de Janeiro, 9p., 2009.

_____. **NBR 9779: Argamassa e concreto endurecidos — Determinação da absorção de água por capilaridade**. Rio de Janeiro, 3p., 2012.

_____. **NBR NM 248**: Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 6p., 2003.

_____. **NBR NM 52**: Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 6p., 2009.

_____. **NBR NM 53**: Agregado graúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 8p., 2009.

ASSOCIAÇÃO ESPANHOLA DE NORMALIZAÇÃO E CERTIFICAÇÃO (AENOR) **UNE 83988-2** Durabilidad del hormigón: métodos de ensayo: determinación de la resistividad eléctrica. Método de las cuatro puntas o de Wenner, Part 2: Método de las cuatro puntas o de Wenner., 2014.

AYDIN, A. C.; NASL, V. J.; KOTAN, T. The synergic influence of nano-silica and carbon nanotube on self-compacting concrete. **Journal of Building Engineering**, v. 20, p. 467-475, 2018.

BAROGHEL, V.; CAPRA, B.; LAURENS, S. A durabilidade das armaduras e do concreto de cobrimento. In: OLLIVIER, J.P., VICHOT, A. (Coor.). **Durabilidade do concreto**: Bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente. 1.ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

BOGAS, J. A.; HAWREEN, A.; OLHERO, S.; FERRO, A. C.; GUEDES, M. Selection of dispersants for stabilization of unfunctionalized carbon nanotubes in high pH aqueous suspensions: Application to cementitious matrices. **Applied Surface Science**, v. 463, p. 169-181, 2019.

BULLARD, J. W.; JENNINGS, H. M.; LIVINGSTON, R. A.; NONAT, A. SCHERER, G. W.; SCHWEITZER, J. S.; SCRIVENER, K. L.; THOMAS, J. J. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**. Elsevier Ltd, vol. 41. p. 1208-1223, 2011.

CAMACHO, M.; GALAO, O.; BAEZA, F.; ZORNOZA, E.; GARCÉS, P. Mechanical Properties and Durability of CNT Cement Composites. **Materials**, v. 7 (3), 1640-1651, 2014.

CASTELLOTE, M.; ANDRADE, C.; ALONSO, C. Measurement of the steady and non-steady-state chloride diffusion coefficients in a migration test by means of monitoring the conductivity in the anolyte chamber - Comparison with natural diffusion tests. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 1411-1420, 2001.

CARRIÇO, A.; BOGAS, J. A.; HAWREEN, A.; GUEDES, M. Durability of multi-walled carbon nanotube reinforced concrete. **Construction and Building Materials**, v. 164, 121–133, 2018.

CENTURIONE, S. L. **Influência das Características das Matérias-Primas no Processo de Sinterização do Clínquer Portland**. São Paulo, 1993. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

CHEN, X. Carbon-nanotube metal-matrix composites prepared by electroless plating. **Composites Science and Technology**, v. 60, n. 2, p. 301–306, 2000.

CHRISTENSEN, B. J.; COVERDALE, T.; OLSON, R. A.; FORD, S. J.; GARBOCZI, E. J.; JENNINGS, H. M.; MASON, T. O. Impedance spectroscopy of hydrating cement-based materials: measurement, interpretation, and application. **Journal of the American Ceramic Society**, n. 77, v. 11, p. 2789-2804, 1994.

CHRISTENSEN, B. J.; MASON, T. O.; JENNINGS, H. M. Influence of silica fume on the early hydration of Portland cements using impedance spectroscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, n. 75, v. 4, p. 939-945, 1992.

CIUCCI, F. Modeling electrochemical impedance spectroscopy. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 13, p. 132-139, 2019.

COLLINS, F.; LAMBERT, J.; DUAN, W. H. The influences of admixtures on the dispersion, workability and strength of carbon nanotube-OPC paste mixtures. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, p. 201-207, 2012.

COMITÉ EURO-INTERNACIONAL DU BETON. **Durable Concrete Structures – Design Guide**. 2^o edição. Bulletin d'Information n. 183. Thomas Telford, London, 1997.

CRUM, L. A. Rectified diffusion. **Ultrasonics**, p. 215–223, 1984.

CUI, H.; YANG, S.; MEMON, S. A. Development of Carbon Nanotube Modified Cement Paste with Microencapsulated Phase-Change Material for Structural–Functional Integrated Application. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, pp. 8027-8039, 2015.

