

JORGE FERNANDES DE MORAIS

**APLICAÇÕES DA NANOTECNOLOGIA NA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO:
Análise Experimental em Produtos Cimentícios com Nanotubos de Carbono**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal Fluminense, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil, área de concentração: Tecnologia da Construção.

Orientador: Prof. Assed Naked Haddad, D.Sc.

Coorientador: Profa. Laia Haurie Ibarra, D.Sc.

Niterói, RJ

2012

**Ficha Catalográfica elaborada pela Biblioteca da Escola de Engenharia e Instituto
de Computação da UFF**

M827 Morais, Jorge Fernandes de

Aplicações da nanotecnologia na indústria da construção : análise experimental em produtos cimentícios com nanotubos de carbono / Jorge Fernandes de Morais. – Niterói, RJ : [s.n.], 2012.

188 f.

Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal Fluminense, 2012.

Orientadores: Assed Naked Haddad, Laia Haurie Ibarra.

1. Indústria da construção civil. 2. Nanotecnologia. 3. Nanotubos de carbono. 4. Cimento Portland. I. Título.

CDD 691

JORGE FERNANDES DE MORAIS

**APLICAÇÕES DA NANOTECNOLOGIA NA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO:
Análise Experimental em Produtos Cimentícios com Nanotubos de Carbono**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal Fluminense, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil, área de concentração: Tecnologia da construção.

Aprovada em

Prof. Assed Naked Haddad, D. Sc. (orientador)
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Profa. Ana Catarina Jorge Evangelista, D. Sc.
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Fernando Benedicto Mainier, D. Sc.
Universidade Federal Fluminense

Prof. Carlos Alberto Pereira Soares, D. Sc.
Universidade Federal Fluminense

Profa. Laia Haurie Ibarra, D. Sc. (coorientador)
Universitat Politècnica de Catalunya

Profa. Ana María Lacasta Palacio, D. Sc.
Universitat Politècnica de Catalunya

Profa. Ana Ines Fernandez Renna, D. Sc.
Universitat de Barcelona

Niterói, RJ
2012

Esta tese foi complementada com o Programa de Doutorado Sanduiche da CAPES, realizado na Universitat Politècnica de Catalunya, em Barcelona-Espanha.



UFF-NITERÓI, BR.



UPC-BARCELONA, ES.

Niterói, RJ

2012

"Às minhas filhas Flavia e Adriana, que me dão forças e inspiração em todos os momentos de minha vida".

AGRADECIMENTOS

“Primeiramente a Deus, por ter me concedido a graça de desfrutar de saúde, disposição e perseverança para concluir esse curso”.

Este trabalho não teria sido concluído se não fosse o apoio, a colaboração e carinho de várias pessoas, que também não gostaria de esquecer nesse momento importante da minha vida profissional.

Ao Prof. Assed Naked Haddad que, mais do que orientador, foi companheiro e amigo, colocando ao meu dispor toda sua experiência, conhecimento e capacidade de orientação para que pudesse levar a termo esse trabalho;

À Profa. Laia Haurie Ibarra, minha coorientadora, por toda sua amizade e decisiva ajuda para que eu pudesse concluir a minha tese de doutorado na conceituada Universitat Politècnica de Catalunya, em Barcelona - ES;

A toda equipe de professores da Universitat Politècnica de Catalunya, em especial às professoras Ana Maria Lacasta e Antônia Navarro, pelos ensinamentos, incentivo e apoio durante toda a minha estada na UPC;

Aos alunos e técnicos de laboratório da UPC Wlad, Laura e Davi, por todo suporte técnico e amizade recebida durante a realização dos meus ensaios;

Ao professor Carlos Alberto Pereira Soares, meu amigo e orientador pedagógico, pela prestimosa ajuda, orientação e incentivo para que eu pudesse ingressar e levar a termo o curso de doutorado em engenharia civil na UFF;

A todos os professores e funcionários do Departamento de pós-graduação em Engenharia Civil da UFF, pois, além de terem me acolhido durante todo curso, souberam proporcionar um ambiente de sinergia e entusiasmo.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	6
ÍNDICE DE FIGURAS	8
ÍNDICE DE TABELAS	8
RESUMO.....	13
ABSTRACT.....	14
1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA.....	15
1.2 OBJETIVOS DA TESE.....	21
1.2.1 Objetivo geral	21
1.2.2 Objetivo subliminar.....	22
1.3 METODOLOGIA	22
1.4 ESTRUTURA DA TESE.....	24
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	26
2.1 O CONTEXTO DA INOVAÇÃO TECNOLÓGICA	26
2.2 FUNDAMENTOS DA NANOTECNOLOGIA.....	30
2.3 NANOTECNOLOGIA NA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO.....	37
2.3.1 O Cimento Portland	37
2.3.2 Incorporação de Nanopartículas ao Concreto	42
2.3.3 Nanomateriais e Nanodispositivos.....	47
2.4 TÉCNICAS E RECURSOS USUAIS DE LABORATÓRIOS.....	51
2.4.1 Métodos destrutivos para avaliação de resistência.....	51
2.4.2 Método Eco-Impacto.....	52
2.4.3 Método por Ultrassom	53
2.4.4 Porosimetria	54
2.4.5 Microscopia	55
2.4.6 Produção de Nanopartículas	59
2.5 IMPACTOS SOCIAIS DA NANOTECNOLOGIA	65
3 APLICAÇÕES DA NANOTECNOLOGIA NA IC	69
3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	69
3.2 NANOTECNOLOGIA APLICADA AO CONCRETO	71
3.2.1 A Nano-sílica	73
3.2.2 Dióxido de Titânio (TiO₂)	80
3.2.3 Adição de Nanotubos de Carbono ao Concreto.....	87

3.3	NANOTECNOLOGIA APLICADA EM PAVIMENTAÇÃO.....	96
3.4	TINTAS E REVESTIMENTOS A BASE DE NANOMATERIAIS.....	100
3.5	DISPOSITIVOS E SENSORES DE MONITORAMENTO	103
3.6	NANOTECNOLOGIA APLICADA NA PROTEÇÃO CONTRA INCÊNDIO	107
3.7	DESEMPENHO ENERGÉTICO, COMUNICAÇÕES E OUTRAS APLICAÇÕES.....	110
4	PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	113
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	113
4.2	MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA	117
4.3	METODOLOGIA PARA CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	118
4.4	ENSAIOS REALIZADOS	124
4.4.1	Ensaio Não Destrutivo.....	124
4.4.2	Ensaio Destrutivo.....	127
4.4.3	Ensaio para Avaliação da Microestrutura das Amostras	131
5	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	134
5.1	ENSAIOS NÃO DESTRUTIVOS.....	135
5.1.1	Avaliação do Módulo de Elasticidade Dinâmico	136
5.1.2	Massa Específica	142
5.2	ENSAIOS DESTRUTIVOS.....	144
5.2.1	Resistência à compressão.....	144
5.2.2	Resistência à tração por compressão diametral.....	150
5.2.3	Resistência à flexão.....	157
5.3	AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA DAS AMOSTRAS.....	160
5.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	160
5.3.2	Avaliação da porosidade das amostras.....	163
6	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	166
6.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	169
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	171

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Molécula de DNA	17
Figura 2: Estudos em nanotecnologia no mundo	19
Figura 3: Impactos ambientais sobre o processo de inovação.....	28
Figura 4: Divisão dos setores e subsetores da indústria da construção civil.....	29
Figura 5: Principais áreas afetadas pela nanotecnologia	31
Figura 6: Estruturas de átomos de carbono, em nanoescala.....	35
Figura 7: Curvas aproximadas da evolução das fases hidratadas e da porosidade da pasta de cimento em função do tempo de hidratação.....	39
Figura 8: Hidratação da pasta de cimento. (a) Fase inicial. (b) Semanas após o início	41
Figura 9: Sequencia de hidratação e endurecimento na pasta de cimento.....	42
Figura 10: MEV do sistema com volumes diferentes de fibras de carbono. (a), Vf=0,20%. (b), Vf=0,40%. (c), Vf=0,55%. (d), Vf=0,80%.....	44
Figura 11: Equipamento para o ensaio de compressão.....	52
Figura 12: (a)-Câmara de amostras de um MEV aberta, (b)- Grãos de pólem tomados em um MEV.....	56
Figura 13: Modelo de microscópio de força atômica (AFM).....	58
Figura 14: Diagrama de funcionamento do microscópio de força atômica.....	59
Figura 15: Evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel.....	61
Figura 16: a) Representação esquemática do aparato experimental de <i>SprayPyrolysis</i> , b) Sistema de crescimento.....	64
Figura 17: Representação esquemática da agulha capilar do aparato experimental de <i>Spray Pyrolysis</i>	65
Figura 18: Estrutura em nano escala do C-S-H cristalizado em substrato de calcita obtida pelo AFM (Ca/Si = 0,9).....	72
Figura 19: Distribuição de partículas no cimento Portland.....	75
Figura 20: Micrografia MEV das nanopartículas de SiO ₂	76
Figura 21: Análise de DRX das nanopartículas de SiO ₂	76
Figura 22: Igreja do Jubileu, em Roma.....	81
Figura 23: Usando o nano material TiO ₂ fotocatalítico em capeamento de pista, para a redução da poluição: a esquerda mostra a aplicação do revestimento e a direita a estrada pronta, mostrando uma cor mais clara.....	82
Figura 24: Micrografias das amostras de concreto com nano- TiO ₂ aos 7 dias (1), 28 dias (2) e 90 (3) dias de cura.....	87
Figura 25: (a) Nanotubo de paredes múltiplas (NTCPM), (b) Arranjo de átomos de carbono em uma folha de grafite.....	88
Figura 26: Enrolamento de uma folha de grafeno.....	89
Figura 27: Possíveis formações de NTCPs com relação à quiralidade.....	90

Figura 28: Imagens de Microscopia Eletrônica de nanofibras de carbono crescidas mediante próximos catalíticos.....	92
Figura 29: Fissuras observadas em composto de NTC-cimento.....	93
Figura 30: Experimento para testes de flexão em vigas mistas NTC/cimento.	94
Figura 31: Gráfico de deformação média em função da carga, obtido nos testes de flexão em três pontos das vigas de cimento reforçado com NTCPM e viga de cimento puro.	95
Figura 32: Ilustração da evolução das diferentes dimensões do asfalto.	96
Figura 33: Estrutura da nanoargila.....	98
Figura 34: a) Método de configuração de teste de resistência de uma amostra de asfalto; b) Resultado típico do teste de resistência à tração.	99
Figura 35: Comparação da resistência à tração para diferentes quantidades de nanoargila.	99
Figura 36: Estratigrafia do revestimento Deletum antipichação.	101
Figura 37: Degradação de formaldeído (H ₂ CO) em pastas de gesso: em azul gesso com catalisador; em roxo gesso sem catalisador.....	102
Figura 38: a) Esquemático do chip sensor; b) Chip sensor manufaturado.....	106
Figura 39: Nanosensor na sua forma encapsulada.....	106
Figura 40: (a) imagem panorâmica MEV da matriz zeólita 13X, (b) Imagem ampliada MEV das partículas de zeólita, (c) Imagem MEV do compósito NAHCO ₃ /zeólita; inclui-se aí a imagem ampliada de várias partículas (d) Imagens MEV ressaltando as superfícies das partículas do composto, (e) Imagem MEV do bicarbonato de cálcio em pó, (f) Imagem MEV das partículas de NAHCO ₃ , (g) Imagem MEV do compósito NAHCO ₃ /zeólita armazenadas por oito meses e (h) Imagem MEV ampliada das partículas compostas por 8 meses.....	109
Figura 41: Célula Solar de Plástico.	110
Figura 42: Polímero de micro lentes, cada lente com cerca de 5 µm de diâmetro e impresso em um substrato de OLED - extrai 70% mais luz do que um OLED típicos de luz branca.....	111
Figura 43: A fig.(a) mostra o momento do peneiramento e a fig.(b), o processo de pesagem dos grãos.....	114
Figura 44: Granulometria da areia. Em (a) os valores pesados e em (b), curva de granulometria.	115
Figura 45: Nanotubos de carbono fornecido pela UFMG.	116
Figura 46: Pesagem do cimento, areia, água e aditivo.	119
Figura 47: Pesagem do nanotubo de carbono.	121
Figura 48: Mistura de água, aditivo e NTC sendo sonicada.....	121
Figura 49: Vista da Betoneira onde a argamassa foi misturada.....	122
Figura 50: Moldagem e adensamento dos corpos de prova.	122
Figura 51: Vistas da câmara úmida onde os corpos-de-prova foram mantidos.....	123
Figura 52: Corpos-de-prova desmoldados.	123
Figura 53: Corpos-de-prova após receberem capeamento de enxofre.....	124
Figura 54: Técnica de ultrassom.....	125
Figura 55: Técnica de medida da frequência de ressonância.	125
Figura 56: Planilha Excel, usada no método de ultrassom.....	126
Figura 57: Planilha Excel, usada no método de impacto.....	127
Figura 58: coloração dos traços usados na experiência.	128
Figura 59: Prensa usada para os ensaios de resistência à compressão.....	128

Figura 60: Ensaio de tração por compressão diametral.	129
Figura 61: Corpos-de-prova usados no ensaio de flexão.	130
Figura 62: Esquemático do ensaio de flexão.	131
Figura 63: Microscópio Eletrônico de Varredura da UB.	131
Figura 64: Preparação das amostras para microscopia.	132
Figura 65: Processo de medição de porosidade.	132
Figura 66: Análise de regressão do ensaio de MOE_d	139
Figura 67: Variação do módulo de elasticidade dinâmico.	140
Figura 68: Efeitos principais e de interação entre as variáveis de MOE_d	141
Figura 69: Superfície de resposta em 3D para MOE_d	141
Figura 70: Superfície de nível, em 2D, para MOE_d	142
Figura 71: Evolução da densidade.	143
Figura 72: Análise de regressão do ensaio de compressão.	147
Figura 73: Variação da resistência de compressão.	148
Figura 74: Efeitos principais e de interação entre as variáveis de σ_{cp}	149
Figura 75: Superfície de resposta em 3D para σ_{cp}	149
Figura 76: Superfícies de nível, em 2D, para σ_{cp}	150
Figura 77: Análise de regressão do ensaio de tração.	153
Figura 78: Variação da resistência de tração.	154
Figura 79: Efeitos principais e de interação entre as variáveis de σ_{tr}	155
Figura 80: Superfície de resposta em 3D para σ_{tr}	156
Figura 81: Superfícies de nível, em 2D, para σ_{tr}	156
Figura 82: Curvas de flexão de CN0 e CN4.	159
Figura 83: Imagens MEV da amostra CN0, ampliada 1K, 10K, 20K e 100K vezes.	160
Figura 84: Imagens MEV da amostra CN2, ampliada 1K, 10K, 20K e 100K vezes.	161
Figura 85: Imagem MEV da amostra CN4, ampliada 5K, 10K, 50K e 70K vezes.	162
Figura 86: Imagem MEV da amostra CN6, ampliada 10K, 20K, 40K e 100K vezes.	163
Figura 87: Comparação entre os valores médios do % de poros das amostras.	164
Figura 88: Comparação entre os valores médios das massas específicas das amostras.	164

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades do cimento Portland (%peso)	75
Tabela 2: Propriedades da nano-SiO ₂	75
Tabela 3: Relação das amostras e % de de nano- SiO ₂ e mix de concreto	77
Tabela 4-a: Avaliações de força e permeabilidade da água nos compósitos C0-GGBFS e N-GGBFS	78
Tabela 4-b: Propriedades dos poros nos compósitos C0-GGBFS e N-GGBFS.....	78
Tabela 4-c: Resultados calorimétricos e perda peso (%) das pastas, na faixa de 110 a 650 ° C, aos 90 dias de cura, nos compósitos C0-GGBFS e N-GGBFS.....	79
Tabela 5: Propriedades da nano-TiO ₂	83
Tabela 6: Resistência à flexão de amostras de concreto C0-GGBFS e N-GGBFS...	83
Tabela 7: Propriedade dos poros das amostras de concreto C0-GGBFS e N-GGBFS	84
Tabela 8: Comparação de propriedades mecânicas.....	90
Tabela 9: Quantidade de materiais por traço.	117
Tabela 10: Quantidade amostras produzidas.....	118
Tabela 11: Planejamento da manufatura e ensaio das amostras.....	120
Tabela 12: Projeto do experimento gerado pelo MINITAB.....	135
Tabela 13: Resultados dos ensaios não destrutivos	136
Tabela 14: Módulo de elasticidade dinâmico.....	138
Tabela 15: Massa específica das amostras	143
Tabela 16: Resultados do ensaio de compressão.....	145
Tabela 17: Resistência à compressão	146
Tabela 18: Resultados do ensaio de tração.	151
Tabela 19: Resultados de resistência à tração.....	152
Tabela 20: Resultados do ensaio de flexão.	158
Tabela 21: Resultados do ensaio de porosidade.	164

“There’s plenty of room at the bottom”

Com essas palavras proferidas por **Richard Feynman**, em 1959, deu-se início a era da nanotecnologia.

RESUMO

A nanotecnologia tem proporcionado inovações significativas na ciência e na engenharia. Essa tecnologia parece possuir a chave que permite que os materiais de construção reproduzam as características dos sistemas naturais que foram melhoradas até a perfeição durante milhões de anos. Esta Tese busca, inicialmente, rever os correntes conceitos de nanotecnologia e as aplicações de nanomateriais usados na indústria da construção. Um novo material que vem se destacando nessa área é o nanotubo de carbono. Nanotubos de carbono são cilindros de dimensões nanométricas, formados por folhas de grafeno, que podem se apresentar com uma única camada – **nanotubos de carbono de paredes simples** – ou com várias camadas sobrepostas – **nanotubos de carbono de paredes múltiplas**. O objetivo principal perseguido por esse trabalho foi a análise laboratorial do comportamento de compósitos de cimento Portland, fabricados com a inserção de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, em diferentes concentrações, e a comparação das suas propriedades com as do concreto convencional, sem nanotubos. Foram usados teores de nanotubos, em função do peso do cimento, de 0,20; 0,40 e 0,60%. Para a avaliação das propriedades mecânicas das amostras, foram realizados ensaios destrutivos e não destrutivos, para obtenção de resistência à compressão, resistência à tração por compressão diametral e determinação de propriedades de deformação. Métodos de instrumentação, tais como microscopia eletrônica de varredura e de porosidade, também foram utilizados na análise da microestrutura dos materiais.

Palavras-chave: nanotecnologia, nanopartículas, nanotubos de carbono, materiais cimentícios.

ABSTRACT

Nanotechnology has brought significant innovations in science and engineering. It seems to hold the key that allows construction and building materials to replicate the features of natural systems improved until perfection during millions of years. This thesis initially seeks to review current knowledge about nanotechnology and applications of nanomaterials used by the construction industry. A recent development in the nanotechnology field is carbon nanotubes. Carbon nanotubes are cylinders of nanometer dimensions, formed by layers of graphene, which can be built with one layer – **single wall carbon nanotubes** – or several ones – **multiple wall carbon nanotubes**. The main objective pursued by this study was to analyze the behavior of composite Portland cement, manufactured by inserting carbon nanotubes multiple walls in different concentrations and comparison of its properties with those of the conventional concrete without nanotubes. It covers the nanoscale analysis of Portland cement hydration products and the use of nanotubes to increase the strength and durability of cementations composites. Three different carbon nanotubes ratios have been searched: 0.20, 0.40 and 0.60%. To evaluate the mechanical properties of the samples, non-destructive and destructive tests were carried out to obtain compressive strength, tensile strength by diametrical compression and the determination of its deformation properties. Methods of instrumentation such as scanning electron microscopy and porosity were also used in the analysis of the microstructure of the materials.

Keywords: nanotechnology, nanoparticle, carbon nanotubes, cementitious materials.

1 INTRODUÇÃO

1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA

A construção civil é um ramo da engenharia de grande abrangência, desenvolvendo diversas atividades em benefício da civilização, exercendo significativa influência na organização da sociedade. Para citar alguns exemplos que comprovam esta relação entre a construção civil e sociedade, podemos pensar nas infraestruturas de água, esgoto e transportes de um país e na complexidade envolvida no setor de edificações, que modifica a organização de uma cidade com o passar do tempo, devido aos diferentes estilos arquitetônicos que se vão, aleatoriamente se formando, bem como a distribuição e utilização destas construções.

A indústria da Construção Civil é uma das atividades mais importantes para o desenvolvimento econômico de um país, não só pelas características dos seus produtos, mas também pelo grande potencial de empregos diretos e indiretos que gera. No Brasil, ocupa posição de destaque na economia nacional, sendo responsável por uma parcela significativa do Produto Interno Bruto (PIB) do país. Dados recentes indicam que o macro complexo construção civil responde por mais de 15% do PIB nacional e envolve um grande contingente de mão de obra direta empregada, sendo o maior setor empregador da economia nacional.

A despeito desse cenário, a indústria da Construção Civil ainda está bastante atrasada em relação a outros setores industriais, no que tange ao uso de novas tecnologias. A inovação de seus produtos e processo, particularmente com a ajuda de tecnologias de ponta, deve ser considerada como fator preponderante para a sua evolução. Por essa razão, é necessário compreender as barreiras ao uso destas tecnologias no setor e ter uma visão das tendências futuras.

Por outro lado, defrontamo-nos hoje com uma realidade ambiental bem mais hostil ao ser humano que no passado, quando somos obrigados a viver imersos num meio onde o nível de ruído, a poluição do ar e a variedade de fontes de emissões eletromagnéticas são tais, que podem comprometer a nossa sobrevivência na superfície da Terra (Dissertação de Mestrado de J. Morais, 2009). Portanto, seria assaz desejável que a indústria da construção civil passasse a se preocupar com essa situação, lançando mão de tecnologias modernas de construção habitacional, que minimizassem tais efeitos, coadunando o nosso habitat com o meio ambiente, através de projetos de construção ecologicamente sustentável.

A noção de construção sustentável deve estar presente em todo o ciclo de vida de um empreendimento, desde a sua concepção até a sua requalificação, desconstrução ou demolição. A busca pela sustentabilidade em edificações tem como objetivo eliminar os impactos negativos sociais e ambientais de todo o seu ciclo de vida. Nesse contexto, uma atitude importante para se perseguir a sustentabilidade na construção civil, é o compromisso das empresas da cadeia produtiva em criar as bases para o desenvolvimento de projetos efetivamente sustentáveis. Nesse sentido, podemos enumerar três pré-condições fundamentais para a construção dessa base:

- (i) qualidade do projeto de sustentabilidade;
- (ii) formalidade dos fornecedores;
- (iii) busca pela inovação tecnológica.

A ênfase em novas tecnologias leva ao crescimento do setor como um todo, quer seja pela industrialização dos meios necessários a sua execução, quer pela utilização de ferramentas e equipamentos apropriados às atividades, sejam eles de execução do produto edifício ou de caráter administrativo. Como consequência tem-se um produto final de melhor qualidade e a um menor custo.

A nanotecnologia e a nanociência são, sem sombras de dúvida, um avanço no campo do conhecimento e aplicação deste conhecimento para a melhoria e bem estar das pessoas. Suas possibilidades de aplicação no campo da indústria da construção são incomensuráveis, através do uso de materiais químico e biologicamente modificados, de tal forma que sejam mais resistentes, mais leves e com maior capacidade de isolamento térmico, acústico e absorventes de energia eletromagnética e poluição.

As tendências que já apontam para uma situação de ruptura tecnológica e de mudança profunda na configuração de procedimentos industriais afetarão a produtividade relativa das indústrias, o jogo das vantagens comparativas entre os países, bem como a própria composição do comércio internacional, condenando os países que não se alinharem aos novos padrões a perdas gradativas de competitividade ou até mesmo à esclerose precoce de parques industriais inteiros. Trata-se, portanto, de uma questão de sobrevivência e de preservação dos níveis de bem-estar. Não se deve estranhar, assim, que os níveis de investimentos financeiros nessa área, tanto em países desenvolvidos (como EUA, Alemanha e França), como em países em desenvolvimento (com destaque para a China, Índia e Coréia), sejam, desde já, significativos e crescentes.

O mundo encontra-se agora no limiar de uma nova revolução industrial. Essa onda tecnológica foi prevista há mais de 50 anos pelo físico norte-americano Richard Feynman e hoje está por todo lado e promete revolucionar o futuro da humanidade. Trata-se de uma ciência fundamentalmente multidisciplinar, envolvendo as áreas da engenharia, informática, química, física, biologia e medicina.

Nanotecnologia é a capacidade de manipular materiais à escala molecular. Quando se fala em nanotecnologias e nano materiais, fala-se em manipulação de materiais com uma dimensão da ordem de nanômetros. A figura 1 mostra uma molécula de DNA, com dimensão de 1 nanometro (10^{-9} m).

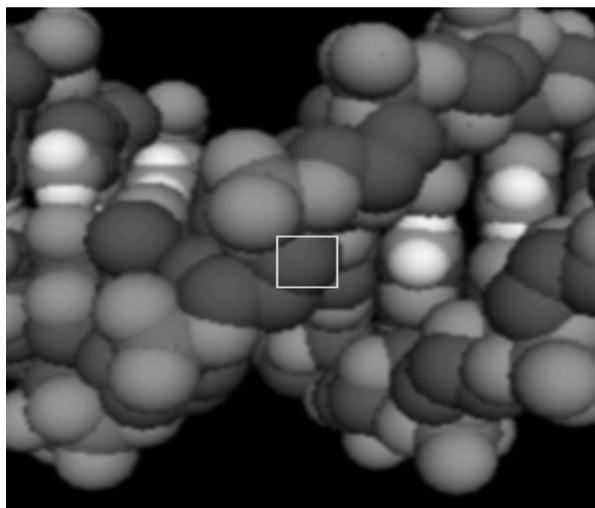


Figura 1: Molécula de DNA

Seu objetivo principal é criar, produzir, caracterizar e aplicar estruturas, dispositivos e sistemas, controlando forma e tamanho na escala nanométrica.

A crescente capacidade da tecnologia moderna de ver e manipular átomos e moléculas permite o desenvolvimento da nanotecnologia. Trata-se, obviamente, da transformação radical dos processos e produtos de nossa atual civilização industrial, por meio da aplicação do infinitamente pequeno, às mais diferentes utilidades da vida diária. Essa revolução é bem mais importante, e mais desafiadora, do que aquelas que presidiram o domínio do homem sobre as forças da natureza nas três revoluções anteriores, ou etapas precedentes de progressos materiais e tecnológicos desta nossa civilização industrial.

A primeira revolução industrial, iniciada na Grã-Bretanha, há pouco mais de dois séculos, assistiu à transformação da energia em força mecânica, sob a forma de caldeiras e máquinas a vapor, resultando no impulso dado às indústrias manufatureiras, com destaque para o setor têxtil, e aos transportes aquaviários e ferroviários. Ao mesmo tempo, começou a funcionar o primeiro instrumento verdadeiramente universal de comunicação quase instantânea, o telégrafo, que representou uma espécie de internet da era vitoriana.

Na segunda revolução industrial, um século após, o destaque ficou com a eletricidade e a química, resultando em novos tipos de motores elétricos e à explosão, em novos materiais e processos inéditos de fabricação, do telégrafo sem fio e, logo mais adiante, do rádio, difundindo instantaneamente a informação pelo espaço.

A terceira revolução industrial, nossa contemporânea, por sua vez, mobilizou circuitos eletrônicos e, logo em seguida, os circuitos integrados, os famosos *microchips*, que transformaram irremediavelmente as formas de comunicação e de informação, com a explosão da internet e do comércio eletrônico, voltado crescentemente para o lazer.

A quarta revolução industrial, na qual estamos ingressando neste momento histórico, mobiliza, fundamentalmente, as ciências da vida, sob a forma da biotecnologia, bem como uma gama multidisciplinar de ciências exatas e cognitivas que responde pelo nome de nanociência. Esta, por sua vez, se confunde, praticamente, com suas materializações práticas, sob a forma da nanotecnologia. Desde várias décadas, senão há mais de um século, os cientistas tentam domar o infinitamente pequeno, plenamente conscientes de que é ao nível das moléculas,

das partículas e dos átomos que se joga parte importante do jogo da vida e da própria composição e funcionamento do infinitamente grande, isto é, do universo. Essa busca resultou em enormes avanços científicos e materiais para a humanidade. Imagine-se, por exemplo, um plástico mais resistente que o aço ou um carro com o motor totalmente silencioso e não poluente, uma tinta capaz de absorver poluição ambiental e radiação eletromagnética. Essas são apenas algumas promessas das realizações da nano biotecnologia.

O crescimento previsto pelos especialistas para os mercados de produtos nanotecnológicos é muito superior ao crescimento de outros mercados dinâmicos, como o de computadores e telefones celulares. Estima-se que as aplicações de nanotecnologia que estarão atingindo os mercados nos próximos anos serão revolucionárias, estando concentradas nas mais diferentes áreas da vida humana.

Um estudo da Fundação da Ciência Nacional dos Estados Unidos (*USNSF*) estima que em poucos anos todo o mercado seja baseado em nanocomponentes, isto é, praticamente todos os equipamentos eletrônicos que possuímos em casa estará utilizando a nanotecnologia. Nanotubos de carbono também serão utilizados em televisores de alta definição. Isso possibilitará que nossas TVs sejam mais finas e flexíveis que uma folha de papel. A figura 2 mostra um crescimento significativo dos estudos sobre nanotecnologia no mundo, nos últimos anos.

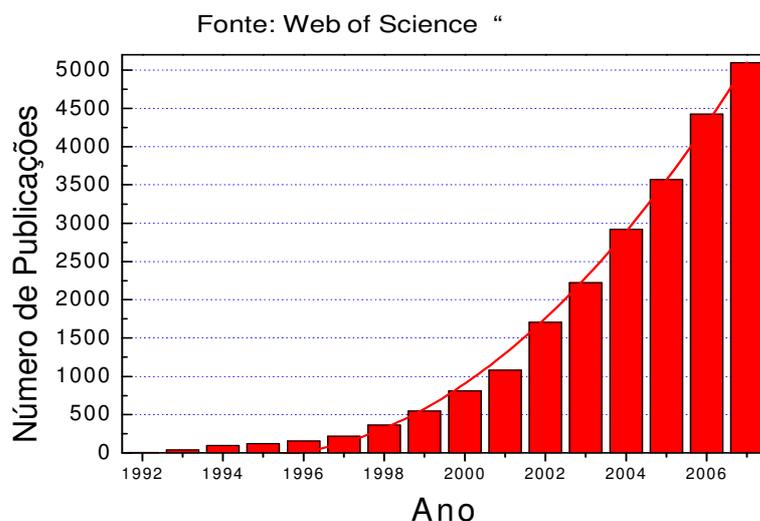


Figura 2: Estudos em nanotecnologia no mundo

E não será apenas a indústria de eletrônicos que dependerá da nanotecnologia. Alguns avanços já se tornaram essenciais em produtos diversos, como por exemplo, em cosméticos e tecnologia para refinação de óleo. Tais avanços contribuem para um melhor desempenho do produto final quando comparado ao material que está sendo substituído.

Na área de materiais para a indústria da construção, a Nanociência e a Nanotecnologia apresentam um potencial enorme e que ainda não foi assaz explorado. Novas cerâmicas, polímeros e borrachas poderão ser desenvolvidos com propriedades superiores aos já existentes. A própria forma de produção dos materiais sofrerá grandes transformações com a criação do novo produto. O estudo de um novo tipo de cimento, composto com nanopartículas tão resistentes, abre espaço para uma nova era na engenharia de materiais: a engenharia molecular, a última escala da matéria ordinária. O controle da matéria pelo ser humano gerará enormes avanços no bem estar material das pessoas, na sua saúde e na redução do impacto da atividade industrial sobre o planeta, tanto pela produção de bens mais duráveis quanto pela maior eficiência na utilização de energia.

Com relação ao concreto, espera-se que a adição de partículas em nanoescala melhore o controle de sua porosidade. Hoje, já se nota uma melhoria pela introdução de sílica ativa, mas com tamanhos bem menores; os nanotubos poderão preencher ainda mais os vazios presentes em concretos e em argamassas. Além disso, eles têm o potencial para aumentar a resistência, impedir ou retardar a propagação de fissuras em compósitos de cimento e agir como agentes de nucleação. Estudos exploratórios em matrizes de cimento portland também fazem referência às melhorias alcançadas pelas nanopartículas, uma vez que nanocompósitos com excelentes propriedades podem ser formados pela intercalação de aditivos químicos na nanoestrutura do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), principal composto de hidratação do cimento. Nesse sentido, estudos de caracterização de argamassas com nanotubos de carbono, através de métodos de instrumentação, como a microscopia eletrônica de varredura ou de força atômica, procedimentos de análise da área superficial específica (BET) e a picnometria a hélio, bem como a avaliação de suas propriedades, se faz importante e necessário, a fim de iniciar a busca de informações sobre um novo material que pode revolucionar a área da construção civil.

Como outros exemplos, citamos as tintas com melhor poder de recobrimento, sensores de incêndio até 1.000 vezes mais rápidos que os atuais, células solares com maior eficiência de conversão de energia, vidros auto-limpantes para automóveis, casas e edifícios, etc.

A principal vertente da pesquisa de nanobiotecnologia inclui a criação de materiais nano estruturados, que contêm moléculas ativas, especialmente peptídeos antimicrobianos e compostos com outras atividades, como moléculas antioxidantes e anticongelantes. Vemos assim que o engenho empreendedor humano se prepara, mais uma vez, para modificar profundamente os artefatos de que nos valem e engendrar, assim, novas soluções e os inevitáveis novos problemas correlatos. O potencial de transformação se arrisca a ser maior agora, com a convergência das tecnologias. Uma das razões é a possibilidade aberta para a investigação *in situ* de efeitos estranhos, como o que tem sido chamado de memória de forma dos metais, ou mesmo transformações de fase mais usuais que ocorrem na matéria.

1.2 OBJETIVOS DA TESE

1.2.1 Objetivo geral

O trabalho desenvolvido na presente Tese concentrou-se, principalmente, na pesquisa de informações, em laboratórios das Universitat Politècnica de Catalunya e Universitat de Barcelona, sobre o desempenho de matrizes de cimento Portland fabricadas com a inserção de nanotubos de carbono (NTC), em diferentes concentrações. Para isso, amostras de concreto foram produzidas com areia fina, cimento e água, em proporções ditadas por norma europeia específica sobre preparação e ensaio de materiais cimentícios, incluindo aditivo do tipo policarboxilato e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM).

Os NTC foram caracterizados antes de serem incorporados à mistura e, para os diferentes procedimentos, alguns métodos de instrumentação foram realizados, bem como ensaios destrutivos e não destrutivos para a avaliação comparativa de propriedades mecânicas e microestrutural dos compósitos com nanotubos em relação ao concreto convencional. Dentro deste objetivo, os seguintes aspectos fundamentais foram analisados:

- ✓ verificação do comportamento das amostras com nanotubos em diferentes teores, levando-se em conta as resistências à compressão, tração, flexão e o módulo de elasticidade;
- ✓ análise das alterações na microestrutura dessas argamassas, através de métodos de microscopia e de medição de porosidade, considerando a região da fratura e a forma de ligação dos NTC com os grãos presentes na pasta, em relação à argamassa de referência (sem nanotubos).

Além da experiência e análise laboratorial, realizada em centro de pesquisa no exterior, conforme relatado acima, se propõe ainda no escopo desse trabalho:

- ✓ compor uma relação com as mais importantes aplicações de nanotecnologia aplicadas à construção civil, com especificações técnicas, limitações, vantagens e desvantagens, obtidas como resultado de pesquisas realizadas ou em utilização no cenário mundial;
- ✓ dimensionar e especificar a montagem de um laboratório de pesquisas, na área de nanotecnologia, para possível implantação no departamento de pós-graduação em engenharia civil da UFF.

1.2.2 Objetivo subliminar

Considerando que a nanociência e a nanotecnologia constituem uma área de tecnologia de ponta em evidência no mundo todo, sendo o seu domínio teórico e de aplicação ainda insipiente no Brasil, um ganho adicional buscado com essa tese é ressaltar a importância desse assunto no nosso meio acadêmico, para servir de tema de discussão corrente e motivar pesquisas e estudos posteriores, no âmbito do departamento de pós-graduação em engenharia civil e em outros setores da Universidade Federal Fluminense.

1.3 METODOLOGIA

Para Gil (1999), o “objetivo fundamental de uma pesquisa é descobrir respostas para problemas, mediante o emprego de procedimentos científicos”.

Minayo (1993) considera a pesquisa “uma atividade básica das ciências na sua indagação e descoberta da realidade. É uma atitude e uma prática teórica de constante busca, que define um processo intrinsecamente inacabado e permanente.

É uma atividade de aproximação sucessiva da realidade que nunca se esgota, fazendo uma combinação particular entre teoria e dados”.

Neste trabalho foi utilizado, inicialmente, o método de pesquisa bibliográfica, onde se destacaram como fonte de consulta livros, teses e artigos especializados na área de nanotecnologia e construção civil, bem como a busca virtual em sites da internet de reconhecida idoneidade científica, para a obtenção de pesquisas realizadas no Brasil e no exterior e informações gerais, que agregassem valor aos objetivos geral e subliminar do trabalho. Enfim, foi utilizado todo e qualquer material de fonte reconhecida, necessário à contextualização do tema, assim como do entendimento dos significados das variáveis envolvidas.

Procurou-se executar uma pesquisa de campo com grandes construtoras e empresas do setor de construção civil para avaliação do nível de utilização, em seus empreendimentos, de nanomateriais, ou até mesmo, se as empresas têm conhecimento e familiaridade com esse novo ramo da tecnologia.

Foi realizada intensa interação com universidades e centros de pesquisa no Brasil e no exterior, para obtenção de informações e subsídios que nos permitissem entender as necessidades de um laboratório de nanotecnologia e definir linhas de pesquisas apropriadas.

Para atingir o objetivo fundamental desse trabalho, a parte experimental da Tese foi realizada no exterior, em laboratórios da Universitat Politècnica de Catalunya e da Universitat de Barcelona, por um período de quatro meses, através do programa de intercâmbio Doutorado Sanduiche da CAPES.

Os experimentos foram executados sobre as amostras com ensaios não destrutivos, usando tecnologia de ultrassom e propagação de ondas produzidas por impacto, e ensaios destrutivos, realizados com prensas digitais para rompimento dos corpos-de-prova e programas especiais de computador para coleta e análise dos dados. Também foram realizados testes de microscopia eletrônica e de porosidade para avaliação da microestrutura dos materiais usados no experimento.

O tratamento científico das informações coletadas nos experimentos foi feita com base na teoria conhecida como *Design of Experiments (DOE)*, adotando o modelo de projeto *comparative full factorial design*, e fazendo uso de programas especiais de cálculo e de gráficos, quando apropriado.

O DOE é o ramo da estatística aplicada, que lida com planejamento, condução, análise e interpretação de testes controlados, utilizados para avaliar a

significância de fatores e suas possíveis interações. Portanto, é uma técnica utilizada para se planejar experimentos, definir quais dados, em que quantidade e condições as informações devem ser coletadas, durante uma determinada investigação, buscando, entre outros objetivos, a maior precisão estatística possível na resposta.

Em virtude das limitações encontradas para a realização dos ensaios, como o uso compartilhado de laboratórios e capacidade de certos equipamentos, os experimentos não puderam ser executados numa ordem aleatória, tendo seguido, portanto uma sequencia orientada pelo planejamento de rompimento das amostras em suas diferentes idades.

Com base na técnica do DOE e auxiliado pelo programa MINITAB procurou-se, inicialmente, definir o perfil estatístico do experimento através da análise de regressão das variáveis, seguindo-se a avaliação da evolução e comparação das grandezas pesquisadas com os ensaios. Obtivemos também, através dos dados gerados pelo MINITAB, informações sobre o comportamento dos fenômenos de interação e eventos principais evidenciados no experimento. As superfícies de resposta em duas e três dimensões foram traçadas com o objetivo de facilitar a visualização dos dados coletados, com o fito de evidenciar as ocorrências de condições de máximos e mínimos resultados que se podem auferir dessa pesquisa.

1.4 ESTRUTURA DA TESE

A introdução desse trabalho é apresentada no capítulo 1, onde procuramos não só enfatizar a importância da indústria da construção no contexto da sociedade contemporânea, em termos sociais e econômicos, mas também como a nanotecnologia poderá afetar a qualidade dos seus materiais, emprego de métodos e técnicas de projetos e construção. Além disso, delineamos os objetivos e metodologias que nortearam a tese.

O capítulo 2 é composto por uma vasta revisão bibliográfica, abrangendo a importância da inovação tecnológica na indústria da construção e introduzindo, de forma sucinta e objetiva os fundamentos da nanotecnologia. Abordamos ai conceitos importantes referentes ao cimento Portland, como sua composição, processo de hidratação e microscopia dos produtos dessa hidratação, bem como ressaltamos a adição de nanopartículas no concreto e em argamassas, em especial o uso de nanotubos de carbono, suas propriedades, processos de fabricação, as formas de ligação dos átomos e o comportamento de nanotubos em matrizes de cimento.

Abordamos ainda alguns nanodispositivos empregados em áreas construídas, técnicas e recursos de laboratórios para tratamento da nanotecnologia, e finalizamos com uma exposição sobre as preocupações do meio científico e da sociedade em geral, sobre possíveis impactos negativos dos produtos e uso da nanotecnologia na vida humana e no meio ambiente.

Os esforços iniciais para explorar o desenvolvimento da nanotecnologia no sector da construção têm sido focados, principalmente, na compreensão dos fenômenos e no desempenho dos materiais e produtos existentes, procurando-se aprimorá-los com o emprego de nanopartículas. O trabalho neste aspecto continua sendo um dos mais ativos relacionados às atividades de pesquisa da nanotecnologia na construção civil. No capítulo 3 fazemos uma abordagem das principais aplicações de nanopartículas e nanodispositivos que estão sendo pesquisadas, desenvolvidas e utilizados em ambientes construídos. A exposição é feita através de resultados dos ensaios e suas respectivas análises, comparando-se tais resultados com aqueles obtidos por outros autores e levantando-se alguns pontos para discussão.

O capítulo 4 é dedicado à exposição da parte experimental da Tese, onde procuramos delinear quando e como o experimento foi desenvolvido para se alcançar o objetivo geral proposto. Envolve a caracterização dos métodos, especificação de materiais e equipamentos que foram utilizados nos trabalhos, o procedimento de preparação e fabricação dos corpos-de-prova de concreto com e sem nanotubos de carbono, os testes executados para avaliação das propriedades mecânicas e os ensaios realizados para análise da microestrutura dos materiais, com uso de microscopia eletrônica e pesquisa da porosidade das amostras. Todos esses trabalhos foram desenvolvidos nos laboratório das universidades UPC e UB, em Barcelona-ES, com recursos tecnológicos adequados à pesquisa na área de nanotecnologia aplicada à construção civil.

Os resultados dos trabalhos delineados no capítulo 4 foram apresentados no capítulo 5, onde se procurou não só sintetizar, de forma clara e objetiva, as informações quantitativas dos ensaios, como também, desenvolver um modelo de tratamento científico para entendimento das grandezas auferidas.

No capítulo 6 fazemos uma análise crítica dos tópicos tratados nesse trabalho, onde apresentamos conclusões e comentários sobre o panorama delineado. Em suma, apresenta as considerações finais do estudo e sugestões que poderão ser usadas em trabalhos futuros.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 O CONTEXTO DA INOVAÇÃO TECNOLÓGICA

No Brasil, segundo Martins e Barros (2003), a abertura do mercado no início dos anos 90 contribuiu para a evolução do setor da construção na medida em que permitiu às empresas construtoras a importação de produtos e tecnologias. Esses mesmos autores ainda mencionam que a estabilidade econômica do primeiro período do plano real com a elevação do custo da mão-de-obra devido ao ganho dos trabalhadores, incentivou as construtoras a pensar na tecnologia como ferramenta de competitividade. Nesse período algumas empresas construtoras investiram na modernização dos meios de produção, observando-se a crescente industrialização nos canteiros de obra.

De acordo com Oliveira *et al* (1999) a introdução de uma grande variedade de materiais, ferramentas, equipamentos, técnicas especiais e processos construtivos e administrativos, voltados à construção civil, contribuíram para a melhoria de vários aspectos operacionais, conduzindo a uma maior qualidade da construção e na redução do desperdício, um dos grandes problemas enfrentados pelas empresas do setor.

Ressaltam-se ainda o fato que a utilização destas inovações aparece como uma importante ferramenta para que as construtoras obtenham vantagens competitivas e diferenciadas frente a seus concorrentes, agregando também maior eficiência às atividades de produção.

Para Aro e Amorim (2004), a introdução e difusão de inovações tecnológicas na indústria da construção civil ocorrem como em qualquer outro setor industrial. No entanto, o setor da construção tem como peculiaridade a resistência dos investidores e profissionais envolvidos, em assumir os riscos da incerteza em mudar o seu *status*

quo. Esta resistência, somada à natureza multidisciplinar nos projetos que, às vezes, significa o envolvimento de várias empresas, e a dependência do setor quanto à pesquisa de novos materiais e equipamentos, faz com que a construção civil não se modernize no ritmo de outros setores produtivos.

Pensando nas inovações tecnológicas, atualmente, encontramos à disposição dos técnicos projetistas (arquitetos e engenheiros), meios de equacionar melhor a questão dos custos e diminuir as perdas. A cadeia de fornecedores disponibiliza elementos que, somados e bem elaborados ainda na fase de projeto, são de relevância para a otimização e racionalização construtiva e, como consequência, para a melhoria da qualidade.

A decisão pela implantação de novas tecnologias é um processo por meio do qual um indivíduo conhece uma inovação, forma a opinião de rejeitar ou adotar uma nova ideia e confirma esta decisão. Este é um processo marcado pelo convívio com a incerteza [Toledo *et al*, 1999].

Dentro deste contexto, Barros (1996) *apud* Taniguti *et al* (1998) definem inovação tecnológica como sendo “um aperfeiçoamento tecnológico, resultado de atividades de pesquisa e desenvolvimento internas ou externas à empresa, aplicado ao processo de produção do edifício objetivando a melhoria de desempenho, qualidade ou custo da construção ou de uma parte da mesma”, ou seja, somente ocorrerá inovação tecnológica no processo de produção quando uma mudança tecnológica for efetivamente inserida no processo de produção.

As características da inovação em si também podem ser determinantes em uma série de situações chegando a influenciar a adoção da mesma. Destacam-se aspectos como: vantagem relativa perante o procedimento tradicional, condições de observar a inovação em uso (seja produto, processo ou serviço), complexidade, compatibilidade e experimentação. Após a decisão de adoção de uma determinada inovação, segue-se a etapa de implementação. O arranjo organizacional resultante é explicado pela interação dos seus três elementos principais do processo: a organização, ou mais especificamente as propriedades institucionais: os indivíduos, agentes humanos responsáveis pela decisão e pelos rumos da mudança e a tecnologia, cuja introdução tanto causa impacto quanto é impactada pela organização e pelos indivíduos.

As rápidas mudanças no quadro mundial da economia e de todo um ambiente industrial, provocado pela inovação tecnológica, faz com que as empresas de di-

versos setores e principalmente da construção civil, se adequassem a tais mudanças. A Figura 3, apresentada por Arditi *et al* (1997) *apud* Toledo *et al* (1999) resume os impactos do meio ambiente na estratégia das organizações do setor da construção.



Figura 3: Impactos ambientais sobre o processo de inovação

Fonte: Arditi, 1997 e Toledo *et al*, 1999

Segundo Aro e Amorim (2004), as mudanças socioeconômicas foram significativas a partir do final da década de 80 e fizeram a indústria da construção civil questionar seu atraso tecnológico e seu modo de agir e pensar no processo de produção. O país apresenta nova estrutura no âmbito social, com a promulgação do Código de Defesa do Consumidor, e o Governo Federal lança políticas mais efetivas visando à estabilidade econômica.

Neste contexto, segundo Santos e Farias Filho (1998) e Aro e Amorim (2004), a indústria da construção civil vive um forte momento de transição marcado por:

- ✓ falta de um sistema contínuo e seguro de financiamento para o subsetor;
- ✓ aumento das exigências feitas pelos clientes;
- ✓ descrédito com as empresas, frente fatos como: (1) falência de empresas e, respectivo descumprimento de contratos; (2) baixa de qualidade das construções; (3) demolições de vários prédios, entre outros.
- ✓ possibilidade de acréscimo da concorrência devido à entrada de empresas estrangeiras no setor, entre outras.

Por este motivo, a indústria da construção civil teve que se atentar a três questões fundamentais: a melhoria na qualidade dos produtos finais, a modernização tecnológica (racionalização dos processos) e o desenvolvimento de inovações tecnológicas (desenvolvimento de novos produtos). Segundo Amorim (1999) e Aro e Amorim (2004), as inovações estão distribuídas em três níveis: nos produtos acabados da construção, nos produtos fornecidos para a construção e na organização interna das empresas do setor.

É importante ressaltar que a indústria da construção civil é um verdadeiro macro complexo, onde Martucci (1990) e Taniguti *et al* (1998) o subdivide em dois grandes setores:

1. setor de suporte às atividades produtivas;
2. setor de projeto, produção e montagem de produtos finais do setor da construção civil.

O setor de suporte às atividades produtivas pode ser subdividido, em subsetor de materiais de construção e subsetor de produção de máquinas, equipamentos, ferramentas e instrumentos. Já o setor de projeto, produção e montagem, é subdividido em: montagem industrial, construção pesada e edificações, conforme ilustrado na figura 4.



Figura 4: Divisão dos setores e subsetores da indústria da construção civil

O setor de suporte às atividades produtivas possui grande importância para a economia, por ser fundamental para as demais atividades e para o conjunto da população. Contudo, este setor tem sido caracterizado pelo uso de processos tradicionais apresentando uma série de peculiaridades que o diferencia das demais atividades produtivas. Esse setor compreende pequenas e médias obras destinadas à habitação, ao comércio, à indústria, envolvendo atividades sociais, culturais, esportivas e de lazer.

O chamado setor de projetos, produção e montagem está voltado para a construção pesada, abrangendo vias de transporte, obras hidráulicas, de saneamento, de irrigação e drenagem, obras de arte, de geração e transmissão de energia elétrica de sistemas de comunicação e de infraestrutura de forma geral.

2.2 FUNDAMENTOS DA NANOTECNOLOGIA

Em 1959, o físico Richard Feynman em uma palestra intitulada "Há mais espaços lá embaixo" [Feynman, 1960], sugeriu a manipulação dos átomos como forma de construir novos materiais. Esta palestra é considerada como o ponto inicial da nanociência ou nanotecnologia. O objetivo da nanotecnologia é criar novos materiais e desenvolver novos produtos e processos baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna de ver e manipular átomos e moléculas.

A nanotecnologia está ligada à manipulação da matéria em escala nanométrica, ou seja, uma escala da ordem do bilionésimo do metro. Na escala nanométrica, os átomos revelam características peculiares, podendo apresentar tolerância à temperatura, cores, reatividade química, condutividade elétrica, etc. [SILVA G., 2004].

Segundo Merkle (2010), do *Foresight Institute*, o objetivo da nanotecnologia é criar, produzir, caracterizar e aplicar estruturas, dispositivos e sistemas, controlando forma e tamanho na escala nanométrica. Na fabricação dos materiais nanotecnológicos, devem-se essencialmente posicionar cada átomo em seu devido lugar, fazendo com que toda a estrutura seja consistente com as leis da física e da química e permitindo especificá-la com detalhes atômicos, e ter custos de fabricação que não excedam largamente os custos da matéria-prima e energia necessárias. A crescente capacidade da tecnologia moderna de ver e manipular átomos e moléculas permite o desenvolvimento da nanotecnologia.

