

Augusto Romero Monteiro

**DISPERSÃO MECÂNICA DE NANOTUBOS DE CARBONO
COM CIMENTO PORTLAND**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-graduação em Engenharia Civil da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Mestre em Engenharia Civil
Orientador: Prof. Philippe Jean Gleize,
Ph.D.

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Monteiro, Augusto Romero

Dispersão mecânica de nanotubos de carbono com
cimento Portland / Augusto Romero Monteiro ;
orientador, Philippe Jean Gleize, 2018.
156 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Nanotubo de carbono. 3.
Dispersão mecânica. 4. Nanocompósito de cimento. 5.
Moagem. I. Gleize, Philippe Jean. II. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Civil. III. Título.

Augusto Romero Monteiro

DISPERSÃO MECÂNICA DE NANOTUBOS DE CARBONO COM CIMENTO PORTLAND

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de
“Mestre em Engenharia Civil” e aprovada em sua forma final pelo
Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil.

Florianópolis, 26 de dezembro de 2018.



Prof. Enedir Ghisi, Dr.

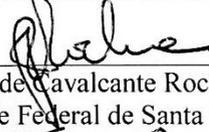
Coordenador do Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil

Banca Examinadora:

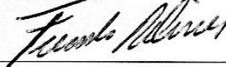


Prof. Philippe Jean Gleize, Dr.
Orientador

Universidade Federal de Santa Catarina



Prof.ª Janaide Cavalcante Rocha, Dr.ª
Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Fernando Pelisser, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Adriano Michael Bernardin, Dr.
Universidade do Extremo Sul Catarinense

Este trabalho é dedicado aos meus colegas da pós-graduação, do trabalho e aos meus familiares.

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo apoio incondicional durante minha vida acadêmica e profissional. Em especial à Ana Elisa que me apoio mesmo nos momentos de intenso trabalho e exaustão.

Ao Professor Dr. Phillippe Jean Paul Gleize, pela orientação, paciência, confiança, correções e ensinamentos durante este trabalho.

Aos membros que participaram da banca examinadora de qualificação e/ou defesa: Adriano Michael Bernardin, Fernando Pelisser, Janaide Cavalcante Rocha e Wellington Longuini Repette por aceitarem participar da avaliação deste trabalho e por suas contribuições.

Aos colegas do Nanotec: Nágilla, Vanessa, Cícero, Lucas e Rafael, pelo companheirismo e auxílio na realização de diversas atividades. Em especial ao técnico André do Nanotec pelo auxílio, ideias e ensaios de Espectrometria no Infravermelho - FTIR, granulometria à laser e Análise Termodiferencial e Termogravimétrica – ATD/TG.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFSC (PPGEC/UFSC) e seus profissionais pela possibilidade de realizar este trabalho, buscando o conhecimento e o título de mestre em engenharia civil.

Ao Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC/UFSC) pela infraestrutura para completar etapas dos ensaios e pelo apoio de seus servidores.

Aos órgãos CNPq e FAPESC pelo financiamento a pesquisa possibilitando a capacitação e evolução de diversos profissionais, resultando em avanços tecnológicos e no desenvolvimento humano.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME da UFSC e ao técnico Eduardo pelo atendimento e sugestões dadas para a realização dos ensaios de Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET.

Ao Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM/EMC/UFSC) – EMC da UFSC e à Patrícia pela disposição e atendimento para realização dos ensaios de Difratomia de Raios X, DRX.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização e conclusão deste trabalho.

Muito obrigado!

RESUMO

O nanotubo de carbono é um material de crescente interesse em muitas áreas da ciência e da indústria devido as suas excepcionais propriedades físicas e químicas, entretanto a dispersão e a interação dos nanotubos de carbono na matriz em que se insere têm sido intensivamente estudadas para o melhor aproveitamento deste nanomaterial. Para que estes requisitos sejam atendidos e otimizados muitos métodos de dispersão e funcionalização dos nanotubos de carbono são testados e avaliados. No caso de matrizes cimentícias, métodos como a ultrassonicação, a funcionalização física com surfactantes e a funcionalização química com ácidos promovem melhorias na dispersão e interação dos nanotubos com a matriz. Além destes, outros métodos são utilizados em polímeros, cerâmicas e metais quando se trata da incorporação de nanotubos de carbono em suas matrizes e também apresentam bons resultados. Dentre estes métodos o processamento com moinho de bolas apresenta muitos estudos na metalurgia, mas poucos para produção do compósito de cimento e nanotubos. Para estudar a dispersão e eficiência da incorporação de nanotubos de carbono em matrizes cimentícias, através do moinho de bolas planetários, foram preparadas amostras de pasta de cimento utilizando cimento CP II-F, nanotubos de carbono em quatro teores distintos (0; 0,1; 0,3 e 0,5%), relação água cimento de 0,4 e aditivo superplastificante para a manutenção do espalhamento e moldagem as amostras. As amostras pulverulentas são compostas apenas de cimento e nanotubos de carbono e foram preparadas com três formas: sem moagem, moagem de cimento e nanotubos de carbono separadamente e moagem dos dois materiais em conjunto. As moagens foram realizadas no moinho de bolas planetário a 300 rpm*h com frasco e esferas de ágata. Os pós foram caracterizados por meio de granulometria a laser, microscopia eletrônica de transmissão, difratometria de raios-X, espectroscopia do infravermelho com Transformada de Fourier e análises térmicas. Nas pastas foram feitos ensaios de calorimetria por condução, resistência à compressão, resistência à flexão, módulo de elasticidade e absorção por imersão. Foram constatadas reduções de gipsita e hemidrato devido ao processo de moagem e, em alguns destes ensaios, foi possível detectar a incorporação de nanotubos de carbono, mesmo com baixo teor aplicado (0,5% de NTC em relação a massa de cimento). O processo de moagem provocou danos na estrutura do nanotubo de carbono, entretanto o processo de moagem conjunta apresentou menos danos nas ligações C=C e na estrutura dos nanotubos

quando comparado com o processo de moagem separada. Nas pastas com presença de nanotubos de carbono e a moagem conjunta houve alteração no calor total liberado e picos de liberação de calor nos estágios inicial e de aceleração, assim como redução da duração do período de indução. Nas amostras hidratadas por 28 dias, a absorção e índice de vazios foram afetados pelo processo de moagem, mas o aumento do teor de nanotubos de carbono diminuiu estes dois fatores. Nos ensaios mecânicos o processo de moagem conjunta elevou a resistência à compressão das amostras sendo máxima com teor de 0,3% de nanotubos de carbono, mas a resistência à flexão diminuiu com a moagem e apresentou resistência máxima com 0,1% de nanotubo de carbono não moído.

Palavras-chave: Nanotubo de carbono. Dispersão mecânica. Nanocompósito de cimento; Moagem.

ABSTRACT

Carbon nanotube is a material of growing interest in many science and industry fields due to its exceptional physical and chemical properties. However, dispersion and interaction of carbon nanotubes in the matrix in which it's inserted have been intensively studied for better nanomaterial's application. To attend and optimized these requirements, many methods of dispersion and functionalization of carbon nanotubes are tested and evaluated. In cementitious matrix, methods such as ultrasonication, physical functionalization with surfactants and the chemical functionalization with acids improves dispersion and interaction between carbon nanotubes with the matrix. Besides these, other methods are used in polymers, ceramics and metals with incorporation of carbon nanotubes in their matrices and present good result. Among these methods the process with ball milling presents many studies in metallurgy, but few for production of cement and nanotubes composites. To study the dispersion and efficiency in adding carbon nanotubes in cement matrixes using planetary ball milling samples of paste using CP II-F cement, carbon nanotubes in four different contents (0; 0.1; 0.3 and 0.5%), water at 0.4 ratio and superplasticizer additive were prepared to perform the maintenance of the spreading allowing to mold the samples. Pulverulent samples are composed of cement and carbon nanotubes and were prepared in three forms, without milling, cement and carbon nanotubes grinding separately and grinding both materials together. The grinding was carried out in planetary ball mill at 300 rpm*h with vial and beads of agate. Pulverulent samples were characterized by laser granulometry, X-ray diffractometry, Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis. Conductivity calorimetry, compressive strength, flexural strength, modulus of elasticity and immersion absorption were performed for paste samples. Reductions of gypsum and hemidrate were observed due to the grinding process, and some tests allowed the detection of carbon nanotube incorporation, even with the low amount used (0.5% of CNT in cement weight). Milling process promoted degradation on carbon nanotube structure, however milling both materials together caused less damage on C=C bonds and on carbon nanotube structure, when comparing to separated milling processes. In pastes samples, carbon nanotubes presence and grinding materials together altered the total released heat and heat release peaks at the initial and accelerated steps and the duration of the dormant step. Hydrated samples in 28 days, milling process increase the absorption

and the empty index, while the rising of carbon nanotube amount decreases both factors. Regarding the mechanical behavior, milling materials together increases the compression strength with maximum strength at 0.3% of carbon nanotube content, but the flexural strength decreases with milling obtaining maximum strength at 0.1% of carbon nanotube without milling.

Keywords: Carbon Nanotube. Mechanical dispersion. Nanocomposite cement; Milling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagens da microscopia eletrônica de transmissão de diferentes NTCs. SWCNT (A) e MWCNTs de cinco, duas e sete camadas (B).....	31
Figura 2 - Representação do NTC com sua extremidade fechada na esquerda e aberta na direita.	33
Figura 3 - Abrangência da área de superfície específica e dimensão das partículas nos estudos que envolvem a nanoengenharia do concreto....	33
Figura 4 - A imagem à esquerda mostra o sentido de observação da disposição das ligações entre carbonos observados sobre uma folha de grafeno igualando com a observação da transversal de um NTC, obtendo assim uma quiralidade para a classificação dos NTCs. A imagem à direita são os NTCs que representa a forma armchair (A), a forma zig-zag (B) e a forma chiral (C).	34
Figura 5 - Imagem do microscópio eletrônico de varredura do compósito de cimento com cinza volante e NTCs a (a) 5.000x, (b) 10.000x e (c) 30.000x.....	38
Figura 6 - Imagens feitas pelo microscópio eletrônico de varredura do compósito com 0,1, 0,3 e 0,5% de NTC e cimento com 28 dias, respectivamente.	41
Figura 7 - Esquemático dos modos de moagem: (a) moinho de atrito, (b) moinho de panela, (c) moinho de rolo, (d) moinho por queda, (e) moinho vibratório, (f) moinho de bolas planetário.....	45
Figura 8 - Esquemático da ação do moinho de bolas planetário	46
Figura 9 - Modelo esquemático de preparação dos materiais para a moagem e dispersão no moinho de bolas planetário.	55
Figura 10 – Sequência de procedimentos para preparação das amostras.	62
Figuras 11 e 12 – Espalhamento por mini-abatimento de ÑM5 e ÑM0, respectivamente, ambos sem aditivo.	65
Figuras 13 – Determinação da altura de pico.	69
Figuras 14 – Curva esquemática da taxa de liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland.	71
Figuras 15 – Constatação da diferença de pelicularização entre o material M0 e o material MJ3. A figura (a) mostra o material moído sem adição de NTC e (b) mostra o material moído juntamente com 0,3% de NTC.....	80
Figura 16 – Micrografias de MET da amostra ÑM5 com aglomerações de NTC com entrelaçamento de partículas de cimento, com aumento de x20.000.....	82

Figura 17 – Micrografias de MET da amostra ÑM5 com aglomerações de NTC com entrelaçamento de partículas de cimento, com aumento de x40.000.	82
Figura 18 – Micrografias de MET da amostra ÑM5 com aglomerações de NTC, áreas escuras com sobreposição de NTCs, com aumento de x40.000.	82
Figura 19 – Micrografias de MET da amostra ÑM5 com NTCs com diferentes diâmetros e espessuras de paredes, com aumento de x200.000.	82
Figura 20 – Micrografias de MET da amostra MS5. Estrutura dos NTCs destruída, com aumento de x40.000.....	83
Figura 21 – Micrografias de MET da amostra MS5. Estrutura dos NTCs destruída, com aumento de x200.000.....	83
Figura 22 – Micrografias de MET de amostras de NTC com estruturas destruídas pela moagem. NTCs ainda apresentam algumas seções tubulares.....	83
Figura 23 – Micrografias de MET de amostras de NTC com estruturas destruídas pela moagem. NTCs apresentam seções tubulares longas, mas existem NTCs destruídos aglomerados.....	83
Figura 24 – Micrografias de MET da amostra MJ5. NTCs com redução da aglomeração e dispersos entre grãos anidros, com aumento de x40.000.	84
Figura 25 – Micrografias de MET da amostra MJ5. NTCs com redução da aglomeração e dispersos no meio, com aumento de x40.000.....	84
Figura 26 – Micrografias de MET da amostra MJ5 com visualização da estrutura das paredes dos NTCs, com aumento de x200.000.....	84
Figura 27 – Micrografias de MET da amostra MJ5 com visualização da estrutura das paredes dos NTCs, com aumento de x200.000.....	84
Figura 28 – Micrografias de MET da amostra MJ5 com estrutura tubular danificada ou destruída, com aumento de x200.000.....	85
Figura 29 – Micrografias de MET da amostra MJ5 com visualização de nanotubos danificados, com aumento de x200.000.....	85
Figura 30 – Micrografias de MET da amostra MJ5 com visualização da estrutura das paredes dos NTCs, com aumento de x200.000.....	85
Figura 31 – Micrografias de MET da amostra MJ5 com visualização da estrutura das paredes dos NTCs, com aumento de x200.000.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estudos que apresentam dispersão/moagem de NTCs através de moinho de bolas.....	47
Tabela 2- Resumo de estudos encontrados sobre a aplicação do moinho de bolas na dispersão de NTC em matrizes cimentícias.....	51
Tabela 3 – Definições de quantidades de amostra para aplicações de acordo com o ensaio e variação do teor de NTC.....	56
Tabela 4 – Ensaio químicos do cimento, CP II-F-32.....	57
Tabela 5 – Dados das características físicas do cimento, CP II-F-32....	57
Tabela 6 – Caracterização dos NTCs utilizados neste estudo.	58
Tabela 7 – Análise química dos NTCs feita pelo método de espectroscopia de raios- X por energia dispersiva.	58
Tabela 8 – Ângulo de difração, Intensidade e espaço interplanar dos picos verificados no gráfico 1.	59
Tabela 9 – Explicação das proporções de materiais utilizadas para os ensaios (em unidades de massa).....	62
Tabela 10 – Quantidade de aditivo para a manutenção da abertura do mini-abatimento de 15 min das amostras.	65
Tabela 11 – Identificação e referência dos materiais detectados nas amostras.....	87
Tabela 12 – Atribuições dos números de onda para os tipos de vibração e ligação detectados no cimento e no NTC.	92
Tabela 13 – Listagem de códigos dos autores declarados nas tabelas 12 e 15.....	93
Tabela 14 – Intensidade relativa. Intensidade das bandas com ligações identificadas sobre a intensidade em $922-925\text{ cm}^{-1}$	94
Tabela 15 – Interpretações dos números de onda para os materiais detectados no NTC.....	99
Tabela 16 – Temperaturas identificadas nos gráficos ATD/TG e atribuições às variações nos ensaios também identificadas pelos autores listados.....	102
Tabela 17 – Quantidades calculadas eliminadas pelas amostras com e sem NTC, em relação à sua massa calcinada.	105
Tabela 18 – Quantidades calculadas de compostos nas amostras de materiais com e sem NTC, em relação à sua massa calcinada.	107
Tabela 19- Picos de fluxo de calor e coeficiente angular do período de aceleração das amostras.	155
Tabela 20- Durações e calor total liberado em cada etapa da hidratação das amostras.	156

LISTA DE GR

Gráfico 1 – Difratoograma de raios-X dos NTCs.	59
Gráfico 2 – Termograma ATD/TG dos NTCs.	60
Gráfico 3 – Composição granulométrica acumulada do cimento não moído e do cimento moído.	75
Gráfico 4 – Composição granulométrica do cimento não moído e do cimento moído.	75
Gráfico 5 – Composição granulométrica dos materiais não moídos (ÑM0, ÑM1, ÑM3 e ÑM5).	76
Gráfico 6 – Composições granulométricas acumuladas das amostras ÑM0, ÑM1, ÑM3 e ÑM5.	77
Gráfico 7 – Composição granulométrica dos materiais M0, MS5 e MJ5.	78
Gráfico 8 – Composição granulométrica dos materiais M0, MS3 e MJ3.	78
Gráfico 9 – Composição granulométrica dos materiais M0, MS1 e MJ1.	79
Gráfico 10 – Comparação entre as composições granulométricas dos materiais M0, MJ1, MJ3 e MJ5.	80
Gráfico 11 – Difratoograma das amostras ÑM0, M0, ÑM5, MS5 e MJ5. A identificação das numerações são apresentadas na tabela 11.	87
Gráfico 12 – Difratoograma das amostras ÑM0 e M0. Redução da intensidade do pico d_{020} ($2\theta = 11,68^\circ$) da gipsita com a moagem.	89
Gráfico 13 – Difratoograma das amostras ÑM0 e M0. Redução da intensidade do pico d_{021} ($2\theta = 20,71^\circ$) da gipsita com a moagem.	89
Gráfico 14 – Difratoograma das amostras ÑM0 e M0. Redução da intensidade do pico d_{501} ($2\theta = 38,82^\circ$) da alita com a moagem.	89
Gráfico 15 – Difratoograma das amostras ÑM0 e M0. Redução da intensidade do pico d_{345} ($2\theta = 56,52^\circ$) da alita com a moagem.	89
Gráfico 16 – Difratoograma das amostras ÑM0 e M0. Redução da intensidade do pico d_{110} ($2\theta = 36,03^\circ$) da calcita com a moagem.	90
Gráfico 17 – Difratoograma das amostras ÑM0 e M0. Redução da intensidade do pico d_{113} ($2\theta = 39,42^\circ$) da calcita com a moagem.	90
Gráfico 18 – Espectro da transmitância no infravermelho das amostras ÑM0, M0, ÑM5, MS5 e MJ5.	91
Gráfico 19 – Espectro da transmitância do infravermelho das amostras ÑM0 e M0.	95
Gráfico 20 – Redução da absorção de radiação pela ligação S-O, devido à moagem nos materiais.	97

Gráfico 21 – Redução da absorção de radiação em 1.103 cm^{-1} , atribuída a Si-O e S-O, devido à moagem nos materiais.	97
Gráfico 22 – Espectro da transmitância do infravermelho das amostras ÑM0 e M0.	97
Gráfico 23 – Espectro da transmitância do infravermelho das amostras de NTC (sem cimento) com e sem moagem.	98
Gráfico 24 – Redução da absorção de radiação pela ligação S-O, devido à moagem nos materiais.	100
Gráfico 25 – Redução da absorção de radiação em 1.103 cm^{-1} , atribuída a Si-O e S-O, devido à moagem nos materiais.	100
Gráfico 26 – Fluxo de calor das amostras com e sem moagem e NTC. Curva termodiferencial.	101
Gráfico 27 – Percentual de perda de massa das amostras com e sem moagem e NTC. Curva termogravimétrica.	102
Gráfico 28 – Variação da perda de massa pelo tempo das amostras com e sem moagem e NTC. Derivada da curva termogravimétrica.	103
Gráfico 29 – Ampliação da derivada da perda de massa (gráfico 28). Aumento dos picos referentes à água livre devido ao processo de moagem.	106
Gráfico 30 – Ampliação da perda de massa (gráfico 27). Enquanto a redução de massa de ÑM0 foi de 0,37%, M0 reduziu 0,31% por desidratação da gipsita.	106
Gráfico 31 – Ampliação da derivada da perda de massa com pontos médios para facilitar visualização. Defasagem dos picos referentes à desidratação do hemidrato devido ao processo de moagem.	106
Gráfico 32 – Ampliação da curva de fluxo de calor (gráfico 26). Desintegração da portlandita devido ao processo de moagem.	106
Gráfico 33 – Fluxo de calor das amostras M0, MJ5 e MJ100. Curva termodiferencial.	108
Gráfico 34 – Percentual de perda de massa das amostras M0, MJ5 e MJ100. Curva termogravimétrica.	109
Gráfico 35 – Curvas termogravimétricas. Quedas bruscas nas curvas ÑM5.	110
Gráfico 36 – Curvas termogravimétricas, onde “a” e “a” se referem às diferenças do material ÑM0 e ÑM5 e “b” e “b” se referem às diferenças entre M0 e MS5.	110
Gráfico 37 – Variação da perda de massa pelo tempo das amostras com NTC. Derivada da curva termogravimétrica.	111
Gráfico 38 – Curvas termogravimétricas. Quedas bruscas nas curvas ÑM5 e MJ5.	112

Gráfico 39 – Curvas termogravimétricas, onde “b” e “b” se referem às diferenças do material M0 e MS5 e “c” se refere à diferença entre M0 e MS5.....	112
Gráfico 40 – Fluxo de calor das amostras ÑM0, ÑM0+addÑM5, M0, M0+addMS5. O detalhe representa uma ampliação dos primeiros 30 minutos da hidratação.	114
Gráfico 41 – Demonstração da duração do período de indução das amostras ÑM0, ÑM0+addÑM5, M0 e M0+addMS5.....	115
Gráfico 42 – Calor total liberado pela duração do período de indução de cada amostra.....	115
Gráfico 43 – Calor total liberado das amostras ÑM0, ÑM0+addÑM5, M0, M0+addMS5.....	115
Gráfico 44 – Fluxo de calor das amostras ÑM0, ÑM5, M0 e MS5. O detalhe representa uma ampliação dos primeiros 30 minutos da hidratação.....	118
Gráfico 45 – Demonstração da duração do período de indução das amostras ÑM0, ÑM5, M0 e MS5.	119
Gráfico 46 – Calor total liberado pela duração do período de indução de cada amostra.....	119
Gráfico 47 – Demonstração da duração do período de indução das amostras ÑM5, MS5 e MJ5.	120
Gráfico 48 – Calor total liberado pela duração do período de indução de cada amostra.....	120
Gráfico 49 – Fluxo de calor das amostras ÑM5, MS5, MJ5. O detalhe representa uma ampliação dos primeiros 30 minutos da hidratação...	121
Gráfico 50 – Calor total liberado das amostras ÑM5, MS5, MJ5.....	121
Gráfico 51 – Valores médios e desvios padrões das resistências à compressão das amostras ÑM0 e M0.	123
Gráfico 52 – Valores médios e desvios padrões das resistências à flexão das amostras ÑM0 e M0.	124
Gráfico 53 – Valores médios e desvios padrões das resistências à compressão das amostras ÑM0, ÑM1, ÑM3 e ÑM5.....	124
Gráfico 54 – Valores médios e desvios padrões das resistências à flexão das amostras ÑM0, ÑM1, ÑM3 e ÑM5.....	125
Gráfico 55 – Valores médios e desvios padrões das resistências à compressão das amostras M0, MS1, MS3 e MS5.....	125
Gráfico 56 – Valores médios e desvios padrões das resistências à flexão das amostras M0, MS1, MS3 e MS5.	126
Gráfico 57 – Valores médios e desvios padrões das resistências à compressão das amostras M0, MJ1, MJ3 e MJ5.....	127

Gráfico 58 – Valores médios e desvios padrões das resistências à flexão das amostras M0, MJ1, MJ3 e MJ5.....	127
Gráfico 59 – Médias e desvios padrões dos módulos de elasticidade dinâmicos das amostras.....	128
Gráfico 60 – Valores médios e desvios padrões das absorções por imersão ÑM0 e M0.	130
Gráfico 61 – Valores médios e desvios padrões dos índices de vazios de ÑM0 e M0.....	130
Gráfico 62 – Valores médios e desvios padrões das absorções por imersão ÑM0, ÑM1, ÑM3 e ÑM5.....	130
Gráfico 63 – Valores médios e desvios padrões das absorções por imersão M0, MS1, MS3 e MS5.....	130
Gráfico 64 – Valores médios e desvios padrões dos índices de vazios de ÑM0, ÑM1, ÑM3 e ÑM5.	131
Gráfico 65 – Valores médios e desvios padrões dos índices de vazios de M0, MS1, MS3 e MS5.	131
Gráfico 66 – Valores médios e desvios padrões das absorções por imersão M0, MS1, MJ1, MS3, MJ3, MS5, MJ5.	132
Gráfico 67 – Valores médios e desvios padrões dos índices de vazios de M0, MS1, MJ1, MS3, MJ3, MS5, MJ5.....	132

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ATD – Análise termodiferencial
ATG – Análise termogravimétrica
C₃S – silicato tricálcico
Ca(OH)₂ – hidróxido de cálcio
CaCO₃ – carbonato de cálcio
–COOH – grupo funcional de ácido carboxílico
CP – cimento Portland
C-S-H – silicato de cálcio hidratado
CVD – chemical vapour deposition – traduzido: deposição de vapor químico
DRX – Difratometria de Raios-X
FF – funcionalização física
FQ – funcionalização química
FT-IR – Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier
H₂SO₄ – ácido sulfúrico
HNO₃ – ácido nítrico
M – material moído no moinho de bolas
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MJ – materiais moídos juntos no moinho de bolas
MS – materiais moídos no moinho de bolas separadamente
MWCNT(s) – multi-walled carbon nanotube(s) – traduzido: nanotubo(s) de parede(s) múltipla(s)
ÑM – materiais não moídos no moinho de bolas
NTC(s) – nanotubo(s) de carbono
–OH – grupos funcional de hidroxila
P – Condição Pulverulenta
PA – Condição Pasta
SWCNT(s) – single-walled carbon nanotube(s) – traduzido: nanotubo(s) de parede(s) única(s)
TiC – carboneto de titânio
ZrO₂ – dióxido de zircônio
π – pi (ligação entre átomos)
σ – sigma (ligação entre átomos)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	OBJETIVOS	28
1.1.1	Objetivo geral	28
1.1.2	Objetivos específicos	29
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1	NANOTUBOS DE CARBONO	31
2.1.1	Propriedades e características	31
2.1.2	Método de síntese	34
2.2	NANOTUBOS DE CARBONO EM MATRIZES CIMENTÍCIAS	35
2.2.1	Efeito da incorporação de nanotubos de carbono	35
2.2.2	Dispersão dos nanotubos de carbono e interação com o cimento Portland	40
2.3	DISPERSÃO E MOAGEM DE NTC POR MEIOS MECÂNICOS	45
2.4	DISPERSÃO MECÂNICA DE NTC COM MATRIZES DE CIMENTO.....	49
2.5	SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA.....	52
3	PROGRAMA EXPERIMENTAL	54
3.1	MATERIAIS DAS AMOSTRAS	56
3.1.1	Cimento	56
3.1.2	Nanotubos de Carbono	57
3.1.3	Água	61
3.1.4	Proporção dos materiais aplicados	61
3.2	METODOLOGIAS DOS ENSAIOS	62
3.2.1	Processo de preparação das amostras e corpos de prova	62
3.2.2	Dispersão com moinho de bolas planetário	62
3.2.3	Preparação dos corpos de prova	64
3.2.4	Granulometria a laser	66

3.2.5	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	67
3.2.6	Difratometria de raios-X (DRX).....	67
3.2.7	Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	68
3.2.8	Análises térmicas.....	69
3.2.9	Calorimetria por condução	70
3.2.10	Resistência à compressão	72
3.2.11	Módulo de elasticidade	72
3.2.12	Resistência à tração na flexão	73
3.2.13	Absorção de água por imersão.....	73
4	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS..	74
4.1	GRANULOMETRIA A LASER	74
4.1.1	Efeito da moagem.....	74
4.1.2	Efeito da incorporação de NTC	76
4.1.3	Efeito da moagem de cimento com NTC.....	77
4.1.4	Análise parcial.....	81
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	81
4.2.1	Análise parcial.....	86
4.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)	86
4.3.1	Efeito da moagem.....	88
4.3.2	Análise parcial.....	90
4.4	ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	90
4.4.1	Efeito da moagem.....	95
4.4.2	Efeito da incorporação de NTC	98
4.4.3	Efeito da moagem de cimento com NTC.....	100
4.4.4	Análise parcial.....	100
4.5	ANÁLISES TÉRMICAS.....	101
4.5.1	Efeito da moagem.....	104

4.5.2	Efeito da incorporação de NTC	107
4.5.3	Efeito da moagem de cimento com NTC.....	110
4.5.4	Análise parcial.....	112
4.6	CALORIMETRIA POR CONDUÇÃO	113
4.6.1	Efeito do aditivo	113
4.6.2	Efeito da moagem.....	116
4.6.3	Efeito da incorporação de NTC	117
4.6.4	Efeito da moagem de cimento com NTC.....	119
4.6.5	Análise parcial.....	122
4.7	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E À FLEXÃO.....	123
4.7.1	Efeito da moagem.....	123
4.7.2	Efeito da incorporação de NTC	124
4.7.3	Efeito da moagem de cimento com NTC.....	126
4.7.4	Análise parcial.....	127
4.8	MÓDULO DE ELASTICIDADE DINÂMICO.....	128
4.8.1	Análise parcial.....	129
4.9	ABSORÇÃO POR IMERSÃO	129
4.9.1	Efeito da moagem.....	129
4.9.2	Efeito da incorporação de NTC	130
4.9.3	Efeito da moagem de cimento com NTC.....	132
4.9.4	Análise parcial.....	133
5	CONCLUSÃO	135
	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	137
	REFERÊNCIAS.....	138
	APÊNDICE A – Tabelas de dados obtidos nos ensaios de calorimetria por condução.....	155

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia trata da caracterização, compreensão, manipulação, controle e produção de materiais e sistemas em escala nanométrica, sendo que em pesquisas recentes são prometidas e alcançadas muitas oportunidades na área dos materiais de construção (BATISTON, 2012; SOBOLEV, 2016). Nesta escala, os efeitos quânticos que prevalecem em até 10 nm, influenciam significativamente no comportamento especial da matéria (por exemplo, o óxido de zinco é branco e opaco, mas na escala nanométrica ele é transparente) predominando os efeitos das altíssimas superfícies e interfaces (uma partícula de 5 nm de diâmetro tem a metade de seus átomos na superfície) (GLEIZE, 2007).

A nanotecnologia pode auxiliar no desenvolvimento de materiais e sistemas: combinando durabilidade, elevados desempenhos mecânicos com ductilidade; multifuncionalidades e; com características programáveis. Estas características podem ser alcançadas através da: modificação das estruturas na escala nanométrica; elaboração de nanocompósitos através da adição de nanopartículas, nanofibras ou nanosistemas no material tradicional e; criação de sistemas de monitoramento do desempenho dos materiais ou componentes capazes de se adaptar às novas condições (GLEIZE, 2006).

Os benefícios dos nanomateriais na microestrutura e propriedades dos nanocompósitos de cimento são verificados com as nanopartículas (FOLDYNA; FOLDYNA; ZELENÁK, 2016):

- Aceleração do processo de hidratação;
- Preenchimento dos espaços vazios entre partículas de cimento e prevenção do fluxo de água;
- Contribuição para o crescimento de pequenos cristais como o Ca(OH)_2 e aglomeração uniforme dos produtos do C-S-H;
- Aceleração das reações pozolânicas, que consomem o Ca(OH)_2 e produzem gel de C-S-H adicional.
- Aumento da zona de contato, a qual aumenta a força de fixação entre os agregados e os componentes do cimento.

Os nanotubos de carbono, descobertos por Sumio Iijima em 1991, chamam a atenção devido as suas elevadas propriedades mecânicas, que superaram as propriedades de qualquer material existente conhecido na Terra. Apesar de não existir um consenso exato das propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono, resultados teóricos e

experimentais apontam que o módulo de elasticidade é em torno de 1,2 TPa e a resistência à tração está entre 50 e 200 GPa (MA et al. 2010).

Os nanotubos de carbono possuem propriedades físicas e químicas tão elevadas que a ciência e indústria têm interesse na aplicação em inúmeras áreas como em materiais eletrônicos, medicina, energia, química e em geração de compósitos com melhorias em suas funcionalidades, como elevação das propriedades mecânicas, elevação da condutividade térmica, elevação da condutividade elétrica, redução da massa específica e elevação da resistência à corrosão (FOLDYNA; FOLDYNA; ZELENÁK, 2016).

Para obter sucesso na utilização dos nanotubos de carbono na matriz cimentícia, dois requisitos devem ser atendidos: ótima dispersão dos nanotubos de carbono na matriz cimentícia e ótima resistência de união entre os nanotubos de carbono e os produtos hidratados do cimento (LU; OUYANG; XU, 2016). Estes requisitos podem ser atingidos com a utilização de métodos de dispersão e funcionalização dos nanotubos de carbono e avaliados com a verificação do desempenho do compósito desenvolvido.

A distribuição homogênea de nanotubos de carbono na matriz cimentícia é muito difícil de ser atingida devido às características físicas e químicas dos nanotubos de carbono que promovem uma forte tendência a se aglutinarem e decantarem, necessitando assim de um procedimento para que ocorra a dispersão no meio (MARSHALL; POPA-NITA; SHAPTER, 2006). Dentre os métodos de dispersão dos nanotubos de carbono, o moinho de bolas (*ball milling*) é um processo de moagem de materiais em que tem sido utilizado, com sucesso, na dispersão e introdução de grupos funcionais nos nanotubos de carbono (LU; OUYANG; XU, 2016), porém poucos estudos foram feitos quando se trata da dispersão de nanotubos de carbono com o moinho de bolas na aplicação com cimento Portland.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar os efeitos da incorporação de nanotubos de carbono na estrutura, hidratação, propriedades mecânicas e de transporte das matrizes de cimento Portland através do processo de moagem. Os objetivos específicos são:

1.1.2 Objetivos específicos

- Estudar a eficiência da dispersão dos nanotubos de carbono junto com cimento Portland através do moinho de bolas;
- Avaliar a influência da metodologia de dispersão na hidratação do cimento, nas propriedades mecânicas e de transporte do compósito;
- Avaliar a interação entre nanotubos de carbono e cimento ocorrida devido à dispersão promovida pelo moinho de bolas.

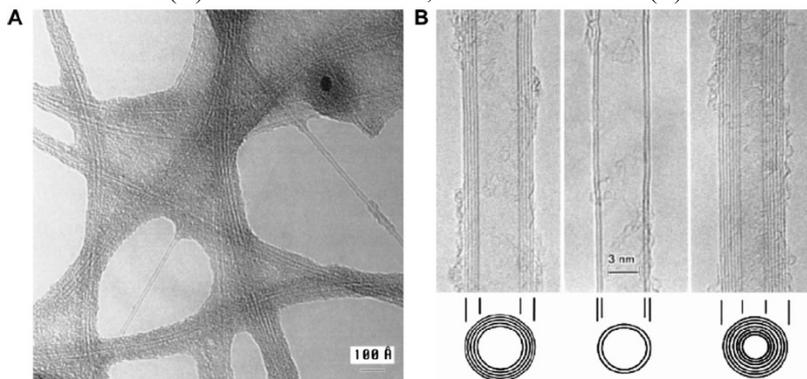
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono (NTCs) podem ser categorizados em duas formas principais: nanotubos de paredes únicas (SWCNTs, do inglês) e nanotubos de paredes múltiplas (MWCNTs, do inglês), estes dois se diferem na quantidade de paredes que forma o NTC sendo que o MWCNT apresenta tubos cilíndricos e concêntricos, como se fossem SWCNTs se sobrepondo.

Kroto et al. (1985) e Oberlin et al. (1976) relatam que a possibilidade de produção de nanofilamentos de carbono havia sido patenteada nos Estados Unidos por Hughes e Chambers em 1889. Desta forma, a produção de nanotubos de paredes únicas (SWCNTs, do inglês) por Iijima e Ichihashi em 1993, e o grupo IBM liderado por Berthune em 1993, ou mesmo a produção de nanotubos de paredes múltiplas (MWCNTs, do inglês) por Iijima em 1991, ocorreram após Hughes e Chambers. A figura 1 mostra imagens dos nanotubos de carbono.

Figura 1 - Imagens da microscopia eletrônica de transmissão de diferentes NTCs. SWCNT (A) e MWCNTs de cinco, duas e sete camadas (B).



Fonte: (A) Bethune et al. (1993) e (B) Iijima (1991).

