



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS REITOR JOÃO DAVID FERREIRA LIMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL - PPGEC

Jéssyca Mendes da Silva

Análise temporal da dispersão de nanotubos de carbono para aplicação em pastas de cimento Portland

FLORIANÓPOLIS

2019

Jéssyca Mendes da Silva

Análise temporal da dispersão de nanotubos de carbono para aplicação em pastas de cimento Portland

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Engenharia Civil com ênfase em Construção Civil.
Orientador: Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize

Florianópolis

2019

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

Silva, Jéssyca Mendes da
Análise temporal da dispersão de nanotubos de carbono
para aplicação em pastas de cimento Portland / Jéssyca
Mendes da Silva ; orientador, Philippe Jean Paul Gleize,
2019.
125 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Nanotubos de carbono. 3.
Funcionalização. 4. Dispersão. 5. Sonicação. I. Gleize,
Philippe Jean Paul . II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.
III. Título.

Jéssyca Mendes da Silva

Análise temporal da dispersão de nanotubos de carbono para aplicação em pastas de cimento Portland

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

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

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

Prof. João Victor Staub de Melo, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Civil com ênfase em Construção Civil.

Prof. Dra Poliana Dias de Moraes
Coordenadora do Programa

Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize
Orientador

Florianópolis, 23 de setembro de 2019.

Dedico este trabalho à minha mãe, responsável por me fazer amar a ciência e o ato de ensinar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me permitido realizar mais esse sonho.

À minha mãe Arlete Mendes, grande responsável pelo meu amor aos estudos. Ao meu pai pelas orações e apoio. Ao meu irmão, companheiro de vida e de profissão.

Ao orientador professor Dr. Philippe Gleize, pela orientação, disponibilidade e prontidão em atender e solucionar dúvidas e questionamentos.

Aos meus amigos/irmãos que tornaram esse período mais agradável e doce. Em especial a Jéssica Hasse por não me deixar desacreditar e muito menos desistir. A Valkíria por todas as lágrimas, sorrisos e reuniões extraoficiais. A Ariane, Manuela, Nágilla e Vanessa pela amizade, conversas, companheirismo e cafés da tarde. Ao André por ser parceiro de laboratório e de vida. A Laura e Alex pelo auxílio indispensável durante os ensaios.

A todos os colegas do NanoTEC que de alguma forma contribuíram para tudo isso acontecer.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil pelo conhecimento compartilhado.

À CAPES, CNPq e FAPESC pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório de Farmacotécnica e Cosmetologia e Laboratório Central de Microscopia Eletrônica pelo auxílio nos ensaios e prontidão em atender.

Por fim, à empresa GRACE na pessoa do Eng. Denis por fornecer o aditivo utilizado nesta pesquisa.

As pessoas podem não lembrar exatamente o que você fez, ou o que você disse, mas elas sempre lembrarão de como você as fez sentir. (Maya Angelou)

RESUMO

Os nanotubos de carbono (NTC) surgiram como uma alternativa altamente promissora para promover melhorias quando incorporados, por exemplo, em compósitos cimentícios, devido suas excelentes propriedades, tais como estabilidade química, condutividade elétrica, elevado módulo de Young e resistência à tração, e alta relação de aspecto (comprimento/diâmetro). Entretanto, pesquisas relatam ao longo dos últimos anos que o maior obstáculo para eficaz utilização deste nanomaterial está relacionado à dificuldade em sua efetiva dispersão. Este fato se baseia em sua característica altamente hidrofóbica e, principalmente, às forças de van der Waals entre nanotubos, formando aglomerados de NTC dentro da matriz. Estudos revelam que a combinação de sonicação e surfactante produzem melhores resultados de dispersão, mas valores ideais de teor de surfactante e, principalmente, intensidade de sonicação ainda são altamente variáveis, sendo influenciados, principalmente, pelo tipo de NTC. Este trabalho estudou o efeito da dispersão de 0,10% m.c. de dois tipos de NTC (funcionalizado – f-NTC, e não funcionalizado – n-NTC) em pastas de cimento Portland a fim de encontrar o tempo máximo em que os nanotubos se mantêm dispersos em meio aquoso através do uso combinado de sonicação e emprego de surfactantes. Porém, somente nanotubos funcionalizados produziram alta absorbância com base nos espectros UV-Vis e curvas de distribuição do tamanho de aglomerados através de difração a laser no modo líquido. O maior tempo de manutenção da dispersão foi de 120 dias para solução contendo 0,15% de superplastificante e 45 min de sonicação. Esta mesma solução (F45_15) promoveu a melhoria de 15 e 51% de resistência à compressão e tração aos 28 dias, respectivamente. O módulo de elasticidade aos 28 dias e a porosidade aberta não apresentaram diferenças significativas entre as misturas estudadas comprovando a atuação dos NTC nas resistências. Todavia, observações no microscópio apontaram que a sonicação promoveu a quebra do nanomaterial e que, baseado em estudos preliminares, nanotubos funcionalizados utilizados neste estudo podem ser inseridos na matriz sem que se utilize processos de sonicação.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono. Funcionalização. Dispersão. Sonicação. Compósitos de cimento.