Os benefícios da nanotecnologia são incomensuráveis. Martins (2006) afirma que práticas cujos temas e produtos são sempre auto referênciais, fazem com que as ciências sociais sejam ameaçadas por realidades nas quais a complexidade que se avizinha não é mais aprendida por meio dos esquemas mentais aos quais nos fomos conformando pela força inercial do *habitus* acadêmico. A nanotecnologia é fundamentalmente uma ciência interdisciplinar, influenciando, em maior ou menor escala todas as atividades da vida humana. A figura 5 ilustra esse inter-relacionamento.

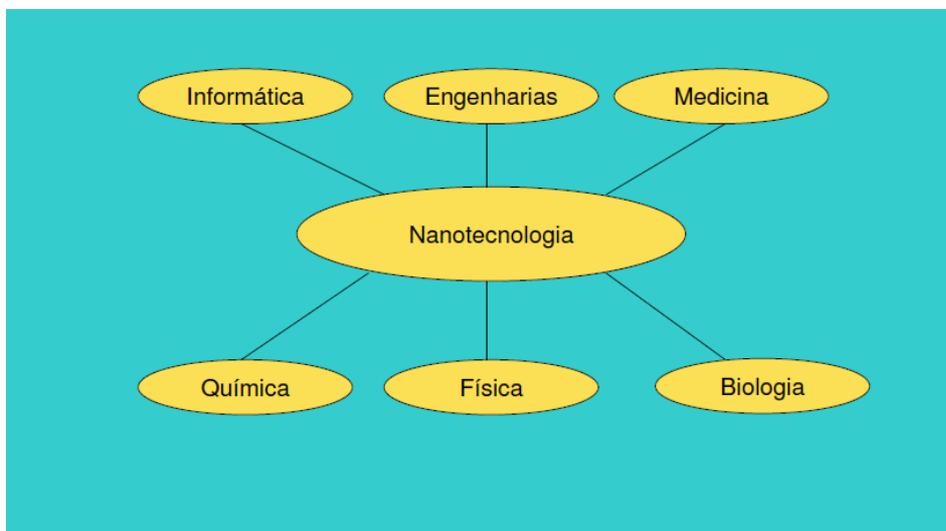


Figura 5: Principais áreas afetadas pela nanotecnologia

Fonte: PUC/RJ – Curso de nanotecnologia

Existem muitas razões que fazem com que a nano escala seja tão importante, algumas das quais delineamos a seguir:

- ✓ As propriedades mecânicas quânticas dos elétrons dentro da matéria são influenciadas pelas alterações feitas na nano escala. Através da manipulação dos materiais em nano escala, é possível variar suas propriedades micro e macroscópicas, como capacidade de carga, magnetização e temperatura de fusão, sem alterar a sua composição química.
- ✓ O elemento chave desse fenômeno é a organização sistemática da matéria na nano escala. Desenvolvimentos em nanociência e nanotecnologia devem nos levar a possibilidade de colocar dispositivos feitos pelo homem, em nano escala, dentro de células vivas.

Seria também possível desenvolver novos materiais usando o recurso de automontagem com elementos da natureza. Isto, certamente, será uma combinação poderosa de biologia com ciência dos materiais.

- ✓ Componentes em nano escala têm alta relação superfície/volume, tornando-os ideais para o uso em materiais compósitos, sistemas interagindo, transporte de drogas pelo organismo humano e armazenamento de energia química (tal qual o hidrogênio e gás natural).
- ✓ Sistemas macroscópicos compostos de nanoestruturas podem ter densidade maior do que aqueles constituídos de microestrutura. Portanto, podem ser melhores condutores de energia elétrica. Isso pode resultar em novos conceitos de dispositivo eletrônico, circuitos menores e mais rápidos, funções mais sofisticadas e menores consumo de energia, compensando simultaneamente a complexidade e a interação na nanoestrutura.

A teoria molecular da matéria começa com a mecânica quântica e a mecânica estatística. A radiação eletromagnética é quantizada em energia, adquirindo em certas situações comportamento do tipo de corpúsculos ou partículas. Este conceito foi introduzido na física para explicar um resultado experimental, o efeito fotoelétrico, que não podia ser compreendido num contexto clássico. Ao contrário, o conceito de que o elétron, uma partícula no sentido clássico, é também uma onda, resultou de uma dedução teórica que só mais tarde foi confirmada experimentalmente. Foi Louis de Broglie, em sua tese de doutorado apresentada em 1924 na Universidade de Paris, que propôs a ideia revolucionária de ondas de matéria [Rezende, 1996].

A hipótese de Broglie de que o elétron pode ter comportamento de partícula e de onda foi baseada no conceito, já aceito na época, de que a radiação eletromagnética tem comportamento tipo partícula. Ele postulou que o elétron é caracterizado por uma frequência ν e um comprimento de onda λ , relacionados com a energia e o momentum, exatamente do mesmo modo que para os fótons. A energia E e o momentum p do elétron são expressos pelas fórmulas:

$$E = h\nu$$

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

onde h é a constante de Planck, que é igual a $6,26620 \cdot 10^{-34}$ J.s no Sistema Internacional (SI). O valor extremamente pequeno da constante h explica porque o aspecto ondulatório da matéria é muito difícil de ser observado.

O fato dos elétrons com energia de dezenas de eV (elétron Volt) serem ondas, com comprimentos de onda várias ordens de grandeza menor do que o da luz visível tem uma importante aplicação prática. Quando um feixe de elétrons incide sobre um material, a análise dos elétrons espalhados permite observar detalhes muito menores do que se consegue com a luz visível num microscópio ótico. Este é o princípio básico de operação do microscópio eletrônico.

As características de um elétron podem ser descritas de maneira quantitativa através de uma **função de onda** $\Psi(\mathbf{r}, t)$, que contém toda a informação sobre a dinâmica da partícula. De acordo com os postulados da mecânica quântica, essa função é complexa, unívoca, finita e contínua, e tem derivadas unívocas, finitas e contínuas. A função de onda deve reproduzir os postulados de Broglie e pode ser sintetizada através das expressões:

$$\lambda = h/p; E = h\nu$$

$$\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)} \text{ (onda plana)}$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \text{ (vetor de onda)}$$

$$\omega = 2\pi\nu \text{ (frequência angular)}$$

$$p = \frac{h}{2\pi} k = \hbar k; E = \frac{h}{2\pi} \omega = \hbar \omega$$

A função de onda descreve um elétron que preenche todo o espaço e que, portanto tem uma incerteza em sua posição. É evidente que é muito difícil produzir um elétron com a função de onda em todo o espaço. Entretanto, é possível ter um elétron mais localizado, usando uma função de onda aproximada. Neste caso, o elétron não tem um vetor de onda k_0 bem definido. Ele é descrito por uma função de onda que é uma superposição de ondas planas com vetores de onda k próximos de k_0 . Uma incerteza na determinação de k implica também numa incerteza no momentum do elétron. Este resultado tem a seguinte interpretação: se em uma medida experimental, a posição do elétron é determinada com uma incerteza Δ_x , seu momentum também tem uma incerteza Δ_p . Isto foi postulado em 1927 por Werner Heisenberg, como o Princípio da Incerteza.

De acordo com o Princípio da Incerteza de Heisenberg a posição e o momento de um objeto não podem ser simultânea e precisamente determinados [Binder K, 2002/1992]. Existe uma incerteza mínima no processo de medida que é dada por:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

Então, a primeira questão que vem em mente é como poderia alguém afastar o Princípio da Incerteza de Heisenberg e trabalhar no nível atômico e molecular, átomo por átomo, como ocorre com a nanotecnologia básica.

O Princípio da Incerteza de Heisenberg ajuda determinar o tamanho da nuvem de elétrons e, portanto o tamanho dos átomos. De acordo com Werner Heisenberg “quanto mais precisa for a determinação da posição, menos preciso será o conhecimento do momento do átomo”. O Princípio de Heisenberg se aplica apenas às partículas subatômicas como o elétron, pósitron, fóton, etc. Isso não impede a possibilidade de se aplicar a nanotecnologia, que tem a ver com a posição e o momento de partículas grandes como os átomos e moléculas. Isso ocorre porque as massas dos átomos e moléculas são muito grandes e o cálculo da mecânica quântica pelo Princípio da Incerteza de Heisenberg não coloca restrições na forma como átomos e moléculas podem ser mantidas na região [Heisenberg, 1958].

O Princípio da Incerteza foi proposto numa época em que o conceito da função de onda do elétron ainda não era conhecido. Ele causou um profundo impacto na física e também gerou muitas especulações filosóficas. Na verdade é uma decorrência natural do caráter ondulatório das partículas da matéria, cuja formalização é dada pela mecânica quântica [Rezende, 1996].

O modelo de Bohr para o átomo como estados estacionários é baseado na hipótese de que o momentum angular do elétron em órbita circular em torno do núcleo é quantizado. Este modelo, quando proposto em 1913, foi um grande sucesso, pois explicava os resultados experimentais do espectro discreto da radiação emitida pelos átomos. Apesar do seu sucesso, o modelo de Bohr deixou os físicos inquietos por causa da quantização imposta *ad-hoc*. Seu mistério era tão grande quanto o da quantização da energia de uma partícula executando um movimento harmônico simples, proposta em 1900 por Planck. Durante anos os físicos procuraram uma teoria mais adequada, que explicasse os resultados de Planck e Bohr. O postulado de Broglie, relativo à natureza ondulatória da matéria,

abriu o caminho para os princípios da mecânica quântica, enunciados por Erwin Schroedinger em 1926. A função de onda escrita por Schroedinger apresenta a seguinte forma:

Em uma dimensão:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t}$$

Em três dimensões:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r},t) + V(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r},t)}{\partial t};$$

$$\text{Laplaciano: } \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

A equação de Schrödinger descreve o comportamento ondulatório da matéria na mecânica quântica. As soluções desta equação são funções de onda que podem ser usadas para descrever a densidade de probabilidade de uma partícula ocupando uma região do espaço.

Atualmente, graças a essas descobertas da nanociência sabemos que toda matéria é composta por átomos e que a forma como eles se organizam, uns em relação aos outros, define os elementos que encontramos na natureza. Essa é a explicação que faz com que o precioso e resistente diamante seja constituído do mesmo carbono que gera o frágil e comum grafite utilizado em um lápis, por exemplo. O carbono encontrado na natureza está presente no carvão, grafite e diamante. Todos eles com grandes diferenças na dureza e propriedades elétricas, como resultado das diferentes maneiras que os átomos de carbono estão ligados. Grafite, por exemplo, é um semimetal que conduz eletricidade, mas diamante é um excelente isolante. A figura 6 mostra as diferentes combinações dos átomos de carbono levando a formação de estruturas diferentes.

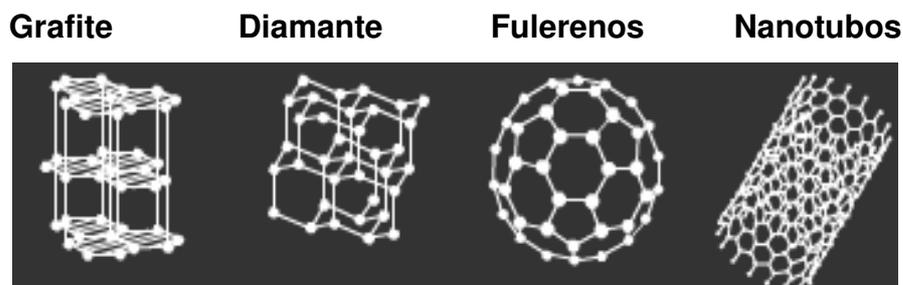


Figura 6: Estruturas de átomos de carbono, em naoescala.

Os fulerenos são conhecidos como moléculas semelhantes à bola de futebol. Este novo material foi descoberto em 1985 por cientistas que ganharam o Premio Nobel por este resultado. Um fulereno é feito de 60 átomos de carbono unidos de tal maneira que criam uma esfera oca de 0,7 nm de diâmetro. Outra estrutura de carbono é o nanotubo no qual os átomos de carbono estão ligados numa forma de tubos, ocios como fulerenos, com diâmetros de uma a várias dezenas de nanômetros. Átomos de carbono podem também combinar-se em nanofolhas e nanofitas, que possuem estruturas tipo membranas de poucos nanômetros de espessura [DURAN et al., 2011].

A manipulação dos elementos é que torna possível não apenas observar os átomos, mas também posicioná-los onde desejamos e criar novos materiais com características totalmente diferentes dos seus componentes. A nanotecnologia é tão revolucionária porque controla tais fenômenos para ter novas propriedades e funções que atualmente já fazem parte do nosso cotidiano.

Quando falamos da escala nanométrica, estamos no referindo de poucos átomos e moléculas. Os tamanhos dos átomos diferem dependendo dos elementos químicos, enquanto que os tamanhos das moléculas dependem do número de átomos e da maneira que estes se ligam. Nesta escala as propriedades físicas e químicas de substâncias são alteradas gerando novas possibilidades de aplicações e diferentes fenômenos que podem ser observado no mundo macroscópico. Por exemplo, é possível observar, dependendo das condições da luz e ângulo, um arco-íris em um copo com bolhas de sabão e gotas de óleo. Este fenômeno se deve ao fato de que estas estruturas são membranas com diâmetro de centenas de nanômetros de espessura.

Uma das grandes vantagens da nanotecnologia é o aumento da área superficial dos materiais na escala nano, o que torna estes materiais muito mais reativos. Como resultado, os materiais com dimensões na escala nanométrica, absorvem calor facilmente e a temperatura de fusão diminui em caso de sólidos. Este é apenas um exemplo de como os nanomateriais diferem dos demais materiais. A meta da nanotecnologia é utilizar estas novas propriedades, como o aumento da área superficial, para preparar novos materiais denominados nanomateriais. Estes materiais não possuem necessariamente tamanho nanométrico, mas possuem em sua composição estruturas nanométricas que geraram novas propriedades e aplicações [DURAN et al., 2011].

Quanto aos métodos de preparação desses novos materiais, duas abordagens principais têm sido empregadas:

- ✓ *Top Down* (de cima para baixo) - refere-se à diminuição do material de sua forma volumosa (*bulk*) para dimensões nanométricas por técnicas de litografia. Esse método, no entanto, tem encontrado limitações, sendo pouco utilizado.
- ✓ *Bottom Up* (de baixo para cima) – esse método, abordado inicialmente por Richard Feymann refere-se à construção de dispositivos a partir de átomos ou moléculas ligados quimicamente. Nesse caso, as estruturas são vistas como versáteis “blocos de construção” para a obtenção de dispositivos nanométricos, por exemplo, a funcionalização de um substrato com moléculas de propriedades e funções específicas [SANCHES, 2010].

2.3 NANOTECNOLOGIA NA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO

2.3.1 O Cimento Portland

Com as investigações realizadas por John Smeaton, no fim do século XVIII, cujo objetivo era encontrar um material mais resistente à ação agressiva da água do mar, a utilização das argamassas e dos concretos sofreu grande impulso, marcando o início de uma nova era. John Smeaton concluiu, a partir de vários testes, que calcários impuros contendo argila eram capazes de produzir cimentos que, posteriormente, receberam o nome Portland devido, provavelmente, ao local de onde se extraíam as rochas calcárias na época, denominado Ilha de Portland.

Descoberto por John Smeaton em 1756, o cimento Portland só teve sua patente outorgada em 1824, por Joseph Aspdin. Constituído principalmente pelo clínquer, o cimento Portland é o resultado da calcinação a 1450 °C de uma mistura de calcário e argila e eventuais corretivos químicos de natureza silicosa, aluminosa ou ferrífera [Kihara e Centurione, 2005]. É recomendável que a mistura de matérias-primas esteja bem homogeneizada antes do tratamento térmico, a fim de que os compostos desejados no clínquer sejam facilmente formados. Para que tal homogeneização seja feita com sucesso, os materiais extraídos têm que ser submetidos a processos de britagem, moagem e mistura. Após a análise química das pilhas de estocagem dos materiais, determinam-se as proporções individuais necessárias para a composição do produto final, sendo que as matérias-primas

proporcionadas são geralmente moídas em moinho de bolas (ou de rolo) até serem obtidas, em sua maioria, partículas menores que 75 mm. Usualmente, acrescenta-se em torno de 5% de gipsita ou de sulfato de cálcio para serem moídos juntamente ao clínquer, a fim de se controlar as reações iniciais de pega [MEHTA e MONTEIRO, 1994].

Dentre os constituintes fundamentais do clínquer, pode-se citar a cal livre (CaO), a sílica (SiO₂), a alumina (Al₂O₃), a hematita (Fe₂O₃) e, em proporções menores, a magnésia (MgO), o anidrido sulfúrico (SO₃), o óxido de sódio (Na₂O), o óxido de potássio (K₂O) e o óxido de titânio (TiO₂). Quando a mistura de tais materiais, pulverizada finamente e homogeneizada, é levada ao forno produtor de cimento, até a temperatura de fusão incipiente, ocorrem combinações químicas que geram os seguintes compostos:

- ✓ silicato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$);
- ✓ silicato bicálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$);
- ✓ aluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{A}$);
- ✓ ferro-aluminato tetracálcico ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{AF}$).

O silicato tricálcico (C₃S) é o maior responsável pela resistência nas idades iniciais, enquanto o silicato bicálcico (C₂S) adquire grande importância no endurecimento da pasta em idades mais avançadas. O aluminato tricálcico (C₃A) é o componente que mais contribui para o calor de hidratação, principalmente no início da cura, seguido pelo silicato tricálcico. Além disso, o C₃A é responsável pela rapidez de pega, quando em forma cristalina (BAUER, 1994).

Paralelamente à importância que os silicatos desempenham na resistência do cimento, a finura também contribui no desempenho das propriedades mecânicas, uma vez que, quanto mais fino o cimento, maior será sua área superficial e mais rápida será sua reação. Essa maior rapidez na reação está diretamente ligada à superfície específica do cimento.

Segundo Kihara e Centurione (2005), o processo de hidratação do cimento Portland consiste na estabilização dos minerais do clínquer pela ação da água, gerando uma estrutura mineralógica constituída, predominantemente, por fases de baixa cristalinidade, como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), a etringita e a portlandita [Ca (OH)₂]. A figura 7 mostra a evolução das fases hidratadas do cimento em relação ao tempo de hidratação.

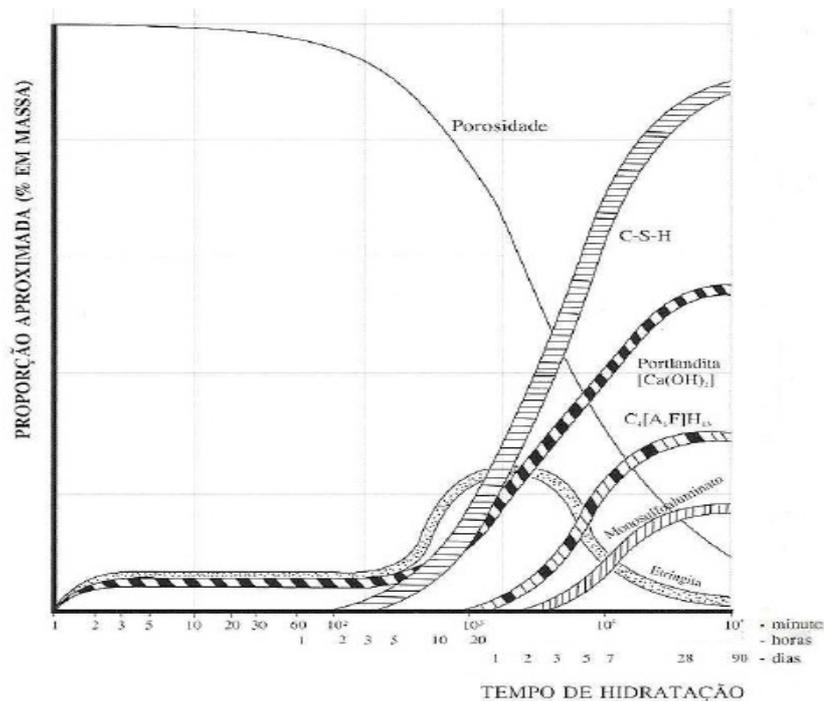


Figura 7: Curvas aproximadas da evolução das fases hidratadas e da porosidade da pasta de cimento em função do tempo de hidratação

Fonte: Zampieri, 1989 *Apud* Kihara e Centurione, 2005.

A cura do concreto deve ocorrer durante a hidratação do cimento. Essa cura tem como objetivo evitar a evaporação da água da mistura e reduzir o calor de hidratação. Quando uma cura é bem realizada, obtém-se um produto final com características desejáveis, tais como: maior durabilidade, maior impermeabilidade e maior resistência a agentes agressivos. Para que não haja evaporação da água da mistura e formação de fissuras pelo fenômeno da retração, recomenda-se que o período mínimo de cura seja de 7 dias [BAUER, 1994].

O cimento Portland é uma mistura heterogênea de vários compostos e, por isso, no processo de hidratação, ocorrem reações simultâneas dos compostos anidros com a água. No entanto, sabe-se que os compostos não se hidratam na mesma velocidade e que os aluminatos se hidratam mais rapidamente do que os silicatos. Pode-se dizer que as reações de hidratação dos aluminatos são responsáveis pelo enrijecimento (perda de consistência) e pega (solidificação) da pasta de cimento, enquanto que os silicatos, presentes em 75% do cimento Portland, desempenham papel importante no endurecimento – taxa de desenvolvimento da resistência [MEHTA e MONTEIRO, 1994].

Ainda segundo os autores, a reação do C3A com a água é imediata, formando-se hidratos cristalinos como o C3AH6, C4AH9 e C2AH8, com liberação de grande quantidade de calor de hidratação. Como a reação é muito rápida, se não fosse a inclusão de gipsita, o cimento não teria utilidade para a construção.

Uma das teorias que explica o mecanismo de retardo da pega do cimento pelo gesso refere-se à diminuição da solubilidade do C3A na presença de íons hidroxila, álcalis e sulfato. Dependendo da concentração de aluminato e de íons sulfato na solução, o produto cristalino da precipitação é o trissulfoaluminato de cálcio hidratado, conhecido como alto-sulfato ou etringita, que se cristaliza em forma de pequenas agulhas prismáticas, ou o monossulfoaluminato de cálcio hidratado, conhecido como baixo-sulfato, que se cristaliza como placas hexagonais delgadas. Normalmente, a etringita é o primeiro produto de hidratação a cristalizar-se, devido à elevada relação aluminato/sulfato na fase aquosa, durante a primeira hora de hidratação [MEHTA e MONTEIRO, 1994; KIHARA e CENTURIONE, 2005].

Segundo Kihara e Centurione (2005), analisando-se em conjunto o C3A e o C4AF, os produtos formados pela reação do ferroaluminato tetracálcico com a água na presença de sulfato são estruturalmente semelhantes àqueles formados do C3A. Dependendo da concentração de sulfato, a hidratação do C4AF pode produzir C6A(Fe)S3H32 ou C4A(Fe)SH18, que possuem composições químicas variáveis, mas estruturas similares à etringita e ao monossulfoaluminato, respectivamente.

Durante a hidratação do cimento, são formados poros na estrutura, que podem ser subdivididos quanto à origem e tamanho em:

- ✓ macroporos: decorrentes de problemas de adensamento ou uso de incorporadores de ar, encontram-se, geralmente, na faixa acima de 1.000 Å (10^{-7} m);
- ✓ poros capilares: situados na faixa entre 100 Å (10^{-8} m) e 1.000 Å (10^{-7} m), quando interligados, são os principais responsáveis pela permeabilidade da pasta endurecida e pela vulnerabilidade à percolação de águas agressivas e carbonatação;
- ✓ poros de gel: com dimensões inferiores a 100 Å, dependem do grau de cristalização dos produtos de hidratação, especialmente o C-S-H. Os poros da estrutura de C-S-H apresentam dimensões entre 5 Å e 30 Å, ao passo que os vazios presentes entre os géis de C-S-H ficam entre 30 Å e 100 Å [KIHARA e CENTURIONE, 2005].

Além da classificação acima, Paulon (2005) apresenta outra classificação para os poros existentes, de acordo com a forma pela qual a água flui no sistema desses poros: os microporos (abaixo de 2,5 nm) e os mesoporos (de 2,5 nm a 50 nm), que são considerados responsáveis pela formação da porosidade intrínseca, e os mesoporos e macroporos (acima de 50 nm) que são os formadores do sistema de capilaridade do material.

À medida que o processo de hidratação desenvolve-se, acontecem mudanças na microestrutura da pasta de cimento ou no concreto. “Nos primeiros minutos e nas primeiras horas, as mudanças são muito rápidas; após a primeira semana, tornam-se mais lentas. No entanto, o processo de hidratação continua durante meses e anos” [PAULON, 2005]. A figura 8 mostra a evolução da hidratação da pasta de cimento.

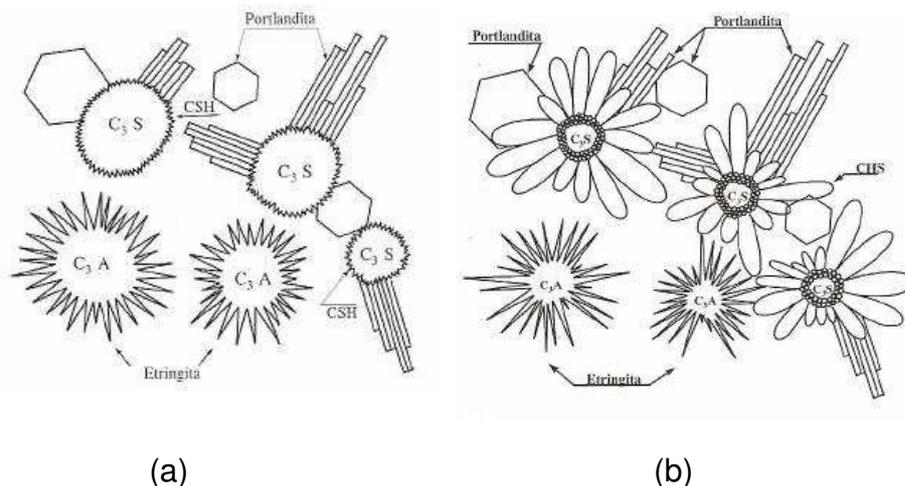


Figura 8: Hidratação da pasta de cimento. (a) Fase inicial. (b) Semanas após o início

Fonte: Olivier, 1981 e Paulon, 2005.

O hidróxido de cálcio, conhecido como portlandita, constitui 20 a 25% do volume de sólidos na pasta hidratada e tende a formar grandes cristais, sob a forma de prismas hexagonais distintos. A morfologia dos cristais é bastante variável, pois depende de vários fatores, como o espaço disponível, temperatura de hidratação e impurezas existentes no sistema. Os cristais podem se apresentar desde formas não definidas até pilhas de placas geometricamente definidas.

A inserção de aditivos plastificantes à pasta de cimento influencia a sua microestrutura, uma vez que, ao longo do tempo, os cristais formados se interligam muito mais do que em misturas sem plastificante. Isso pode ser verificado na figura 9.

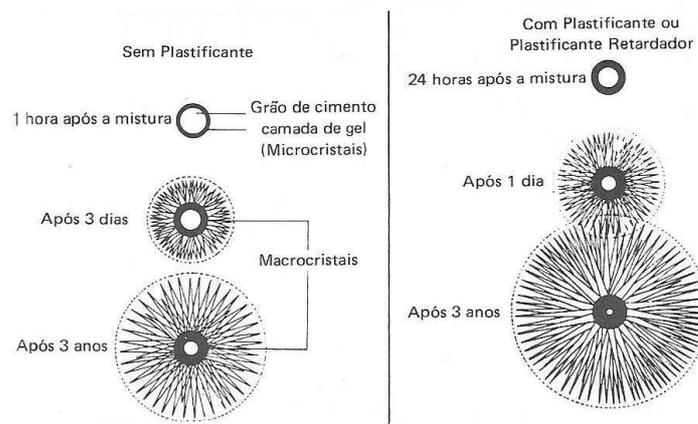


Figura 9: Sequencia de hidratação e endurecimento na pasta de cimento

Fonte: Bauer, 1994.

Sendo assim, da mesma forma que o processo de hidratação bem realizado contribui para melhorias nas propriedades mecânicas, a inclusão de partículas muito finas também exerce papel importante em um melhor desempenho da estrutura.

2.3.2 Incorporação de Nanopartículas ao Concreto

Balaguru e Chong (2008) acreditam que o desenvolvimento da nanociência em concretos é necessário, uma vez que propriedades como baixa retração, resistência a temperaturas acima de 600 °C, compatibilidade com tipos diversos de fibras e capacidade de reação com nanomateriais, como a nano sílica e sem características tóxicas, podem ser usadas para a criação de novos produtos com bom desempenho.

Li *et al.* (2004) constataram em seu estudo sobre as propriedades mecânicas em argamassas de cimento com nanomateriais que a resistência à compressão dessas argamassas aumentou significativamente com a incorporação de nanopartículas.

Em seus experimentos, os referidos autores usaram um superplastificante (agente redutor de água), que, inicialmente, foi misturado à água e somente depois, adicionou-se o cimento à mistura, seguido pela areia. Foram feitas 7 (sete) misturas com diferentes proporções, mas em todas foi adotada a relação água/cimento de 0,5. Dessas sete amostras, três apresentavam, em sua composição, quantidades de nanopartículas de SiO₂, que foram denominadas nano- SiO₂.

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

Os efeitos da reatividade das partículas de nano-SiO₂ também foram constatados por Li (2004). Em seu estudo, o autor verificou que a temperatura aumentou mais rapidamente e que seu valor máximo foi maior no concreto de alta resistência com cinza volante e partículas de nano-SiO₂ do que no concreto de alta resistência apenas com cinza volante. Isso ocorreu devido à alta atividade e grande superfície específica (64.000 m²/kg) da nano-SiO₂ e devido a sua capacidade de abastecer um grande número de pontos de nucleação, o que demonstrou que o nano-SiO₂ pode ativar a cinza volante tão bem quanto o cimento.

Moura *et al.* (2008) não conseguiram bons resultados para o ensaio de resistência à compressão com teores de 0,5%, 1% e 5% de partículas de nano-SiO₂. Isso pode ter acontecido por uma má dispersão das nanopartículas na mistura, o que causaria a existência de zonas fracas, em virtude da concentração dessas partículas. Conseqüentemente, a microestrutura formada não seria homogênea e isso poderia causar perda na resistência. Os autores obtiveram ganho de resistência à tração na flexão, aos 28 dias, de até 13%. Segundo eles, à medida que o teor de partículas de nanosílica cresceu também se obteve crescimento nessa resistência.

Resultados interessantes também foram obtidos por Chen *et al.* (2004) com a utilização de fibras de carbono em compósitos à base de cimento. Segundo os autores, concretos contendo fibras condutoras têm rigidez e resistência à flexão superiores aos concretos comuns, devido ao efeito de reforço das fibras. Nos resultados experimentais obtidos, os valores de condutividade elétrica dos compósitos aumentam com o aumento da fração, em volume, de fibras de carbono. O aumento da fração das fibras na microestrutura do concreto pode ser observado na figura 10, com a utilização de imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que mostram a incorporação de fibras nos volumes de 0,20%; 0,40%, 0,55% e 0,80%.

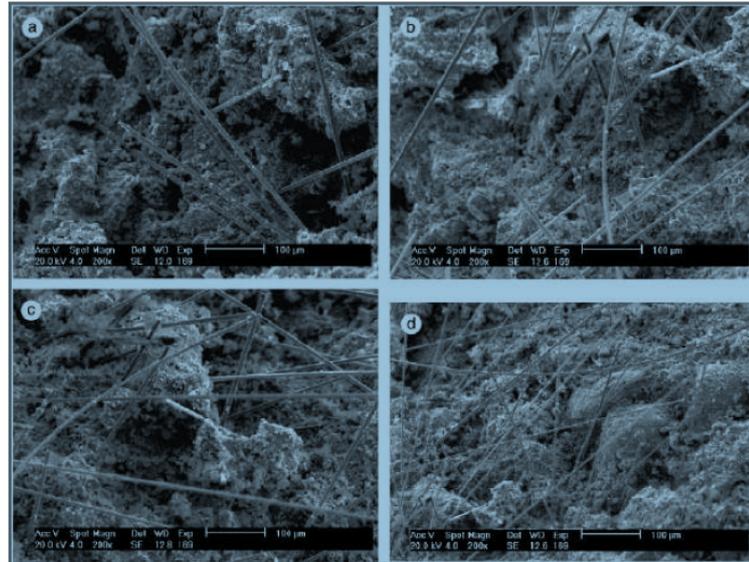


Figura 10: MEV do sistema com volumes diferentes de fibras de carbono. (a), $V_f=0,20\%$. (b), $V_f=0,40\%$. (c), $V_f=0,55\%$. (d), $V_f=0,80\%$

Fonte: Chen *et al.*, 2004.

De acordo com Sobolev *et al.* (2008), a ação benéfica das nanopartículas na microestrutura e no desempenho de materiais à base de cimento pode ser explicada pelos seguintes fatores:

- ✓ nanopartículas bem dispersas aumentam a viscosidade da fase líquida, ajudando na suspensão de grãos de cimento e agregados e melhorando a resistência à segregação;
- ✓ as nanopartículas preenchem os vazios entre os grãos, tornando a estrutura mais densa (efeito *filler*);
- ✓ tais partículas agem como centros de cristalização na hidratação do cimento, acelerando, portanto, este processo;
- ✓ elas também favorecem a formação de pequenos cristais, como o hidróxido de cálcio, e pequenos grupos uniformes de silicato de cálcio hidratado;
- ✓ as nanopartículas melhoram a estrutura da zona de transição, resultando em melhores ligações entre agregados e pasta de cimento.

Os nanotubos têm seu principal uso comercial na mistura com polímeros. Podem resultar num composto com melhorias significativas nas propriedades mecânicas e condutividade elétrica. A melhoria nas propriedades mecânicas é devida à grande resistência à compressão e tração dos nanotubos, pois estes são considerados, atualmente, como o material mais resistente que existe. A

condutividade de materiais plásticos contendo nanotubos advém, parcialmente, do fato destes se comportarem como metais ao conduzirem eletricidade [CAPAZ e CHACHAM, 2003].

Há um fator que delimita, em parte, as aplicações dos nanotubos no mercado: o seu preço. Atualmente, esse valor ainda é alto, o que dificulta a incorporação dos NTC, em grande escala, nos materiais de construção civil. As maiores aplicações de materiais contendo nanotubos de carbono são, portanto, em projetos de alto valor, como pontes e outras estruturas em que a resistência é o fator chave.

Além do preço, os autores Makar e Beaudoin (2005) já identificavam outro problema nas aplicações com os NTC: a questão da dispersão do material na matriz de cimento. A dispersão de nanotubos é muito mais complexa do que simplesmente misturar-se o pó de NTC ao líquido utilizado. Segundo os autores, os nanotubos de carbono tendem a se juntar após a purificação devido às forças de Van der Waals, ocasionando mudanças na distribuição da matriz.

Com relação às propriedades mecânicas, Couto (2006) menciona que os NTC podem ser utilizados para aumentar a resistência de diversos materiais. A dispersão uniforme dos nanotubos em uma matriz polimérica faz com que haja um reforço mecânico no polímero. Como exemplo, em estudos realizados, a adição de pequenas porcentagens de NTC em polivinilálcool e poliestireno aumentou a tensão elástica em, aproximadamente, 40% e a resistência à tração em 25%.

Makar *et al.* (2005) relatam que os nanotubos também têm influência no controle da fissuração, uma vez que, pelo seu tamanho e proporções inseridas à matriz, eles se distribuem de forma melhor do que as fibras usadas comumente como reforço. Segundo os autores, a propagação de fissuras é interrompida de modo muito mais rápido em uma matriz contendo nanotubos, fazendo com que as fissuras geradas apresentem aberturas menores. Sendo assim, espera-se que os reforços com NTC produzam compósitos mais resistentes e rígidos do que os materiais tradicionais usados para tal finalidade.

De acordo com Li *et al.* (2005), outra vantagem dos NTC é a sua capacidade de deformação elástica de 12%, cerca de 60 vezes maior que a do aço. Além disso, foi relatado que a adição de nanotubos de carbono pode gerar grandes melhorias no comportamento mecânico de compósitos à base de polímeros. Estudos mostraram que tensões acima de 500 MPa podem ser transferidas através da interface entre

polímero e nanotubo, tensão essa 10 vezes maior do que aquela entre polímero e fibra de carbono [WAGNER *et al.*, 1998].

A porosidade é reduzida com a incorporação de nanotubos de carbono na matriz de cimento, bem como há diminuição do volume total de poros. Isso pode ser comprovado por testes realizados, em que argamassas contendo 0,5% de NTC tiveram uma porosidade de 10,8%, aproximadamente 64% menor do que na amostra de controle apenas com cimento. Além disso, os poros com diâmetro de 50 nm nas argamassas com os nanotubos representaram 1,47%, cerca de 80% menor do que na amostra de controle. Tais resultados mostraram que os NTC agem como um *filler* nos vazios da matriz (LI *et al.*, 2005).

A incorporação de nanopartículas de TiO_2 (Dióxido de Titânio) é abordada em algumas pesquisas, considerando as propriedades do concreto sujeito a vibração. Li et al. (2007) estudou o desempenho da fadiga à flexão de concretos, aplicado em pavimentação, contendo esse tipo de nanopartículas. Segundo esses autores, o desempenho da fadiga à flexão de concretos contendo nanopartículas de TiO_2 melhora de forma significativa, aumentando a sua vida útil.

A resistência à abrasão do concreto contendo nanopartículas de TiO_2 , para uso em pavimentação, também foi estudada experimentalmente por Li et al., (2006), constatando-se que com o uso das nanopartículas de TiO_2 a resistência à abrasão é melhorada significativamente.

A mecânica de hidratação do concreto, contendo as nanopartículas de TiO_2 foi estudada por Katyal et AL (1999). Os autores obtiveram o tri cálcico com nanopartículas de TiO_2 dopado com silicato (C_3S), pela queima de carbonato de cálcio e quartzo, na relação estequiométrica 3:1, na presença de quantidades diferentes de dióxido de titânio nas proporções de 0,5 a 6%. O estudo revelou que a presença de até 2% TiO_2 tem um efeito inibidor sobre a taxa de hidratação de C_3S .

Existem outros trabalhos incorporando nanopartículas no concreto, para aumentar as suas propriedades mecânicas e físicas, utilizando nano- Al_2O_3 [Campillo, 2007], nano- Fe_2O_3 [Li, 2004] e nanopartículas de óxido de zinco-ferro [Flores, 2002].

De uma forma geral, o efeito dos vários tipos de nanopartículas nas propriedades das amostras de concreto curados, em diferentes meios, tem sido pesquisado em várias experiências. A conclusão reportada na literatura é que o emprego dessas nanopartículas melhora, em muito, as propriedades mecânicas do concreto, afetando positivamente a microestrutura dos poros das peças de concreto.

2.3.3 Nanomateriais e Nanodispositivos

As nanopartículas têm inúmeras aplicações possíveis em biossensores para detectar e amplificar sinais de diferentes tipos, dentre os quais destacamos os biossensores baseados em onda acústica, ópticos, magnéticos, eletroquímicos e eletromecânicos.

Biossensores de ondas acústicas foram desenvolvidos para melhorar a sensibilidade e os limites de detecção [WARD e EBERSOLE, 1996]. Em uma micro balança de cristal de quartzo, nanopartículas são adicionadas a um eletrodo. A grande massa de nanopartículas afeta a frequência de vibração do cristal de quartzo, sendo este usado como base para detecção. O diâmetro preferencial das partículas está na faixa de 500 nm a 100 nm. As partículas de alta densidade obtidas de materiais como ouro, platina, cádmio e dióxido de titânio podem ser consideradas como adequadas [SU et al, 2000, LIU et al, 2004].

Tem sido relatado melhorias para uso em dispositivos bio-ópticos sensoriais a na ressonância de metal nano agregado, ligado a uma superfície, para interações de bio-reconhecimento [BAUER et al., 1999]. Nanopartículas de ouro têm sido utilizadas como nova classe de supressores fluorescentes para produzir biossensores ópticos para reconhecimento e detecção de sequencias de DNA (MAXWELL et al., 2002).

Nanopartículas magnéticas são poderosas ferramentas no uso de diagnósticos, nas áreas médica e biológicas. Podem ser preparadas na forma de um único domínio, como materiais superparamagnético, como as maguemitas e tipos de ferritas. As nanopartículas que apresentam características magnéticas podem ser usadas para enriquecer substância a ser detectada. Técnicas estabelecidas, já usam gradientes de campo magnético para manipular e isolar células com marcação magneticamente como, por exemplo, a de separação magnética de células [SAFARIK e SAFARIKOVA, 1999]. Outras técnicas importantes de ensaio também têm sido usadas, nas quais campo magnético é detectado diretamente com magnetômetro (RICHARDSON et al., 2001).

Segundo Hernandez Santos et al. (2002), os biossensores eletroquímicos são fabricados, a partir de nanopartículas metálicas, que são usadas para aumentar a quantidade de biomoléculas imobilizadas na construção dos sensores. Devido à sua superfície ultra-ampliada, é comum fazer uso de

Au coloidal para melhorar a imobilização de DNA em um eletrodo de ouro, ou em última instância, para possibilitar a diminuição do limite de detecção de DNA do biosensor eletroquimicamente fabricado [CAI et al., 2001].

Em adição, Cui et al. (2001) desenvolveram sensores de alta sensibilidade elétrica com nano semicondutores de silício, dopados com boro (SiNWs), para operar em tempo real, com base em reações biológicas e químicas. O pequeno tamanho e capacidade desses nano fios semicondutores sensíveis na detecção, em tempo real de uma ampla variedade de espécies químicas e biológicas, podem facilmente ser usados em diagnósticos em seres vivos.

Desde sua descoberta, os nanotubos de carbono têm atraído atenções para a sua utilização na construção de micro dispositivo. As dimensões nanométricas, propriedades químicas e eletrônicas da superfície do grafite e dos nanotubos de carbono tornam esse material ideal para uso em química e bioquímica de detecção. Ambos os nanotubos, de parede simples (NTCPS) e de paredes múltiplas (NTCPM) têm sido utilizados na construção de biossensores [DAVIS et al, 2003; SOTIROPOULOU et al., 2003].

Os nanosensores e microssores eletrônicos e mecânicos (MEMS) foram desenvolvidos e têm sido utilizados em construções, para controlar e/ou monitorar as condições do meio ambiente e o desempenho de materiais e estruturas. Uma das vantagens destes sensores é a sua dimensão. Nanosensores variam de 10^{-9} m a 10^{-5} m, enquanto os microssores situam-se no intervalo de 10^{-4} a 10^{-2} m [LIU et al., 2007]. Esses sensores podem ser incorporados na estrutura durante o processo de construção.

Nanosensores para monitoramento contínuo de temperatura e umidade de estruturas prediais são altamente desejável, durante e depois da construção ter sido construída. Quando são embutidos no concreto, o sensor pode fornecer informações importantes sobre o processo de cura do cimento. O conhecimento da resistência do concreto em idades precoces pode trazer grandes benefícios, como o aumento da produtividade e a aceleração do processo de construção [Y. DONG, 2000].

Mohamed Saafi do Departamento de Engenharia de Construção e Gestão, em North Dakota State University, em Fargo, e colegas do Instituto Nacional de Ciências Aplicadas, na Tunísia, observam que as estruturas civis são resistentes aos processos de dano contínuo durante sua vida útil projetada de serviço. Todavia, esses processos poderiam ser afetados pelas condições climáticas, o

envelhecimento dos materiais, os tremores de terra e a falta de manutenção. Um sistema de monitoramento contínuo é necessário para melhorar a segurança. Infelizmente, os custos e tempo de implantação muitas vezes, significam que o monitoramento não é realizado e problemas triviais, como pequenas rachaduras e fissuras, em última análise, geram problemas graves que ameaçam a integridade da estrutura. Os pesquisadores sugerem que a nanotecnologia e sistemas sem fio podem ser a resposta [<http://www.inderscience.com>].

Sensores de gás são encontrados em numerosos campos de aplicações [Sberveglieri G, 1992]. A tecnologia moderna é baseada em nanotecnologia de sensores de gás para o estudo da poluição do ar, por exemplo. A explicação para o uso da nanotecnologia em sensor de gás de estado sólido é que o aumento relação da superfície para o volume do átomo aumenta a sensibilidade e maior dependência adsorção de gás em função do tamanho de grão [HAUPTMANN, 1993].

Os sensores empregados para detecção de poluentes no ar, são produzidos com camada sensitiva de óxido metálico depositada sobre certo tipo de substrato. Os materiais mais comumente usados nesses dispositivos são óxido estanho (SnO_2), zinco (ZnO), titânio (TiO_2) e tungstênio (WO_3), materiais capazes de operar em temperaturas típicas de 200-400 °C [SIMON, 2001].

Em resumo, a nanotecnologia está revolucionando o desenvolvimento de biossensores. Nanomateriais e tecnologias de fabricação estão sendo cada vez mais utilizadas em projetos de novos biossensores. Infelizmente, pouca atenção vem sendo dada ao estudo de diversos efeitos na escala nanométrica como, por exemplo, efeitos de tamanhos quânticos, efeitos de tamanho mini, efeitos de superfície, efeito túnel, etc., que são exclusivos de nanomateriais e, na verdade são seus aspectos mais atraentes.

Novos nanomateriais e nanoestruturas precisam ser explorados para a fabricação de biossensores. Biossensores baseados em nanotecnologia deverão ser integrados em biochips minúsculos, com tecnologia de eletrônica embarcada, para manipulação e análise de amostras. Isso vai melhorar em muito a sua funcionalidade, fornecendo dispositivos pequenos, portáteis, de fácil utilização, baixo custo, descartável e instrumentos de diagnósticos altamente versáteis [CHEN JIANRONG et al., 2004].

Shieh et al. (2001) sintetizaram novos materiais de retardamento de fogo utilizando-se de fósforo depositado em polímeros de poliéster. A produção de

nanocompósitos pode melhorar o desempenho no retardamento ao fogo, com o uso de uma quantidade relativamente baixa de nanopartículas [KASHIWAGI, 2005]. Nanocompósitos produzidos com polímeros e que contenham silicatos em camadas constituem uma nova geração de compósitos avançados com melhores propriedades mecânicas [CHANG, 2004], propriedades de barreira reforçadas contra gás [RAY, 2003] e de retardamento ao fogo [ZHU, 2002].

O aço é considerado um dos materiais mais usados e importantes na construção. Suas propriedades, como força, resistência à corrosão e facilidade de soldagem, são muito importantes para a qualidade e eficácia da obra. Em 1992, a Federal Highway Administration, juntamente com o *American Iron and Steel Institute* e a Marinha dos EUA começaram desenvolver um novo tipo de aço de baixo teor de carbono e de alto desempenho (HPS – *High Performance Steel*) para uso em pontes [KUENNEN, 2004]. O novo produto é produzido com a incorporação de nanopartículas de cobre nos contornos de grão de aço.

A aplicação mais conhecida dos nanomateriais na indústria da construção se relaciona com a capacidade fotocatalítica de materiais semicondutores. Vários semicondutores materiais, tais como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , WO_3 e CdSe , possuem capacidade fotocatalítica [Makowski A, 2001]. No entanto, o TiO_2 é o mais utilizado por causa de sua baixa toxicidade e estabilidade [Djebbar K., 1998]. O dióxido de titânio pode cristalizar-se como anatase, rutilo e brookite, sendo a primeira forma a mais estável (termodinamicamente falando), é também a mais disponível (é o nono elemento mais abundante da crosta terrestre) e é atualmente utilizada como aditivo na indústria de pintura.

Sendo o TiO_2 um material com capacidade fotocatalítica, forma os radicais hidroxila (OH) e íons superóxido (O_2^-) na presença de moléculas d'água, submetida aos raios ultravioletas. Esses compostos, altamente oxidantes, reagem com a sujeira e substâncias inorgânicas promovendo a consequente desintegração dessas impurezas. A capacidade de fotocatalise do TiO_2 também é responsável pela redução do ângulo de contato entre as gotas d'água e a superfície, aumentando a sua capacidade de auto-limpeza [BENEDIX et al., 2000].

Zhao e Yang (2003) mencionam a elevada capacidade fotocatalítica para a redução da poluição do ar em interiores, quando se usa o composto TiO_2 (70% anatásio+ 30% rutilo), com diâmetro de 300 nm, e uma superfície específica de $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Yu et al. (2008) reportaram uma redução de NO_x em pavimentação com

blocos de cimento, notando que a eficácia fotocatalítica é reduzida na presença de poeiras ou substâncias gordurosas, sugerindo ainda que esse tipo de pavimentação não deve ser usada em zonas onde passam muitos pedestres.

Maier et al. (2005) relataram uma rápida redução da poluição no ar em interiores, através da utilização de rebocos de gesso contendo 10% nanopartículas de TiO_2 . Esses autores mencionaram que, apesar da redução da poluição do ar depender da intensidade da radiação UV, no entanto, ainda permite que a luz visível produza taxas aceitáveis de degradação. Fungos e proliferação de bactérias em ambientes interiores são uma das principais causas responsáveis de problemas de saúde pela degradação dos materiais de construção [SANTUCCI et al, 2007], porque os fungos são responsáveis pelo crescimento de mico toxinas.

2.4 TÉCNICAS E RECURSOS USUAIS DE LABORATÓRIOS

As técnicas e recursos de laboratórios são necessários para obter as características dos materiais em avaliação, tais como, propriedades elétricas, térmicas, mecânicas, microestruturais, etc. Dado o objetivo principal desse trabalho, procuraremos nos restringir aos recursos e técnicas usados na sua parte experimental, para avaliação das características mecânicas e microestruturais das amostras, embora sejam também de uso comum em laboratórios de nanotecnologia outros recursos como análise térmica, espectrometria do Infravermelho, BET para avaliação da área superficial específica, picnometria, entre outros.

2.4.1 Métodos destrutivos para avaliação de resistência

As resistências à compressão, tração e flexão são importantes propriedades dos materiais e podem ser determinadas através do uso de prensas eletromecânicas com controles computadorizados, permitindo a leitura das forças empregadas no momento da ruptura dos corpos de prova. A figura 1 ilustra o equipamento que realiza ensaios de resistência em corpos de prova cilíndricos.



Figura 11: Equipamento para o ensaio de compressão.

A prensa para o ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos deve ser equipada com dois pratos de aço, formato circular, cuja superfície de contato com o corpo de prova tenha sua menor dimensão em 4 % superior ao maior diâmetro do corpo de prova a ser ensaiado.

No caso do ensaio de flexão, a configuração da prensa é diferente, sendo que os corpos de prova são posicionados, apoiados em dois pontos extremos, de tal forma que a carga seja aplicada no centro dos mesmos.

2.4.2 Método Eco-Impacto

Técnicas de reflexão de pulsos são usadas principalmente nas análises de ondas que contornam os vazios e discontinuidades internas do concreto. A reflexão pode ser gerada por golpes de martelo ou por outros meios mecânicos (MALHOTRA, 1984, ACI-364,1993). A vantagem deste ensaio é que pode ser realizado sobre a face da superfície do concreto que estiver disponível. Não é um método muito preciso porque a leitura das frequências das ondas refletidas depende da experiência do operador.

Neste método determina-se a frequência fundamental de ressonância do corpo de prova, podendo-se calcular o módulo de elasticidade dinâmico do concreto. A vibração pode ser aplicada em modo longitudinal, transversal ou torsional (NEVILLE, 1997).

2.4.3 Método por Ultrassom

Por volta de 1960, foram propostos alguns métodos de técnicas vibracionais para uso em laboratório, com corpos de prova. [NAIK e MALHOTRA, 1991, *apud* MENEGHETTI, 1999].