DA SILVA, T. J. **Predicção de la vida útil de forjados unidireccionales de hormigón mediante modelos matemáticos de deterioro**. Tese de doutorado, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 1998

DAS, R.; BEE ABD HAMID, S.; EAQUB ALI, M.; RAMAKRISHNA, S.; YONGZHI, W. Carbon nanotubes characterization by X-ray powder diffraction—a review. **Current Nanoscience**, v. 11, n. 1, p. 23-35, 2015.

DHOUIBI-HACHANI, L.; TRIKI, E.; GRANDET, J.; RAHARINAIVO, A. Comparing the steel-concrete interface state and its electrochemical impedance. **Cement and Concrete Research**, v. 26, p. 253-266, 1996.

DWECK, J. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. **Thermochimica Acta**, v. 346, p. 105-113, 2000.

EUROPEAN COMMISSION, DIRECTORATE-GENERAL FOR RESEARCH AND INNOVATION. **COST 509: Corrosion and protection of metals in contact with concrete**, Publications Office, 1997.

FIGUEIREDO, E. Efeitos da carbonatação e de cloretos no concreto. In: ISAIA, G. **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**. São Paulo: Ibracon, v. 2, p. 829-855, 2005.

FIGUEIREDO, E. J. P.; MEIRA, G. R. **Corrosión de armadura de estructuras de hormigón**. ALCONPAT Internacional (Boletim Técnico). Mérida (México), p. 28. 2013.

FIGUEIREDO, E. P. **Concreto- Ensino, Pesquisa e Realizações**. São Paulo: [s.n.], v. 2, 2005.

FLORES MEDINA, N.; DEL MAR BARBERO-BARRERA, M.; JOVÉ-SANDOVAL, F. Improvement of the mechanical and physical properties of cement pastes and mortars through the addition isostatic graphite. **Construction and Building Materials**, v. 189, p. 898–905, 2018.

FOLDYNA, J.; FOLDYNA, V.; ZELENÁK, M. Dispersion of carbon nanotubes for application in cement composites. **Procedia Engineering**, v. 149, n. June, p. 94–99, 2016.

FREIRE, K. R. R. Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto. **Dissertação (Mestrado em estruturas)**. UFPR, Paraná, 192 p., 2005.

GEORGE, R. Strengthening in carbon nanotube/aluminium (CNT/Al) composites. **Scripta Materialia**, v. 53, n. 10, p. 1159–1163, 2005.

GJØRV, O. E. **Durability Design of Concrete Structures in Severe Environments**. Second Edition, CRC Press, 270 p. 2017.

GOBBO, L. A. **Os Compostos do Clínquer Portland**: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento Rietveld. São Paulo, 2003. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GROCHOSKI, M.; HELENE, P. **Sistemas de reparo para estruturas de concreto com corrosão de armaduras**. Boletim Técnico - Série BT/PCC, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo, 2008.

HAN, B.; YANG, Z.; SHI, X.; YU, X. Transport properties of carbon-nanotube/cement composites. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, n. 1, p. 184-189, 2013.

HAN, N. X.; XING, F. A comprehensive review of the study and development of microcapsule based self-resilience systems for concrete structures at shenzhen university. **Materials**, V. 10 (1), p. 2, 2016.

HAUNG, Q.; JIANG, Z.; GU, X.; ZHANG, W.; GUO, B. Numerical simulation of moisture transport in concrete based on a poresize distribution model. **Cement and Concrete Research**, v. 67, p. 31-43, 2015.

HAUSMANN, D. A. Steel corrosion in concrete: how does it occur?. **Materials Protection**, p. 19-23, 1967.

HAWREEN, A., BOGAS, J. A., MAFALDA, G. Mechanical Behavior and Transport Properties of Cementitious Composites Reinforced with Carbon Nanotubes. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 30, 14p, 2018.

HAWREEN, A.; BOGAS, J. A.; DIAS, A. P. S. On the mechanical and shrinkage behavior of cement mortars reinforced with carbon nanotubes. **Construction and Building Materials**, v. 168, p. 459–470, 2018.

HAWREEN, A.; BOGAS, J. A.; KURDA, R. Mechanical characterization of concrete reinforced with different types of carbon nanotubes. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 44, n. 10, p. 8361-8376, 2019.