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNT) have emerged as a highly promising alternative to promote improvements when incorporated, for example, in cementitious composites due to their excellent properties such as chemical stability, electrical conductivity, Young's high modulus and tensile strength, and high aspect ratio (length / diameter). However, research has reported over the last few years that the major obstacle to effective use of this nanomaterial is related to the difficulty in its effective dispersion. This fact is based on its highly hydrophobic characteristic and, mainly, on van der Waals forces between nanotubes, forming clusters of CNT within the matrix. Studies show that the combination of sonication and surfactant produce better dispersion results, but ideal values for surfactant content and especially sonication intensity are still highly variable, being influenced mainly by the type of CNT. This work studied the dispersion effect of 0.10 wt% of two types of CNT (functionalized - f-CNT, and non-functionalized - n- CNT) in Portland cement pastes to find the maximum time that nanotubes remain dispersed in aqueous media through the combined use of sonication and use of surfactants. However, only functionalized nanotubes produced high absorbance based on UV-Vis spectra and cluster size distribution curves by liquid-mode laser diffraction. The longest dispersion maintenance time was 120 days for a solution containing 0.15 wt% superplasticizer and 45 min of sonication. This same solution (F45_15) promoted a 15 and 51% improvement in compressive and tensile strength at 28 days, respectively. The modulus of elasticity at 28 days and the open porosity showed no significant differences between the studied mixtures confirming the performance of the CNT in the resistances. However, observations under the microscope indicated that sonication promoted nanomaterial breakdown and that, based on preliminary studies, functionalized nanotubes used in this study can be inserted into the matrix without using sonication processes.

Keywords: Carbon nanotubes. Functionalization. Dispersion. Sonication. Cement composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Micrografia de uma lâmina de clínquer.	26
Figura 2 – Taxa de desenvolvimento de calor durante a hidratação de uma pasta de cimento Portland.....	28
Figura 3 – Modelo esquemático da estrutura do C-S-H.	32
Figura 4 – Modelo esquemático de partículas contendo folhas de C-S-H e água.	32
Figura 5 – Estrutura dos nanotubos de carbono. (a) Parte recortada de uma rede de grafite. (b) NTC de parede simples. (c) NCT com várias paredes alinhados concentricamente.	36
Figura 6 – Curvas típicas de carga x deslocamento, de matrizes de cimento Portland puro (PCC), contendo nanotubos de carbono (PCNT) e fibras de carbono (PCCF).....	39
Figura 7 – Esquema da reação entre o nanotubo funcionalizado com grupos carboxila e os produtos de hidratação do cimento (C-S-H e CH).	39
Figura 8 - Imagens MET de nanotubos de carbono de paredes múltiplas sem (a) e com funcionalização (b).	40
Figura 9 – Absorbância (ABS) e concentração normalizada de suspensão de NTC a 600 nm para diferentes energias de sonicação.....	42
Figura 10 – Representação esquemática do arranjo das moléculas de surfactantes adsorvidas na superfície do NTC. I – Baixa concentração; II – Condição de equilíbrio; III – Supersaturação.	43
Figura 11 – Micrografia por MET do NTCPM dispersos com mistura de surfactantes.	44
Figura 12 – Estabilidade coloidal de diferentes teores de NTCPM dispersos em solução aquosa (água e surfactante) observados por um período de 90 dias.....	44
Figura 13 – Amostras selecionadas após ensaio de sedimentação de NTC em soluções aquosas.	45
Figura 14 – Percentual extraível versus concentração de NTCPM para cada surfactante (a) Tween 20, (b) SDS, (c) Tween 80 e (d) Triton X-100.	47
Figura 15 – Espectros UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,5% em massa de cimento de NTCPM em função do tempo de sonicação.	47
Figura 16 – Curvas de distribuição de aglomerado de NTC e índices PDI associados à duração de sonicação com uma taxa de energia equivalente a 7700 J/min.....	48
Figura 17 – Abatimento (mini-slump) de pastas sendo que R1 e R2 correspondem a teores de 0,55 e 0,70% m.c., respectivamente e CNT-1 e CNT-2 a 0,038 e 0,075% m.c., respectivamente.	50