A Segunda Guerra Mundial acelerou as pesquisas com os chamados testes não destrutivos, usando ondas ultrassônicas. Segundo Meneghetti (1999), o desenvolvimento do método de propagação de ondas ultrassônicas começou, simultaneamente, no Canadá e na Inglaterra.

Os canadenses Leslie e Cheesman desenvolveram um instrumento chamado sinoscópio, enquanto na Inglaterra, Jones desenvolveu no início da década de 70 o teste ultrassônico PUNDIT (*Portable Ultrasonic Non Destructive Indicating Tester*), um aparelho portátil, de pouco peso e bateria própria, reportando o tempo de propagação da onda ultrassônica em mostrador digital.

Logo após o surgimento da técnica, muitos pesquisadores estabeleceram os fatores influentes no método e, talvez pela grande quantidade desses fatores e pelos maus resultados muitas vezes encontrados, esses pesquisadores perderam o estímulo para novas pesquisas.

Hoje em dia, com a possibilidade de análise conjunta com outras técnicas não destrutivas e com a necessidade de conhecimento rápido das propriedades dos materiais, esse assunto voltou a ser objeto de novas pesquisas.

O aumento da utilização de concretos de alta resistência na construção civil, o período de tempo relativamente longo exigido pelos ensaios de resistência à compressão em corpos-de-prova, a insegurança quanto ao fato de que as condições de conservação dos corpos de prova em laboratório não representam, satisfatoriamente, a realidade da obra, provocando desvios importantes nos resultados de resistência do concreto, o caráter destrutivo da extração de corpos de prova para avaliação do desempenho da estrutura em serviço contribuem para a necessidade de surgimento de testes mais rápidos que possibilitem a avaliação das propriedades do concreto nas primeiras idades.

Particularmente, o ultrassom é um teste verdadeiramente não destrutivo, pois a sua técnica envolve a propagação de ondas ultrassônicas que não resultam em dano algum ao elemento que é testado.

Em estruturas de concreto, segundo Naik e Malhotra (1991), *apud* Meneghetti (1999), o método pode ter as seguintes aplicações:

- estimar a resistência à compressão do concreto, devido a grandes diferenças de densidade que ocorrem logo nas primeiras idades, oriundas do processo de hidratação do cimento, as quais provocam mudanças significativas na velocidade de propagação das ondas ultrassônicas;
- determinar o módulo de elasticidade dinâmico do material;
- avaliar a homogeneidade do concreto;
- detectar a presença de fissuras e trincas.

Quando impulsos mecânicos são aplicados a materiais sólidos, três diferentes tipos de ondas são geradas. Cada tipo de onda ocasiona um movimento específico das partículas no meio de transmissão, no caso, o concreto. Os tipos de onda são geralmente conhecidos como longitudinal (compressão), transversal (cisalhamento) e de superfície. Essas ondas são produzidas por transdutores eletroacústicos acoplados à superfície corpo de prova de concreto (NAIK e MALHOTRA, 1991), *apud* Meneghetti (1999).

O equipamento de teste basicamente é composto por um circuito eletrônico capaz de gerar os pulsos de ultrassom, que são transmitidos para o concreto e recebidos por um transdutor receptor, sendo então amplificadas e transformadas em pulsos elétricos novamente para medir o tempo de propagação.

2.4.4 Porosimetria

A durabilidade de um material pode depender da sua porosidade. A resistência à corrosão e ao desgaste é uma delas. Dessa forma, o conhecimento das características de porosidade de um determinado material é então de fundamental importância para a fabricação, aplicação e conservação desses materiais.

O porosímetro é um equipamento usado para determinar o diâmetro, o volume, a densidade aparente e a porosidade total de amostras do material em avaliação, através do processamento em um programa especial, dos dados obtidos com a medição do peso das amostras em uma balança de precisão. O processo aplicado na experiência relatada no capítulo 4 se baseia no princípio de Arquimedes, medindo-se a diferença de pesos das amostras imersas em líquidos.

2.4.5 Microscopia

Para o conhecimento da microestrutura de um material, podem ser usados alguns tipos de microscopia, como: a microscopia ótica (MO), a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a microscopia de força atômica (AFM), sendo que cada uma possui seu campo de aplicação específico.

Para esclarecer a melhor potencialidade de cada tipo de microscopia, pode-se colocar que:

- ✓ a microscopia ótica permite a análise de grandes áreas, além de ser uma técnica simples, rápida e de menor custo;
- ✓ a microscopia eletrônica de varredura permite a análise de superfícies irregulares devido a sua ótima profundidade de foco;
- ✓ a microscopia eletrônica de transmissão permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como falhas de empilhamento e discordâncias [Padilha e Ambrózio Filho, 2004];
- ✓ microscopia de força atômica (AFM) e tunelamento (STM). Estas técnicas de microscopia desenvolvidas nos últimos 20 anos permitem a visualização e manipulação de estruturas em escala nanométrica ou atômica. Interações como tunelamento, forças intermoleculares, forças magnéticas, forças eletrostáticas, e propriedades mecânicas de materiais podem ser medidas em diversos ambientes, indo desde o ultra alto vácuo até líquidos.

Serão descritos, aqui, apenas os métodos referentes ao MEV e AFM, por serem os métodos mais prováveis de emprego na parte experimental deste trabalho.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As informações estruturais e químicas de amostras podem ser obtidas através do microscópio eletrônico de varredura (figura 12), que apresenta como vantagem, em relação ao microscópio óptico, a sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (atualmente já existem instrumentos com até 1 nm), sendo que neste último é da ordem de 0,5 μm . Comparado ao MET – microscopia eletrônica de transmissão, a grande vantagem do MEV está na facilidade de preparação das amostras [Dal Molin, 2007].

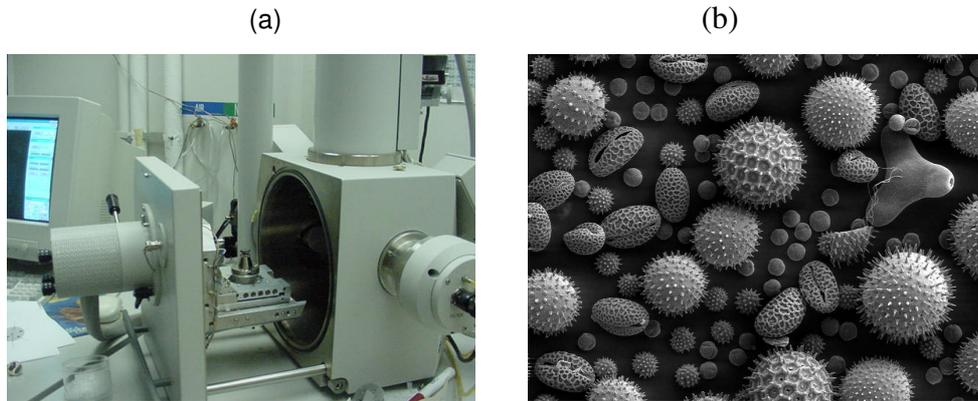


Figura 12: (a)-Câmara de amostras de um MEV aberta, (b)- Grãos de pólen tomados em um MEV.

Fonte Dal Molin, 2007.

Segundo Kestenbach e Botta Filho (1994), a interação que ocorre na microscopia eletrônica de varredura de um feixe de elétrons de alta energia com a superfície da amostra resulta na emissão de elétrons e raios X com uma faixa de distribuição de energia e, em alguns casos, com emissão de radiação catodo luminescente (emissão de luz visível) que possui menor energia que os raios X. Os elétrons gerados pela interação do feixe primário com a amostra podem ser divididos em três tipos: retro espalhados, secundários e Auger.

Os elétrons Auger possuem energia variável, profundidade de escape entre 2 e 20 Å e carregam informação sobre a natureza química da amostra. São elétrons formados após a produção de um elétron secundário e não são muito utilizados na microscopia eletrônica de varredura, sendo os elétrons secundários e retroespalhados os sinais de maior interesse para a formação da imagem [DURÁN *et al.*, 2006].

Os elétrons secundários possuem baixa energia (50 eV), emergem de uma profundidade de 100 a 200 Å e fornecem imagem de topografia da superfície da amostra, sendo responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução e aconselháveis para aumentos entre 10 e 100.000 vezes [PADILHA e AMBRÓZIO FILHO, 2004 e DURÁN *et al.*, 2006].

Os elétrons retro espalhados são refletidos por colisões de profundidade entre 300 e 400 Å, obtidos pelo espalhamento elástico dos elétrons cuja trajetória foi desviada em mais de 90° em relação à direção do feixe incidente e fornecem

imagem característica de variação de composição, sendo indicados para aumentos de até 2.000 vezes. Há dependência entre a intensidade do feixe e o número atômico, sendo que os tons claros correspondem aos elementos com número atômico médio relativamente maior do que aqueles com tons mais escuros. A resolução da imagem de elétrons retro espalhados é menor que a de elétrons secundários, pois as regiões de liberação de elétrons retro espalhados abrangem uma área maior que aquelas de liberação de elétrons secundários na superfície analisada [DAL MOLIN, 2007].

Com relação à amostra, Skoog *et al.* (2002) mencionam que amostras condutoras de eletricidade são mais fáceis de serem estudadas, pois o fluxo livre de elétrons para terra minimiza artefatos associados com o acúmulo de carga. Além disso, amostras boas condutoras de eletricidade são também boas condutoras de calor, o que minimiza a possibilidade de degradação térmica.

Para se obter imagens de microscopia eletrônica de amostras não condutoras são necessários outros procedimentos, como o recobrimento da superfície com um filme metálico fino produzido por bombardeio ou evaporação em vácuo [SKOOG *et al.*, 2002].

Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de efeito túnel (STM) tornou-se uma ferramenta útil na caracterização de superfícies de metais e semicondutores em escala atômica. A maior limitação deste método é a necessidade da condutividade da amostra. Em 1986, Binnig, Quate e Gerber, propuseram um novo microscópio para superar este obstáculo, pois ao invés de medir corrente elétrica, mediriam forças em escala atômica. A partir daí, filmes orgânicos frágeis como Langmuir-Blodgett (LB), biomoléculas, cerâmicas, polímeros e vidros foram então alvo de análise por microscopia de força atômica (AFM). A Figura 13 ilustra um modelo de AFM comercializado pela Digital Instruments (atualmente Veeco Instruments), que possui maior participação no mercado mundial de microscopia de força atômica.

O princípio básico desta técnica, de medir forças ou interações entre uma ponteira e a superfície da amostra, resultou na criação de outros microscópios ("Scanning Probe Microscope" - SPM), como microscopia de força magnética (MFM), força de imersão (DFM), força de fricção (FFM) e força eletrostática (EFM). Atualmente existe a tendência de combinar métodos diferentes tais como, STM/AFM, AFM/MFM, AFM/FFM. Isso proporciona a oportunidade de uma

caracterização mais completa em escala atômica, através das informações obtidas simultaneamente pelos vários métodos [MEYER et al., 2003].



Figura 13: Modelo de microscópio de força atômica (AFM).

Fonte: prioli@vdg.fis.puc-rio.br.

O **AFM**, ou microscópio de força atômica, ou ainda, **SFM** (“*Scanning Force Microscope*”), pode ser operado de diversos modos. Entretanto, seu princípio fundamental é a medida das deflexões de um suporte (de 100 a 200 μm de comprimento) em cuja extremidade livre está montada a sonda. Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a sonda e a amostra. As diferentes técnicas fornecem diversas possibilidades para fazer imagens de diferentes tipos de amostras e para gerar uma ampla gama de informações. Os modos de fazer as imagens, também chamados modos de varredura ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda (que chamaremos ponteira) e a amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponteira sobre a superfície a ser estudada. A detecção da superfície realiza-se visando à criação de sua imagem. Há diversos modos possíveis de fazer as imagens, devido às diferentes interações em função da distância entre a ponteira e a amostra, assim como ao esquema de detecção utilizado. A escolha do modo apropriado depende da aplicação específica que se deseja fazer [OVERNEY, 1996].

A Figura 14 mostra um diagrama representativo de funcionamento do microscópio de força atômica.

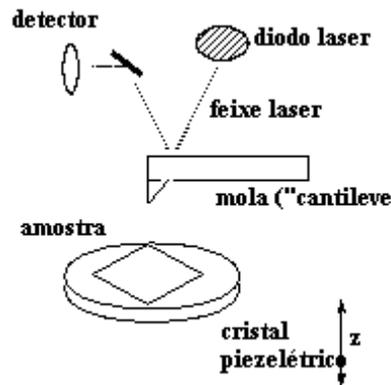


Figura 14: Diagrama de funcionamento do microscópio de força atômica.

O AFM opera medindo as forças entre a ponteira e a amostra que dependem de diversos fatores como, por exemplo, dos materiais que compõem a amostra e a ponteira, da distância entre elas, da geometria da ponteira e de qualquer tipo de contaminação que houver sobre a superfície da amostra.

Quando a ponteira se aproxima da amostra, é primeiramente atraída pela superfície, devido a uma ampla gama de forças atrativas existentes na região, como as forças de Van der Waals. Esta atração aumenta até que, quando a ponteira aproxima-se muito da amostra, os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns angstroms (da ordem da distância característica de uma união química). Quando as forças se tornam positivas, podemos dizer que os átomos da ponteira e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar.

A grande vantagem do AFM sobre o STM é que permite estudar não apenas materiais condutores, mas também todo tipo de material isolante, já que o método não utiliza corrente de tunelamento para produção de imagens [OVERNEY, 1996].

2.4.6 Produção de Nanopartículas

Método Pechini

A técnica do complexo polimérico, conhecida originalmente como método Pechini, consiste em uma síntese que possibilita a obtenção de óxidos muito puros. Este processo originado por Pechini nos anos 60 envolve a habilidade de certos ácidos fracos (ácidos carboxílicos) para formar ácidos polibásicos quelantes com

vários cátions de elementos como Ti, Zr, Cr, Mn, Pb etc. Estes quelatos passam por um processo de poliesterificação quando aquecidos em álcool polihidroxi com a formação de uma resina de poliéster. Como os íons são imobilizados nessa resina, evita-se que haja segregação de metal durante o processo. O mais relevante, nesse processo, é a obtenção de um precursor polimérico homogêneo, composto de moléculas poliméricas ramificadas, em que os cátions estão uniformemente distribuídos [KAKIHANA, 1996], com a mesma estequiometria de metais dos óxidos finais [Lessing, 1989]. Oliveira (2003) preparou e caracterizou, aplicando método Pechine, nanopartículas de titanato de lítio e zinco dopado com níquel. Este método apresenta vantagens interessantes em relação a outros métodos de síntese por ser de simples preparação e permitir a obtenção de óxidos mistos de pureza muito elevada.

Método Sol-Gel

O interesse pelo método sol-gel para produção de materiais cerâmicos teve início na metade do século 19 com os estudos dos pesquisadores Ebelmen (1846) e Graham (1864) sobre géis a base de sílica, entretanto longos períodos de secagem dos géis eram necessários, o que desmotivou o interesse tecnológico. Apenas em 1939 a indústria alemã Schott Glaswerke [GEFFEKEN e BERGER, 1939] reconheceu que os alcóxidos metálicos poderiam ser usados em escala industrial na formação de camadas delgadas de óxidos com propriedades ópticas capazes de alterar a reflectância e absorção dos substratos sobre os quais os óxidos são formados.

Nos anos 50 e 60, Roy (1969) usou o método sol-gel para sintetizar um grande número de cerâmicas a base de óxidos envolvendo os elementos químicos Al, Si, Ti e Zr, que não podiam ser obtidas pelos métodos tradicionais de produção cerâmicas, reconhecendo assim o potencial do processo sol-gel para o alcance de altos níveis de homogeneidade em géis coloidais.

Na década de 70, foi grande o uso do processo sol-gel, nas mais diversas áreas da tecnologia. Dislich (1971) e Levene e Thomas (1972) provaram a viabilidade de preparar vidros multicomponentes usando esse método. No final da década, após demonstração de Yoldas (1975) e Yamane et al. (1979) que monolitos podiam ser produzidos através da secagem cuidadosa de géis, vários grupos de pesquisas aplicaram o processo sol-gel na produção de corpos monolíticos de sílica usados como pré-formas na fabricação de fibras ópticas.

Na década de 70, Mackenzie (1988) enfatiza que cerâmicas e vidros deixaram de ser materiais convencionais e passaram a ser considerados “materiais da era espacial”. Atualmente aspectos gerais do processo sol-gel já são conhecidos e muitas pesquisas aplicam com sucesso o método.

Método Sol-Gel Convencional

É uma técnica que pode produzir, em baixas temperaturas, cerâmicas e vidros com pureza e homogeneidade equivalentes aos processos convencionais realizados em altas temperaturas. Nesse processo uma suspensão coloidal transforma-se em gel devido às ligações formadas entre as partículas, gerando uma rede tridimensional. Após essa transformação a estrutura sólida permanece porosa e permeada de fase líquida [FLORY, 1953]. Segundo Iler (1979), a figura 15 ilustra as modificações sofridas durante o processo sol-gel. Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (figura 15 a), resultantes da polimerização do monômero. Dependendo das condições do meio (temperatura, pH, outras) essas partículas podem ligar-se formando cadeias ramificadas e tridimensionais (figuras 15 b e c), denominadas microgel. Essas cadeias crescem até cerca da metade do volume total da rede (figuras 15 d). Nesse ponto a viscosidade do sistema é muito alta, atingindo assim o ponto gel e passa a se comportar como sólido elástico. Partindo do ponto gel as cadeias estruturadas crescem conjuntamente (figura 15 e), culminando com a formação de uma estrutura continua por toda a rede (figura 15 f).

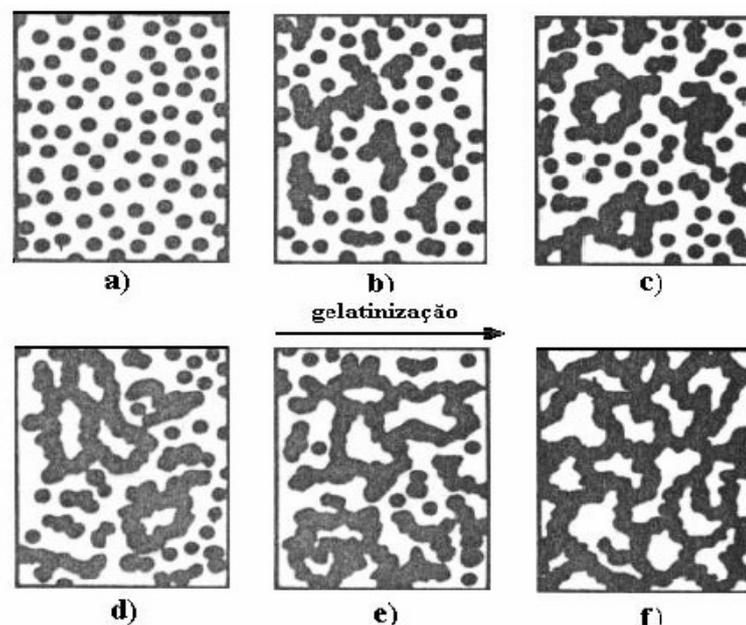


Figura 15: Evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel.

Nesse processo sol-gel convencional as reações químicas envolvidas consistem na hidrólise do precursor e nas reações de condensação [LIVAGE *et. al.*1989].

Em geral, o processo sol-gel envolve a transição de um sistema no estado líquido "sol" (solução coloidal) em uma fase de "gel" sólida. A preparação do sol geralmente é feita, utilizando sais metálicos inorgânicos ou compostos metálicos orgânicos como os metais alcóxidos. Em um processo sol-gel típico, o precursor é submetido a reações de hidrólise e reações de polimerização para formar o sol. Uma das mais conhecidas reações de transição do estado sol para o gel é aquela que utiliza um organometálico hidrolizável, chamado metal alcóxido, $M(OR)$ (OR é um grupo alcóxido). Este composto ao entrar em contato com a água sofre uma hidrólise (Eq. i) capaz de provocar reações de adição (Eq. ii) gerando estruturas mais complexas (condensação), que podem levar a formação de polímeros. Inicia-se com adição da água que promove a solvatação do metal alcóxido. O metal realiza ligações com a hidroxila liberando um hidrogênio para a formação de um álcool. Este metal alcóxido logo em seguida se liga a outro através de uma ponte de oxigênio, liberando um hidrogênio. Este tende no sol a se ligar a uma hidroxila e formar a água, que então volta a reagir com outro metal alcóxido. As pontes e o número de ligações do metal alcóxido dependem do metal e do grupo alcóxido.

Hidrolização [BRINKER e SCHERER, 1989]:



Condensação ou reação de adição [Brinker e Scherer, 1989]:



O processo sol-gel para a fabricação de óxidos inorgânicos tem sido conduzido atualmente por duas metodologias: alcóxido e dispersões coloidais, esse último formado a partir de sais orgânicos ou inorgânicos. Usaremos uma variante do segundo método em nosso trabalho porque ele apresenta algumas vantagens em relação ao método alcóxido, como por exemplo, nos alcóxidos a solubilidade limitada destes alcóois e ao alto custo dos reagentes, inviabilizam assim a aplicação do processo em larga escala. Além disso, a grande redução de volume associada aos processos de gelificação e secagem de géis, as dificuldades na remoção de resíduos orgânicos indesejáveis, os períodos elevados de reação, os riscos à saúde devido à toxicidade das soluções e a sensibilidade das mesmas ao calor, umidade e luz podem ser citadas como desvantagens adicionais.

Método Sol-Gel Protéico

O processo sol-gel protéico vem sendo utilizado na produção de filmes finos por pesquisadores do Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Sergipe desde 1998 [MACEDO, 1998; MENESES, 2003] e na produção de pós [MACEDO e SASAKI, 2002], sendo o meio protéico a água de coco. Nesse contexto podemos citar alguns trabalhos como a preparação e caracterização de filmes finos sol-gel para dispositivos eletrocromáticos (MACEDO, 1994), processo de fabricação de camadas finas óxidas, utilizando a água de coco processada [MACEDO, 1998] e filmes finos de LiMn_2O_4 [MENESES, 2004].

O Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará vem usando a gelatina comestível como precursor orgânico na calcinação de óxidos. Maia (2005) desenvolveu o trabalho calcinação de nanopartículas de NiO por gelatina comestível. Medeiros *et. al.* (2004) fez a síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de cromo, usando gelatina comercial. Nesse trabalho, foi usado como meio protéico, a gelatina comestível tipo Sargel, fornecida pela Gelita.

Produção de Nanotubos de Carbono

Os métodos a altas temperaturas, bem como os métodos de ablação por laser e o de deposição química por vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*), produzem nanotubos de carbono de alta qualidade estrutural, mas sua produtividade industrial é questionável e o custo do produto é elevado. Todavia, o método de CVD é adequado para produção em pequena escala, em laboratórios, e tem sido muito usado.

Muitas variações do método de CVD têm sido criadas, as quais são aplicadas para a obtenção de uma grande produtividade industrial e a um baixo custo de produção. Dentre esses métodos, destaca-se o método de crescimento por *Spray Pyrolysis* proposto por Kamalakaran et al. (2000), aqui sucintamente descrito.

As maiores vantagens do método *Spray Pyrolysis* são a relativamente baixa temperatura de deposição, temperaturas abaixo de 1000 °C, o aparato experimental simples e o relativamente alto grau de pureza do material obtido.

O crescimento de nanotubos pelo método de *Spray Pyrolysis* consiste na pirólise de ferroceno [$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$] em uma solução de tolueno (C_7H_8) ou em Benzilamina [$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$] para a obtenção de nanotubos de carbono e nanotubos dopados com nitrogênio, respectivamente. Além de ferroceno, o niqueloceno, o cobaltoceno e o composto organometálico $\text{Fe}(\text{CO})_5$ têm sido utilizados como

precursores de nanopartículas catalisadoras, ao passo que outros solventes, tais como, acetileno, benzeno, xileno, mesitileno e n-hexeno atuam também como fontes adicionais de carbono [VIVEKCHAND et al., 2004]. O esquema de produção de nanotubos de carbono por *Spray Pyrolysis* usado para as sínteses de nanotubos de carbono é mostrado na Figura 16.

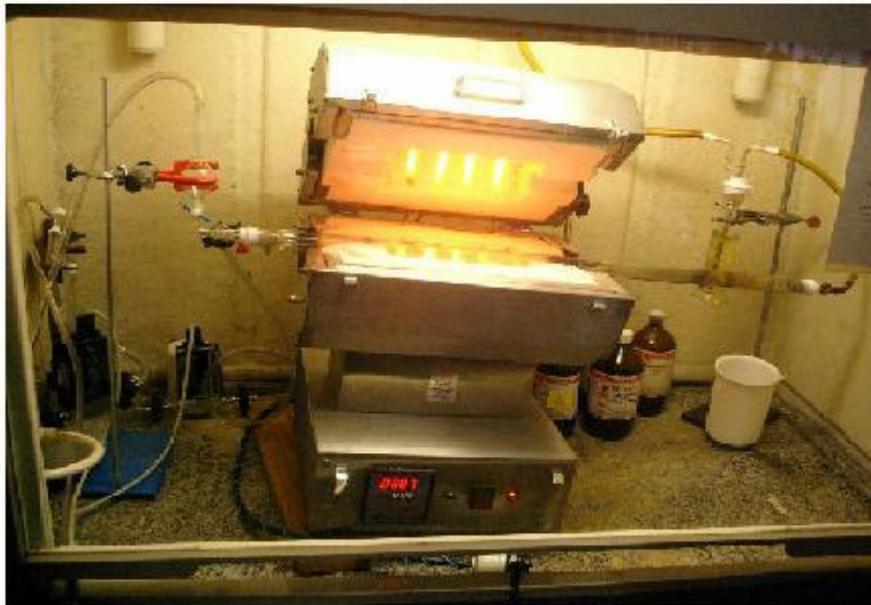
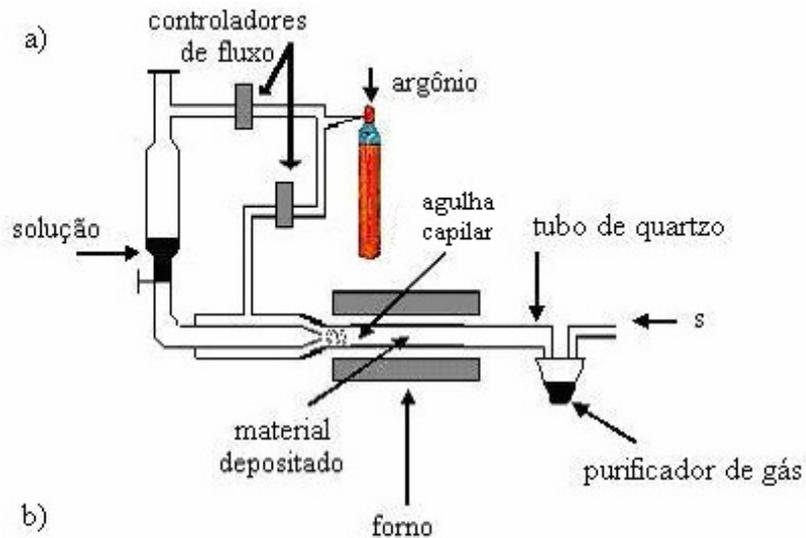


Figura 16: a) Representação esquemática do aparato experimental de *SprayPyrolysis*, b) Sistema de crescimento.

Um dos componentes mais importantes do sistema de crescimento é a agulha capilar. O esquema da agulha capilar é mostrado na Figura 17.

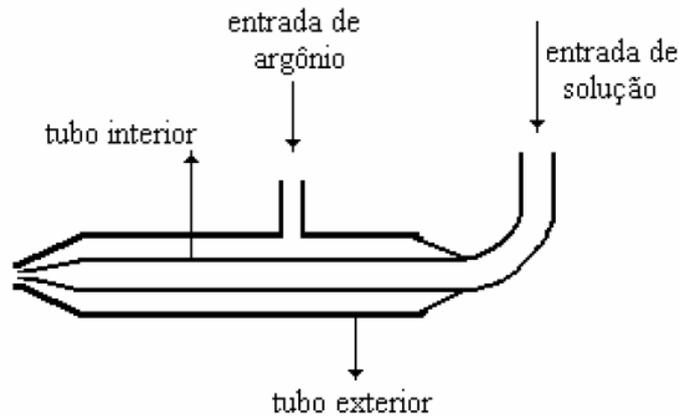


Figura 17: Representação esquemática da agulha capilar do aparato experimental de *Spray Pyrolysis*.

Esta consiste de um tubo interior de *pyrex* (para a capilaridade) de diâmetro de 0,55 mm e um tubo externo também de *pyrex* de 2 mm de diâmetro. Este tubo exterior é o encarregado de transportar o gás argônio ao redor do tubo interior da agulha e produzir a *pulverização* da solução de partida, influenciando determinantemente na velocidade de crescimento dos nanotubos e assim na formação ou não de carbono amorfo. O argônio também é utilizado para fazer pressão no recipiente que contém a solução, e determina em grande medida sua velocidade de fluxo. O tubo interior da agulha está unido por um de seus extremos ao recipiente da solução (ferroceno dissolvido em tolueno ou benzilamina). O outro extremo da agulha está unido a um tubo de quartzo (reator), o qual tem um diâmetro de 20 mm e está colocado em um forno elétrico de 250 mm de comprimento. O tubo de quartzo tem a função de substrato para o produto da reação o qual aparece devido à decomposição pirolítica dos reagentes de partida. O forno elétrico garante uma temperatura constante durante todo o processo de crescimento.

2.5 IMPACTOS SOCIAIS DA NANOTECNOLOGIA

A nanotecnologia tem um grande número e variedade de aplicações em diversos setores da sociedade. A indústria da construção faz uso de dezenas de materiais incorporando nanotecnologia, como janelas auto-limpantes, painéis solares, pinturas para bloquear radiações eletromagnéticas, aditivos de concreto, materiais para reduzir os efeitos das radiações ultravioletas e infravermelhos, revestimentos antimofa e antibactericida, entre outros.

No sentido de viabilizar construções inteligentes, a nanotecnologia está fazendo uso de nano sensores para controlar a temperatura, umidade e toxinas no ar. Nano sensores também estão disponíveis para controlar a vibração e a degradação de componentes estruturais e outras preocupações com o desempenho de componentes e de elementos na construção. A nanotecnologia está melhorando rapidamente as baterias e componentes de sistemas *wireless*, utilizados nesses sensores.

Em um futuro não muito distante, os sensores serão onipresentes em edifícios, coletando dados sobre o ambiente da construção, e também dos usuários. Os componentes e dispositivos da construção serão inteligentes e interativos. É nesse sentido que se levantam questões para os projetistas, construtores, proprietários e usuários: quais serão as consequências, na medida em que as construções se tornem cada vez mais inteligentes e os nanomateriais venham a fazer parte do cotidiano dos edifícios que nos rodeiam?

Potencialmente a nanotecnologia poderia levar a um uso mais eficiente e sustentável dos recursos e ter um impacto benéfico para a grande maioria de pessoas em todo o mundo. Entretanto, como em todas as tecnologias, também é factível de impactos negativos na vida das pessoas. As principais questões a serem considerada nesse contexto incluem riscos à saúde, privacidade, segregação social e comunicação [ELVIN, 2006].

Riscos ambientais à saúde

Os nanomateriais estão sendo desenvolvidas porque eles oferecem vantagens em relação aos materiais convencionais. No entanto, sabemos muito pouco dos diversos efeitos que podem ter na saúde humana e no ambiente em comparação com materiais convencionais.

Embora o uso de nanopartículas esteja numa fase inicial, já existem questionamentos sobre a sua potencial toxicidade. Algumas pesquisas têm mostrado que as nanopartículas podem provocar sintomas, como os causados por fibras de amianto.

Grassian et al. (2007) estudaram os efeitos relacionados com a inalação de partículas de TiO_2 , com tamanhos de partículas primárias entre 2 e 5 nm, relatando a inflamação do pulmão para uma concentração de 8,8 mg/m³. Hallock et al. (2008) recomendam que o uso de nanopartículas deve ser feito com o mesmo cuidado já utilizado com materiais de toxicidade desconhecida, ou seja, através da

instalação de dispositivos de filtragem e exaustão de ar para evitar a inalação e o manuseio com a proteção de luvas para evitar o contato da substância com a pele. Singh et al. (2009) mencionaram a possibilidade de danos ao DNA, podendo resultar em desenvolvimento de câncer. Alguns autores acreditam que o risco da nanotoxicidade depende do tipo de nanopartículas, das suas características e da concentração por unidade de volume do material [DHAWAN et al., 2009]. Outros autores sugerem que várias categorias e novos parâmetros devem ser formulados para uma melhor análise do assunto [TYSHENKO et al., 2008]. Esses autores sugerem que a Agência de Proteção Ambiental também considere os nanotubos de carbono como uma nova forma de carbono, que devem ser tratadas no âmbito da Lei de produtos tóxicos. O que todos são unânimes em sugerir é que mais pesquisas são necessárias nesse domínio da nano toxicidade, e que extrema cautela deve ser observada quando se utiliza nanopartículas.

As construções civis serão uma das nossas principais áreas de contato com as nanopartículas, tanto através das vias respiratórias quanto da absorção através da pele. Já estão disponíveis no mercado sistemas de filtragem de ar usando catalisadores metálicos produzidos em nanoescala, bem como outros recursos nanotecnológicos para remover contaminantes do ar. As nanopartículas dos filtros podem ser transportadas pelo ar dentro do edifício. É importante lembrar que as nanopartículas também podem ser liberadas através de produtos de limpeza e revestimentos. Portanto, a investigação sobre os efeitos das nanopartículas na saúde deve ser tratada com rigor pelo meio científico e entidades públicas e privadas.

Sobre a Privacidade

Os sensores ambientais podem fornecer informações úteis, como níveis de poluição e condições climáticas, transmitindo-as para dispositivos portáteis. Nesse processo, eles podem gerar informações sobre as atividades das pessoas. Como tal, pode-se prever o mal uso desse potencial, sendo que o limite do tipo de informação que pode ser capturada e recolhida deve ser claramente definido pela sociedade, através das autoridades governamentais.

As questões de privacidade também podem emergir com os avanços na medicina, onde os diagnósticos podem permitir aos médicos, rotineiramente, avaliar a saúde das pessoas, no que se refere, por exemplo, a presença de doenças genéticas. Deve essa tecnologia ser obrigatória para permitir um prévio

tratamento? Se sim, então onde estará o direito do paciente de escolher? Se não, então as companhias de seguros de saúde poderão exigir estes exames como pré-requisito? Quem terá acesso a toda essa informação e como é que ela vai ser protegida?

Segregação social

Tal como acontece com outras tecnologias, a nanotecnologia poderia vir a aumentar o *gap* entre ricos e pobres, e acentuar as diferenças entre o mundo desenvolvido e os países em desenvolvimento. Primeiramente, isto poderia ser ressaltado através de avanços nos recursos de transportes, saúde e abastecimento de energia, etc., que estariam mais disponível para os países ricos. Paradoxalmente, essa diferença poderia vir através da diminuição do uso de recursos naturais, visto que muitos dos minerais e metais preciosos que os nanomateriais supostamente devem substituir são extraídos dos países em desenvolvimento. A perda dessa receita, sem uma estratégia para sua substituição, teria impacto negativo sobre a economia e o desenvolvimento desses países. Para enfrentar estes impactos potenciais, estratégias na área de nanotecnologia têm que ser exploradas, levando-se em consideração as necessidades específicas de cada país.

Comunicação

Aceitar novos desenvolvimentos, e em particular os efeitos amplos da nanotecnologia, só pode ser alcançado através da comunicação e diálogo entre cientistas, empresários, governos e a sociedade em geral. A prática da informação e compreensão dos riscos e benefícios associados a um empreendimento tem sido ignorada com muita frequência. Este erro tem sido reconhecido por governos, agências financiadoras de pesquisa e a indústria, e agora procuram explorar ativamente o diálogo com cientistas sociais e cidadãos interessados, permitindo que as implicações dos novos desenvolvimentos sejam explicadas, e as opiniões dos diferentes membros da sociedade incorporada no planejamento futuro [<http://www.nanoforum.org>].

3 APLICAÇÕES DA NANOTECNOLOGIA NA IC

3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Conforme reportado no *UK Delphi Survey*, realizado nos inícios dos anos 90, a indústria da construção foi a única indústria a identificar a nanotecnologia como uma tecnologia emergente e promissora no seu campo de aplicação [Gann D., 2002]. O uso da nanotecnologia na construção civil tem sido, até agora, concentrado na melhoria das características dos materiais de construção, incluindo concreto, aço e vidros, conduzindo a produtos de baixa manutenção, como janelas e revestimentos auto-limpantes, pintura de fachadas com maior durabilidade e capacidade antimicrobiana, componentes estruturais extremamente fortes, etc. [Nanotechnology and Construction, 2006]. Aplicações em concreto e produtos correlatos foram classificados entre os top 40 setores industriais susceptíveis de serem influenciadas pela nanotecnologia num horizonte de 10 a 15 anos [In Realis, 2002].

Entretanto, o que se tem observado recentemente, é que a indústria da construção tem ficado atrás de outros setores industriais, tais como automóvel, química, eletrônica e setores de biotecnologia, onde investimentos em P&D, em nanotecnologia, têm atraído grande interesse de grandes corporações industriais e de investidores em capital de risco.

O cenário observado na indústria da construção, no Brasil, no que tange ao ingresso na era da nanociência e da nanotecnologia, possivelmente é consequência do perfil conservador dos *players* da área, buscando garantir o retorno de investimentos industriais em produtos e serviços disponíveis, do baixo nível de investimento praticado em P&D e da falta de conhecimento do potencial técnico - econômico da nanotecnologia (nota do autor).

A despeito desse panorama, a indústria da construção tem sido agraciada com importantes realizações nanotecnológicas, fruto do investimento que vem sendo realizado pelo meio empresarial em alguns países, e do empenho de centros de pesquisas e trabalhos desenvolvidos em universidades. A seguir, relacionamos os principais objetos das pesquisas que vêm sendo desenvolvidas para o setor da IC:

1. produção de materiais de alto desempenho estrutural, com a modificação da nano estrutura de aço e metais em geral, concreto / cimento, cerâmica, vidro, polímeros e compósitos, através do controle do processo ou usando nanopartículas, nanotubos e nano-misturas;
2. compreensão dos fenômenos à escala nanométrica de nanoestrutura e macro-propriedades de relacionamento das substâncias como, por exemplo, a hidratação, encolhimento e deterioração de compósitos, utilizando novas técnicas;
3. obtenção de filmes finos para revestimentos, com muito melhor desempenho do ponto de vista ótico, térmico, à abrasão, durabilidade e resistência, auto-limpante, anti-grafiti, etc.;
4. desenvolvimento de novos sensores, dispositivos e estruturas inteligentes para melhorar o monitoramento das condições estruturais e ambientais, e com capacidade de auto-acionamento;
5. criação de dispositivos para a implantação de energia sustentável e aplicações de conforto ambiental, através de novos combustíveis, novas células, iluminação energeticamente eficientes, isolantes especiais para tratamento térmico, acústico e de alta resistência à combustão, vidros auto-limpantes, tintas anti-fungos e anti-poluentes, etc.

No estágio atual, a área que está mais desenvolvida comercialmente é a que trata da produção de nanopartículas e nanofibras, como nanotubos de carbono, óxidos de nanoargila, metálicos e não metálicos, etc, para utilização como reforço em estruturas de construção, visando obter maior resistência e durabilidade, entre outros benefícios. Esses nano insumos também oferecem um potencial para o desenvolvimento de novos materiais funcionais como tintas e dispositivos com melhor desempenho, tanto para uso na estrutura da construção como no ambiente construído de uma forma geral. O emprego desses materiais em nanoescala tem sido a base para muitas atuais e potenciais aplicações, em diversos setores industriais, dentre as quais estamos destacando a indústria da construção.

Com relevância particular para a IC, várias nanopartículas obtidas de materiais como TiO_2 , SiO_2 , CaCO_3 e silicato de argila, têm sido amplamente utilizados em enchimentos estruturais, aditivos em tintas, adesivos, selantes e compósitos. Por exemplo, nanoargila e nanotubos estão sendo cada vez mais usado como reforço em compósitos de alto desempenho. Chorume de partículas de nanosilica amorfa também tem sido produzido para se misturar ao cimento ou ao concreto, visando melhorar a resistência de hidratação e auto-compactação do concreto novo, ou para aumentar a sua resistência, desempenho e durabilidade [ZHAN, G.D., 2003].

Materiais nanoparticulados também têm demonstrado um significativo potencial na proteção e sustentabilidade do meio ambiente. Uma variedade de nanopartículas têm sido empregadas em processamento de produtos químicos para reduzir os resíduos, substituição de materiais tóxicos, bem como para o tratamento ou mitigação de poluentes no meio ambiente. Por exemplo, revestimentos baseados em nanopartículas de TiO_2 podem capturar e absorver poluentes orgânicos e inorgânicos no ar, por um processo fotocatalítico. Para citar um exemplo, a cobertura com esse material, de 7000 m² de superfície de uma estrada em Milão, em 2002, resultou na redução de 60% na concentração de óxidos de nitrogênio na atmosfera, ao longo da estrada [<http://www.greenbiz.com/news/printer>].

Resultados de pesquisas também têm demonstrado que nanopartículas bimetalicas, tais como Fe / Pd, Fe / Ag, ou / Pd Zn, podem servir como potentes redutores e catalisadores para uma grande variedade de contaminantes ambientais comuns [MASCANGIOLI, T. e ZHANG, W.X., 2003].

A seguir procuramos evidenciar algumas das mais promissoras aplicações da nanotecnologia que estão sendo desenvolvidas ou já estão hoje disponíveis e empregadas na indústria da construção, objetivando enfatizar a importância dessa nova era tecnologia para a engenharia civil e para a sustentabilidade do meio ambiente.

3.2 NANOTECNOLOGIA APLICADA AO CONCRETO

A indústria da construção usa concreto em larga escala. Para se ter uma dimensão do seu consumo cita-se que cerca de 14 bilhões de toneladas foram usados mundialmente, em 2007, em obras de infraestruturas e em edificações em geral [The European Cement Association, 2008]. Talvez, por essa razão, e

associado aos avanços feitos na nanociência dos materiais cimentícios, essa é a aplicação da nanotecnologia mais pesquisada e empregada em todos os países.

O concreto é um material frágil, caracterizado por uma resistência à tração extremamente fraca, um problema que tem sido preocupação constante para aplicações estruturais. O concreto é composto de materiais sólidos granulados de diferentes tamanhos, contendo partículas de 300 μm a 32 mm, separadas por espaços que cobrem grandes intervalos, os quais caracterizam a sua porosidade. As suas propriedades são basicamente definidas pelo arranjo global dessas partículas na mistura [A.M. NEVILLE, 2000].

Entretanto, o concreto deve ser entendido como um material de estrutura macro, fortemente influenciada pelas suas nano-propriedades, e compreendê-lo neste novo nível, está levando a novos caminhos para a melhoria da sua qualidade, em termos de resistência, durabilidade e monitoramento inclusive. A figura 18 mostra uma imagem obtida com um microscópio AFM (*Atomic Force Microscope*) da nanoestrutura do C-S-H cristalizada em substrato de calcita.

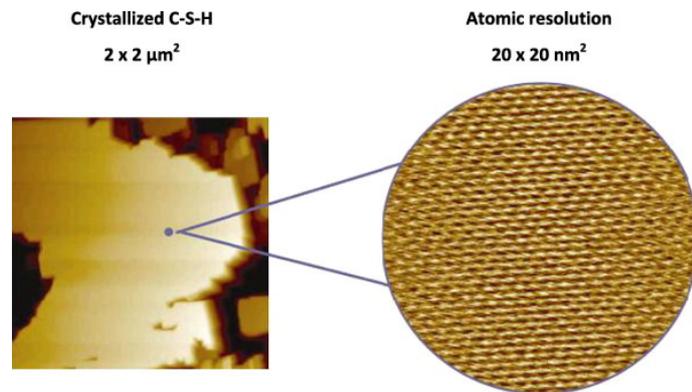


Figura 18: Estrutura em nano escala do C-S-H cristalizado em substrato de calcita obtida pelo AFM (Ca/Si = 0,9).

Fonte: American Ceramic Society Bulletin, 2005.

As propriedades do concreto em seu estado inicial, como fluidez e trabalhabilidade, são regidas pela distribuição e tamanho das partículas, enquanto que as propriedades do concreto no estado endurecido, como resistência e durabilidade, são afetadas tanto pela granulação das partículas como também pelo seu arranjo ou agrupamento no agregado [G. Hüsken and H.J.H. Brouwers, 2008].

Uma forma elementar de melhorar a qualidade do concreto é reduzir a sua porosidade ou aumentar o seu nível de compactação. Isto é exatamente o que pode

ser alcançado com a adição das nanopartículas à massa do material, como veremos a seguir.

3.2.1 A Nano-sílica

Sílica (SiO_2) está presente em concreto convencional, como parte da composição do cimento. No entanto, um dos avanços proporcionados pelo estudo do concreto em nanoescala é que o adensamento de partículas no concreto pode ser melhorado com o uso de nano-sílica, que leva a uma maior compactação da sua nanoestrutura, resultando em melhores propriedades mecânicas. A adição de nano-sílica aos materiais à base de cimento também pode controlar a degradação da reação fundamental do concreto C-S-H (*cálcio-silicate-hydrate*), causada pela lixiviação de cálcio na água, bem como a penetração da água no bloco e, portanto, contribuir para a melhoria na durabilidade.

O concreto exige excelente capacidade de enchimento e adequada resistência à segregação, mas isto não significa ter alta resistência e boa durabilidade, como critérios de desempenho significativos. De uma forma geral, as pesquisas convencionais com concreto consideram a adição de substâncias ativas para melhorar as suas propriedades mecânicas, como cinzas, escória granulada de alto forno, calcário, etc.[C. Fava et. al., 2003].

A permeabilidade do concreto é definida como o movimento de líquido ou gás, sob gradiente de pressão constante através da sua estrutura. É uma propriedade que depende do arranjo geométrico e características dos materiais que compõem o concreto. Essa permeabilidade é influenciada pela solidez e porosidade da massa hidratada, na matriz de cimento. Apesar de constituir uma rede porosa, a permeabilidade da massa é baixa, embora a capilaridade dos poros forme espaços relativamente grandes entre os grãos de cimento. Como a resistência e a permeabilidade à água estão sempre juntas para afetar o desempenho final do concreto é essencial a avaliação das propriedades mecânicas considerando-se os vários tipos de esforços, juntamente com as propriedades físicas do concreto.

A literatura reporta que ainda existem poucos trabalhos incorporando nanopartículas em amostras de concreto, com o objetivo de conseguir melhores propriedades físicas e mecânicas, sendo que a maioria deles está concentrada no uso de nanopartículas SiO_2 [Y. Qing, Z. Zenan, S. Li, C. Rongshen, J. Wuhan, 2008]. Algumas obras mencionam, também, a utilização de nano- Al_2O_3 , nano-

Fe_2O_3 e nanopartículas de óxido de zinco-ferro. Entretanto, todas as experiências têm demonstrado que a utilização de nanopartículas em concreto melhora as suas propriedades mecânicas, além da melhoria na microestrutura de poros do concreto.

Tem sido demonstrado que as nanopartículas SiO_2 melhoram a resistência do concreto [T. Ji, 2005], aumentam a resistência à permeabilidade da água [K.P. Chong, E.J. Garboczi, 2002] e ajudam a controlar a lixiviação de cálcio [J.J. Gaitero, I. Campillo, A. Guerrero, 2008], que está intimamente associada com vários tipos de degradação do concreto. Além disso, as nanopartículas de SiO_2 provocam as reações de hidratação do C_3S como resultado da grande superfície e da alta reatividade das nanopartículas [Y. Qing, Z. Zenan, S. Li, C. Rongshen, J. Wuhan, 2008].

A adição de nanopartículas SiO_2 ao concreto é muito mais eficiente do que o resultado obtido com pó de sílica. A adição de 10% de nanopartículas SiO_2 com agentes dispersantes, aumenta a resistência à compressão em compósitos cimentícios, com 28 dias, em até 26%, comparado com um aumento de apenas 10%, com a adição de 15% de pó de sílica [Y. Qing, Z. Zenan, S. Li, C. Rongshen, J. Wuhan, 2008]. Mesmo em pequenas quantidades a adição de nanopartículas SiO_2 aumenta a força à resistência de compressão em 10% e a resistência à flexão em 25%. No entanto, estes resultados dependem do método de produção e das condições de síntese das nanopartículas de SiO_2 (por exemplo, proporções molares dos reagentes, o tipo de meios de reação, e da duração da reação para o método sol-gel) e do fato de que a dispersão das nanopartículas SiO_2 na massa tem um papel importante. As nanopartículas de SiO_2 não só se comportam como agentes para melhorar a microestrutura, mas também, como um ativador para acelerar as reações pozolânicas do compósito [K.L. Scrivener, R.J. Kirkpatrick, 2008].

Para ilustrar os benefícios da utilização da nano sílica num compósito cimentício, reportamos aqui uma síntese dos resultados experimentais obtidos por Ali Nazari e Shadi Riahi (2010) em seu artigo intitulado "*The role of SiO_2 nanoparticles and ground granulated blast furnace slag admixtures on physical, thermal and mechanical properties of self compacting concrete*". [www.sciencedirect.com], 2010].

O objetivo do seu trabalho foi investigar a influência na resistência e permeabilidade da água no concreto com a incorporação de nanopartículas SiO_2 ,

adicionadas em substituição a uma parte de cimento Portland. Além disso, a estrutura dos poros, propriedades térmicas e microestrutura das amostras de concreto foram avaliadas. Para realização do experimento, foram preparadas diversas amostras com uma quantidade constante de policarboxilato super plastificante. Foi usado cimento Portland comum, em conformidade com a norma internacional ASTM C150, cujas propriedades químicas e físicas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades do cimento Portland (%peso)

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Perda/ ignição
Cimento	21,89	5,3	3,34	53,27	6,45	3,67	0,18	0,98	2,21

A distribuição padrão de nanopartículas do cimento empregado, está ilustrada na figura 19. Foram usadas nanopartículas SiO₂, com tamanho médio de 15nm e concentração volumétrica de 45m² /g.

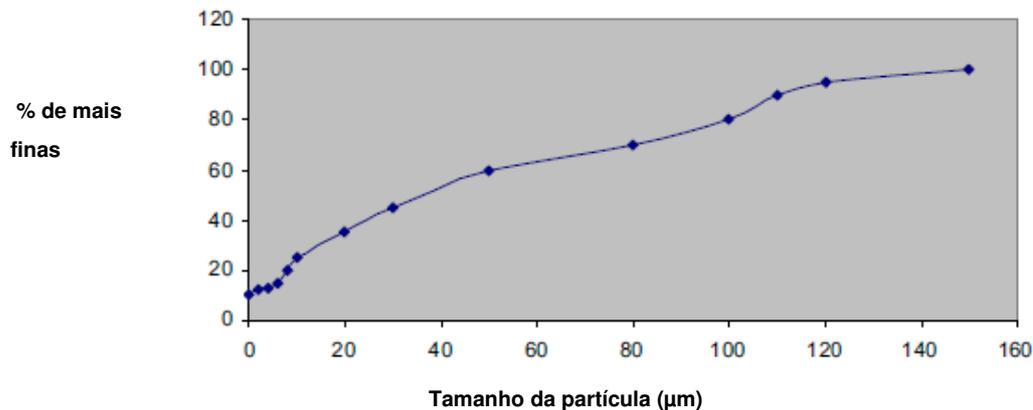


Figura 19: Distribuição de partículas no cimento Portland.

As propriedades das nanopartículas SiO₂ são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades da nano-SiO₂.