HAWREEN, A.; BOGAS, J. A.; MAFALDA, G. Mechanical Behavior and Transport Properties of Cementitious Composites Reinforced with Carbon Nanotubes. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 30, 14p, 2018.

HELENE, P. R. L. Introdução. In: Ribeiro, D. V. **Corrosão e Degradação em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Técnicas de Análise e Intervenção**, cap. 1, p. 1-10, 2ª Ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature Publishing Group**, v. 354, p. 56-58, 1991.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **ISO 1920-12: Testing of concrete — Part 12: Determination of the carbonation resistance of concrete — Accelerated carbonation method**. Genebra, 12p., 2015.

ISFAHANI, F. T.; LI, W.; REDAELLI, E. Dispersion of multi-walled carbon nanotubes and its effect on the properties of cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 74, p. 154-163, 2016.

JIANG, S.; SHAN, B.; OUYANG, J.; ZHANG, W.; YU, X.; LI, P.; HAN, B. Rheological properties of cementitious composites with nano/fiber fillers. **Construction and Building Materials**, v. 158, p. 786–800, 2018.

JOHN, D. G.; SEARSON, P. C.; DAWSON, J. L. *British Corrosion Journal*; v.16, p. 102, 1981.

KARPOVA, E.; SKRIPKIŪNAS, G.; BARAUSKAS, I.; BARAUSKIENĖ, I.; HODUL, J. Influence of carbon nanotubes and polycarboxylate superplasticiser on the Portland cement hydration process. **Construction and Building Materials**, v. 304, p. 124648, 2021.

KIM, H. K. Chloride penetration monitoring in reinforced concrete structure using carbon nanotube/cement composite. **Construction and Building Materials**, v. 96, p. 29-36, 2015.

KIRCHHEIM, A. P. **Aluminatos tricálcico cúbico e ortorrômbico: análise da hidratação in situ e produtos formados**. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

KOUSA, H.; FERREIRA, R. M.; HOLT, E.; LEIVO, M.; VESIKARI, E. Effect of coupled deterioration by freeze–thaw, carbonation and chlorides on concrete service life. **Cement and Concrete Composites**. v. 47, p. 32-40, 2014.

KUMAR, M.; ANDO, Y. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 6, p. 3739-3758, 2010.

LADEIRA, L. O. **Resistência à tração e à carbonatação de argamassas fabricadas com nanotubos de carbono sintetizados diretamente sobre clínquer**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Estruturas. Belo Horizonte, p. 138. 2017.

LANGFORD, P.; BROOMFIELD, J. Monitoring the corrosion of reinforcing steel. **Construction Repair**, v. 1, n. 2, p. 32-36, 1987.

LEE, H. S.; BALASUBRAMANIAN, B.; GOPALAKRISHNA, G. V. T.; KWON, S.; KARTHICK, S. P.; SARASWATHY, V. Durability performance of CNT and nanosilica admixed cement mortar. **Construction and Building Materials**, v. 159, p. 463-472, 2018.

LEONAVIČIUS, D.; PUNDIENĖ, I.; GIRSKAS, G.; PRANCKEVIČIENĖ, J.; KLIGYS, M.; KAIRYTĖ, A. The effect of multi-walled carbon nanotubes on the rheological properties and hydration process of cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 189, p. 947-954, 2018.

LEONHARDT, A. Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 10, p. 1104–1113, 2012.

LI, W. W.; JI, W. M.; FANG, G. H.; LIU, Y. Q.; XING, F.; LIU, Y. K.; DONG, B. Q. Electrochemical impedance interpretation for the fracture toughness of carbon nanotube/cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 499-505, 2016.

LIM, M. J.; LEE, H. K.; NAM, I. W.; KIM, H. K. Carbon nanotube/cement composites for crack monitoring of concrete structures. **Composite Structures**, v. 180, p. 741-750, 2017.

LISDAT, F.; SCHÄFER, D. The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 391, n. 5, p. 1555-1567, 2008.

LOWKE, D.; GEHLEN, C. The zeta potential of cement and additions in cementitious suspensions with high solid fraction. **Cement and Concrete Research**, v. 95, p. 195-204, 2017.