Figura 18: Fluxograma do delineamento de estudo proposto.....	58
Figura 19 – Fluxograma da etapa preliminar de dispersão dos nanotubos de carbono.	63
Figura 20 – Equipamento de espectroscopia por Ultra Violeta Visível – UV-Vis.....	64
Figura 21 – Equipamento Mastersizer 2000 Malvern utilizado para determinar a distribuição do tamanho de partícula das amostras em estudo.....	65
Figura 22 – Misturador de alta potência.	66
Figura 23 – Equipamento de ensaio de módulo de elasticidade dinâmico destinado a corpos de prova de pequenos tamanhos.....	68
Figura 24 – Ensaio de resistência à tração na flexão – 3 pontos em pastas de cimento Portland contendo 0,10% de f-NTC.....	69
Figura 25 – Resistência à compressão em pastas de cimento Portland contendo 0,10% de f-NTC.	70
Figura 26 – Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier em nanotubos de carbono funcionalizados com grupos carboxila.	74
Figura 27 – Máxima absorvância de 0,10% m.c. de f-NTC em relação ao teor de SP e tempo de sonicação.	75
Figura 28 – Espectros de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,10% de f-NTC em função dos teores ideais de SP e tempo de sonicação.	76
Figura 29 – Curvas de distribuição de tamanho de aglomerados de suspensões aquosas contendo 0,10% de f-NTC e 0,10% de SP em função do tempo de sonicação.....	77
Figura 30 – Curvas de distribuição de tamanho de aglomerados de suspensões aquosas contendo 0,10% de f-NTC e 0,15% de SP em função do tempo de sonicação.....	78
Figura 31 – Curvas de distribuição de tamanho de aglomerados de suspensões aquosas contendo 0,10% de f-NTC e 0,20% de SP em função do tempo de sonicação.....	78
Figura 32 - Máxima absorvância de 0,10% m.c. de n-NTC em relação ao teor de SP e tempo de sonicação.	79
Figura 33 – Espectros de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,10% de n-NTC em função dos teores ideais de SP e tempo de sonicação.	80
Figura 34 – Curvas de distribuição de tamanho de aglomerados de suspensões aquosas contendo 0,10% de n-NTC e 0,10% de SP em função do tempo de sonicação.	81
Figura 35 – Curvas de distribuição de tamanho de aglomerados de suspensões aquosas contendo 0,10% de n-NTC e 0,15% de SP em função do tempo de sonicação.	81
Figura 36 - Curvas de distribuição de tamanho de aglomerados de suspensões aquosas contendo 0,10% de n-NTC e 0,20% de SP em função do tempo de sonicação.	82

Figura 37 – Máxima absorvência de nanotubos de carbono com e sem funcionalização em função dos melhores tempos de sonicação e teor de superplastificante.	83
Figura 38 – Micrografia MET dos f-NTC não sonicados.	84
Figura 39 – Micrografia MET de f-NTC após 45 min de sonicação com (a) 0,10% de SP – F45_10, e (b) 0,15% de SP – F45_15.	85
Figura 40 – Micrografia MET de f-NTC após 30 min de sonicação com 0,20% de superplastificante (F30_20).	85
Figura 41 – Máxima absorvência ao longo do tempo e percentual de queda da solução contendo f-NTC, 0,10% de superplastificante e 45 min de sonicação.	86
Figura 42 – Máxima absorvência ao longo do tempo e percentual de queda da solução contendo f-NTC, 0,15% de superplastificante e 45 min de sonicação.	87
Figura 43 – Máxima absorvência ao longo do tempo e percentual de queda da solução contendo f-NTC, 0,20% de superplastificante e 30 min de sonicação.	87
Figura 44 – Análise visual da sedimentação das soluções contendo nanotubos, disposta da esquerda para direita – F45_10; F45_15; F30_20: a) T=0; b) T=7; c) T=30; d) T=60; e) T=90; f) T=120.	88
Figura 45 – Mini abatimento em pastas de cimento Portland com e sem 0,10% de f-NTC (Ensaio de Kantro).	89
Figura 46 – Fluxo de calor das pastas de cimento com teores variados de superplastificante e 0,10% de f-NTC.	90
Figura 47 – Período de indução das pastas de cimento Portland com teores variados de superplastificante e 0,10% de f-NTC.	91
Figura 48 – Coeficiente angular da reta que representa o período de aceleração da hidratação das pastas de cimento Portland com teores variados de superplastificante e 0,10% de f-NTC.	91
Figura 49 – Curvas de calor total liberado durante a hidratação das pastas de cimento Portland com teores variados de superplastificante e 0,10% de f-NTC.	92
Figura 50 – Calor total liberado durante o processo de hidratação das pastas de cimento Portland com teores variados de superplastificante e 0,10% de f-NTC.	92
Figura 51 – Módulo de elasticidade dinâmico aos 28 dias das pastas de cimento Portland produzidas com teores variados de superplastificante e tempo sonicação, e 0,10% de f-NTC.	93
Figura 52 – Resistência à tração na flexão aos 28 dias de pastas de cimento Portland com teores variados de superplastificante e 0,10% de f-NTC.	94