Diâmetro (nm)	Concentração volumétrica (m ² /g)	Densidade (g/cm ³)	Pureza (%)
15±3	165±17	<0.15	>99.9

Os diagramas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de difração por raios X (XRD) das nanopartículas SiO₂ são mostrados nas Figuras 20 e 21.

Na produção do concreto, foi utilizado calcário triturado com cascalho (proporção de 4/12) e dois tipos de areia: areia grossa 04 e outra areia com alto teor de partículas finas ($<0,063$ mm), cujo principal objetivo foi o de fornecer um maior volume de materiais finos para melhorar a estabilidade do concreto puro. Uma porção de escória de alto forno foi utilizada como substituto parcial do cimento Portland. Também foi usada na experiência, para melhorar a trabalhabilidade do concreto, mistura de policarboxilato com a adição de polietileno condensado (Glenium C_3O_3 SCC),

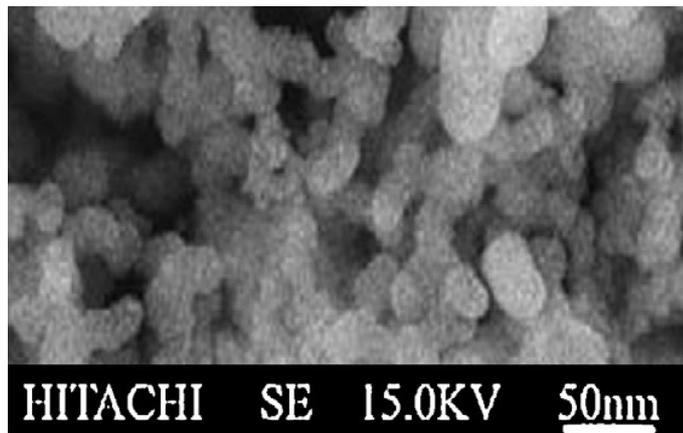


Figura 20: Micrografia MEV das nanopartículas de SiO_2 .

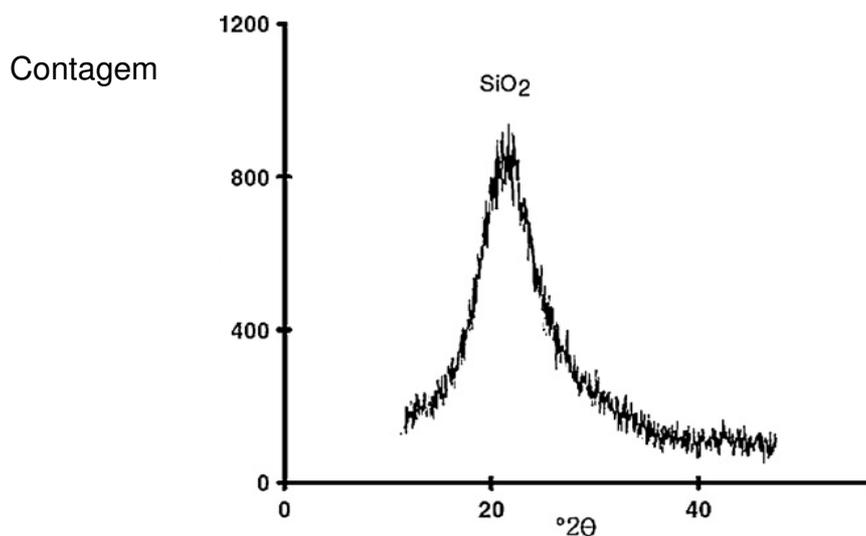


Figura 21: Análise de DRX das nanopartículas de SiO_2 .

No total, duas séries de misturas foram preparadas em laboratório de ensaios:

- ✓ uma série CO-GGBFS, de composições de cimento/escória de auto forno, obtida com 19,2% de agregados de calcário, moído de tal forma que apresentasse partículas finas e ultrafinas, e GGBFS com 0%, 15%, 30%, 45% e 60% em substituição ao cimento Portland;
- ✓ outra série N-GGBFS foi preparada com diferentes conteúdos de nanopartículas SiO_2 , com tamanho médio de partícula de 15 nm. As misturas foram preparadas com a substituição de parte do cimento por nanopartículas SiO_2 , em proporções de 1% a 4%. Para melhorar a trabalhabilidade do concreto fresco usou-se uma mistura de policarboxilato, em substituição a parte d'água. Em seguida, a nanosílica SiO_2 foi adicionada a mistura, e agitada em alta velocidade, por 3min. A relação de água para aglutinantes foi fixada em 0,40 em todas as misturas, sendo o conteúdo de aglutinante de 450 kg/m³. A mistura foi realizada à pressão ambiente. As proporções das misturas são apresentadas na tabela 3.

Tabela 3:

Designação da amostra	% de Nano-SiO ₂	Quantidades (Kg/m ³)	
		Cimento	Nano SiO ₂
C0-GGBFS0	0	450	0
C0-GGBFS15	0	450	0
C0-GGBFS30	0	450	0
C0-GGBFS45	0	450	0
C0-GGBFS60	0	450	0
N1-GGBFS	1	445.5	4,5
N2-GGBFS	2	441.0	9,0
N3-GGBFS	3	437.5	13,5
N4-GGBFS	4	432.0	18,0

Relação das amostras e % de de nano- SiO₂ e mix de concreto

A sequência de tratamento das amostras consistiu em homogeneizar a areia e os materiais cimentícios por 1min, usando uma batedeira e, em

seguida, adicionando a mistura aproximadamente 75% de água. Após o agregado ter sido introduzido, o superplastificante foi pré-dissolvido na água restante e então adicionado ao final da sequência de tratamento da mistura. O tempo total da operação, incluindo a homogeneização, foi de 5 minutos.

Foram realizados vários tipos de testes nas amostras preparadas, a saber:

- ✓ testes de avaliação da resistência
- ✓ testes de permeabilidade da água
- ✓ porosimetria por intrusão de mercúrio
- ✓ testes de condução calorimétrica
- ✓ análise termogravimétrica
- ✓ microscopia eletrônica de varredura (MEV)
- ✓ difração de raios X (XRD)

Os resultados obtidos neste estudo são resumidos nas tabelas 4-a, 4-b e 4-c, e comentados nos parágrafos seguintes.

Tabela 4-a: Avaliações de força e permeabilidade da água nos compósitos C0-GGBFS e N-GGBFS

Sample designation	SiO ₂ nanoparticles (%)	Compressive strength (MPa)			Split tensile strength (MPa)			Flexural strength (MPa)			Percentage of water absorption (%)		
		7 days	28 days	90 days	7 days	28 days	90 days	7 days	28 days	90 days	7 days	28 days	90 days
C0-GGBFS0	0	20.6	31.6	45.5	1.2	1.6	2.1	3.7	4.2	5.6	4.28	3.89	3.21
C0-GGBFS15	0	18.2	35.4	49.8	1.1	1.9	2.3	3.5	4.6	6.2	4.65	3.75	3.11
C0-GGBFS30	0	17.0	38.9	56.7	1.0	1.9	2.6	3.1	4.9	6.8	4.82	3.56	3.02
C0-GGBFS45	0	16.0	43.7	61.2	1.0	2.1	2.9	2.8	5.4	7.3	5.02	3.41	2.89
C0-GGBFS60	0	15.1	40.6	58.5	0.9	2.0	2.8	2.5	5.1	7.0	5.36	3.50	2.96
N1-GGBFS	1	23.6	55.9	71.5	1.5	2.6	3.5	4.4	6.4	8.4	4.1	1.89	1.13
N2-GGBFS	2	26.1	61.9	75.7	1.7	2.9	4	4.7	6.9	8.8	4.22	1.8	1.02
N3-GGBFS	3	30.7	66.8	82.3	2	3.1	4.5	5.4	7.7	9.5	4.31	1.67	0.88
N4-GGBFS	4	28.3	62.8	79.4	1.8	2.9	4.3	5	7.1	9.1	4.49	1.74	0.93

Tabela 4-b: Propriedades dos poros nos compósitos C0-GGBFS e N-GGBFS.

Sample designation	Total specific pore volume (mL/g)	Most probable pore diameter (nm)	Porosity (%)	Average diameter (nm)	Median diameter (volume) (nm)	Pore size distribution (mL/g (%))			
						Pore size distribution (mL/g (%))	Few-harm pores (20-50 nm)	Harmful pores (50-200 nm)	Multi-harm pores (>200 nm)
C0-GGBFS0	0.0323	16	9.14	11.6	25.7	0.0044	0.0098	0.0116	0.0041
C0-GGBFS15	0.0298	13	7.01	9.8	21.3	0.0036	0.0086	0.0095	0.0034
C0-GGBFS30	0.0284	13	6.88	9.3	20.9	0.0035	0.0084	0.0091	0.0033
C0-GGBFS45	0.0270	12	6.70	8.6	19.1	0.0030	0.0080	0.0083	0.0030
C0-GGBFS60	0.0279	13	6.76	8.9	19.6	0.0032	0.0082	0.0086	0.0031
N1-GGBFS	0.0236	10.1	6.06	7.4	16.8	0.0026	0.0070	0.0073	0.0027
N2-GGBFS	0.0224	9.2	5.9	6.7	16.2	0.0024	0.0064	0.0065	0.0024
N3-GGBFS	0.0213	9.2	5.81	6.0	15.5	0.0020	0.0060	0.0063	0.0022
N4-GGBFS	0.0219	10.1	5.85	6.3	15.8	0.0021	0.0063	0.0064	0.0023

Tabela 4-c: Resultados calorimétricos e perda peso (%) das pastas, na faixa de 110 a 650 ° C, aos 90 dias de cura, nos compósitos C0-GGBFS e N-GGBFS.

Sample designation	Total heat (kJ/kg)	First peak		Second peak		Weight loss in the range of 110–650°C (%)
		Time (h)	Rate (W/kg)	Time (h)	Rate (W/kg)	
C0-GGBFS0	411.7	3.5	0.99	29.6	5.55	14.4
C0-GGBFS15	399.6	3.4	0.94	27.4	5.43	15.6
C0-GGBFS30	381.2	3.2	0.91	27.1	5.41	15.8
C0-GGBFS45	364.2	3.0	0.82	26.5	5.23	16.3
C0-GGBFS60	371.2	3.1	0.85	27.0	5.30	16.0
N1-GGBFS	327.7	2.7	0.7	23.9	4.59	18.7
N2-GGBFS	312.8	2.5	0.65	23.6	4.46	19
N3-GGBFS	303.4	2.3	0.58	23.1	4.24	19.7
N4-GGBFS	306.9	2.4	0.63	23.5	4.37	19.4

1. Com a adição de nanopartículas de SiO₂ em até 3,0% do peso da mistura, as resistências à compressão, à tração e à flexão das amostras são aumentadas. Isto ocorre devido a maior formação de elementos hidratados em presença das nanopartículas de SiO₂;
2. Nanopartículas SiO₂ atuam como cargas nanométricas, preenchendo os espaços vazios, melhorando a resistência a permeabilidade da água no concreto nos períodos de 7 dias e 28 dias de cura. Aos 7 dias de cura, o percentual de absorção de água é aumentado pelo acréscimo de nanopartículas até 3,0%, uma vez que as amostras necessitam de mais água para uma rápida formação de elementos hidratados;
3. A adição de nanopartículas SiO₂ em até 3,0% acelera o aparecimento do primeiro pico, avaliado em testes de condução calorimétrica, o que pode estar relacionado com a aceleração na formação dos elementos hidratados do cimento;
4. A análise termogravimétrica mostra que as nanopartículas de SiO₂ podem aumentar a perda de peso das amostras, quando misturadas, em até 4%, à pasta de cimento. Foi constatado, por resultados DRX, que a formação mais rápida de elementos hidratados, na presença de nanopartículas de SiO₂, pode ser a razão da maior perda de peso da mistura;

5. A estrutura de poros do concreto contendo nanopartículas SiO_2 é melhorada com o aumento do conteúdo de todos os mesoporos e macroporos;
6. O aumento do teor de GGBFS até 45,0% resulta no aumento da força de tração. Tem sido observado que a utilização de escória de alto forno, em mais que 45,0% do peso, reduz a quantidade de CaO que é necessário para o hidróxido de cálcio, prejudicando a posterior transformação em C-S-H;
7. A estrutura de poros das amostras de concreto melhora com a adição de até 45,0% GGBFS. A porção em até 45,0 % de GGBFS pode acelerar o aparecimento do primeiro pico, conforme teste de condução calorimétrica, que está relacionada com a aceleração na formação de elementos hidratados no cimento.
8. A análise termogravimétrica mostra que a GGBFS, quando adicionada ao cimento em até 45,0%, pode aumentar a perda de peso das misturas.

3.2.2 Dióxido de Titânio (TiO_2)

Outro tipo de nanopartícula que pode ser adicionado ao concreto para melhorar suas propriedades é o dióxido de titânio (TiO_2). O dióxido de titânio é um pigmento branco muito utilizado devido ao seu brilho. Tem demonstrado oferecer uma excelente propriedade refletiva. A indústria química, por exemplo, usa nanopartículas dessa substância em bloqueadores solares para bloquear a luz UV.

O nano- TiO_2 provou ser muito eficaz para a auto limpeza do concreto e oferece o benefício adicional de ajudar a limpar o meio ambiente. Concretos contendo nano- TiO_2 atua por desencadear uma degradação fotocatalítica de poluentes produzidos por veículos e emissões industriais, como NO_x , monóxido de carbono, compostos orgânicos voláteis, clorofenóis, aldeídos, etc. Além de transmitir propriedades de auto-limpeza, alguns estudos têm mostrado que o TiO_2 nanométrico, pode acelerar o envelhecimento precoce de hidratação do cimento Portland, melhorar a resistência à compressão e à flexão e aumentar a resistência à abrasão do concreto.

Também apresenta propriedades esterilizantes. O TiO_2 nanométrico quando adicionado às tintas, cimentos e janelas de edifícios decompõe os poluentes orgânicos, compostos orgânicos voláteis e membranas bacterianas, através de sua

poderosa reação catalítica. Pode, portanto, reduzir os poluentes no ar, quando aplicado em superfícies externas.

Devido as suas propriedades hidrofóbicas, isto é, como um bom absorvedor de água, as nanopartículas de TiO_2 criam características de auto-limpeza de superfícies em que são aplicadas. O processo pelo qual isto ocorre é que a água da chuva é atraída para a superfície, criando a formação de lâminas de água, que recolhem os poluentes e partículas de sujeira, previamente decompostas, eliminando-as da superfície. Quando aplicado ao concreto, este fica com uma cor branca, e mantém essa sua brancura de forma muito eficaz, ao contrário de técnicas do passado onde eram usados concretos coloridos que se degradavam rapidamente.

Concretos auto-limpantes e anti-poluentes já estão sendo produzidos por várias empresas e utilizados na Europa e no Japão, em fachadas de edifícios e em materiais de pavimentação de estradas. A figura 22 mostra a Igreja do Jubileu (*"Dives in Misericordia"*), em Roma, construída com o concreto branco, com capacidade auto-limpante.



Figura 22: Igreja do Jubileu, em Roma.

Fonte: www.google.com.br/images

Quando aplicado em rodovias, as misturas de concreto/asfalto contendo soluções coloidais de nanopartículas TiO_2 são capazes de proporcionar alta redução de NO_x no seu entorno, devido as propriedades fotocatalíticas da mistura. Conforme relata a literatura, uma rua em Bergamo, Itália, pavimentada com 12.000 m^2 de compósito fotocatalítico foi capaz de proporcionar uma redução de 45% de poluentes do ar na sua vizinhança [BEELDENS A, 2007].

A figura 23 ilustra o processo de revestimento com misturas de cimento contendo soluções coloidais TiO_2 numa estrada em Tóquio, onde essa tecnologia está sendo usada em larga escala.



Figura 23: Usando o nano material TiO_2 fotocatalítico em capeamento de pista, para a redução da poluição: a esquerda mostra a aplicação do revestimento e a direita a estrada pronta, mostrando uma cor mais clara.

Fonte: www.google.com.br/images

Além de transmitir propriedades de auto-limpeza, alguns estudos têm mostrado que o TiO_2 nanométrico pode acelerar o envelhecimento precoce da hidratação do cimento Portland, melhorar a resistência à compressão e à flexão e aumentar a resistência à abrasão do concreto [JAYAPALAN AR et al, 2009].

Segundo algumas pesquisas, o uso de nanopartículas TiO_2 como substituto parcial do cimento, em até 3% do seu peso, pode acelerar a formação de gel C-S-H, como resultado do aumento da quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cristalino no início da hidratação e, conseqüentemente, aumentar a resistência à flexão e a estrutura de poros do concreto. O aumento do conteúdo das nanopartículas de TiO_2 acima de 3% provoca efeito oposto, reduzindo a resistência à flexão devido à diminuição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ao nível exigido para a formação de gel C-S-H e de outros tipos de nanopartículas perniciosas, dispersas aleatoriamente na matriz de concreto. (ALI NAZARI, 2010). A tabela 5 apresenta algumas das propriedades da nanopartícula TiO_2 .

Tabela 5: Propriedades da nano-TiO₂.

Diâmetro (nm)	Concentração volumétrica (m ² /g)	Densidade (g/cm ³)	Pureza (%)
15±3	155±12	<0.13	>99.9

A fadiga a flexão do concreto contendo nanopartículas TiO₂ para pavimentação foi avaliada experimentalmente por Li et al. (2007). Eles mostraram que o desempenho de fadiga à flexão dos concretos contendo nanopartículas TiO₂ é melhorado significativamente, influenciando a sua durabilidade, que também é aumentada. Em outro estudo, os mesmos autores mostram que a resistência à abrasão do concreto também experimenta aumento significativo, quando contém nanopartículas de dióxido de titânio [Li et al, 2006].

Segundo resultados experimentais obtidos de pesquisas realizadas por Ali Nazari et. al.(2010), a força de flexão do concreto aumenta com a adição de nanopartículas TiO₂, até um limite de 3,0% do peso do compósito de cimento e depois diminui, embora com 4,0% de nanopartículas de TiO₂, foram produzidas peças de concreto com muito maior resistência à flexão em relação a todas as outras C0-GGBFS usadas na experiência. A tabela 6 mostra a resistência à flexão de espécimes N-GGBFS após atingir 7, 28 e 90 dias de cura.

Tabela 6: Resistência à flexão de amostras de concreto C0-GGBFS e N-GGBFS

Sample designation	TiO ₂ nanoparticles (%)	Flexural strength (MPa)		
		7 days	28 days	90 days
C0-GGBFS0	0	3.7	4.2	5.6
C0-GGBFS15	0	3.5	4.6	6.2
C0-GGBFS30	0	3.1	4.9	6.8
C0-GGBFS45	0	2.8	5.4	7.3
C0-GGBFS60	0	2.5	5.1	7.0
N1-GGBFS	1	3.9	5.7	7.5
N2-GGBFS	2	4.2	6.2	7.9
N3-GGBFS	3	4.8	6.9	8.5
N4-GGBFS	4	4.5	6.3	8.1

Em outros trabalhos os mesmos autores demonstraram que, com o uso de até 4,0% de nanopartículas TiO₂ (% sobre o peso do compósito) no concreto, a resistência à flexão das peças pôde ser melhorada. No entanto, nestes trabalhos, o nível ótimo de 3,0% foi conseguido através da utilização de GGBFS, em substituição parcial de cimento. Assim, a quantidade de Ca (OH)₂ cristalino é reduzida e a quantidade de nanopartículas de TiO₂ ajuda a diminuir a formação de gel C-S-

H. Além de 3,0% de nanopartículas TiO_2 a resistência à flexão do compósitos N-GGBFS pode diminuir. A resistência à flexão reduzida pela adição de mais de 3% de nanopartículas TiO_2 , também pode ser justificada pelos defeitos gerados na dispersão de nanopartículas, o que faz com que zonas de fraqueza sejam criadas.

A maior resistência à flexão nas séries de misturas N-GGBFS, comparado com a série C0-GGBFS é devido ao rápido consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que rapidamente é formado durante a hidratação do Cimento Portland, especialmente em fases iniciais, como resultado da alta reatividade das nanopartículas TiO_2 . Em consequência, a hidratação do cimento é acelerada e um maior volume de produtos da reação é formado. As nanopartículas TiO_2 também recuperam a densidade de aglutinamento das partículas da mistura de cimento, resultando numa redução do volume de poros maiores na pasta de cimento.

Tabela 7 mostra que, com o aumento de nanopartículas de TiO_2 até 3%, o volume total de poros do concreto é diminuído, e o diâmetro médio de poros de concreto cai para a classe de poros menores, reduzindo a probabilidade de danos na estrutura.

Tabela 7: Propriedade dos poros das amostras de concreto C0-GGBFS e N-GGBFS

Sample designation	Total specific pore volume (ml/g)	Most probable pore diameter (nm)	Porosity (%)	Average diameter (nm)	Median diameter (volume) (nm)	Pore size distribution (ml/g (%))			
						Pore size distribution (ml/g (%))	Few-harm pores (20-50 nm)	Harmful pores (50-200 nm)	Multi-harm pores (>200 nm)
C0-GGBFS0	0.0323	16	9.14	11.6	25.7	0.0044	0.0098	0.0116	0.0041
C0-GGBFS15	0.0298	13	7.01	9.8	21.3	0.0036	0.0086	0.0095	0.0034
C0-GGBFS30	0.0284	13	6.88	9.3	20.9	0.0035	0.0084	0.0091	0.0033
C0-GGBFS45	0.0270	12	6.70	8.6	19.1	0.0030	0.0080	0.0083	0.0030
C0-GGBFS60	0.0279	13	6.76	8.9	19.6	0.0032	0.0082	0.0086	0.0031
N1-GGBFS	0.0256	11	6.59	8.0	18.3	0.0028	0.0076	0.0079	0.0029
N2-GGBFS	0.0244	10	6.41	7.3	17.6	0.0026	0.0070	0.0071	0.0026
N3-GGBFS	0.0232	10	6.32	6.5	16.9	0.0022	0.0065	0.0069	0.0024
N4-GGBFS	0.0238	11	6.36	6.9	17.2	0.0023	0.0069	0.0070	0.0025

Conforme observado, a tabela 7 apresenta o percentual de porosidade da estrutura, diâmetro médio e a mediana de diâmetros no volume de diferentes concretos. A regularidade da porosidade é semelhante ao do volume específico total de poros e a regularidade de diâmetro médio e da mediana (volume) é semelhante ao do diâmetro dos poros mais provável. Observando a distribuição do tamanho dos poros vemos que, com a presença de nanopartículas, o montante dos poros é diminuído, mostrando que a densidade do concreto é aumentada e a estrutura de poros melhorada.

A eficácia do nano-TiO₂ na melhoria da estrutura de poros de concreto aumenta na sequência: N1-GGBFS, N2-GGBFS, N4-GGBFS e N3-GGBFS. O mecanismo em que as nanopartículas melhoraram a estrutura de poros do concreto pode ser interpretado da seguinte forma [F. Puertas, 2005]: suponha que as nanopartículas estão uniformemente dispersas no concreto e cada partícula é contida em um padrão cúbico, de tal forma que as distâncias entre elas possam ser determinadas. Quando a hidratação começa, produtos hidratados difundem-se e envolvem as nanopartículas formando um núcleo. Se a quantidade de nanomaterial e as distâncias entre as nanopartículas são apropriadas, a cristalização será controlada, para ficar num estado adequado, por meio da restrição do crescimento dos cristais de Ca (OH)₂ pelas nanopartículas. Além disso, as nanopartículas localizadas na pasta de cimento podem ainda promover a hidratação do cimento, devido à sua alta atividade. Isso torna a matriz de cimento mais homogênea e compacta. Por conseguinte, a estrutura porosa do concreto é melhorada, tal como o concreto contendo nano- TiO₂ na proporção de 1% [F. PUERTAS, 2005].

Com o aumento do teor de nanopartículas de TiO₂, em mais de 3% em peso, a melhoria na estrutura de poros do concreto é reduzida. Isso pode ser atribuído ao fato de que a distância entre as nanopartículas diminui com o aumento do teor de nano- TiO₂, e de que os cristais de Ca (OH)₂ não podem crescer o suficiente, devido ao espaço limitado, ficando a quantidade de cristais insuficiente, fazendo com que a pequena relação de cristais para reforço de gel provoque um aumento da retração e fluência na matriz de cimento, relaxando a estrutura de poros da matriz de cimento [J. JAWED, 1983].

De uma forma geral, a adição de nanopartículas de TiO₂ melhora a estrutura de poros do concreto. Por um lado, as nanopartículas atuam como um enchimento para aumentar a densidade do concreto, reduzindo significativamente a sua porosidade. Por outro lado, as nanopartículas podem não só atuar como um ativador para acelerar a hidratação do cimento, em virtude da sua alta atividade, mas também como um núcleo na pasta de cimento, que faz com que os tamanhos de cristais de Ca (OH)₂ sejam menores e o tropismo mais estocástico.

Os resultados obtidos através de diversos experimentos, com a utilização de nano- TiO₂ em concretos podem ser resumidos como segue:

1. À medida que o conteúdo de nanopartículas de TiO_2 é aumentado até 3 % em peso, a resistência à flexão do concreto aumenta, devido a maior formação de elementos hidratados em presença das nanopartículas de TiO_2 .
2. Nanopartículas de TiO_2 até 3 % em peso pode acelerar o aparecimento do primeiro pico na condução calorimétrica, que está relacionada com a aceleração na formação de elementos no cimento hidratado.
3. A análise termogravimétrica mostra que as nanopartículas de TiO_2 poderiam aumentar a perda de peso das amostras quando parcialmente adicionadas ao cimento, até 3% em peso. A formação acelerada de produtos hidratados, em presença de nanopartículas de TiO_2 , pode ser a razão da maior perda de peso.
4. A estrutura de poros do concreto contendo nanopartículas de TiO_2 é melhorada e o conteúdo de todos os mesoporos e macroporos é aumentada.

A figura 24 mostra o resultado de uma análise microscópica de amostras de concreto adicionado com 3% nanopartículas de TiO_2 e cinzas de escória de auto forno (GGBFS). Observa-se na figura uma mistura mais compacta depois de uma cura mais prolongada, que indica uma rápida formação de gel C-S-H na presença de nanopartículas TiO_2 .

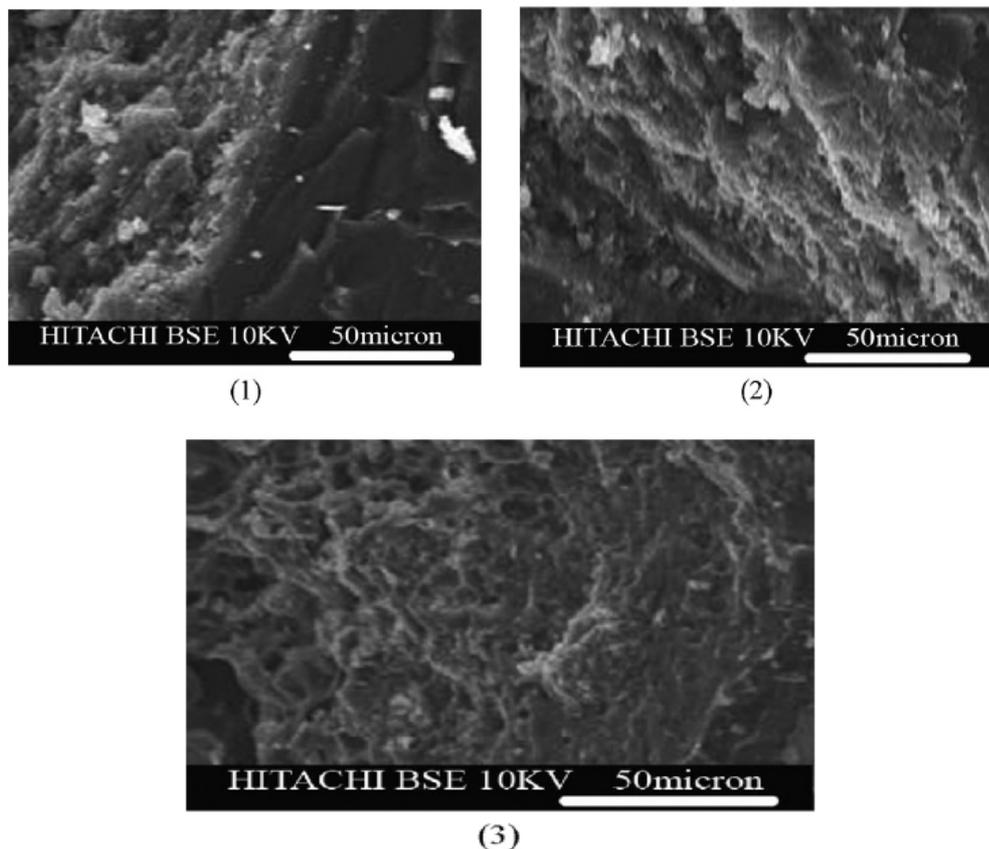


Figura 24: Micrografias das amostras de concreto com nano- TiO_2 aos 7 dias (1), 28 dias (2) e 90 (3) dias de cura.

3.2.3 Adição de Nanotubos de Carbono ao Concreto

No estágio atual da tecnologia, os recursos que têm sido amplamente utilizados visando controlar a fissuração no concreto e melhorar as suas características, é o emprego de pequenas fibras discretas como meio e reforço.

O comportamento pós-fissuração da tecnologia de reforço do concreto depende da capacidade de ligação das fibras. Uma grande variedade de fibras tem sido utilizada nas duas últimas décadas, incluindo o aço, vidro, carbono, e alguns materiais sintéticos [A. Bentur, 1990]. Essas fibras, geralmente, são orientadas aleatoriamente na matriz de concreto e, por isso, não conseguem suportar a resistência à tração de forma tão eficaz como barras de aço, mas são mais espaçadas e melhores no controle de rachaduras. A eficácia do reforço por fibras depende altamente das propriedades mecânicas e da geometria das fibras empregadas.

Outro tipo de nanomaterial que tem propriedades notáveis, é o nanotubo de carbono (NTC) e a nanofibra de carbono (NFC), considerado uma das maiores descobertas da nanotecnologia dos últimos tempos, o que tem provocado o desenvolvimento de várias pesquisas ao redor do mundo, buscando investigar os benefícios da adição NTC/NFC ao concreto.

Com os benefícios simultâneos de alta proporção e baixa densidade de massa, os CNT e NFC podem reforçar o concreto de forma mais eficaz do que as fibras convencionais, fornecendo uma área de contato interfacial com a matriz extremamente grande, e ainda com o benefício de ser bem mais leves.

Em 1991, Sumio Iijima comprovou a existência dos nanotubos, outra família de formas elementares de carbono. Os primeiros tipos observados foram aqueles formados por paredes múltiplas (NTCPM) ou múltiplas camadas de folhas de grafeno enroladas em forma cilíndrica, conforme ilustra a figura 25-a. Dois anos depois, descobriu-se os nanotubos de parede simples (NTCPS) ou de uma única camada (figura 25-b) [Capaz e Chacham, 2003].

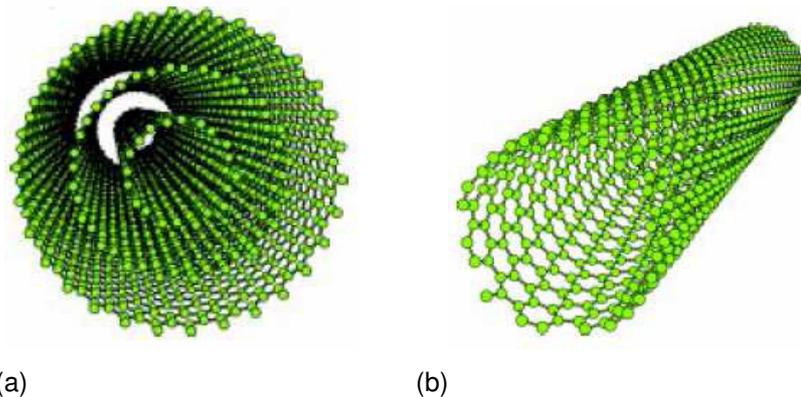


Figura 25: (a) Nanotubo de paredes múltiplas (NTCPM), (b) Arranjo de átomos de carbono em uma folha de grafite.

Fonte: Capaz e Chacham, 2003.

Por terem diâmetros muito menores que o comprimento de onda da luz visível, os nanotubos são individualmente invisíveis, mesmo se observados através de potentes microscópios ópticos. É necessário o uso de microscópios eletrônicos para que eles possam ser visualizados individualmente. Em grande quantidade, os nanotubos unem-se uns aos outros e formam feixes que se enovelam em um material que pode ser visto a olho nu, tendo assim, um aspecto de fuligem (Capaz e Chacham, 2003).

O nanotubo de carbono é visto, atualmente, como o material de maior resistência mecânica conhecido, principalmente pela sua resistência à deformação e à quebra [BELISÁRIO, 2002]. Quando implementado como uma estrutura de forma texturizada e aglomerada, produz materiais cinco vezes mais leves e vinte vezes mais resistentes que o aço, além de ser capaz de operar sob temperaturas três vezes mais elevadas. [Chaves, 2002].

Para a formação dos nanotubos, uma folha de grafeno é enrolada, em dimensões nanométricas, com a cavidade interna oca. Segundo os físicos Hamada, Sawada e Oshiyama (2003), há incontáveis maneiras de se enrolar uma folha de grafeno para se formar um nanotubo de única camada, como é mostrado na figura 81. Para enrolar um nanotubo, basta unir um dos átomos de carbono – indicado como '0' (zero) na figura 26-a, a qualquer outro átomo colorido. Pela união do átomo 0 (zero) a qualquer um dos átomos azuis, tem-se o nanotubo ziguezague, cujo nome se dá pela formação de uma linha sinuosa das ligações químicas entre os átomos, ao longo da circunferência do tubo (figura 26-b). Se o 0 (zero) for unido a qualquer um dos átomos vermelhos, obtém-se um nanotubo poltrona (figura 26-c), que tem esse nome pelo fato de as ligações formarem uma linha que lembra o formato de tal móvel. E, por último, unindo-se o átomo 0 (zero) a qualquer um dos átomos verdes, tem-se um nanotubo espiral (figura 26-d). Esta é a denominação para aqueles que não são nem ziguezague e nem poltrona (Capaz e Chacham, 2003). Esses três tipos de nanotubos são também conhecidos como zig-zag, *armchair* e *chiral*, respectivamente.

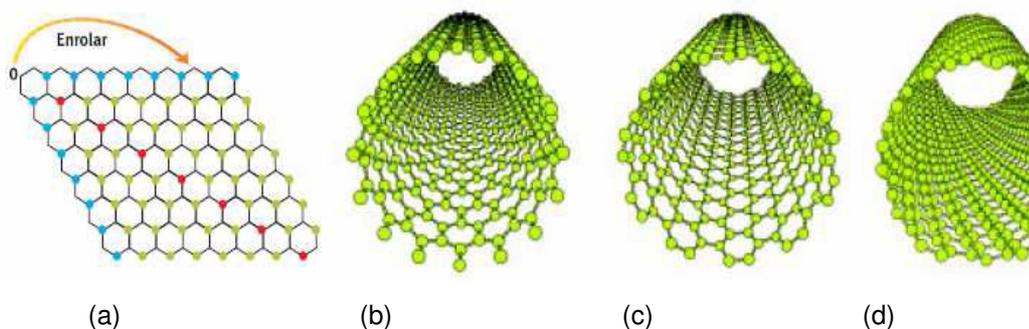


Figura 26: Enrolamento de uma folha de grafeno.

(a) Folha de grafeno aberta. (b) Nanotubo tipo ziguezague. (c) Nanotubo tipo poltrona. (d) Nanotubo tipo espiral

Fonte: Capaz e Chacham, 2003.

A direção de formação dos nanotubos está relacionada à propriedade denominada quiralidade. Esta pode ser entendida como a forma pela qual os átomos se ligam, deixando pontas (ou não) nas extremidades do nanotubo. O ângulo formado por essas pontas é conhecido por ângulo quiral e pode variar de 0 (zero) para nanotubo perfeitamente enrolado (tipo zig-zag) a 30° para o tipo *armchair*. A figura 27 ilustra o processo. Sendo assim, a quiralidade, que retrata o enrolamento intrínseco da folha de grafeno, é responsável, em grande parte, pelo mecanismo de quebra de um nanotubo de carbono. [www.inovacaotecnologica.com.br, 2006].

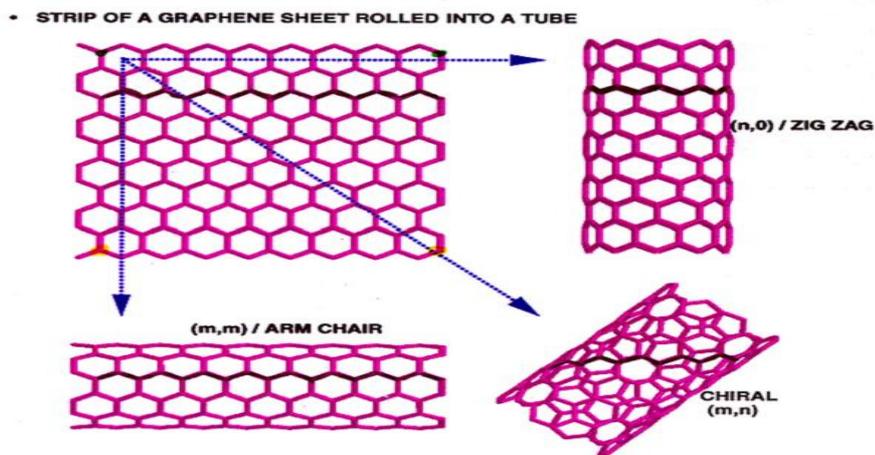


Figura 27: Possíveis formações de NTCPS com relação à quiralidade.

Fonte: M. Brehob "The Potencial of Carbon-based Memory Systems, IEEE 1999.

Para se ter uma ideia da capacidade dos nanotubos sob o aspecto mecânico, a tabela 8 fornece uma comparação entre os tipos de NTC, o aço inoxidável e o *kevlar*.

Tabela 8: Comparação de propriedades mecânicas.

Material	Módulo de Young (TPa)	Resistência à tração (GPa)	Alongamento até ruptura (%)
NTCPS	~1 (de 1 a 5)	13-53	16
NTCPS <i>Armchair</i>	0,94	126,2	23,1
NTCPS <i>Zig-zag</i>	0,94	94,5	15,6-17,5
NTCPS <i>Chiral</i>	0,92	-	-
NTCPM	0,8-0,9	150	-
Aço inoxidável	~0,2	~0,65-1	15-50
<i>kevlar</i> (1)	~0,15	~3,5	~2

Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube.

Nota: (1) Fibra sintética muito resistente e leve, usada na fabricação de cintos de segurança, coletes à prova de bala, construções aeronáuticas, cordas e vibradores.

Pela tabela 8, observa-se que o nanotubo de parede simples possui valor de módulo e resistência à tração superior aos do aço, o que mostra o bom desempenho do nanotubo à tração.

As investigações sobre os compósitos CNT/NFC e concreto estão em um estágio relativamente novo e, em consequência, pequena quantidade de trabalhos sobre a eficácia dos nanotubos de carbono no reforço da resistência à tração e resistência do concreto tem sido publicada.

Algumas pesquisas já realizadas comprovaram o bom desempenho das nanopartículas de nanotubos quando adicionadas a argamassas de cimento e a concretos. Devido ao seu tamanho minúsculo, tais partículas contribuem para o preenchimento de vazios e, conseqüentemente, para a melhoria de diversas propriedades desses materiais.

Campillo et al. (2003) testaram um composto de cimento com CNT, sob compressão e descobriram que os nanotubos de carbono tipos NTCPs e NTCPM aumentam a resistência da pasta de cimento puro em 6% e 30%, respectivamente. Além disso, Li et al. (2005) demonstraram que, com o uso de nanotubos NTCPM com a superfície tratada por ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3), melhorou substancialmente a força de compressão e a resistência à flexão do cimento em 19% e 25%, respectivamente. Estes resultados indicam a potencialidade do uso de nanotubos de carbono como reforço de concreto.

A adição de pequenas quantidades de NTC à argamassa, por exemplo, em torno de 1% do peso da mistura, pode melhorar substancialmente as suas propriedades mecânicas. Nanotubos de paredes múltiplas (NTCPM) apresentam melhor desempenho, tanto em relação a resistência à compressão (+ 25 N/mm²) como a resistência à flexão (+ 8 N/mm²), comparado ao que se obtém com amostras de referência, sem reforço.

Os nanotubos de carbono (NTC), bem como as nanofibras de carbono (NFC) são candidatos em potencial para uso como nano-reforços em materiais à base de cimento. Esses nano materiais exibem força extraordinária, com módulos de elasticidade da ordem de TPa (Terapascal) e força de tensão na faixa de GPa (GigaPascal), apresentando propriedades eletrônicas e químicas próprias [D. SRIVASTAVA, C. WEI and K. CHO, 2003]. Portanto, parecem estar entre os

nanomateriais mais promissores para melhorar as propriedades mecânicas de materiais cimentícios e sua resistência à propagação de trincas e outras anomalias, apresentando ainda novas propriedades, como proteção contra radiações eletromagnéticas e capacidade de auto-deteção [G.Y. Li, P.M. Wang and X. Zhao, 2007]. Ao contrário dos nanotubos, as nanofibras de carbono (figura 28) apresentam numerosas bordas planas, expostas ao longo da superfície, que facilitam as interações físicas e químicas com as outras substâncias no meio e apresentam menor custo de produção comparado com os NTC.

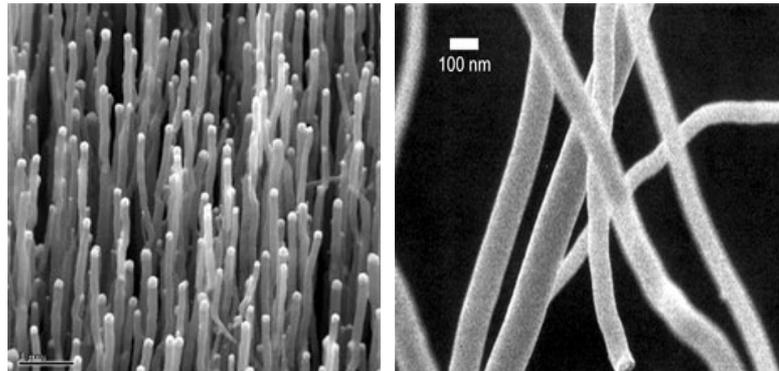


Figura 28: Imagens de Microscopia Eletrônica de nanofibras de carbono crescidas mediante próximos catalíticos.

Fonte: www.madrimasd.org

Um dos principais desafios para o uso dos NTC/NFC é obter a sua adequada dispersão, ou seja, produzir uma distribuição uniforme na argamassa, parte devido à sua alta hidrofobicidade e, em parte devido à forte atração interna do próprio material.

A incorporação das propriedades mecânicas do NTC e da NFC, em compósitos de cimento, apesar de ser uma atividade complexa, tem sido obtida uma boa interação entre esses nanomateriais e as fases do composto de cimento (Figura 29), resultando num bom potencial para a correção de fissuras e melhoria da resistência à tensão do concreto. Vários métodos têm sido investigados para melhorar a dispersão e ativar a superfície das nanopartículas de carbono, a fim de melhorar a interação das superfícies das partículas existentes na mistura, avaliar a proporção da mistura física ideal e / ou a necessidade de utilização de outras substâncias aditivas pra melhorar a ligação dos materiais.

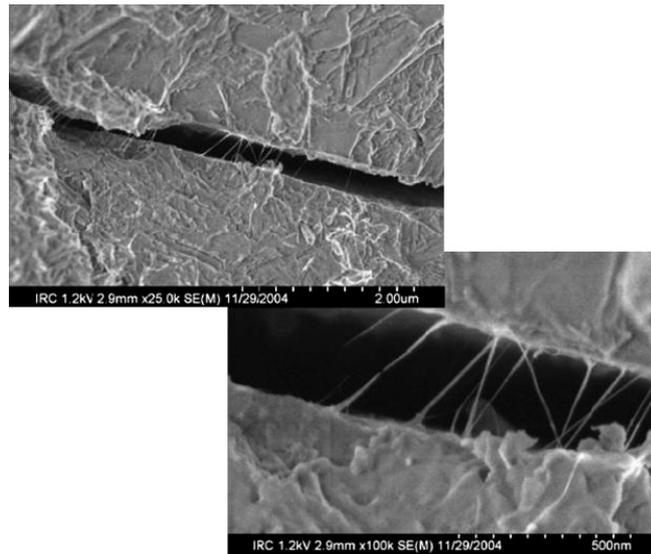


Figura 29: Fissuras observadas em composto de NTC-cimento.

Fonte: The 3rd International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications, 2005.

Makar et al. [2003] foram os primeiros a indicar, através de medições de dureza, que os nanotubos de carbono podem afetar a hidratação do cimento em estado inicial e que um forte vínculo é possível entre pasta de cimento e os nanotubos de carbono.

Para ilustrar os benefícios da utilização dos nanotubos de carbono num compósito cimentício, reportamos aqui os resultados experimentais obtidos por Lai Yin Chan e Bassem Andrawes (2009) em seu artigo intitulado *“Finite element analysis of carbon nanotube/cement composite with degraded bond strength”*. [www.sciencedirect.com, 2009].

O experimento de Lai e Bassem foi conduzido para investigar a eficácia dos nanotubos de carbono, uniformemente dispersos e aleatoriamente orientados, usados como reforço de compósitos cimentícios. Três pontos de testes de flexão foram realizados, a 13m, 26 mm e 165 mm das vigas, para comparar as respostas à flexão entre uma viga de cimento puro, comparado com uma viga de composto CNT / cimento.

Os nanotubos de carbono utilizados neste trabalho foram os NTCPM industrializados, com grau de pureza de 90% e uma concentração de 0,25% em relação ao peso total da pasta de cimento. Como a dispersão é um problema bem reconhecido no que diz respeito à mistura de nanotubos de carbono em água ou em

solventes orgânicos, 20% de polivinilpirrolidona (PVP) foram adicionados ao a mistura para ajudar a separar os nanotubos de carbono e a técnica de sonicção foi empregada para obter uma dispersão satisfatória. Com a utilização do ultrassom para dispersar os nanotubos de carbono em água, obteve-se três tipos de feixe com uma relação água-cimento de 0,4. A mistura NTC/ água foi dividida em seis pequenas porções, e cada uma foi sonicada por 4 h em primeira instancia o que intensificou a energia do ultrassom de entrada. Depois disso, as seis porções foram misturadas e foram sonicadas novamente por um dia e meio, para que se pudesse obter uma mistura uniforme.

A figura 30 mostra a mistura antes e depois do ultrassom. Após o processo de ultrassom, a mistura de nanotubos e água foram adicionadas ao cimento, e homogeneizada em uma bateadeira elétrica durante 5 minutos. O produto final foi colocado em moldes de madeira de 13x26x165 mm, foram compactados por uma haste de compactação.

As amostras foram curadas em um quarto úmido por 24 horas, antes de serem removidas dos moldes. Depois de retiradas dos moldes, as peças foram mantidas na sala úmida por 13 dias. Por último, foram testadas as três vigas na idade de 14 dias (fig.30-c). Para servir como referencial uma viga de cimento puro foi produzida e curada com as amostras, pelo mesmo período de tempo como as amostras.

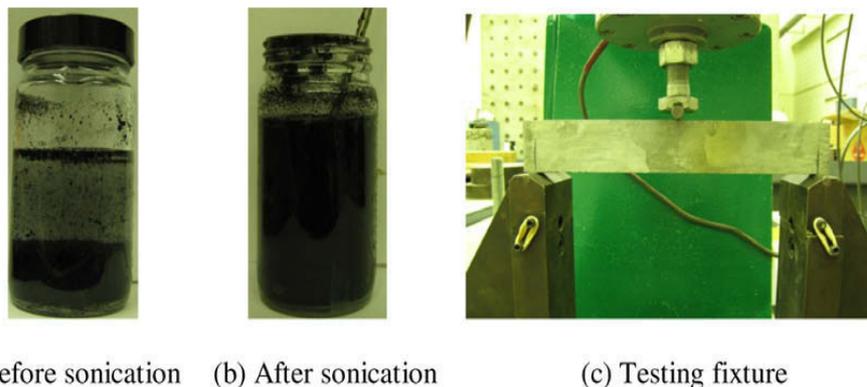


Figura 30: Experimento para testes de flexão em vigas mistas NTC/cimento.

As curvas da carga versus deflexão média, mostradas na figura 31, comparam os comportamentos da viga de cimento puro com as três vigas compostas CNT / cimento.

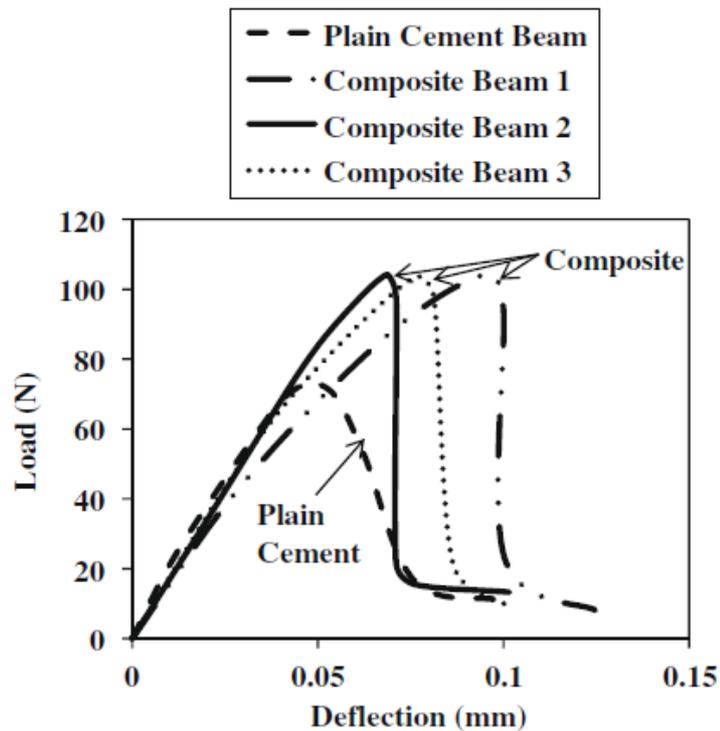


Figura 31: Gráfico de deformação média em função da carga, obtido nos testes de flexão em três pontos das vigas de cimento reforçado com NTCPM e viga de cimento puro.

Os resultados obtidos são suficientes para demonstrar que houve melhoria significativa, tanto na resistência à flexão, quanto na resistência à tenacidade, devido ao efeito de reforço do cimento com os nanotubos de carbono. Ao avaliar o pico da carga suportada pelos dois tipos de amostras de vigas, verificou-se que os nanotubos de carbono aumentaram a capacidade de carga em 47%. Além disso, a dureza representada pela área sob as curvas de carga-deflexão das três vigas do compósito, foi superior, em média, em 25%, comparada com a viga de cimento puro. Os resultados experimentais são promissores mesmo com o uso de apenas 0,25% de nanotubos de carbono. É um grande incentivo para que se façam investigações mais aprofundadas sobre o potencial dos compósitos NTC e cimento.

Os resultados obtidos com essa experiência, bem como em outros exemplos realizados no Brasil e no exterior, comprovam a grande eficácia do uso de nanotubos e nanofibras de carbono para melhorar a qualidade do concreto em construções em geral. Todavia, é sempre enfatizado que ainda há necessidade de novos estudos nesta área para entender o comportamento pleno da estrutura de cimento com o reforço desses nanomateriais.