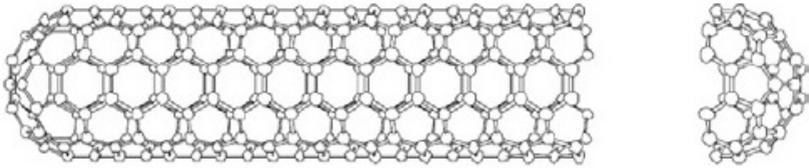
2.1.1 Propriedades e características

As propriedades mecânicas, elétricas e químicas do NTC tornam este nanomaterial um excelente candidato para a aplicação como reforço de materiais compósitos. Apesar de não existir um consenso, estima-se que o SWCNT individualmente deve ter em torno de 1,4 TPa de módulo

de elasticidade e sua densidade ser próxima de $1,33 \text{ g/cm}^3$. Simulações de mecânica molecular sugerem que a deformação dos NTCs seja entre 20% e 30% com tensão de tração na ordem de 100 GPa podendo chegar de 150 a 200 GPa, entretanto a fraca interação entre as paredes dos MWCNTs reduz a resistência deste tipo de nanotubos (KONSTAGDOUTOS; METAXA; SHAH, 2010; SIDDIQUE, MEHTA, 2014; TRAGAZIKIS et al. 2016; MUNIR; WEN, 2016). Para os MWCNT é estimado que seu módulo de elasticidade seja próximo a 0,2 a 0,95 TPa e sua resistência à tração entre 11 e 150 GPa; esta variabilidade é proveniente das técnicas de produção de MWCNT e os diferentes aspectos dos MWCNTs como as diferentes quiralidades de suas paredes e impurezas ou defeitos na extensão do nanotubo (MUNIR; WEN, 2016). Tanto para o SWCNT como para o MWCNT a grande rigidez e resistência axial são atribuídas às ligações duplas sp^2 (C=C) com uma ligação σ (sigma) e uma ligação π (pi), entre carbonos (SIDDIQUE, MEHTA, 2014; TAMIMI et al. 2016).

Os NTCs consistem primariamente de carbonos que se agrupam na forma hexagonal com estrutura semelhante a uma lâmina de grafeno em formato cilíndrico, podendo conter defeitos e impurezas. Normalmente os nanotubos apresentam extremidades fechadas, não sendo incomum apresentarem extremidades abertas (figura 2), onde o fechamento é feito com uma mistura de ligações pentagonais e hexagonais se assemelhando como uma seção de um fulereno (C_{60}). Teoricamente o diâmetro mínimo de um NTC é de 0,4 nm e seu diâmetro médio em torno de 1,2 nm, dependendo do processo de criação do mesmo. Muitos estudos estão sendo realizados com os MWCNTs, pois sua produção é mais fácil de ser feita em larga escala a um preço mais razoável para aplicação e estão disponíveis em maior quantidade de nanotubos mais longos que os SWCNTs (SIDDIQUE, MEHTA, 2014). Os NTCs possuem um elevadíssimo fator de forma (comprimento / diâmetro) com valores maiores que 1.000:1 e atingindo valores tão altos quanto 2.500.000:1, possibilitando sua distribuição em uma escala muito menor que as fibras normalmente utilizadas para reforço da matriz cimentícia (MAKAR; MARGESON; LUH 2005).

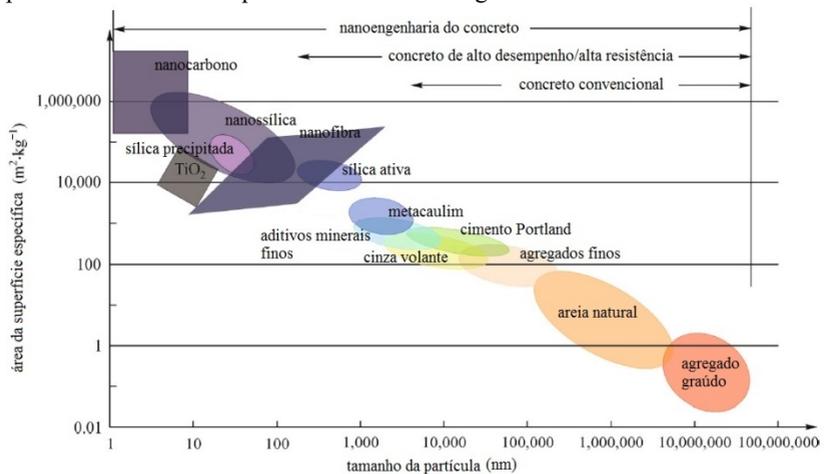
Figura 2 - Representação do NTC com sua extremidade fechada na esquerda e aberta na direita.



Fonte: Dresselhaus; Dresselhaus; Saito (1995).

Na figura 3 são apresentadas as grandezas de diversos materiais e entre eles os NTCs que podem apresentar a maior área específica e menor dimensão das partículas.

Figura 3 - Abrangência da área de superfície específica e dimensão das partículas nos estudos que envolvem a nanoengenharia do concreto.

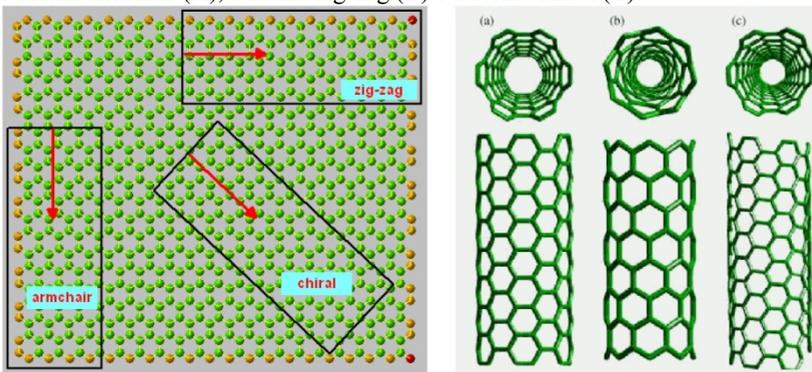


Fonte: Sobolev e Ferrada-Gutiérrez (2005).

Para cada forma de produção, o NTC originado acaba assumindo orientações diferentes, sendo que dois parâmetros importantes, que afetam diretamente as propriedades dos nanotubos, são o diâmetro e o ângulo quiral. O ângulo quiral ou quiralidade basicamente representa de forma matemática a orientação das folhas de grafeno, permitindo que para cada tipo de orientação o nanotubo possa ser classificado como zig-zag, armchair ou chiral (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007). A quiralidade tem um impacto significativo nas propriedades de transporte, particularmente nas propriedades eletrônicas, podendo ter

comportamento similar a um metal ou a um semiconductor. Esta análise é feita para as paredes dos SWCNTs, no caso dos MWCNTs cada parede pode apresentar uma quiralidade o que torna a previsão de suas propriedades físicas mais complicadas (MA et al. 2010). A identificação da quiralidade pode ser verificada na figura 4.

Figura 4 - A imagem à esquerda mostra o sentido de observação da disposição das ligações entre carbonos observados sobre uma folha de grafeno igualando com a observação da transversal de um NTC, obtendo assim uma quiralidade para a classificação dos NTCs. A imagem à direita são os NTCs que representa a forma armchair (A), a forma zig-zag (B) e a forma chiral (C).



Fonte: Marcondes (2012).

2.1.2 Método de síntese

Os NTCs são principalmente produzidos através do método de deposição química de vapor (CVD – “*chemical vapour deposition*”) ou do método de descarga por arco e ablação por laser (SIDDIQUE, MEHTA, 2014; CHEN; LIM; YANG, 2016). A variação do custo dos NTCs é relacionada ao seu método de síntese, uma vez que estes métodos geram tipos e níveis de purificação diferentes (VAISMAN; WAGNER; MARON, 2006).

Explenados sucintamente, os métodos de síntese do NTC podem ser descritos da seguinte forma:

- Deposição química de vapor – Consiste na colocação de partículas metálicas catalisadoras num forno com temperatura variando entre 500 e 1000 °C e, juntamente com um gás rico em carbono, possibilitando assim o

crescimento de NTCs alinhados ao substrato (MARCHIORI, 2007; MARCHISIO, 2013);

- Arco corrente – Consiste numa descarga elétrica gerada por dois eletrodos cilíndricos de grafite de uma câmara de aço composta por gás inerte, à medida que os eletrodos se aproximam um do outro, aumenta a temperatura produzida por um arco elétrico, atingindo entre 3000 a 4000 °C, promovendo assim a vaporização do carbono dos eletrodos acumulando nas paredes da câmara (IJIMA, 1991);
- Ablação a laser – Consiste na vaporização de um eletrodo de grafite através de um laser de alta potência. Dentro de um invólucro de quartzo está um gás rico em carbono que, através de um forno, alcança temperaturas de 1200 °C e, à medida que o laser atinge o grafite, provoca a produção de NTCs que vão se juntar no coletor de cobre resfriado com água (MARCHIORI, 2007; MARCHISIO, 2013).

De acordo com Batiston (2012), os NTCs produzidos através da deposição química de vapor apresentam a menor quantidade de impurezas e um maior número de defeitos estruturais quando comparados com os métodos de arco corrente e ablação a laser. A continuidade da produção por CVD é justificada pela grande escala de produção e crescimento seletivo com estruturas controladas.

Para alguns métodos de produção, quantidades significativas de impurezas são encontradas nos NTCs, para isso, os mesmos recebem um tratamento para retirar estes materiais indesejados. Os tratamentos são divididos em três categorias, sendo eles: o tratamento químico, o tratamento físico ou a combinação dos dois tratamentos. Os métodos de tratamento de retirada de impurezas dos NTCs são: oxidação química, eletromecânica, filtragem, centrifugação, solubilização dos nanotubos e recozimento a altas temperaturas (HOU; LIU; CHENG, 2008).

2.2 NANOTUBOS DE CARBONO EM MATRIZES CIMENTÍCIAS

2.2.1 Efeito da incorporação de nanotubos de carbono

Os diversos efeitos da incorporação de NTCs em matrizes cimentícias puderam ser verificados por vários autores e, alguns estudos serão apresentados ao longo da revisão bibliográfica deste trabalho. As incorporações de NTCs à matriz cimentícia, quando bem dispersas, podem conferir ao compósito:

- Elevação das resistências mecânicas (compressão e tração);
- Elevação do módulo de elasticidade;
- Redução das propriedades de transporte (permeabilidade à água e ao gás, difusão de cloretos);
- Redução da porosidade;
- Elevação da consistência e da viscosidade do material.

Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2010) verificam estudos onde são feitas tentativas de incorporar NTCs em matrizes cimentícias com quantidades entre 0,5 e 2,0% da massa de cimento, apesar dos NTC formarem aglomerados e entrelaçamentos firmemente ligados. Entretanto nos estudos que comportam o trabalho de Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2010) é possível verificar que dependendo da metodologia de dispersão e/ou funcionalização dos NTCs, quantidades inferiores a 0,5% de NTC apresentam melhores resultados.

Em vista da dificuldade de dispersão e do custo dos NTCs, muitos autores utilizam teores inferiores a 0,5% da mesma forma que Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2010) e demonstram que é possível a obtenção de compósitos com melhorias em suas propriedades se comparados com o mesmo sem os nanotubos ou com teores superiores. Um exemplo é verificado nos ensaios realizados por Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2010) onde NTCs foram misturados em pasta de cimento com concentrações de 0,025, 0,048, 0,08 e 0,10% da massa do cimento, e submetidos aos ensaios de resistência à flexão e módulo de elasticidade com idades de 3, 7 e 28 dias. Para as pastas de cimento reforçadas com NTCs curtos (comprimento entre 10 e 30 μm), o teor de 0,08% de NTC resultou nas maiores resistências à flexão e módulo de elasticidade, inclusive sobrepondo o desempenho das amostras contendo 0,10% de NTC. Nos mesmos ensaios realizados com NTCs longos (comprimento de 10 e 100 μm), as amostras com 0,048% de NTC obtiveram as maiores resistências à flexão e módulo de elasticidade. Verifica-se que a concentração ótima de NTC em matrizes cimentícias depende do fator de aspecto (comprimento / diâmetro) dos NTCs. Os autores relatam que quando comparados os NTCs curtos com os longos, os NTCs curtos se dispersam com maior facilidade para uma determinada quantidade de energia de mistura, entretanto estes necessitam de uma maior concentração na matriz cimentícia para promover melhorias nas propriedades similares à mistura com NTCs longos.

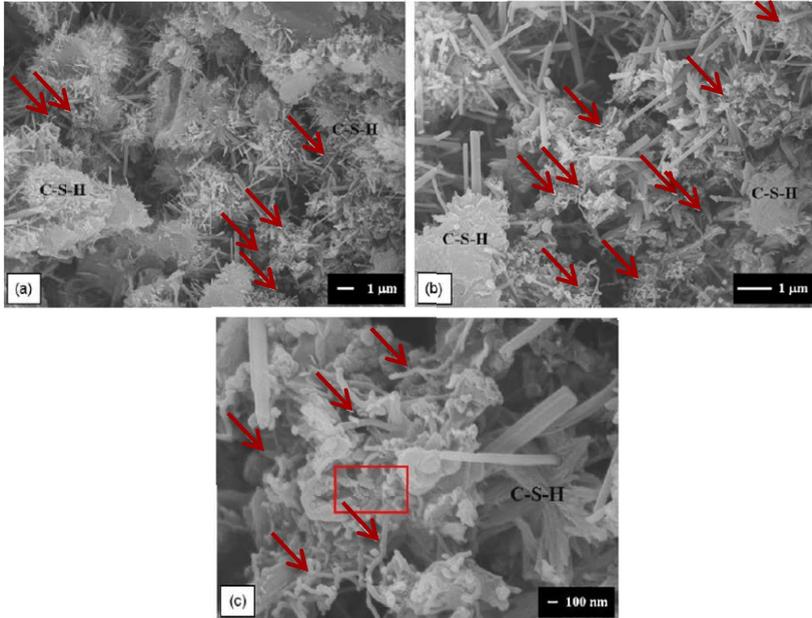
Makar, Margeson e Luh (2005) afirmam que quando os NTCs se encontram bem dispersos na matriz cimentícia endurecida, os nanotubos interrompem a propagação das fissuras que apresentam aberturas menores, entretanto não evitam a formação das mesmas. Este controle da fissuração é um dos motivos pelo qual os NTCs vêm sendo estudados para produzir compósitos mais resistentes, rígidos e duráveis.

Outros efeitos evidenciados à incorporação de NTCs em matrizes cimentícias foram verificados por Rhee e Roh (2013) que incorporaram NTCs em diversas concentrações em concreto e argamassa. Nos ensaios realizados houve redução da consistência tanto para concreto quanto para a argamassa e elevação da retração autógena. Foi evidenciado um aumento da resistência do concreto e redução do coeficiente de permeabilidade de cloretos, entretanto, permaneceram praticamente constantes o módulo de elasticidade do concreto e a resistência à flexão do concreto e a resistência à compressão da argamassa, havendo uma pequena variação em alguns casos. Os autores sugerem que o aumento da resistência à compressão do concreto pode ter sido originado em interações na superfície do agregado graúdo, entretanto, acredita-se que a destruição dos NTCs pode ter ocorrido devido ao excesso de quantidade e duração dos métodos dispersivos, fazendo com que os NTCs influenciassem apenas na zona de transição do agregado graúdo para a matriz cimentícia agindo como filler.

Interações dos NTCs com o cimento foram evidenciadas nos estudos de Chaipanich et al. (2010) onde foi disperso NTC (0, 0,5 e 1% da massa do aglomerante) através da ultrassonicação com água por 10 minutos, logo após foi feita uma argamassa misturando com cimento, 20% de cinza volante e areia. Com esta metodologia de dispersão os ganhos em resistência a compressão chegaram em 9,7% quando utilizado 1% de NTC, não diferindo muito dos ganhos obtidos com 0,5% de NTC. Os autores relatam que o aumento de resistência foi obtido devido à contribuição física dos NTCs que preenchem os poros entre os produtos hidratados como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e a etringita (conforme setas vermelhas na figura 5), associam o efeito deste preenchimento de vazios como um efeito filler, aumentando a densidade do material e sua resistência à compressão, quando comparado com o mesmo cimento sem os NTCs. O efeito filler dos NTCs também foi constatado por outros autores como Manzur e Yazdani (2015). Através da espectrometria de raios X, Chaipanich et al. (2010) confirmaram altos teores de carbono, cálcio, oxigênio, alumínio, silício e enxofre (investigado na área retangular, em vermelho na figura

5) que são átomos que estão presentes na composição do C-S-H, da C_6ASH_{32} e dos NTCs.

Figura 5 - Imagem do microscópio eletrônico de varredura do compósito de cimento com cinza volante e NTCs a (a) 5.000x, (b) 10.000x e (c) 30.000x.



Fonte: Chaipanich et al. (2010).

Makar, Margeson e Luh (2005) relatam que a adição de SWCNTs pode acelerar a hidratação do cimento nos primeiros dias de cura, mas a aceleração da hidratação do cimento não significa que houve maior quantidade de produtos hidratados quando comparado com amostras sem NTC. Chaipanich et al. (2010) relatam que os compósitos de NTC/argamassa de cimento/cinza volante, com os NTCs dispersados por sonicação, foi feita análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD) das composições com 20FA1CNT (20% de cinza volante e 1% de NTC) e 20FA (20% de cinza volante) onde as diferenças nos valores de perda de massa e sua derivada foram muito pequenas o que levou os autores a concluir que não houve interação química entre os NTCs e a matriz cimentícia com cinza volante, levando a creditar apenas a contribuição física, efeito filler, na evolução da resistência à compressão do compósito.

O efeito ponte que evita propagação das fissuras transferindo as tensões, o efeito filler que preenche poros da estrutura e a aceleração da hidratação nos estágios iniciais, influenciam a estrutura do compósito apresentando ganhos significativos em suas propriedades. Estes ganhos são evidenciados em ensaios como os realizados por Danoglidis et al. (2016) que utilizaram NTCs, dispersos através de energia ultrassônica e um surfactante em água e posteriormente misturaram com argamassa de cimento. Para as argamassas com quantidades de NTCs de 0,08, 0,1, 0,3 e 0,5% em relação à massa do cimento, os resultados da comparação do material sem e com NTCs foram respectivamente de 73%, 87%, 52% e 46% de aumento na resistência à flexão e 75%, 92%, 49% e 41% de aumento do módulo de elasticidade e 6%, 7%, 8% e 11% da resistência à compressão, todos estes ensaios realizados em amostras de 28 dias. Os autores relatam que os NTCs: apresentaram efeitos positivos e evidentes devido ao efeito de transferência de carregamentos; não dispersam bem em quantidades maiores que 0,1% por massa de cimento e; que este teor de 0,1% seria o percentual ótimo para esta metodologia. Desta forma, para os teores superiores a 0,1% de NTC, é possível referenciar o aumento da resistência à compressão ao efeito filler e os aglomerados de NTCs da dispersão não efetiva prejudicaram a resistência à flexão e o módulo de elasticidade.

Entretanto Lu, Ouyang e Xu (2016) evidenciaram problemas com engastamento dos NTCs na matriz cimentícia onde NTCs foram misturados com surfactante (polivinilpirrolidona) e água e submetidos a um moinho de atrito, posteriormente a mistura foi incorporada em amostras de argamassa para realizar ensaios de avaliação. Os autores concluíram que o método se mostrou efetivo e não foram evidenciados aglomerados de NTCs, houve aumento nas propriedades mecânicas, como da resistência à compressão em 4,6%, redução do coeficiente de difusão de cloretos em 24%. Porém em verificação através de MEV foram constatados que os NTCs foram arrancados da matriz evidenciando falta de interação entre os nanotubos e a matriz cimentícia.

Ensaio com metodologia similar a Danoglidis et al. (2016) utilizando sonicação e surfactantes, porém com parâmetros e proporções diferentes, foram executados por Jang, Kawashima e Yin (2016) que encontraram melhorias na dispersão visual dos NTCs em água e na matriz cimentícia, aumento da resistência à compressão (10%) e à flexão (40%) e aumento na condutividade elétrica (32%) quando comparadas amostras com 0,25% de surfactante e sem surfactante para a dispersão dos NTCs na sonicação. Como os materiais utilizados e duração do processo de dispersão foram diferentes nos dois artigos, não é possível

realizar uma comparação entre os resultados das propriedades e o teor de NTC, mas é possível verificar um aumento razoavelmente proporcional nas resistências à compressão e à flexão.

Os benefícios dos NTCs para a durabilidade foram testados por Han et al. (2013) onde foram testados NTCs funcionalizados com o grupo $-COOH$ e dispersão ultrassônica com dois tipos de aditivo. Os autores concluíram que houve redução dos coeficientes de absorção, de permeabilidade à água e permeabilidade ao gás. Dentre estes três ensaios os dois primeiros foram os que apresentaram diferenças mais evidentes.

Existem muitas contradições dos efeitos benéficos ou não nas propriedades do concreto, mas estas contradições podem ser explicadas pela dificuldade de dispersão dos NTCs na matriz cimentícia (MOHSEN et al. 2016). Nos dias atuais, os dois maiores desafios no desenvolvimento de compósitos com NTCs são: a obtenção de dispersão dos nanotubos em uma fase continuamente homogênea e estabelecer uma interface de fixação adequada que irá transmitir eficientemente os carregamentos da matriz cimentícia para os NTCs (TRAGAZIKIS et al. 2016; FOLDYNA; FOLDYNA; ZELENÁK, 2016). Segundo Tamimi et al. (2016) a dificuldade na dispersão é associada a forte tendência dos NTCs se aglomerarem devido à força de atração de van der Waals que ocorre entre os nanotubos quando produzidos. Esta tendência faz com que os nanotubos se agreguem e reduzam suas dispersões quando imersos na água adicionada ao concreto. Para os mesmos autores, a interface de ligação entre NTCs e matriz cimentícia é dificultada pela baixa superfície que promova o atrito com os produtos hidratados, onde estes últimos engastam poucos NTCs.

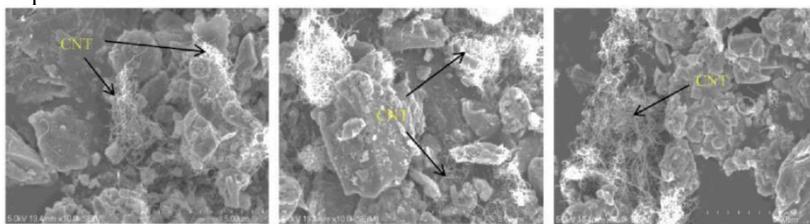
2.2.2 Dispersão dos nanotubos de carbono e interação com o cimento Portland

Após uma breve revisão da literatura, Gleize (2008) constatou que quando se utiliza NTC como reforço, as características destes nanomateriais que mais influenciam nas propriedades das matrizes reforçadas são: teores incorporados, comprimento dos nanotubos e o método de dispersão utilizado. O mesmo autor acredita que se comparado às ótimas propriedades mecânicas apresentadas pelos nanotubos, quando incorporado, o ganho observado nas propriedades das matrizes ainda pode ser considerado pequeno.

Em um compósito de cimento e NTC, é conhecido que uma péssima dispersão leva os NTCs a permanecerem aglomerados

formando regiões defeituosas no compósito que não distribuem tensões, levam para uma degradação das suas propriedades mecânicas durante a vida útil do material e iniciam prematuramente as fissurações. Desta forma a dispersão inadequada limita a eficiência desta incorporação na matriz cimentícia (XIE; MAI; ZHOU, 2005; TRAGAZIKIS et al. 2016). Na figura 6, Li et al. (2015) constataram que com o aumento da quantidade de NTCs, maior o número de aglomerações de NTCs no compósito, sugerindo que exista uma quantidade limite de NTCs que possam ser dispersos com este método de dispersão aplicado.

Figura 6 - Imagens feitas pelo microscópio eletrônico de varredura do compósito com 0,1, 0,3 e 0,5% de NTC e cimento com 28 dias, respectivamente.



Fonte: Li et al. (2015).

A necessidade da dispersão dos NTCs vem da forte tendência destes se aglomerarem, isso devido à força de van der Waals que inicialmente rege o comportamento das partículas na nanoescala (CHEN; LIM; YANG, 2016; MOHSEN et al. 2016). Estes aglomerados podem ter de 50 até poucas centenas de NTCs, o que gera reduções nos ganhos teóricos das propriedades mecânicas e elétricas, se comparados com os NTCs bem dispersos no compósito (MA et al. 2010). A natureza hidrofóbica dos NTCs dificulta a dispersão em pasta de cimento utilizando apenas misturadores mecânicos como a argamassadeira (HILDING et al. 2003), nestes casos a força que mantém a aglomeração dos NTCs pode prevalecer.

Os métodos mais utilizados para a dispersão física dos NTCs são:

- Ultrassonicação (ou sonicação) – Esta é a metodologia mais utilizada para dispersão de nanopartículas. Consiste na aplicação de energia ultrassônica para agitar as partículas em uma solução, em laboratório, através de um banho ultrassônico ou um sonificador. O princípio desta técnica vem de uma série de compressões da propagação das ondas ultrassônicas. Estas ondas atenuadas induzem as

moléculas no meio pelo qual elas passam, estas ondas de choque deslocam as partículas localizadas nas partes mais externas dos aglomerados e com este resultado existe a separação das nanopartículas destes aglomerados. Esta é uma metodologia efetiva para a dispersão de NTCs em soluções com baixa viscosidade. Cuidados devem ser tomados com relação ao aquecimento da solução e aos danos causados aos NTCs devido a altas potências ou tempo de aplicação da metodologia. Por este motivo é essencial que fatores como a força do sonicador, o modo (pulsado ou contínuo) do sonicador e o tempo de sonicação sejam avaliados (MA et al. 2010);

- Moagem – Esta metodologia consiste na moagem das partículas obtendo granulometrias extremamente finas. O princípio desta técnica se baseia na alta pressão que é gerada localmente devido às sucessivas colisões entre as bolas rígidas e o container, reduzindo o material para um pó fino. A moagem, com o moinho de bolas, de NTCs com metais, materiais poliméricos ou substâncias químicas (exemplo: bicarbonato de amônio – NH_4HCO_3), aumenta a dispersão dos NTCs e pode introduzir novos grupos funcionais na superfície do NTC (MA et al. 2010). O potencial de dispersão de NTC em materiais como polímeros e metais vem sendo comprovado e estudado; para o cimento poucos estudos utilizam esta metodologia, sendo assim, este método será discutido e detalhado em outro tópico.

Dentre as metodologias de dispersão estudadas, verificou-se que a ultrassonicação, é a técnica mais utilizada para dispersar os NTCs em meio aquoso e em matrizes cimentícias. Lu et al. (1996) e Jung et al. (2012) afirmam que na ultrassonicação se os NTCs forem submetidos a uma elevada tensão de cisalhamento gerada pela cavitação, defeitos como discordâncias e formação de carbono amorfo podem ser induzidos nos NTCs, degradando suas propriedades físicas e encurtando os NTCs, reduzindo seu fator de forma (comprimento/diâmetro). A redução do fator de forma é vista como um ponto negativo, devido ao efeito de ponte que se espera que os NTCs promovam na transmissão das tensões pelas fissuras (MUSSO et al. 2009). A metodologia de dispersão através do ultrassom tem sido executada com balanceamento entre a energia e o tempo de execução e, em muitos casos, é somada à funcionalização física ou química dos NTCs, reduzindo seu agrupamento e mantendo

mais tempo dispersos os NTCs em um meio aquoso. Segundo Danoglidis et al. (2016), a não utilização de surfactante no procedimento de dispersão por energia ultrassônica gera nova aglomeração dos NTCs devido sua força de atração somando a sua natureza hidrofóbica.

Sobre as reações que os NTCs provocam na matriz cimentícia, Sobolkina et al. (2016) concluíram em seus estudos que materiais carbonáceos com alta área de superfície específica e com grupos funcionais ricos em oxigênio exibem um efeito catalítico na hidratação do C_3S . Os autores demonstraram que com NTCs funcionalizados com HNO_3 , com alta área superficial específica e alto teor de grupos funcionais ácidos, a taxa e o grau de hidratação do C_3S nas idades iniciais é consideravelmente aumentada pela adição dos NTCs, com oxigênio em seus grupos funcionais, com concentração igual ou superior a 1% da massa de cimento. Nas idades iniciais do endurecimento da matriz cimentícia, os autores explicam que o efeito catalítico dos NTCs é relacionado com a adsorção química dos íons dissolvidos de cálcio e sílica na superfície do material carbonáceo. Com isto, ocorre a redução da concentração dos íons de Ca^{2+} dissolvidos na solução causando aumento na taxa de dissolução do C_3S podendo perdurar inclusive no período das reações lentas. Em seus estudos, Makar e Chan (2009) também atribuíram o aumento de resistências de seus corpos de prova à aceleração da hidratação por nucleação heterogênea, em adição ao efeito filler dos NTCs em matrizes cimentícias.

Além do efeito de acelerar a hidratação, os átomos de carbono nas paredes do NTC são quimicamente estáveis devido à natureza aromática de suas ligações. Entretanto, a fraca ligação com matrizes de metal, polímero ou cimento levam à necessidade de estudos onde são desenvolvidas metodologias de modificação da superfície dos NTCs buscando melhorar a interação do NTC com a matriz em que eles se inserem (MA et al. 2010) e, em alguns casos, modificar a morfologia dos produtos hidratados (MANZUR; YAZDANI; EMON, 2016).

Para melhorar esta interação vários estudos são desenvolvidos para promover a funcionalização física ou química dos NTCs (CHEN; LIM; YANG, 2016). Tendo como base a classificação explanada por Ma et al. (2010) e tendo em vista as funcionalizações mais utilizadas para matrizes cimentícias, são relatadas as seguintes técnicas:

- Funcionalização Química – É baseada na ligação covalente de entidades funcionais nos carbonos dos NTCs. Estes grupos funcionais podem ser fixados nas terminações dos NTCs ou em suas paredes (MA et al. 2010). Exemplo: tratamento dos NTCs com ácidos.

- A funcionalização das paredes dos NTCs é associada com a modificação da hibridação de sp^2 para sp^3 , ou seja, perda do sistema conjugado π . Este processo pode ser realizado com moléculas quimicamente reativas, como o fluoreto.
- A funcionalização de defeitos é outra metodologia que se aproveita da formação de defeitos pelo processo químico utilizando ácidos fortes como HNO_3 e H_2SO_4 criando grupos funcionais fixados nos NTCs como grupos de ácidos carboxílicos ($-COOH$) ou hidroxilas ($-OH$).
- Funcionalização Física – É baseada na adsorção de outros nanomateriais nos NTCs por meio de ligações não covalentes. Estes grupos funcionais podem ser fixados nas extremidades dos NTCs ou em suas paredes (MA et al. 2010). Exemplo: adição de surfactantes.
 - A adsorção física de surfactantes na superfície dos NTCs reduz a tensão superficial dos NTCs prevenindo a formação de aglomerados, isso ocorre devido às forças repulsivas eletrostáticas/estéricas que superam as forças de van der Waals entre os NTCs separando-os e evitando sua aglomeração. Entretanto, a eficiência depende muito das propriedades do surfactante e do meio químico que o nanomaterial é inserido (MENDOZA; SIERRA; TOBÓN, 2013; MA et al. 2010; ELKASHEF; WANG; ABOU-ZEID, 2016; JANG; KAWASHIMA; YIN, 2016);

Apesar de estas metodologias serem eficientes, as mesmas podem ser nocivas à estrutura dos NTCs, Elkashef, Wang e Abou-Zeid (2016) relatam que diversos estudos falharam devido à excessiva funcionalização química com ácidos onde foi possível constatar uma melhoria na criação de grupos funcionais e na dispersão dos NTCs, porém foi verificado um crescente número de defeitos formados, reduzindo as propriedades e eficiência dos NTCs.

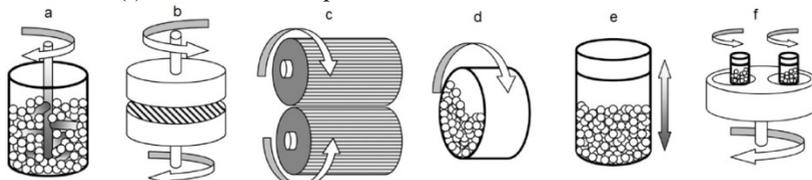
No caso da funcionalização física, a ação dos surfactantes nos NTCs pode ser alterada de acordo com o meio em que se inserem. Strano et al. (2003) afirmam que as moléculas do superplastificante propagam pelos espaços formados pela cavitação da sonicação separando os nanotubos dos aglomerados. Entretanto, Mendoza, Sierra e Tobón (2013) afirmam que em solução altamente alcalina (como na matriz cimentícia) o efeito dispersante do superplastificante nos NTCs

não é significativo devido ao ambiente alcalino rico em $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que previne a adsorção do superplastificante na superfície dos NTCs. Ainda conforme Mendoza, Sierra e Tobón (2013), apesar de serem muito efetivos em soluções aquosas, a adição de policarboxilatos ou um dispersante aniônico não é o meio mais adequado de promover a dispersão dos NTCs em soluções alcalinas.

2.3 DISPERSÃO E MOAGEM DE NTC POR MEIOS MECÂNICOS

A moagem pode ser usada para criar partículas com determinado tamanho ou forma, para aumentar a área superficial ou para induzir defeitos (BALÁŽ, 2008). A moagem mecânica pode ser realizada através do moinho de atrito, moinho de panela, moinho de rolo, moinho por queda, moinho vibratório, moinho de bolas planetário. Um modelo esquemático dos moinhos é apresentado na figura 7.

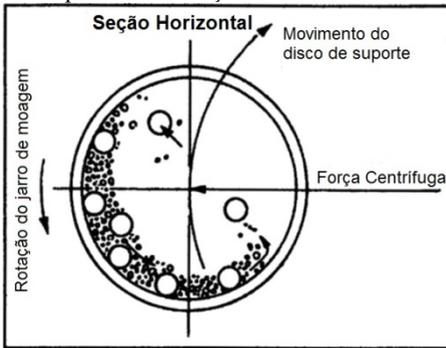
Figura 7 - Esquemático dos modos de moagem: (a) moinho de atrito, (b) moinho de panela, (c) moinho de rolo, (d) moinho por queda, (e) moinho vibratório, (f) moinho de bolas planetário.



Fonte: Gorrasi e Sorrentino (2015).

O moinho de bolas planetário é um tipo de método de moagem utilizado em tintas, cerâmicas e outros materiais para moer estes materiais em pós extremamente finos. Durante a moagem, uma alta pressão é gerada localmente devido às colisões entre bolas rígidas em um jarro de moagem e entre as bolas (figura 8). Um efeito cascata interna das bolas reduz o material em um pó fino. Suryanarayana (2001) relata que geralmente em torno de 50% do espaço da câmara é deixado vazio, deixando espaço para que as bolas e o material se movam livremente na câmara.

Figura 8 - Esquemático da ação do moinho de bolas planetário



Fonte: Baláz (2008).

Tjong e Chen (2004) afirmam que muitos parâmetros influenciam no processo de moagem onde os mais importantes são:

- Tipo de moinho;
- Quantidade de força na câmara do moinho;
- Tamanho e quantidade dos meios de moagem;
- Velocidade do moinho;
- Condição seca ou úmida de moagem;
- Temperatura;
- Duração da moagem.

Dentre estes provavelmente o mais importante seja a duração da moagem que influencia diretamente na redução substancial das partículas e no aumento de contaminação no material que passa pelo processo (SURYANARAYANA, 2001).

Considerando a lista de variáveis da dispersão e moagem através do moinho de bolas, são listados na tabela 1 alguns estudos e suas aplicações com dispersão de NTC, através de moinhos de bolas, com diferentes parâmetros.

Tabela 1 - Estudos que apresentam dispersão/moagem de NTCs através de moinho de bolas.