LUDVIG, P.; CALIXTO, J. M.; LADEIRA, L. O.; GASPAR, I. C.P. Using converter dust to produce low cost cementitious composites by in situ carbon nanotube and nanofiber synthesis. **Materials**, v. 4, n. 3, p. 575–584, 2010.

MACDONALD D. D.; URQUIDI-MACDONALD M.; LENHART, S. J. Recent Developments in the Point Defect Model for the Growth and Breakdown of Passive Films on Metal Surfaces. **Electrochemical Society** v.86-7, p. 402-420, 1986.

MAKAR, J. M.; CHAN, G. W. Growth of Cement Hydration Products on Single-Walled Carbon Nanotubes. **Journal of American Society**, v. 92, p. 1303-1310, 2009.

MAKAR, J. M.; MARGESON, J. C.; LUH, J. Carbon nanotube/cement composites - early results and potential applications. In: 3rd International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications, 2005, Vancouver. **Anais...** Vancouver: University of British Columbia: 2005, 12p.

MALIK, S. R.; MAQBOOL, M. A.; HUSSAIN, S.; IRFAN, H. Carbon nanotubes: description, properties and applications. **Journal of Pakistan Materials Society**, v. 2, n. 1, p. 21-26, 2008.

MANZUR, T.; YAZDANI, N.; EMON, M.; BASHAR, A. Potential of carbon nanotube reinforced cement composites as concrete repair material. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, 2016.

MANZUR, T.; YAZDANI, N.; EMON, M.; BASHAR, A. Potential of carbon nanotube reinforced cement composites as concrete repair material. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, 2016.

MARCONDES, C. G. N.; MEDEIROS, M. H. F. Análise da dispersão de soluções contendo nanotubos de carbono para uso em concretos de Cimento Portland. **Revista Alconpat**, v. 6, p. 84-100, 2016.

MARCONDES, C. Nanotubos de carbono em concreto de cimento portland: Influência da dispersão nas propriedades mecânicas e na absorção de água. **Alconpat**, v. 4, p. 140–156, 2014.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. L. M. **Concreto: estrutura propriedades e materiais**. São Paulo: IBRACON, 2014.

MELO, V. S. **Nanotecnologia aplicada ao concreto: Efeito da mistura física de nanotubos de Carbono em matrizes de cimento Portland**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Construção Civil. Belo Horizonte, p. 147. 2009.

MENG, B. Calculation of moisture transport coefficients on the basis of relevant pore structure parameters. **Material and Structures**, v. 27, p. 125-134, 1994.

MOHSEN, M. O.; AL-NUAIMI, N.; AL-RUB, R. K. A.; SENOUCI, A.; BANI-HANI, K. A. Effect of mixing duration on flexural strength of multi walled carbon nanotubes cementitious composites. **Construction and Building Materials**, v. 126, n. 15, p. 586-598, 2016.

MONTEMOR, M. E.; SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, p. 491-502, 2003.

MONTEMOR, M. E.; SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S. Corrosion behaviour of rebars in fly ash mortar exposed to carbon dioxide and chlorides. **Cement and Concrete Composites**, v. 24, p. 45-53, 2002.

MOTA, D. A. **Influência da adição de materiais pozolânicos na corrosibilidade do concreto armado, analisada por meio do potencial de corrosão e resistividade elétrica**. Dissertação (Mestrado) - Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana. Salvador, p. 141. 2016.

MUDASIR, P.; NAQASH, J. A. The effect of water cement ratio on the characteristics of multi-walled carbon nanotube reinforced concrete. **Materials Today: Proceedings**, v. 43, p. 3852-3855, 2021.

NAQI, A.; ABBAS, N.; ZAHRA, N.; HUSSAIN, A.; SHABBIR, S. Q. Effect of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) on the strength development of cementitious materials. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, 2019, p. 1203-1211.

NAQI, A.; ABBAS, N.; ZAHRA, N.; HUSSAIN, A.; SHABBIR, S. Q. Effect of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) on the strength development of cementitious

materials. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 1, p. 1203-1211, 2019.

NETO, J. D. S. A.; SANTOS, T. A.; PINTO, S. A.; DIAS, C. M. R.; RIBEIRO, D. V. Effect of the combined use of carbon nanotubes (CNT) and metakaolin on the properties of cementitious matrices. **Construction and Building Materials**, v. 271, p. 121903, 2021.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 2^a. ed. São Paulo: Pini, 1997.