3.3 NANOTECNOLOGIA APLICADA EM PAVIMENTAÇÃO

Não é sem motivos que existe uma grande expectativa mundial com o uso de nanotecnologia para utilização em produtos asfálticos. Nos Estados Unidos, os investimentos em infraestrutura de transporte respondem por 7% do Produto Interno Bruto (PIB), segundo a *National Asphalt Pavement Association* [NAPA, 2007]. Mais de 550 milhões de toneladas de asfalto são produzidos anualmente e aplicados em serviços de pavimentação. O aumento das cargas e de volume de tráfego, combinado com o aumento do custo do asfalto, levam a uma necessidade urgente de produzir asfaltos de qualidade bem superior aos convencionais, de tal forma a aumentar a segurança e a vida útil das estradas. E o caminho para que isso seja obtido é o uso de tecnologias modernas como “a nanotecnologia”, que se propõe a modificar a estrutura dos compósitos asfálticos em níveis nanoscópios. A figura 32 ilustra a evolução, em escala de comprimento, de um material asfáltico, da escala macro até a quântica.

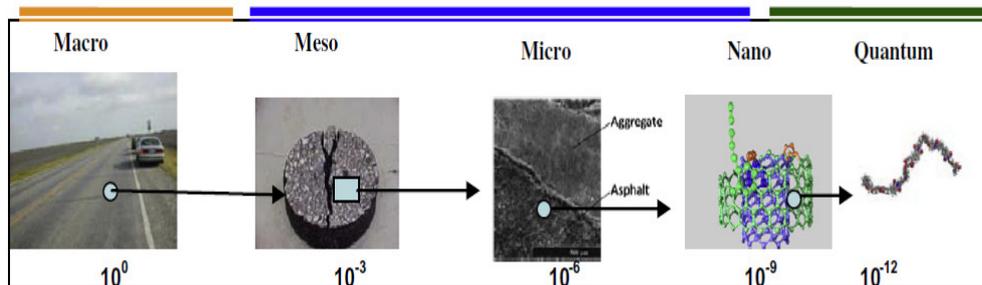


Figura 32: Ilustração da evolução das diferentes dimensões do asfalto.

Os engenheiros estão interessados em propriedades dos materiais a níveis macro e meso, mas os fenômenos em nano escalas, micro escala e escala quântica, fornecem importantes informações para as interações consideradas subjacentes, definindo o comportamento físico-químico dos materiais. Com o uso da nanotecnologia as misturas asfálticas podem ser preparadas com a adição dessa categoria de materiais, como a nanoargila, nanotubos ou nanofibras de carbono, e tratadas com compactadores giratórios.

Asfaltos são compostos, basicamente, de uma mistura bastante porosa de agregados irregulares, unidos com hidrocarbonetos. Asfaltos modificados com a introdução de polímeros têm sido cada vez mais utilizados na última década, visando melhorar a resistência da pavimentação, minimizando o nível de fissuração e o de

deformação por fadiga, provocado por baixas e altas temperaturas [Sibal A, 2000]. Apesar das melhorias alcançadas no desempenho do asfalto, através da utilização de polímeros, devemos entender o que a nanotecnologia oferece para melhorar o desempenho do pavimento de asfalto.

Idealmente o asfalto deve possuir duas características básicas:

1º rigidez relativa em altas temperaturas (verão) para suportar o efeitos das contrações e dilatações;

2º grande capacidade de adesão entre o asfalto e de agregados na presença de umidade, para reduzir a deformação da pavimentação.

Em pesquisas realizadas com a adição de pequenas porcentagens de nanoargila em asfalto puro, com o objetivo de produzir um compósito com uma propriedade de ligação que fosse menos suscetível à deformação em altas temperatura e a rachaduras em baixas temperatura, foram obtidos resultados animadores, que comprovaram que o nano asfalto modificado melhora a resistência à fadiga e a durabilidade da pavimentação [ZHANPING YOU, 2010].

Silicatos em camadas são amplamente utilizados em matrizes poliméricas, para melhorar as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos. Um tipo de silicato em camadas, frequentemente usado, é a montmorillonita (MMT), que tem estrutura em camadas 2:1, consistindo de dois tetraedros de sílica, entremeados com um octaedro de alumina. Roy et al. [2007] aumentaram a resistência à compressão e ao cisalhamento de polímeros termoplásticos, utilizando como reforço apenas uma pequena porcentagem de nanoargila.

Quando o polímero penetra entre as camadas adjacentes da nanoargila, o espaçamento existente é aumentado, tendo como morfologia resultante uma estrutura intercalada [Ke YC, 2005]. Ocorre um fenômeno denominado de morfologia esfoliada, quando as plaquetas de argila ficam completamente separadas devido à penetração profunda do polímero, o que pode ser obtido através de várias técnicas de dispersão. Em combinação com nanoargila, outros agentes, como o silano (SiH_4), são utilizados como elementos de dispersão da nanoargila, para formar uma estrutura estável. O silano também ajuda a reforçar a ligação da nanoargila com a matriz polimérica.

Na fabricação de nanocompósitos de asfalto, a nanoargila é inicialmente dispersa em solventes orgânicos, como o isopropanol, e adicionada certa quantidade de silano, como agente de ligação, em gitação contínua, e em banho-

maria, até que o solvente seja totalmente evaporado. A mistura é em seguida secada a vácuo, na temperatura em torno de 80 C, umedecida e filtrada. A nanoargila surfactante resultante, em conjunto com o agente de ligação é então dispersa no asfalto. O nanocompósito de asfalto é produzido usando um misturador de alto cisalhamento. O asfalto é primeiramente aquecido a 160 C, para atingir um estado fluido e a nanoargila adicionada ao sistema, misturada a 2500 RPM, por 3 h para dispersar a nanoargila. Os parâmetros tais como temperatura, velocidade e duração da mistura, devem ser ajustados para controlar a qualidade desse tipo de asfalto produzido. A figura 33 ilustra a estrutura química de nanoargila.

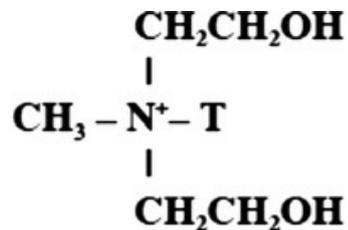


Figura 33: Estrutura da nanoargila.

Pelas conclusões tiradas da experiência, usando o dispositivo mecânico de cisalhamento a 2500 RPM, é possível misturar uniformemente a massa de asfalto com partículas de nanoargila. Os resultados indicam que a nano estrutura de asfalto modificada apresenta uma excelente viscosidade e uma maior resistência de cisalhamento, com um mínimo de 2 a 4% de nano-material. Variações na percentagem de nano-material resultam em alterações mínimas no módulo de cisalhamento e na viscosidade. Os resultados da resistência à tração mostraram que a adição de 2% a 4% de nanoargila causam uma redução na probabilidade do percentual de deformação. Além disso, os módulos de resistência à compressão também mostraram melhoria significativa com a adição de nanoargila. As figuras 34-a e b ilustram o método prático para avaliação da resistência e o resultado obtido para a força de compressão de uma mistura de asfalto adicionada com nanoargila.

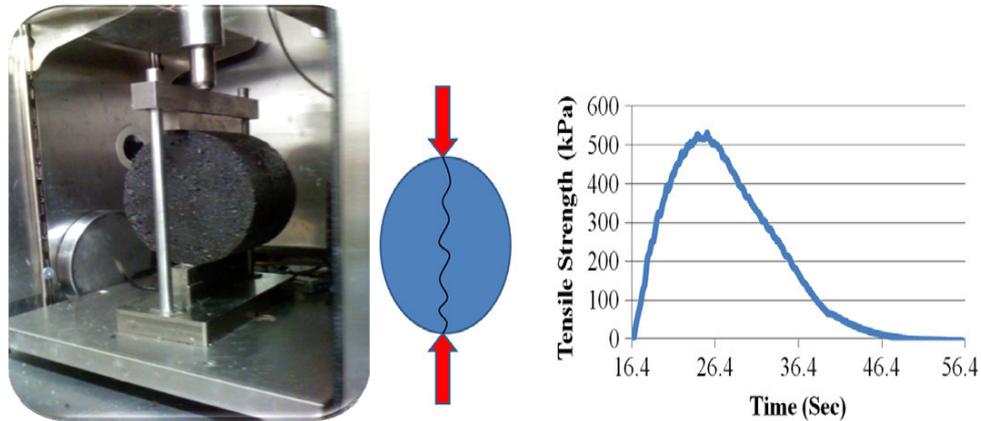


Figura 34: a) Método de configuração de teste de resistência de uma amostra de asfalto; b) Resultado típico do teste de resistência à tração.

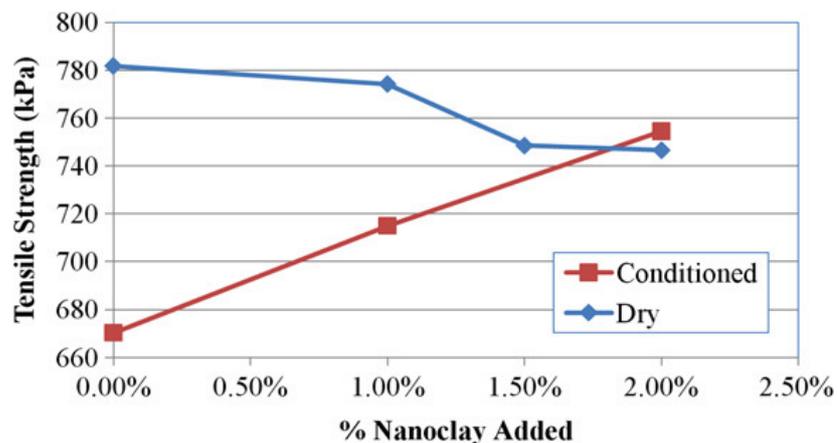


Figura 35: Comparação da resistência à tração para diferentes quantidades de nanoargila.

As conclusões obtidas dessas pesquisas é que a nanoargila pode ser usada como um potente ingrediente para melhorar as propriedades mecânicas, como viscosidade, resistência à tração e compressão e efeitos de deformação em geral, de compósitos asfálticos em baixas e altas temperaturas. Finalmente, vale ressaltar que o processo de mistura é crucial para se obter estruturas bem distribuídas de asfalto com nanoargila.

Conforme Zhanping You et al. (2010), o rumo das pesquisas deverá seguir na direção das investigações sobre o uso de nanoargilas, em diferentes concentrações, além das já experimentadas entre 2% a 4%, para proporcionar amplos resultados de testes, visando orientar o uso de nanoargilas em compósitos asfálticos. As investigações em curso vão centrar-se no desempenho do asfalto propriamente dito, bem como as misturas feitas com concreto e asfalto dopadas com

nanoargila, visando investigar as deformações e resistência à fadiga em baixas e altas temperaturas .

3.4 TINTAS E REVESTIMENTOS A BASE DE NANOMATERIAIS

A incorporação de nanopartículas TiO_2 em certos revestimentos, como películas e tintas, pode resultar em melhor desempenho, maior durabilidade e funcionalidades adicionais a esses materiais.

Atualmente, vários produtos têm sido desenvolvidos com nanotecnologia e comercializados para a indústria da construção e controle do meio ambiente, dentre os quais destacamos:

- ✓ tintas mais duráveis e anti-pichação para edifícios e estruturas;
- ✓ revestimentos de proteção ou anti-corrosão;
- ✓ revestimentos auto-limpantes;
- ✓ revestimentos de controle térmico;
- ✓ revestimentos para economia de energia;
- ✓ revestimentos anti-reflexo para aplicação em janelas e fachadas;
- ✓ tintas e revestimentos de fácil limpeza e antibactericidas para uso *indoor* em ambientes de trabalho.

No que tange as propriedades auto-limpantes desses revestimentos especiais, eles funcionam em duas etapas: primeiro as nanopartículas de TiO_2 reagem com os raios ultravioleta da luz natural, usando um processo fotocatalítico, quebrando e desintegrando os grãos de sujeira orgânica; em segundo lugar, o revestimento é hidrofílico, o que permite a distribuição da água da chuva uniformemente sobre a superfície da parede, formando uma fina camada que varre a sujeira, limpando dessa forma o material.

Esses revestimentos especiais desenvolvidos com a nanotecnologia, também podem fazer com que as superfícies onde são aplicados, sejam ao mesmo tempo, auto-limpantes (hidrofóbicas) e antipoluentes (aleofóbicas). Podem ser utilizados em superfícies com o objetivo de antipichação/grafite, em carpetes antialérgicos, vestuário de proteção, etc. Pichação e grafite em paredes de edifícios e estruturas são nos dias de hoje, reconhecidamente, um problema nas grandes cidades. Por exemplo, o custo de limpeza de pichação e grafite em Los Angeles é de cerca de US\$ 150 milhões por ano [CASTANO, V.M., 2003].

Pesquisadores do México desenvolveram, com sucesso, um novo tipo de tinta antipichação, denominada “DELETUM”, com a utilização de nanopartículas e polímeros. É um produto que repele ao mesmo tempo água e óleo, como ilustrado na figura 36. Como resultado, a superfície revestida é antiaderente e muito fácil de limpar, e capaz de resistir a repetidas tentativas de grafite ou pichação.

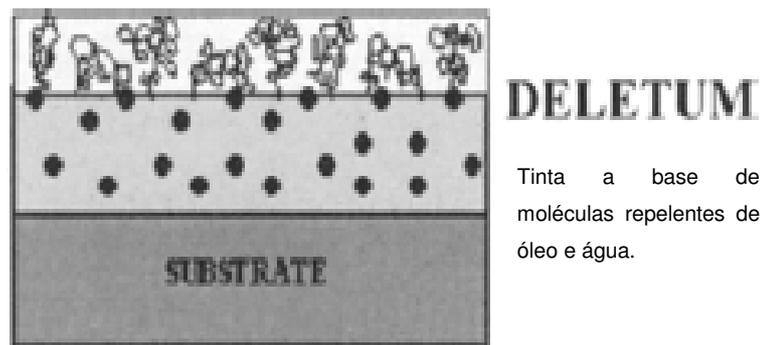


Figura 36: Estratigrafia do revestimento Deletum antipichação.

Os revestimentos nanoestruturados também podem ser usados para refletir e transmitir luz, seletivamente, em diferentes bandas de frequência. Têm suas aplicações em revestimentos de janelas, atuando como refletores de calor radiante, bem como em muitas formas de economia de energia [PLÁCIDO F, 2003].

No rumo seguido pelas atuais pesquisas, os cientistas têm procurado desenvolver materiais sensíveis e inteligentes, capazes de perceber e adaptarem-se às condições ambientais do seu entorno, mudando algumas de suas características, tal como acontece com os revestimentos arquitetônicos, que mudam de cor em função da variação da temperatura, e de revestimentos que respondem a variação de luz e/ou calor para minimizar o uso de energia em edifícios [WAGNER, G. 2004].

Maier et al. (2005) relataram uma rápida redução da poluição no ar em interiores, pela utilização de pastas de gesso contendo 10% de TiO₂. A figura 37 ilustra uma experiência com pasta de gesso. Embora a redução da poluição do ar seja dependente da intensidade da radiação UV, a luz visível ainda produz significativas taxas de redução. Esse tipo de gesso foi utilizado na Suécia, em construções residenciais, quando foi constatada uma redução de VOC's (*Volatile Organic Compounds*), cerca de 1/3 (para 26 µg/m³).

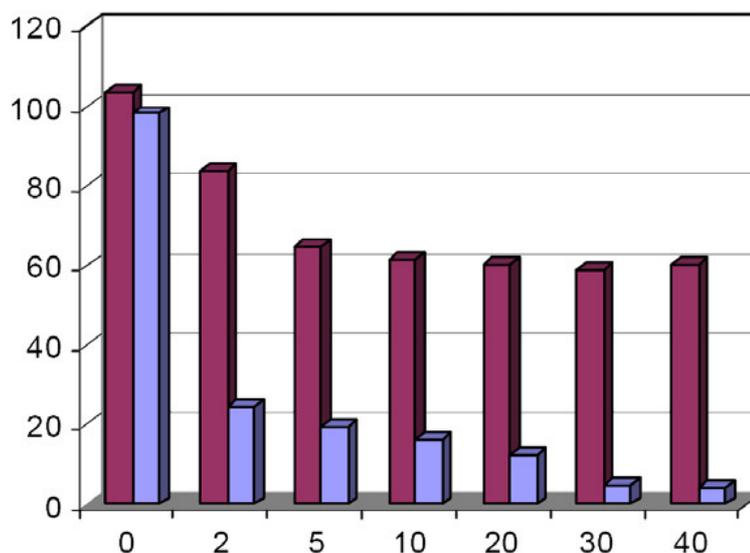


Figura 37: Degradação de formaldeído (H_2CO) em pastas de gesso: em azul gesso com catalisador; em roxo gesso sem catalisador.

Em outro teste realizado no projeto PICADA (*EUROPEAN PICADA PROJECT, 2006*) o teto de um estacionamento subterrâneo, com 322 m², foi pintado com tinta produzida à base de nano TiO_2 . Em seguida, o parque foi fechado e poluído pelos gases produzidos por automóveis. Os resultados mostraram uma sensível redução de monóxido de carbono devido à capacidade fotocatalítica da pintura no teto. <http://www.picada-project.com>.

Uma das mais úteis e importantes aplicações relatadas dos materiais com propriedades fotocatalíticas, é na destruição de fungos e bactérias em ambientes interiores. A proliferação de fungos e bactérias em ambientes *indoor* é uma das principais causas responsáveis pela degradação dos materiais de construção e de problemas de saúde para o ser humano, porque eles são responsáveis pelo crescimento de micro toxinas [BOLASHIKOV Z, 2009].

Saito et al. (1992) pesquisaram a utilização de pó de TiO_2 , com um tamanho médio de 21 nm, aplicado em uma colônia de bactérias. Os resultados mostram que de 60 minutos a 120 minutos foram suficientes para destruir todas as bactérias. Esses mesmos autores afirmam que o uso de partículas maiores de TiO_2 reduz a capacidade bactericida e que melhores resultados são obtidos para uma concentração de TiO_2 de 0,01 e 10 mg / ml.

A utilização de nanopartículas TiO_2 menores que 21 nm leva, a uma rápida destruição bacteriana. A destruição das bactérias começa a produzir efeito, após 20 minutos de exposição à radiação UV sendo que, após

60 minutos todas as bactérias são exterminadas. Após a destruição ter sido iniciada, o efeito bactericida não é reduzido com a cessação do efeito da radiação UV. [HUANG Z. et al., 2000].

Alguns pesquisadores acreditam que a capacidade bactericida, associada ao efeito fotocatalítico das nanopartículas de TiO₂, é dependente do uso da radiação UV com comprimentos de onda entre 320 e 400 nm. Todavia, o uso de revestimentos a base de titânio e trióxido de tungstênio mostraram alta capacidade fotocatalítica sob a ação da luz visível, numa faixa acima de 400 nm [SAEPURAHMAN M, 2010].

3.5 DISPOSITIVOS E SENSORES DE MONITORAMENTO

Dispositivos e sensores desenvolvidos com nanotecnologia, já estão sendo empregados em construção para controle do desempenho do estresse, tensão, vibração, rachaduras de estruturas, bem como no controle de condições ambientais *indoor*, como da temperatura, umidade, fumaça, ruído, etc.

O objetivo da nanotecnologia, nesse campo, não é apenas de produzir dispositivos diminutos, mais confiáveis e eficientes, mas acima de tudo, abrir novos horizontes e viabilizar potentes aplicações como, por exemplo, os sensores biomiméticos e sistemas de nanotubos de carbono. A nanotecnologia de sensores também oferece grande potencial para o desenvolvimento de materiais e estruturas inteligentes, que têm capacidade de "auto-deteção" e de "auto-acionamento". Os *air bags* usados em automóveis, nariz eletrônico, língua eletrônica, etc., são exemplo de dispositivos sensores com tais características. Aparelhos muito sensíveis e baratos têm sido usados em aplicações de detecção de substâncias e gases venenosos, qualidade de alimentos, vazamentos químicos, poluição, contaminação e doenças em geral. Alguns fabricantes, como exemplo, as empresas Siemens e Yorkshire Water estão desenvolvendo chips autônomos e descartáveis, envelopados com substâncias químicas, para a produção de sensores para monitorar a qualidade da água e enviar alertas de poluição por sistemas de rádio [www.cyranosciences.com].

Outras potenciais aplicações na IC podem incluir certos tipos de materiais de construção, como o concreto, com capacidade de auto recuperação a diversos tipos de problemas, ferramentas com inteligência incorporada e estruturas de

edifícios capazes de se adaptar às mudanças das condições ambientais ou meteorológicas.

Para exemplificar a utilização de sensores nanotecnológicos para monitoramento de estruturas, citamos o trabalho desenvolvido por [Ashley Norris](#) et al. (2006), no qual avaliam o desempenho de nanosensores embutidos em estruturas de concreto para monitorar a variação da temperatura e umidade no seu interior. Esta aplicação é muito importante em construção, porque a resistência e durabilidade do concreto dependem diretamente da temperatura e da dinâmica do transporte de umidade no decorrer do tempo. Por exemplo, a difusão de umidade no concreto durante a cura, pode impedi-lo de atingir a sua plena resistência, provocando, futuramente, trincas na estrutura. Por outro lado, a auto-dessecação do cimento hidratado causa uma redução adicional de umidade, em sua fase inicial, devido a temperatura, de forma a influenciar as propriedades dos concretos novos, bem como seu comportamento a longo prazo. Os mecanismos que influem na degradação de estruturas, tais como pontes, calçadas e edifícios, estão sempre relacionados às características de umidade e temperatura dessas estruturas.

Estudos recentes concluíram que uma grande quantidade de problemas em estruturas de concreto é frequentemente causada pelas cargas térmicas e de umidade, sendo que esses danos relacionados com a temperatura e a umidade tem início quando o nível de RH (*Relative Humidity*) dos componentes do concreto atinge um limiar crítico entre 50% e 70% [NEMEC T, 1998]. Portanto, um sistema de sensores para monitoramento contínuo de umidade relativa e temperatura interna é altamente desejável, tanto durante a construção, como ao longo de sua vida útil. E, nesse sentido, a nanotecnologia de sensores imbutidos se aplica com grande sucesso.

Quando o sensor ou sistema de sensores é incorporado na estruturas de concreto, fornece informações cruciais sobre o processo de cura da pasta de cimento através da sensoriamento de temperatura e umidade interna. As medidas de temperatura e umidade interna também são usadas para prever a resistência do concreto na sua fase inicial de tal forma que, conhecendo-se a resistência do concreto em idades precoces podem-se obter benefícios como a aceleração do processo de construção, através da redução do período de remoção de formas estruturais e do aumento na produtividade de pré-fabricados e de elementos de protensão do concreto [DONG Y, 2000].

Quando uma estrutura de concreto está sob o monitoramento contínuo da temperatura e umidade internas, é possível obter informações importantes sobre o processo de degradação da estrutura, devido aos efeitos ambientais, tais como os ciclos de congelamento e/ou descongelamento, difusão de cloretos, reação álcali-silica, carbonatação e mudanças dimensionais causadas pelas possíveis variações de temperatura.

Nanosensores estão sendo fabricados com os mesmos insumos e processos dos dispositivos microeletrônicos, tais como os microprocessadores e chips de memória, permitindo que sejam diminutos e baratos o suficiente para serem distribuído através da estrutura em quantitativos de centenas a milhões de unidades. A quantidade de dispositivos que deve ser incorporada no concreto, sem afetar as suas propriedades mecânicas e físicas, vai depender, do tamanho e tipo da estrutura de concreto e das conditions ambientais a que estará submetida. O processo de fabricação também permite a integração com acionadores mecânicos para transmissão das informação através de sistemas de comunicação *wireless* para um centro de controle e processamento das informações. Este combinação viabiliza a capacidade de sentir e diretamente interagir com o ambiente estrutural, representando uma potente ferramenta na indústria da construção.

A figura 38 ilustra em (a) o esquema de um chip sensor, e em (b) a sua aparência física após ter sido fabricado. Como pode ser visualizado na figura, o sensor consiste em quatro micro-cantileveres idênticos ($20\mu\text{m} \times 120\mu\text{m} \times 380\mu\text{m}$). Cada micro cantilever contém incorporado um resistor que indica a medida de tensão nanométrica, obtida por efeito piezo resistiva. Os resistores e semicondutores são produtos da formação de íons resultantes da difusão térmica no substrato de silício do cantilevers.

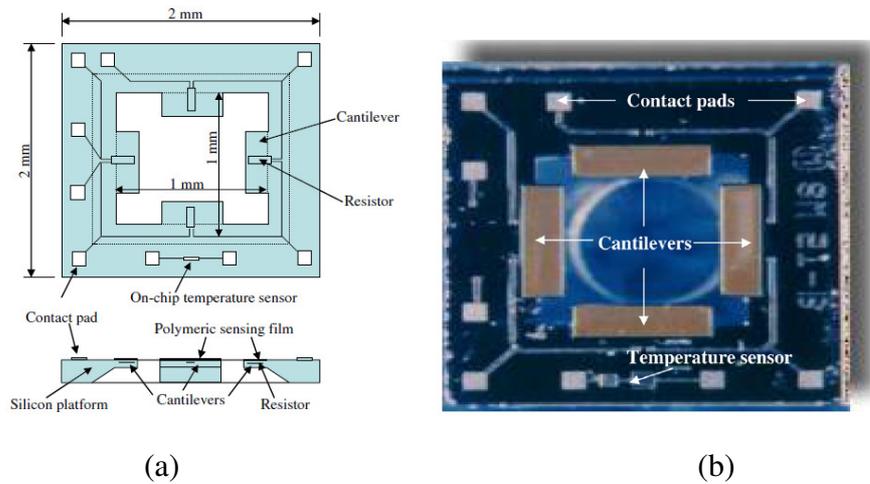


Figura 38: a) Esquemático do chip sensor; b) Chip sensor manufacturado.

Os nano sensores são robustos e fáceis de usar. Sua pequena dimensão e características de encapsulamento fazem com que sejam difíceis de serem danificados. Devido ao estado atual da tecnologia e escala de fabricação, o custo do dispositivo no mercado internacional gira em torno de US \$ 25, no entanto, estima-se que esse custo seja reduzido para US \$ 1 nos próximos anos, resultando num custo benefício assaz atrativo, uma vez que não terá significativo impacto sobre o custo total da construção [Ashley Norris et al, 2006].

Como pode ser visto da figura 39, os sensores são embalados na forma de um agregado para resistir às agressões do ambiente, onde a matriz é protegida por um revestimento polimérico, e o chip é encapsulado em um revestimento em aço inoxidável. O tamanho do sensor embalado é de 5 mm de diâmetro e 3 mm de espessura.

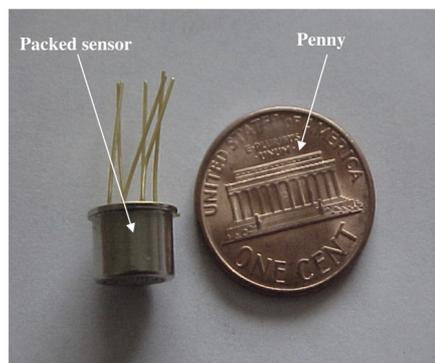


Figura 39: Nanosensor na sua forma encapsulada.

3.6 NANOTECNOLOGIA APLICADA NA PROTEÇÃO CONTRA INCÊNDIO

A resistência ao fogo de estruturas de aço-concreto é tradicionalmente implementada por um revestimento produzido por um sistema de spray aplicado sobre o cimento. Todavia os revestimentos à base de cimento portland atual não são muito populares porque precisam ser espessos e tendem, dessa forma, a serem frágeis, sendo necessário a adição de polímeros para melhorar a sua aderência. Entretanto, o desenvolvimento de nanoproductos derivados de cimento tem resultado em novos paradigmas, pois o material resultante pode ser usado como um revestimento muito mais resistente e durável em temperaturas elevadas. Isto tem sido obtido misturando-se nanotubos de carbono com o material cimentício, produzindo assim compósitos fibrosos que herdaram algumas das surpreendentes propriedades dos nanotubos, como resistência, leveza, durabilidade, etc.

Por outro lado, para o tratamento térmico de resistência ao fogo *indoor*, pesquisas recentes têm demonstrado que a produção de nanocompósitos contendo uma quantidade relativamente baixa de nanopartículas pode melhorar o desempenho dos materiais no retardo à propagação de fogo [Kashiwagi T, 2005].

Os polímeros nanocompostos contendo silicatos em camadas formam uma nova geração de nanocompósitos que apresenta excelentes propriedades mecânicas, melhor capacidade de bloqueio de gás e de retardamento à propagação de fogo. Entre as nanopartículas mais usadas nas camadas nanométricas para a preparação de polímeros nanocompostos, a argila montmorilonita é uma das mais amplamente empregadas, devido à sua alta capacidade de troca iônica para a formação de moléculas surfactante e uma textura com melhores propriedades de barreira [Chang JH, 2004].

Os pós para extintores de incêndios têm tido muito relevância por causa de suas vantagens de alta eficiência e baixo custo, e por poderem ser usados quando adequadamente escolhidos, em uma variedade de situações em proteção contra incêndio. Por exemplo, pós de bicarbonato de sódio e de potássio têm sido industrializados e utilizados na proteção contra incêndios por muitos anos. No entanto, estes tipos de pós, geralmente têm partículas relativamente grandes, na faixa de 10 mm a 75 mm, área superficial pequena e reduzido tempo de permanência na chama, o que torna o seu desempenho insatisfatório na supressão de incêndios. Nessa área, a nanotecnologia apresenta grande vantagem, pois as

partículas nanométricas têm grande superfície comparada com as pequenas dimensões e apresentam maior eficiência na supressão de fogo. Na prática, no combate ao incêndio há um limite inferior para o tamanho das partículas de pó que podem ser usadas com recipientes sob pressão implicando, assim, na eficiência que pode ser alcançada. A aglutinação das partículas do pó aumenta com a redução de tamanho o que torna cada vez mais difícil para as partículas penetrarem nas chamas.

Xiaomin Ni et al (2009) usou nanopartículas NaHCO_3 (bicarbonato de sódio) em uma matriz zeólita para desenvolver um novo tipo de nanocompósito para supressão de fogo. Zeólitas são silicatos cristalinos e microporosos que têm sido amplamente utilizados em vários campos, devido a sua estrutura de elevada área superficial, alta capacidade de adsorção e baixa densidade. Quando as nanopartículas NaHCO_3 são carregadas na matriz zeólita, as partículas compostas resultantes ficam dotadas das características das duas componentes. Por um lado, as partículas compostas herdam a baixa densidade da matriz zeólita e ficam com o efeito de tempo de suspensão relativamente mais longo. As nanopartículas de NaHCO_3 localizadas nos poros da matriz zeólita ficam bem mais distribuídas e com grande área superficial voltada para o fogo. Assim, um melhor desempenho para o combate ao incêndio é esperado com o uso dessas partículas compósitas. Os resultados experimentais provam que tais nanocompositos possuem eficácia maior do que o pó puro convencional NaHCO_3 , para inibição da chama.

A figura 40 mostra a imagem obtida com o microscópio eletrônico de varredura (MEV) das substâncias envolvidas na experiência.

Estes exemplos mostram o potencial dessa tecnologia no desenvolvimento de novos materiais retardantes de fogo e ainda livres de halogêneos.

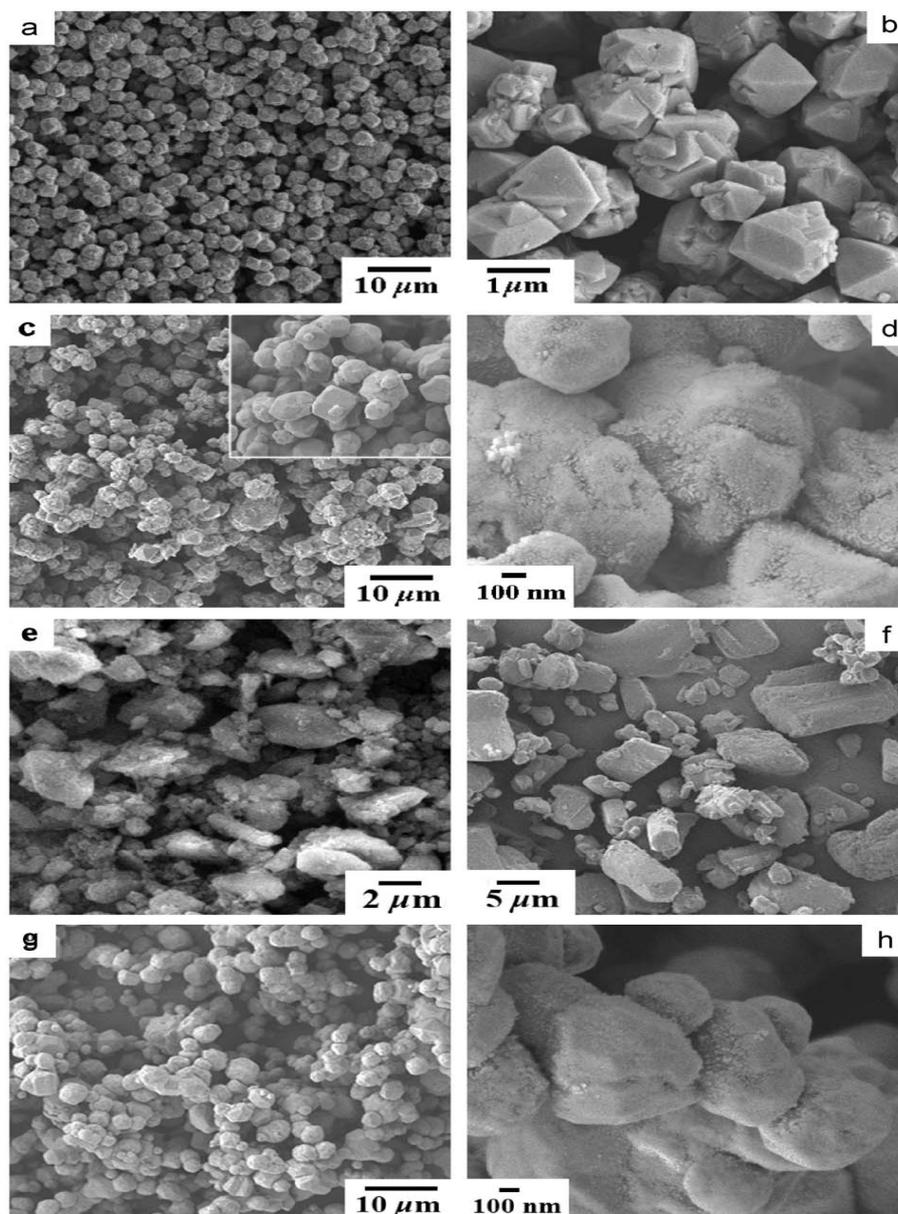


Figura 40: (a) imagem panorâmica MEV da matriz zeólita 13X, (b) Imagem ampliada MEV das partículas de zeólita, (c) Imagem MEV do composto NaHCO_3 /zeólita; inclui-se aí a imagem ampliada de várias partículas (d) Imagens MEV ressaltando as superfícies das partículas do composto, (e) Imagem MEV do bicarbonato de cálcio em pó, (f) Imagem MEV das partículas de NaHCO_3 , (g) Imagem MEV do composto NaHCO_3 /zeólita armazenadas por oito meses e (h) Imagem MEV ampliada das partículas compostas por 8 meses.

3.7 DESEMPENHO ENERGÉTICO, COMUNICAÇÕES E OUTRAS APLICAÇÕES.

Os edifícios modernos são projetados para conjugar quantidades, cuidadosamente moduladas e equilibradas de calor, ar, luz artificial, a água (e às vezes umidade), telecomunicações, informática, luz natural, e outros elementos para os seus espaços interiores. Nesse sentido, a engenharia de construção se destina a criar um ambiente interior que atenda as regulamentações e seja adequado para atender as necessidades de seus ocupantes, com conforto, beleza e operacionalidade, em edifícios de todos os tipos.

Um dos objetivos buscados com o uso da nanotecnologia em construção civil é prevenir ou reverter os danos ambientais e promover o desenvolvimento sustentável. Progressos na área de novas fontes ecológicas de energia, sistemas de ar condicionado e dispositivos de iluminação energeticamente eficientes e filtros especiais de água e ar, estão produzindo impacto positivo significativo sobre a construção e o ambiente construído.

A aplicação mais promissora que se tem constatado, na área de produção de energia e conservação do meio ambiente, é o desenvolvimento de células de combustível e fotovoltaica. Nos últimos anos, observam-se que esforços têm sido envidados no sentido de desenvolver e produzir células solares plásticas, flexíveis o suficiente para adaptarem-se sobre qualquer superfície, e são muito mais simples e baratas do que as células solares convencionais de semicondutor silício [www.betkelev.edtgnews]. A figura 41 mostra o esquemático de uma célula solar híbrida, de plástico com uma camada de 200 nm de espessura de nanobastão incorporada numa mistura de polímero semicondutor, localizada entre dois eletrodos.

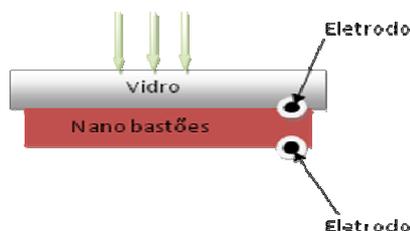


Figura 41: Célula Solar de Plástico.

Iluminação de qualidade e eficiente do ponto de vista energético, é outra área importante que vem se beneficiando do desenvolvimento da

nanotecnologia. Diodos emissores de luz (LEDs) vem sendo amplamente utilizados em mostradores de dispositivos eletrônicos portáteis e telefones celulares. A continuação do desenvolvimento da tecnologia LED (a tecnologia OLED – *Organic LED*) pode levar a produção de lâmpadas de próxima geração, que devem durar anos e consumir menos da metade da energia atualmente dispendida com a iluminação convencional. Nos Estados Unidos, a substituição das lâmpadas convencionais, pelas produzidas com a tecnologia OLEDs, poderia gerar economia de energia equivalente a US\$ 100 bilhões até 2025, e ainda reduzir a emissão de carbono na atmosfera, em 200 milhões de toneladas por ano [www.nano.gov/nsetrpts.htm].

O desafio atual da ciência de materiais, na produção de dispositivos de iluminação em estado sólido (*SSL – Solid State Lighting*) está, primeiramente, na pesquisa básica, isto é, na compreensão do comportamento e controle da produção de luz de LEDs e OLEDs, na descoberta de materiais luminescentes alternativos, no desenvolvimento de arquiteturas de sistemas e dispositivos ótimas e em maximizar a extração de luz de todos os dispositivos SSL (Figura 42).

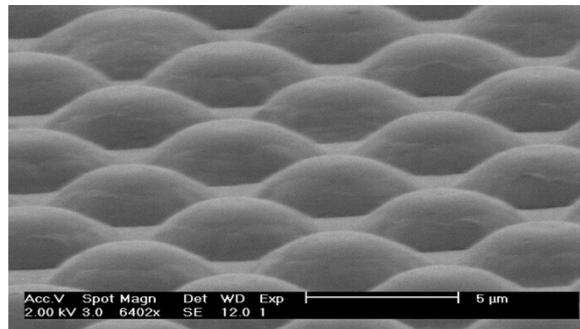


Figura 42: Polímero de micro lentes, cada lente com cerca de 5 μm de diâmetro e impresso em um substrato de OLED - extrai 70% mais luz do que um OLED típicos de luz branca.

Atualmente, sistemas de três ou quatro materiais inorgânicos componentes, como o composto de alumínio, Índio, Gálio e fósforo (AlInGaP), são muito mais eficientes do que materiais individuais. Entretanto, ainda há muitas combinações de materiais que ainda não foram testadas e podem produzir bons resultados. O foco atual da indústria está na aplicação de OLEDs somente em monitores de tela plana, porque obstáculos substanciais como tempo de vida relativamente curto e o alto custo de produção, ainda impedem o uso da tecnologia OLEDs em iluminação, em larga escala [www.netl.doe.gov/ssl/PDFs/oida_led-oled_rpt.pdf].

Com o desenvolvimento da nanotecnologia e as aplicações em produtos para a construção de edifícios, tais como materiais isolantes e vidros inteligentes, a concepção de prédios para atender as exigências de economia de energia vai se tornar, em breve, uma realidade.

Existem muitos outros materiais e produtos em desenvolvimento ou já disponíveis, fabricados com a nanotecnologia, em diferentes setores industriais, porém ainda de forma volumosas e muito caros para consumo em larga escala. Com a contínua redução do tamanho, acessibilidade e melhoria do desempenho, é bem possível que esses produtos tragam a curto ou médio prazo enorme impacto no processo da construção de edifícios e em ambientes construídos de uma forma geral. Dentre esses, podemos enumerar os benefícios proporcionados pelos computadores cada vez mais potentes e menores, dispositivos eletrônicos e de comunicação, sistemas de controle, catalisadores eficientes e eficazes, e novos materiais biomiméticos, para citar apenas alguns.

4 PROGRAMA EXPERIMENTAL

A parte experimental desse trabalho, conduzida nos laboratórios da Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) e da Universidade de Barcelona (UB), consistiu na realização de ensaios em amostras, preparadas com argamassa misturada com nanotubos de carbono de paredes múltiplas, em diferentes concentrações, para comparação das suas características mecânicas e microestruturais com as equivalentes de amostras de argamassa pura. Também foram utilizados aditivos superplastificante do tipo policarboxilato para melhorar a distribuição dos nanotubos na argamassa.

O trabalho está orientado no sentido de obter resultados, fundamentalmente comparativos, entre as amostras de material cimentício, com e sem nanotubo de carbono, sem a preocupação com maximização ou melhoria de processos. Portanto, foram utilizados no experimento materiais comerciais de uso comum em obras e construções, mantida sempre a mesma relação entre os componentes na preparação das misturas para a confecção dos corpos-de-prova e seguida a mesma metodologia para fabricação e ensaio das amostras.

Foram realizados sobre as amostras, ensaios não destrutivos, usando as técnicas de ultrassom e de propagação de ondas produzidas por impacto, e ensaios destrutivos para determinação das resistências mecânicas de compressão, tração e flexão dos materiais. A avaliação das microestruturas das amostras foi realizada com a técnica de microscopia, com a utilização de um microscópio de varredura eletrônica (*Scanning Electronic Microscope*) e com a imersão das amostras em um porosímetro, para obtenção das suas propriedades correlatas.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

- ✓ Cimento

O cimento utilizado para a moldagem dos corpos-de-prova foi o tipo Portland CEM I 52,5 R UNC-EM 197-1, fabricado pela empresa Cimento Molins Industrial S.A. de Barcelona – ES.

✓ Areia

Utilizou-se areia classificada como fina, fornecida pela ÀRIDS CATALUNYA S.A, de Barcelona, com granulometria avaliada nos laboratórios da UPC, usando o processo de peneiramento de uma amostra de 1 kg de areia, seca em estufa a 65°C, por 24 horas, com base na norma NP EN 933-1. Afigura 43 apresenta o processo de determinação da granulometria da areia usada na experiência.

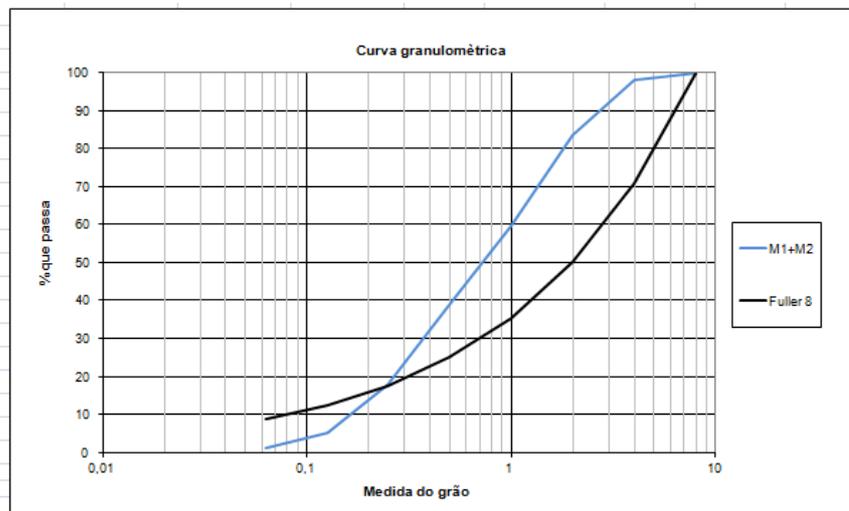


Figura 43: A fig.(a) mostra o momento do peneiramento e a fig.(b), o processo de pesagem dos grãos.

Após o peneiramento e a pesagem dos grãos retidos em dada peneira, a curva da granulometria da areia foi obtida com o auxílio de um programa em Excel fornecido pela UPC. A figura 44 mostra em (a) os valores obtidos e em (b) a curva de granulometria da areia, comparando-a com a curva de Füller, que representa o perfil ideal para se obter a máxima compactação do compósito.

AMOSTRAS M1+M2 (Peso inicial= 1Kg+1Kg)				
# Peneira (mm)	Peso retido (g)	% retido	% retido acumulado	% que passa
8	0			100,00
4	40,67	2,10	2,10	97,90
2	276,38	14,27	16,37	83,63
1	462,9	23,90	40,27	59,73
0,5	404,28	20,87	61,14	38,86
0,25	403,52	20,83	81,98	18,02
0,125	247,53	12,78	94,76	5,24
0,063	78,92	4,07	98,83	1,17
0	22,63	1,17	100,00	0,00
Total	1936,83		4,95	

(a)



(b)

Figura 44: Granulometria da areia. Em (a) os valores pesados e em (b), curva de granulometria.

✓ Água

Foi utilizado na experiência água potável, fornecida pela Companhia de Águas e Saneamento de Barcelona - ES.

✓ Aditivos

O aditivo incorporado à mistura foi do tipo superplastificante, à base de policarboxilato ADVA Flow 401 produzido pela GRACE Construction Products, segundo a Norma EN934-2.

O aditivo ADVA Flow 401 possui as seguintes características, fornecidas pelo fabricante:

- composição básica: policarboxilato modificado;

- aparência: líquido marrom claro
- peso específico a 20 °C: 1,045 ±0,02;
- Na₂O equivalente: ≤ 1%
- pH: 6,5 ±1;
- conteúdo de íons cloreto: isento;
- dosificação: 0,2 a 3% s/p/c.

✓ Nanotubos de Carbono

Os nanotubos foram fabricados e fornecidos pelo Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, conforme registrado na figura 45.

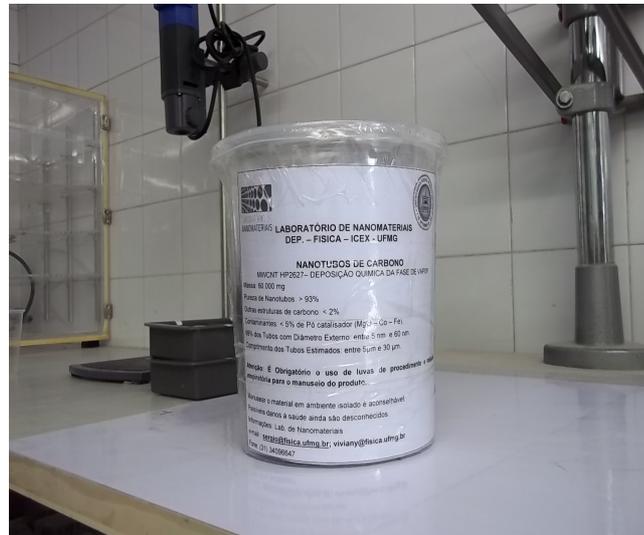


Figura 45: Nanotubos de carbono fornecido pela UFMG.

Os nanotubos foram produzidos pelo método de deposição química na fase de vapor, identificados por MWCNT HP2627 e possuem as seguintes características:

- Tipo: nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM);
- Massa: 60 g
- Pureza: > 93%
- Outras estruturas de carbono: < 2%
- Contaminantes: < 5% de pó catalisador tipo MgO-Co-Fe
- Dimensões: 99% dos NTC com diâmetro externo entre 5 nm e 60 nm e comprimento estimado entre 5 µm e 30 µm

4.2 MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA

Esta constitui a uma parte experimental importante do trabalho, pois deverá produzir os resultados que estamos buscando demonstrar. Foram confeccionados corpos-de-prova para a realização de ensaios, utilizando argamassas com diferentes concentrações de nanotubos de carbono.

Para se avaliar o comportamento dos compósitos cimentícios foram moldadas argamassas com e sem os nanotubos, sendo utilizados quatro tipos diferentes de traços:

- ✓ traço 1 (CN0): cimento + areia + água + aditivo;
- ✓ traço 2 (CN2): cimento + areia + água + aditivo + 0,20% NTC;
- ✓ traço 3 (CN4): cimento + areia + água + aditivo + 0,40% NTC;
- ✓ traço 4 (CN6): cimento + areia + água + aditivo + 0,60% NTC.

As prescrições da Norma Europeia EN 196-1 (2005) estabelecem como traço padrão, em peso, de 1:3 (cimento: areia) e de 0,50 para a relação água /cimento. Com base nessas proporções, a tabela 9 apresenta as quantidades de materiais empregados para a fabricação de 6 corpos-de-prova cilíndricos de 4,4x 8,0 cm, para cada um dos traços. Assim como os aditivos, a porcentagem de nanotubos de carbono na mistura é tomada em função do peso do cimento.

Tabela 9: Quantidade de materiais por traço.

Material	Quantidade (g)			
	CN0	CN2	CN4	CN6
Cimento (1 parte)	400	400	400	400
Areia (3 partes)	1200	1200	1200	1200
Água (1/2 parte)	200	200	200	200
Aditivo (1%)	4	4	4	4
Nanotubo	0	0,8	1,6	2,4

CN0 – amostra de referência (sem nanotubo)

CN20 – amostra com 0,20% de NTCPM

CN40 – amostra com 0,40% de NTCPM

CN60 – amostra com 0,60% de NTCPM

O plano de ensaio sobre as amostras foi realizado nas idades de 3, 7 e 28 dias. Considerando que o ensaio destrutivo buscou a avaliação das resistências de tração e compressão, com um índice de replicação de 3 para cada teste/ traço/ idade, foi necessário fabricar ao todo 72 amostras, como ilustrado na tabela 10.

Tabela 10: Quantidade amostras produzidas.

Idade	Quantidade (g)				
	CN0	CN2	CN4	CN6	Total
3 dias	6	6	6	6	24
7 dias)	6	6	6	6	24
28 dias	6	6	6	6	24
Total	18	18	18	18	72

4.3 METODOLOGIA PARA CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.

Devido à limitação do número de fôrmas para moldagem das amostras, pequena capacidade do misturador para preparação dos compósitos, associado ao plano de ensaios das amostras em idades de 3, 7, e 28 dias e ao uso compartilhado do laboratório da UPC, os corpos-de-prova tiveram que ser fabricados em lotes de seis, usando o quantitativo de materiais mencionado na tabela 9. A tabela 11 mostra o plano de fabricação e de ensaios destrutivos das amostras de concreto, com e sem nanotubo de carbono.

A produção das argamassas e a moldagem dos corpos-de-prova foram realizadas no laboratório de materiais da Escola Politècnica Superior d' Edificació da UPC, de acordo com o cronograma mostrado na tabela 11.

O procedimento de mistura foi realizado conforme as seguintes etapas:

1. Pesou-se inicialmente o cimento e a areia em uma balança marca GRAM Precision, modelo ST-4000, capacidade máxima de 4000 g e precisão de ± 0.1 g. Em seguida, os dois materiais foram misturados manualmente até atingirem uma aparência homogênea;
2. Posteriormente, pesou-se na mesma balança a água e o aditivo. A figura 46 faz referência aos passos 1 e 2;



Figura 46: Pesagem do cimento, areia, água e aditivo.

Tabela 11: Planejamento da manufatura e ensaio das amostras.