Autores	Tipo de moinho	Relação de massa entre bola:mistura	Velocidade / tempo	Efeitos
Chen e Xie, 2010	Moinho de bolas	10:1 bolas:NTC+K OH	300 rpm	O potencial zeta dos NTCs moídos em diversas faixas de pH, apontam pouca atração e melhor dispersão dos NTCs.
		1:20 - NTC:KOH bolas de ágata	15h	
Forró et al. 2013	Moinho de bolas planetário	40:20:1 bolas:água:NT C	200-600 rpm	A moagem reduz linearmente da média de comprimentos dos NTCs (escala logarítmica) através do produto da velocidade de rotação e a duração da moagem. Para moagem >10 h pouco entrelaçamento de NTCs e início da deterioração dos NTCs promove redução da adsorção de H ₂ . Para moagem >20 h deterioração com redução de comprimento dos NTCs e transformação em carbono amorfo e presença de impurezas provenientes das bolas.
		bolas de ZrO ₂	1-6 h	
Liu et al. 2003	Moinho de bolas planetário	XX ¹ :1 bolas:MgO+N TC	200 rad/min	Para moagem >20 h deterioração com redução de comprimento dos NTCs e transformação em carbono amorfo e presença de impurezas provenientes das bolas.
		5:1 - MgO:NTC bolas de aço	10-90h	
Munkhbayar et al. 2013	Moinho de bolas planetário	210:1 bolas:NTC	200-500 rpm	NTCs moídos com água sofreram menos danos, menores reduções de comprimento e apresentaram maior absorvância da luz UV que na mistura seca, indicando maior dispersão no fluido.
		210:40:1 bolas:água:NT C	1h	
Pierard et al. 2004	Moinho de bolas vibracional	≈17:1 bolas:NTC	3000 vib/min	Para processo >50 h ocorre a destruição dos NTCs; Para processo >8 h ocorre a deterioração dos NTCs; Para processo >4 h qualidade dos NTCs decrescente; Moagem de 2 à 3h é relatada como duração ótima obtendo superfície específica máxima dos NTCs.
		bolas de ágata	1-50 h	
Tao et al. 2004	Moinho de bolas vibracional	25:1 bolas:NTC	50 Hz	Constatado aumento na quantidade de NTCs com extremidades abertas para tempos maiores que 4 h; Aumento da quantidade de carbono amorfo e da superfície específica com o aumento da duração da moagem.
		bolas de ZrO ₂	1-8 h	

¹ xx – valor não disponível.

Segundo Munir e Wen (2016) o uso rigoroso do moinho de bolas, quando aplicado com excesso de velocidade, duração ou quantidade de meios de moagem, pode gerar danos estruturais aos NTCs, como a introdução de vazios nas ligações entre carbonos dos NTCs, a criação de extremidades abertas e desordens em ligações não sp^2 nas paredes dos NTCs. Uma técnica muito efetiva para avaliar a integridade dos NTCs é a quantificação dos defeitos não sp^2 nas paredes dos NTCs através da espectroscopia Raman. A relação I_D/I_G tem sido utilizada por muitos autores para estudar a cristalinidade e defeitos dos NTCs. Porém esta técnica é aplicada para NTCs que tenham sido moídos em solução aquosa. No caso de moagens conjuntas o baixo percentual de NTCs pode dificultar ou impossibilitar a avaliação dos resultados do ensaio.

Danos nos NTCs também foram verificados por Liu et al. (2003) onde foram analisados os efeitos da moagem e dispersão de NTCs em um moinho de bolas planetário durante intervalos de 1h até 90h seguidos de ensaios de adsorção de hidrogênio. Os autores constataram que a capacidade de adsorção de hidrogênio foi crescente até chegar em 10h de moagem, decrescendo e permanecendo constante até chegar em 30h e 90h, respectivamente. Desta forma, a capacidade do material de adsorver hidrogênio foi relacionada com o aumento de defeitos e da área superficial dos NTCs causados pelo moinho de bolas.

Além dos defeitos existe a redução de tamanho das partículas, mas esta redução pode ser controlada de acordo com os parâmetros adotados na moagem. Após realizar moagem de NTCs com diversas velocidades e durações, Forró et al. (2013) concluíram que existe uma linearidade entre o logaritmo natural do comprimento dos NTCs moídos em água no processo do moinho de bolas planetário e o produto da velocidade de rotação com o tempo de moagem. Em outras palavras, para os autores se mantidos fixos os demais parâmetros de moagem, a moagem de NTCs em 600rpm por 1h gera a mesma redução do comprimento dos NTCs que uma moagem em 300rpm por 2h. Os autores associam esta proporcionalidade à quantidade de impactos gerados no processo de moagem.

Na moagem, além de reduzir o tamanho de partículas e induzir defeitos, a mistura e dispersão de materiais sólidos diferentes pode promover um processo ou síntese mecanoquímica, onde neste processo ocorrem reações químicas e transformações de fases com a aplicação de energia mecânica (GORRASI; SORRENTINO, 2015).

Um exemplo do processo mecanoquímico é a utilização da moagem de bicarbonato de amônia (NH_4HCO_3) com NTC que

desembaraçou os NTCs com mais eficiência do que sem o material químico. Os danos ao comprimento dos NTCs foram controlados com o tempo de moagem apropriado e foram observados grupos funcionais que permitem ligações covalentes com sistemas poliméricos (MA et al. 2010). Entretanto, ainda existe a redução do tamanho dos NTCs com a aplicação da moagem que reduz o comprimento de engaste do NTC na matriz.

Liu et al. (2012) relatam que o moinho de bolas já era muito utilizado para dispersar NTCs em matrizes de alumínio e matrizes de titânio, apesar dos danos estruturais nos NTCs que são gerados no processo. Dobrzański et al. (2016) com a mesma velocidade de rotação e o tempo de moagem, alterando apenas o tipo e proporção de bolas para a moagem de NTCs com uma liga de alumínio 6061 (também designada como AlMg1SiCu), observaram uma menor taxa de desgaste das bolas, maior micro dureza, maior ductilidade e maior densidade nos materiais onde foi utilizado a maior proporção de bolas, além da formação de carbeto de alumínio (Al_4C_3) durante a consolidação do material.

Munir et al. (2016) relatam que o processo de alta energia de moagem de titânio e NTCs formou carboneto de titânio (TiC) no entorno dos NTCs. Esta camada não apenas protegeu os NTCs de degradações no moinho como também melhorou a capacidade de transferência de esforços do NTCs para a matriz.

2.4 DISPERSÃO MECÂNICA DE NTC COM MATRIZES DE CIMENTO

A dispersão mecânica de NTCs através de moinhos aplicados para incorporar em matrizes cimentícias foi pouco estudada, estes estudos estão listados na tabela 2 que apresenta um resumo destes estudos, suas especificidades e os desempenhos atingidos.

Mohsen et al. (2016) utilizaram a padronização de mistura de pastas e argamassas da ASTM C305 (com velocidades de rotação de 140 rpm por 0,5 min seguida por uma velocidade de rotação de 285 rpm por 1 min) para misturar cimento com NTCs e surfactante (os NTC e o surfactante passaram pelo processo de sonicação), porém em seus estudos foram variadas as durações do processo de mistura (1,5, 15, 30, 60 min) e a quantidade de NTCs (0, 0,03, 0,08, 0,15 e 0,25% em relação à massa de cimento). Nas amostras contendo 0,25% de NTC os autores relatam um aumento superior a 40% da resistência à flexão, para as amostras com outras concentrações de NTC com 15 min de mistura as amostras obtiveram ganhos máximos de resistência à flexão. Imagens do

MEV mostraram que em 30 e 60 min de mistura houve as menores quantidades de vazios independentes da quantidade de NTC, de forma inversa, as evidências de aglomerados foram maiores em misturas com menor duração.

Promovendo a dispersão física através do moinho de bolas, Li et al. (2015) realizaram uma investigação das propriedades de amostras quando submetidas ao processo de moagem de cimento com NTCs onde a proporção da massa de bolas e da mistura foi de 40:1. Amostras foram preparadas adicionando mais cimento, a areia e a água obtendo um teor de NTCs de 0, 0,1, 0,3 e 0,5% por massa de cimento. Para manter o *slump* em 160 ± 5 mm, a quantidade de aditivo superplastificante foi variável de 0,2 a 0,6% de aditivo por massa de cimento. Os autores evidenciaram que, para a adição de NTCs e acréscimo de aditivo à base de policarboxilato, foram verificados aumentos de 23,4% e 21,1% nas resistências à flexão e à compressão, respectivamente, redução da distribuição de poros nas faixas acima de 200 nm e entre 50 a 100 nm e elevação dos poros na faixa entre 100 a 200 nm, redução da perda de água por secagem em 13,3%, redução da retração por secagem em 31,9% e redução da degradação da resistência à compressão através dos ensaios de gelo e degelo.

Rhee e Roh (2013) realizaram a dispersão dos NTCs em uma solução contendo água, aditivo redutor de água (à base de naftaleno) e aditivo incorporador de ar através do moinho de bolas em 900 rpm por 7h. Após esta dispersão a solução foi diluída em água e passada pelo processo ultrassônico com 700W para dispersão por 20 min e, por fim, o material foi misturado no concreto e na argamassa. Com este compósito a resistência à compressão atingiu 72% de ganho quando comparadas as amostras moídas com 1% de NTC (da massa do cimento) às amostras moídas sem NTCs, porém nenhum aumento significativo foi evidenciado no ensaio com a argamassa o que leva os autores a associar o aumento da resistência com as interações nas superfícies dos agregados e a adsorção de água nos NTCs mitigando a elevação da relação *a/c* na zona de transição. Permeabilidade e medições de consistência reduziram de acordo com o acréscimo de NTCs (de 0 a 2% da massa do cimento). Os resultados obtidos através dos ensaios de compressão diametral e módulo de elasticidade não tiveram variações significativas.

Na tabela 2 são resumidos os ensaios de alguns autores que trabalharam com moagem e NTC, onde as variações de resistência à compressão e flexão são as diferenças máximas evidenciadas nos

ensaios, com mesmo teor de NTC, com o processo de moagem para a dispersão do NTC.

Tabela 2- Resumo de estudos encontrados sobre a aplicação do moinho de bolas na dispersão de NTC em matrizes cimentícias.

Autores	•Material •Classe do cimento •a/c	Características dos NTCs	Parâmetros de dispersão mecânica	Funcionaliza ção química (FQ) ou física (FF)	Variação da resistência à	Observações
Mohsen et al. (2016)	•Pasta de cimento; •C 42,5 R; •0,4.	MWCNT •SE: 200 m ² /g; •øext: 10-20 µm; •comp: 10-30 µm; •pureza: 95%	Sem moagem Argamassadeira por 1,5; 15; 30 e 60 min	FQ: -; FF: 4:1 polycarboxilato por massa de NTC	flexão: +44,1%	Redução no vazio percentual, elevação no índice dispersão e resistência à flexão com o aumento de tempo de mistura. Redução em 24% no coeficiente de permeabilidade aos cloretos e arrancamento dos NTCs na tração
Lu, Guoyang e Au (2016)	•Argamassa ; •C 42,5 R; •0,2.	MWCNT •SE: 80-140 m ² /g; •øext: 20-40 µm; •comp: 5-15 µm; •pureza: 97%	Moinho de atrito - 11rpm por 2h	FQ: -; FF: 2:1 de polivinilpirrolidona AD: 0,025% de polycarboxilato	compressão :+4,6% flexão: +7,6%	
Li et al. (2015)	•Argamassa ; •C 42,5 R; •0,45.	MWCNT •SE: >120 m ² /g; •øext: 10-20 µm; •comp: 10-30 µm; •pureza: 95%	Moinho de bolas planetário - 200rpm/0,5h 20:1 - CP/NTC 40:1 - bolas/mistura	FQ: -COOH; FF: -; AD: 0,2% a 0,6% de polycarboxilato	compressão :+23,4% flexão: +21,1%	Variações nas faixas de distribuição de poros
Rhee; Roh (2013)	•Concreto e Argamassa; •-; •0,497.	MWCNT •SE ¹ ; •øext: 5-20 µm; •comp: 10 µm; •pureza: 90%	Moinho de bolas planetário - 900rpm por 7h (com sonicação) xx ¹ :1 - bolas/NTC+SF ²	FQ: -; FF: 0,126% de naftaleno; AD: 0,04% de incorporador de ar ³	compressão no concreto: +72% compressão na argamassa: -13%	Redução de até 220 mm no cone de abatimento e 6*10 ⁻⁶ cm/s do coeficiente permeabilidade aumentando o NTC de 0 até 1,5%

¹ – valor não disponível;

² SF – surfactante utilizado na funcionalização física;

³ – material não especificado;

SE – superfície específica;

Øext – diâmetro externo;

comp – comprimento;

AD - aditivo aplicado na matriz de cimento.

Fonte: Autor (2018).

2.5 SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA

Dos diversos autores que tratam da incorporação de NTCs utilizando diferentes mecanismos de dispersão, os teores ótimos de NTCs, por massa de cimento, obtidos foram de 0,048; 0,1; 0,25; 0,3; 0,5; 1%, entretanto muitos estudos apontaram a teores inferiores a 0,5% de NTCs como sendo o teor ótimo para a aplicação da dispersão através do moinho de bolas. Poucos estudos foram desenvolvidos com dispersão com moinho de bolas e incorporação em matrizes cimentícias, o que mais se aproxima da aplicação deste trabalho é o estudo de Li et al. (2015) onde o valor de 0,3% de NTCs foi o que apresentou melhores desempenhos. Esta variação tem relação com os diferentes métodos de dispersão, de funcionalização e variações da composição dos compósitos. Sendo assim, muitos os fatores governam a eficiência da comunhão dos materiais do compósito cimento com nanotubo e estes mesmos fatores podem degradar a estrutura do material. Desta forma, para este trabalho os teores estudados foram 0%, 0,1%, 0,3% e 0,5%, abrangendo assim a maior parte dos teores ótimos constatados na bibliografia.

Diversos estudos de dispersão de NTCs em metais e polímeros utilizam misturas mecânicas, como o moinho de bolas, porém poucos estudos foram verificados com esta metodologia para produção do compósito de cimento com NTC. Nos poucos estudos encontrados, foram evidenciadas melhorias em algumas propriedades mecânicas e de transporte, tanto para materiais cimentícios como para metais e polímeros.

Com relação ao tempo e a velocidade de moagem e dispersão, não é possível tomar como base direta quando se trata da dispersão com a mistura de cimento e NTC. Estudos foram feitos apenas com NTCs, muitos deles mostram a redução de tamanho e aumento da quantidade de defeitos com o aumento do tempo x velocidade de moagem. Entretanto, no estudo de Liu et al. (2003) um valor máximo para a capacidade de adsorção de hidrogênio, relacionado à superfície específica dos NTCs, é obtido com uma velocidade de 200 rad/min (31,83 rpm) por 10h. Apesar de existirem muitos estudos que apresentam equações para quantificar a energia de impacto de esferas no moinho de bolas planetário, não foi possível relacionar os diferentes estudos devido a variáveis que extrapolam a abrangência das equações. Sendo assim foram verificados os estudos de Munkhbayar et al. (2013), Li et al. (2015), Forró et al. (2013), Suryanarayana (2001) que melhor se adequam às condições deste trabalho para determinar parâmetros para

execução da moagem como a velocidade de tempo de rotação do moinho de bolas.

Existindo a possibilidade de haver ineficiência de adsorção de surfactantes nos NTCs em soluções alcalinas, conforme estudado por Mendoza, Sierra e Tobón (2013), este estudo visa promover a dispersão dos NTCs apenas por moagem mecânica onde o aditivo superplastificante foi adicionado para possibilitar a moldagem do corpo de prova, mantendo o teor adicionado constante para todas as amostras.

Dos estudos apresentados apenas Li et al. (2015) realizou a moagem de NTCs com cimento e obteve resultados positivos no processo. O estudo que foi desenvolvido visa se aprofundar na avaliação deste método com a metodologia proposta.

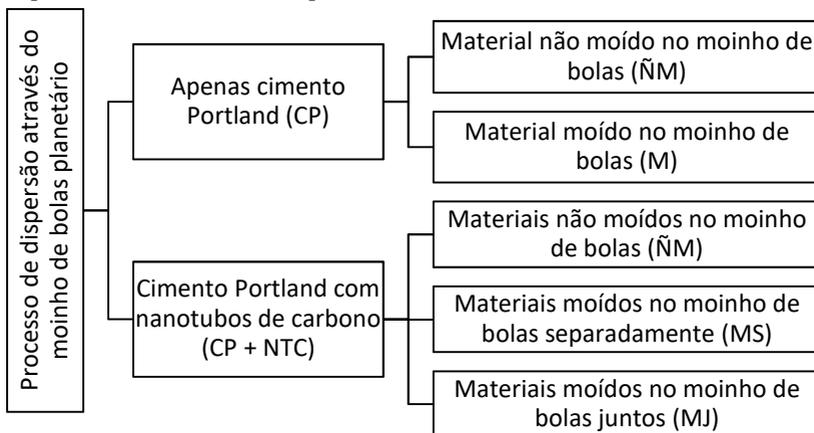
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O presente trabalho avaliou dos efeitos da moagem/dispersão de cimento com NTCs através de ensaios que quantificam e qualificam as variações nas propriedades da pasta de cimento ou no estado pulverulento da mistura, e avaliou também a interação entre o NTC e o cimento, em função desta dispersão. Com estes resultados foi possível avaliar o material conforme objetivo deste trabalho, estudando a eficiência do processo de um moinho de bolas para dispersão dos nanotubos de carbono com cimento.

A figura 9 apresenta as formas como foram moídos e dispersos os materiais através do moinho de bolas. O propósito destas diferenciações foi gerar a possibilidade de comparação entre os resultados dos ensaios realizados para avaliar a influência do processo do moinho de bolas na dispersão e interação entre as partículas do compósito sendo distinguidas em quatro formas de execução onde:

- ÑM – a mistura com o moinho de bolas não foi realizada, passando diretamente para a etapa de ensaios no estado pulverulento ou amassamento da pasta de cimento;
- M – a mistura com o moinho de bolas foi feita somente com o cimento, sem a incorporação de NTCs, e seguindo para os ensaios no estado pulverulento ou amassamento da pasta de cimento;
- MS – a mistura com o moinho de bolas foi feita com o cimento separadamente dos NTCs, onde os dois foram posteriormente misturados e foram feitos os experimentos;
- MJ – a mistura com o moinho de bolas foi feita com o cimento e os NTCs juntos, posteriormente foram feitos os experimentos.

Figura 9 - Modelo esquemático de preparação dos materiais para a moagem e dispersão no moinho de bolas planetário.



Fonte: Autor (2018).

Na tabela 3 são apresentadas as quantidades de amostras que foram estudadas de acordo com o tipo de ensaio e com a quantidade de NTC e a variação da moagem. A quantidade de cimento Portland (CP) permanece a mesma enquanto a quantidade de NTC adicionado varia de 0% até 0,5%, faixa de teor de NTC que apresenta majoritariamente os melhores desempenhos do compósito nas propriedades mecânicas e dispersão de NTCs verificados em bibliografia. Ainda no topo desta tabela são apresentados os estados de moagem da mistura, conforme nomenclatura da figura 9.

Tabela 3 – Definições de quantidades de amostra para aplicações de acordo com o ensaio e variação do teor de NTC.

Ensaio	CP		CP + 0,1% NTC			CP + 0,3% NTC			CP + 0,5% NTC		
	ÑM	M	ÑM	MS	MJ	ÑM	MS	MJ	ÑM	MS	MJ
MET (P)									1	1	1
Granulometria (P)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
DRX (P)	1	1							1	1	1
FT-IR (P)	1	1							1	1	1
ATD/TG (P)	1	1							1	1	1
Calorimetria (PA)	1	1							1	1	1
Espalhamento (PA)	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#
Resistência à Compressão (PA)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Resistência à Tração (PA)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Módulo de Elasticidade (PA)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Absorção por Imersão (PA)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
*P – Estado Pulverulento;*PA – Estado Pasta; # – quantidade necessária até obter similaridade entre espalhamentos.											

Fonte: Autor (2018).

3.1 MATERIAIS DAS AMOSTRAS

3.1.1 Cimento

O tipo de cimento utilizado foi o CP II-F, que compreende um cimento Portland composto com filer, sua composição química é apresentada na tabela 4. As caracterizações físicas do cimento utilizado são apresentadas na tabela 5. Os resultados obtidos nos ensaios e explanados nas tabelas relatadas estão em acordo com o estabelecido na ABNT NBR 11578 (1997), para cimentos compostos (CP II).

Tabela 4 – Ensaio químicos do cimento, CP II-F-32.

Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)
4,09	18,33	2,82	60,83	4,11	2,74
Perda ao fogo (%)	CaO livre (%)	Resíduos insolúveis (%)		Equivalente alcalinidade (%)	
4,68	0,48	1,04		0,69	

Fonte: Itambé (2016).

Tabela 5 – Dados das características físicas do cimento, CP II-F-32.

Ensaio	unidade	valor	
Exp. quente	mm	0,27	
Tempo de pega	Início	min	251
	Fim	min	317
Consistência da pasta normal	%	26,7	
Blaine	cm ² /g	3.322	
#200	%	2,49	
#325	%	13,7	
	1 dia	MPa	13,7
Resistência à compressão	3 dias	MPa	27
	7 dias	MPa	32,7
	28 dias	MPa	40,5
Massa específica	g/cm ³	3,08	

Fonte: Itambé (2016).

3.1.2 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNTs) foram adquiridos da empresa *Nanostructured & Amorphous Materials Inc.* e possuem as seguintes características mostradas nas tabelas 6 e 7. Fornecidos em forma de pó seco.

Tabela 6 – Caracterização dos NTCs utilizados neste estudo.

Densidade (g/cm ³)	Superfície específica (m ² /g)	Øinterno (nm)	Øexterno (nm)	Comprimento (µm)	Fator de Forma*	Pureza (%)
≈ 2,1	230	3 – 5	8 – 15	10 – 50	666 – 6250	>95

*: relação entre o comprimento e o diâmetro do nanotubo.

Fonte: Autor (2018).

Tabela 7 – Análise química dos NTCs feita pelo método de espectroscopia de raios- X por energia dispersiva.

Componentes	Quantidade (%)
C (carbono)	98,86
Fe (ferro)	0,2
Ni (níquel)	0,5
Cl (cloro)	0,095
S (enxofre)	0,12

Fonte: Nanostructured & Amorphous Materials Inc. (2017).

O difratograma visualizado no gráfico 1, representa a amostra de NTC fornecida pela empresa *Nanostructured & Amorphous Materials Inc.* (2017) onde foram verificadas algumas inflexões na curva associadas como picos do eixo 2Θ. Com estes picos foi elaborada a tabela 8 onde: Θ é o ângulo de difração de Bragg; I é a intensidade do pico; I₀ é a intensidade do maior pico e; d_{hkl} é o espaçamento interplanar dos planos difratantes com índices de Miller (hkl) obtido através da lei de Bragg expressa pela equação 01.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

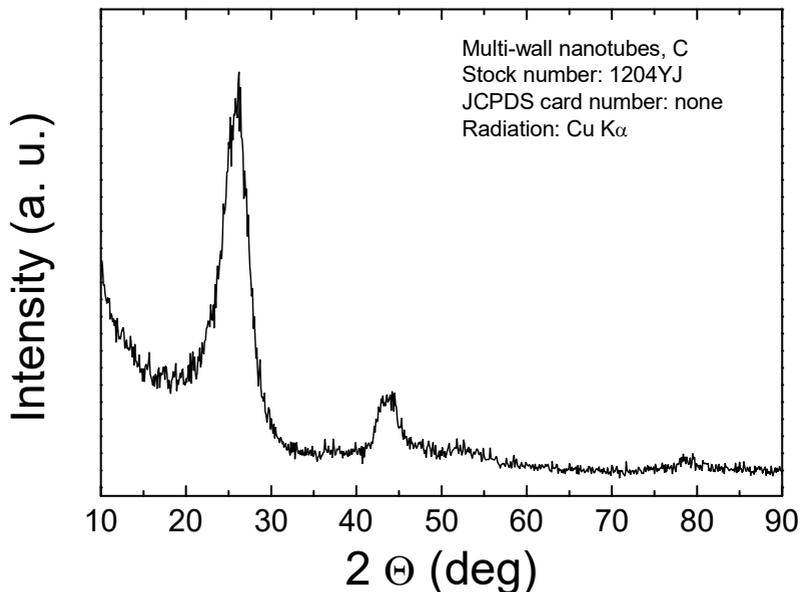
Onde: λ é o comprimento de onda utilizado (Cu Kα = 1,54065 Å) e; n é um número natural.

Com a tabela 8 são comparados os picos com a JCPDS *database* de onde é constado um pico bem elevado na com d_{hkl} de 3,3480 e 1,994 similares para 2Θ de 26,07° e 44,30° da tabela 8. Desta forma associam-se estes picos à elevada presença de grafita e os demais picos a impurezas no material.

Estes resultados se assemelham com a conclusão dos ensaios de caracterização do SWCNTs realizados por Belin e Epron (2005) que detectaram o maior pico em 2Θ com 26° que foi associado à grafita. Assemelhando-se também à caracterização de MWCNTs de Batiston

(2007) e Mai (2011) que detectaram em seus estudos um 2Θ próximo à 25° correspondendo este ao carbono grafítico e os demais picos, também verificados no gráfico 1.

Gráfico 1 – Difratoograma de raios-X dos NTCs.



Fonte: Nanostructured & Amorphous Materials Inc. (2017).

Tabela 8 – Ângulo de difração, Intensidade e espaço interplanar dos picos verificados no gráfico 1.

2Θ	I/I_0	d (Å)
$26,07^\circ$	100	3,388
$44,30^\circ$	24,85	1,994
$51,56^\circ$	13,39	1,713
$79,41^\circ$	10,27	1,112

Fonte: Autor (2018).

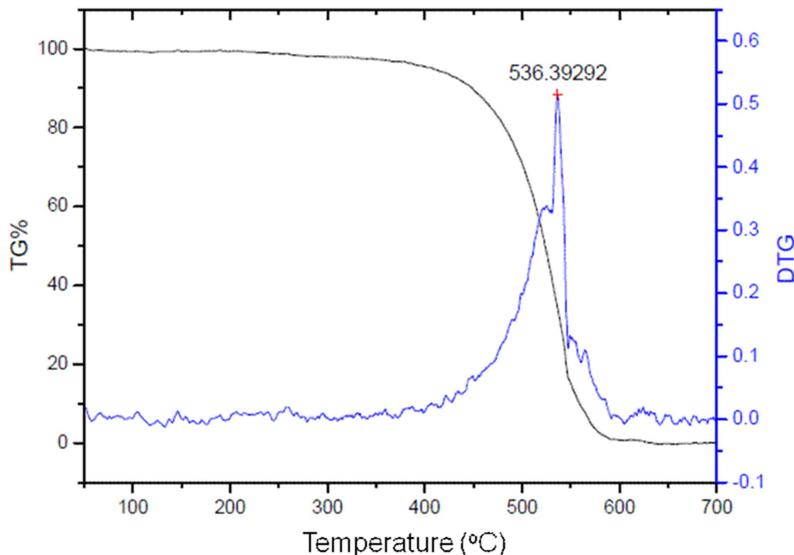
De acordo com Shanov, Yun e Schulz (2006), queimando NTCs em ar e elevando as temperaturas em até 1000°C , ocorre a remoção dos materiais carbonáceos (carbono amorfo, nanotubos de carbono e grafita) e os catalisadores metálicos se convertem em óxidos. O perfil do termograma TG (gráfico 2) fornecido pela empresa Nanostructured &

Amorphous Materials Inc. (2017) representa a amostra de NTC onde é verificada uma perda de massa quase completa, se assemelha a uma perda de massa característica de NTCs isentos de fase metálica dos estudos de Shanov, Yun e Schulz (2006) quando analisado um NTC purificado. Desta forma, pode-se afirmar que por não haver perda de massa completa ainda existe pouca quantidade de impurezas no material.

Ainda de acordo com Shanov, Yun e Schulz (2006) a presença de altos teores de carbono amorfo ou não cristalino pode ocasionar perdas de massa abaixo de 400°C. Até esta temperatura foi evidenciada uma suave perda de massa no TG% podendo indicar esta impureza nos NTCs.

Verificando os resultados de Yuca et al. (2012), o pico de 511°C no MWCNT e a temperatura inicial desta variação acentuada de 419°C se assemelham com o resultado obtido na curva DTG do gráfico 2, onde o pico foi de 536,39°C com seu início de degradação após 400°C, desta forma, associa-se estes resultados à degradação das paredes múltiplas dos MWCNTs.

Gráfico 2 – Termograma ATD/TG dos NTCs.



Fonte: Nanostructured & Amorphous Materials Inc. (2017).

3.1.3 Água

A água utilizada para mistura dos componentes e preparação da pasta de cimento é proveniente da rede pública de abastecimento da cidade de Florianópolis passada pelo deionizador do Nanotec.

3.1.4 Proporção dos materiais aplicados

Conforme verificado no referencial teórico, muitos autores apontam o baixo teor de NTCs como sendo favorável para o ganho de resistência mecânica, este valor, apesar de se tratarem de estudos com parâmetros diferentes tem ficado entre 0,048% e 1% de NTCs por massa de cimento. Para este estudo foram investigados os teores de 0%, 0,1%, 0,3%, 0,5% de NTCs por massa de cimento abrangendo grande parte do intervalo de teores relatados como ótimos.

Cauduro (2015) relata que para a baixa relação água cimento haveria uma maior facilidade em promover menor heterogeneidade nas amostras. Desta forma, a autora optou por uma relação água cimento (a/c) de 0,4 possibilitando a mistura e devido à dificuldade de mistura dos nanomateriais empregados (NTC + nanossílica) em sua massa de cimento. Inicialmente os primeiros ensaios em pasta foram realizados com relação a/c de 0,35, entretanto com a supersaturação do aditivo em amostras moídas com 0,3 e 0,5% de NTC, foi necessário fixar a relação a/c em 0,40.

As nomenclaturas das amostras seguiram o padrão apresentado na tabela 9. Também nesta tabela estão as proporções de materiais que foram utilizadas, com exceção do aditivo que será explanado posteriormente.

Tabela 9 – Explicação das proporções de materiais utilizadas para os ensaios (em unidades de massa).

Estado	Amostra	Cimento	Água	NTC
Pulverulento	ÑM0; M0	100	-	0
	ÑM1; MS1; MJ1	100	-	0,1
	ÑM3; MS3; MJ3	100	-	0,3
	ÑM5; MS5; MJ5	100	-	0,5
Pasta de cimento	ÑM0; M0	100	40	0
	ÑM1; MS1; MJ1	100	40	0,1
	ÑM3; MS3; MJ3	100	40	0,3
	ÑM5; MS5; MJ5	100	40	0,5

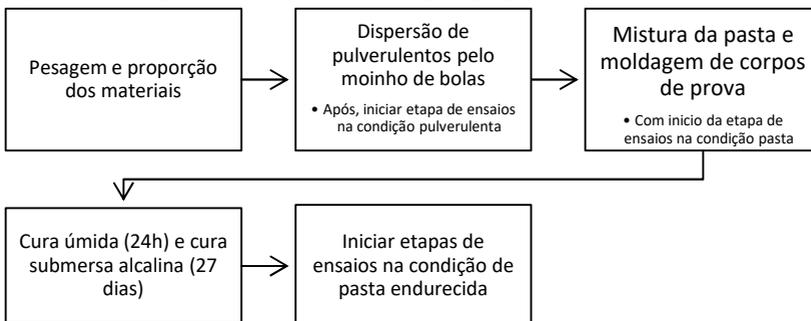
Fonte: Autor (2018).

3.2 METODOLOGIAS DOS ENSAIOS

3.2.1 Processo de preparação das amostras e corpos de prova

A figura 10 demonstra a sequência de preparação das amostras de pó, amostras de pasta e corpos de prova que serão utilizados para realizar os ensaios deste procedimento experimental.

Figura 10 – Sequência de procedimentos para preparação das amostras.



Fonte: Autor (2018).

3.2.2 Dispersão com moinho de bolas planetário

Apesar de na literatura existir uma quantidade significativa de metodologias de mistura, não existem padrões ou procedimentos

sistemáticos para se atingir uma boa dispersão dos NTCs na matriz cimentícia (MOHSEN et al. 2016). Da mesma forma que o moinho de bolas é muito utilizado para realizar a dispersão de NTCs em matrizes poliméricas e metálicas, este estudo realizou procedimentos similares, porém com dispersão dos NTCs em matrizes cimentícias.

As moagens apresentadas na tabela 1 possuem diferentes materiais adicionados (água, KOH ou cimento), materiais de impacto diferentes (bolas de ágata/ZrO₂ ou pó de MgO) e suas relações de massa entre bolas/mistura (5:1 até 210:1) os quais geram variáveis que ainda não foram equacionadas em avaliações de dispersão e moagem de NTCs, entretanto estes dados nortearam a definição dos parâmetros para a etapa de dispersão e moagem.

Conforme estudos realizados por Munir et al. (2015, 2016), com a moagem de 200 rpm durante 1h com relação de massas bolas:material de 5:1 é possível detectar a presença de TiC em análises no DRX. No RS (*Raman Spectrum*, traduzindo do inglês, Espectro de Raman) o aumento nos danos mais severos na estrutura dos NTCs, analisado através da relação entre os picos “D” e “G” (I_D/I_G), se torna maior com o aumento do tempo de moagem. Já Liu et al. (2012) e Ostovan et al. (2015) moeram alumínio com NTCs e com 300 rpm e relação bolas:material de 8:1 e conseguiram detectar a presença de Al₄C₃ após moagem por durações de 10h e 12h, respectivamente, entretanto danos severos na estrutura dos NTCs também foram detectados.

A dispersão dos NTCs foi realizada no Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (Nanotec) do Departamento de Engenharia Civil da UFSC, moinho de bolas planetário, Pulverisette 6 da marca Fritsch. Foram moídos e dispersos o NTC e o cimento em um cilindro com uma relação de bolas por mistura (em relação a suas massas) de 5:1 com bolas de ágata de 20 mm. O volume de preenchimento do frasco de moagem obedeceu aos limites estabelecidos pelo fabricante (máximo 50% para o frasco de 250 ml) também recomendado por Suryanarayana (2001).

Buscando a melhoria nas propriedades da matriz cimentícia, foram realizados ensaios se guiando nos parâmetros do moinho de bolas executado por Li et al. (2015) e Munkhbayar et al. (2013). Desta forma, utilizou-se o princípio de Forró et al. (2013), onde o logaritmo neperiano da média de comprimentos dos NTCs é inversamente proporcional ao produto da duração da moagem com a velocidade rotacional do moinho de bolas. Sendo assim, teoricamente, para obter dispersão semelhante à obtida nos estudos de Li et al. (2015), com os mesmos parâmetros de moagem, seria necessário 100 rpm*h de moagem (200 rpm em 0,5 h),

entretanto foi verificado na figura 6 a existência de NTCs aglomerados, apontando para dispersão insuficiente dos nanomateriais. Conforme Munkhbayar et al. (2013) a elevação da velocidade do moinho de bolas em até 500 rpm*h, geram maiores valores de absorvância de luz UV, entretanto os danos nos NTCs são maiores.

Neste estudo a dispersão e moagem dos materiais no moinho de bolas foram realizadas numa velocidade de 300 rpm por 1 h obtendo assim uma mistura com NTCs mais dispersos que seriam obtidos com 100 rpm*h e com menos danos que uma mistura com 500 rpm*h.

3.2.3 Preparação dos corpos de prova

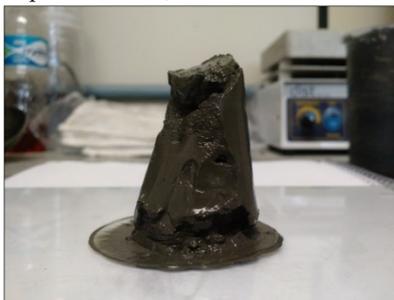
Similar à ABNT NBR 7215 (1996), a ASTM C305 foi utilizada por Mohsen et al. (2016), mas com aumento da duração da mistura em até 60 min onde foram verificados ganhos na resistência à flexão e índice de vazios dos corpos de prova de pasta de cimento com diversos teores de NTC, em alguns destes teores as diferenças significativas entre resultados ocorreu com até 15 min de mistura. Estes resultados mostram que as durações de mistura das duas normatizações citadas são insuficientes para dispersar devidamente os NTCs, necessitando de um aumento de tempo ou um processo de mistura mais adequado para a mistura do cimento com os NTCs.