Figura 53 – Resistência à compressão aos 28 dias de pastas de cimento Portland com teores variados de superplastificante e 0,10% de f-NTC.	95
Figura 54 – Absorção por imersão e índice de vazios de pastas de cimento Portland contendo diferentes teores de superplastificante e tempo de sonicação, e 0,10% de nanotubos de carbono funcionalizados.	96
Figura 55 – Micrografias FEG-MEV de pasta de cimento Portland contendo 0,10% de f-NTC, 0,10% de superplastificante e 45 min de sonicação com ampliações de (a) 10.000 x e (b) 100.000 x.	97
Figura 56 – Micrografias FEG-MEV de pasta de cimento Portland contendo 0,10% de f-NTC, 0,15% de superplastificante e 45 min de sonicação com ampliações de (a) 25.000 x e (b) 100.000 x.	98
Figura 57 – Micrografias FEG-MEV de pasta de cimento Portland contendo 0,10% de f-NTC, 0,20% de superplastificante e 30 min de sonicação com ampliações de (a) 50.000 x e (b) 100.000 x.	99
Figura 58 – Resistência à compressão aos 7 dias das pastas de cimento Portland contendo 0,20% de superplastificante, 0,10% de f-NTC e tempos variados de sonicação (0, 5 e 10 min).	100
Figura 59 – Espectros de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,10% de f-NTC e 0,10% de SP em função do tempo de sonicação.	110
Figura 60 – Espectros de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,10% de f-NTC e 0,15% de SP em função do tempo de sonicação.	110
Figura 61 – Espectros de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,10% de f-NTC e 0,20% de SP em função do tempo de sonicação.	111
Figura 62 – Espectros de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,10% de n-NTC e 0,10% de SP em função do tempo de sonicação.	112
Figura 63 – Espectros de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,10% de n-NTC e 0,15% de SP em função do tempo de sonicação.	112
Figura 64 – Espectros de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,10% de n-NTC e 0,20% de SP em função do tempo de sonicação.	113
Figura 65 – Espectros de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,10% de f-NTC, 0,10% de SP e 45 min de sonicação, analisadas no tempo de 0 a 120 dias.	114
Figura 66 – Espectros de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,10% de f-NTC, 0,15% de SP e 45 min de sonicação, analisadas no tempo de 0 a 120 dias.	114
Figura 67 – Espectros de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,10% de f-NTC, 0,20% de SP e 30 min de sonicação, analisadas no tempo de 0 a 120 dias.	115