NOCHAIYA, T.; CHAIPANICH, A. Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 6, p. 1941–1945, 2011.

O'CONNEL, M. J.; BOUL, P.; ERICSON, L. M.; HUFFMAN, C.; WANG, Y.; HAROZ, E.; KUPER, C.; TOUR, J.; AUSMAN, K. D.; SMALLEY, R. E. Reversible water-solubilizations of singles-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. **Chemical physics letters**, v. 342, p. 265–271, 2001.

OLLIVIER, J.P.; MASO, J.C.; BOURDETTE, B. Interfacial transition Zone in Concrete. **Advanced Cement Based Materials**, v.2, p. 30-38, 1995.

ORAZEM, Mark E.; TRIBOLLET, Bernard. Electrochemical impedance spectroscopy. **New Jersey**, p. 383-389, 2008.

PACHECO, N. F. M. **Comportamento Mecânico de Betões Reforçados com Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla**. 2016. 122 p. (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade de Lisboa, 2016.

PANDOLFELLI, V. C.; OLIVERIA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G. **Dispersão e empacotamento de partículas**. Editora Fazendo Arte. p. 25-52. São Paulo, 2000.

PARK, H. M.; KIM, G. M.; LEE, S. Y.; JEON, H.; KIM, S. Y.; KIM, M.; YANG, B. J. Electrical resistivity reduction with pitch-based carbon fiber into multi-walled carbon nanotube (MWCNT)-embedded cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 165, p. 484-493, 2018.

PARVEEN, S.; RANA, S.; FANGUEIRO, R. A Review on Nanomaterial Dispersion, Microstructure, and Mechanical Properties of Carbon Nanotube and Nanofiber Reinforced Cementitious Composites. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, 19p., 2013.

PAUL, S. C.; ROOYEN, A. S. V.; ZIJL, G. P. A. G.; PETRIK L. F. Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review. **Construction and Building Materials**, v.189, 15p., 2018.

PINTO, S. A. **Correlações entre ensaios de penetração de cloretos e análise da influência do uso da sílica ativa na durabilidade do concreto armado.** Dissertação (Mestrado Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana. Salvador, p. 120. 2016.

QIAN, X.; WANG, J.; WANG, L.; FANG, Y. Enhancing the performance of metakaolin blended cement mortar through in-situ production of nano to sub-micro calcium carbonate particles. **Construction and Building Materials**, v. 196, p. 681-691, 2019.

RAMEZANIANPOUR, A.A.; GHAHARI, S.A.; ESMAEILI, M. Effect of combined carbonation and chloride ion ingress by an accelerated test method on microscopic and mechanical properties of concrete. **Construction and Building Materials**. v. 58, p. 138-146, 2014.

RASHAD, A. M. Effect of carbon nanotubes (CNTs) on the properties of traditional cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 135, p. 81-101, 2017.

REALES, O. A. M.; DUDA, P.; TOLEDO FILHO, R. D. Effect of a Carbon Nanotube/Surfactant Aqueous Dispersion on the Rheological and Mechanical Properties of Portland Cement Pastes. **Journal of Materials in Civil Engineering**. v. 10, 8p., 2018.

REALES, O. A. M.; TOLEDO FILHO, R. D. A review on the chemical, mechanical and microstructural characterization of carbon nanotubes-cement based composites. **Construction and Building Materials**. v. 154, p. 697-710, 2017.

RIBEIRO, D. V. Deterioração das estruturas de concreto. In: RIBEIRO, D. V. **Corrosão e Degradação em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Técnicas de Análise e Intervenção**, Cap. 7, p.159-190, 2ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018.

RIBEIRO, D. V. **Influência da adição da lama vermelha nas propriedades e na corrosibilidade do concreto armado**. São Carlos, 2010. 222p. Tese (Doutorado), Universidade Federal de São Carlos.

RIBEIRO, D. V.; ABRANTES, J. C. C. Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitor the corrosion of reinforced concrete: A new approach. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 98-104, 2016.

RIBEIRO, D. V.; CUNHA, M. P. T. Uso de técnicas de avaliação e monitoramento da corrosão em estruturas de concreto armado. In: RIBEIRO, D. V. **Corrosão e Degradação em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Técnicas de Análise e Intervenção**, Cap. 10, p.291-350, 2ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018.