Baseado nas instruções da ABNT NBR 7215 (1996) e complementando com observações de Mohsen et al (2016), foi colocada em um recipiente toda a quantidade de água e adicionado o cimento (com ou sem NTCs). Os materiais foram misturados em um misturador com uma velocidade de rotação baixa (450 rpm) durante 3 min. Após este período foi aumentada a rotação à velocidade alta (750 rpm) e aguardados mais 4 min. Após este tempo, o misturador foi desligado por 1 min. Neste período foi retirada a pasta que ficou aderida às paredes e na hélice e colocada no interior da mistura. Imediatamente após o intervalo, foi ligado o misturador na velocidade alta por mais 3 min e após este tempo finaliza-se o processo de mistura. Foi anotada a hora em que o cimento teve contato com a água.

A incorporação de NTC no cimento torna o compósito extremamente coesivo, o que interfere significativamente no processo de moldagem (figura 11 e 12). Para recuperar a moldabilidade do cimento com NTC e propiciar uma boa homogeneização dos materiais da mistura, foi incorporado superplastificante à base de policarboxilato. A utilização de policarboxilato foi norteada e controlada pelo ensaio de espalhamento, onde os espalhamentos de 15 min após a hidratação do

cimento foram mantidos constantes de acordo com a referência que foi o cimento não moído e sem NTCs (ÑM0). Conforme Konsta-Gdoutos et al. (2010) e Ma et al. (2010), quando o surfactante (polycarboxilato) é adsorvido na superfície dos NTCs, as forças de repulsão estéricas/eletrostáticas superam a força atrativa de van der Waals dos NTCs ocasionando a repulsão entre NTCs com surfactante adsorvido.

Figuras 11 e 12 – Espalhamento por mini-abatimento de ÑM5 e ÑM0, respectivamente, ambos sem aditivo.



Fonte: Autor (2018).



Fonte: Autor (2018).

A tabela 10 apresenta as quantidades de aditivos necessários para manter a abertura do mini-abatimento semelhante para todas as amostras, em 15 min após a hidratação do cimento. É possível verificar também que tanto o processo de moagem quanto a composição com diferentes teores de NTC influenciam na quantidade de aditivo para manter abertura semelhante. Em adicional, quando comparado MS1 com MJ1 é possível verificar uma redução significativa na quantidade de NTC para manter a abertura. Para a comparação de MS e MJ não foi possível afirmar a mesma redução da demanda de aditivo para os materiais com 0,3 e 0,5% de NTC.

Tabela 10 – Quantidade de aditivo para a manutenção da abertura do mini-abatimento de 15 min das amostras.

ÑM0	M0	ÑM1	MS1	MJ1	ÑM3	MS3	MJ3	ÑM5	MS5	MJ5
Aditivo (% relação ao cimento)										
0	0,117	0,02	0,131	0,078	0,027	0,116	0,118	0,038	0,15	0,142
Mini-abatimento (mm)										
90,98	96,13	96,78	97,57	90,67	96,73	90,63	90,23	95,83	91,1	87,65

Fonte: Autor (2018).

Baseado nas instruções proporcionadas pela ABNT NBR 7215 (1996) a pasta foi submetida ao processo de moldagem através de moldes acrílicos para corpos de prova cilíndricos de 20 mm de diâmetro por 40 mm de altura e prismáticos com comprimento de 100 mm e largura e espessura de 20 mm, untados com óleo antes da preparação da mistura, a pasta foi inserida nos moldes e finalizada com a rasadura do topo do corpo de prova por meio de uma régua. Após a moldagem, as amostras foram armazenadas em câmara úmida com temperatura controlada de 23 ± 1 °C e umidade relativa do ar superior a 95%.

Tragazikis et al. (2016) conseguiram avaliar as resistências à flexão e compressão com diversos teores de NTCs e obter os teores ótimos de NTCs para as amostras reduzindo a influência dos vazios de moldagem dos corpos de prova submetidos ao vácuo quando comparados com os corpos de prova não submetidos ao vácuo. Visando reduzir o ar aprisionado nos corpos de prova, foram colocadas as pastas recém-moldadas na câmara a vácuo durante 5min, de modo similar à Tragazikis et al. (2016) e Tyson et al. (2011).

Após 24h da moldagem, as amostras foram desmoldadas e mantidas submersas em tanque com água não corrente saturada de cal até o momento de prosseguimento dos ensaios, totalizando 28 dias de cura.

3.2.4 Granulometria a laser

Este é um método pelo qual as partículas são dispersas num fluido em movimento causando descontinuidades no fluxo do fluido que são detectadas por uma luz incidente e correlacionadas com o tamanho das partículas. Parte-se do princípio que o ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Detectores medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada, o sinal é então convertido para distribuição de tamanho de partícula através de softwares matemáticos (CAILLAHUA, 2013).

Para este trabalho o conhecimento da granulometria é importante devido ao processo de moagem ser o método dispersivo, reduzindo o tamanho das partículas podendo influenciar na velocidade das reações de hidratação e em quantidade de produtos hidratados formados. Este ensaio também possibilita avaliar a interferência da moagem conjunta na redução das partículas do cimento.

Os ensaios de granulometria a laser foram realizados no Nanotec do Departamento de Engenharia Civil da UFSC, com o analisador de

difração de laser Microtrac s3500 (sem meio dispersante), com intervalo de detecção entre 0,02 e 2.800 μm .

3.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Jang, Kawashima e Yin (2016), assim como Mendoza, Sierra e Tobón (2013), relatam que em suas pesquisas muitos estudos se limitam na observação dos sistemas dissolvidos em água para avaliar a dispersão dos nanotubos, mas é razoavelmente esperado que o estado dispersivo se altere em um ambiente altamente alcalino que é encontrado nos sistemas cimentícios que contêm grande quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Pelos motivos relatados é importante confirmar a efetiva dispersão dos NTCs nos materiais cimentícios através da utilização da microscopia, avaliando diversas áreas e identificando os NTC e a existência, ou não, de aglomerados deste nanomaterial.

O MET é um sistema óptico de transmissão de feixes de elétrons de alta energia cinética que incidem sobre amostras ultrafinas, na ordem de nanômetros, e permitem a obtenção de imagens ampliadas resultantes das diferentes absorções da amostra e, depois de passar pela amostra, os feixes de elétrons são projetados em um anteparo fluorescente que poderão ser redirecionados para uma chapa fotográfica (GLEIZE, 1991). Diversos autores apresentaram em seus estudos imagens obtidas através de MET, para analisar o estado dos NTCs, entretanto, nenhum estudo foi encontrado onde o ensaio de MET foi realizado para avaliação do estado anidro dos NTCs depois de moídos em conjunto com cimento. Para tanto, neste estudo a verificação foi realizada no teor máximo de NTCs, de 0,5% conforme tabela 3.

Os ensaios de MET foram realizados no equipamento do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, o JEM-1011 TEM. As amostras foram preparadas diluindo duas vezes o compósito anidro em etanol absoluto e posteriormente foi gotejado em um retículo metálico de cobre coberto com filme de carbono (*grid*) de 400 mesh. O *grid* foi secado em uma pinça de pressão em temperatura ambiente por 10 minutos e finalizada sua secagem em tubo de ensaio plástico completando 24 horas de secagem, até o momento do ensaio.

3.2.6 Difractometria de raios-X (DRX)

A DRX é utilizada para a detecção de fases cristalinas contidas nos materiais de estudo. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos ao longo de

cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado (CAILLAHUA, 2013).

Os ensaios de DRX foram realizados no Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) pelo equipamento do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, com o difratômetro de raios-X, X'Pert (Philips, Holanda), com tubo de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) e filtro de níquel. As condições adotadas nas análises qualitativas foram as seguintes:

- Passo: $0,05^\circ$;
- Tempo do passo: 2 segundo;
- Intervalo de leitura: $2\Theta = 3^\circ$ a 70° .

3.2.7 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A FT-IR estuda a vibração dos átomos da molécula quando recebe uma radiação. Na passagem da radiação infravermelha através da amostra, se esta amostra apresentar um momento dipolar que sofra variação durante a vibração de parte da molécula, desta forma a molécula apresentará adsorção do infravermelho gerando o espectro infravermelho.

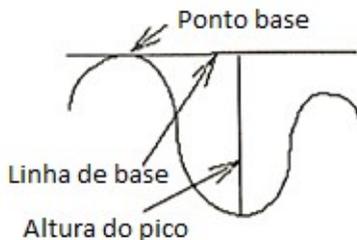
Os ensaios de FT-IR foram realizados no Nanotec do Departamento de Engenharia Civil da UFSC, no espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Jasco, modelo FT-IR 4200 com resolução máxima de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ e relação sinal-ruído de 30.000:1.

Para os ensaios cerca de 1 mg de amostra, seca em estufa a vácuo, foi misturada a 80-100 mg de brometo de potássio (KBr) e o conjunto foi compactado formando uma pastilha. Os espectros foram traçados dentro do intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

Para a comparação entre as amostras, reduzindo as variações da quantidade de amostra, foram medidas as alturas dos picos a partir de uma linha de base fixada por um ponto base até o ponto mais baixo da curvatura, conforme figura 13. Com a altura dos picos, foi calculada a razão entre a transmitância de cada pico (T_i) com a transmitância do pico em 925 cm^{-1} (T_{925}) que é atribuído a Fe-O. Esta é uma ligação relacionadas ao C_4AF que segundo Mucsi, Ráczi e Mádayi (2013) é uma

fase com estrutura muito estável e mesmo em processos de moagem apresenta alteração. Desta forma, obtém-se a equação 02.

Figuras 13 – Determinação da altura de pico.



Fonte: JASCO Corporation (2009).

$$Tr_{i-925} = T_i / T_{925} \quad (2)$$

3.2.8 Análises térmicas

A análise térmica é um conjunto de técnicas em que uma propriedade física da substância é medida como uma função da temperatura ou tempo, enquanto a amostra é submetida a um programa de temperatura controlada. A análise termogravimétrica (ATG) determina a variação de massa de uma substância, esta perda de massa da amostra pode ser devido à remoção de substâncias adsorvidas, grupos hidroxilas ou liberação de gases a partir de uma amostra que consiste de uma fase condensada. O ganho de massa é atribuído ao processo de oxidação. A análise térmica diferencial (ATD) é a técnica que diferencia a temperatura entre uma substância e o material de referência termicamente inerte, determinando as temperaturas iniciais das transições de fases como ponto de fusão, solidificação ou início da recristalização, entre outros. As mudanças de fases são registradas em formas de picos na curva de diferença de temperatura entre os materiais. (CANUT, 2006).

Os ensaios de ATD/TG foram realizados no Nanotec do Departamento de Engenharia Civil da UFSC, no equipamento SDT Q600 V20 Build 20, fabricado pela TA Instruments.

- Taxa de aquecimento: 20° C/min;
- Atmosfera: Nitrogênio;
- Composição do cadinho: platina e alumina;

- Faixa de temperatura: 25°C a 1000°C.

3.2.9 Calorimetria por condução

A calorimetria por condução consiste na medição do calor liberado na hidratação de compostos cimentícios, estas medições de temperatura são registradas e seus desenvolvimentos são acompanhados por meio de curvas de evolução deste fluxo de calor e pela quantidade total de calor liberado medidos na pasta de cimento (QUARCIONI, 2008). A figura 14 apresenta a curva padrão de liberação de calor da hidratação do cimento, em função do tempo, separados por cinco intervalos, sendo nomeados de: I-Estágio inicial; II-Período de indução (dormência); III-Aceleração; IV-Desaceleração; V-Estágio final (KIHARA e CENTURIONE, 2005).

Na etapa inicial ocorreu uma rápida dissolução de espécies iônicas, em que os álcalis dissolvem completamente (K^+ , Na^+ , SO_4^{2-}). O sulfato de cálcio, na forma de hemihidrato, dissolve (Ca^+ , SO_4^{2-}) até a saturação da solução, onde o C_3A dissolve e reage com estes íons produzindo etringita (AFt) e precipitando na superfície do grão de cimento formando uma capa gelatinosa que separa o material anidro da solução. Esta etapa é bastante associada também com um aumento da concentração de Ca^+ e OH^- , porém a concentração de íons permanece baixa (OLDER, 1998; MOSTAFA; BROWN, 2005).

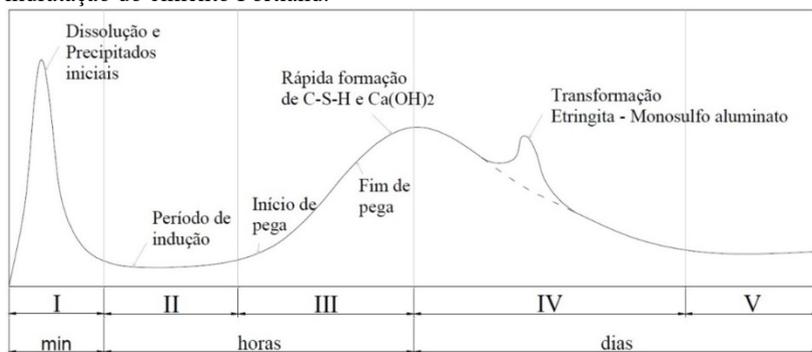
O período de indução é destacado pela redução significativa na taxa de hidratação de todos os componentes. A concentração do hidróxido de cálcio na fase líquida alcança o seu ponto máximo e então inicia um decaimento de concentração. O SO_4^{2-} , consumido para a formação de AFt permanece constante após uma dissolução adicional de sulfato de cálcio (Brito 2008).

O período de aceleração caracteriza-se pela nucleação dos principais produtos de hidratação do cimento Portland, o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e a portlandita ($Ca(OH)_2$), reduzindo a concentração de Ca^{2+} . As reações desaceleram devido ao depósito de uma camada de produto nas superfícies de cimento anidro bloqueando as concentrações para essas mesmas superfícies a fim de alcançarem valores de solubilidade ideal de nucleação (Brito 2008).

O período de desaceleração está relacionado com a redução gradual da taxa de hidratação com o processo controlado por difusão e/ou reações topoquímicas, que se perpetuam durante a hidratação tardia do conteúdo restante de cimento anidro. Neste período o SO_4^{2-} é

consumido pela nova fase da AFt ou adsorção na superfície do C-S-H, para o primeiro caso é possível ser constatada uma saliência durante a redução do fluxo de calor (Brito 2008). Segundo TAYLOR (1997) e MEHTA e MONTEIRO (2008) esta pode também ser ainda atribuída à transformação de AFt em AFm devido à baixa relação sulfato/aluminato na etapa inicial.

Figuras 14 – Curva esquemática da taxa de liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland.



Fonte: Kihara e Centurione (2005).

Assim como Pilar (2012), os critérios estudados foram:

- Duração do período de indução: o ponto inicial de indução foi a intersecção das extrapolações do seu trecho horizontal e da linha de regressão do estágio inicial, o ponto final ocorreu do mesmo modo, mas para a etapa de aceleração;
- Inclinação da curva de aceleração: Foi tomada pelo ponto final do período de indução sobrepondo o trecho reto da etapa de aceleração;
- Taxa máxima de liberação de calor: foi obtida pela leitura direta dos dados, sem nenhum artifício para encontrá-la; e
- Calor total liberado em dado momento do ensaio: com gráfico específico do acumulado por tempo.

Os ensaios de calorimetria por condução foram realizados no Nanotec do Departamento de Engenharia Civil da UFSC, no calorímetro

de condução isotérmica Thermometric TAM Air (TA Instruments). As condições experimentais adotadas nos ensaios foram:

- Temperatura inicial do ensaio foi de 23 ± 1 °C;
- Aproximadamente 10,5 g de amostra;
- Início do registro de dados ocorreu 15 min após o contato da água com o cimento;
- Armazenamento de leitura: a cada 70 segundos;
- Duração das leituras foi de 72 horas.

3.2.10 Resistência à compressão

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados no Nanotec do Departamento de Engenharia Civil da UFSC, na prensa computadorizada da marca Instron 5569 em um sistema onde o carregamento foi aplicado sobre as faces do corpo de prova. As condições experimentais adotadas nos ensaios seguiram a NBR 5739 (2007) e a NBR 13279 (2005) onde:

- Dimensões: cilíndrico com 20 mm de diâmetro por 40 mm de altura;
- Curado por 1 dia em câmara úmida com molde e 27 dias submerso sem molde;
- Velocidade de carregamento: 500 ± 50 N/s;
- Idade dos ensaios: 28 dias.

3.2.11 Módulo de elasticidade

Os ensaios para determinação do módulo de elasticidade dinâmico foram realizados no Nanotec do Departamento de Engenharia Civil da UFSC, através da técnica de excitação por impulso que consiste na aplicação de um leve impulso mecânico em uma extremidade do corpo de prova e medidas a frequência e atenuação da resposta acústica obtida através de um transdutor na outra extremidade. As medições obtidas e dimensões do corpo de prova servirão para calcular o módulo de elasticidade dinâmico do material.

3.2.12 Resistência à tração na flexão

Os ensaios de resistência à tração por flexão foram realizados no Nanotec do Departamento de Engenharia Civil da UFSC, na prensa computadorizada da marca Instron 5569 em um sistema onde o carregamento foi aplicado sobre o centro do comprimento do corpo de prova prismático biapoiado. As condições experimentais adotadas nos ensaios se baseiam na NBR 13279 (2005) onde:

- Dimensões: prismático com 20 mm de largura e espessura e 100 mm de comprimento;
- Curado por 1 dia em câmara úmida com molde e 27 dias submerso sem molde;
- A distância entre os apoios foi fixada em 60 mm;
- Velocidade de carregamento: 50 ± 10 N/s;
- Idade dos ensaios: 28 dias.

3.2.13 Absorção de água por imersão

Os ensaios de absorção de água por imersão dos corpos de prova foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC) do Departamento de Engenharia Civil da UFSC.

As condições experimentais adotadas nos ensaios seguiram exatamente o explanado na ABNT NBR 9778 (2009). Com a massa da amostra seca (m_s), massa da amostra imersa (m_i) e massa da amostra saturada (m_{sat}), foram calculados:

A absorção (A), expressa em porcentagem (%), foi calculada através da equação 03:

$$A = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} * 100 \quad (3)$$

O índice de vazios (I_v), em porcentagem (%), foi calculado através da equação 04:

$$I_v = \frac{m_{sat} - m_s}{m_{sat} - m_i} * 100 \quad (4)$$

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 GRANULOMETRIA A LASER

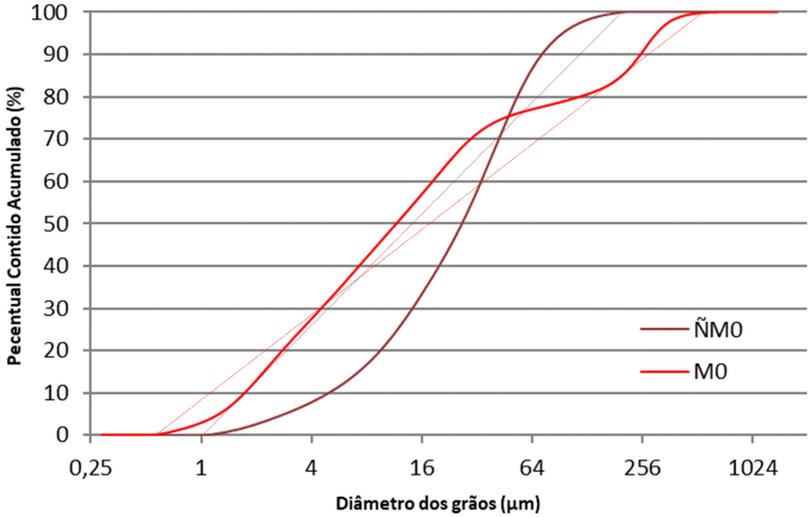
As composições granulométricas das amostras não moídas, moídas separado do NTC e moídas junto ao NTC são apresentadas nos gráficos 3 a 10.

4.1.1 Efeito da moagem

A redução da angulação das curvas no gráfico 3 evidencia uma maior abrangência nos tamanhos de partículas no material moído em relação ao material não moído. Desta forma, é observado no gráfico 4 que a redução no tamanho dos grãos através da moagem reduziu os grãos até diâmetro de $0,578 \mu\text{m}$ em M0, onde $\tilde{\text{NM0}}$ atingiu um tamanho inferior a $1,156 \mu\text{m}$, por outro lado, observa-se o aumento do tamanho dos grãos em M0 chegando a $704 \mu\text{m}$, enquanto em $\tilde{\text{NM0}}$ o tamanho dos grãos não supera $209,3 \mu\text{m}$.

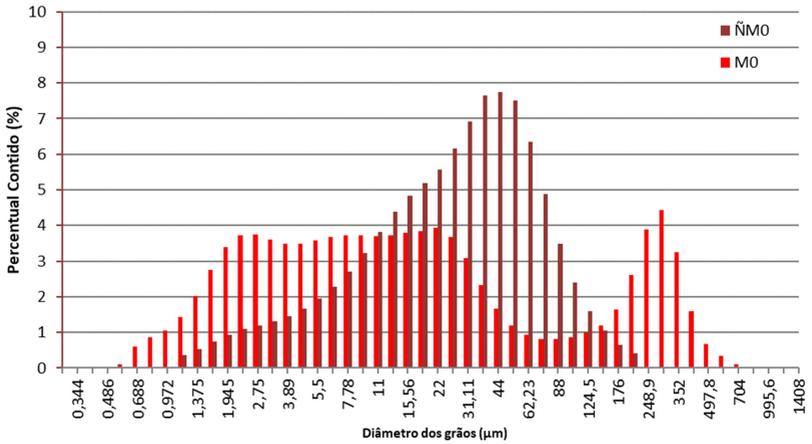
Em M0, outro efeito evidenciado foi uma descontinuidade na faixa entre 30 e $200 \mu\text{m}$, nestes casos é possível verificar que o processo de moagem não promoveu exclusivamente a fragmentação, mas também a aglomeração das partículas. Nos ensaios de Tino et al. (2016) a gipsita moída através do moinho de bolas promoveu ação conjunta de fragmentação e aglomeração das partículas, efeito similar no calcário foi evidenciado por Guzzo, Santos e David (2014) que atribuíram a aglomeração às partículas finas no material moído, ao aumento da quantidade de defeitos pré-existentes das superfícies criadas pelas rupturas e distorções superficiais geradas pela ação mecânica da moagem.

Gráfico 3 – Composição granulométrica acumulada do cimento não moído e do cimento moído.



Fonte: Autor (2018).

Gráfico 4 – Composição granulométrica do cimento não moído e do cimento moído.



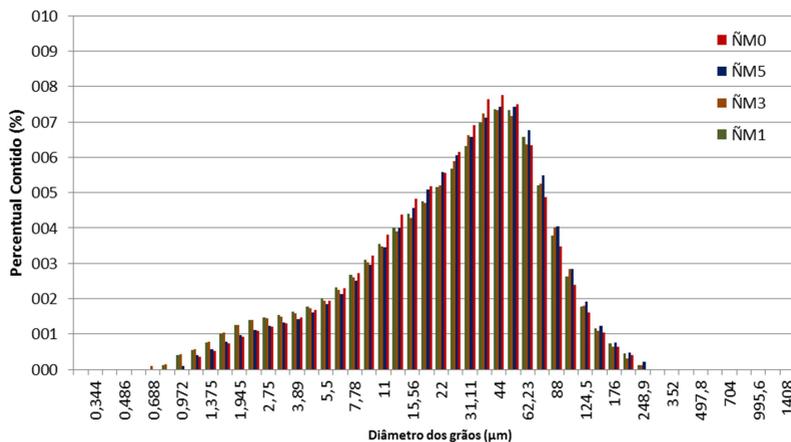
Fonte: Autor (2018).

A aglomeração dos grãos pelo processo de moagem é relatada por diversos autores que associam às forças eletrostáticas criadas pelas condições de moagens ultrafinas e de intensa força de fricção sobre o material moído. Estes aglomerados podem ser formados da pelicularização (do inglês, *coating*) de partículas sobre a superfície das bolas e da superfície no interior do frasco do moinho de bolas e são constituídos essencialmente de partículas muito finas e grossas unidas eletrostaticamente (GOSH, 1983; PAVEY et al. 1992; WERLING, 2015). De acordo com Pavey et al. (1992) e Engelsen (2008), os efeitos negativos que a peculiarização e aglomeração das partículas causam, na produção do cimento, um aumento do consumo energético no processo ou redução da fragmentação das partículas.

4.1.2 Efeito da incorporação de NTC

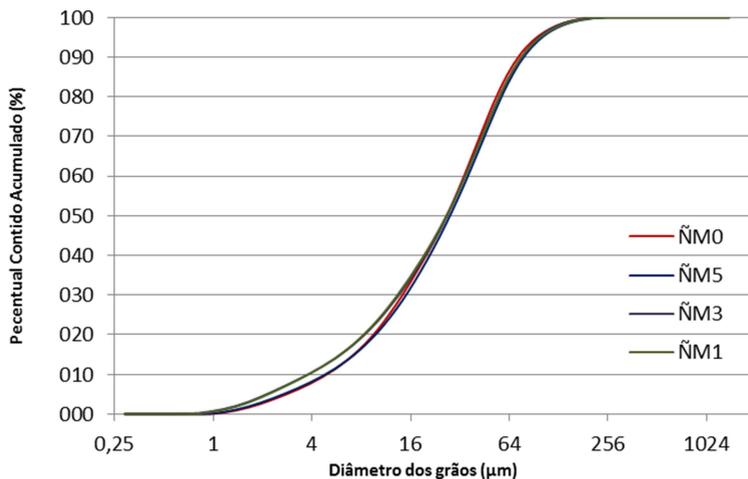
Nos gráficos 5 e 6 é possível comparar os percentuais contidos em $\tilde{N}M0$ com os materiais $\tilde{N}M$ com NTC. As pequenas diferenças entre as amostras não são consideradas significativas e não foram associadas como efeito da incorporação de NTCs.

Gráfico 5 – Composição granulométrica dos materiais não moídos ($\tilde{N}M0$, $\tilde{N}M1$, $\tilde{N}M3$ e $\tilde{N}M5$).



Fonte: Autor (2018).

Gráfico 6 – Composições granulométricas acumuladas das amostras ÑM0, ÑM1, ÑM3 e ÑM5.



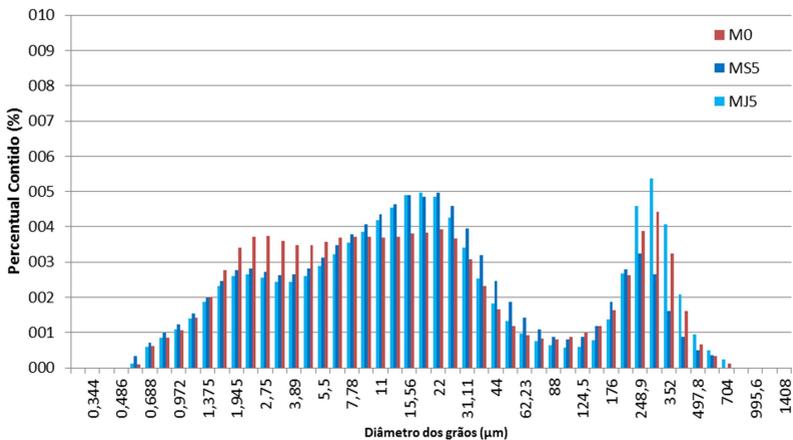
Fonte: Autor (2018).

4.1.3 Efeito da moagem de cimento com NTC

Na análise do material moído em conjunto (cimento e NTC) é possível notar uma diferença significativa no MJ5 em relação às demais amostras e inclusive se comparado com o MS5, gráfico 7, onde há uma maior quantidade de materiais com tamanho superior a 248,9 µm o que indica uma maior aglomeração dos grãos, diferente dos casos com 0,3% e 0,1% de NTC, gráfico 8 e 9 respectivamente, onde esta quantidade de materiais em MS3, MJ3, MS1, MJ1 é inferior à M0.

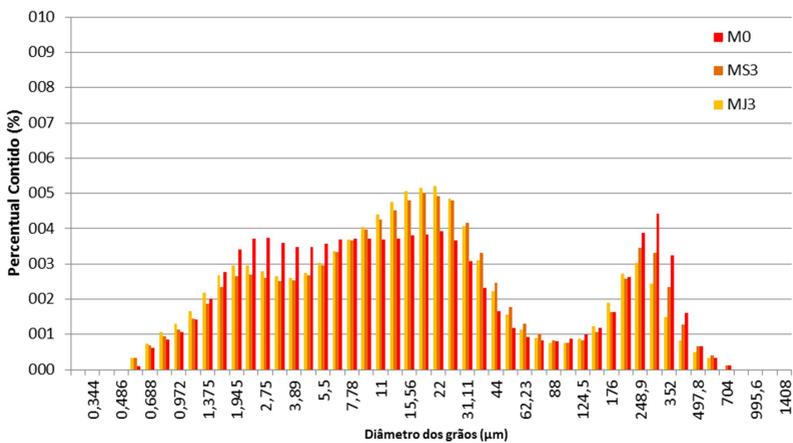
Na comparação entre as amostras MS e MJ, gráficos 7, 8 e 9, é possível verificar que apenas MJ3 obteve redução da aglomeração (valores superiores a 176 µm) em relação a MS3, as outras comparações (MJ5 com MS5 e MJ1 com MS1) não obtiveram as mesmas reduções.

Gráfico 7 – Composição granulométrica dos materiais M0, MS5 e MJ5.



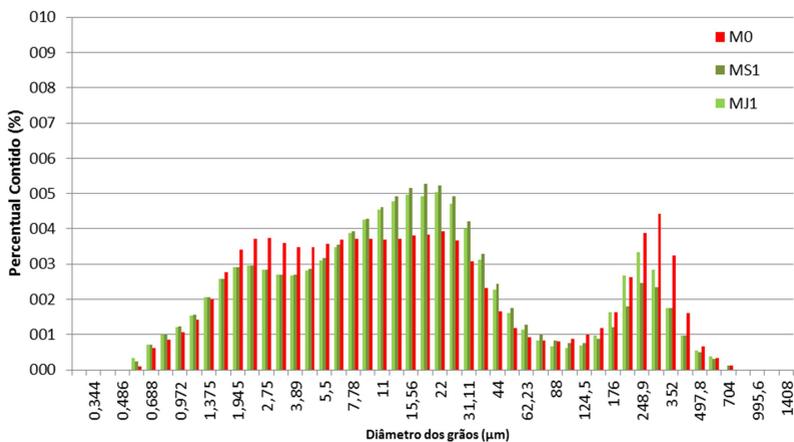
Fonte: Autor (2018).

Gráfico 8 – Composição granulométrica dos materiais M0, MS3 e MJ3.



Fonte: Autor (2018).

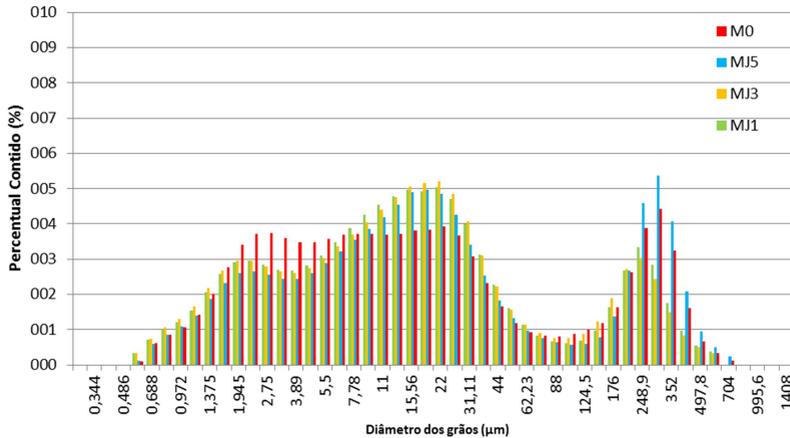
Gráfico 9 – Composição granulométrica dos materiais M0, MS1 e MJ1.



Fonte: Autor (2018).

Na comparação entre as amostras moídas juntamente, gráfico 10, em MJ1 e MJ3 a quantidade de aglomeração de materiais foi reduzida indicando que o NTC pode ser um material que promova efeitos na moagem que evitam a pelicularização e a aglomeração das partículas, mas em excesso, como é o caso de MJ5, pode ser uma nova fonte de aglomeração. Ao término de cada processo de moagem, no total de 125 moagens realizadas, em M0 (figuras 15a) foi possível constatar uma camada de cimento na superfície das esferas e no corpo do recipiente de ágata, mas para MJ1, MJ3 e MJ5 esta camada de cimento foi significativamente reduzida (figura 15b).

Gráfico 10 – Comparação entre as composições granulométricas dos materiais M0, MJ1, MJ3 e MJ5.



Fonte: Autor (2018).

Figuras 15 – Constatação da diferença de pelicularização entre o material M0 e o material MJ3. A figura (a) mostra o material moído sem adição de NTC e (b) mostra o material moído juntamente com 0,3% de NTC.



Fonte: Autor (2018).

Fonte: Autor (2018).

4.1.4 Análise parcial

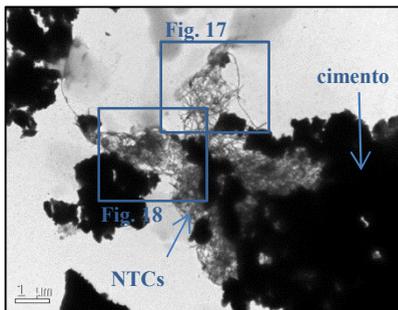
O processo de moagem promoveu aglomeração ou pelicularizações nos materiais, conforme comparações entre amostras moídas e não moídas, com as observações na literatura se atribui este efeito às partículas finas no material moído, ao aumento da quantidade de defeitos pré-existentes das superfícies criadas pelas rupturas e distorções superficiais geradas pela ação mecânica da moagem (GUZZO; SANTOS; DAVID, 2014, TINO et al. 2016). Na moagem conjunta, com teores de 0,1 e 0,3% em relação à massa de cimento (MJ1 e MJ3), o NTC reduziu significativamente a aglomeração do material moído, em tamanhos de 248,9 μm ou superior, entretanto, para o teor de 0,5% de NTC (MJ5), a influência no tamanho dos grãos foi inversa, elevando os grãos de 248,9 μm ou superior, indicando que neste teor o NTC auxiliou na aglomeração do material.

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As figuras 16 até 29 são as micrografias de MET das amostras ÑM5, MS5 e MJ5 preparadas em grids. Em cada grid foi procurado o maior número de NTCs para possibilitar a avaliação dos efeitos da moagem separada e em conjunto nos NTCs.

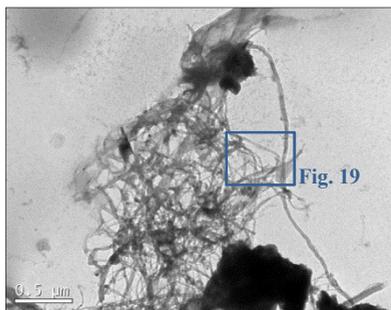
Nas figuras 16 a 18 é possível constatar a aglomeração de NTCs na amostra ÑM5, as regiões escuras das aglomerações, indicam que existe sobreposição de NTCs na imagem, estas se diferem bem dos compostos anidros do cimento que são densos e geralmente apresentados como corpos negros nas imagens.

Figura 16 – Micrografias de MET da amostra ÑM5 com aglomerações de NTC com entrelaçamento de partículas de cimento, com aumento de x20.000.



Fonte: Autor (2018).

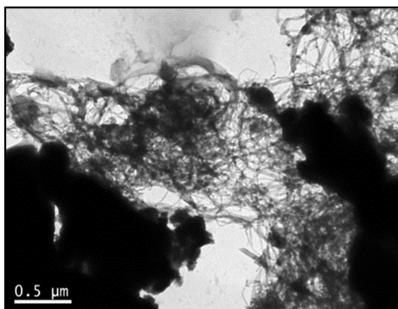
Figura 17 – Micrografias de MET da amostra ÑM5 com aglomerações de NTC com entrelaçamento de partículas de cimento, com aumento de x40.000.



Fonte: Autor (2018).