PLANO DE FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS E ENSAIO DESTRUTIVO												
ATIVIDADE	AMOSTRA	IDADE (dias)	JANEIRO									
			24	25	26	27	28	29	30	31		
FABRICAÇÃO/ENSAIO	CM0	3						S	D			
		7					S	D				
		28					S	D				
FABRICAÇÃO/ENSAIO	CM2	3					S	D				
		7					S	D				
		28					S	D				
FABRICAÇÃO/ENSAIO	CM4	3					S	D				
		7					S	D				
		28					S	D				
FABRICAÇÃO/ENSAIO	CM6	3					S	D				
		7					S	D				
		28					S	D				

ATIVIDADE	AMOSTRA	IDADE (dias)	FEBREIRO																												
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
FABRICAÇÃO/ENSAIO	CM0	3					S	D										S	D												
		7					S	D											S	D											
		28					S	D												S	D										
FABRICAÇÃO/ENSAIO	CM2	3			S	D													S	D											
		7		S	D									S	D					S	D										
		28			S	D			S	D										S	D										
FABRICAÇÃO/ENSAIO	CM4	3			S	D													S	D											
		7			S	D													S	D											
		28			S	D														S	D										
FABRICAÇÃO/ENSAIO	CM6	3			S	D													S	D											
		7			S	D													S	D											
		28			S	D													S	D											

ATIVIDADE	AMOSTRA	IDADE (dias)	MARÇO																												
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
FABRICAÇÃO/ENSAIO	CM0	3			S	D													S	D											
		7			S	D														S	D										
		28			S	D														S	D										
FABRICAÇÃO/ENSAIO	CM2	3			S	D													S	D											
		7			S	D														S	D										
		28			S	D														S	D										
FABRICAÇÃO/ENSAIO	CM4	3			S	D													S	D											
		7			S	D														S	D										
		28			S	D														S	D										
FABRICAÇÃO/ENSAIO	CM6	3			S	D													S	D											
		7			S	D														S	D										
		28			S	D														S	D										

3. O aditivo e a água foram misturados, manualmente, em uma vasilha plástica por cerca de 5 minutos;

4. Pesou-se, posteriormente, o nanotubo na mesma balança, para os traços que incluem esse material. A figura 47 ilustra os procedimentos dessa pesagem;



Figura 47: Pesagem do nanotubo de carbono.

5. O nanotubo foi adicionado à água com aditivo e misturado, manualmente, durante 5 minutos. Em seguida, esse conjunto foi submetido ao ultrassom por 60 minutos, a fim de se obter uma dispersão dos nanotubos e uma melhor homogeneização da mistura. Para tal foi utilizado o equipamento Ultrasonic Cleaner P2000 qtech GmbH, conforme mostrado na figura 48;



Figura 48: Mistura de água, aditivo e NTC sendo sonicada.

6. O cimento e a areia (já previamente misturadas) foram colocados em um misturador marca Matest, modelo E93, de capacidade máxima de 3 kg, juntamente com a mistura de água, aditivo e NTC, conforme pode ser visto na figura 49;



Figura 49: Vista da Betoneira onde a argamassa foi misturada.

7. Após um tempo de mistura no misturador de 15 minutos, retirou-se o material para moldagem dos corpos-de-prova. O adensamento, em duas camadas, foi feito em uma plataforma vibratória manual, conforme pode ser visto na figura 50. O acabamento de topo dos corpos-de-prova foi feito com o auxílio de uma espátula;



Figura 50: Moldagem e adensamento dos corpos de prova.

8. Após a moldagem, as formas foram mantidas, por 24 horas, em uma estufa à temperatura de 21,4 °C e 99 % de umidade relativa (figura 51);



Figura 51: Vistas da câmara úmida onde os corpos-de-prova foram mantidos.

9. Decorridas às 24 horas, os corpos-de-prova foram desmoldados (figura 52) e devolvidos à estufa, onde foram mantidos até a data de rompimento;



Figura 52: Corpos-de-prova desmoldados.

10. Para permitir uma melhor adaptação à máquina de ensaio destrutivo, as superfícies dos corpos-de-prova tiveram que ser aplainadas com enxofre, para ficarem perfeitamente paralelas (figura 53).



Figura 53: Corpos-de-prova após receberem capeamento de enxofre

4.4 ENSAIOS REALIZADOS

A fim de aproveitar ao máximo as amostras construídas, realizamos primeiramente ensaios não destrutivos, antes de levar os corpos-de-prova ao rompimento, para obtenção das resistências de compressão, tração e flexão, sempre que possível, nas idades de 3, 7 e 28 dias. Após o rompimento dos corpos-de-prova, também foram realizados ensaios de microscopia eletrônica e medições de porosidade dos materiais.

4.4.1 Ensaio Não Destrutivos

Os ensaios não destrutivos, que permitiram a determinação do módulo de elasticidade dinâmico MOE_d (MPa) e densidade relativa ρ (Kg/m^3) dos materiais, foram realizados fazendo uso das técnicas de ultrassom e de eco- impacto provocado por contra os corpos-de-prova, obtendo-se através destes testes, respectivamente, a leitura do tempo de propagação e frequência de ressonância das ondas.

A aplicação da técnica de ultrassom está em acordo com o que estabelece a norma espanhola UNE-EN 14579 e se obtêm os parâmetros dos materiais, MOE_d e ρ , a partir de uma onda propagando-se através da amostra, produzida por um equipamento gerador de ultrassom de 55kHz, quando se registra o tempo de propagação da onda em microssegundos (μs). A figura 54 ilustra o ensaio.



Figura 54: Técnica de ultrassom

À aplicação da técnica de eco- impacto a norma espanhola UNE-EN 14146 e se obtém o valor de MOE_d , a partir da frequência de ressonância da onda, obtida ao se golpear o corpo-de-prova com um pequeno martelo, conforme ilustra a figura 55.



Figura 55: Técnica de medida da frequência de ressonância.

Foram aplicadas as duas técnicas na determinação dos mesmos parâmetros MOE_d e ρ , com o fito de aumentar a confiabilidade dos resultados gerados com esses métodos não destrutivos. Nessa metodologia, assumimos como resultados finais aqueles obtidos com a aplicação da técnica de ultrassom, usando a técnica de eco-impacto somente para fazer a comparação, em ordem de grandeza, com os valores correspondentes.

Com o valor do tempo de propagação, em μs , obtido com o equipamento de ultrassom, entramos no módulo correspondente de um programa desenvolvido com base na norma espanhola UNE-EN 14579, para encontrar a velocidade de propagação e os valores da densidade relativa e módulo de elasticidade dinâmico da

amostra em ensaio. A figura 56 mostra o formato da planilha usada para esse fim, onde o valor de MOE_d foi obtido da seguinte expressão:

$$MOE_d = \rho (1+\mu)(1-2\mu) (V_p)^2 / 10^6(1-\mu)$$

sendo ρ = densidade do material em kg/m^3 ; μ = coeficiente de Poisson e V_p = velocidade de propagação da onda ultrassônica em m/s.

Temps de pas ultrasò	velocitat de pas ultrasò	MOE Mpa long ultrasò	VOLUMEN	DENSIDAD	AREA SECCIÒN	altura/longitud Cara 1	anchura/longitud Cara 2			
μ seg.	m/seg		cm^3	kg/m^3	mm^2			i	T	T'
21,7	3763,59	28626	125,73	2152,12				11,07	1,007251	1
		considera Poisson								
		(3) ref.								
		30484								
		no consid. Poisson								
		(1) ref.			1539,51	4,44	4,43			
0,1										
1,6E-03			5,74E-04	6,11E-04	4,52E-04	3,49E-04	3,47E-04			

Figura 56: Planilha Excel, usada no método de ultrassom.

Com as frequências de ressonância obtidas com o teste do martelo, entramos num outro modulo do mesmo programa, desenvolvido com base na norma espanhola UNE-EN 14146, e encontramos o valor do módulo de elasticidade, para comparação com aquele obtido com o ultrassom. A figura 57 mostra o formato desse módulo, sendo neste caso:

$$MOE_d = 4 \cdot 10^{-6} \cdot l^2 \cdot (f_L)^2 \cdot \rho \cdot T$$

onde l = comprimento da amostra em mm ; f_L =frequência longitudinal; ρ = densidade do material em kg/m^3 e T um fator de correção.

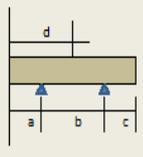
especificacions	nº proveta	SEPARACIÓ SUPORTS	Peso (g.)	altura	anchura base	Longitud	Flexión. Cara1	freq. longitudinal	velocitat de pas só maretilet long.	MOE MPa flex. cara 1	MOE MPa longitudinal
			g	mm	mm	mm	Hz	Hz	m/seg	(2) ref.	
	a	18,29	270,59	44,23	44,32	81,97	5208	6871	1123,34	29980	27354
	b	46,08		44,01	44,74	82,14	5200	6898		considera	considera
	c	18,29		44,05	44,58	81,5	5220	6867		Poisson	Poisson
	d	40,84		44	44,26	81,07	5223	6868			(3) ref.
							5208	6870			2716
							5243	6890			no consid.
							15,31013	13,23128			Poisson
Poisson hipot. (μ)	mitjanes		270,59	44,07	44,48	81,67	5217	6877			(1) ref.
0,16	sensibilitat		0,01	0,01	0,01	0,01	1	1			
	err. Mes. rel.		3,70E-05	2,27E-04	2,25E-04	1,22E-04	1,92E-04	1,45E-04	2,48E-03		
	err. accid.						17,60337	15,21314			
	err. Accid. relatiu						3,37E-03	2,21E-03			
	ERROR									#REF!	2,45

Figura 57: Planilha Excel, usada no método de impacto.

4.4.2 Ensaios Destrutivos

Os ensaios destrutivos foram realizados para avaliação das resistências de compressão e tração das amostras cilíndricas de 4,4x 8,0 cm, e levantamento das curvas de flexão com corpos-de-prova prismáticos de dimensões 4,0 x 4,0 x 16 cm, objetivando a comparação do comportamento das misturas com NTC em relação a argamassa pura (CN0).

Com o rompimento das amostras, observou-se que a coloração obtida para os corpos-de-prova foi diferente, variando em função do teor de nanotubos de carbono (NTC). A figura 58 mostra uma coloração mais escura de todas as amostras de 4,4x 8,0 cm com NTC, comparadas à amostra de referência CN0.



Figura 58: coloração dos traços usados na experiência.

Resistência à compressão

Os ensaios de resistência à compressão em corpos cilíndricos de 4,4x 8,0 cm foram realizados nos Laboratório do Departamento de Ciência de Materiais e Engenharia Metalúrgica da Universidade de Barcelona (UB), nas idades de 3, 7 e 28 dias, após a fabricação dos corpos-de-prova, de acordo com a norma UNE EN 196-1 (2005). Utilizou-se para tal ensaio, uma prensa digital marca INCOTECNIC, modelo PA/MPC-2, com capacidade de 20 ton (figura 59).



Figura 59: Prensa usada para os ensaios de resistência à compressão

Fonte: Departamento de Ciência de Materiais e Engenharia Metalúrgica da UB

Para cada traço e idade, foram utilizados no ensaio de compressão 3 corpos-de-prova (fator de replicação). A leitura fornecida pela prensa, no momento de rompimento da amostra, corresponde à resistência ou força de compressão do

material, medida em quilo Nilton (KN). A tensão de compressão, em mega Pascal (MPa) foi obtida com a aplicação da fórmula:

$$\sigma_{c(\text{Mpa})} = (F_c (\text{KN}) / S(\text{mm}^2)) * 1000$$

Resistência à tração por compressão diametral

Este ensaio tem como objetivo avaliar a resistência à tração em argamassas e concretos mediante a aplicação de uma carga de compressão, diametralmente ao corpo-de-prova, conforme mostrado na figura 60. Os ensaios foram realizados em corpos-de-prova cilíndricos 4,4x 8,0 cm, nas idades de 3, 7 e 28 dias, com um fator de replicação de três, usando a mesma prensa da UB, mencionada nos item anterior.

O procedimento consistiu em colocar o corpo de prova cilíndrico na posição horizontal, de modo que o contato entre ele e os pratos da máquina se desse somente ao longo de duas geratrizes diametralmente opostas. Essas geratrizes são obtidas pela colocação de duas peças metálicas que têm a finalidade de criar uma linha de carregamento linear na lateral do corpo de prova.



Figura 60: Ensaio de tração por compressão diametral.

Os procedimentos para esse ensaio estabelecem que a carga deva ser aplicada de forma contínua e sem choques, até o rompimento do corpo-de-prova. A tensão correspondente à resistência à tração por compressão diametral é dada pela equação:

$$\sigma_{t(\text{Mpa})} = 2000 * F_t (\text{KN}) / \pi d(\text{mm}) L(\text{mm})$$

Onde:

σ_t = tensão à tração por compressão diametral, expressa em MPa;

F = carga máxima obtida no ensaio (KN);

d = diâmetro do corpo-de-prova (mm);

L = altura do corpo-de-prova (mm).

Curva de Flexão

O ensaio para levantamento das curvas de flexão foi realizado no Laboratório do Departamento de Ciência de Materiais e Engenharia Metalúrgica da UB, usando-se a prensa de marca INCOTECNIC, modelo PA/MPC-2, com capacidade de 20 ton e um software apropriado, capaz de fazer a leitura dos deslocamentos longitudinais ao longo do carregamento. Esse ensaio foi realizado, por questões de exequibilidade, em corpos-de-prova prismáticos de dimensões 4,0 x 4,0 x 16 cm (figura 61), apenas para os traços CN0 e CN4, na idade de 28 dias.



Figura 61: Corpos-de-prova usados no ensaio de flexão.

Na prensa, os corpos de prova foram posicionados, apoiados em dois pontos extremos, de tal forma que a carga fosse aplicada no centro dos mesmos, conforme descreve a norma NP EN 1992-1-1. Para efeitos de ilustração, a Fig. 62 apresenta o esquemático do ensaio.



Figura 62: Esquemático do ensaio de flexão.

4.4.3 Ensaio para Avaliação da Microestrutura das Amostras

Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia é a técnica de caracterização micro estrutural. No caso da microscopia eletrônica de varredura (MEV), usada nesse ensaio, a interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou o micro volume a ser analisado, gera uma série de sinais, que podem ser utilizados para caracterizar propriedades da amostra, tais como composição, morfologia cristalográfica, etc. A figura 63 mostra o microscópio eletrônico de varredura, usado no ensaio, marca Hitachi, modelo S-4100, instalado no Centro de Pesquisa da UB (*Serveis Científico-Tècnics de la UB*).



Figura 63: Microscópio Eletrônico de Varredura da UB.

As amostras utilizadas para esse ensaio foram obtidas, retirando-se material dos corpos-de-prova, em idade de 28 dias, rompidos e secos em estufa a 100 °C,

por 48 horas. As amostras foram montadas em um suporte, e untadas com carbono e tinta a base de prata, para facilitar a detecção pelo feixe eletrônico do microscópio. A figura 64-a mostra o processo de preparação das amostras e a figura 64-b, o conjunto de amostras CN0, CN2, CN4 e CN6 montado para o ensaio.

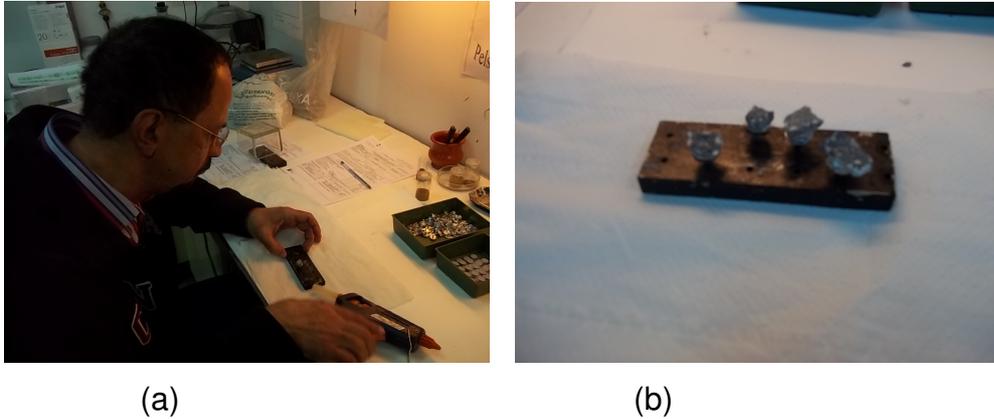


Figura 64: Preparação das amostras para microscopia.

Ensaio para avaliação da porosidade das amostras

O ensaio foi realizado sobre as amostras de concreto CN0, CN2, CN4 e CN6, na idade de 28 dias, fazendo uso de um porosímetro localizado no laboratório de materiais da UPC, conforme UNE-83-309-90 (1990). A figura 65 mostra o porosímetro com as amostras sendo submetidas ao processo de medição de porosidade.



Figura 65: Processo de medição de porosidade.

As amostras utilizadas para esse ensaio foram obtidas, retirando-se material dos corpos-de-prova, em idade de 28 dias, rompidos e secos em estufa a 100 °C, por 72 horas. Para cada traço, foram usadas duas amostras (fator de replicação igual a dois), para produzir resultados mais representativos.

O processo consistiu em pesar as amostras secas (P_{sec}), a cada 24 horas, até que a variação do peso fosse menor que 1%. Em seguida, as amostras foram levadas à câmara de vácuo do porosímetro, onde ficaram submersas em água destilada por cerca de 8 horas. Findo esse ensaio, as amostras foram novamente pesadas numa balança, obtendo-se o peso saturado (P_{sat}) e, em seguida, pesadas em suspensão numa solução aquosa, para determinação do peso hidrostático (P_{hid}). O valor da porosidade da amostra é determinado através da expressão:

$$\text{POR} = [(P_{\text{sat}} - P_{\text{sec}}) \square P_{\text{hid}}] * 100$$

Além da obtenção das medidas de porosidade, o ensaio forneceu também os valores das densidades relativa e aparente dos compostos. Essas grandezas foram determinadas através das seguintes expressões:

$$D_{\text{ap}} = P_{\text{sec}} \square P_{\text{hid}}$$

$$D_{\text{rel}} = P_{\text{sec}} / [(P_{\text{hid}} - (P_{\text{sat}} - P_{\text{sec}}))]$$

5 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Serão apresentados, neste capítulo, os resultados dos ensaios realizados com as amostras de argamassas, com e sem nanotubos de carbono, e a análise estatística comparativa das grandezas obtidas, fazendo uso da técnica de *Design of Experiments (DOE)* e, quando adequado, recursos do programa Excel.

Em virtude das limitações encontradas para a realização dos ensaios, como o uso compartilhado de laboratórios e capacidade de certos equipamentos, os experimentos não puderam ser executados numa ordem aleatória, tendo seguido, portanto, uma seqüência orientada pelo planejamento de rompimento das amostras em suas diferentes idades de três, sete e vinte e oito dias. Dessa forma, o modelo de *DOE* usado no tratamento dos dados desse trabalho foi o comparativo (*Comparative Design*) e não randomizado.

Com base nessa metodologia do *DOE*, obteve-se através do programa MINITAB, o seguinte modelo de tratamento científico, que foi aplicado nos resultados obtidos com os ensaios:

Multilevel Factorial Design

Factors: 2 Replicates: 3

Base runs: 12 Total runs: 36

Base blocks: 1 Total blocks: 1

Number of levels: 4,3

A tabela 12, obtida com a rodagem do programa MINITAB, relaciona a seqüência dos eventos com a combinação das variáveis % de nanotubos e idade das amostras, e os resultados dos ensaios destrutivos e não destrutivos, onde os valores que aparecem nas colunas representam:

σ_{cp} (MPa) – Resistência à compressão

σ_{tr} (MPa) – Resistência à tração por compressão diametral

EMO_d (GPa) – Módulo de elasticidade dinâmico

Tabela 12: Projeto do experimento gerado pelo MINITAB.

MINITAB - Design Table								
StdOrder	RunOrder	PtType	Blocks	%CNT	Age	σ_{cp} (MPa)	σ_{tr} (MPa)	EMO _d (GPa)
1	1	1	1	0.0	3	22.23	2.85	21,821
2	2	1	1	0.0	7	26.60	2.69	21,759
3	3	1	1	0.0	28	29.10	2.98	22,713
4	4	1	1	0.2	3	23.57	2.80	22,238
5	5	1	1	0.2	7	30.65	3.13	22,051
6	6	1	1	0.2	28	28.54	3.45	22,904
7	7	1	1	0.4	3	29.27	3.18	26,821
8	8	1	1	0.4	7	35.58	3.34	26,809
9	9	1	1	0.4	28	40.39	4.34	28,626
10	10	1	1	0.6	3	23.46	2.88	20,989
11	11	1	1	0.6	7	24.83	3.17	23,956
12	12	1	1	0.6	28	25.81	3.06	25,685
13	13	1	1	0.0	3	26.75	2.32	21,743
14	14	1	1	0.0	7	24.87	2.74	22,046
15	15	1	1	0.0	28	30.04	3.34	23,521
16	16	1	1	0.2	3	22.11	2.69	21,470
17	17	1	1	0.2	7	26.18	3.22	22,729
18	18	1	1	0.2	28	32.45	3.63	22,611
19	19	1	1	0.4	3	29.49	3.22	27,045
20	20	1	1	0.4	7	38.39	3.61	27,274
21	21	1	1	0.4	28	38.77	4.12	28,613
22	22	1	1	0.6	3	23.68	2.64	22,377
23	23	1	1	0.6	7	27.54	2.70	24,975
24	24	1	1	0.6	28	27.36	3.18	25,011
25	25	1	1	0.0	3	19.04	3.53	21,341
26	26	1	1	0.0	7	27.35	3.25	21,612
27	27	1	1	0.0	28	31.61	3.26	22,960
28	28	1	1	0.2	3	26.15	3.05	22,008
29	29	1	1	0.2	7	26.06	2.82	21,914
30	30	1	1	0.2	28	31.81	3.72	21,883
31	31	1	1	0.4	3	30.71	3.38	27,259
32	32	1	1	0.4	7	37.59	4.13	28,040
33	33	1	1	0.4	28	40.54	4.08	28,897
34	34	1	1	0.6	3	22.41	2.63	23,460
35	35	1	1	0.6	7	24.26	3.09	24,669
36	36	1	1	0.6	28	27.05	3.58	25,152

Conforme mencionado no capítulo 4, as propriedades mecânicas que foram foco desse estudo referem-se ao módulo de elasticidade, às resistências à compressão e à tração por compressão diametral, além do estudo do módulo de deformação. A microscopia eletrônica de varredura e a análise de porosidade foram técnicas utilizadas para a avaliação da microestrutura do material.

5.1 ENSAIOS NÃO DESTRUTIVOS

Embora os resultados dos ensaios não destrutivos dependam de vários fatores operacionais, como: qualidade dos corpos de prova, habilidade do operador em manipular os equipamentos e a leitura precisa dos dados; fornecem uma boa

aproximação dos parâmetros pesquisados e atinge o objetivo do trabalho que é, fundamentalmente, de comparação dos parâmetros entre amostras de materiais cimentícios com e sem NTC. A tabela 13 mostra os valores do módulo de elasticidade dinâmico (MOE_d), densidade e velocidade de propagação de onda, obtidos com o ensaio de três corpos-de-prova, para cada traço e idade.

Tabela 13: Resultados dos ensaios não destrutivos

Traço CN0						Traço CN2					
Amostra	Idade	Vol. (mm ³)	Densid. (g/cm ³)	MOE_d (Mpa)	V. usom (m/s)	Amostra	Idade	Vol. (mm ³)	Densid. (g/cm ³)	MOE_d (Mpa)	V. usom (m/s)
CN0-1	3d	125,51	2,159	21821	3280,90	CN2-1	3d	124,94	2,139	22238	3327,15
CN0-2		126,82	2,172	21743	3264,96	CN2-2		122,47	2,146	21470	3264,14
CN0-3		126,74	2,161	21341	3242,59	CN2-3		128,70	2,132	22008	3315,64
Media		126,36	2,164	21635	3262,82	Media		125,37	2,139	21905	3302,31
CN0-1	7d	119,22	2,126	21759	3301,13	CN2-1	7d	125,88	2,119	22051	3229,18
CN0-2		125,04	2,107	22046	3337,96	CN2-2		129,61	2,128	22729	3372,86
CN0-3		125,79	2,097	21612	3313,17	CN2-3		126,23	2,143	21914	3299,49
Media		123,35	2,110	21806	3317,42	Media		127,24	2,130	22231	3300,51
CN0-1	28d	123,36	2,157	22713	3348,56	CN2-1	28d	126,68	2,130	22904	3383,88
CN0-2		131,17	2,118	23521	3439,17	CN2-2		125,02	2,157	22611	3340,70
CN0-3		129,49	2,113	22960	3401,42	CN2-3		127,14	2,124	21883	3312,09
Media		128,01	2,129	23065	3396,38	Media		126,28	2,137	22466	3345,56
Traço CN4						Traço CN6					
Amostra	Idade	Vol. (mm ³)	Densid. (g/cm ³)	MOE_d (Mpa)	V. usom (m/s)	Amostra	Idade	Vol. (mm ³)	Densid. (g/cm ³)	MOE_d (Mpa)	V. usom (m/s)
CN4-1	3d	129,39	2,157	26821	3638,36	CN6-1	3d	126,68	2,088	20989	3271,83
CN4-2		127,69	2,159	27045	3652,19	CN6-2		128,77	2,111	22377	3359,56
CN4-3		124,65	2,175	27259	3653,33	CN6-3		133,67	2,113	23460	3438,45
Media		127,24	2,164	27042	3647,96	Media		129,71	2,104	22275	3356,61
CN4-1	7d	128,93	2,169	26809	3627,39	CN6-1	7d	126,96	2,133	23956	3458,30
CN4-2		128,13	2,172	27274	3656,42	CN6-2		123,67	2,107	24975	3552,68
CN4-3		132,17	2,157	28040	3720,61	CN6-3		129,00	2,102	24669	3535,59
Media		129,74	2,166	27374	3668,14	Media		126,54	2,114	24533	3515,52
CN4-1	28d	125,73	2,152	28626	3763,59	CN6-1	28d	126,41	2,112	25685	3598,36
CN4-2		124,04	2,174	28613	3743,00	CN6-2		128,40	2,133	25011	3533,30
CN4-3		123,32	2,159	28897	3774,55	CN6-3		128,28	2,133	25152	3543,25
Media		124,36	2,162	28712	3760,38	Media		127,70	2,126	25283	3558,30

5.1.1 Avaliação do Módulo de Elasticidade Dinâmico

Como resultado do programa MINITAB, para a análise de variância do módulo de elasticidade dinâmico das amostras, usando os dados da tabela 13 inseridos no projeto de experimento mostrado na tabela 12, obteve-se as seguintes informações:

General Linear Model: Emod (GPa) versus %CNT, Age

Factor	Type	Levels	Values
%CNT	fixed	4	0.0, 0.2, 0.4, 0.6
Age	fixed	3	3, 7, 28 days

Analysis of Variance for Emod (GPa), using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
%CNT	3	1.83137	1.83137	0.61046	221.80	0.000
Age	2	0.16704	0.16704	0.08352	30.35	0.000
%CNT*Age	6	0.06824	0.06824	0.01137	4.13	0.005
Error	24		0.06605	0.00275		
Total	35		2.13270			

S = 0.0524622 R-Sq = 96.90% R-Sq(adj) = 95.48%

Unusual Observations for Emod (GPa)

Obs	Emod (GPa)	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
10	2.09890	2.22753	0.03029	-0.12863	-3.00 R
34	2.34600	2.22753	0.03029	0.11847	2.77 R

R denotes an observation with a large standardized residual.

A tabela 14 resume os parâmetros estatísticos que representam o resultado do ensaio realizado para obtenção do módulo de elasticidade dinâmico das amostras. Os valores das médias de MOE_d foram gerados diretamente pelo MINITAB, enquanto que o desvio padrão e a variância foram calculados, respectivamente, através das expressões:

$$Dp = [\sum (X_i - X_m) / (n-1)]^{1/2}$$

$$Var = Dp^2$$

Onde, X_i representa os valores das leituras de MOE_d , obtidas durante o ensaio, X_m a média das leituras e n a quantidade de amostras ensaiadas. Nessa tabela 14, os percentuais de ganho ou redução são tomados em relação à amostra de referência CN0.

Tabela 14: Módulo de elasticidade dinâmico

Idade	Parâmetros	CN0	CN2	CN4	CN6	Média
3 dias	Média $EMOE_d$ (GPa)	21,635	21,905	27,042	22,275	23,214
	Desvio Padrão	0,25758	0,39416	0,21902	1,23863	
	Variância	0,06635	0,15536	0,04797	1,53421	
	% ganho/(redução)	-	1,24	24,99	2,96	
7 dias	MOE_d (MPa)	21,806	22,231	27,374	24,533	23,986
	Desvio Padrão	0,22073	0,43640	0,62160	0,52287	
	Variância	0,04872	0,19045	0,38639	0,27339	
	% ganho/(redução)	-	1,95	25,53	12,50	
28 dias	MOE_d (MPa)	23,065	22,466	28,712	25,283	24,882
	Desvio Padrão	0,41404	0,52572	0,16035	0,35549	
	Variância	0,17143	0,27638	0,02571	0,12637	
	% ganho/(redução)	-	(2,59)	24,48	9,62	
Média		22,168	22,201	27,709	24,030	

Com os valores de MOE_d inseridos na tabela 12, o programa MINITAB, utilizando-se da técnica de análise de regressão, gerou o perfil do modelo estatístico para o ensaio não destrutivo, representado pelos gráficos da figura 66.

A validação de um modelo é possivelmente o passo mais importante na sequência de construção de modelos. Os gráficos de resíduos são utilizados para assegurar que as premissas associadas com o modelo ANOVA não são violadas. O modelo ANOVA assume que os erros aleatórios são independentes e normalmente distribuídos, com a mesma variância para cada tratamento.

O *Normal Probability Plot* é uma técnica gráfica para teste de modelo de distribuição dos dados de um experimento. Avalia-se se um conjunto de dados apresenta ou não um perfil de distribuição Gaussiana. Pode-se observar pelo gráfico 66-a, que os valores de MOE_d estão distribuídos de forma concentrada, em sua quase totalidade, ao longo da linha reta, o que nos leva a concluir que o modelo do ensaio realizado tem o perfil de distribuição normal. Este fato é ratificado pelo histograma (gráfico 66-c), pois está configurado em forma de sino simétrica, que é uniformemente distribuída em torno de zero, indicando que a suposição de normalidade é susceptível de ser verdadeira.

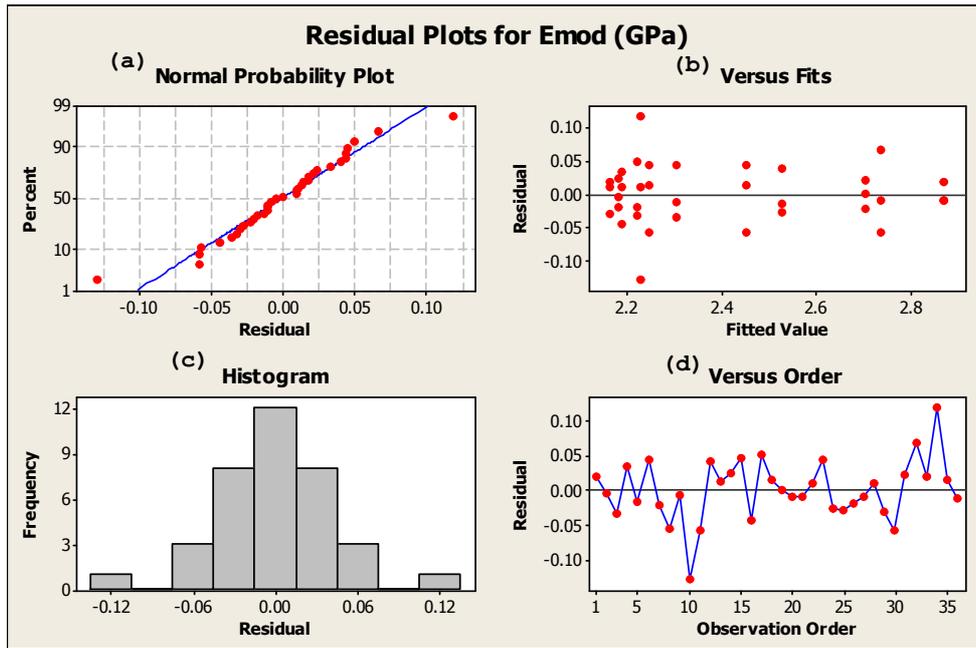


Figura 66: Análise de regressão do ensaio de MOE_d .

Os gráficos 66-b e 66-d retratam um experimento com metodologia consistente, visto que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno de zero, numa banda compreendida entre $\pm 5\%$, significando que não há desvio no processo. Os únicos pontos divergentes nesses gráficos são os valores correspondentes às entradas 10 e 34 da tabela 12, e reportados pelo MINITAB como “*Unusual Observations for Emod*”. Esses valores correspondem aos ensaios de duas amostras de CN6 aos 3 dias, com resultados de MOE_d distantes da média. Isto pode ter ocorrido devido a um erro no processo de leitura ou baixa qualidade dos corpos-de-prova.

A figura 67 ilustra a variação do valor médio do módulo de elasticidade dinâmico com o percentual de nanotubos de carbono e com a idade das amostras de argamassa.

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que as amostras CN4 e CN6 apresentaram valores de MOE_d superiores, em relação às amostras CN2 e CN0, em todas as idades. A amostra CN4 foi a que apresentou o aumento mais expressivo de MOE_d , em relação à amostra de referência, atingindo o valor de pico aos 28 dias e o maior ganho, de 25,53%, na idade de 7 dias.

O percentual de 0,2% de nanotubos adicionado à pasta de cimento não apresentou alteração significativa, chegando mesmo a ter o valor de MOE_d reduzido aos 28 dias de idade.

Portanto, a amostra com 0,40% de nanotubo foi a que apresentou o melhor desempenho em todas as idades analisadas. O fato de este traço ter tido o melhor desempenho pode indicar que há uma faixa “ótima” para inserção de nanotubos em matrizes de cimento, faixa esta que deve estar próxima ao valor citado. Percebe-se que, fora dessa faixa, não ha ganho significativo, podendo até ocorrer perda de resistência.

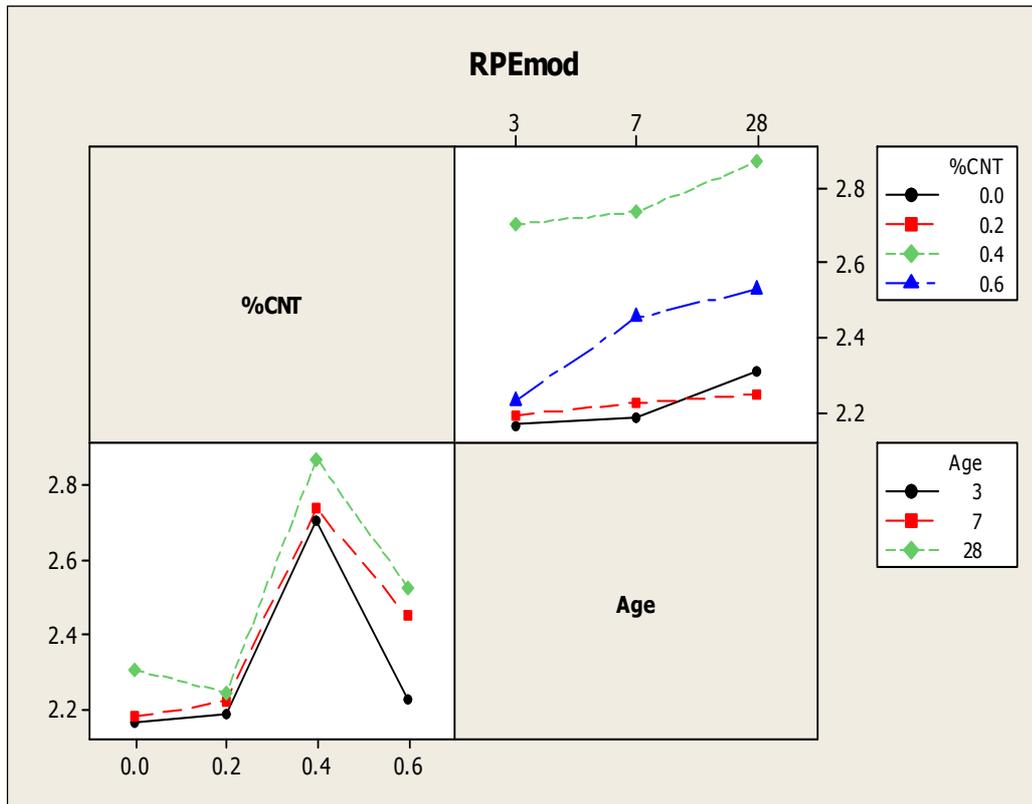


Figura 67: Variação do módulo de elasticidade dinâmico.

Os gráficos *Main Effects Plot* e *Interaction Plot* mostrados, respectivamente, nas figuras 68-a e 68-b fornecem uma visão estatística mais generalizada do que se passa com o experimento, em função da interferência das variáveis no processo de avaliação do módulo de elasticidade.

O gráfico 68-a, mostra a evolução da média de MOE_d com cada valor de cada variável, combinando o efeito da outra variável como se as variáveis fossem independentes. Nesse gráfico vemos, por exemplo, que a média de MOE_d está em torno de 28 GPa para o percentual de nanotubo de 0,4% e de 24 GPa, na idade de 7 dias.

No gráfico 68-b, mostra-se a interação das variáveis no processo, plotando-se as médias de MOE_d para a combinação de cada nível de uma variável, com os

níveis da outra variável. No experimento em foco só existe interação entre as curvas de NTC 0,0% e 0,2% em idades entre 7 e 28 dias, quando o valor médio do módulo de elasticidade do concreto atinge um nível em torno de 22 GPa.

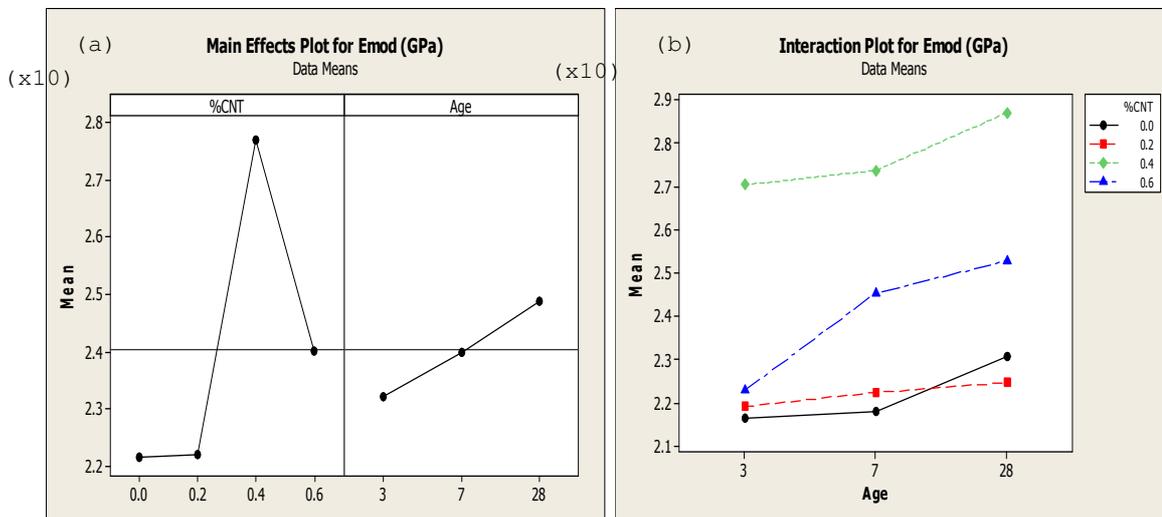


Figura 68: Efeitos principais e de interação entre as variáveis de MOE_d .

A figura 69 mostra uma visão tridimensional do resultado do ensaio realizado com as amostras dos materiais, com e sem nanotubo de carbono, para avaliação do módulo de elasticidade. Este gráfico é geralmente utilizado para identificação de condições de máximos e mínimos na realização de um experimento.

Vê-se, claramente, nesse gráfico da figura 69, que o pico de MOE_d ocorre para o compósito CN4, aos 28 dias, como já identificado em análise anterior.

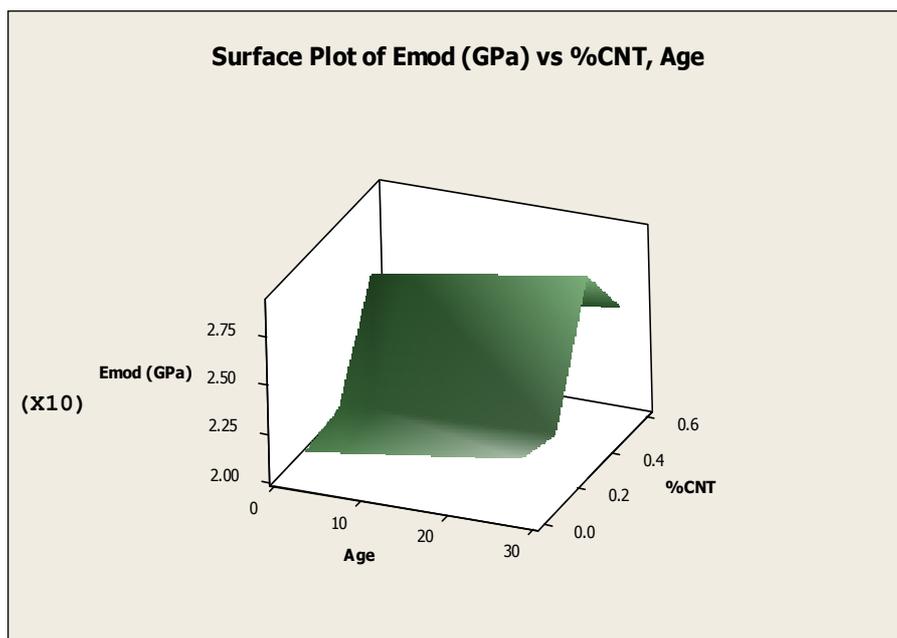


Figura 69: Superfície de resposta em 3D para MOE_d .

O gráfico da figura 70 – *Contour Plot* é outra forma de visualizar a variação da grandeza pesquisada num ensaio, em função das variáveis consideradas.

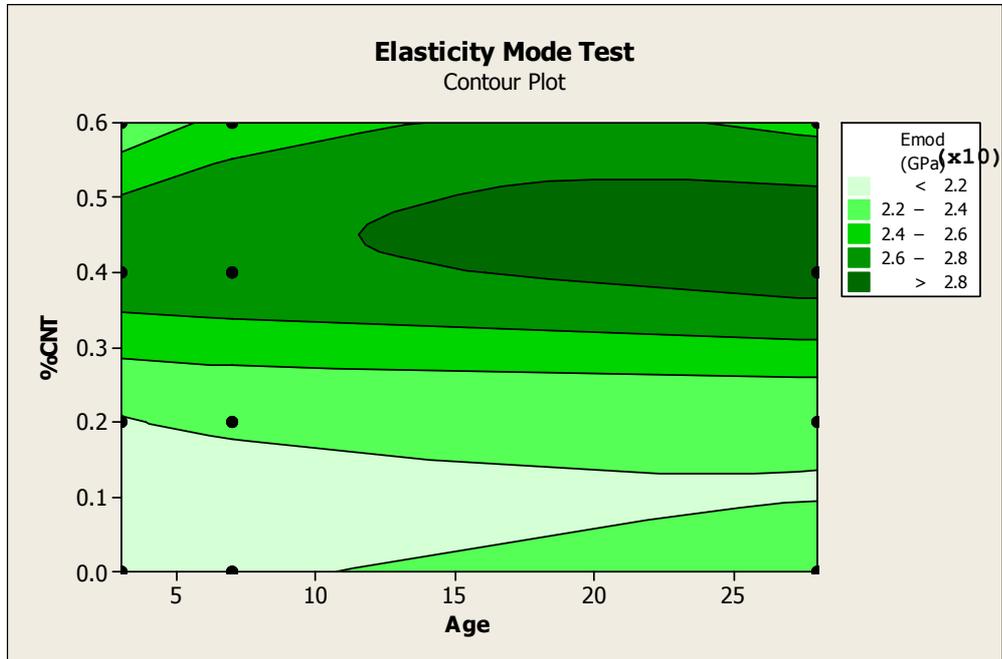


Figura 70: Superfície de nível, em 2D, para MOE_d .

O *Contour Plot* da figura 70 mostra, em regiões de contorno, para as duas variáveis %NTC e idade, todos os pontos em que MOE_d tem o mesmo valor. O gradiente da função é sempre perpendicular às linhas de contorno. Vê-se, por exemplo, que aos 7 dias, o valor de MOE_d para o %NTC entre 0,2 e 0,3, situa-se na região definida entre 22 GPa a 24 GPa. A região de tonalidade verde mais escura define os pontos de máximo resultado do experimento.

5.1.2 Massa Específica

A massa específica ou densidade das misturas de argamassa com e sem nanotubos de carbono, avaliada aqui, corresponde simplesmente à relação entre a massa e o volume de cada corpo-de-prova. A tabela 15 apresenta os parâmetros estatísticos do resultado do ensaio para a massa específica, bem como o percentual de ganho/redução da massa específica das amostras com a adição de NTC, em relação ao compósito de referência CN0.

Tabela 15: Massa específica das amostras

Idade	Parâmetros	CN0	CN2	CN4	CN6
3 dias	Média (g/cm ³)	2,164	2,139	2,164	2,104
	Desvio Padrão	0,00700	0,00700	0,00987	0,01389
	Variância	0,00005	0,00005	0,00010	0,00019
	% ganho/(redução)	-	(1,15)	0	(2,78)
7 dias	Média (g/cm ³)	2,110	2,130	2,166	2,114
	Desvio Padrão	0,01473	0,01212	0,00794	0,01664
	Variância	0,00022	0,00015	0,00006	0,00028
	% ganho/(redução)	-	0,95	2,65	0,19
28 dias	Média (g/cm ³)	2,129	2,137	2,162	2,126
	Desvio Padrão	0,02409	0,01758	0,01124	0,01212
	Variância	0,00058	0,00031	0,00013	0,00015
	% ganho/(redução)	-	0,37	1,55	(1,41)

Conforme podem ser visualizados no gráfico da figura 71, os valores da massa específica para as quatro amostras foram próximos. A amostra CN6 foi a que apresentou o pior resultado, ficando com valor abaixo do da amostra de referência aos 3 dias e aos 28 dias.

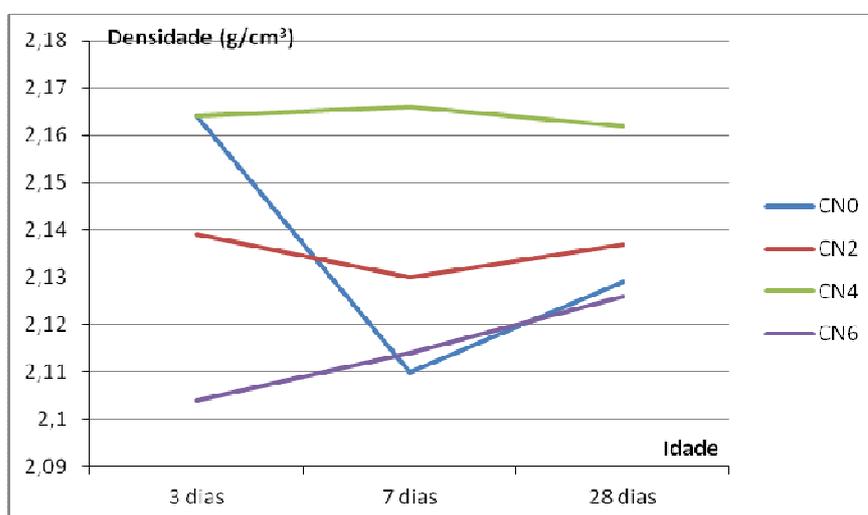


Figura 71: Evolução da densidade.

A mistura que se sobressaiu foi a CN4, obtendo o valor de pico aos 7 dias, indicando uma estrutura mais densa, ocasionada, provavelmente, pelo preenchimento dos poros e pela melhor interligação entre os grãos, através da presença dos nanotubos com o aditivo à base de policarboxilato.

5.2 ENSAIOS DESTRUTIVOS

Segundo Jacintho e Giongo (2005), valores de resistência de corpos-de-prova, mesmo no caso de uma mesma massada e moldados simultaneamente com o mesmo rigor de procedimento, podem ser díspares, em virtude da grande quantidade de variáveis envolvidas no processo. Quanto mais variáveis existentes, como, cura, tipo de ensaio, processo produtivo, etc., maior é a probabilidade de obtenção de resultados diferentes. No estudo em foco, apesar das limitações encontradas, procuramos minimizar essas previsões, seguindo a mesma sistemática na realização dos eventos, em toda a experiência, e tratando os resultados de forma comparativa.

5.2.1 Resistência à compressão.

A resistência à compressão é a principal propriedade mecânica na avaliação de materiais à base de cimento. Embora o desempenho desses materiais dependa de vários outros fatores, ela fornece um indicativo da qualidade do produto. Valores baixos de resistência indicam que a argamassa ou concreto apresenta problemas em sua estrutura, que podem vir desde a utilização de materiais inadequados, até uma má formação interna da estrutura por falta de adensamento ou ausência de cura, por exemplo.

A tabela 16 apresenta o resumo de todos os resultados obtidos com o rompimento dos corpos-de-prova, nos ensaios realizados, para avaliação das resistências à compressão.

Tabela 16: Resultados do ensaio de compressão

ENSAIO DE COMPRESSÃO									
IDADE	CP Nº	Força(KN)				Tensão (Mpa)			
		CN0	CN2	CN4	CN6	CN0	CN2	CN4	CN6
3 dias	1	34,01	36,71		35,90	22,23	23,57		23,46
	2		33,31				22,11		
	3		38,92				26,15		
	4	40,90		44,61		26,75		29,27	
	5			45,80	36,15			29,49	23,68
	6	29,41		45,91	34,98	19,04		30,71	22,41
Média		34,77	36,31	45,44	35,57	22,67	23,94	29,82	23,18
% Ganho/(Redução)		0,00	4,00	30,67	2,30	0,00	5,60	31,53	2,25
7 dias	1	39,95		55,83		26,60		35,58	
	2	38,50		59,25		24,87		38,39	
	3	42,28		57,81		27,35		37,59	
	4		47,18		38,05		30,65		24,83
	5		40,26		42,41		26,18		27,54
	6		40,37		38,57		26,06		24,26
Média		39,95	42,60	57,63	39,68	26,27	27,63	37,19	25,54
% Ganho/(Redução)		0,00	6,64	44,26	-0,67	0,00	5,16	41,54	-2,77
28 dias	1	44,23				29,10			
	2	45,67		61,41		30,04		40,39	
	3	48,10	44,53		39,56	31,61	28,54		25,81
	4			59,05	41,54			38,77	27,36
	5		49,65	62,32	41,36		32,45	40,54	27,05
	6		48,80				31,81		
Média		46,00	49,23	61,41	40,82	30,25	30,93	39,90	26,74
% Ganho/(Redução)		0,00	7,02	33,50	-11,26	0,00	2,24	31,90	-8,29

Como resultado do programa MINITAB, para a análise de variância da resistência à compressão das amostras, usando os dados da tabela 16 inseridos no projeto de experimento mostrado na tabela 12, obteve-se as seguintes informações:

General Linear Model: Comp(MPa) versus %CNT, Age

```

Factor Type Levels Values
%CNT fixed 4 0.0, 0.2, 0.4, 0.6
Age fixed 3 3, 7, 28 days

Analysis of Variance for Comp(MPa), using Adjusted SS for Tests
Source DF Seq SS Adj SS Adj MS F P
%CNT 3 606.666 606.666 202.222 58.44 0.000
Age 2 302.499 302.499 151.225 43.70 0.000
%CNT*Age 6 39.866 39.866 6.644 1.92 0.119
Error 24 83.054 83.054 3.461
Total 35 1032.035

```

S = 1.86027, R-Sq = 91.95%, R-Sq(adj) = 88.26%

Unusual Observations for Comp (MPa)

```

Obs Comp(MPa) Fit SE Fit Residual St Resid
13 26.7500 22.6733 1.0740 4.0767 2.68 R
25 19.0400 22.6733 1.0740 -3.6333 -2.39 R

```

R denotes an observation with a large standardized residual.