RIBEIRO, D. V.; DIAS, C. M. R.; AMORIM JÚNIRO, N. S.; ALMEIDA, F. C. R.; MEIRA, G. R.; FERREIRA, P. R. R.; LIMA, P. R. L.; PINTO, S. A.; CAPUZZO, V. M. S. **Práticas Recomendadas – Procedimento de ensaio de potencial de corrosão em corpos de prova de concreto armado**. São Paulo: IBRACON, 2021.

RIBEIRO, D. V.; LABRINCHA, J. A.; MORELLI, M. R. Effect of the addition of red mud on the corrosion parameters of reinforced concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 124-133, 2012.

RIBEIRO, D. V.; LIMA, P. R. L.; AMORIM JÚNIOR, N. S.; BALESTRA, C. E. T.; FARIAS, L. N.; HELENE, P.; MEDEIROS JUNIOR, R. A. **Práticas Recomendadas – Procedimento de determinação da resistividade elétrica em corpos de prova e testemunhos de concreto**. São Paulo: IBRACON, 2021.

RIBEIRO, D. V.; MEIRA, G. R.; DIAS, C. M. R.; PINTO, S. A.; AMORIM JUNIOR, N. S.; MAGALHAES, F.C.; CASCUDO, O. **Práticas Recomendadas –**

procedimento de ensaios de difusão e migração de cloretos, visando a estimativa de VUP em concretos. São Paulo: IBRACON, 2021.

RIBEIRO, D. V.; PINTO, S. A.; AMORIM JÚNIOR, N. S.; ANDRADE NETO, J. S.; SANTOS, I. H.; MARQUES, S. L.; FRANÇA, M. J. Effects of binders characteristics and concrete dosing parameters on the chloride diffusion coefficient. **Cement and Concrete Composites**, v. 122, p. 104114, 2021.

RIBEIRO, D. V.; PINTO, S. A.; JÚNIOR, N. S. A.; NETO, J. S. A.; SANTOS, I. H.; MARQUES, S. L.; FRANÇA, M. J. Effects of binders characteristics and concrete dosing parameters on the chloride diffusion coefficient. **Cement and Concrete Composites**, v. 122, p. 104114, 2021.

RIBEIRO, P. H. L. C.; MEIRA, G. R.; FERREIRA, P. R. R.; BARBOSA, N. P. **Realcalinização Eletroquímica de Concretos Carbonatados – Eficiência do Tratamento.** XIII Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído (ENTAC). Rio Grande do Sul, 2010a.

ROMANO, R. C. O.; CINCOTTO, M. A.; PILEGGI, R. G. Incorporação de ar em materiais cimentícios: uma nova abordagem para o desenvolvimento de argamassas de revestimento. **Ambiente Construído**, v. 18, n. 2, p. 289–308, 2018.

RUPP, G. M.; OPITZ, A. K.; NENNING, A.; LIMBECK, A.; FLEIG, J. Real-time impedance monitoring of oxygen reduction during surface modification of thin film cathodes. **Nature Materials**, v. 16, p. 640-646, 2017.

SALEEM, M.; SHAMEEM, M. S. E.; MASLEHUDDIN, M. Effect of moisture, chloride and sulphate contamination on the electrical resistivity Portland cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 10, p. 209-214, 1996.

SARVANDANI, M. M.; MAHDIKHANI, M.; AGHABARATI, H.; FATMEHSARI, M. H. Effect of functionalized multi-walled carbon nanotubes on mechanical properties and durability of cement mortars. **Journal of Building Engineering**, v. 41, p. 102407, 2021.

SEZER, N.; KOÇ, M. Stabilization of the aqueous dispersion of carbon nanotubes

using different approaches. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 8, p. 411-417, 2018.

SHI, X; XIE, N.; FORTUNE, K.; GONG, J. Durability of steel reinforced concrete in chloride environments: An overview. **Construction and Building Materials**. v. 30, p. 125-138, 2012.

SIAHKOUHI, M.; RAZAQPUR, G.; HOULT, N. A.; BAGHBAN, M. H.; JING, G. Utilization of carbon nanotubes (CNTs) in concrete for structural health monitoring (SHM) purposes: A review. **Construction and Building Materials**, v. 309, p. 125137, 2021.