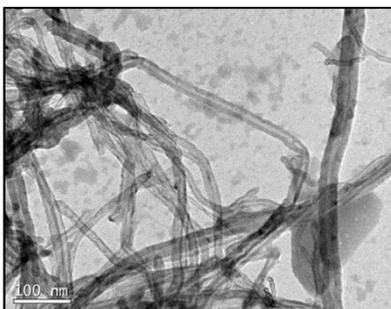
No aumento da figura 19 são visíveis os diversos diâmetros internos, externos, espessuras de paredes e comprimentos de NTCs. Estas variações são condizentes com as características do nanomaterial apresentadas no capítulo anterior (vide tabela 6).

Figura 18 – Micrografias de MET da amostra ÑM5 com aglomerações de NTC, áreas escuras com sobreposição de NTCs, com aumento de x40.000.



Fonte: Autor (2018).

Figura 19 – Micrografias de MET da amostra ÑM5 com NTCs com diferentes diâmetros e espessuras de paredes, com aumento de x200.000.

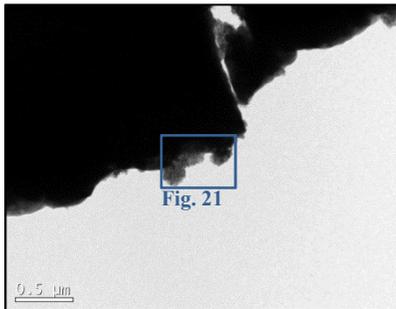


Fonte: Autor (2018).

No grid referente à amostra de MS5 não foram encontrados NTCs inteiros mesmo na repetição do ensaio. As únicas estruturas encontradas são estruturas como as apresentadas nas figuras 20 e 21 que se

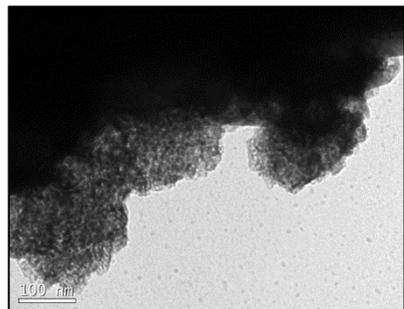
assemelham com as estruturas encontradas nos trabalhos de Liu et al. (2003) e Pierard et al. (2004) após respectivos processos de moagem. A figura 22 apresenta o estado dos NTCs de Liu et al. (2003) após a aplicação de aproximadamente 320 rpm*h, já na figura 23 são apresentados os NTCs de Pierard et al. (2004) após moagem por 2h em moinho vibratório a 3.000 vibrações/min.

Figura 20 – Micrografias de MET da amostra MS5. Estrutura dos NTCs destruída, com aumento de x40.000.



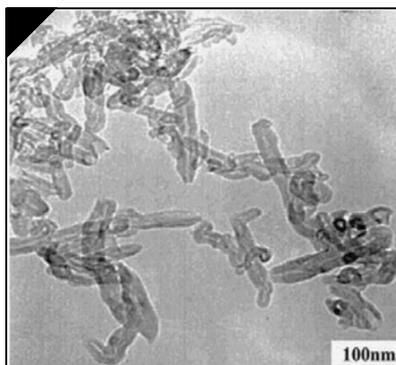
Fonte: Autor (2018).

Figura 21 – Micrografias de MET da amostra MS5. Estrutura dos NTCs destruída, com aumento de x200.000.



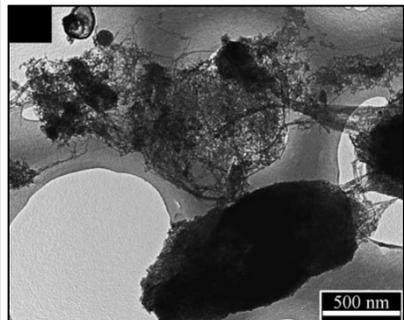
Fonte: Autor (2018).

Figura 22 – Micrografias de MET de amostras de NTC com estruturas destruídas pela moagem. NTCs ainda apresentam algumas seções tubulares.



Fonte: Lui et al. (2003).

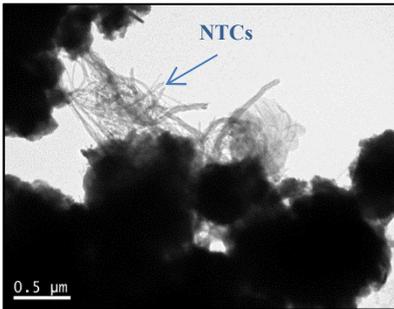
Figura 23 – Micrografias de MET de amostras de NTC com estruturas destruídas pela moagem. NTCs apresentam seções tubulares longas, mas existem NTCs destruídos aglomerados.



Fonte: Pierard et al. (2004).

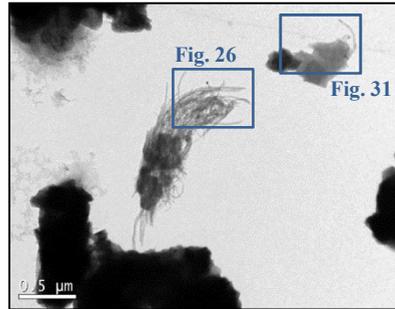
A amostra MJ5 demonstra redução significativa do tamanho dos aglomerados de NTC (figura 24 e 25) melhorando a dispersão do nanomaterial no meio, entretanto, conforme já relatado nas referências bibliográficas (vide subitem 2.3), esta redução do tamanho dos aglomerados é possível devido à redução do comprimento dos NTCs.

Figura 24 – Micrografias de MET da amostra MJ5. NTCs com redução da aglomeração e dispersos entre grãos anídris, com aumento de x40.000.



Fonte: Autor (2018).

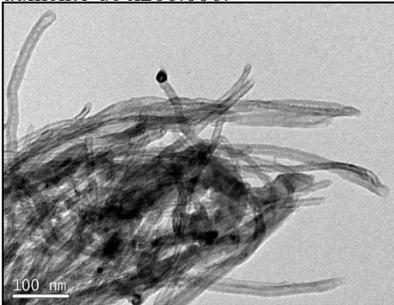
Figura 25 – Micrografias de MET da amostra MJ5. NTCs com redução da aglomeração e dispersos no meio, com aumento de x40.000.



Fonte: Autor (2018).

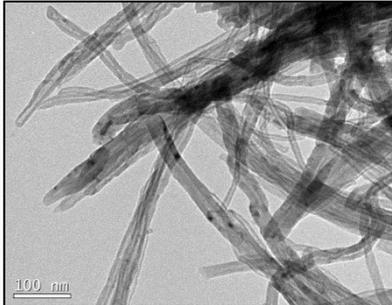
As paredes dos NTCs da amostra MJ5 (figuras 26 a 29) estão parecidas com os NTCs encontrados na amostra ÑM5, mas alguns NTCs apresentam danos em sua estrutura tubular e fragmentações conforme apresentado na amostra MS5 devido à moagem.

Figura 26 – Micrografias de MET da amostra MJ5 com visualização da estrutura das paredes dos NTCs, com aumento de x200.000.



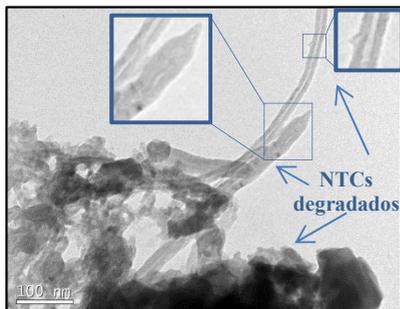
Fonte: Autor (2018).

Figura 27 – Micrografias de MET da amostra MJ5 com visualização da estrutura das paredes dos NTCs, com aumento de x200.000.



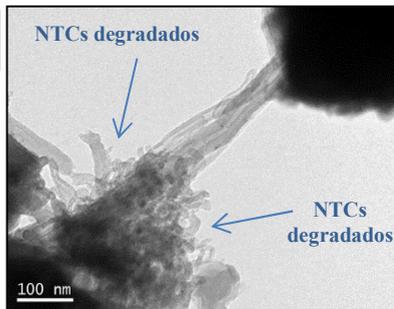
Fonte: Autor (2018).

Figura 28 – Micrografias de MET da amostra MJ5 com estrutura tubular danificada ou destruída, com aumento de $\times 200.000$.



Fonte: Autor (2018).

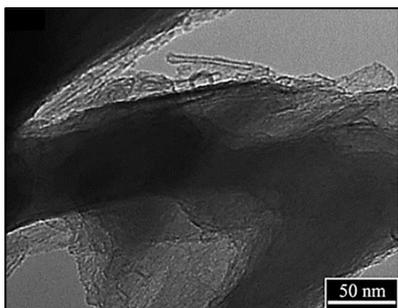
Figura 29 – Micrografias de MET da amostra MJ5 com visualização de nanotubos danificados, com aumento de $\times 200.000$.



Fonte: Autor (2018).

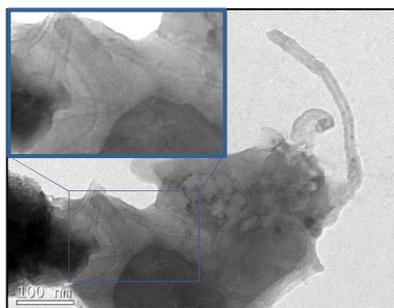
Nos piores casos, a estrutura do NTC está completamente destruída, na figura 30 é apresentado o resultado da moagem dos NTCs de Pierard et al. (2004), por 8h em moinho vibratório a 3.000 vibrações/min, conforme os autores foi possível observar uma estrutura de carbono poliaromático de camadas múltiplas se assemelhando com o observado na figura 31 da amostra MJ5.

Figura 30 – Micrografias de MET da amostra MJ5 com visualização da estrutura das paredes dos NTCs, com aumento de $\times 200.000$.



Fonte: Autor (2018).

Figura 31 – Micrografias de MET da amostra MJ5 com visualização da estrutura das paredes dos NTCs, com aumento de $\times 200.000$.



Fonte: Autor (2018).

4.2.1 Análise parcial

É verificado com micrografias de MET que os aglomerados de NTCs possuem uma elevada quantidade de nanotubos devido aos entrelaçamentos e força de van der Waals que dificultam sua dispersão. Outra verificação foi a dispersão mecânica aplicada sobre os NTCs que além de dispersá-los danifica a superfície, rompe as estruturas e potencialmente destrói sua morfologia reduzindo os efeitos de ponte interessantes para aplicação na elevação da resistência mecânica do compósito.

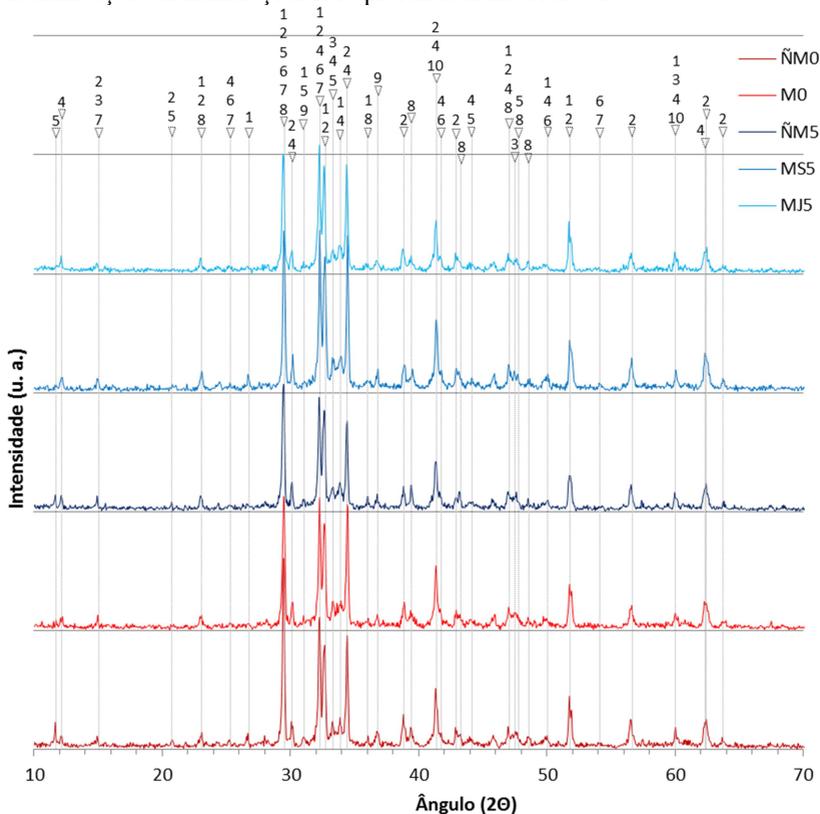
As micrografias dos materiais obtidos da moagem conjunta de cimento e NTC demonstraram que os danos dos NTCs ainda estão presentes, entretanto é possível constatar que além dos danos evidenciados nanotubos foram encontrados intactos, em alguns casos em pequenos grupos aglomerados, evidenciando que a moagem conjunta reduz os danos ocasionados aos NTCs permitindo ainda uma dispersão do nanotubo no cimento anidro.

4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Os difratogramas de DRX das amostras ÑM0, M0, ÑM5, MS5 e MJ5 são apresentados no gráfico 11. A identificação foi realizada através de literatura e do software MATCH! 3 com a seleção de fases tomada pela composição do cimento, listadas na tabela 11.

Quando se trata da incorporação de NTC (ÑM5, MS5 e MJ5), não foi possível detectar compostos, mesmo nos picos onde seria possível detectar o carbono grafítico. A não detecção dos picos ocorre devido à pouca quantidade de NTC, ao limite mínimo de detecção do DRX que dependendo do material estudado pode estar limitado em 1%, e a existência de materiais com ângulos de identificação similares ao maior pico do NTC, como o quartzo e o C₂S.

Gráfico 11 – Difratoograma das amostras ÑM0, M0, ÑM5, MS5 e MJ5. A identificação das numerações são apresentadas na tabela 11.



Fonte: Autor (2018).

Tabela 11 – Identificação e referência dos materiais detectados nas amostras.

Fases compostas no cimento			Identificação COD
Ca_2SiO_4	Silicato dicálcico	Belita (C_2S)	96-231-0676
Ca_3SiO_5	Silicato tricálcico	Alita (C_3S)	96-153-8414
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Aluminato tricálcico	Aluminato (C_3A)	96-901-5967
$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	Ferro aluminato tetracálcico	Brownmillerita (C_4AF)	96-120-0009
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de cálcio dihidratado	Gipsita	96-500-0040
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de cálcio semi- hidratado	Hemidrato	96-901-2209

CaSO ₄	Sulfato de cálcio	Anidrita	96-901-2208
CaCO ₃	Carbonato de cálcio	Calcita	96-901-6707
CaO	Óxido de cálcio	Cal	96-900-6720
MgO	Óxido de magnésio	Periclásio	96-900-6779

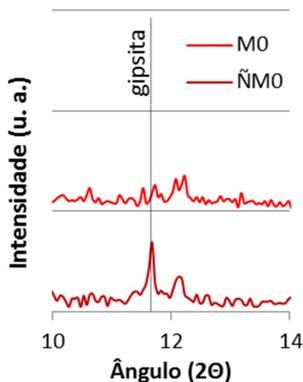
Fonte: Autor (2018).

4.3.1 Efeito da moagem

As diferenças detectadas entre os materiais ÑM0 e M0 são:

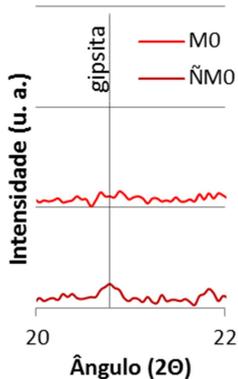
- Redução da intensidade do conjunto de picos que são atribuídos à gipsita em M0, alguns destes picos são apresentados nos gráficos 12 e 13. Esta redução também foi evidenciada por Goswami, Mohapatra e Panda (1990) e Lima (2017) onde os autores atribuíram esta redução à desidratação formando hemidrato, no caso de Panigrahy et al. (2003) a atribuição foi à amorfização da gipsita;
- Reduções das intensidades em ângulos que são atribuídos ao C₃S (gráficos 14 e 15 apresentam ângulos do C₃S onde não houve sobreposição de outros compostos, possibilitando a identificação), também constatada por Lima (2017) e conforme abordado na avaliação dos ensaios de granulometria Mejeoumov (2007) e Velez et al. (2001) relatam que esta fase é suscetível a reduções do tamanho dos grãos com o processo de moagem, além disso Bergold, Goetz-Neunhoefffer e Neubauer (2015) citam a amorfização parcial como um dos efeitos causados pela ativação mecânica do C₃S justificando as reduções detectadas;
- Reduções nas intensidades de ângulos atribuídas ao CaCO₃ (figuras 16 e 17) são pouco evidentes. Estas reduções e atribuições são confirmadas com as análises feitas através do FTIR (subitem 4.4) e em DRX verificadas por Lima (2017) devido à moagem.

Gráfico 12 – Difratoograma das amostras ÑM0 e M0. Redução da intensidade do pico d_{020} ($2\theta = 11,68^\circ$) da gipsita com a moagem.



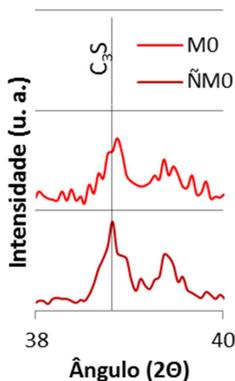
Fonte: Autor (2018).

Gráfico 13 – Difratoograma das amostras ÑM0 e M0. Redução da intensidade do pico d_{021} ($2\theta = 20,71^\circ$) da gipsita com a moagem.



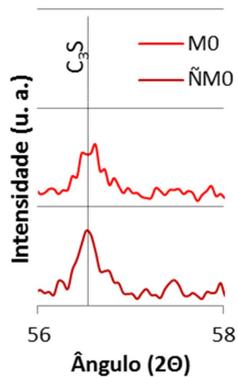
Fonte: Autor (2018).

Gráfico 14 – Difratoograma das amostras ÑM0 e M0. Redução da intensidade do pico d_{501} ($2\theta = 38,82^\circ$) da alita com a moagem.



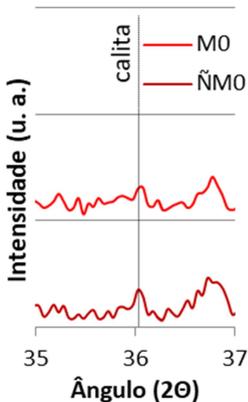
Fonte: Autor (2018).

Gráfico 15 – Difratoograma das amostras ÑM0 e M0. Redução da intensidade do pico d_{345} ($2\theta = 56,52^\circ$) da alita com a moagem.



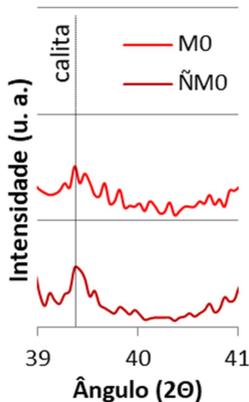
Fonte: Autor (2018).

Gráfico 16 – Difratoograma das amostras ÑM0 e M0. Redução da intensidade do pico d_{110} ($2\theta = 36,03^\circ$) da calcita com a moagem.



Fonte: Autor (2018).

Gráfico 17 – Difratoograma das amostras ÑM0 e M0. Redução da intensidade do pico d_{113} ($2\theta = 39,42^\circ$) da calcita com a moagem.



Fonte: Autor (2018).

4.3.2 Análise parcial

As únicas variações identificadas na análise da difração de raios-X, foram devidas ao processo de moagem das amostras, onde reduções nas intensidades foram atribuídas à gipsita (com reduções mais acentuadas) e aos C_3S (com menores reduções). Estes efeitos também foram detectados nas moagens do cimento com os NTCs na mesma amplitude.

Não foi possível verificar variações que evidenciassem a presença ou um efeito dos NTCs, isso devido ao seu baixo teor e à sobreposição da intensidade de outros componentes.

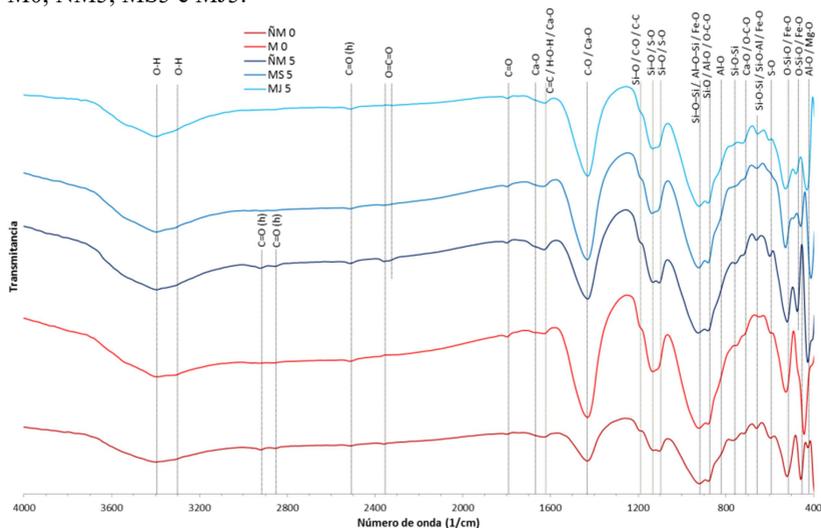
4.4 ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

O gráfico 18 apresenta os espectros do FTIR das amostras ÑM0, M0, ÑM5, MS5 e MJ5. A identificação das bandas foi baseada em estudos de diversos autores onde os números de onda e as atribuições são apresentados na tabela 12 e os autores foram listados na tabela 13.

Diversas vibrações das ligações entre átomos puderam ser identificadas, as que se apresentam em maior quantidade no cimento têm transmitância mais elevada, como CaO com 61,77% e SiO₂ com 18,59%, conforme ensaios químicos do fabricante apresentados na tabela 4 no tópico de caracterização do cimento utilizado.

Algumas absorções de vibrações podem se tratar de contaminações no processo, por exemplo, a água que absorve radiações do infravermelho entre 1.627 e 1.635 cm⁻¹ devido às vibrações de deformação e também absorve radiação entre 3.328 e 3.537 cm⁻¹ correspondendo ao estiramento de O-H (ADBEL GAWWAD; EL-ALEEM; OUDA, 2015; BAI et al. 2015; BATISTON, 2007; BOUAZIZ et al. 2017; CHEN e XIE, 2010; GOVINDARAJAN; GOPALAKRISHNAN, 2011; HUANG, YE, DAMIDOT, 2013; MENDOZA, SIERRA e TOBÓN, 2013; YLMÉN et al 2009; YLMÉN, 2013). Compostos como a gipsita e Ca(OH)₂ contém hidroxilas que podem promover as absorções detectadas, assim como é possível que água tenha sido adsorvida durante a exposição ao ar quando misturados os materiais pulverulentos com o brometo de potássio (KBr) que é um material altamente hidrofílico.

Gráfico 18 – Espectro da transmitância no infravermelho das amostras ÑM0, M0, ÑM5, MS5 e MJ5.



Fonte: Autor (2018).

Tabela 12 – Atribuições dos números de onda para os tipos de vibração e ligação detectados no cimento e no NTC.

Número de Onda (cm⁻¹)	Atribuição	Referência (tabela 13)
420-440	Al-O deformação	[23]
440	Mg-O estiramento	[24]
452-477	O-Si-O deformação no plano	[1], [2], [19]
461	Fe-O deformação	[21]
513-525	O-Si-O deformação fora do plano	[19], [22]
536	Fe-O deformação	[2], [21]
600-659	S-O deformação	[9], [17]
625-700	Fe-O estiramento	[2], [21]
640-659	Si-O-Al estiramento simétrico	[1]
656-662	Si-O-Si deformação	[6], [31]
713	Ca-O estiramento	[6], [10]
712-717	O-C-O deformação no plano	[13], [15], [19], [31]
776-798	Si-O-Si estiramento assimétrico	[11]
811-854	Si-O estiramento simétrico	[15], [19], [31]
842-910	O-C-O deformação fora do plano	[13], [15], [21], [19], [31]
847-875	Al-O estiramento	[6], [23], [31]
872-874	Si-O estiramento	[6], [11]
919-937-964-1007	Si-O-T (onde T é Si ou Al) estiramento assimétrico	[1], [6], [11], [19]
911-985	Fe-O estiramento assimétrico	[2]
1100-1160	S-O estiramento	[19], [31]
1153-1220	C-O estiramento	[8], [20], [25], [29]
1200-1230	C-C estiramento	[7], [25], [30]
1109-1200	Si-O estiramento	[2], [10], [31]
1413-1590	C-O estiramento assimétrico	[1], [10], [11], [12], [13], [19], [31]
1462-1700	Ca-O (não identificado)	[2]
1535-1639	C=C estiramento	[3], [4], [5], [7], [8], [14], [18], [25], [27], [28], [30]
1600-1684	H-O-H deformação	[1], [5], [7], [9], [12], [31]

1741-1800	C=O estiramento	[8], [10], [14], [20], [25], [27], [30], [31]
2358	O=C=O estiramento	[26]
2513-2514	C=O (vibrações harmônicas)	[10], [14], [31]
2875-2879 e 2983-2984	C=O (vibrações harmônicas)	[10], [14], [31]
3321-3851	O-H estiramento	[1], [3], [6], [7], [8], [9], [12], [18], [28]; [29], [31]

Fonte: Autor (2018).

Tabela 13 – Listagem de códigos dos autores declarados nas tabelas 12 e 15.

Nº	Autor(es)	Nº	Autor(es)
[1]	Adbel Gawwad; El-Aleem; Ouda, 2015	[17]	Lane, 2007
[2]	Atalay; Adiguzel; Atalay, 2001	[18]	Mendoza; Sierra; Tobón, 2013
[3]	Bai et al. 2015	[19]	Mollah et al. 1993
[4]	Barathi; Kumar, 2014	[20]	Olivas-Armendáriz et al. 2015
[5]	Batiston 2007	[21]	Onyszkiewicz et al 1997
[6]	Bouaziz et al. 2017	[22]	Otomoso et al. 1997
[7]	Chen; Xie, 2010	[23]	Park; Min; Song, 2001
[8]	Elkashef et al. 2016	[24]	Qiu et al. 2003
[9]	Farahani; Behbahani; Javadi, 2016	[25]	Shaffer; Fan; Windle, 1998
[10]	Galván-Ruiz et al. 2009	[26]	Singh; Iyer; Giri, 2007
[11]	Govindarajan; Gopalakrishnan, 2011	[27]	Singh et al. 2015
[12]	Hamzaoui et al. 2016	[28]	Tan et al. 2014
[13]	Huang; Ye; Damidot, 2013	[29]	Tehrani et al. 2013
[14]	Hughes et al. 1995	[30]	Xiao et al. 2013
[15]	Kaur et al. 2016	[31]	Ylmén et al. 2009; Ylmén et al. 2013
[16]	Kwasny; Doherty, 2014		

Fonte: Autor (2018).

Com as diferentes opacidades das pastilhas das amostras, não é possível realizar a comparação direta entre as intensidades de cada banda, desta forma foi adotada uma banda de referência para possibilitar a comparação entre as bandas. Foi adotada a banda 922-925 cm^{-1} como

referência, pois as ligações atribuídas a estas bandas são o estiramento assimétrico de Si–O–Si e Si–O–Al e o estiramento assimétrico de Fe–O, estas ligações pertencem as fases intermediárias C₃A e C₄AF que são mais rígidas e menos suscetíveis a moagem que outras fases como alita (C₃S), belita (C₂S) ou a cal livre (CaO) (MEJEUOMOV, 2007; VELEZ et al. 2001; HILLS, 1995 apud MEJEUOMOV; 2007). As intensidades de cada banda relativas ao pico da banda de referência são apresentadas na tabela 14.

Tabela 14 – Intensidade relativa. Intensidade das bandas com ligações identificadas sobre a intensidade em 922-925 cm⁻¹.

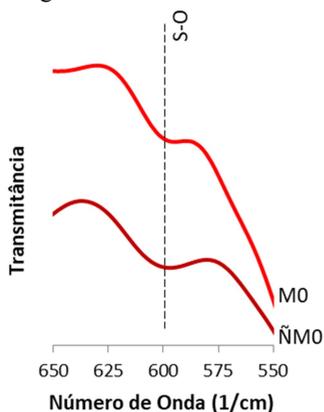
Número de Onda (cm⁻¹)	Atribuições	ÑM0	M0	ÑM5	MS5	MJ5
412-432	Al-O / Mg-O	0,156	1,098	1,559	0,917	1,13
458-482	O–Si–O / Fe-O	0,913		0,917	0,397	0,204
520-528	O–Si–O / Fe-O	0,92	0,651	0,96	0,97	0,601
594-602	S-O	0,335	0,182	0,281		0,117
648-659	Fe-O / Si–O–Al / Si-O-Si	0,128	0,02	0,08	0,058	0,089
717-725	Ca-O / O-C-O	0,217				0,21
756-767	Si–O–Si	0,163	0,328	0,402		
879-883	Si–O / O-C-O / Al-O / Si-O	0,933	0,842	0,936	1,127	0,737
922-925	Si–O–Si / Si–O–Al / Fe-O	1	1	1	1	1
1103-1114	Si-O / S-O	0,735	0,8	1	0,676	0,737
1130-1138	Si-O / S-O	0,717	0,819	0,993	0,698	0,754
1195	Si-O / C-O / C-C	0,271	0,322	0,426	0,264	0,281
1431	C-O / Ca-O	0,954	1,309	1,222	1,232	1,086
1627-1635	Ca-O / C=C / H–O–H	0,099	0,063	0,135	0,077	0,087

infravermelho pelo S-O do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gráfico 20 e tabela 14). A redução da intensidade desta banda pode indicar que o $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sofreu fragmentação em sua molécula promovendo outro indício do efeito da moagem na gipsita, conforme verificado nos ensaios de DRX e na literatura;

- Na amostra M0, a absorção de radiação do infravermelho em 1.130 a 1.138 cm^{-1} foi superior à banda 1.103 cm^{-1} , o inverso foi constatado em $\tilde{\text{N}}\text{M0}$ onde a banda com maior absorção é 1.103 cm^{-1} . Estas bandas são atribuídas ao estiramento de S-O e ao estiramento de Si-O (gráfico 21 e tabela 14), o que pode indicar a fragmentação do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou do C_3S , conforme abordado nos ensaios de granulometria e DRX;
- Deslocamento das bandas 1.103 cm^{-1} das amostras não moídas para 1.114 cm^{-1} para as amostras moídas (gráfico 21). Conforme citado anteriormente, estas bandas podem ser atribuídas ao estiramento de S-O onde se acredita que a moagem possa ter promovido pequenas mudanças na estrutura cristalina da gipsita, efeito já evidenciado por Tino et al. (2016) onde a moagem por 960 min gerou defeitos de deformações plásticas na estrutura cristalina da gipsita, levando a modificações estruturais significativas;
- As intensidades das bandas que ocorrem nos números de onda 2.360 , 2.854 - 2.858 e 2923 cm^{-1} desaparecem após o processo de moagem. Estas bandas são atribuídas às vibrações harmônicas ligações C=O do CaCO_3 (gráfico 22 e tabela 14) onde Bouaziz et al. (2017) também evidenciaram a redução de 2.360 cm^{-1} após o processo de moagem que foi atribuída às mudanças na estrutura do CaCO_3 ;
- As reduções das intensidades das bandas 1627 - 1635 cm^{-1} e 3394 - 3401 cm^{-1} são atribuídas à ligação O-H, do H_2O . Além da possível perda de umidade durante o processo de moagem, foi verificado no DRX que a gipsita foi

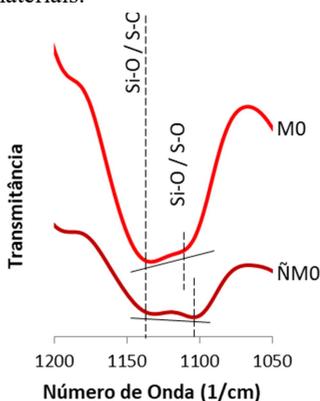
decomposta durante o processo de moagem formando hemidrato, a água perdida na moagem é identificada com as ligações reduzidas nestas bandas, entretanto como as bandas de água são largas a visualização esta constatação foi possível somente através da tabela 14.

Gráfico 20 – Redução da absorção de radiação pela ligação S-O, devido à moagem nos materiais.



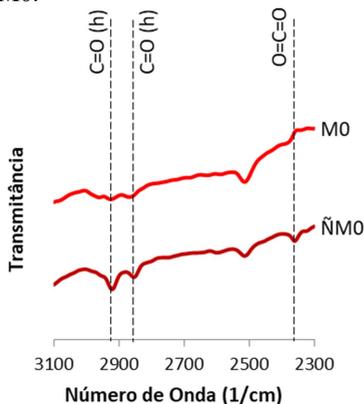
Fonte: Autor (2018).

Gráfico 21 – Redução da absorção de radiação em 1.103 cm^{-1} , atribuída a Si-O e S-O, devido à moagem nos materiais.



Fonte: Autor (2018).

Gráfico 22 – Espectro da transmitância do infravermelho das amostras ÑM0 e M0.



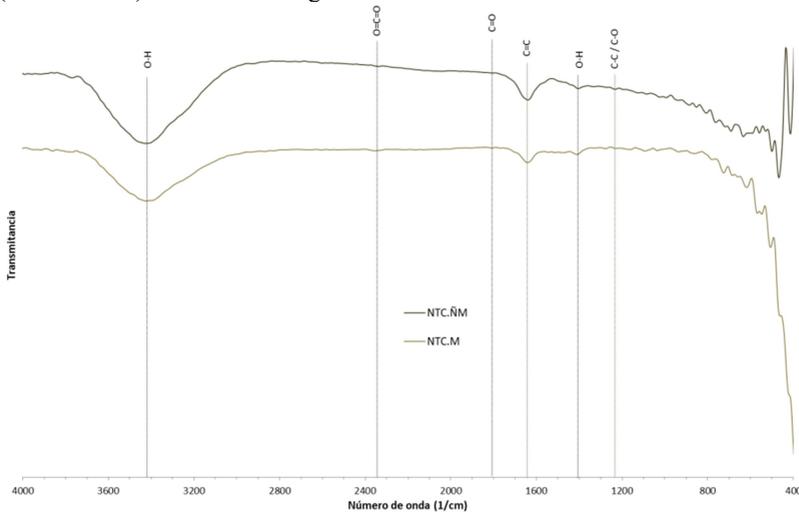
Fonte: Autor (2018).

4.4.2 Efeito da incorporação de NTC

No caso do NTC, o principal componente em sua estrutura é o carbono com 98,86% (vide tabela 7), entretanto o baixo teor do material acrescentado no cimento dificulta a detecção de variações referentes à sua presença no espectro do FTIR, na prática, a quantidade que se pretende verificar no espectro é inferior às quantidades de elementos menos evidentes no cimento como Fe_2O_3 , SO_3 , se aproximando do CaO livre com apenas 0,48%, conforme tabela 4.

Os espectros do FTIR das amostras de NTC, sem cimento, não moídas e moídas (NTC.ÑM e NTC.M) são apresentados no gráfico 23. A identificação das bandas foi baseada em estudos de diversos autores onde os números de onda e as atribuições das mesmas são apresentadas na tabela 15.

Gráfico 23 – Espectro da transmitância do infravermelho das amostras de NTC (sem cimento) com e sem moagem.



Fonte: Autor (2018).

Tabela 15 – Interpretações dos números de onda para os materiais detectados no NTC.

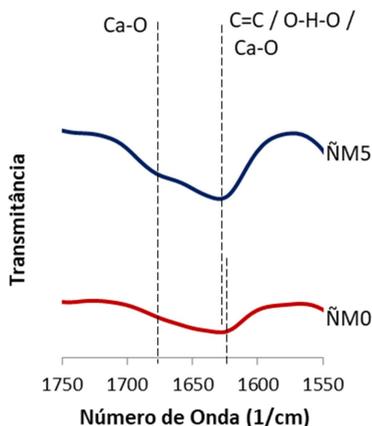
Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição	Referência (tabela 13)
1153-1220	C-O estiramento	[8], [20], [25], [29]
1200-1223	C-C estiramento	[7], [25], [30]
1384	O-H deformação	[30]
1535-1639	C=C estiramento	[3], [4], [5], [7], [8], [14], [18], [25], [27], [28], [30]
1741	C=O estiramento	[20], [25], [27], [30], [31]
2358	O=C=O estiramento	[26]
3415-3452	O-H estiramento	[1], [3], [6], [7], [8], [9], [12], [18], [28]; [29], [31]

Fonte: Autor (2018).