A tabela 17 resume os parâmetros estatísticos que representam o resultado do ensaio realizado para obtenção da resistência à compressão das amostras.

Tabela 17: Resistência à compressão

Idade	Parâmetros	CN0	CN2	CN4	CN6	Média
3 dias	Média (MPa)	22,67	23,94	29,82	23,18	24,91
	Desvio Padrão	3,86470	2,04571	0,77571	0,67870	
	Variância	14,93590	4,18493	0,60173	0,4063	
	% ganho/(redução)	-	5,60	31,53	2,25	
7 dias	Média (MPa)	26,27	27,63	37,19	25,54	29,16
	Desvio Padrão	1,27186	2,61608	1,44777	1,75249	
	Variância	1,61763	6,84390	2,09603	3,07123	
	% ganho/(redução)	-	5,16	41,54	(2,77)	
28 dias	Média (MPa)	30,25	30,93	39,90	26,74	31,96
	Desvio Padrão	1,26811	2,09724	0,98148	0,82018	
	Variância	1,60810	4,39843	0,96330	0,67270	
	% ganho/(redução)	-	6,21	31,90	(8,29)	
Média		26,40	27,50	35,64	26,16	

Com os valores de resistência de compressão da tabela 16 inseridos na tabela 12, o programa MINITAB, utilizando-se da técnica de análise de regressão, gerou o perfil do modelo estatístico para o ensaio destrutivo de compressão, representado pelos gráficos da figura 72.

Podemos observar pelo gráfico *Normal Probability Plot* (72-a), que os valores de resistência à compressão estão distribuídos de forma concentrada, em sua quase totalidade, ao longo da linha reta, o que nos leva a concluir que o modelo do ensaio realizado tem o perfil de distribuição normal. Este fato é ratificado pelo histograma (gráfico 72-c), pois está configurado em forma de sino simétrica, que é uniformemente distribuída em torno de zero, indicando que a suposição de normalidade é susceptível de ser verdadeira.

Os gráficos 72-b e 72-d retratam um experimento com metodologia consistente, visto que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno de zero, numa banda compreendida entre ± 2 , significando que não há desvio no processo. Os únicos pontos divergentes nesses gráficos são os valores correspondentes às entradas 13 e 25 da tabela 12, e reportados pelo MINITAB como “*Unusual Observations for Emod*”. Esses valores correspondem aos ensaios de duas amostras de CN0 aos 3 dias, com resultados de σ_{cp} distantes da média. Isto pode ter

ocorrido devido a um erro no processo do ensaio ou na qualidade dos corpos-de-prova, durante a sua manufatura.

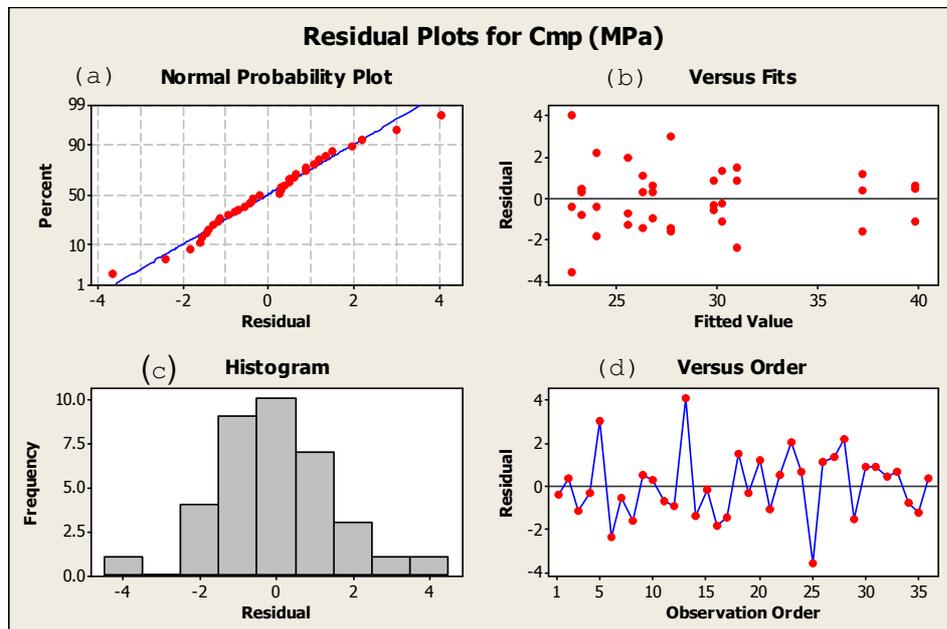


Figura 72: Análise de regressão do ensaio de compressão.

A figura 73 ilustra a variação do valor médio da resistência de compressão das amostras de argamassa, com o percentual de nanotubos de carbono e com a idade dos compósitos.

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que a inserção de nanotubos nos compósitos CN2 e CN6 não influenciou, significativamente, no resultado de resistência à compressão, em relação à amostra de referência CN0, sendo que o compósito CN6 teve até o valor reduzido, nas idades de 7 e 28 dias.

O compósito com 0,4% de nanotubos apresentou resultado de resistência à compressão assaz expressivo, em todas as idades, com o maior ganho aos 7 dias, em torno de 42%.

O fato desta amostra CN4 ter tido melhor desempenho pode indicar que há uma faixa “ótima” para inserção de nanotubos em matrizes de cimento, faixa esta que deve estar próxima ao valor citado. Percebe-se que, acima desse valor não há ganho significativo, podendo ocorrer até perda de resistência.

O aumento obtido na resistência à compressão também está relacionado à dispersão dos nanotubos na matriz. Quando a dispersão é bem realizada, o nanotubo mistura-se à pasta de forma homogênea, fazendo interligações com o silicato de cálcio hidratado e com o próprio grão da mistura, sem ocorrer

aglomerações pontuais. Isso leva a uma matriz mais densa, que contribui para a obtenção de um novo material mais resistente.

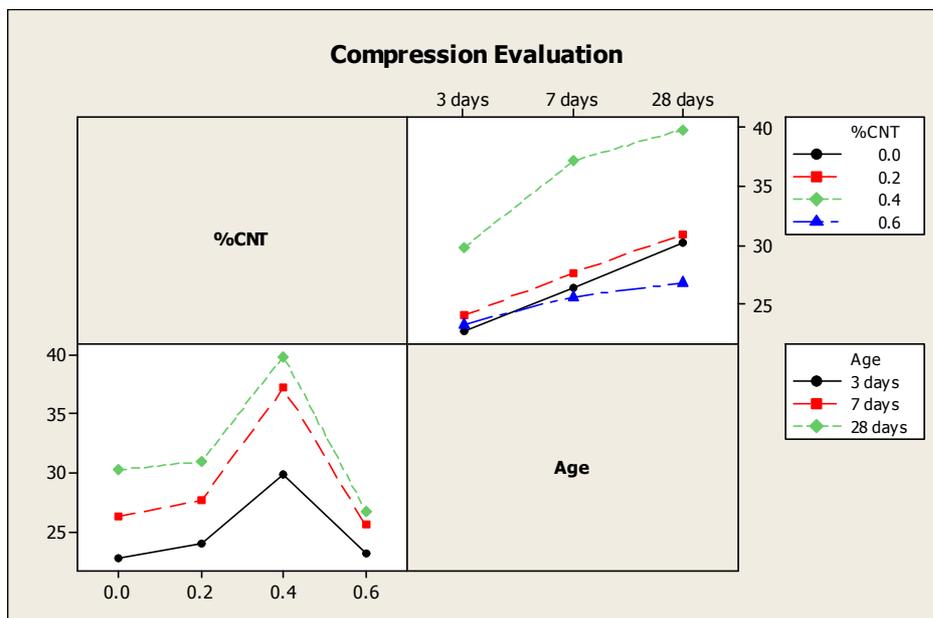


Figura 73: Variação da resistência de compressão.

Os gráficos *Main Effects Plot* e *Interaction Plot* sobre o ensaio de compressão estão mostrados, respectivamente, nas figuras 74-a e 74-b.

O gráfico 74-a, mostra a evolução da média da resistência de compressão das amostras com o %NTC e idade, combinando o efeito de cada variável como se elas fossem independentes. Nesse gráfico, vemos que a média de σ_{cp} situa-se em torno de 25 MPa na idade de 3 dias, 29 MPa aos 7 dias e 32 aos 28 dias ou, do ponto de vista da variável %NTC, 26,5 MPa para 0,0%, 27,5 MPa para 0,2%, 35,5 MPa para a mistura de 0,4% e 25 MPa para 0,6%.

No gráfico 74-b, mostra-se a interação das variáveis no processo, plotando as médias de σ_{cp} para a combinação de cada nível de uma variável, com os níveis da outra variável. No experimento em foco só existe interação entre as curvas de NTC 0,0% e 0,6% na idade entre 3 dias e 7 dias, quando o valor médio da resistência de compressão do compósito atinge um nível em torno de 24 MPa.

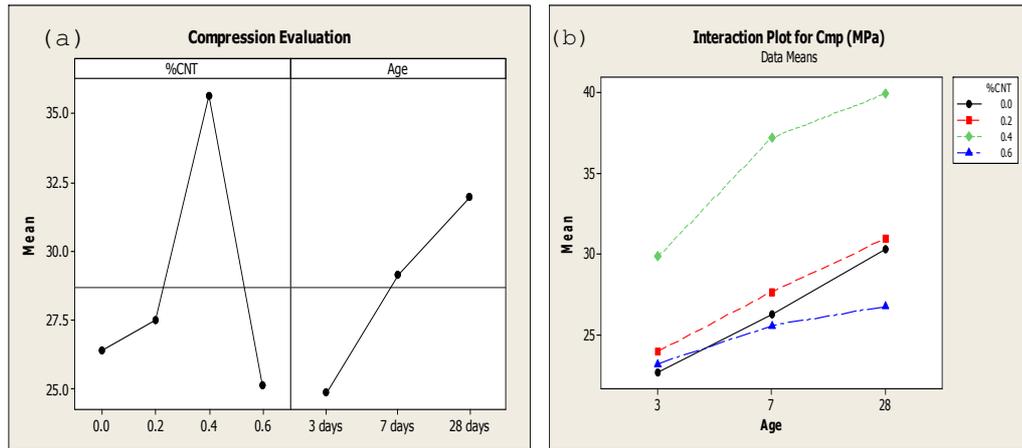


Figura 74: Efeitos principais e de interação entre as variáveis de σ_{cp} .

A figura 75 mostra uma visão tridimensional do resultado do ensaio realizado com as amostras de cimento, com e sem nanotubo de carbono, para avaliação comparativa da resistência de compressão. Este gráfico é geralmente utilizado para identificação de condições de otimização de parâmetros na realização de um experimento.

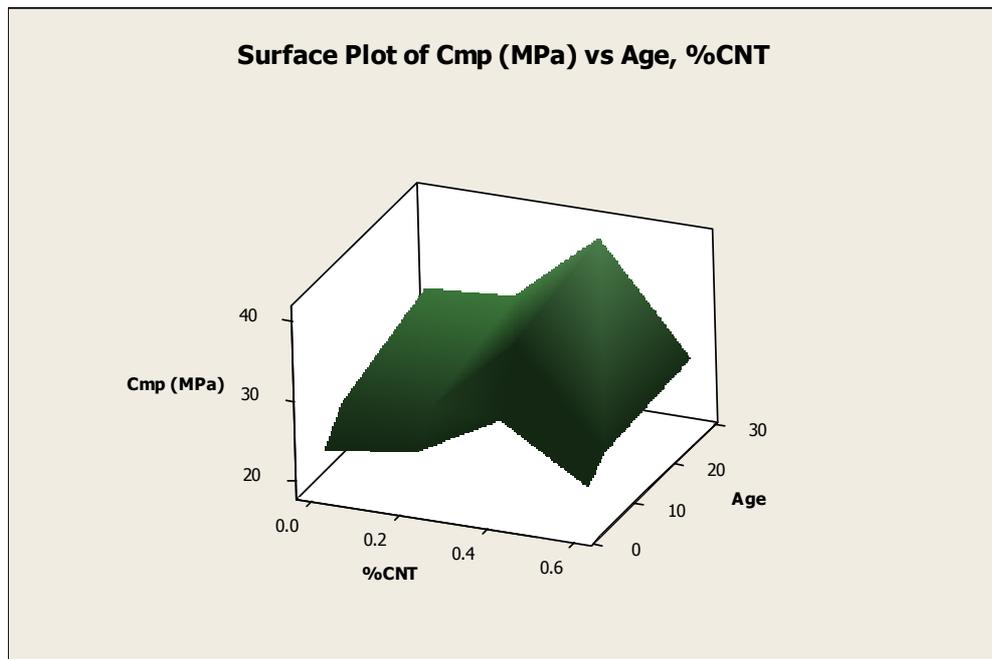


Figura 75: Superfície de resposta em 3D para σ_{cp} .

Vemos claramente, nesse gráfico da figura 75, que o pico de σ_{cp} ocorre para o compósito CN4, aos 28 dias, quando atinge o valor 39,90 MPa.

O gráfico da figura 76 – *Contour Plot* é outra forma de visualizar a variação da grandeza pesquisada num ensaio, em função das variáveis consideradas.

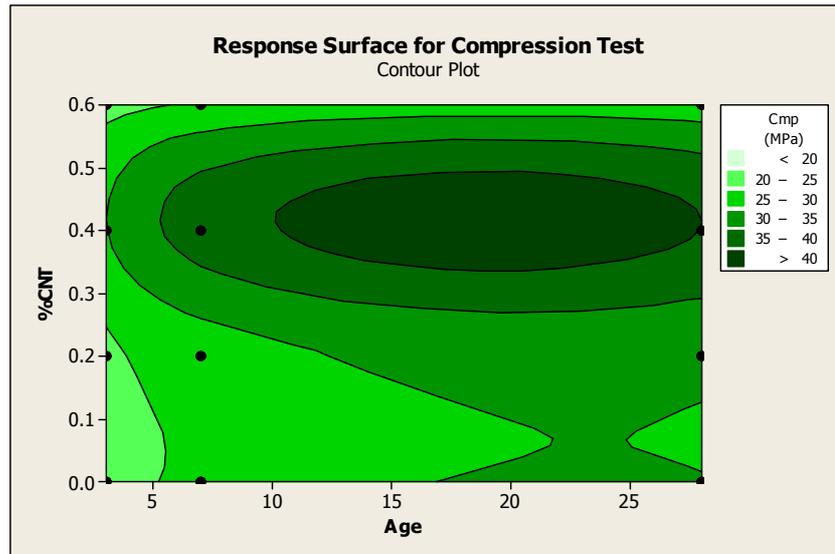


Figura 76: Superfícies de nível, em 2D, para σ_{cp} .

O *Contour Plot* da figura 76 mostra, em regiões de contorno, para as duas variáveis %NTC e idade, todos os pontos em que σ_{cp} tem o mesmo valor. O gradiente da função é sempre perpendicular às linhas de contorno. Vemos, por exemplo, que aos 7 dias, o valor de σ_{cp} para o %NTC de 0,4, situa-se na reação definida entre 35 MPa a 40 MPa. A região de tonalidade verde mais escura define possíveis pontos de máximos resultados do experimento.

5.2.2 Resistência à tração por compressão diametral.

O ensaio de resistência à tração por compressão diametral foi realizado com o objetivo de se verificar o desempenho à tração de concretos com nanotubos de carbono. Os valores obtidos para as amostras de referência e com nanotubos encontram-se na tabela 18.

Tabela 18: Resultados do ensaio de tração.

ENSAIO DE TRAÇÃO									
IDADE	CP N°	Força(KN)				Tensão (Mpa)			
		CN0	CN2	CN4	CN6	CN0	CN2	CN4	CN6
3 dias	1			18,63				3,18	
	2	16,09		18,62	16,70	2,85		3,22	2,88
	3	13,14		19,19	15,18	2,32		3,38	2,64
	4		15,78		15,09		2,80		2,63
	5	20,19	15,04			3,53	2,69		
	6		17,48				3,05		
Média		16,47	16,10	18,81	15,94	2,90	2,85	3,26	2,72
% Ganho/(Redução)		0,00	-2,25	14,21	-3,21	0,00	-1,80	12,41	-6,20
7 dias	1		17,75		18,16		3,13		3,17
	2		18,68		15,32		3,22		2,70
	3		16,03		17,96		2,82		3,09
	4	15,01		19,44		2,69		3,34	
	5	16,01		20,84		2,74		3,61	
	6	18,50		24,16		3,25		4,13	
Média		16,51	17,49	21,48	16,74	2,89	3,06	3,69	2,99
% Ganho/(Redução)		0,00	9,22	30,10	1,39	0,00	5,65	27,68	3,46
28 dias	1		19,68	24,67	17,47		3,45	4,34	3,06
	2		20,46		18,52		3,63		3,18
	3			23,24				4,12	
	4	17,48	21,20			2,98	3,72		
	5	19,51				3,34			
	6	18,36		23,16	20,80	3,26		4,08	3,58
Média		18,45	20,45	23,69	18,93	3,19	3,60	4,18	3,27
% Ganho/(Redução)		0,00	10,84	28,40	2,60	0,00	12,85	31,03	2,51

Como resultado do programa MINITAB, para a análise de variância da resistência à tração das amostras, usando os dados da tabela 18 inseridos no projeto de experimento mostrado na tabela 12, as seguintes informações foram geradas:

General Linear Model: Traction (MPa) versus %CNT, Age

Factor	Type	Levels	Values
%CNT	fixed	4	0.0, 0.2, 0.4, 0.6
Age	fixed	3	3, 7, 28 days

Analysis of Variance for Rtrac(MPa), using Adjusted SS for Tests						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
%CNT	3	3.11518	3.11518	1.03839	13.17	0.000
Age	2	2.45072	2.45072	1.22536	15.54	0.000
%CNT*Age	6	0.36817	0.36817	0.06136	0.78	0.595
Error	24	1.89213	1.89213	0.07884		
Total	35	7.82620				

S = 0.280783, R-Sq = 75.82%, R-Sq(adj) = 64.74%

Unusual Observations for Rtrac (MPa)

Obs	Rtrac (MPa)	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
13	2.32000	2.90000	0.16211	-0.58000	-2.53 R
25	3.53000	2.90000	0.16211	0.63000	2.75 R

R denotes an observation with a large standardized residual.

A tabela 19 resume os parâmetros estatísticos que representam o resultado do ensaio realizado para obtenção da resistência à tração das amostras.

Tabela 19: Resultados de resistência à tração

Parâmetros		CN0	CN2	CN4	CN6	Média
Idade						
3 dias	Média (MPa)	2,900	2,847	3,260	2,717	2,931
	Desvio Padrão	0,60655	0,18448	0,10583	0,14154	
	Variância	0,36790	0,03403	0,01120	0,02003	
	% ganho/(redução)	-	(1,80)	12,41	(6,20)	
7 dias	Média (MPa)	2,893	3,057	3,693	2,987	3,158
	Desvio Padrão	0,30989	0,20984	0,40154	0,25146	
	Variância	0,09603	0,04403	0,16123	0,06323	
	% ganho/(redução)	-	5,65	27,68	3,46	
28 dias	Média (MPa)	3,193	3,600	4,180	3,273	3,562
	Desvio Padrão	0,18903	0,13748	0,14000	0,27227	
	Variância	0,03573	0,01890	0,01960	0,07413	
	% ganho/(redução)	-	12,85	31,03	2,51	
Média		2,966	3,168	3,711	2,992	

Com os valores de resistência de tração da tabela 18 inseridos na tabela 12, o programa MINITAB, utilizando-se da técnica de análise de regressão, gerou o perfil do modelo estatístico para o ensaio destrutivo de tração, representado pelos gráficos da figura 77.

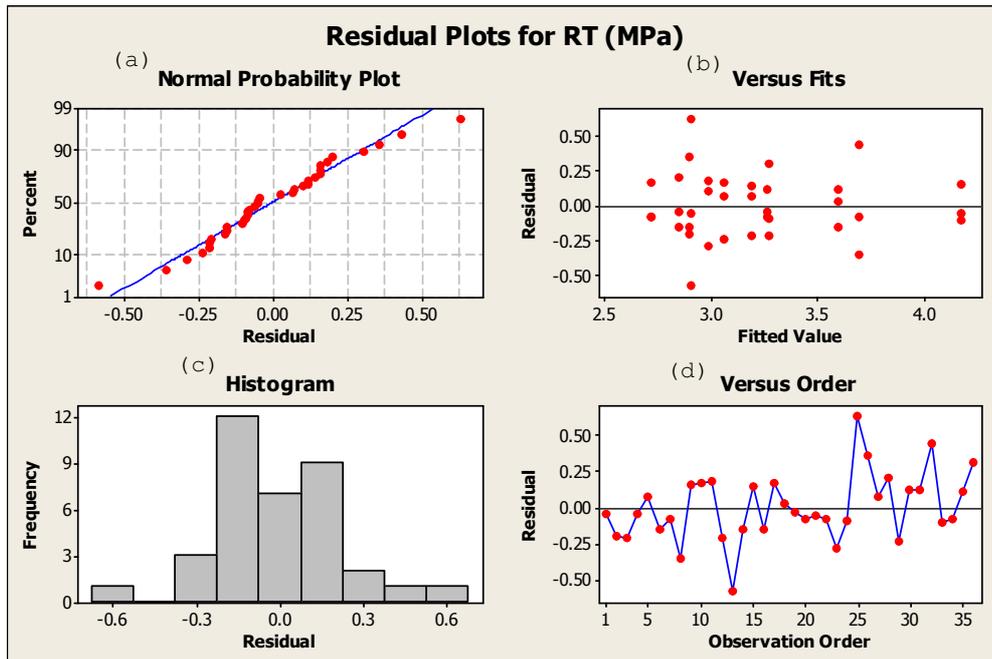


Figura 77: Análise de regressão do ensaio de tração.

Podemos observar pelo gráfico *Normal Probability Plot* (77-a), que os valores de resistência à tração estão distribuídos de forma concentrada, em sua quase totalidade, ao longo da linha reta, o que nos leva a concluir que o modelo do ensaio realizado tem o perfil de distribuição normal. Este fato é ratificado pelo histograma (gráfico 77-c), pois está configurado em forma sinuosa, com uma distribuição, aproximadamente, uniforme em torno de zero, indicando que a suposição de normalidade é susceptível de ser verdadeira.

Os gráficos 77-b e 77-d retratam um experimento com metodologia consistente, visto que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno de zero, numa banda compreendida entre $\pm 0,25$, significando que não há desvio no processo. Os únicos pontos divergentes nesses gráficos são os valores correspondentes às entradas 13 e 25 da tabela 12, e reportados pelo MINITAB como “*Unusual Observations for Emod*”. Esses valores correspondem aos ensaios de duas amostras de CN0 aos 3 dias, com resultados de σ_{tr} distantes da média. Isto pode ter ocorrido devido a um erro no processo do ensaio ou na qualidade dos corpos-de-prova, durante a sua construção. É interessante ressaltar que esse desvio observado com o as amostra CN0 aos três dias no ensaio de tração coincide com o mesmo traço e idade das amostras, no ensaio de compressão, visto que ambos os ensaios foram realizados no mesmo dia.

A figura 78 ilustra a variação do valor médio da resistência de tração das amostras de concreto, com o percentual de nanotubos de carbono e com a idade das amostras de concreto.

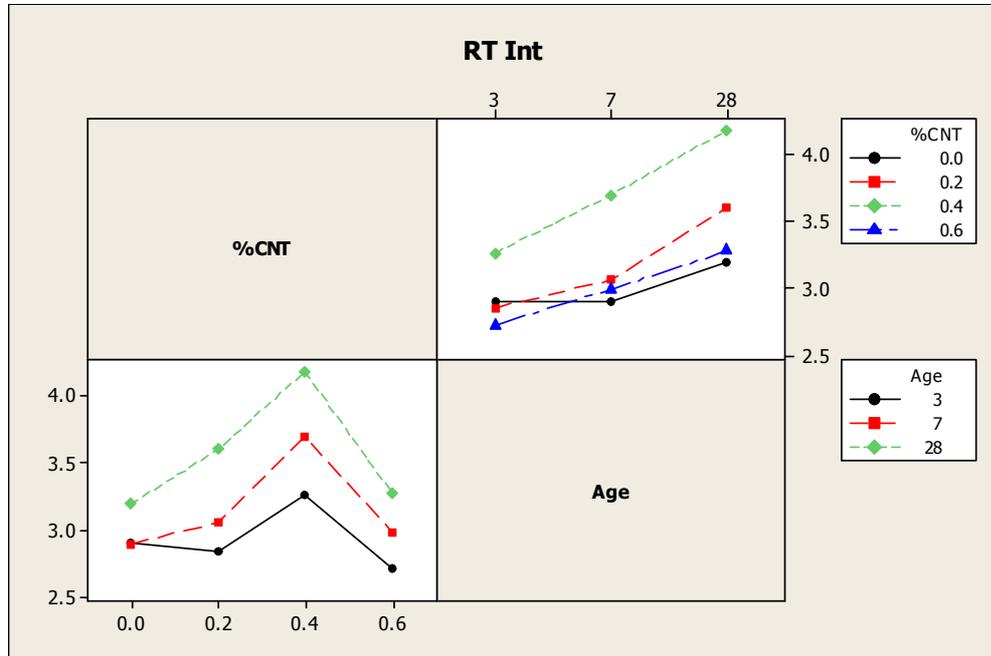


Figura 78: Variação da resistência de tração.

Pode-se observar que a amostra CN4 obteve o melhor desempenho em todas as idades, com um acréscimo substancial na resistência de tração em, aproximadamente, 31%, aos 28 dias. A amostra CN2 também se mostrou com desempenho de tração razoável aos 28 dias, com ganho de 12,85% sobre a amostra de referência.

O compósito CN6 não apresentou variação significativa, comparada com a mistura de concreto puro, ficando, todavia, com ganho positivo nas idades de 7 e 28 dias.

Deve-se registrar também que todas as amostras com nanotubos de carbono tiveram acréscimos na resistência de tração nas idades de 7 e 28 dias. Tal resultado corrobora a boa atuação dos nanotubos à tração, fazendo com que ocorra melhoria significativa no ponto fraco do concreto: sua resistência à tração.

Novamente, ressaltamos que o bom resultado de tração encontrado para a mistura CN4, assim como ocorreu na resistência à compressão, nos induz a supor que existe uma faixa ideal de porcentagem de nanotubos a ser adicionada à matriz de cimento, para que se consigam melhorias significativas em suas propriedades mecânicas.

Os gráficos Main Effects Plot e Interaction Plot sobre o ensaio de tração estão mostrados, respectivamente, nas figuras 79-a e 79-b.

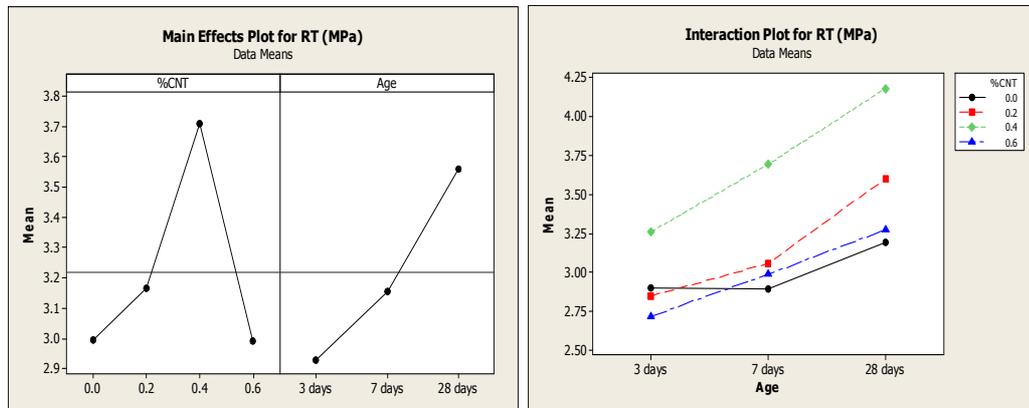


Figura 79: Efeitos principais e de interação entre as variáveis de σ_{tr} .

O gráfico 79-a, mostra a evolução da média da resistência de tração das amostras com o %NTC e idade, combinando o efeito de cada variável como se elas fossem independentes. Nesse gráfico, vemos que a média de σ_{tr} situa-se em torno de 2,93 MPa na idade de 3 dias, 3,15 MPa aos 7 dias e 3,56 aos 28 dias ou, do ponto de vista da variável %NTC, 3,0 MPa para 0,0%, 3,17 MPa para 0,2%, 3,71 MPa para a mistura de 0,4% e 3,0 MPa para 0,6%.

No gráfico 79-b, mostra-se a interação das variáveis no processo, plotando as médias de σ_{tr} para a combinação de cada nível de uma variável, com os níveis da outra variável. No experimento em foco só existe interação entre as curvas de NTC 0,0%, 0,2% e 0,6% nas idades compreendidas entre 3 e 7 dias, quando o valor médio da resistência de tração do concreto atinge um nível em torno de 2,90 MPa.

A figura 80 mostra uma visão tridimensional do resultado do ensaio realizado com as amostras de concreto, com e sem nanotubo de carbono, para avaliação comparativa da resistência de tração. Este gráfico é geralmente utilizado para identificação de condições de otimização de parâmetros na realização de um experimento.

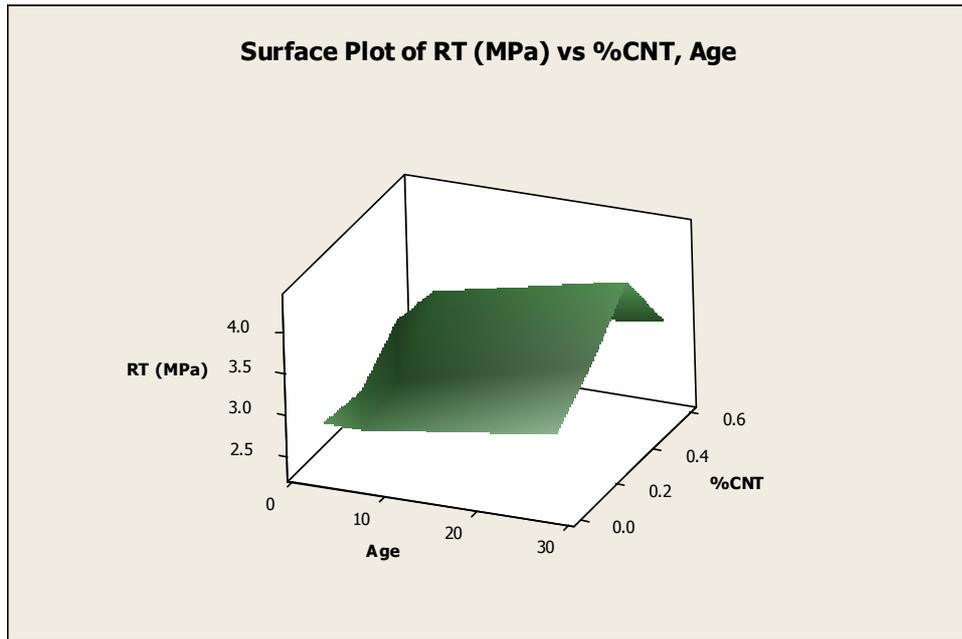


Figura 80: Superfície de resposta em 3D para σ_{tr} .

Vemos claramente, nesse gráfico da figura 80, que o pico de σ_{tr} ocorre para o compósito CN4, aos 28 dias, quando atinge o valor 4,18 MPa.

O gráfico da figura 81 – *Contour Plot* é outra forma de visualizar a variação da grandeza pesquisada num ensaio, em função das variáveis consideradas.

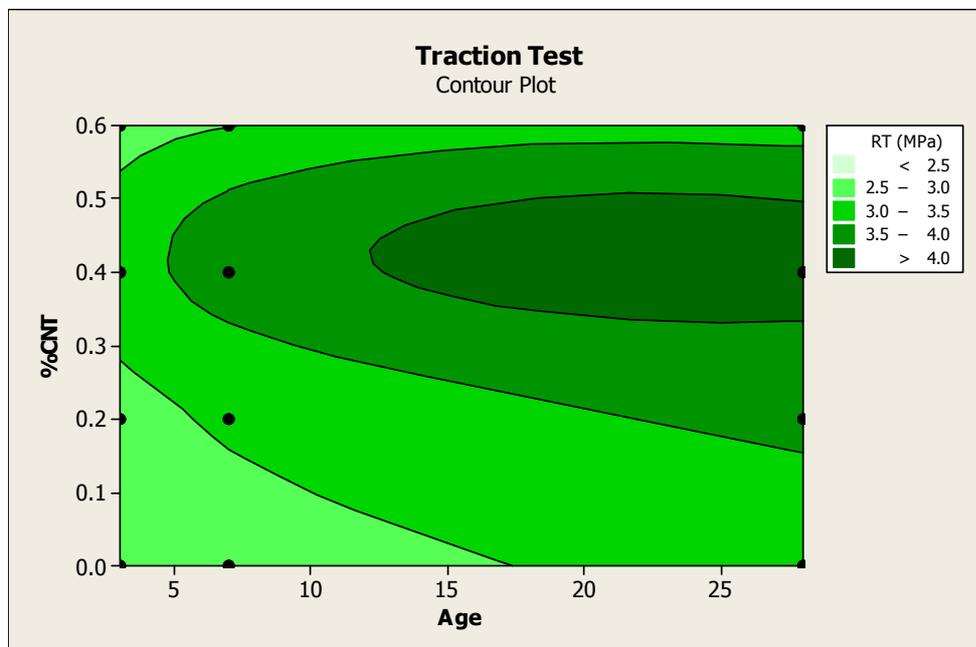


Figura 81: Superfícies de nível, em 2D, para σ_{tr} .

O Contour Plot da figura 81 mostra, em regiões de contorno, para as duas variáveis %NTC e idade, todos os pontos em que σ_{tr} tem o mesmo valor. O gradiente da função é sempre perpendicular às linhas de contorno. Vemos, por exemplo, que

aos 7 dias, o valor de σ_{tr} para o %NTC de 0,2, situa-se na reação definida entre 3,0 MPa a 3,5 MPa e para 0,4% , entre 3,5 MPa e 4,0 Mpa. A região de tonalidade verde mais escura define possíveis pontos de máximo resultado do experimento.

5.2.3 Resistência à flexão.

Os resultados registrados pela máquina INCOTECNIC durante o ensaio realizado no Laboratório do Departamento de Ciência de Materiais e Engenharia Metalúrgica da UB estão apresentados na tabela 20, e o gráfico correspondente às curvas de flexão das amostras CN0 e CN4, na forma carga x deslocamento, na figura 82. As curvas foram levantadas com o auxílio de programa Excel.

Conforme mencionado no capítulo 4, este ensaio foi realizado com corpos-de-prova de 4 x 4 x 16 cm para facilidade de adaptação à máquina e somente para as idades de 28 dias das amostras.

Pode-se observar pelas curvas de flexão, obtidas do ensaio, que a amostra CN4 resultou no melhor desempenho, com ponto de ruptura de 2,99 KN, em torno de 15% de ganho, em relação a mistura sem nanotubos de carbono. Tal resultado corrobora com essa importante característica dos nanotubos, fazendo com que ocorra melhoria significativa no reconhecido ponto fraco do concreto, que é a sua baixa resistência à flexão.

Identificamos, também, no gráfico da figura 82, que entre o início da flexão até o ponto de ruptura, a amostra CN4 teve um deslocamento de 0,90 mm, enquanto que na amostra CN0 o deslocamento foi de 0,81 mm, indicando que a inserção de nanotubo tornou o compósito mais maleável, isto é, com maior capacidade de deformação, podendo suportar mais carga.

Tabela 20: Resultados do ensaio de flexão.

ENSAIO DE FLEXÃO											
CNO		CNO		CNO		CN4		CN4		CN4	
Força	Def.	Força	Def.	Força	Def.	Força	Def.	Força	Def.	Força	Def.
0,0440	2,83	0,5405	3,06	1,7723	3,33	0,0314	1,66	0,1885	1,84	0,8107	2,22
0,0566	2,84	0,5719	3,07	1,8477	3,34	0,0314	1,66	0,2137	1,86	0,8233	2,24
0,0691	2,85	0,6159	3,08	1,9043	3,35	0,0377	1,66	0,2388	1,88	0,8610	2,26
0,0754	2,85	0,6662	3,10	1,9169	3,36	0,0440	1,67	0,2640	1,89	0,8862	2,29
0,0754	2,86	0,6976	3,11	1,9294	3,37	0,0503	1,67	0,3080	1,91	0,9050	2,31
0,0880	2,87	0,7542	3,13	1,9483	3,38	0,0503	1,67	0,3582	1,93	1,0307	2,34
0,1006	2,88	0,7982	3,14	1,9609	3,40	0,0628	1,68	0,3959	1,94	1,1375	2,36
0,1194	2,89	0,8673	3,16	1,9671	3,41	0,0628	1,69	0,4588	1,96	1,2758	2,38
0,1320	2,90	0,9239	3,17	1,9609	3,42	0,0691	1,69	0,4902	1,98	1,4141	2,40
0,1445	2,91	0,9679	3,18	1,9169	3,44	0,0691	1,70	0,5531	1,99	1,5209	2,42
0,1571	2,92	1,0307	3,20	1,8729	3,45	0,0754	1,71	0,6033	2,01	1,6780	2,44
0,1823	2,93	1,0873	3,21	1,7912	3,47	0,0754	1,72	0,6850	2,03	1,7912	2,45
0,2074	2,94	1,1627	3,22	1,6655	3,49	0,0817	1,72	0,7416	2,04	1,9357	2,47
0,2388	2,95	1,2381	3,24	1,6089	3,51	0,0817	1,74	0,8045	2,06	2,0740	2,48
0,2828	2,97	1,2884	3,25	1,5775	3,54	0,0943	1,75	0,8484	2,08	2,1682	2,49
0,3142	2,98	1,3701	3,26	1,6215	3,56	0,1006	1,76	0,8547	2,09	2,2814	2,50
0,3582	2,99	1,4329	3,27	2,0928	3,58	0,1131	1,77	0,8107	2,11	2,3631	2,51
0,3897	3,00	1,5083	3,29	2,3694	3,60	0,1257	1,78	0,8045	2,13	2,4699	2,52
0,4336	3,02	1,5838	3,30	2,4573	3,61	0,1383	1,80	0,7982	2,15	2,5768	2,53
0,4714	3,03	1,6466	3,31	2,5453	3,63	0,1445	1,81	0,7919	2,17	2,6396	2,54
0,5028	3,04	1,7157	3,32	2,6145	3,64	0,1697	1,83	0,7919	2,19	2,7276	2,55
										2,7842	2,55
										2,9959	2,56

Como referência, citamos que Li *et al.* (2005) ao realizar o ensaio de resistência à flexão, em corpos-de-prova prismáticos de 4x4x16 cm, conseguiram aumento de 25% na resistência para argamassas com teor de 0,50% de nanotubos de carbono tratados. Batiston (2007), por outro lado, conseguiu ganhos menores, sendo o maior em torno de 5%, para o mesmo tipo de ensaio e corpos-de-prova de mesmas dimensões que o utilizado por Li *et al.* Batiston justifica a alteração no valor obtido em função do fator de forma dos nanotubos de carbono, fato este que pode ter influenciado nos resultados do ensaio. De uma forma geral, há fatores que podem contribuir para a diferenciação nos resultados, como por exemplo, o tipo de aditivo empregado, o fator de forma dos NTC, metodologia usada na fabricação e qualidade dos corpos-de-prova, processo de cura do material, etc. Mas, em todos os casos registrados, a inclusão de NTC ao compósito cimentício resultou em melhoria nas suas propriedades mecânicas.

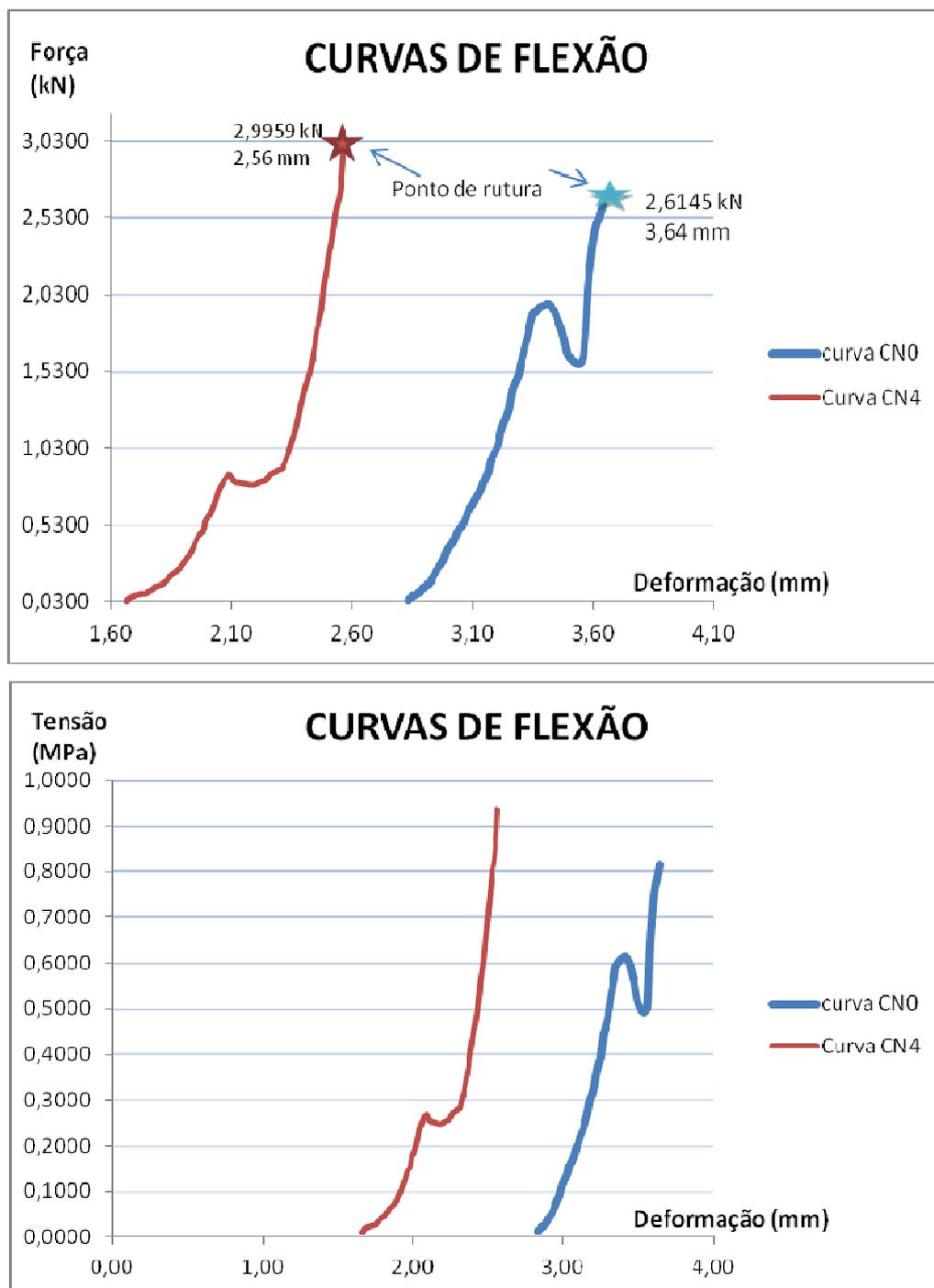


Figura 82: Curvas de flexão de CN0 e CN4.

5.3 AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA DAS AMOSTRAS.

5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.

Neste ensaio, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras de argamassa com e sem nanotubos de carbono, na idade de 28 dias. Com essa técnica é possível identificar, através das imagens, a topografia das amostras, os materiais presentes e até detalhes de subprodutos formados pela hidratação do cimento.

As imagens obtidas para as amostras de argamassa sem nanotubos (CN0), com ampliações 1K, 10K, 20K e 100K vezes, estão mostradas nas imagens da figura 83.

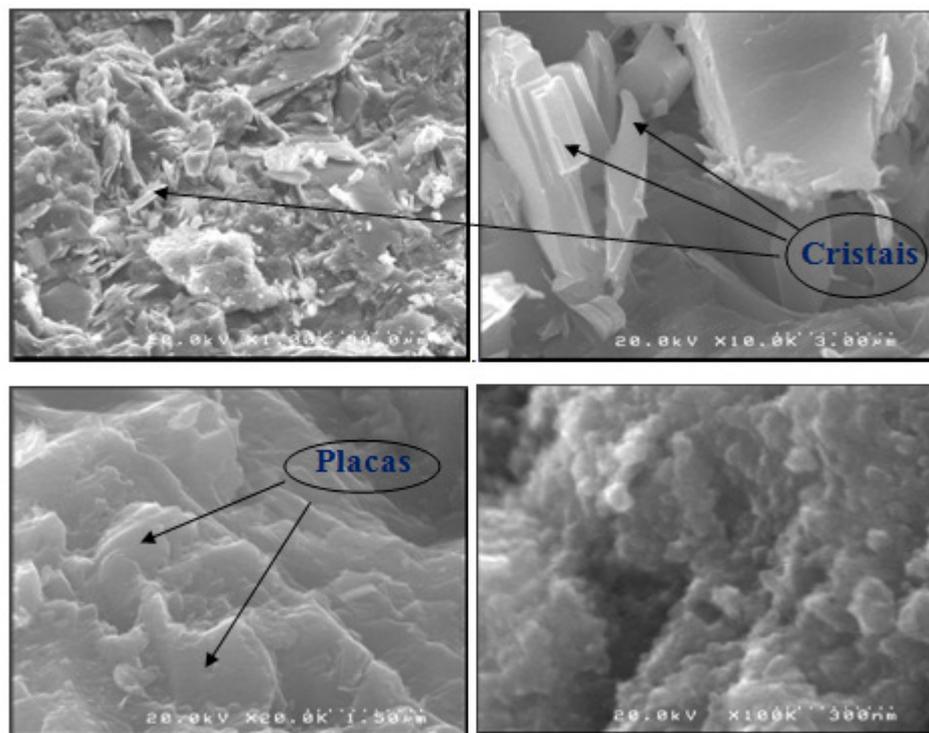


Figura 83: Imagens MEV da amostra CN0, ampliada 1K, 10K, 20K e 100K vezes.

As imagens obtidas para a amostra CN0 conferem com a teoria, conforme relatado na literatura, no que tange a formação de cristais aciculares, individuais ou aglomerados, que representam um dos produtos da hidratação do cimento: a etringita. Além dela, é possível notar a formação de algumas placas, que indicam a presença do hidróxido de cálcio.

A figura 84 mostra as imagens do traço CN2 com ampliações 1K, 10K, 20K e 100K vezes. Ai, podemos notar que a incorporação de nanotubos na matriz alterou a sua morfologia. Ao se comparar as imagens de CN2 com CN0, ampliadas 10K vezes, por exemplo, observa-se que a amostra CN2 apresenta cristais aciculares menores do que os formados na amostra sem nanotubos. A presença de nanotubos de carbono na amostra CN2, também é evidente, nas ampliações de 20k e 100K vezes.

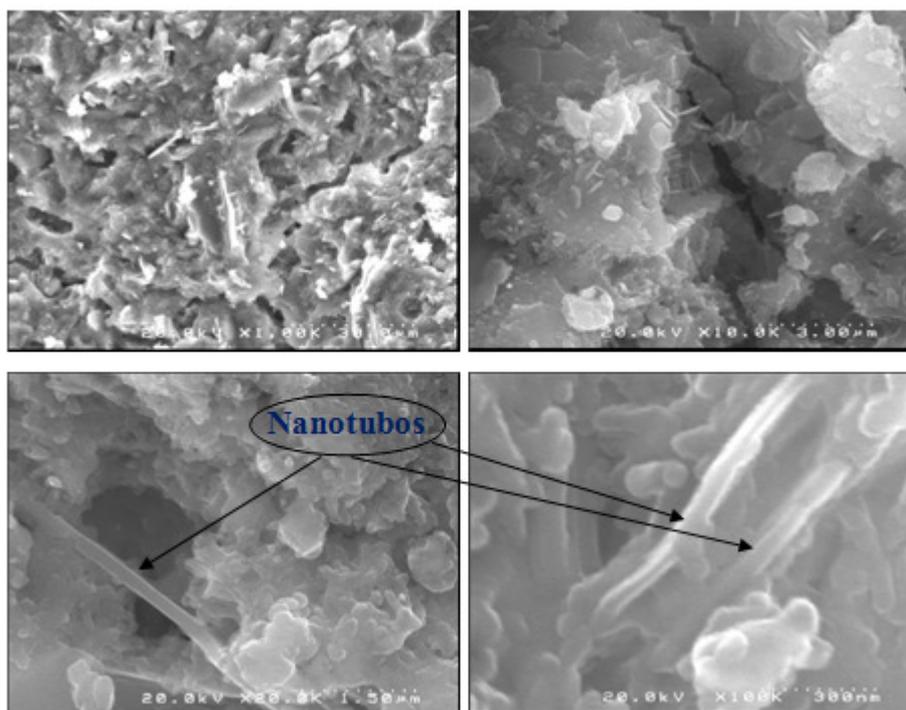


Figura 84: Imagens MEV da amostra CN2, ampliada 1K, 10K, 20K e 100K vezes.

Nas imagens da amostra CN4, com ampliações de 5K, 10K, 50K e 70K vezes, representadas na figura 85, pode-se identificar uma maior concentração de nanotubos entrelaçando, em forma de teia, os compostos hidratados do cimento.

Outra diferença importante entre as amostras é uma hidratação mais homogênea na CN4, tendo em conta que o traço CN4 é formado com vários cristais aciculares, ao passo que, na amostra sem nanotubos, esses cristais estão em pontos localizados.

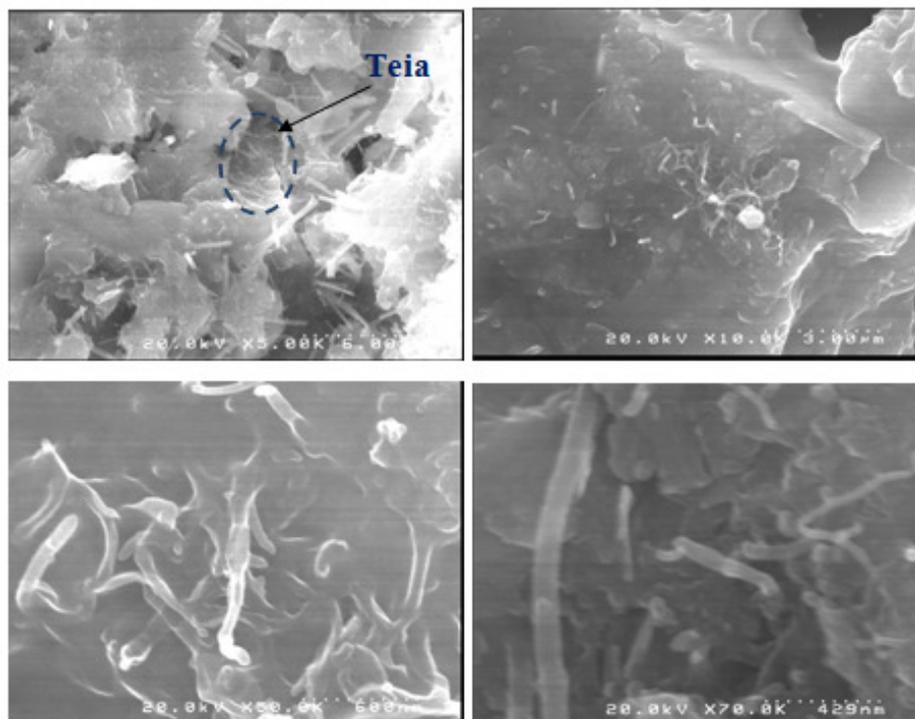


Figura 85: Imagem MEV da amostra CN4, ampliada 5K, 10K, 50K e 70K vezes.