SIAHKOUHI, M.; RAZAQPUR, G.; HOULT, N. A.; BAGHBAN, M. H.; JING, G. Utilization of carbon nanotubes (CNTs) in concrete for structural health monitoring (SHM) purposes: A review. **Construction and Building Materials**, v. 309, n. 22, p. 125137, 2021.

SIDDIQUE, R. Utilization of silica fume in concrete: Review of hardened properties. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, p. 923-932, 2011.

SINGH, N.; SINGH, S. P. Carbonation and electrical resistance of self compacting concrete made with recycled concrete aggregates and metakaolin. **Construction and Building Materials**, v. 121, p. 400-409, 2016.

SOBOLKINA, A.; MECHTCHERINE, V.; KHAVRUS, V.; MAIER, D.; MENDE, M.; RITSCHHEL, M.; LEONHARDT. Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix. **Cement & Concrete Composites**, v. 34, p. 1104–1113, 2012.

SOUSA, C. A. C. **Princípios da corrosão eletroquímica**. In: RIBEIRO, D. V. (ed). *Corrosão e Degradação em Estruturas de Concreto: Teoria, controle e técnicas de análise e intervenção*. 2. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018.

SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química nova**, v. 30, p. 1695-1703, 2007.

SOUZA, T. C.; PINTO, G.; CRUZ, V. S.; MOURA, M.; LADEIRA, L. O.; CALIXTO, J. M. Evaluation of the rheological behavior, hydration process, and mechanical strength of Portland cement pastes produced with carbon nanotubes synthesized directly on clinker. **Construction and Building Materials**, v. 248, p. 118686, 2020.

SRINIVASAN, S.; BARBHUIYA, S. A.; CHARAN, D.; PANDEY, S. P. Characterising cement–superplasticiser interaction using zeta potential measurements. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 12, p. 2517-2521, 2010.

TAFESSE, M.; LEE, N. K.; ALEMU, A. S.; LEE, H. K.; KIM, S. W.; KIM, H. K. Flowability and electrical properties of cement composites with mechanical dispersion of carbon nanotube. **Construction and Building Materials**, v. 293, p. 123436, 2021.

TALERO, R.; TRUSILEWICZ, L.; DELGADO, A.; PEDRAJAS, C.; LANNEGRAND, R.; RAHHAL, V.; MEJÍA, R.; DELVASTO, S.; RAMÍREZ, F. A. Comparative and semi-quantitative XRD analysis of Friedel's salt originating from pozzolan and Portland cement. **Construction and Building Materials**. v. 25, p. 2370-2380, 2011.

TALUKDAR, S.; BANTHIA, N.; GRACE, J. R. Carbonation in concrete infrastructure in the context of global climate change – Part 1: Experimental results and model development. **Cement and Concrete Composites**, p. 924 - 930, 2012.

VAISMAN, L.; WAGNER, H. D.; MAROM, G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 128, p. 37-46, 2006.

VARENNE, F.; BOTTON, J.; MERLET, C.; VACHON, J. J.; GEIGER, S.; INFANTE, I. C.; VAUTHIER, C. Standardization and validation of a protocol of zeta potential measurements by electrophoretic light scattering for nanomaterial characterization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 486, p. 218-231, 2015.

VERMOYAL, J.J.; FRICHET, A.; DESSEMOND, L.; HAMMOU, A. AC impedance study of corrosion films formed on zirconium based alloys. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 7, p. 1039–1048, 1999.

VILASBOAS, J. M. L. **Estudo dos mecanismos de transporte de cloretos no concreto, suas inter-relações e influência na durabilidade de edificações na cidade do Salvador-BA**. Tese de doutorado. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

Wang, S.; Zhang, J.; Gharbi, O.; Vivier, V.; Gao, M.; Orazem, M. E. Electrochemical impedance spectroscopy. **Nature Reviews Methods Primers**, v. 1, n. 1, p. 1-21, 2021.

WINTER, N. B. **Understanding Cement**. WHD Microanalysis Consultants Ltd. Woodbridge, United Kingdom, 2012.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo, EDUSP, 166 p. 2003.

YANG, C. C.; CHO, S. W.; WANG, L. C. The relationship between pore structure and chloride diffusivity from ponding test in cement-based materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 100, p. 203-210, 2006.