É possível verificar no gráfico 23 que houve redução significativa da intensidade referente às ligações C=C que ocorrem em 1.639 cm^{-1} para NTC.ÑM e em 1.643 cm^{-1} para NTC.M que com aplicação do processo de moagem nos NTCs, a altura do pico de intensidade foi reduzida pela metade. Já as ligações O-H que ocorrem em 1.403 cm^{-1} e em 3.425 cm^{-1} , após o processo de moagem, tiveram reduções das alturas das intensidades dos picos de 34% e 37%, respectivamente. As reduções das intensidades são atribuídas às degradações das ligações C=C e à perda de umidade da amostra durante o processo de moagem.

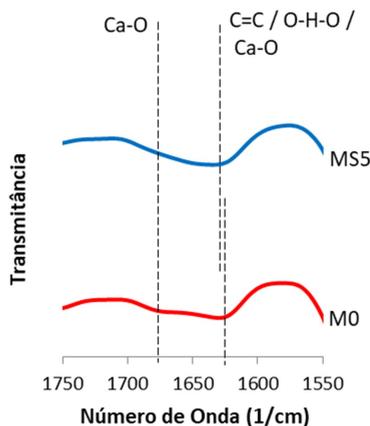
Quando se trata da incorporação de NTC na comparação entre a amostra com e sem NTC, independentemente de haver ou não moagem, existe um deslocamento no pico da intensidade da banda. Comparando ÑM0 e ÑM5 o pico de intensidade se desloca de 1.627 cm^{-1} para 1.631 cm^{-1} , respectivamente (gráfico 24), já para M0 e MS5 o deslocamento do pico da intensidade na banda ocorre de 1.631 cm^{-1} foi para 1.635 cm^{-1} , respectivamente (gráfico 25). Como o único material diferente entre as amostras em comparação é o NTC, credita-se este deslocamento à sobreposição do C=C ao O-H-O e ao Ca-O, pois a banda atribuída ao estiramento da ligação C=C ocorre em 1.639 cm^{-1} para NTC.ÑM e em 1.643 cm^{-1} para NTC.M, deslocando assim o pico da intensidade identificado no compósito.

Gráfico 24 – Redução da absorção de radiação pela ligação S-O, devido à moagem nos materiais.



Fonte: Autor (2018).

Gráfico 25 – Redução da absorção de radiação em 1.103 cm^{-1} , atribuída a Si-O e S-O, devido à moagem nos materiais.



Fonte: Autor (2018).

4.4.3 Efeito da moagem de cimento com NTC

Não foram constatadas diferenças significativas nos gráficos que apontassem para efeitos promovidos pela moagem conjunta dos materiais.

4.4.4 Análise parcial

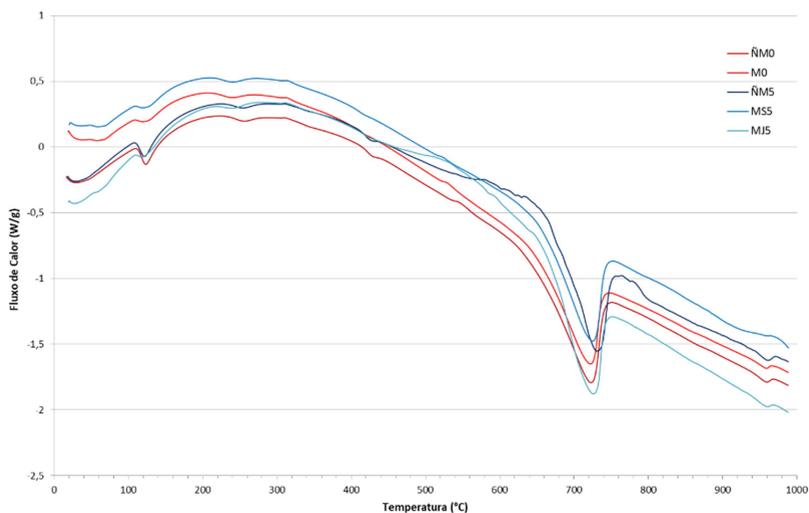
Através do FT-IR foram identificadas variações nas intensidades das bandas. A moagem do cimento promoveu reduções de bandas que podem ser atribuídas às ligações S-O e Si-O, relacionadas ao $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e C_3S respectivamente, reduções em bandas relacionadas às ligações C=O, O=C=O, relacionadas ao CaCO_3 e reduções em bandas de ligações O-H, relacionadas ao H_2O ou grupos hidratados como a gipsita, hemidrato e portlandita.

No caso da incorporação de NTC, diferenças foram pouco visíveis nas amostras devido ao baixo teor incorporado, entretanto foram identificadas variações que são atribuídas às ligações C=C, relacionadas ao NTC. Não foi possível detectar variações significativas entre o processo MS e MJ.

4.5 ANÁLISES TÉRMICAS

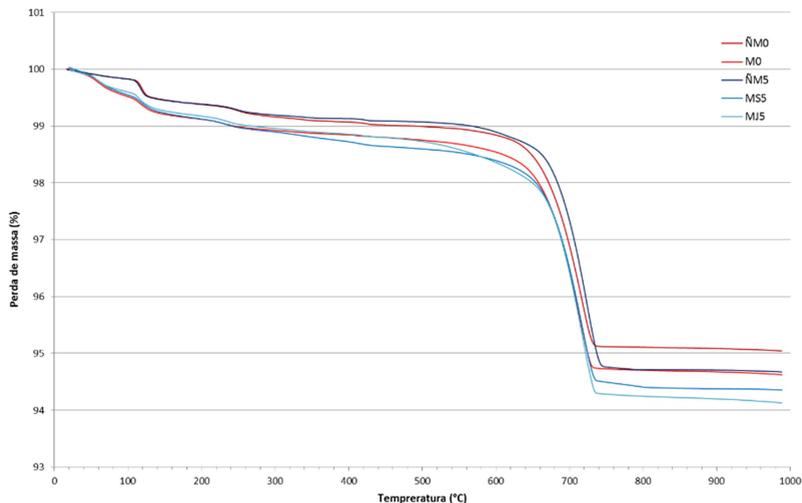
As curvas termodiferenciais e termogravimétricas das amostras ÑM0, M0, ÑM5, MS5 e MJ5 são apresentadas nos gráficos 26 e 27 respectivamente. As identificações dos picos e curvas foram baseadas em estudos de diversos autores apresentados na tabela 16.

Gráfico 26 – Fluxo de calor das amostras com e sem moagem e NTC. Curva termodiferencial.



Fonte: Autor (2018).

Gráfico 27 – Percentual de perda de massa das amostras com e sem moagem e NTC. Curva termogravimétrica.



Fonte: Autor (2018).

Tabela 16 – Temperaturas identificadas nos gráficos ATD/TG e atribuições às variações nos ensaios também identificadas pelos autores listados.

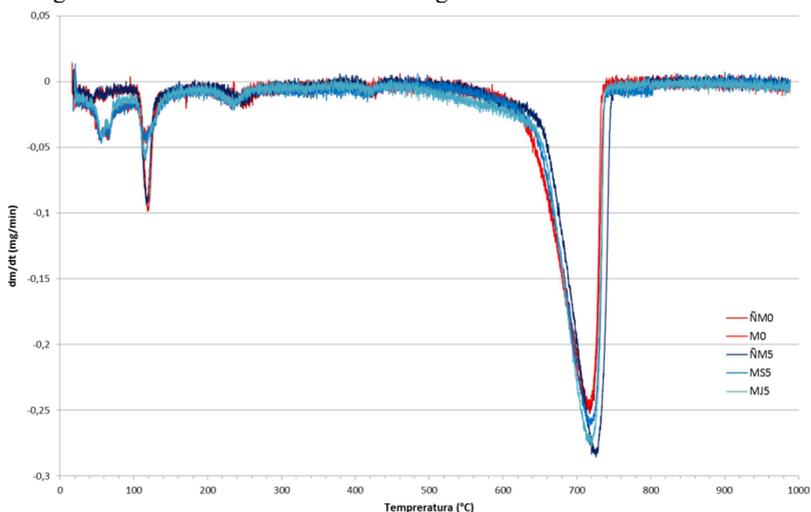
Temperatura	Atribuição	Tipo de reação	Resultante	Autor(es)
58°C	H ₂ O livre (água livre)	endotérmica	-	Zampieri, 1993; Motta, 2004
120°C	CaSO ₄ .2H ₂ O (gipsita)	endotérmica	CaSO ₄ .0,5H ₂ O (hemidrato)	Collier, 2016; Földvari, 2011; Gabrovsek, Vuk, Kaucic, 2005; Melo, 2012; Musso et al. 2009; Pilar, 2012
240 ou 256°C	CaSO ₄ .0,5H ₂ O (hemidrato)	endotérmica	CaSO ₄ .εH ₂ O (γ-anidrita)	Földvari, 2011; Melo, 2012; Musso et al. 2009

315°C	CaSO ₄ ·εH ₂ O (γ-anidrita)	exotérmica	CaSO ₄ (β-anidrita)	Clifton, 1972; Gardet; Guilhot; Soustelle, 1976; Melo, 2012
425°C	Ca(OH) ₂ (portlandita)	endotérmica	CaO (cal)	Collier, 2016; Gabrovsek, Vuk, Kaucic, 2005; Mi, Saito, Hanada, 1997
720 ou 735°C	CaCO ₃ (calcita)	endotérmica	CaO (cal)	Collier, 2016; Földvari, 2011; Musso et al. 2009; Pilar, 2012

Fonte: Autor (2018).

As diferenças que envolvem as reações endotérmicas, constatadas nas curvas termogravimétricas, possuem mais destaque nas curvas de suas derivadas, no gráfico 28, e as ampliações de destaques verificadas nos gráficos 29, 30 e 31.

Gráfico 28 – Variação da perda de massa pelo tempo das amostras com e sem moagem e NTC. Derivada da curva termogravimétrica.



Fonte: Autor (2018).

4.5.1 Efeito da moagem

Com as curvas termodiferenciais, curvas termogravimétricas e derivadas das curvas termogravimétricas das amostras ÑM0 e M0, foi possível identificar cinco reações endotérmicas e uma exotérmica, estas na curva termodiferencial. As reações promovidas durante os ensaios e as variações nas curvas devidas aos efeitos da moagem foram atribuídas a:

- As aparições de reações endotérmicas em 58°C são atribuídas à evaporação da água livre (gráfico 29) (ZAMPIERI, 1993; MOTTA, 2004). A massa perdida nesta temperatura pode estar associada a uma reabsorção de umidade, devida ao aumento da área específica ocasionada pelo processo de moagem. A perda de massa de água aumentou 0,24% quando comparado o material ÑM0 e M0. Esta água adicional nos materiais moídos não tem procedência confirmada, mas esta água pode ser da perda de água da gipsita moída ou da adsorção da umidade do ambiente (tabela 17);
- As reduções das reações endotérmicas em aproximadamente 120°C são atribuídas à desidratação da gipsita (gráfico 30) (COLLIER, 2016; FÖLDVARI, 2011; GABROVSEK, VUK, KAUCIC, 2005; MELO, 2012; MUSSO et al. 2009; PILAR, 2012). Conforme verificado no DRX e FT-IR, as reduções foram promovidas pelo processo de moagem desidratando a gipsita, formando hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), este efeito também foi evidenciado por Tino et al. (2016) na moagem de gipsita onde os defeitos e deformação plástica da estrutura cristalina são significativos e contribuem para promover a desidratação da gipsita;
- As reações endotérmicas em 240 ou 256°C são atribuídas à desidratação do hemidrato (gráfico 31) (FÖLDVARI, 2011; MELO, 2012; MUSSO et al. 2009). As defasagens nas temperaturas das reações no material não moído

(256°C) para o material moído (240°C) são atribuídas à moagem (gráfico 31) que reduziu a temperatura necessária para desidratar o hemidrato, este efeito também é verificado nos ensaios de Tino et al. (2016);

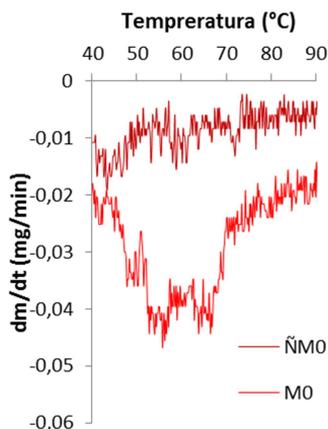
- As reações endotérmicas em 425°C podem ser atribuídas à desidratação da portlandita (Ca(OH)_2) (gráfico 32). A aparição deste material é consequência das reações ocorridas no cimento com a umidade do ar durante a estocagem (COLLIER, 2016; GABROVSEK, VUK, KAUCIC, 2005; MI, SAITO, HANADA, 1997). Mi, Saito e Hanada (1997) relatam que as perdas de massa a 425°C na ATD/TG desapareceram devido processo de moagem, esta redução foi constatada quando comparado ÑM0 com M0 (gráfico 32). No DRX não foi possível identificar os picos relativos à portlandita devido ao baixo teor presente nas amostras, como pode ser verificado na tabela 18, os teores de portlandita são inferiores aos de NTC incorporado.
- As reações endotérmicas em 720 e 735°C são atribuídas à calcinação da calcita (CaCO_3). Conforme verificado na tabela 18, a quantidade de calcita na amostra M0 aumentou em relação à ÑM0, isso devido ao processo de moagem que promoveu a fragmentação das partículas de CaCO_3 . Este aumento também foi evidenciado por Saito e Hanada (1997).

Tabela 17 – Quantidades calculadas eliminadas pelas amostras com e sem NTC, em relação à sua massa calcinada.

Amostra	Perda de massa de H_2O (de 0 a 100°C)	Perda de massa de H_2O (de 100 a 450°C)	Perda de massa de CO_2 (de 480 a 900°C)
ÑM0	0,18%	0,85%	4,12%
M0	0,51%	0,76%	4,33%
ÑM5	0,18%	0,78%	4,62%
MS5	0,48%	0,97%	4,86%
MJ5	0,43%	0,85%	4,85%

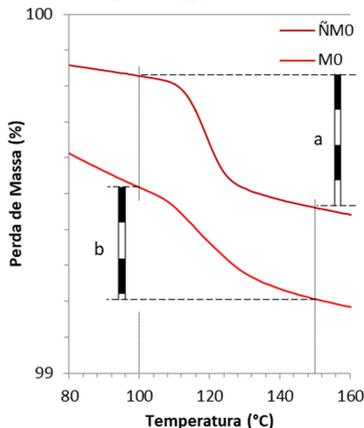
Fonte: Autor (2018).

Gráfico 29 – Ampliação da derivada da perda de massa (gráfico 28). Aumento dos picos referentes à água livre devido ao processo de moagem.



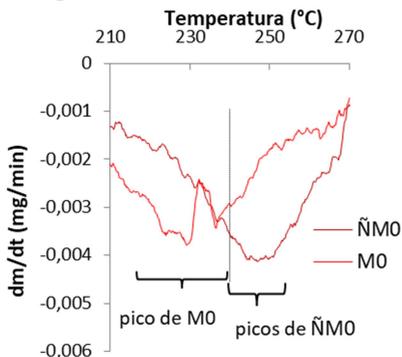
Fonte: Autor (2018).

Gráfico 30 – Ampliação da perda de massa (gráfico 27). Enquanto a redução de massa de ÑMO foi de 0,37%, MO reduziu 0,31% por desidratação da gipsita.



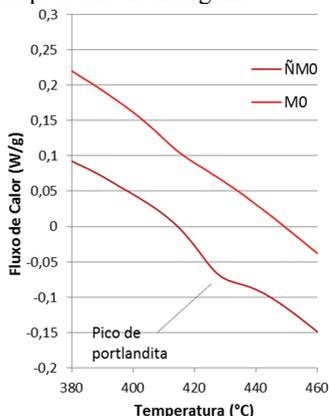
Fonte: Autor (2018).

Gráfico 31 – Ampliação da derivada da perda de massa com pontos médios para facilitar visualização. Defasagem dos picos referentes à desidratação do hemidrato devido ao processo de moagem.



Fonte: Autor (2018).

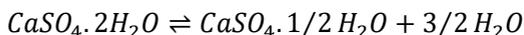
Gráfico 32 – Ampliação da curva de fluxo de calor (gráfico 26). Desintegração da portlandita devido ao processo de moagem.



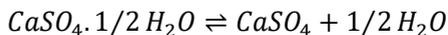
Fonte: Autor (2018).

A variação de massa nas curvas termogravimétricas representa a quantidade de material volatilizado em cada tipo de decomposição. Para realizar o cálculo dos diversos teores foram consideradas as seguintes reações:

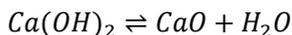
- Desidratação da gipsita entre 100 e 150°C, com perda de massa de 15,70%:



- Desidratação do hemidrato entre 200 e 285°C, com perda de massa de 6,21%:



- Desidratação da portlandita entre 400 e 450°C, com perda de massa de 24,31%:



- Decomposição da calcita entre 480 e 900°C, com perda de massa de 43,97%:



Tabela 18 – Quantidades calculadas de compostos nas amostras de materiais com e sem NTC, em relação à sua massa calcinada.

Amostra	Teor de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Teor de $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$	Teor de $Ca(OH)_2$	Teor de $CaCO_3$
ÑM0	2,46%	3,35%	0,23%	9,38%
M0	2,10%	3,07%	0,20%	9,85%
ÑM5	2,52%	3,01%	0,18%	10,01%
MS5	2,17%	3,57%	0,37%	10,55%
MJ5	2,24%	3,39%	0,26%	10,53%

Fonte: Autor (2018).

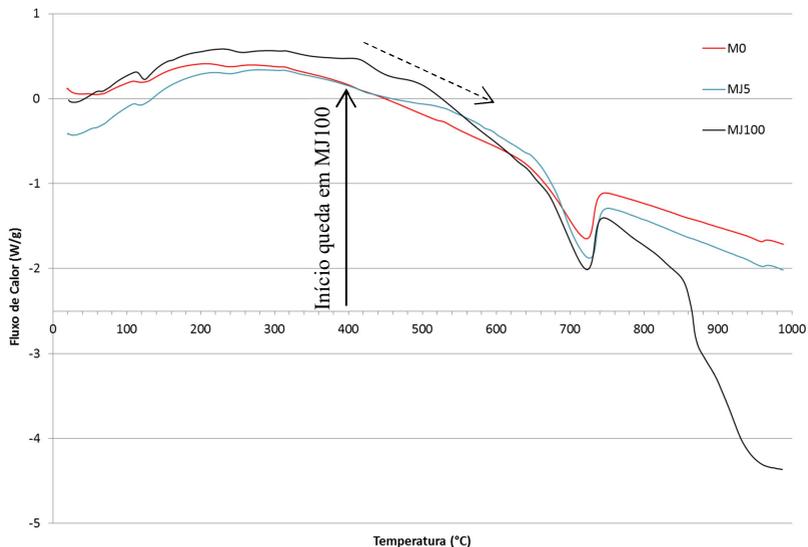
4.5.2 Efeito da incorporação de NTC

Com o baixo teor de NTC, muitos efeitos evidenciados apresentaram variações que deixaram dúvida na atribuição às variações de medição do equipamento durante o ensaio e efeitos reais da incorporação do NTC. Para isso, foi preparada uma amostra de moagem

conjunta de cimento com 10% de teor de NTC (em relação à massa de cimento) criado assim a amostra MJ100.

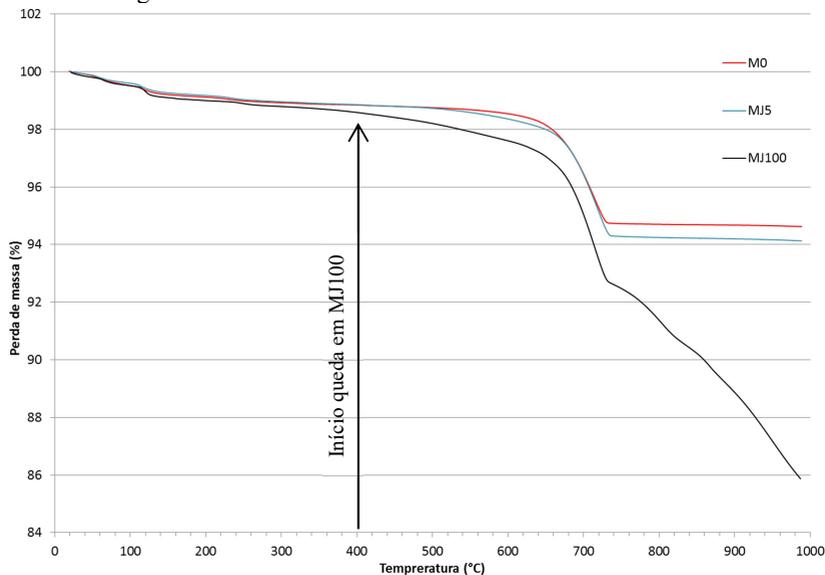
O pico relacionado ao NTC ocorre entre 400 e 590°C (vide gráfico 2, com ATD/TG do fabricante). Esta faixa de temperatura pode ser comparada com os distúrbios e diferenças de curvaturas evidenciadas nas amostras ÑM5, MS5 e MJ5. Para confirmar o efeito, é possível verificar nos gráficos 33 e 34 que existe uma queda brusca na curva de fluxo de calor e na perda de massa, respectivamente, a partir de 400°C em MJ100 onde mesmo em uma atmosfera de nitrogênio, o carbono do NTC reage com o oxigênio dos componentes do cimento e se desintegra. Ao término do ensaio termogravimétrico para MJ100, a coloração do material deixou de ser escura passando para o acinzentado, com tonalidade que se aproxima à do cimento sem NTC. Tudo isso leva a atribuir aos NTCs os eventos ocorridos nas faixas de temperatura verificadas nos pontos abordados no parágrafo anterior.

Gráfico 33 – Fluxo de calor das amostras M0, MJ5 e MJ100. Curva termodiferencial.



Fonte: Autor (2018).

Gráfico 34 – Percentual de perda de massa das amostras M0, MJ5 e MJ100.
Curva termogravimétrica.

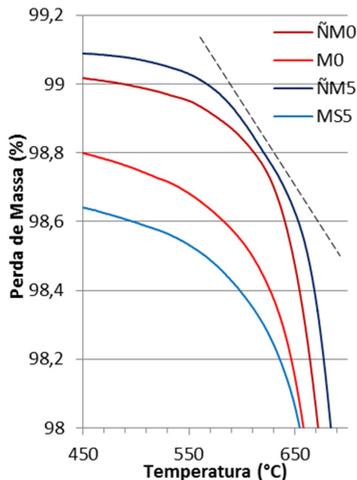


Fonte: Autor (2018).

Devido ao efeito da incorporação de NTC, as diferenças verificadas dos materiais com e sem NTC são:

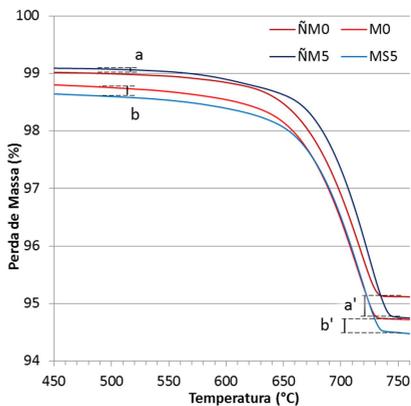
- A aparição de distúrbios nas curvas termogravimétricas dos materiais com NTC entre as temperaturas de 560 a 660°C e superiores a 750°C. Nas curvas termogravimétricas de ÑM5, foi verificada uma deflexão adicional iniciada em 560°C (gráfico 35);
- Nas curvas termogravimétricas do gráfico 36, existe uma elevação na quantidade de perda de massa percentual de 480°C até 750°C quando comparados materiais sem e com NTC. A amostra ÑM5 apresentou maior perda de massa que ÑM0, de forma similar MS5 apresentou maior perda de massa que M0, esta diferença é atribuída à desintegração dos NTCs.

Gráfico 35 – Curvas termogravimétricas. Quedas bruscas nas curvas ÑM5.



Fonte: Autor (2018).

Gráfico 36 – Curvas termogravimétricas, onde “a” e “a'” se referem às diferenças do material ÑM0 e ÑM5 e “b” e “b'” se referem às diferenças entre M0 e MS5.



Fonte: Autor (2018).

4.5.3 Efeito da moagem de cimento com NTC

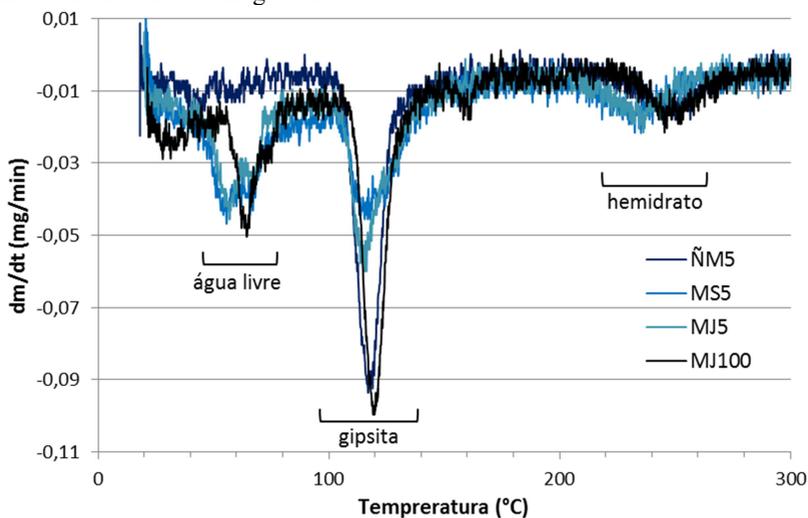
Quando comparado M0 com MS5 e MJ5, é possível verificar:

- Uma menor perda de massa em 58°C e uma maior perda de massa em 120°C de MJ5 em relação à amostra MS5 e M0 (gráficos 29 e 30). Atribui-se à incorporação de NTCs no processo de moagem, reduzindo os efeitos da moagem da gipsita em 120°C. Este efeito também pode ser verificado no gráfico 37, onde MJ5 apresenta uma perda de massa intermediária a ÑM5 e MS5, já MJ100 com o mesmo procedimento de moagem, a curva referente à gipsita da amostra apresenta a mesma proporção de ÑM5;
- Uma deflexão adicional em MJ5 similar à da curva termogravimétrica da amostra ÑM5 entre as temperaturas de 460 a 640°C (gráfico 38). Estes efeitos se devem aos NTCs incorporados nas amostras, com a moagem de MS5

perdeu esta queda em relação à ÑM5, é atribuído a uma moagem excessiva de MS5 em relação à MJ5;

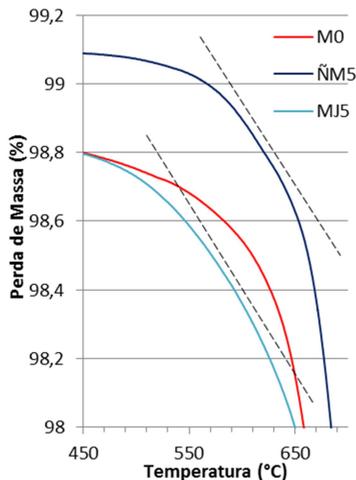
- No gráfico 39, uma elevação na quantidade de perda de massa percentual entre 480°C e 750°C, quando comparadas as perdas de massa de MJ5 e MS5 ambas em relação a M0. Enquanto MS5 aumenta a diferença entre “b” e “b’”, MJ5 que se igualava a M0 tem uma diferença de perda de massa em “c” superior à perda de MS5.

Gráfico 37 – Variação da perda de massa pelo tempo das amostras com NTC. Derivada da curva termogravimétrica.



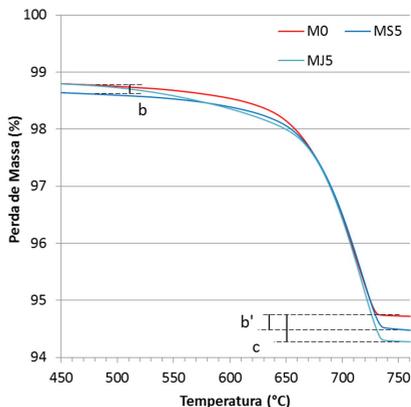
Fonte: Autor (2018).

Gráfico 38 – Curvas termogravimétricas. Quedas bruscas nas curvas ÑM5 e MJ5.



Fonte: Autor (2018).

Gráfico 39 – Curvas termogravimétricas, onde “b” e “b'” se referem às diferenças do material M0 e MS5 e “c” se refere à diferença entre M0 e MS5.



Fonte: Autor (2018).

4.5.4 Análise parcial

Nas ATD/TG foi verificado que o processo de moagem promoveu desidratação da gipsita e portlandita o que aumentou a quantidade de água livre na amostra. A defasagem do hemidrato foi atribuída à mudança em sua estrutura dando maior facilidade da evaporação da água após a moagem.

Para a incorporação de NTC, apesar de detectada sua presença através de distúrbios nas curvas, não foram constatadas outras diferenças significativas com as amostras sem NTC. No caso da moagem conjunta de cimento e NTC foi verificado que MJ5 obteve perdas de massas de água livre, gipsita, hemidrato e portlandita intermediárias à ÑM5 e MS5. Isso indica que os efeitos da moagem com NTC promovem menos alterações nos componentes do cimento quando comparado com a moagem sem este nanomaterial, este efeito foi confirmado com as curvas de MJ100.

4.6 CALORIMETRIA POR CONDUÇÃO

Na calorimetria foram geradas curvas de fluxo de calor e de calor total liberado das amostras ÑM0, M0, ÑM5, MS5 e MJ5. Em paralelo, para verificar o efeito do aumento do teor de aditivo e possibilitar avaliação dos efeitos dos NTCs, numa amostra de ÑM0 foi adicionado o teor de aditivo utilizado em ÑM5 (ÑM0+addÑM5) e, outra amostra, de M0 foi adicionado o teor de aditivo utilizado em MS5 (M0+addMS5). As atribuições dos períodos e variações nas curvas foram apresentadas no tópico 3.2.8 com explanação na figura 14.

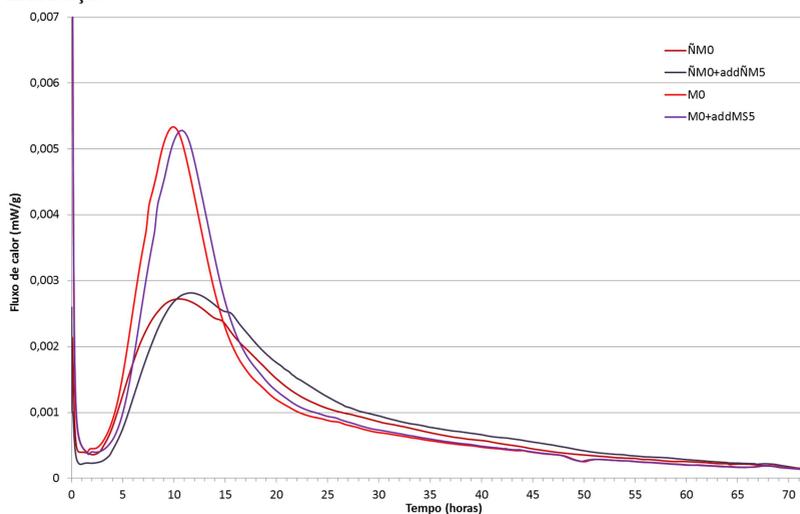
4.6.1 Efeito do aditivo

Para que o efeito do aditivo não afetasse a avaliação dos efeitos de moagem, incorporação de NTCs e a moagem conjunta de cimento e NTC, foi necessário testar amostras sem NTC com os teores de aditivo utilizados para suas correspondentes com NTC, formando assim as amostras ÑM0+addÑM5 e M0+addMS5. Desta forma foi possível identificar algumas variações nos picos de liberação de calor, onde:

- Até os primeiros 20 minutos, o acréscimo de aditivo em ÑM0+addÑM5 e M0+addMS5 fez com que os fluxos de calor das amostras fossem similares a ÑM0 e M0 respectivamente (detalhe do gráfico 40), demonstrando que o acréscimo de aditivo provoca pouca alteração nas reações de formação de AFt e outros compostos de formação praticamente instantânea;
- ÑM0+addÑM5 e M0+addMS5 apresentaram aumento da duração do período de indução (gráfico 41), assim como o calor total liberado no período de indução sobre sua duração esclarece que as amostras com menos aditivo liberam mais calor (gráfico 42). Rojas e Cincotto (2013) verificam que o retardo nas reações de hidratação de cimentos aditivados está associado à quantidade de grupos carboxílicos livres presentes no sistema. Desta forma, o aumento do teor de aditivos gera retardo nas reações de hidratação. O aumento da duração do período de indução com o aumento de superplastificante também foi evidenciado por Azevedo e Gleize (2018).

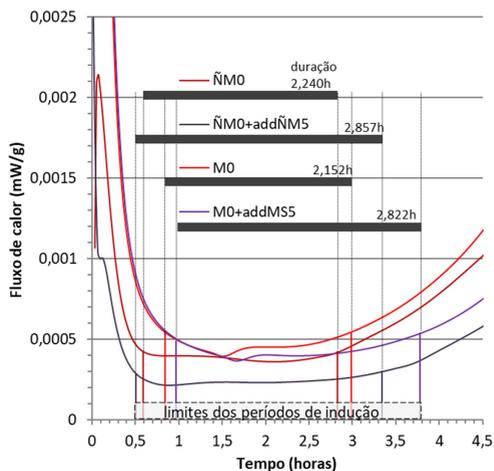
No gráfico 43, antes 24h, o calor total liberado pelas amostras com maior quantidade de aditivo (ÑM0+addÑM5 e M0+addMS5) é inferior à sua correspondente (ÑM0 e M0) devido ao retardo ocorrido nas primeiras horas. Após 24h houve uma elevação do calor total das amostras ÑM0+addÑM5 e M0+addMS5 sobrepujando o calor total hidratado das amostras ÑM0 e M0, respectivamente, mantendo a superioridade até as 72h.

Gráfico 40 – Fluxo de calor das amostras ÑM0, ÑM0+addÑM5, M0, M0+addMS5. O detalhe representa uma ampliação dos primeiros 30 minutos da hidratação.



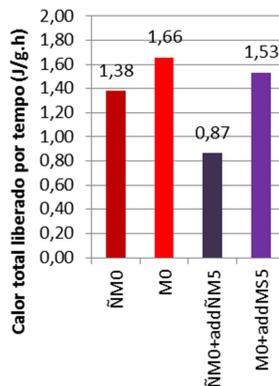
Fonte: Autor (2018).

Gráfico 41 – Demonstração da duração do período de indução das amostras $\tilde{N}M0$, $\tilde{N}M0+add\tilde{N}M5$, $M0$ e $M0+addMS5$.



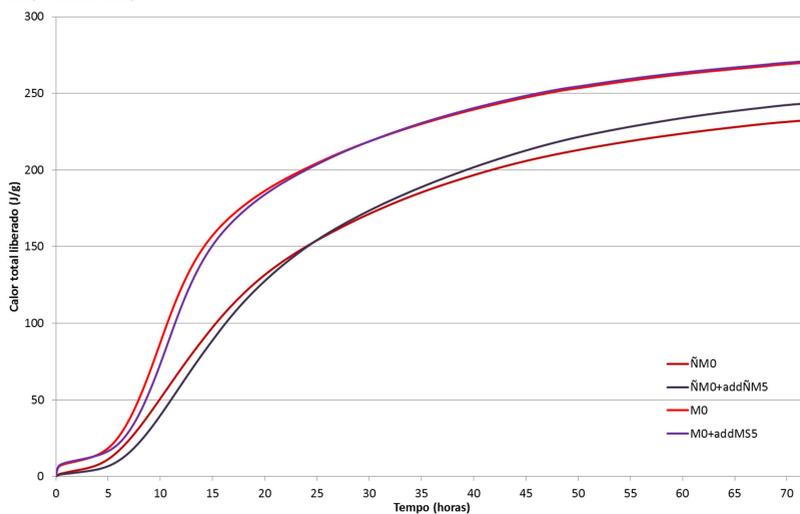
Fonte: Autor (2018).