A amostra CN6 (figura 86), aparentemente, também apresentou uma morfologia com melhor hidratação do que a amostra de referência CN0, uma vez que, conforme mostrado nas imagens, os cristais aciculares encontram-se mais dispersos na matriz do composto CN6. A presença de nanotubos de carbono também proporciona uma melhor ligação dos clínquer do cimento, em relação a amostra de referência.

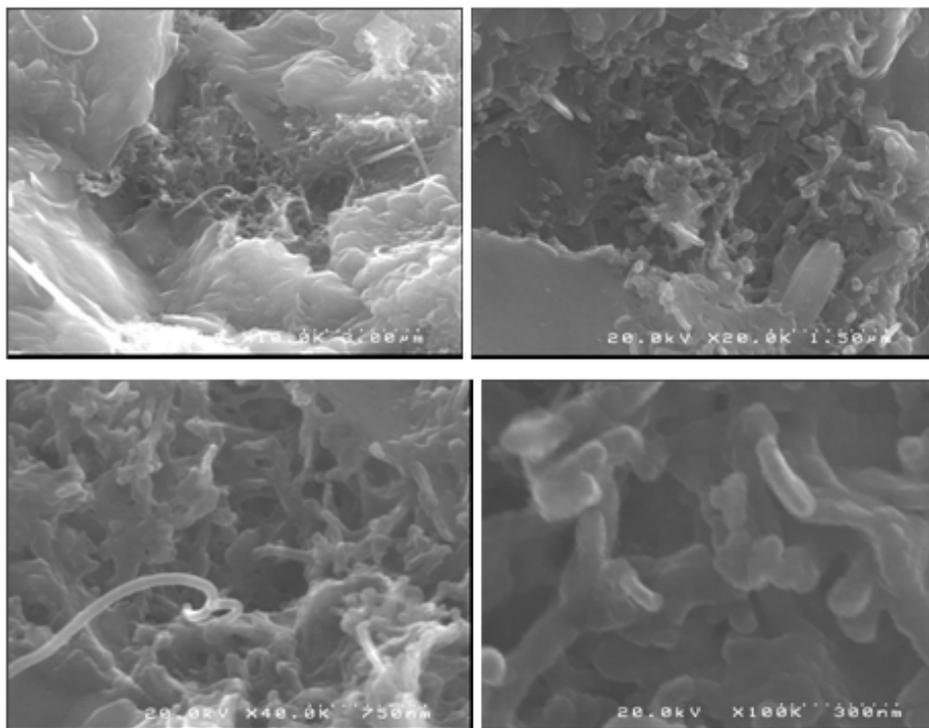


Figura 86: Imagem MEV da amostra CN6, ampliada 10K, 20K, 40K e 100K vezes.

5.3.2 Avaliação da porosidade das amostras.

Realizado o ensaio de porosidade, na idade de 28 dias, para as diferentes misturas, foram obtidas as informações do percentual de poros e das massas específicas ou densidades aparente e relativa das amostras, conforme constante na tabela 21.

Para uma visão comparativa dos valores médios das grandezas obtidas pelo ensaio de porosidade, foram construídos os gráficos de % de poros e das massas específicas, mostrados, respectivamente, nas figuras 87 e 88.

Devemos observar que a massa específica denominada de “aparente” considera o efeito dos poros e, conseqüentemente, a quantidade de água contida no volume da amostra, ao passo que a “relativa” exclui a influência da água no processo de medição, sendo, portanto de intensidade maior que a massa específica aparente.

Tabela 21: Resultados do ensaio de porosidade.

ENSAIO DE POROSIDADE						
AMOSTRAS	Pes hidro.	Pes sat.	Pes seco	Dens. apar.	Dens. rel.	Porositat
	Medições			Resultados		
CN0-M1	63,06	132,76	118,2	1,87	2,44	23,1
CN0-M2	65,34	140,49	125,98	1,93	2,48	22,2
CN2-M1	55,96	120,02	107,53	1,92	2,47	22,3
CN2-M2	85,73	185,44	165,96	1,94	2,51	22,7
CN4-M1	31,88	71,93	65,94	2,07	2,55	18,8
CN4-M2	60,12	132,41	120,52	2,00	2,50	19,8
CN6-M1	39,64	83,42	74,15	1,87	2,44	23,4
CN6-M2	60,53	127,71	113,02	1,87	2,47	24,3

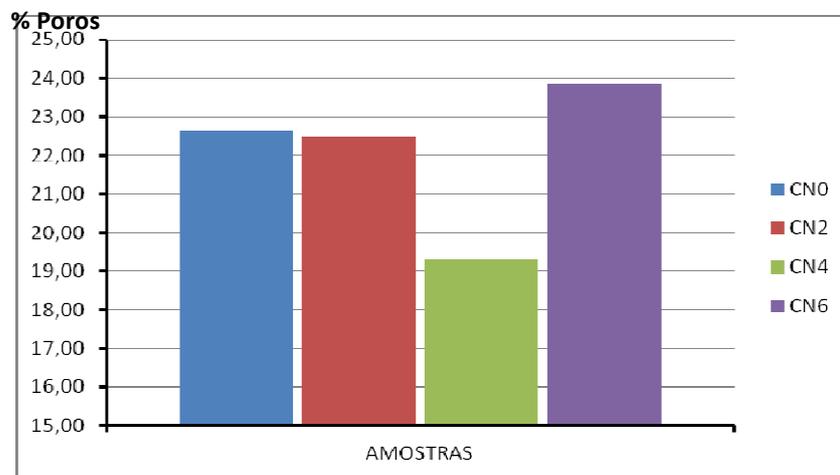


Figura 87: Comparação entre os valores médios do % de poros das amostras.

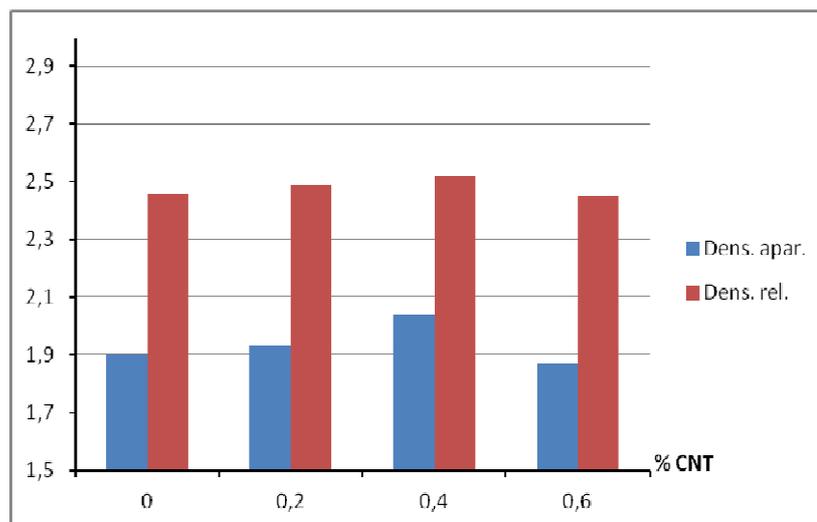


Figura 88: Comparação entre os valores médios das massas específicas das amostras.

Observa-se que os valores das massas específicas relativa e aparente para as quatro amostras foram muito próximos, todavia, apresentando o maior valor para

amostra CN4, indicando uma estrutura mais densa, ocasionada, provavelmente, pelo preenchimento dos poros e pela melhor interligação entre os grãos, através da presença do percentual de nanotubos que apresentou o melhor resultado.

Com relação aos valores encontrados para a avaliação da porosidade das amostras, a CN4 também foi a que apresentou o melhor desempenho, com uma redução de aproximadamente 15% de poros, em relação a mistura de referência CN0. Este resultado nos leva a entender que o compósito com 0,4% de nanotubos de carbono apresentou uma estrutura mais densa, não só pelo preenchimento de poros, mas também pela formação de mais produtos de hidratação, produzindo poros com menores diâmetros. Por outro lado, observamos também que amostras CN2 e CN6 não tiveram melhorias significativas na microestrutura das misturas, sendo que essa última até piorou com a inserção de nanotubos.

No geral, a mistura com melhor desempenho quanto aos aspectos de microestrutura analisados foi a CN4, fabricada com NTC e aditivo de policarboxilato, pois essa amostra, comparada à CN0, obteve maior massa específica e menor porosidade. A diminuição do percentual de poros e maior massa específica, com inserção de nanotubos, representa um fator positivo para a durabilidade de estruturas de concreto, uma vez que, com tal microestrutura, a movimentação dos agentes agressivos dentro do material torna-se mais difícil.

6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os esforços iniciais para explorar o desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia no setor da construção têm focado, principalmente, na compreensão dos fenômenos e melhoria de desempenho dos materiais e produtos existentes.

Materiais tradicionais empregados na indústria da construção, como concreto, aço, asfalto, revestimentos, vidros, etc., são usados em larga escala e produzidos em enormes quantidades. Para dar apenas um exemplo, os materiais cimentícios existem há mais de 2000 anos e, atualmente, mais de 2 toneladas de concretos por pessoa, em média, são utilizados anualmente em todo o mundo. Historicamente, a avaliação das propriedades desses materiais só tem sido possível em macro escala.

Conforme constatado nos contatos que mantivemos com as Construtoras Andrade Gutierrez, Fernandes Maciel e outras empresas do setor parece haver falta de consciência e até percepções negativas entre os profissionais da indústria da construção no Brasil, com relação ao uso de produtos da nanotecnologia.

O entendimento em nanoescala do comportamento da matriz de cimento e a sua interação com os outros componentes aplicados no ambiente construído, podem fornecer uma abordagem poderosa para desenvolver concretos superiores, com melhores propriedades e controle mais eficaz do processo de degradação.

Devido às suas propriedades mecânicas, os nanotubos de carbono têm sido usados em várias investigações com produtos cimentícios, objetivando comprovar a sua eficiência no reforço das estruturas onde são incorporados. No entanto, a literatura enfatiza que ainda existe pouca pesquisa sobre nanotubos de carbono usados em conjunto com cimento Portland. Por tal razão é que desenvolvemos esse estudo, procurando aprofundar o conhecimento do comportamento dos nanotubos de carbono quando aplicados compostos cimentícios, cujas conclusões delineamos a seguir.

Para melhor utilização dos recursos e ampliação dos resultados, foram realizadas com as amostras, técnicas de ensaios não destrutivos e destrutivos, bem como a avaliação da microestrutura dos nanocompósitos.

Para a obtenção de resultados consistentes nos ensaios, observa-se que é assaz importante a fabricação de corpos-de-prova de qualidade, com bom acabamento, bom adensamento e cura adequada da mistura da argamassa. Por exemplo, no início do experimento, devido à falta de experiência e intimidade com o laboratório, fabricamos corpos-de-prova de baixa qualidade, levando a resultados incongruentes. Por essa razão, tivemos que repetir a fabricação de amostras e os ensaios para os compósitos CN0, aos 3 dias, e CN2 aos sete dias de idade. Para os ensaios destrutivos de compressão, as amostras, também, tiveram que ter as faces aplainadas com enxofre, para uma melhor adaptação à prensa.

Outro fato constatado no processo desse experimento é que os nanotubos de carbono só apresentam resultados coerentes nos compósitos, se estiverem bem dispersos na pasta de cimento. Por isso, tivemos que usar a técnica de sonicação da mistura de nanotubos no processo de fabricação das amostras.

Acredita-se que, numa futura fase de utilização comercial, os NTC deverão ser diretamente incorporados ao cimento, através de um processo químico de fabricação em escala industrial.

Os nanotubos de carbono, quando incorporados ao concreto, apresentam característica notável, pois produzem os melhores resultados com baixos teores de inserção e com comportamento de distribuição Gaussiana, isto é, se identifica uma faixa “ótima” para inserção de nanotubos; fora dela os resultados decaem.

No experimento realizado, verificamos que a mistura de 0,4% de nanotubos de carbono a argamassa foi o teor que apresentou a melhor eficiência em relação a mistura de referência, alcançando um incremento de cerca de 40% na resistência de compressão, 30% na resistência de tração, 25% no módulo de elasticidade dinâmico e 15% na resistência de flexão. Os compósitos com 0,2% de NTC e 0,6% de NTC apresentaram resultados inferiores para essas mesmas características mecânicas.

As propriedades mecânicas estudadas são as mais empregadas na área de materiais à base de cimento e servem como um parâmetro de avaliação da qualidade de argamassas ou concretos. As imagens de MEV e os ensaios de porosidade foram realizados a fim de se obter informações complementares sobre a microestrutura do novo compósito.

Inicialmente, a expectativa de melhoria de desempenho era maior para a resistência à tração, uma vez que os nanotubos têm bom desempenho nessa característica. Embora as amostras fabricadas tenham apresentado ganhos expressivos nesta resistência de tração, observamos melhores resultados para a resistência à compressão do material com a inserção dos nanotubos de carbono.

A análise dos parâmetros avaliados da microestrutura, como massa específica aparente, massa específica relativa e porosidade também indicaram que o melhor desempenho foi o do compósito fabricado com 0,40% de nanotubos de carbono. Isto representa um fator positivo para a durabilidade de estruturas de cimento, uma vez que materiais mais densos dificultam a movimentação dos agentes agressivos dentro da estrutura.

A microestrutura observada com a análise de microscopia foi diferente para as amostras com nanotubos. Notou-se uma formação mais densa dos produtos de hidratação, evidenciada pela distribuição mais homogênea dos cristais aciculares (etringita). Além disso, foi possível observar, nas amostras com nanotubos, a ligação entre os grãos da matriz através de feixes, que podem ser a própria etringita ou os nanotubos de carbono agindo como pontes, porém revestidos com produtos de hidratação.

Em resumo, os resultados obtidos, tanto para as propriedades mecânicas quanto para a microestrutura, indicaram o melhor desempenho para as amostras fabricadas com 0,40% de nanotubos. Tal fato pode ser indicativo de que esse teor de NTC está inserido no espectro mais eficiente para a incorporação de nanotubos.

É importante frisar que esse experimento teve um caráter de exploração puramente comparativo, onde as características dos compósitos com nanotubos foram comparadas com as características equivalentes da argamassa pura. Resultados diferentes para essas mesmas grandezas pesquisadas podem ser obtidos se mudarmos, por exemplo, as propriedades dos materiais utilizados, como tipo de nanotubo, tipo de aditivo, granulometria da areia, etc. Mas, acreditamos que os resultados alcançados, em termos relativos, serão os mesmos.

Os resultados advindos desta investigação, bem como de outros trabalhos encontrados na literatura, não deixam dúvidas das vantagens auferidas com a inserção de nanotubos de carbono em produtos cimentícios. Além dos incrementos obtidos nas propriedades mecânicas e microestrutura dos compósitos, o uso de nanomateriais na construção civil pode representar economia e maior lucratividade

nos empreendimentos, bem como uma medida positiva na direção da preservação do meio ambiente ao se utilizar o cimento Portland de uma maneira mais eficiente e duradoura em estruturas de concreto.

O uso comercial dessa tecnologia deve passar por mudanças no processo industrial de produção de nanotubos de carbono, para que sejam fabricados em larga escala e tenham, em consequência, o seu custo reduzido ao nível de um perfil econômico aceito pela indústria da construção. O custo atual do grama de NTC gira em torno dos US\$3.00, mas já existe estudo que aponta para a viabilidade de se produzir cimento com nanotubos por um custo equivalente a duas vezes o preço atual do cimento Portland convencional.

Entende-se desse estudo, que o investimento em nanotecnologia não só representa a possibilidade para países com maior fluxo de renda, mas também a oportunidade de beneficiar os países em desenvolvimento, através da criação de agendas de pesquisas e desenvolvimento, possivelmente, através de programas de cooperação local e internacional, evitando-se a estagnação e o *gap* tecnológico.

No Brasil, os investimentos em nanotecnologia ainda não demonstram que o setor é considerado estratégico no país. O que falta é a integração de todo o governo, por meio de ministérios, para se articular a indústrias, centros de pesquisa e universidades capazes de se dedicarem ao desenvolvimento de projetos que venham a criar soluções de impacto tecnológico para o país.

Tem sido evidenciado o enorme potencial para aplicações de nanotecnologia na construção civil. Até pequenas melhorias nos materiais e processos poderiam trazer grandes benefícios ao setor. No curto e médio prazo, o maior impacto para a indústria da construção é a economia resultante de melhoria no desempenho dos materiais. No médio e longo prazo, o desenvolvimento da nanotecnologia levará a abordagens verdadeiramente revolucionárias para os projetos e produção de sistemas com maior eficiência energética, sustentabilidade e adaptabilidade às mudanças ambientais.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Por ser tecnologia de ponta, o campo para a utilização de nanotubos em matrizes de cimento é muito amplo. São colocadas, a seguir, algumas sugestões para trabalhos futuros.

- ✓ Replicação da metodologia desse trabalho usando outros teores de nanotubos de carbono;
- ✓ Estudo do comportamento dos compósitos de cimento com nanotubos de carbono em idades mais avançadas, para conhecimento mais amplo do desempenho do material ao longo do tempo;
- ✓ Estudo dos impactos ambientais e a toxicidade do novo produto cimentício com nanotubos para seres humanos, animais e vegetais;
- ✓ Metodologia para manuseio e equipamentos de proteção para profissionais que trabalham com nanomateriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American Concrete Institute ACI 364.1R. **Guide for Evaluation of Concrete Structures** Prior to Rehabilitation, ACI Material Journal, Sep/Oct., pp.479-498, 1993.

Arditi, D., Kale; S., Tangkar, M. Innovation **in construction equipment and its flow into the construction industry**. Journal of Construction Engineering and Management, 1997, Pags 371-378.

Aro Celso R.; Amorim Simar V. **As inovações tecnológicas no processo de produção dos sistemas prediais hidráulicos e sanitários**. I Conferência latino-americana de construção sustentável e X encontro nacional de tecnologia do ambiente construído. São Paulo, julho, 2004.

Ashley Norris, Mohamed Saafi and Peter Romine. **Temperature and moisture monitoring in concrete structures using embedded nanotechnology microelectromechanical systems (MEMS) sensors**, 2006. Disponível em www.sciencedirect.com. Acesso em 30/03/2011.

Balaguru, P.; Chong, K. Nanotechnology and concrete: **Nanotechnology of concrete: recent developments and future perspectives**. United States of America, American Concrete Institute, 2008. pags. 15-28.

Batiston, Eduardo Roberto. **Estudo exploratório dos efeitos de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

Bauer G, Pittner F, Schalkhammer Th. **Metal nano-cluster biosensors**. Mikrochim Acta 1999.

Bauer, L. A. Falcão. **Materiais de construção**. 5ª edição. Rio de Janeiro– Editora Livros Técnicos e Científicos S. A., 1994.

Bazzo, Walter Antonio. **Ciência tecnologia e sociedade e o contexto da educação tecnológica**. Florianópolis: EdUFSC, 1998.

Beeldens A. **Air purification by road materials**: results of the test project. RILEM International Symposium on photocatalysis environment and construction materials. Italy; 2007; p. 187–94.

Belisário, Roberto. *A fabricação de nanoestruturas*. 2002. Disponível em: <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia>. Acesso em 04/02/2011.

Benedix R., Dehn F., Quaas J. and Orgass M., **Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials**, 2000 pags. 158–168.

Bentur A., S. Mindess. **Fibre Reinforced Cementitious Composites**. Elsevier Science Publishers Ltd., London, 1990.

Bertholdo, R. **Síntese e caracterização de novas formas de carbono obtidas a partir da pirólise de precursores poliméricos incorporados em vidros porosos**. 2001.

Binder, K. and Heerman, D. W. Monte Carlo Methods in Statistical Physics, 4th edition, Springer (2002); Binder, K. **Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics, vol 71**. Springer- Verlag, 1992.

Bjornstrom J., Martinelli A., Matic A., Borjesson L., and Panas I., **Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium–silicate–hydrate formation in cement**. Chemical Physics Letters 392, 2004.

Bolashikov Z, Melikov A. **Methods for air cleaning and protection of building occupants from airborne pathogens**. Build Environ, 2009.

Cai H, Xu C, He P, Fang Y. **Colloid Au-enhanced DNA immobilization for the electrochemical detection of sequence-specific DNA**. J Electroanal Chem 2001;510:78– 85.

Brandão, P. R. G. **Métodos de Instrumentação e Análise**. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007.

Brinker, J.C.; Scherer, G. **Sol-gel science: the physics and chemistry of solgel processing**. San Diego: Academic Press, 1989.

Campillo, I., Guerrero, A., Dolado, J.S., Porro, A., Ibañez, J.A. and González, S. (2007). **Improvement of Initial Mechanical Strength by Nanoalumina in Belite Cements**, Materials Letters, 61: 1889_1892.

Capaz, Rodrigo B. e CHACHAM, Hélio. **Nanotubos e a nova era do carbono**. *Ciência Hoje*, vol. 33, n. 198, out. 2003.

Castano, V.M. and Rodriguez, R, **A nanotechnology approach to high performance anti-graffiti coatings**, Presentation at the Nanotechnology in Crime Prevention and Detection Conf., London, Oct. 2003.

CDES - Seminário Internacional sobre Desenvolvimento, 2009.

Chae, Han Gi; LIU, Jing; Kumar, Satish. *Carbon nanotube-enabled materials*. In: O'CONNELL, Michael J. (Ed.). **Carbon nanotubes – Properties and applications**. United States of America: CRC Taylor & Francis Group, 2006. cap. 8, p. 213-274.

Chang JH, Kim SJ, Joo YL, Im S. **Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers**. *Polymer* 2004.

Chaves, Alaor. **Nanociência e nanotecnologia**. 2002. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano17.htm>>. Acesso em: 04/02/2011.

Chen, Bing; WU, Keru; YAO, Wu. **Conductivity of carbon fiber reinforced cementbased composites**. *Cement & Concrete Composites*, n. 26, p. 291-297, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 23/05/2011.

Chen Jianrong, Miao Yuqing, He Nongyue, Wu Xiaohua, Li Sijiao. **Nanotechnology and biosensors**, 2004. Disponível em www.sciencedirect.com. Acesso em 27/05/2011.

Chong K.P., Garboczi E.J., **Programmed Structure Materials**. *Eng.* 4 (2002) 417–430.

Couto, Giselle Giovanna do. **Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono**. 2006. 127 f. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

Cui Y, Wei Q, Park H, Lieber CM. **Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species**. *Science* 2001;293:1289–92.

Dal Molin, Denise Carpena Coitinho. **Técnicas experimentais para estudo da microestrutura**. In: ISAIA, Geraldo C. (Ed.). *Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais*. São Paulo: IBRACON, 2007. v. 1. cap. 14, p. 403-436.

Davis JJ, Coleman KS, Azamian BR, Bagshaw CB, Green MLH. **Chemical and biochemical sensing with modified single walled carbon nanotubes**. *Chem Eur J* 2003;9:3732–9.

Dhawan A., Sharma V. and Parmar D., **Nanomaterials: a challenge for toxicologists**, *Nanotoxicology* 3 (2009), pp. 1–9.

Dislich, H. **New routes to multicomponent oxide glasses**. *Angewandte Chemie-International Edition* v.10, n. 6, p. 363, 1971.

Djebbar K. and Sehili T. **Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂ and ZnO in aqueous solution**, *Pestic Sci* (1998), pp. 269–276.

Dong Y, Luke N, Vitillo N, Ansari F. **In-place estimation of concrete strength during the construction of a highway bridge by the maturity method**. *Concr Int* 2000.

Durán, Nelson; Mattoso, Luiz Henrique Capparelli; Morais, Paulo Cezar de. **Nanotecnologia – Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: Artliber Editora, 2006. 208 p.

Duran, Nelson; Marcato, Priscyla D.; Teixeira, Zaine. **Nanotecnologia e Nanobiotecnologia: Conceitos Básicos**, Universidade Estadual de Campinas, 2011.

Edie News, **EU smart construction materials to absorb pollution**, <http://www.greenbiz.com/news/printer.cfm?NewsID=26557>. Acesso em 07/02/2011.

Dyke, Christopher A.; TOUR, James M. **Functionalized carbon nanotubes in composites**. In: O'CONNELL, Michael J. (Ed.). *Carbon nanotubes – Properties and applications*. United States of America: CRC Taylor & Francis Group, 2006. cap. 9, p. 275-294.

Ebelmen, M. Ann. **Chemie Phys.** v .16, p. 129, 1846.

Graham, T. **On the Properties of Silicic Acid and Other Analogous Colloidal Substances**, *Journal Chem. Soc. London*, v.17, p. 318-27,1864.

Elvin, [G. Risks in architectural applications of nanotechnology, 2006. Disponível em http://www.nanowerk.com/spotlight/](http://www.nanowerk.com/spotlight/). Acesso em 31/05/2011.

Fava C., Bergol L., Fornasier G., Giangrasso F., Rocco C., in: O. Wallevik, I. Nielsson (Eds.), **Proceedings of the 3rd International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete**, RILEM Publications S.A.R.L., Reykjavik, 2003, pp. 628–636.

Flores-Velez, L.Ma. and Dominguez, O. (2002). **Characterization and Properties of Portland Cement Composites Incorporating Zinc-Iron Oxide Nanoparticles**, *Journal of Material Science*, 37: 983_988.

Flory, P.J. **Principles of Polymer Chemistry**. Cornell University Press: Ithaca NY, Chapter IX, 1953.

Gaitero J.J., I. Campillo, Guerrero A., **Cement and Concrete**. Res. 38 (8–9) (2008) 1112–1118.

Gann, D., **A Review of Nanotechnology and Its Potential Applications for Construction**, University of Sussex, October 2002.

Geffeken, W.; Berger, E. **German Patent** 736411 (May 6, 1939).

Gil, Antonio Carlos. **Como elaborar projetos de pesquisa**. São Paulo: Atlas, 1991.

Gleize, Philippe J. P. **Nanotecnologia e materiais de construção**. In: ISAIA, Geraldo C. (Ed.). *Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais*. São Paulo: IBRACON, 2007. v. 2. cap. 50, p. 1659-1685.

Grassian V., OShaughnessy P., Adamcakova-Dodd A., Pettibone J. and Thorne P., **Inhalation exposure study of titanium dioxide nanoparticles with a primary particle size of 2–5 nm**, *Environ Health Perspec* **115** (2007), pp. 397–402.

Hallock M., Greenley P., Diberardinis L. and Kallin D., **Potential risks of nanomaterials and how to safe handle materials of uncertain toxicity**, *Division of chemical health and safety of the American chemical society*, Elsevier (2008).

Hauptmann P., **Sensors: Principles and Applications**, Prentice-Hall, Hertfordshire, 1993.

Heisenberg, W. **Physics and Philosophy**. Harper and Row, New York - NY, 1958.

Hernández-Santos D, González-García MB, García AC. **Review: metal-nanoparticles based electroanalysis**. *Electroanalysis* 2002;14:1225–35.

Hu, Yanhong; SHENDEROVA, Olga A.; HU, Zushou; PADGETT, Clifford W.; BRENNER, Donald W. **Carbon nanostructures for advanced composites**. *Reports on Progress in Physics*, n. 69, p. 1847-1895, 2006.

Huang Z, Maness P, Blakem D, Wolfrum E, Smolinski S, Jacoby W. **Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis**. *J Photochem Photobio A Chem* 2000; pp130:163–70.

Hüsken G. and Brouwers H.J.H., **A new mix design concept for earth-moist concrete: A theoretical and experimental study**, *Cement and Concrete Research* 38 (2008), pp 1246– 1259.

Iler, R.K. **The Chemistry of Sol-Gel Science**. Wiley, New York, 1979.

In Realis, **A critical investor's guide to nanotechnology**, Feb. 2002.

Inovação Tecnológica. **Nanotubos de carbono são fortes, mas não inquebráveis**. 2006. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br>>. Acesso em: 10/02/2011.

International Symposium on Nanotechnology in Construction, Paisley, Scotland, 2003.

JACINTHO, Ana Elisabete P. G. de Ávila; GIONGO, José Samuel. **Resistência mecânica do concreto**. In: ISAIA, Geraldo C. (Ed.). *Concreto: ensino, pesquisa e realizações*. São Paulo: IBRACON, 2005. v. 1, cap. 20, p. 605-632.

Jawed J., Skalny J., Young J.F., in: P. Barnes (Ed.), **Hydration of Portland cement. Structure and Performance of Cements**, Applied Science Publishers, Essex, 1983, pp. 284–285.

Jayapalan AR, Kurtis KE. **Effect of nano-sized titanium dioxide on early age hydration of Portland cement**. In: Bittnar Z, Bartos PJM, Nemecek J, Smilauer V, Zeman J, editors. *Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction)*. Prague, Czech Republic; 2009. p. 267–73.

Ji T., **Cement and Concrete**. Res. 35 (10) (2005) 1943–1947.

Jones A.C., Hitchman, M.L. **Chemical Vapour Deposition: Precursors, Process and Applications** - Capítulo 1 (pg 1-36), 2009, Royal Society of chemistry.

Kamalakaran R., M. Terrones, T. Seeger, Ph. Kohler-Redlich, and M. Ruhle, **Applied Physics Letters**, 77, 3385, (2000).

Kakihana, M. **Sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides**. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 6, n. 1, p. 7-55, 1996.

Kashiwagi T., Du FM, Douglas JF, Winey KI, Harris RH, Shields JJR. **Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites**. *Nat Mater* 2005.

Katyal, N.K., Ahluwalia, S.C. and Ram, P. (1999). **Effect of TiO₂ on the Hydration of Tricalcium Silicate**, *Cement and Concrete Research*, 29: 1851_1855.

Ke YC, Stroeve P. **Polymer-layered silicate and silica nanocomposites**. The Netherlands: Elsevier; 2005.

Kestenbach, Hans-Jürgen; BOTTA FILHO, Walter José. **Microscopia eletrônica: transmissão e varredura**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1994. 104 p.

Kihara, Yushiro; Centurione Sérgio Luiz. **O cimento Portland**. In: ISAIA, Geraldo C. (Ed.). *Concreto: ensino, pesquisa e realizações*. São Paulo: IBRACON, 2005. v. 1, cap. 10, p. 295-322.

Kuennen, K. (2004). **Small Science Will Bring Big Changes To Roads**. Better Roads.

Lai Yin Chan e Bassem Andrawes. **Finite element analysis of carbon nanotube/cement composite with degraded bond strength**, dezembro de 2009, disponível em: www.sciencedirect.com . Acesso em 15/02/2011.

Lessing, P.A. **Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors**. American Ceramic Society Bulletin, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.

Levene, L.; Thomas, I.M. U.S. **Patent 3,640,093**, 1972.

Li G.Y., Wang P.M., Zhao X H., **Carbon 43** (6) (2005) 1239–1245.

Li G.Y., P.M. Wang and X. Zhao, **Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites**, *Cem Concr Compos* 29 (5) (2007), pp. 377–382.

Li, H., Zhang, M.H. and Ou, J.P. (2007). **Flexural Fatigue Performance of Concrete Containing Nano-particles for Pavement**, *International Journal of Fatigue*, 29: 1292_1301.

Li, H., Zhang, M.H. and Ou, J.P. (2006). **Abrasion Resistance of Concrete Containing Nanoparticles for Pavement**, *Wear Journal*, 260: 1262_1266.

Li, Hui; XIAO, Hui-gang; OU, Jin-ping. **A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials**. *Cement and Concrete Research*, n. 34, p. 435-438, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 23 maio. 2011.

Livage, J.; SANCHEZ, C.; HENRY, M.; DOEUFF, S. **The chemistry of the sol-gel Process**. *Solid State Ionics*, v. 32-33, p. 633-638, 1989.

Liu T, Tang J, Jiang L. **The enhancement effect of gold nanoparticles as a surface modifier on DNA sensor sensitivity**. *Biochem Biophys Res Commun* 2004.

Macedo, M.A. **Processo de fabricação de camadas finas óxidas utilizando a água-de-coco processada (ACP)** – patente requerida no 9804719-1/BR, 1998.

Macedo, M.A.; Sasaki, J.M. **Processo de fabricação de pós nano particulados**. Patente requerida no PI0203876-5/BR, 2002.

Macedo, M.A. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel para dispositivos eletrocrômicos**. Tese de Doutorado. Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994, Apêndice A.

Mackenzie, J.D. **Applications of the sol-gel process**. Journal of Non-Crystalline Solids. v.100, n.1-3, p. 162-168, 1988.

Maia, A.O.G. **Calcinação de nanopartículas de NiO por gelatina comestível**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

Maier W, Nilsson C, Holzer M, Lind J, Rosebom, K. **Photocatalytic plaster for indoor air purification**. 1st National congress of construction mortars, Lisbonn, 2005.

Makowski A. and Wardas W. **Photocatalytic degradation of toxins secreted to water by cyanobacteria and unicellular algae and photocatalytic degradation of the cells of selected microorganisms**, Curr Top Biophys 2001, pp. 19–25.

Malhotra, V. M. **"In Situ / Nondestructive Testing of Concrete - A Global Review"**. In Situ/Nondestructive Testing of Concrete, Special Publication SP-82, American Concrete Institute, Detroit, pp. 1-16, 1984.

Mann S., Nanoforum Report: **Nanotechnology and Construction**, 2006. <http://nanoforum.org>. Acesso em 14/02/2011.

Mansoori, G. Ali. **Principles of Nanotechnology**. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005.

Markar J.M., Margeson J, Luh J. **Carbon nanotube/cement composites**. Banthia N, Uomoto T, Bentur A, Shah SP, editors. Proceedings of 3rd international conference on construction materials: performance, innovations and structural implications. Vancouver, BC August, 2005. p. 1–10.

Markar, J. M.; Beaudoin, J. J. **Carbon nanotubes and their application in the construction industry**. In: 1st INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NANOTECHNOLOGY IN CONSTRUCTION, 2003, Paisley, Scotland. Disponível em: <<http://www.irc.nrc-cnrc.ca/ircpubs>>. Acesso em 23 de maio. 2011.

Martins, Marcelo G.; Barros E, Mercia M. S. B. **A formação de parcerias como alternativa para impulsionar a inovação na produção de edifícios**. III Simpósio Brasileiro de Gestão e Economia da Construção. São Carlos, Setembro, 2003.

Martins, Paulo Roberto. **Nanotecnologia, sociedade e meio ambiente**. São Paulo, 2006. p. 147-154.

Martucci R. (1990). **Projeto Tecnológico para Edificações Habitacionais: Utopia ou Desafio?** São Paulo. 438p. Tese de Doutorado - Faculdade de Arquitetura e Urbanismo, Universidade de São Paulo.

Masciangioli, T. and Zhang, W.X. **Environmental technologies at the nanoscale.** Environmental Science and Technology, March 1, 2003.

Mehta, P. Kumar; Monteiro, Paulo J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais.** Tradução: Paulo Helene et al. São Paulo: PINI, 1994. 573 p.

Maxwell D, Taylor MJ, Nie S. **Self-assembled nanoparticle probes for recognition and detection of biomolecules.** J Am Chem Soc 2002.

Medeiros, A.M.L.; Miranda, M.A.R.; Menezes, A.S.; Jardim, P.M.; SILVA, L.R.D.; Gouveia, S.T.; Sasaki, J.M. **Synthesis and characterization of Cr₂O₃ 1 02 nanoparticles obtained by gelatin.** Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, v. 20-21, p. 399-406, 2004.

MENEGHETTI, L. C. **Avaliação da resistência à compressão de concretos nas primeiras idades através da velocidade de propagação de ondas ultrassônicas.** 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

Meneses, C.T. **Propriedades elétricas e estruturais de óxidos de manganês obtidos via processo sol-gel protéico.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, Aracaju, 2003.

Menezes, J.C.A. **Filmes finos de LiMn₂O₄ via processo sol-gel protéico.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, Aracaju, 2004.

Meyer E., Hug J, , Bennewitz R., **Scanning Probe Microscopy: The lab on a tip,** Springer-Verlag (2003).

Merkle, R. **O que é nanotecnologia.** Entrevista concedida a John MacFariane, disponível em WWW.universiabrasil.net/nextwave/ver_materia.jsp, 2010 . Acesso em 13/05/2011.

Minayo, Maria Cecília de Souza. **O desafio do conhecimento.** São Paulo: Hucitec, 1993.

Moura, Elisângela C; Costa Júnior, Milton Paulino da; FRANCO, Andréia; CAMARINI, Gladis. **Influência da adição de nano-SiO₂ nas propriedades mecânicas e físicas do concreto.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 50, 2008, Salvador. *Anais...* São Paulo: IBRACON, 2008. 1 CD-ROM.

NAPA. National asphalt roadmap: a commitment to the future. Lanham, MD: National Asphalt Pavement Association; 2007.

Nazari Ali, Riahi Shadi. **The effects of TiO₂ nanoparticles on physical, thermal and mechanical properties of concrete using ground granulated blast furnace slag as binder**, novembro de 2010. Disponível em WWW.directscience.com. Acesso em 24/02/2011.

Nemec T. **Monitoring of moisture transport in building materials by neutron radiography**. In: 7th European conference on non-destructive testing; 1998. p. 26–29. ISBN: 87-986898-0-00.

Neville, A.M. **Propriedades do concreto**, 2ª edição, Ed. Pini, Brasil, 1997.

Neville A.M., **Properties of Concrete** (4th ed.), Prentice Hall/Pearson, Harlow, U.K. 2000.

Oliveira Paulo V. H., *et al.* **Análise da aplicação de *check-list* sobre inovações tecnológicas em canteiros de obra**. Universidade Federal de Santa Catarina, *Campus* Trindade, Florianópolis, 1999.

Oliveira, V.G. **Preparação, caracterização e propriedades luminescentes do titanato de lítio e zinco dopado com níquel**. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Química da UFRN, Natal, 2003.

Overney R.M., Meyer E., Dransfeld K., Galoy T., **Nanoscience: Friction and Rheology on the Nanometer Scale**, World Scientific Publishing Company 1996.

Padilha, Ângelo Fernando e Ambrozio Filho, Francisco. **Técnicas de Análise Microestrutural**. São Paulo: Hemus Livraria, Distribuidora e Editora, 2004. 190 p.

Paulon, Vladimir Antonio. **A microestrutura do concreto convencional**. In: ISAIA, Geraldo C. (Ed.). **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**. São Paulo: IBRACON, 2005. v. 1, cap. 19, p. 583-604.

Pierson, H.O., **Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) - Principles, Technology and Applications** 2º Ed, 1999, William Andrew Publishing/Noyes.

Placido, F., **Thin films and coatings: atomic engineering**, Proceedings, 1 ~ Inter. Syrup. on Nanotechnology in Construction, Paisley, Scotland, 23-25 June 2003.

Puertas F., Santos H., M Palacios., S. Martínez-Ramírez, **Adv. Cem. Res.** 17 (2005) 77–89.

Qing Y., Zenan Z., Li S., Rongshen C., Wuhan J.. Univ. Technol.: **Materials Science**. Ed. 21 2008.

Qingli Dai, Shu Wei Goh. **Nanoclay-modified asphalt materials: Preparation and characterization**, 2010. Disponível em www.sciencedirect.com. Acesso em 02/03/2011.

Ray SS, Okamoto M. **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing**. Prog Polym Sci 2003;28:1539.

Rezende, Sérgio M. **A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. Universidade de Pernambuco, 1996.

Richardson J, Hawkins P, Luxton R. **The use of coated paramagnetic particles as a physical label in a magnetoimmunoassay**. Biosens Bioelectron 2001;16:989–93.

Roy S, Hussain F, Narasimhan K, Vengadassalam K, Lu H. **E-glass/polypropylene pultruded nanocomposite: manufacture, characterization, thermal and mechanical properties**. J Thermoplast Compos 2007;20:411–34.

Roy, D.M. **Gel Route to Homogeneous Glass Preparation**, Journal of American Ceram. Soc. v. 52, p. 344, 1969.

Roy S, Hussain F, Narasimhan K, Vengadassalam K, Lu H. **E glass/polypropylene nanocomposites: manufacture, characterization, and mechanical properties**. Polym Polym Compos 2007;15(2):91–102.

Saepurahman M, Chong F. **Preparation and characterization of tungstenloaded titanium dioxide photocatalyst for enhanced dye degradation**. J Hazard Mater 2010;176:451–8.

Safarik I, and Safarikova, M. **Use of magnetic techniques for the isolation of cells**. J Chromatogr., B, Biomed Sci Appl 1999;722:33– 53.

Saito T, Iwase J, Horic J, Morioka T. **Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO₂ on mutans streptococci**. J Photochem Photobio B Bio, 1992;14:369–79.

Santos, Carlos; Farias Filho A. B., José R. **Construção civil: um sistema de gestão baseada na logística e na produção enxuta**. In: ENEGEP 98. Niterói, 1998.

Santucci R., Meunier O., Ott M. Herrmann F, Freyd A. and De Blay F. **Fungic contamination of residence: 10 years assessment of analyses**, *Revue Francaise d'Allergologie et d'Immunologie Clinique* **47** (2007), pp. 402–408.

Sberveglieri G., **Gas Sensors—Principles, Operation and Development**. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.

Scrivener K.L., Kirkpatrick R.J., **Cement and Concrete**. Res. 38 (2) (2008) 128–136.

Shieh JY, Wang CS. **Synthesis of novel flame retardant epoxy hardeners and properties of cured products**. Polymer 2001;42:7617.

Shu Wei Goh, Michelle Akin, Zhanping You, Xianming Shi. **Effect of deicing solutions on the tensile strength of micro- or nano-modified asphalt mixture**, 2010, disponível em www.sciencedirect.com. Acesso em 09/03/2011.

Sibal A, Das A, Pandey BB. **Flexural fatigue characteristics of asphalt concrete with crumb rubber**, vol. 1. Gordon and Breach Science Pub., Taylor & Francis Limited; 2000. p. 119–32.

Silva, Cylon Gonçalves da. **Nanotecnologia – manipulando a matéria na escala atômica**. Ciência Hoje, Rio de Janeiro, nº 206, p. 43-47, 2004.

Simon I., Barsan N., Bauer M., Weimar U. **Micromachined metal oxide gas sensors**: opportunities to improve sensor performance, Sensors Actuators B 73 (2001) 1–26.

Singh N., Manshian B., Jenkins G., Griffiths S., Williams P. and Maffei T. *et al.*, **NanoGenotoxicology: the DNA damaging potential of engineered nanomaterials**, *Biomaterials* 30 (2009), pp. 3891–3914.

Skoog, Douglas A.; Holler, F. James; Nieman, Timothy A. **Princípios de análise instrumental**. Trad. Ignez Caracelli et al. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

Sobolev, K.; Flores, I.; Hermsillo, R.; Torres-Martínez, L. M. **Nanomaterials and nanotechnology for high-performance cement composites**. In: SOBOLEV, K. e SHAH, S. P. (Ed.). Nanotechnology of concrete: recent developments and future perspectives. United States of America: American Concrete Institute, 2008. SP-254, p. 93-120.

Song H, Jiang H, Liu X, Meng G. **Efficient degradation of organic pollutant with Wox modified nano TiO2 under visible radiation**. J Photochem Photobio A Chem 2006; Sotiropoulou S, Gavalas V, Vamvakaki V, Chaniotakis NA. **Novel carbon materials in biosensor systems**. Biosens Bioelectron 2003.

Srivastava D., C. Wei and K. Cho, **Nanomechanics of carbon nanotubes and composites**, Appl Mech Rev 56 (2003), pp. 215–230.

Su Xiu, Chew FT, Li SFY. **Design and application of piezoelectric quartz crystal-based immunoassay**. Anais Sci 2000

Taniguti Eliana A; Masseto, Leonardo; Barros, Mercia M. B. **A indústria de materiais, componentes e equipamentos e a inovação tecnológica no processo**

de produção de edifícios. VII encontro nacional de tecnologia do ambiente construído qualidade no processo construtivo. Florianópolis, abril, 1998.

The European Cement Association (CEMBUREAU), www.cembureau.eu, Brussels, Belgium (2008). Acesso em 08/02/2011.

The role of SiO₂ nanoparticles and ground granulated blast furnace slag admixtures on physical, thermal and mechanical properties of self compacting concrete, disponível em WWW.directscience.com em 19 de novembro de 2010. Acesso em 18/02/2011.

Toledo Raquel *et al.* **A difusão de inovações tecnológicas na indústria da construção civil.** Universidade Federal de Santa Catarina, *Campus* Trindade, Florianópolis, 1999.

Tyshenko M. and Krewski D. **A risk management framework for the regulation of nanomaterials**, *Int J Nanotechnol* **5** (2008), pp. 143–160.

Vasileska, D. **Cutting Edge Nanotechnology.** Published by In-Teh, março/2010.

Villarroya Gaudó, María. Tese: **Diseño y fabricación de sistemas micro/nano electromecánicos integrados monolíticamente para aplicaciones de sensores de masa y sensores biológicos con palancas como elementos transductores.** Universidade de Barcelona, 2006.

Vivekchand S. R. C., L. M. Cele, Deepak F. L. , Raju A. R. and Govindaraj A., **Chemical Physics Letters**, 386, 313, (2004).

Wagner, G., **Functional coatings through special-effect pigments.** http://www.coatings.de/ecc9_review_report.c fro., 2004. Acesso em 13/03/2011.

Wagner, H. D. et al. **Stress-induced fragmentation of multi-walled carbon nanotubes in a polymer matrix.** *Appl Phys Lett*, n.72, 1998.

Ward, MD. Ebersole, RC. 1996. US patent 5501986.

Xiaomin Ni, KaiqianKuang, DongleiYang, XiangJin, GuangxuanLiao. **A new type of fire suppressant powder of NaHCO₃/zeolite nanocomposites with core-shell structure**, 2008. Disponível em www.elsevier.com/locate/firesaf. Acesso em 04/04/2011.

Yamane, M.; Aso, S.; Okano, S.; Sakaino, T. **Low temperature synthesis of a monolithic silica glass by the pyrolysis of a silica gel.** *Journal of Materials Science*, v.14, p. 607-611, 1979.

Yakovlev, Grigorij; Keriené, Jadvyga; Galilius, Albinas; Girniené, Ingrida. **Cement based foam concrete reinforced by carbon nanotubes**. *Materials Science*, p.147-151, 2006. Disponível em: www.ktu.lt/lt/mokslas/zurnalai/medz. Acesso em: 12 fev. 2009.

Yeganeh JK, Sadeghi M, Kourki H. **Recycled HIPS and nanoclay in improvement of cement mortar properties**. *Malaysian Polym J (MPJ)* 2008;3(2):32–8.

Yoldas, B.E. **Alumina sol preparation from alkoxides**. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 54, n. 3, p. 289-290, 1975.

Yu Y., Zhang Q., Mu Q., Zhang B. and Yan B., **Exploring the immunotoxicity of carbon nanotubes**, *Nanoscale* (2008), pp. 271–277.

Zhao J. and Yang X., **Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review**, *Build Environ* **38** (2003), pp. 645–654.

Zhan, G.D. et al., **Electrical properties of nanoceramics reinforced with ropes of single-walled carbon nanotubes**, *Applied Physics Letters* 83, 2003.

Zhanping You, Julian Mills-Beale, Justin M. Foley, Samit Roy, Gregory M. Odegard. **Nanoclay-modified asphalt materials: Preparation and characterization**, 2010. Disponível em <http://www.sciencedirect.com/science/article>, com acesso 15/05/2011.

Zhu J, Start P, Mauritz KA, Wilkie CA. **Thermal stability and flame retardancy of poly(methyl methacrylate)–clay nanocomposites**. *Polym Degrad Stab* 2002; 77:253.

Sites da Internet

<http://pt.azom.com/news.aspx?newsID=21199>, acesso em 27/05/2011.

<http://www.inderscience.com/>, acesso em 27/05/2011.

www.cyranosciences.com, acesso em 18/03/2011.

www.betkelev.edtqnews/media/releases/2002/03/28_solar.hind, acesso em 06/04/2011.

www.nano.gov/nsetrpts.htm, acesso em 06/04/2011.

<http://www.sciencemag.org>, acesso em 08/04/2011.

www.netl.doe.gov/ssl/PDFs/oida_led-oled_rpt.pdf, acesso em 08/04/2011.

<http://www.intechopen.com/books/show/title/cutting-edge-nanotechnology>, acesso em 13/05/2011.

prioli@vdg.fis.puc-rio.br , acesso em 30/05/2011.

<http://www.nanoforum.org/educationtree/index.htm>, acesso em 01/06/2011.

<http://www.afeal.com.br/portal/pagina.php?id=318>, acesso em 01/06/2011.

<http://www.bv.fapesp.br/namidia/noticia/4386/investimentos-nanotecnologia/>, acesso em 27/06/2011.

http://www.innovationsgesellschaft.ch/images/fremde_publicationen/nov06_nanoforum.pdf, acesso em 28/06/2011.

<http://www.nanowerk.com/news/newsid=1002.php>, acesso em 28/06/2011.

<http://www.academypublisher.com/ijrte/vol01/no04/ijrte0104046048.pdf>, acesso em 30/06/2011.

<http://www.thenbs.com/topics/ConstructionProducts/articles/nanotechnologyInConstruction.asp>, acesso em 30/06/2011.

<http://www.prlog.org/10037493-nanotechnology-in-construction-forecasts-to-2011-2016-2025.html>, acesso em 30/06/2011.

<https://pantherfile.uwm.edu/sobolev/www/ACI/1-Bartos-ACI-F.pdf>, acesso em 30/06/2011.

<http://www.nanobuildings.com/>, acesso em 02/07/2011.

http://www.conference.cz/nicom3/NICOM3_PreliminaryProgram_March_06_2009.pdf, acesso em 02/06/2011.

<http://www.amazon.com/Nanotechnology-Construction-Special-Publication-P-J-M/dp/0854046232>, acesso em 02/07/2011.

<http://toostep.com/idea/the-use-of-nanotechnology-in-construction>, acesso em 03/07/2011.

<http://nextbigfuture.com/2011/06/nanotechnology-makes-inroads-in.html>, acesso em 03/07/2011.

<http://www.freedoniagroup.com/Nanotechnology-In-Construction.html>, acesso em 03/07/2011.

<http://www.seminarprojects.com/Thread-nanotechnology-in-construction-full-report>, acesso em 05/07/2011.

<http://www.docstoc.com/docs/77365644/Nanotechnology-and-Construction>, acesso em 05/07/2011.

<http://www.engineersdaily.com/2011/01/application-of-nanotechnology-in.html#axzz1RvCKI9Nd>, acesso em 06/07/2011.

<http://www.nanocleantechblog.com/2011/06/articles/patent/nanotech-revolutionizing-construction-commercial-products-hitting-the-shelf/>, acesso em 06/07/2011.

<http://www.mendeley.com/research/nanotechnology-construction-3-13/>, acesso em 06/07/2011.

<http://www.starmans.net/en/nanotechnology.html>, acesso em 06/07/2011.

<http://www.nanopaprika.eu/profiles/blogs/nanotechnology-in-construction>, acesso em 06/07/2011.