Figura 68 – Fluxo de calor da pastas de cimento referência (Ref).....	117
Figura 69 – Fluxo de calor da pasta de cimento contendo 0,10% de superplastificante (Ref_10).	117
Figura 70 – Fluxo de calor da pasta de cimento contendo 0,15% de superplastificante (Ref_15).	118
Figura 71 – Fluxo de calor da pasta de cimento contendo 0,20% de superplastificante (Ref_20).	118
Figura 72 – Fluxo de calor da pasta de cimento contendo 0,10% f-NTC e 0,10% de superplastificante (F45_10).	119
Figura 73 – Fluxo de calor da pasta de cimento contendo 0,10% f-NTC e 0,15% de superplastificante (F45_15).	119
Figura 74 – Fluxo de calor da pasta de cimento contendo 0,10% f-NTC e 0,20% de superplastificante (F30_20).	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Limites usuais da composição do cimento Portland.....	25
Tabela 2: Influência do tamanho dos poros nas propriedades das pastas hidratadas.	34
Tabela 3: Síntese da bibliografia contendo principais estudos e resultados encontrados no que se refere à incorporação de NTC em matrizes cimentícias.	52
Tabela 4 – Caracterização granulométrica e química do cimento CP V-ARI.....	60
Tabela 5 – Características físicas e mecânicas do cimento CPV – ARI.....	60
Tabela 6 – Características do aditivo superplastificante empregado.....	61
Tabela 7 – Energia média de sonicação para os dois tipos de nanotubos em conformidade com os traços estabelecidos.....	73
Tabela 8 – Cálculo do percentual extraível com base na espectroscopia UV-Vis em nanotubos de carbono funcionalizado.....	76
Tabela 9 – Cálculo do percentual extraível com base na espectroscopia UV-Vis em nanotubos de carbono não funcionalizado.....	80
Tabela 10 – Proporções de misturas para produção das soluções e pastas de cimento Portland contendo nanotubos funcionalizados.....	84
Tabela 11 – Redução da absorvância ao longo do tempo das soluções contendo 0,10% de f-NTC.....	116
Tabela 12 – Resultado do módulo de elasticidade dinâmico das pastas contendo 0,10% de f-NTC aos 28 dias.	121
Tabela 13 – Análise de variância entre os resultados de módulo de elasticidade dinâmico de pastas contendo 0,10% de f-NTC aos 28 dias.	121
Tabela 14 – Resultado de resistência à tração na flexão das pastas contendo 0,10% de f-NTC aos 28 dias.	122
Tabela 15 – Análise de variância entre os resultados de resistência à tração na flexão de pastas contendo 0,10% de f-NTC aos 28 dias.....	122
Tabela 16 – Resultado de resistência à compressão das pastas contendo 0,10% de f-NTC aos 28 dias.....	123
Tabela 17 – Análise de variância entre os resultados de resistência à compressão de pastas contendo 0,10% de f-NTC aos 28 dias.....	123
Tabela 18 – Resultado de absorção por imersão das pastas contendo 0,10% de f-NTC.....	124
Tabela 19 – Análise de variância entre os resultados de absorção por imersão de pastas contendo 0,10% de f-NTC.	124

Tabela 20 – Resultado de absorção por imersão das pastas contendo 0,10% de f-NTC.....	125
Tabela 21 – Análise de variância entre os resultados de absorção por imersão de pastas contendo 0,10% de f-NTC.	125

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- a/c – Relação Água/Cimento
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AFm – Monosulfoaluminato
- AFt – Etringita
- Al_2O_3 – Óxido de Alumínio
- ASTM – American Society for Testing and Materials
- C_2S – Silicato Dicálcico ou Belita
- C_3A – Aluminato Tricálcico
- C_3S – Silicato Tricálcio ou Alita
- C_4AF – Ferroaluminato Tetracálcico
- Ca/Si – Relação Cálcio/Sílica
- CaO – Óxido de Cálcio
- CH ou $Ca(OH)_2$ – Hidróxido de Cálcio
- COOH – Grupo Funcional Carboxila
- CP – Corpo de Prova
- CP V-ARI – Cimento Portland de Alta Resistência Inicial
- C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado
- DL-ML – Difração a Laser no Modo Líquido
- Fe_2O_3 – Óxido de Ferro
- f-NTC – Nanotubos de Carbono Funcionalizados
- FT-IR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
- g - gramas
- H_2SO_4 – Ácido Sulfúrico
- HNO_2 – Ácido Nítrico
- Hz – Hertz
- K_2O – Óxido de Potássio
- m.c. – Massa de cimento
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MgO – Óxido de Magnésio
- Mn_2O_3 – Óxido de Manganês
- N - Newton