Gráfico 42 – Calor total liberado pela duração do período de indução de cada amostra.



Fonte: Autor (2018).

Gráfico 43 – Calor total liberado das amostras $\tilde{N}M0$, $\tilde{N}M0+add\tilde{N}M5$, $M0$, $M0+addMS5$.



Fonte: Autor (2018).

4.6.2 Efeito da moagem

Comparando as amostras ÑM0 e M0, foi possível identificar algumas variações devido aos efeitos promovidos pela moagem, sendo:

- No estágio inicial, a altura do pico de liberação de calor foi 6,3 vezes no M0 em relação à ÑM0 (gráfico 40), isso indica que a fragmentação dos grãos de cimento e a redução da gipsita propiciaram maior quantidade de reações neste estágio devido a precipitação de produtos hidratados;
- Segundo Scrivener, Juilland e Monteiro (2015), no período de indução, as reações de hidratação ocorrem vagorosamente devido à baixa saturação da solução onde se dissolvem as fases anidras do cimento. Com a moagem, a supersaturação da solução é atingida mais rapidamente, com menor duração do período de indução (gráfico 41) devido ao aumento de superfície das partículas de cimento e conseqüentemente aumento de reações do cimento moído durante o período de indução (gráfico 42).
- Redução na duração, aumento da liberação total de calor e aumento do pico de liberação de calor do período de aceleração no material moído (gráfico 40) provavelmente estão vinculados à maior área superficial dos grãos para serem hidratados, fazendo com que mais reações ocorram ao mesmo tempo gerando assim maior liberação de calor. Estes efeitos também são evidenciados nos gráficos de Frølich, Wadsö e Sandberg (2016);
- No período de desaceleração, os ombros formados são atribuídos à nova formação de etringita após o esgotamento da gipsita consumindo o sulfato de cálcio absorvido pelo C-S-H e formação de AFm do C₃A e da etringita (BULLARD et al. 2011; CINCOTTO, 2011; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015; FRØLICH; WADSÖ; SANDBERG, 2016; BARBOSA; RAMALHO; PORTELLA, 2018). Este pico está presente

no material não moído, entre 14 e 16 horas, no material moído não foi identificada esta transformação;

- O calor total liberado em todas as etapas, inclusive no acumulado até 72h, é maior para os materiais moídos (gráfico 43). A moagem faz com que a hidratação ocorra de forma mais rápida agindo principalmente nas primeiras horas da hidratação, entretanto com o passar dos dias a diferença entre o calor total liberado, moído e não moído, pode ser reduzida conforme observações de Zayed (2013).

4.6.3 Efeito da incorporação de NTC

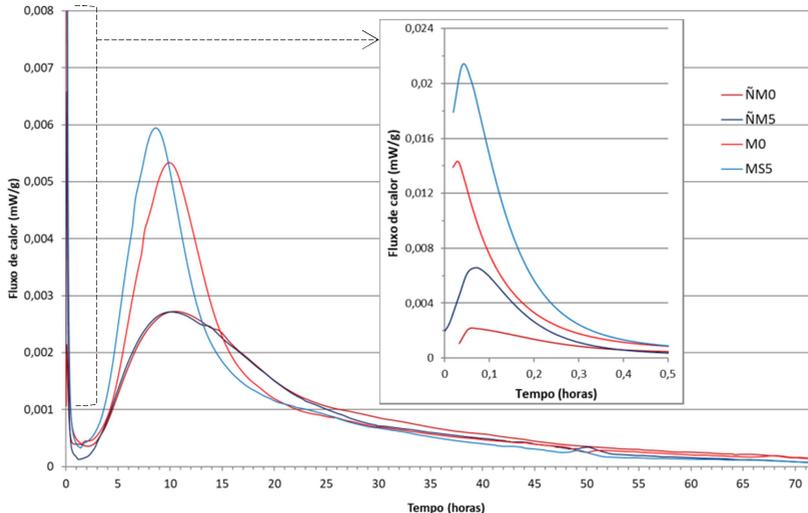
Comparando as amostras ÑM0 com ÑM5 e M0 com MS5 é possível verificar que:

- Nas amostras com NTC, o pico de liberação de calor no estágio inicial foi superior às suas respectivas amostras sem NTC (gráfico 44). Indicando que os NTCs são propulsores de reações de dissolução e formação de produtos hidratados neste estágio;
- A incorporação de NTC promoveu redução na duração do período de indução, apesar do aumento desta duração imposto pelo teor de aditivo (conforme avaliado em ÑM0+addÑM5 e em M0+MS5) (gráfico 45). O efeito dos nanomateriais como agentes de nucleação local é devido a sua elevada área superficial (MAKAR E CHAN, 2009; NAZARI; RIAHI, 2011), entretanto com a incorporação de NTC e a adsorção de aditivo em sua superfície (MA et al. 2010; MENDOZA, SIERRA e TOBÓN, 2013) é possível que os NTCs tenham reduzido a ação dos aditivos sobre o cimento, mas acentuadamente em ÑM5, pois o teor de aditivo é menor para o mesmo teor de NTC quando comparado com MS5;
- A liberação de calor total no período da indução foi significativamente reduzida em ÑM5 e MS5 quando comparadas com ÑM0 e M0 respectivamente, a diferença

é evidente mesmo quando avaliada com a liberação de calor por hora, durante o período de indução (gráfico 46);

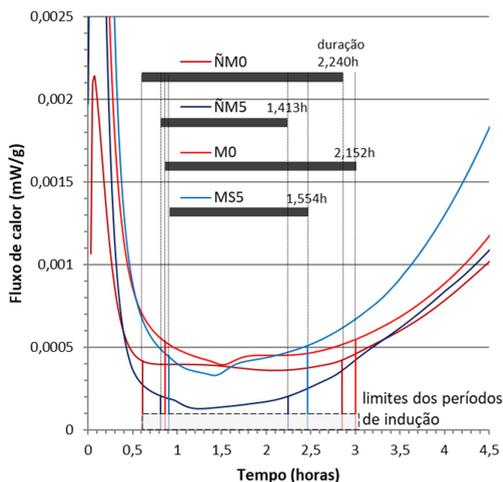
- Houve redução na liberação de calor total durante o período da aceleração das amostras ÑM5 e MS5 comparadas com ÑM0 e M0 respectivamente, apesar da elevação imposta pelo aditivo e do coeficiente angular e do pico de liberação de calor do período de aceleração dos materiais com NTC serem iguais ou superiores às suas correspondentes sem NTC.

Gráfico 44 – Fluxo de calor das amostras ÑM0, ÑM5, M0 e MS5. O detalhe representa uma ampliação dos primeiros 30 minutos da hidratação.



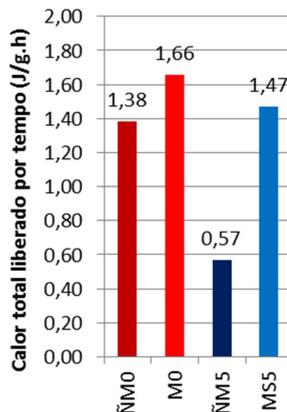
Fonte: Autor (2018).

Gráfico 45 – Demonstração da duração do período de indução das amostras ÑM0, ÑM5, M0 e MS5.



Fonte: Autor (2018).

Gráfico 46 – Calor total liberado pela duração do período de indução de cada amostra.



Fonte: Autor (2018).

4.6.4 Efeito da moagem de cimento com NTC

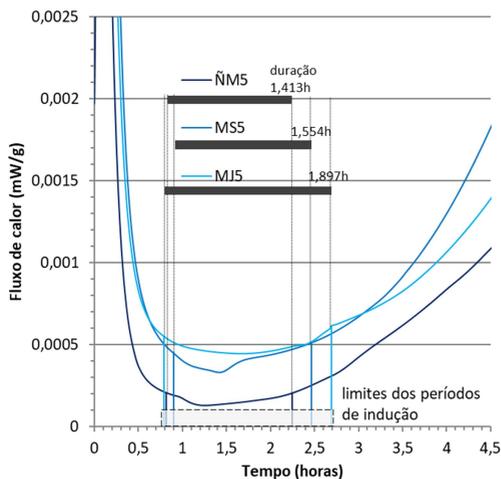
Quando comparado MJ5 com ÑM5 e MS5, é possível verificar que:

- A duração do período de indução (gráfico 47), o calor total liberado no período de indução, o calor total liberado por hora no período de indução (gráfico 48) e no período de aceleração foram superiores em MJ5 ($MJ5 > MS5 > \tilde{N}M5$). Levando em conta o efeito dos NTCs como agentes de nucleação local, é possível associar estes resultados à dispersão dos NTCs ou à interação entre o NTC, o cimento e o aditivo;
- O pico de liberação de calor no estágio inicial, o coeficiente angular e o pico de liberação de calor do período de aceleração de MJ5 (gráfico 49), apresentaram desempenhos intermediários aos desempenhos dos materiais ÑM5 e MS5. Conforme constatado por Batiston (2012) a presença do NTC auxilia nos processos de

nucleação heterogênea e facilita a precipitação de hidratos ocasionando aumento no coeficiente angular e pico de fluxo de calor da etapa de aceleração. Desta forma, MS5 apresenta NTCs mais moídos e atuantes como pontos de nucleação promovendo maiores liberações de calor nos picos do estágio inicial e de aceleração já os NTCs de MJ5 podem ter sofrido menos fragmentação durante a moagem dos NTCs, conforme observado no MET, por estarem dispersos no cimento durante a moagem;

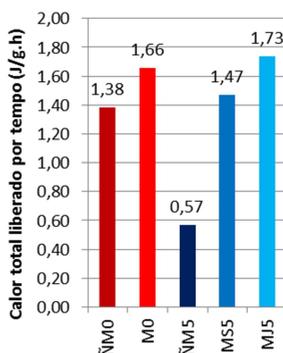
- No gráfico 50, o calor acumulado total liberado até 72h de MJ5, de forma distinta aos demais materiais com incorporação de NTC, obteve acúmulo de calor levemente superior ao M0, levando a creditar esta evolução a melhor dispersão dos NTCs e potencialização das nucleações geradas pelos nanomateriais.

Gráfico 47 – Demonstração da duração do período de indução das amostras ÑM5, MS5 e MJ5.



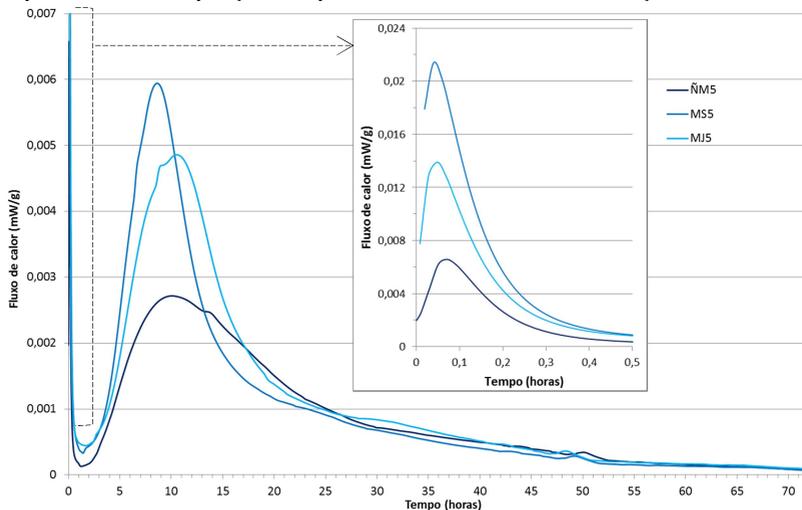
Fonte: Autor (2018).

Gráfico 48 – Calor total liberado pela duração do período de indução de cada amostra.



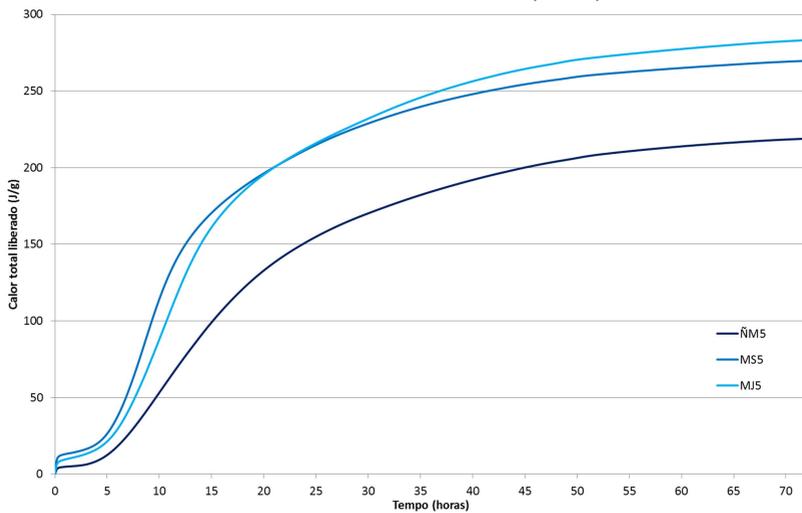
Fonte: Autor (2018).

Gráfico 49 – Fluxo de calor das amostras ÑM5, MS5, MJ5. O detalhe representa uma ampliação dos primeiros 30 minutos da hidratação.



Fonte: Autor (2018).

Gráfico 50 – Calor total liberado das amostras ÑM5, MS5, MJ5.



Fonte: Autor (2018).

4.6.5 Análise parcial

Foi possível verificar que o aditivo propiciou maior duração do período de indução, retardo na ocorrência do pico da etapa de aceleração e aumento na liberação total de calor em 72h. Estes efeitos podem ser relacionados ao retardo que o superplastificante causa na velocidade de hidratação do cimento e a melhoria na hidratação do cimento devido a melhor dispersão das partículas de cimento (AZEVEDO; GLEIZE; 2018).

Avaliando o efeito da moagem, foi verificado que os calores totais liberados nas primeiras quatro etapas (estágio inicial e períodos de indução, aceleração e desaceleração) foram superiores no material moído. Da mesma forma, o calor total liberado em 72h das amostras moídas também foi superior às amostras não moídas. Com relação à duração das etapas foi verificado apenas aumento do período de indução e redução do período de aceleração. Estes efeitos estão vinculados com dois eventos principais que são:

- A redução da quantidade de gipsita durante o processo de moagem que inibe a formação de AFt; e
- O aumento da área superficial dos grãos de cimento propiciando quantidades maiores de dissoluções de grãos anidros e de reações durante a hidratação do cimento.

A incorporação de NTCs não moídos e moídos separadamente gerou um aumento no calor total liberado no estágio inicial, entretanto, houve redução do calor liberado no período de aceleração e no total acumulado em 72h. Desta forma, pode-se dizer que os NTCs podem ter servido de pontos de nucleação para os produtos hidratados no estágio inicial.

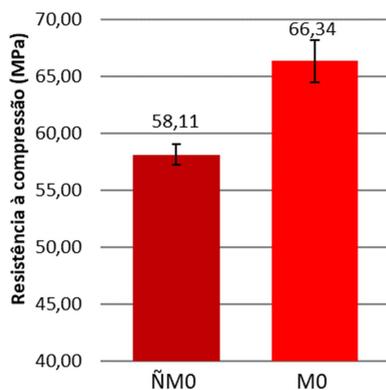
Foi constatado que MJ5 se comporta de maneira intermediária à ÑM5 e MS5 quando se tratam dos picos do estágio inicial e do período de aceleração, levando a creditar estes efeitos à redução da degradação dos NTCs durante a moagem quando moído com cimento, sendo assim, em MS5 a maior quantidade de danos e quebras nos NTCs gerou mais pontos de nucleação. Entretanto, é possível verificar que o calor total liberado por MJ5 até 72h é superior às outras amostras, este efeito pode estar vinculado a uma melhor dispersão do NTC se tornando um agente de nucleação de várias etapas durante todo o processo de hidratação.

4.7 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E À FLEXÃO

4.7.1 Efeito da moagem

Para a resistência à compressão é possível verificar no gráfico 51 que as amostras moídas obtiveram valores superiores às amostras não moídas com diferença de 8,23 MPa (14,2%). Bouaziz et al. (2017) Fediuk (2016) e Lima (2017) realizaram moagem do cimento e também obtiveram aumentos na resistência à compressão em suas amostras. Com aumento da área superficial dos grãos existe o aumento da atividade química na hidratação do cimento (FEDIUK, 2016) aumentando o grau de hidratação que por consequência promovem o aumento da resistência mecânica do material, com isto é verificado que nos ensaios de calorimetria (vide subitem 4.6) onde o aumento do calor total liberado é promovido pelo aumento do grau de hidratação do cimento promovendo ganho de resistência.

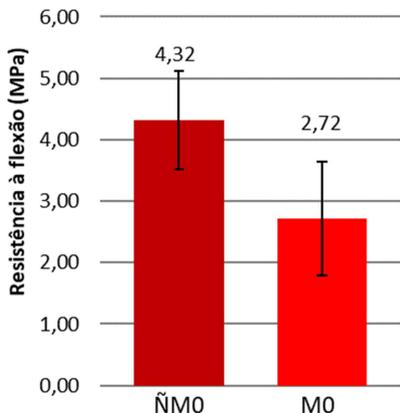
Gráfico 51 – Valores médios e desvios padrões das resistências à compressão das amostras ÑM0 e M0.



Fonte: Autor (2018).

Na resistência à flexão das amostras sem NTC (gráfico 52) houve uma redução significativa devido à moagem. Para Lima (2017) não foi constatada diferença significativa entre as resistências à flexão das amostras moídas e não moídas.

Gráfico 52 – Valores médios e desvios padrões das resistências à flexão das amostras ÑM0 e M0.

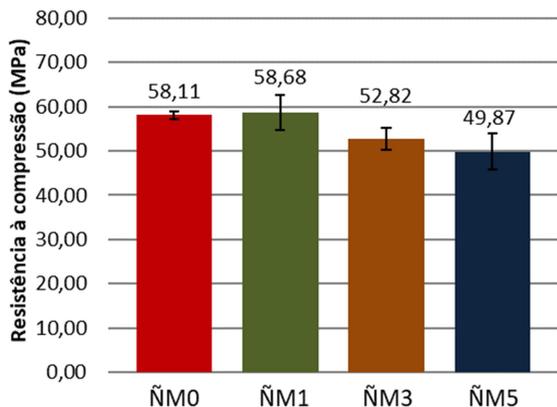


Fonte: Autor (2018).

4.7.2 Efeito da incorporação de NTC

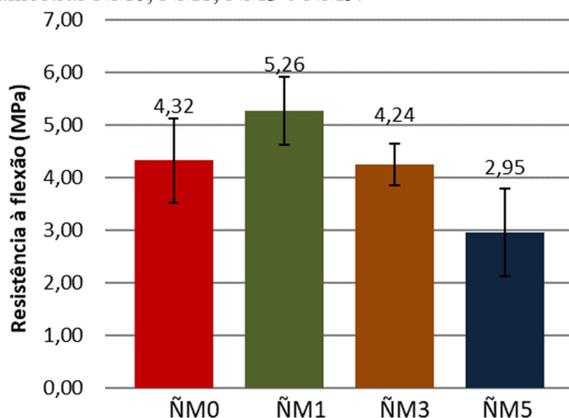
Se a adição de 0,1% de NTCs nos materiais não moídos não afetou a resistência à compressão, maiores teores reduzem-na significativamente (gráfico 53). No caso da resistência à flexão (gráfico 54), foi constatada a mesma tendência. Esta redução pode estar vinculada à falta de dispersão dos NTCs no material não moído.

Gráfico 53 – Valores médios e desvios padrões das resistências à compressão das amostras ÑM0, ÑM1, ÑM3 e ÑM5.



Fonte: Autor (2018).

Gráfico 54 – Valores médios e desvios padrões das resistências à flexão das amostras ÑM0, ÑM1, ÑM3 e ÑM5.

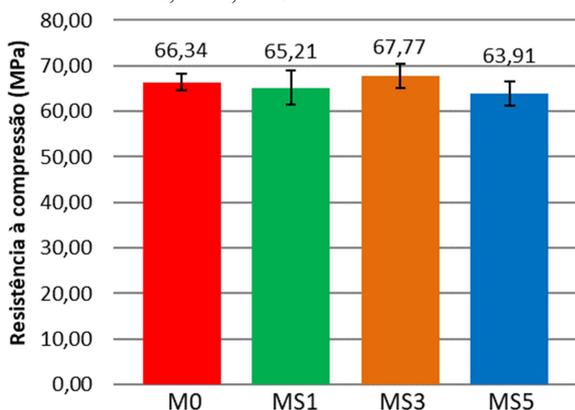


Fonte: Autor (2018).

Apesar das variações verificadas no gráfico 55, não foi possível detectar diferença significativa entre os valores médios das resistências à compressão das amostras moídas separadamente.

No caso da resistência a flexão (gráficos 56) há um incremento em MS1, com elevação em até 47,8%, e depois decresce até MS5, mas ainda superior à M0 em 38,2%.

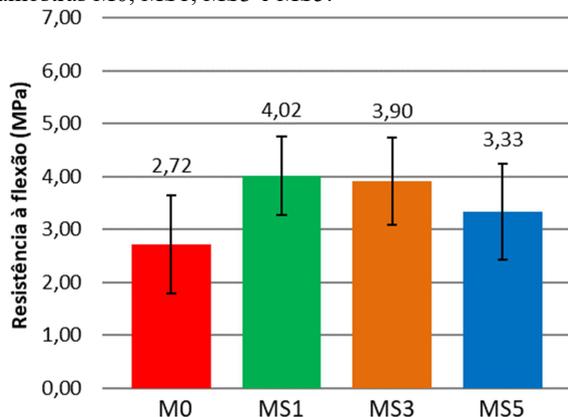
Gráfico 55 – Valores médios e desvios padrões das resistências à compressão das amostras M0, MS1, MS3 e MS5.



Fonte: Autor (2018).

Mohsen et al. (2016) também realizaram dispersão mecânica de NTC, através do aumento da duração da mistura em argamassadeira, onde o aumento na resistência à flexão foi de 44,1%. É constatado que o aumento de MS1 em relação ao M0 foi de 47,8%.

Gráfico 56 – Valores médios e desvios padrões das resistências à flexão das amostras M0, MS1, MS3 e MS5.



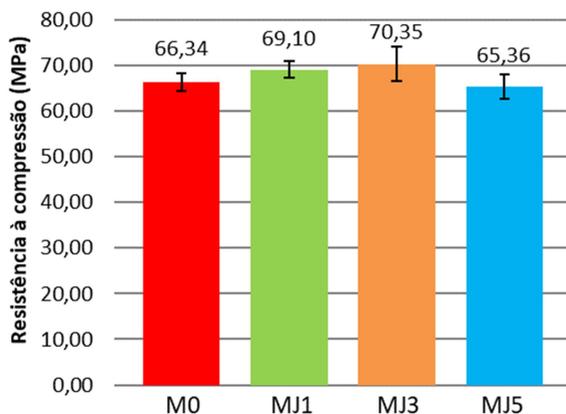
Fonte: Autor (2018).

4.7.3 Efeito da moagem de cimento com NTC

A comparação entre MS e MJ promoveu algumas diferenças significativas nas resistências à compressão e não promoveu diferenças significativas na resistência à flexão, entretanto quando avaliado com o sistema geral é perceptível que houve melhorias evidentes com MJ1 e MJ3 e redução com MJ5.

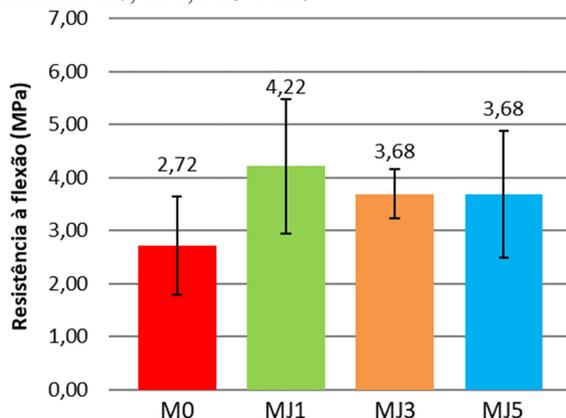
No gráfico 57 é possível verificar a elevação do valor médio da resistência à compressão com o aumento do teor de NTCs até 0,3%. Foi observada a elevação da resistência à flexão quando incorporado NTC moído juntamente, entretanto o teor de 0,1% de NTC apresentou resistência maior se comparado com teores superiores de NTC (gráfico 58).

Gráfico 57 – Valores médios e desvios padrões das resistências à compressão das amostras M0, MJ1, MJ3 e MJ5.



Fonte: Autor (2018).

Gráfico 58 – Valores médios e desvios padrões das resistências à flexão das amostras M0, MJ1, MJ3 e MJ5.



Fonte: Autor (2018).

4.7.4 Análise parcial

O processo de moagem elevou significativamente a resistência à compressão, este efeito é atribuído ao aumento da solubilização e reações das amostras moídas onde houve a fragmentação dos grãos de cimento, aumentando a quantidade de produtos de hidratação. Entretanto, diferente do que se esperava o aumento da resistência à

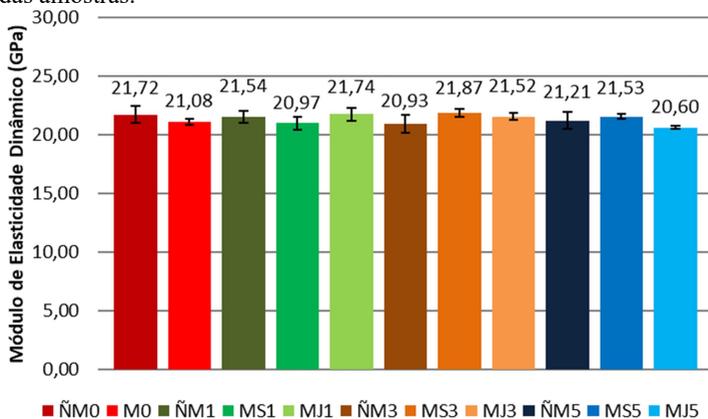
compressão não promoveu o aumento proporcional da resistência à flexão, a moagem promoveu a redução da resistência à flexão podendo estar associada à porosidade do material.

No caso da incorporação de NTC, o material não moído apresentou redução nos valores médios da resistência à compressão e flexão com o aumento do teor de NTC. O processo de moagem conjunta possibilitou aumento da resistência das amostras, onde foi possível obter ganhos significativos na resistência à compressão para todos os teores de NTC sendo máxima para 0,3% de NTCs para ambos os processos de dispersão mecânica; Já na resistência à flexão, a moagem conjunta promoveu pouca diferença comparando com os materiais moídos separadamente, ambas máximas em 0,1% de NTC.

4.8 MÓDULO DE ELASTICIDADE DINÂMICO

Os resultados das medidas de módulo de elasticidade dinâmico são apresentados no gráfico 59. Estatisticamente a única diferença significativa está na soma das ações da moagem e dos NTCs onde ficou mais evidente quando comparados os módulos de elasticidade dinâmicos de ÑM0 com 21,72 GPa e MJ5 com 20,60 GPa sendo que a redução atingiu 5,2%. Quando avaliados isoladamente, o processo de moagem e a incorporação de NTCs não geraram diferenças significativas.

Gráfico 59 – Médias e desvios padrões dos módulos de elasticidade dinâmicos das amostras.



Fonte: Autor (2018).

4.8.1 Análise parcial

Não houve variações significativas nos módulos de elasticidade dinâmicos das amostras devido ao processo de moagem e à incorporação de NTC quando avaliados isoladamente, entretanto com a ação conjunta das duas variáveis foi possível verificar uma pequena, mas significativa, redução do módulo de elasticidade.

Apesar das pequenas variações, foi possível comparar a evolução do módulo de elasticidade devido à incorporação de NTCs com as resistências à compressão e à flexão, onde o módulo de elasticidade: reduziu com o aumento do teor de NTC para os materiais não moídos; aumentou com até 0,3% de NTC para os materiais moídos separadamente; e aumentou com até 0,1% de NTC para os materiais moídos em conjunto. Estes comportamentos são os mesmos da resistência à flexão e muito parecidos com a resistência à compressão.

Nos gráficos de Rhee e Roh (2013) também foi possível constatar apenas redução do módulo de elasticidades para as amostras de concreto e NTC não dispersas. Entretanto os autores relataram diferenças não significativas nas amostras que passaram pelos processos de dispersão dos nanomateriais.

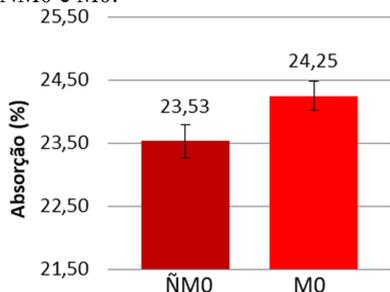
4.9 ABSORÇÃO POR IMERSÃO

A absorção, o índice de vazios e as massas específicas das amostras secas, saturadas e reais são apresentados em forma gráfica quando abordado o efeito promotor de variações entre as amostras.

4.9.1 Efeito da moagem

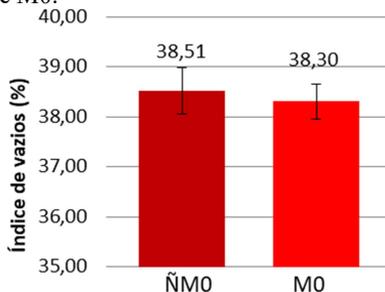
A absorção é formada pela interconectividade dos poros e está diretamente ligada à porosidade das amostras sendo o aumento da absorção uma característica não desejada devido à possível redução da resistência mecânica e redução da durabilidade do material por facilitar a entrada de agentes agressivos (OLDER, 1998). Entretanto mesmo com a elevação da absorção de M0 que foi 0,72% superior ao ÑM0 (gráfico 60) e a diferença não significativa da moagem no índice de vazios (gráfico 61), não foi observada redução da resistência à compressão.

Gráfico 60 – Valores médios e desvios padrões das absorções por imersão ÑM0 e M0.



Fonte: Autor (2018).

Gráfico 61 – Valores médios e desvios padrões dos índices de vazios de ÑM0 e M0.

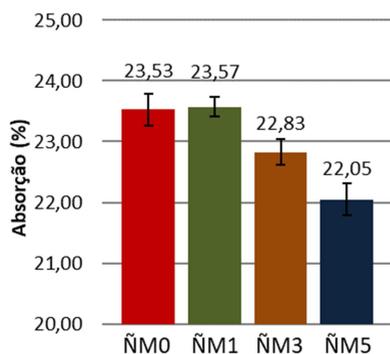


Fonte: Autor (2018).

4.9.2 Efeito da incorporação de NTC

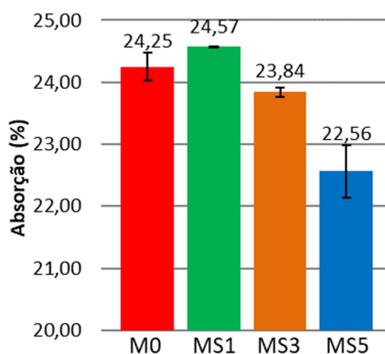
É possível verificar que com o aumento do teor de NTC, independente de execução ou não de moagem, a absorção por imersão dos materiais é significativamente reduzida onde o material menos absorvente é o ÑM5 com média de 22,05%, uma redução de 1,48% em relação ao ÑM0 (gráfico 62). Para os materiais moídos a redução máxima da absorção também ocorreu com aumento do teor de NTC, onde MS5 obteve 22,56%, uma redução de 1,69% em relação ao M0 (gráfico 63).

Gráfico 62 – Valores médios e desvios padrões das absorções por imersão ÑM0, ÑM1, ÑM3 e ÑM5.



Fonte: Autor (2018).

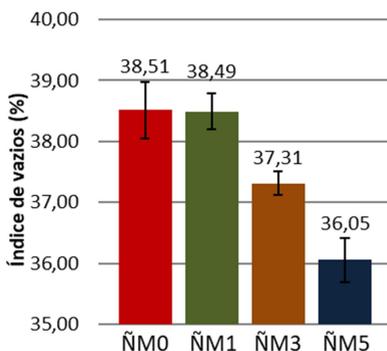
Gráfico 63 – Valores médios e desvios padrões das absorções por imersão M0, MS1, MS3 e MS5.



Fonte: Autor (2018).

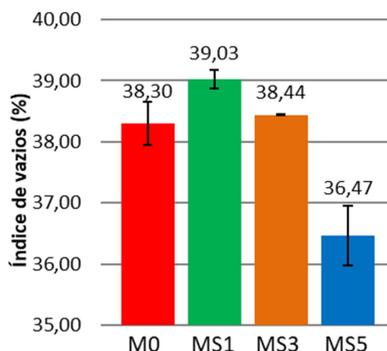
Da mesma forma, o índice de vazios apresenta significativa redução com o aumento de teor do NTC, seja para materiais moídos ou para materiais não moídos (gráfico 64). O menor índice de vazios foi apresentado por ÑM5 com 36,05%, uma redução de 2,46% em relação à ÑM0. As reduções com a incorporação de NTC apresentam uma redução maior no índice de vazios para os materiais não moídos que para os materiais moídos separadamente, sendo que a redução máxima para os materiais moídos separadamente foi para MS5 de 1,83% em relação à M0 (gráfico 65).

Gráfico 64 – Valores médios e desvios padrões dos índices de vazios de ÑM0, ÑM1, ÑM3 e ÑM5.



Fonte: Autor (2018).

Gráfico 65 – Valores médios e desvios padrões dos índices de vazios de M0, MS1, MS3 e MS5.



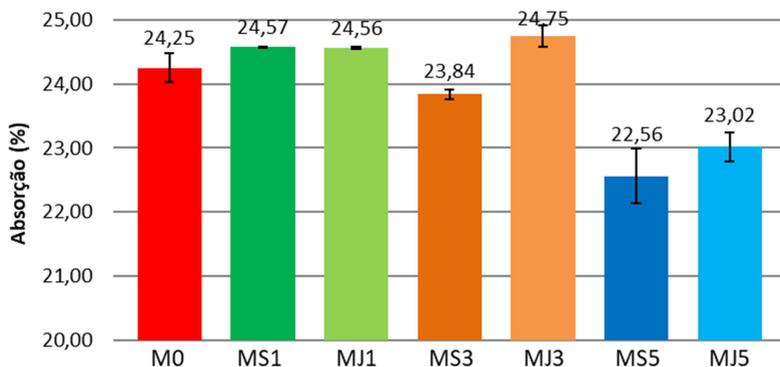
Fonte: Autor (2018).

Conforme verificado anteriormente, a moagem eleva a absorção dos corpos de prova com apenas cimento. Com a incorporação de NTCs, o aumento da formação de produtos hidratados verificados na calorimetria, reduz significativamente a absorção e o índice de vazios do material. Não foi possível associar diretamente as absorções dos materiais com suas resistências mecânicas, porque a redução de poros permeáveis reduz a absorção do material, mas os poros impermeáveis e o efeito ponte dos NTCs também influenciam na resistência mecânica do material e não são medidos no ensaio de absorção por imersão.

4.9.3 Efeito da moagem de cimento com NTC

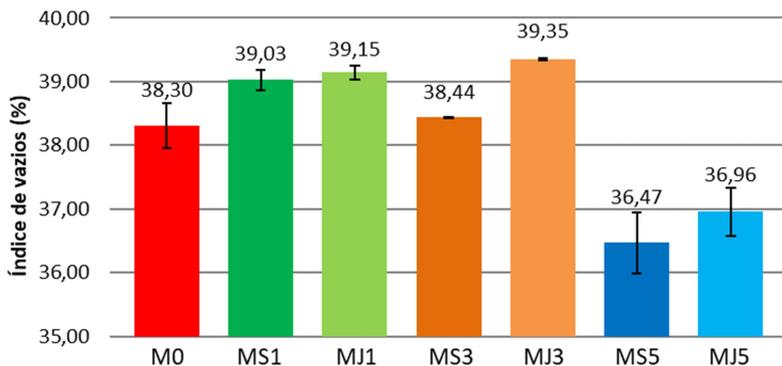
Tanto para absorção por imersão (gráfico 66) quanto para o índice de vazios (gráfico 67), a única diferença significativa detectada entre MS e MJ foi de MS3 para MJ3 com aumento de 0,94% de absorção e 0,95% para o índice de vazios. Quando comparados os materiais moídos juntos com M0 as diferenças significativas ocorrem em MJ5 que reduziu sua absorção e índice de vazios em 1,23% e 1,34%, respectivamente.

Gráfico 66 – Valores médios e desvios padrões das absorções por imersão M0, MS1, MJ1, MS3, MJ3, MS5, MJ5.



Fonte: Autor (2018).

Gráfico 67 – Valores médios e desvios padrões dos índices de vazios de M0, MS1, MJ1, MS3, MJ3, MS5, MJ5.



Fonte: Autor (2018).

Não foi possível associar a absorção e o índice de vazios das amostras dos materiais moídos em conjunto, com suas resistências mecânicas. Podendo estar relacionado com a superioridade do calor total liberado em 72h de MJ5 em relação ao MS5, com mais calor liberado, maior a quantidade de produtos hidratados formados conferindo maior resistência ao material.

4.9.4 Análise parcial

O processo de moagem propiciou a elevação da absorção de água dos corpos de prova.

O aumento do teor de NTC, quando analisados os materiais não moídos, promoveu redução da absorção e índice de vazios. De maneira análoga, o aumento do teor de NTCs nos materiais moídos reduziu a absorção e o índice de vazios, onde os teores de 0,5% de NTC obtiveram os valores mínimos. Desta forma, a incorporação de NTC promoveu a redução na quantidade de vazios nas amostras, onde estes foram eliminados acrescentando matriz cimentícia ou substituídos por vazios impermeáveis. Por fim, a incorporação de NTC nas amostras propiciou o aumento da impermeabilidade do material.

Quando relacionadas as propriedades de transporte com propriedades mecânicas, é verificado que a moagem eleva a absorção, reduz o índice de vazios assim como eleva a resistência à compressão. Esta observação diverge do entendimento geral de que materiais mais resistentes são menos porosos, entretanto é estimado que o fator que obteve mais influência na resistência foi o aumento da superfície para hidratação dos grãos que gerou o aumento do calor total liberado em 72h que significa um aumento na quantidade de produtos hidratados formados.

Com relação à incorporação de NTCs o teor de 0,5% de NTC obteve valores mínimos de absorção e índice de vazios, entretanto a resistência não foi máxima para este teor. Esta divergência pode estar associada à nucleação dos nanomateriais e ao aumento dos produtos hidratados gerando a redução da permeabilidade, em contrapartida as baixas resistências obtidas ocorreram devido à dispersão insuficiente dos NTCs, mantendo aglomerados com possíveis vazios impermeáveis no compósito.

Com relação à comparação entre as amostras MS e MJ, é possível verificar que para as amostras MJ houve elevações nas absorções e

índice de vazios, o que pode indicar que o processo de MJ aumentou a quantidade de poros permeáveis quando comparada com MS.

5 CONCLUSÃO

A dispersão mecânica de NTCs foi intensivamente estudada e suas referências puderam nortear a definição de parâmetros para que danos excessivos ou quantidades exorbitantes de NTCs não fossem utilizados. Após a definição dos parâmetros e do programa experimental se procedeu com a preparação das amostras dos materiais. Na formação da distribuição granulométrica, o processo de moagem não apenas fragmentou as partículas de cimento, como também promoveu a aglomeração das partículas de gipsita através da pelicularização. Entretanto com os teores de 0,1 e 0,3% de NTC houve redução da aglomeração de partículas durante a moagem.

Nas pastas de cimento, a moagem gerou maior liberação de calor nas etapas inicial e de aceleração e menores durações no período de indução e na etapa de aceleração. A incorporação de NTCs aumenta a liberação de calor no estágio inicial e diminui a duração do período de indução, quando comparado com o cimento sem NTC. Quando os materiais foram moídos separadamente, o período de aceleração apresenta maior liberação de calor, entretanto, quando o cimento é moído junto com o NTC, a liberação de calor no período de aceleração é maior que todas as outras amostras.

As análises de DRX, FT-IR e ATD/TG do material anidro mostram que a moagem promove desidratação da gipsita se transformando em hemidrato, desidratação da portlandita e mudança na estrutura do hemidrato. Na visualização pelo MET, foi constatado que os NTCs têm sua estrutura degradada devido ao processo de moagem. Não foi identificada variação na composição do cimento ou ativação mecânica devido à incorporação de NTCs, entretanto, os ensaios de ATD/TG e FT-IR mostram que o cimento moído junto com NTC apresentou menor degradação de compostos como gipsita e hemidrato quando comparado com os mesmos materiais moídos separadamente, revelando que o NTC influencia no processo de moagem do cimento.

No FT-IR foi possível constatar uma maior quantidade de ligações C=C nos materiais não moídos. Já para os materiais moídos juntamente foi observada uma quantidade maior de ligações C=C que nos materiais moídos separadamente, indicando que os materiais moídos separadamente provocam mais danos nas ligações sp^2 dos NTCs. Danos nos NTCs também são visualizados através do MET, onde os materiais moídos separadamente possuem NTCs com mais degradações e rupturas se comparados com os materiais moídos em conjunto.

Avaliando a evolução das resistências mecânicas, os teores 0,1% e 0,3% de NTC promoveram máxima resistência à flexão e à compressão aos 28 dias, respectivamente. Já avaliando o processo de moagem, a dispersão mecânica conjunta se mostrou mais eficiente na elevação da resistência à compressão e à flexão que a dispersão mecânica promovida separadamente.

Nas propriedades de transporte, o aumento do teor de NTCs promoveu redução significativa da absorção e do índice de vazios dos materiais. Estes efeitos são condizentes com a promoção da nucleação na hidratação do cimento pelos nanomateriais. O processo de moagem aumentou a absorção do corpo de prova de cimento, o que refletiu no aumento da absorção e no índice de vazios das amostras moídas separadamente e em conjunto.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Dispersar cimento com NTC em frasco e bolas com material mais denso que água e reduzir o tempo de dispersão;
- Avaliar a dispersão dos materiais em via úmida, com fluido que não hidrate o cimento ou gere risco de segurança;
- Avaliar os efeitos de dispersão com a substituição parcial ou total do diâmetro das bolas utilizadas para dispersão;
- Estudar a utilização de NTCs quimicamente funcionalizados.

REFERÊNCIAS

ABDEL GAWWAD, H. A.; ABD EL-ALEEM, S.; OUDA, A. S. Preparation and characterization of one-part non-Portland cement, **Ceramics International**, v. 42, p. 200-228, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5739**: Concreto – Ensaios de compressão em corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118**: Projetos de Estruturas de Concreto - Procedimento. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13279**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11578**: Cimento Portland composto. Rio de Janeiro, 1997.

ATALAY, S.; ADIGUZEL, H. I.; ATALAY, F. Infrared absorption study of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$, **Materials Science and Engineering**, v. A304-306, p. 796-799, 2001.

AZEVEDO, N. H.; GLEIZE, P. J. P. Effect of silicone carbide nanowhiskers on hydration and mechanical properties of a Portland cement paste, **Construction and Building Materials**, v. 169, p. 388-395, 2018.

BAI, L.; LIANG, H.; CRITTENDEN, J.; QU, F.; DING, A.; MA, J.; DU, X.; GUO, S.; LI, G. Surface modification of UF membranes with

functionalized MWCNT to control membrane fouling by NOM fractions, **Journal of Membrane Science**, v. 492, p. 400-411, 2015.

BARATHI, P.; KUMAR, A. S. Quercetin tethered pristine-multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrode as an efficient electrochemical detector for flow injection analysis of hydrazine in cigarette tobacco samples, **Electrochimica Acta**, v. 135, p. 1-10, 2014.

BARBOSA, W.; RAMALHO, R. D'P. Influence of gypsum fineness in the first hours of cement paste: Hydration kinetics and rheological behavior, **Construction and Building Materials**, v. 184, p. 304-310, 2018.

BATISTON, E. R. **Estudo explanatório dos efeitos de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina.

BATISTON, E. R. **Incorporação de nanotubos de carbono em matriz de cimento Portland**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina.

BALÁŽ, P. **Mechanochemist-ry in Nanoscience and Minerals Engineering**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.

BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review, **Materials Science and Engineering B**, v. 119, p. 105-118, 2005.

BERGOLD, S. T.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. Mechanically activated alite: New insights into alite hydration, **Cement and Concrete Research**, v. 76, p. 202-211, 2015.

BETHUME, D. S.; KIANG, C. H.; DE VRIES, M. S.; GORMAN, G.; SAVOY, R.; VAZQUEZ, J.; BEYERS, R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, **Nature**, v. 363, 605-607, 1993.

BOUAZIZ, A.; HAMZAOU, R.; GUESSASMA, S.; LAKHAL, R.; ACHOURA, D.; LEKLOU, N. Efficiency of high energy over conventional milling of granulated blast furnace slag powder to improve mechanical performance of slag cement paste, **Powder Technology**, v. 308, p. 37-46, 2017.

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

CAUDURO, F. **Estudo da incorporação de nanotubos de carbono e nanosilica em pasta de cimento Portland**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina.

CAILLAHUA, M. C. **Avaliação técnica para uso do gesso FGD como aditivo retardador do tempo de pega em cimento Portland**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CANUT, M. M. C. **Estudo de Viabilidade do uso do resíduo fosfogesso como material de construção**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais.

CHAIPANICH, A.; NOCHAIYA, T.; WONGKEO, W.; TORKITTIKUL, P. Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes-fly ash cement composites, **Materials Science and Engineering A**, v. 527, p. 1063-1067, 2010.

CHEN, L.; XIE, H. Surfactant-free nanofluids containing double- and single-walled carbon nanotubes functionalized by a wet-mechanochemical reaction, **Thermochimia Acta**, v. 497, p. 67-71, 2010.

CHEN, Z.; LIM, J. L. G.; YANG, E. Ultra high performance cement-based composites incorporating low dosage of plasma synthesized carbon nanotubes, **Materials and Design**, v. 108, p. 479-487, 2016.

CHEAP TUBES INC. Disponível em: <<https://www.cheaptubes.com/product-category/multi-walled-carbon-nanotubes/>>. Acesso em 23 de fevereiro de 2017.

CINCOTTO, M. A. **Reações de hidratação e pozolânicas**. In: ISAIA, G. C. (Org.). *Concreto: ciência e tecnologia*. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 381-413.

CLIFTON, J. R. Thermal analysis of calcium sulfate dehydrate and supposed α and β forms os calcium sulfate hemihydrate form 25 to 50°C, **Journal of Research**, v. 76A, p. 41-49, 1972.

COLLIER, N. C. Transition and decomposition temperatures of cement phase – a collection of thermal analysis data, **Ceramics-Silikáty**, v. 60 (4), p. 338-343. 2016.

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

COMPTECH. Disponível em: <<http://comptech.compres.us/tools/jcpds/>>. Acesso em 07 de abril de 2017.

DANOGLIDIS, P. A.; KONSTA-GDOUTOS, M. S.; GDOUTOS, E. E.; SHAH, S. P. Strength, energy absorption capability and self-sensing properties of multifunctional carbon nanotube reinforced mortars, **Construction and Building Materials**, v. 120, p. 265-274, 2016.

DOBZEAŃSKI, L. A.; MACEK, M.; TOMICZEK, B.; NUCKOWSKI, P. M.; NOWAK, A. J. The influence of the dispersion method on the microstructure and properties of MWCNTs/AA6061 composites, **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 61, p. 1229-1234, 2016.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. Physics of carbon nanotubes, **Carbon**, v. 33(7), p. 883-89, 1995.

ELKASHEF, M.; WANG, K.; ABOU-ZEID, M. N. Acid-treated carbon nanotubes and their effects on mortar strength, **Frontiers of Structural and Civil Engineering**, v. 10(2), p. 180-188, 2016.

ENGELSEN, C. J. Quality improvers in cement making – State of the art, **COIN Project P1 Advanced cementing materials - report 2**, 24 p., 2008.

FARAHAMI, B. V.; BEHBAHANI, G. R.; JAVADI, N. Functionalized Multi Walled Carbon Nanotubes as a Carrier for Doxorubicin: Drug Adsorption Study and Statistical Optimization of Drug Loading by Factorial Design Methodology, **Sociedade Brasileira de Química**, v. 27(4), p. 694-705, 2016.

FEDIUK, R. S. Mechanical activation of construction binder materials by various mills, **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, 125, p. 1-7, 2016.

FORRÓ, L.; GAAL, R.; GRIMALDI, C.; MIONIĆ, M.; RIBIČ, P. R.; SMAJDA, R.; MAGREZ, A. Tuning the length dispersion of multi-walled carbon nanotubes by ball milling, **AIP Advances**, v. 3, 092117, p. 1-7, 2013.

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

FÖLDVÁRI, M. **Handbook of thermogravimetric system of mineral and its use in geological practice**, Geological Institute of Hungary, v. 213, 178 p., 2011.

FRÖLICH, L.; WADSÖ, L.; SANDBERG, P. Using isothermal calorimetry to predict one day mortar strengths, **Cement and Concrete Research**, v. 88, p. 108-113, 2016.

GABROVŠEK, R.; VUK, T.; KAUČIČ, V. Evaluation of the hydration of Portland cement containing various carbonates by means of thermal analysis, **Acta Chimica Slovenica**, v. 53, p. 159-165, 2006.

GALVÁN-RUIZ, M.; HERNÁNDEZ, J.; BAÑOS, L.; NORIEGA-MONTES, J.; RODRÍGUEZ-GARCÍA, M. E. Characterization of calcium carbonate, calcium oxide, and calcium hydroxide as starting point to the improvement of lime for their use in construction, **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 21-11, p. 694-698, 2009.

GARDET, J. J.; GUILHOT, B.; SOUSTELLE, M. The influence of water vapour on the transformation of γ calcium sulphate anhydrite to β anhydrite, **Cement and Concrete Research**, v. 6, p. 193-200, 1976.

GHOSH, S. N. **Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing**. 2ª edição. India: Tech Books International, 813 p., 2002.

GLEIZE, P. J. P. **Elaboration de nitrure de bore filamentaire**. 1991. Tese de Doutorado, Institut National Polytechnique de Grenoble, França.
GLEIZE, P. J. P. **A nanotecnologia aplicada a materiais cimentícios**. Palestra, XI Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído – ENTAC 2006, ANTAC, Florianópolis, Santa Catarina, 2006.

GLEIZE, P. J. P. Nanotecnologia de materiais de construção civil, **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**, In: Isaia, G. C. (Org.), São Paulo: IBRACON, 2007. v. 2. cap. 50, p. 1659-1685.

GLEIZE, P. J. P. **Nanociência e Nanotecnologia dos Materiais Cimentícios**. Capítulo 51. 2008. In: Isaia G. C. (Org.).

GORRASI, G.; SORRENTINO, A. Mechanical milling as a technology to produce structural and functional bio-nanocomposites, **Green Chemistry**, v. 17, p. 2610-2625, 2015.

GOSWAMI, G.; MOHAPATRA, B.; PANDA, J. D. Gypsum dehydration during comminution and its effect on cement properties, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73 (3), p. 721-723, 1990.

GOVINDARAJAN, D.; GOPALAKRISHNAN, R. Spectroscopic Studies on Indian Portland Cement Hydrated with Distilled Water and Sea Water, **Frontiers in Science**, v. 1(1), p. 21-27, 2011.

GUZZO, P. L.; SANTOS, J. B.; DAVID, R. C. Particle size distribution and structural changes in limestone ground in planetary ball, **International Journal of Mineral Processing**, v. 126, p. 41–48, 2014.

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

HAMZAOUI, R.; BOUCHENAF, O.; GUESSASMA, S.; LEKLOU, N.; BOUZAIZ, A. The sequel od modified fly ashes using high energy ball milling on mechanical performance of substituted past cement, **Materials and Design**, v. 90, p. 29-37, 2016.

HILDING, J.; GRULKE, E. A.; ZHANG, Z. G.; LOCKWOOD, F. Dispersion of carbon nanotubes in liquids, **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 24, n. 1, p. 1-41, 2003.

HOU, P.; LIU, C.; CHENG, H. Purification of carbon nanotubes, **Carbon**, v. 46, n. 15, p. 2003-2025, 2008.

HUANG, H.; YE, G.; DAMIDOT, D. Characterization and quantification of self-healing behaviors of microcracks due to further hydration in cement paste, **Cement and Concrete Research**, v. 52, p. 71-81, 2013.

HUGHES, T. L.; METHVEN, C. M.; JONES, T. G. J.; PELHAM, S. E. FLETCHER, P.; HALL, C. Determining cement composition Fourier transform infrared spectroscopy, **Advanced Cement Base Materials**, v. 2, p. 91-104, 1995.

ITAMBÉ CIMENTOS. Disponível em: <<http://www.cimentoitambe.com.br/produtos/cp-ii-f-32/>>. Acesso em 29 de dezembro de 2016.

JACYNA-ONYSZKIEWICZ, I.; GRUNWALD-WYSPIANSKA, M.; KACZMAREK, W. IR studies of the phase transformation of $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ by magnetomechanical activation., **Journal de Physique IV**, v. 07, C1, p. 615-616, 1997.

JANG, S.; KAWASHIMA, S.; YIN, H. Influence of carbon nanotube clustering on mechanical and electrical properties of cement pastes, **Materials**, v. 9, 220, 11 p., 2016.

JUNG, W. R.; CHOI, J. H.; LEE, N.; SHIN, K.; MOON, J. H.; SEO, Y. S. Reduced damage to carbon nanotubes during ultrasound-assisted dispersion as a result of supercritical-fluid treatment, **Carbon**, v. 50, p. 633-636, 2012.

KAUR, A.; SINGH, I.; KUMAR, A.; RAO, P. K.; BHATNAGAT, P. K. Effect of physicochemical properties of analyte on the selectivity of polymethylmethacrylate: Carbon nanotube based composite sensor for detection of volatile organic compounds, **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 41, p. 26-31, 2016.

KIHARA, Y.; CENTURIONE, S. L.. O cimento Portland. In: Concreto – **Ensino, Pesquisa e Realizações**. Editor, Geraldo C. Isaia. 1º Edição, v. 01. Editora Ibracon. São Paulo. 2005. p. 295-343.

KONSTA-GDOUTOS, M. S.; METAXA, Z. S.; SHAH, S. P. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials, **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 1052-1059, 2010.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C. C60: Buckminsterfullerene, **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162-163, 1985.

KWASNY, J.; BASHEER, P. A. M.; RUSSELL, M. I.; DOHERTY, W.; OWNERS, K.; WARD, N. CO₂ sequestration in cement-based materials during mixing process using carbonated and gaseous CO₂, 4^o **International Conference on the Durability of Concrete Structure**, Purdue University, 8 p., 2014.

LANE, M. D. Mid-infrared emission spectroscopy of sulfate and sulfate-bearing minerals, **American Mineralogist**, v. 92, p. 1-18, 2007.

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

LI, W.; JI, W.; WANG, Y.; LIU, Y.; SHEN, Y.; XING, F. Investigation on the mechanical properties of a cement-based material containing carbon nanotube under drying and freeze-thaw conditions, **Materials**, v. 8, p. 8780-8792, 2015.

LIMA, C. J. O. **Dispersão da nanossílica no cimento Portland**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina.

LIU, F.; ZHANG, X.; CHENG, J.; TU, J.; KONG, F.; HUANG, W.; CHEN, C. Preparation of short carbon nanotubes by mechanical ball milling and their hydrogen adsorption behavior, **Carbon**, v. 41, p. 2527-2532, 2003.

LIU, Z. Y.; XU, S. J.; XIAO, B. L.; XUE, P.; WANG, W. G.; MA, Z. Y. Effect of ball-milling time on mechanical properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites, **Composites: Part A**, v. 43, p. 2161-2168, 2012.

LU, K. L.; LAGO, R. M.; CHEN, Y. K.; GREEN, M. L. H.; HARRIS, P. J. F.; TSANG, S. C. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound, **Carbon**, v. 34, p. 814-816, 1996.

LU, L.; OUYANG, D.; XU, W. Mechanical Properties and durability of ultra high strength concrete incorporating multi-walled carbon nanotubes, **Materials**, v. 9, 419, 11 p., 2016.

LUO, Z. P.; KOO, J. H. Quantitative study of the dispersion degree in carbon nanofiber/polymer and carbon nanotube/polymer nanocomposites, **Materials Letters**, v. 62, p. 3493-3496, 2008.

MA, P.; SIDDIQUI, N. A.; MAROM, G.; KIM, J. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review, **Composites: Part A**, Volume 41, p. 1345-1367, 2010.

MAI, E. F. **Síntese de catalisadores de cobalto suportados em nanotubos de carbono e sua aplicação na reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio**. 2011. Dissertação (Mestrado em

Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MAKAR, J. M.; CHAN, G. W. Growth of cement hydration products on single walled carbon nanotubes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 6, p. 1303-1310, 2009.

MAKAR, J.; MARGESON, J.; LUH, J. **Carbon nanotube/cement composites-early results and potential application**. 3rd International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications, p. 1–10, Vancouver, Canada, 2005.

MANZUR, T.; YAZDANI, N. Optimum Mix Ratio for Carbon Nanotubes in Cement Mortar, **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 19(5), p. 1405-1412, 2015.

MANZUR, T.; YAZDANI, N.; EMON, M. A. B. Potential of carbon nanotubes reinforced cement composites as concrete repair material, **Journal of Nanomaterials**, Article ID 1421959, 10 p., 2016.

MARCHIORI, R. **Produção por amblação a laser e caracterização de nanotubos de carbono**. 2007. 209 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina.

MARCHISIO, S. **Composite materials reinforced by carbono nanotubes**. 2013. Tese (Ph.D. thesis) – Dottorato di Ricerca in Scienza e Tecnologia dei Materiali, Politecnico di Torino, Itália.

MARCONDES, C. G. N. **Adição de nanotubos de carbono em concretos de cimento Portland – Absorção, permeabilidade, penetração de cloretos e propriedades mecânicas**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná.

MARSHALL, M. W.; POPA-NITA, S.; SHAPTER, J. G. Measurement of functionalised carbon nanotube carboxylic acid groups using a simple chemical process, **Carbon**, v. 44, p. 1137-1141, 2006.

MATCH! 3. Disponível em: <www.crystalimpact.com/match/>. Acesso em: 18 de novembro de 2017.

MEHTA, K.; MONTEIRO, P. **Concreto – Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 3ª edição. São Paulo – SP. Editora Ibracon, 2008.

MEJEOUMOV, G. G. Improved cement quality and grinding efficiency by means of closed mill circuit modeling. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Office of Graduate Studies of Texas A&M University, Texas.

MELO, D. C. P. **Processo de calcinação da gipsita/resíduo em um forno rotativo contínuo para produção de gesso beta reciclável**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

MENDOZA, O.; SIERRA, G.; TOBÓN, J. I. Influence of superplasticizer and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on the stability of functionalized multi-walled carbon nanotubes dispersions for cement composites applications, **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 771-778, 2013.

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

MOLLAH, M. Y. A.; HESS, T. R.; TSAI, Y.N.; COCKE, D. L. An FTIR and XPD investigations of the effects of carbonation on the solidification/stabilization of cement based systems-Portland type V with zinc, **Cement and Concrete Research**, v. 23, p. 773-784, 1993.

MOSTAFA, N. Y.; BROWN, P. W.: Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry. **Thermochimica Acta**, Vol. 435, Issue 2, p. 162-167, 2005.

MOTTA, E. V. **Caracterização de argamassas de edificações históricas de Santa Catarina**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de

Construção Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina.

MUCSI, G.; RÁCZ, Á.; MÁDAI, V. Mechanical activation of cement in stirred media mill, **Powder Technology**, v. 235, p. 163-172, 2013.

MUNIR, K. S.; WEN, C. Deterioration of the strong sp^2 carbon network in carbon nanotubes during the mechanical dispersion processing - A review, **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 0, p. 1-20, 2016.

MUNIR, K. S.; LI, Y.; QIAN, M.; WEN, C. Identifying and understanding the effect of milling energy on the synthesis of carbon nanotubes reinforced titanium metal matrix composites, **Carbon**, v. 99, p. 384-397, 2016.

MUNKHBAYAR, B.; NINE, Md. J.; JEOUN, J.; BAT-ERDENE, M.; CHUNG, H.; JEONG, H. Influence of dry and wet ball milling on dispersion characteristics of the multi-walled carbon nanotubes in aqueous solution with and without surfactant, **Powder Technology**, v. 234, p. 132-140, 2013.

MUSSO, S.; TULLIANI, J. M.; FERRO, G.; TAGLIAFERRO, A. Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites, **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1985-1990, 2009.

NANOSTRUCTURED & AMORPHOUS MATERIALS INC.
Disponível em:
<<http://www.nanoamor.com/inc/pdetail?v=1&pid=1846>>. Acesso em:
13 de março de 2017.

NAZARI, A.; RIAHI, S. The effects of ZnO_2 nanoparticles on strength assessments and quart permeability of concrete in different curing media, **Materials Research**, v. 14 (2), p. 178-188, 2011.

OBERLIN, A.; ENDO, M.; KOYAMA, T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, **Journal of Crystal Growth**, v. 32, n. 3, p. 335-349, 1976.

OLDER, I. Hydration, setting and hardening of Portland cement, In: Peter C. Hewlett (Ed.) **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, Editora: Elsevier, London, 4^a ed, p.241-297, 1998.

OLIVAS-ARMENDÁRIZ, I.; SANTOS-RODRÍGUEZ, E.; CORREA-ESPINOZA, S.; DOMÍNGUEZ-DOMÍNGUEZ D.-S.; MÁRQUEZ-MÉNDEZ, I.; MENDOZA-DUARTE, M.; CHAVARRÍA-GAYTÁN, M.-C.; MARTEL-ESTRADA, S.-A. Evaluation of mechanical and thermophysical properties of chitosan/poly(DL-lactide-co-glycolide)/multiwalled carbon nanotubes for tissue engineering, **American Journal of Materials Science**, v. 5(1), p. 9-16, 2015.

OMOTOSO, O. E.; IVEY, D. G.; MIKULA, R. Quantitative X-ray diffraction analysis of chromium(III) doped tricalcium silicate paste, **Cement and Concrete Research**, v.26 (9), p. 1369-1379, 1996.

PANIGRAHY, P. K.; GOSWAMI, G.; PANDA, J. D.; PANDA, R. K. Differential comminution of gypsum in cements ground in different mills, **Cement and Concrete Research**, v. 33 (7), p. 945-947, 2003.

PARK, J. H.; MIN, D. J.; SONG, H. S. Structural Investigation of CaO-Al₂O₃ and CaO-Al₂O₃-CaF₂ slags via Fourier transform infrared spectra, **ISIJ International**, v.42 (1), p. 38-43, 2002.

PAVEY, I. D.; REMESAL, A. V.; MENGUY, C.; QUEREJETA, J. L.; GUIONNET, D. Solution of electrostatic problems in powder handling and processing, **European Commission & Brite/Euram Programme**, 22 p., 1992.

PIERARD, N.; FONSECA, A.; COLOMER, J.-F.; BOSSUOT, C.; BENOIT, J.-M.; VAN TENDELOO, G.; PIRARD, J.-P.; NAGY, J. B. Ball milling effect on the structure of single-wall carbon nanotubes, **Carbon**, v. 42, p. 1691-1697, 2004.

PILAR, R. **Avaliação da atividade pozolânica da cinza pesada moída em pastas de cimento Portland**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina.

PORTO, L. C. **Estudo de filmes finos e de nanopartículas obtidos pela auto-associação de copolímeros em blocos e sua interação com**

um oligo/polissacarídeo. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina.

QIU, L.; XIE, R.; DING, P.; Qu, B. Preparation and characterization of Mg (OH)₂ nanoparticles and flame-retardant property of its nanocomposites with EVA, **Composite Structures**, v. 62, p. 391-395, 2003.

QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland – estudo em pasta.** 2008. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo.

RHEE, I.; ROH, Y. Properties of normal-strength concrete and mortar with multi-walled carbon nanotubes, **Magazine of Concrete Research**, v. 65(16), p. 951-961, 2013.

ROJAS, C. M.; CINCOTTO, M. A. Influência da estrutura molecular dos policarboxilatos na hidratação do cimento Portland, **Ambiente Construído**, v. 13, n. 3, p. 267-283, 2013.

ROMANO, R. C. O.; FUJII, A. L.; SOUZA, R. B.; TAKEASHI, M. S.; PILEGGI, R. G.; CINCOTTO, M. A. Acompanhamento da hidratação de cimento Portland simples com resíduo de bauxita, **Cerâmica**, v. 62, p. 215-223, 2016.

SHAFFER, M. S. P.; FAN, X.; WINDLE, A. H. Dispersion and packing of carbon nanotubes, **Carbon**, v. 36(11), p. 1603-1612, 1998.

SHANOV, V.; YUN, Y. H.; SCHULZ, M. J. Synthesis and characterization of carbon nanotube materials (review), **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 41, p. 377-390, 2006.

SIDDIQUE, R.; MEHTA, A. Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars, **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 116-129, 2014.

SINGH, B. P.; CHOUDHARY V.; TEOTIA, S.; GUPTA, T. K., SINGH, V, N; DHAKATE, S. R.; MATHUR, R. B. Solvent free, efficient,

industrially viable, fast dispersion process based amine modified MWCNT reinforced epoxy composites of superior mechanical properties, **Advanced Materials Letters**, v. 6(2), p. 104-113, 2015.

SOBOLEV, K. Modern developments related to nanotechnology and nanoengineering of concrete, **Frontiers of Structural and Civil Engineering**, v. 10(2), p. 131-141, 2016.

SOBOLEV, K; GUITIÉRREZ, M. F. How nanotechnology can change the concrete world, **American Ceramic Society Bulletin**, v. 84(10), p. 14-17, 2005.

SOBOLKINA, A.; MECHTCHERINE, V.; BERGOLD, S. T.; NEUBAUER, J.; BELLMANN, C.; KHAVRUS, V.; OSWALD, S.; LEONHARDT, A.; RESCHETIŁOWSKI, W. Effect of carbon-based materials on the early hydration of tricalcium silicate, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99(6), p. 2181-2196, 2016.

SOUZA FILHO, A. G. D; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química nova**, v. 30, n. 7, p. 1695, 2007.

STRANO, M. S; MOORE, V. C.; MILLER, M. K.; ALLEN, M. J.; HAROZ, E. H.; KITRELL, C.; HAUGE, R. H.; SMALLEY, R. E. The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 3, p. 81-86, 2003.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.

TAO, Z.; GENG, H.; YU, K.; YANG, Z.; WANG, Y. Effects of high-energy ball milling on the morphology and the field emission property of multi-walled carbon nanotubes, **Materials Letters**, v. 58, p. 3410-3413, 2004.

TAMIMI, A.; HASSAN, N. M.; FATTAH, K.; TALACHI, A. Performance of cementitious materials produced by incorporating surface treated multiwall carbon nanotubes and silica fume, **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 934-945, 2016.

TAN, J. M.; KARTHIVASHAN, G.; ARULSELVAN, P.; FAKURAZI, S.; HUSSEIN, M. Z. Characterization and in vitro sustained release of silibinin from pH responsive carbon nanotube-based drug delivery system, **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, 10 p., 2014.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2ª edição. London: Thomas Telford Publishing, 465 p., 1997.

TINO, A. A. A.; GOMES, M. F.; GUZZO, P. L.; NEUMANN, R. Análise da decomposição térmica da gipsita Johnson processada em moinho planetário de bolas, In: **IV Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste**, p. 167-176, 2016, João Pessoa, Paraíba.

TJONG, S. C.; CHEN, H. Nanocrystalline materials and coatings, **Materials Science and Engineering**, v. 45, p. 1-88, 2004.

TRAGAZIKIS, I. K.; DASSIOS, K. G.; EXARCHOS, D. A.; DALLA, P. T.; MATIKAS, T. E. Acoustic emission investigation of the mechanical performance of carbon nanotube-modified cement-based mortars, **Construction and Building Materials**, v. 122, p. 518-524, 2016.

VAISMAN, L.; WAGNER, H. D.; MAROM, G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 128-130, p. 37-46, 2006.

VELEZ, K.; MAXIMILIEN, S.; DAMIDOT, D.; FANTOZZI, G.; SORRENTINO, F. Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of Portland cement clinker, **Concrete and Cement Research**, v. 31, p. 555-561, 2001.

XIAO, Y.; LIN, J.-Y.; WU, J.; TAI, S.-Y.; YUE, G.; LIN, T.-W. Dye-sensitized solar cells with high-performance polyaniline/multi-wall carbon nanotube counter electrodes electropolymerized by a pulse potentiostatic technique, **Journal of Powder Sources**, v. 233, p. 320-325, 2013.

XIE, X. L.; MAI, Y. W.; ZHOU, X. P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review, **Materials Science and Engineering**, v. 49, p. 89-112, 2005.

YLMÉN, R.; JÄGLID, U.; STEENARI, B.-M., PANAS, I. Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques, **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 433-439, 2009.

YLMÉN, R.; JÄGLID, U. Carbonation of Portland cement studied by diffuse reflection Fourier transform infrared spectroscopy, **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 7 (2), p. 119-125, 2013.

YUCA, N.; KARATEPE, N.; YAKUPHANOĞLU, F.; GÜRSEL, Y. H. **Thermal and Electrical Properties of Carbon Nanotubes Based Materials**, v. 123, p. 352-354, 2013.

ZAMPIERI, V. A. **Cimento Portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas: fabricação, hidratação e desempenho mecânico**. 1993. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ZAYED, A. Effects of Portland cement particle size on heat of hydration, **The Florida Department of Transportation Research Center**, contract n° BDK84 977-13, 2013.

APÊNDICE A – Tabelas de dados obtidos nos ensaios de calorimetria por condução

Com a etapa de preparação da amostra (vide subitem 3.2.3), não foi possível quantificar o calor total liberado para os primeiros minutos de reação atribuídos à molhagem dos grãos, solubilização dos aluminatos e sulfatos, hidratação da cal livre, formação de etringita e hemidrato, comprometendo assim as análises voltadas a etapa inicial da hidratação do cimento. Apesar disto, nas tabelas abaixo é possível verificar as diferenças que o processo de moagem e os aditivos promovem na liberação de calor do processo de hidratação.

Tabela 19- Picos de fluxo de calor e coeficiente angular do período de aceleração das amostras.

	Estágio Inicial		Aceleração		
	Tempo do pico de liberação de calor (h)	Pico de liberação de calor (mW/g)	Coeficiente Angular	Tempo do pico de liberação de calor (h)	Pico de liberação de calor (mW/g)
ÑM0	0,339	0,0021	0,0005	10,815	0,0027
M0	0,23	0,0143	0,0009	10,13	0,0053
ÑM0+ addÑM5	0,213	0,0026	0,0009	11,858	0,0028
M0+ addMS5	0,23	0,0154	0,0013	10,945	0,0053
ÑM5	0,338	0,0066	0,0005	10,347	0,0027
MS5	0,273	0,0214	0,0011	8,891	0,0059
MJ5	0,282	0,0139	0,0008	10,798	0,0049

Fonte: Autor (2018).

Tabela 20- Durações e calor total liberado em cada etapa da hidratação das amostras.

	Estágio Inicial	Período de Indução		Aceleração		Desaceleração		Fim do ensaio 72h
	Duração (h)	Duração (h)	Calor total liberado (J/g)	Duração (h)	Calor total liberado (J/g)	Duração (h)	Calor total liberado (J/g)	Calor total liberado (J/g)
ÑM0	0,351	2,24	3,097	7,69	51,093	11,828	87,001	232,549
M0	0,679	2,152	3,568	6,899	74,242	9,218	96,523	270,059
ÑM0+addÑM5	0,325	2,857	2,474	8,275	52,59	14,017	100,756	243,569
M0+addMS5	0,782	2,822	4,33	6,941	74,137	9,215	96,215	270,791
ÑM5	0,551	1,413	0,8	7,85	48,517	12,028	89,238	218,912
MS5	0,674	1,554	2,284	6,196	71,601	6,802	86,562	269,741
MJ5	0,562	1,897	3,291	7,872	85,292	7,468	86,692	283,222

Fonte: Autor (2018).