Na_2O – Óxido de Sódio

n-NTC – Nanotubos de Carbono Não Funcionalizados

NTC – Nanotubos de Carbono

NTCPM – Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas

NTCPS – Nanotubos de Carbono de Parede Simples

-OH – Grupo Funcional Hidroxila

Pa - Pascal

SDS – Dodecil Sulfato de Sódio

SiO_2 – Dióxido de Silício

SO_3 – Óxido Sulfúrico

SP – Aditivo Superplastificante

u.a. – Unidade de Absorbância

TiO_2 – Dióxido de Titânio

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

UV-Vis – Espectroscopia por Ultravioleta Visível

W – Watts

LISTA DE SÍMBOLOS

μ - razão de Poisson

A – Valor de absorvância para concentração de nanotubo de carbono

A_b – Absorção por imersão

b – Largura

C – Concentração de nanotubo de carbono

C_1 – Concentração de nanotubos de carbono recuperada em solução

E – Módulo de elasticidade

ϵ_{500} - Coeficiente de extinção específico dos nanotubos de carbono à 500 nm

F_c – Carga máxima aplicada à compressão

F_f – Carga máxima aplicada à flexão

f_f – Frequência de ressonância fundamental flexional

h – Altura

I_v – Índice de vazios

L – Comprimento

m – Massa

m_i – Massa saturada imersa em água após fervura

m_s – Massa seca em estufa

m_{sat} – Massa saturada após imersão e fervura

p – Distância entre os apoios

R – Raio do cilindro

R_c – Resistência à compressão

R_f – Resistência à flexão

t – Espessura

T_1 – Fator de correção para o modo fundamental flexional

π – Pi

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	OBJETIVOS	24
1.1.1	Objetivo Geral	24
1.1.2	Objetivos Específicos	24
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
2.1	CIMENTO PORTLAND	25
2.1.1	Hidratação do cimento	27
2.1.1.1	<i>Mecanismo de hidratação</i>	27
2.1.1.2	<i>Produtos de hidratação</i>	31
2.1.2	Pasta de cimento Portland	33
2.2	NANOTECNOLOGIA EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS	34
2.2.1	Nanotubos de carbono	35
2.2.1.1	<i>Teores</i>	37
2.2.1.2	<i>Funcionalização</i>	38
2.2.1.3	<i>Dispersão</i>	40
2.2.1.3.1	<i>Sonicação</i>	41
2.2.1.3.2	<i>Surfactantes</i>	42
2.2.1.3.3	<i>Análise da dispersão</i>	45
2.2.1.4	<i>Integridade dos nanotubos de carbono</i>	49
2.2.1.5	<i>Trabalhabilidade de compósitos contendo NTC</i>	50
2.3	SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	56
3	PROGRAMA EXPERIMENTAL	58
3.1	DELINEAMENTO DE PROJETO	58
3.2	MATERIAIS	59
3.2.1	Cimento	59
3.2.2	Nanotubos de Carbono	60

3.2.3	Surfactante	61
3.2.4	Água	61
3.3	MÉTODOS	62
3.3.1	Análise preliminar da dispersão	62
3.3.1.1	<i>Espectroscopia por Ultravioleta Visível (UV-VIS)</i>	63
3.3.1.2	<i>Difração a Laser no Modo Líquido (DL-ML)</i>	64
3.3.2	Análise temporal da dispersão	65
3.3.3	Ensaio no estado fresco	66
3.3.3.1	<i>Procedimento de Mistura</i>	66
3.3.3.2	<i>Ensaio de Kantro ou mini abatimento</i>	67
3.3.3.3	<i>Calorimetria</i>	67
3.3.4	Ensaio no estado endurecido	68
3.3.4.1	<i>Módulo de elasticidade</i>	68
3.3.4.2	<i>Resistência à tração na flexão</i>	69
3.3.4.3	<i>Resistência à compressão</i>	70
3.3.4.4	<i>Absorção e índice de vazios</i>	71
3.3.4.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	72
4	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	73
4.1	ANÁLISE PRELIMINAR DA DISPERSÃO	73
4.1.1	Nanotubos de carbono funcionalizados	74
4.1.1.1	<i>Caracterização do f-NTC</i>	74
4.1.1.2	<i>Espectroscopia por ultravioleta visível em f-NTC</i>	74
4.1.1.3	<i>Difração a laser no modo líquido em f-NTC</i>	77
4.1.2	Nanotubos de carbono não funcionalizados	79
4.1.2.1	<i>Espectroscopia por ultravioleta visível em n-NTC</i>	79
4.1.2.2	<i>Difração à laser no modo líquido em n-NTC</i>	81
4.1.3	Considerações pertinentes referentes à Etapa 01	82

4.2	ESTUDO DA DISPERSÃO AO LONGO DO TEMPO.....	86
4.3	ENSAIOS NO ESTADO FRESCO	89
4.3.1	Ensaio de Kantro ou mini abatimento.....	89
4.3.2	Ensaio de calorimetria por condução	90
4.4	ENSAIOS NO ESTADO ENDURECIDO.....	93
4.4.1	Ensaio de módulo de elasticidade dinâmico.....	93
4.4.2	Ensaio de resistência à tração na flexão	94
4.4.3	Ensaio de resistência à compressão	95
4.4.4	Ensaio de absorção e índice de vazios.....	96
4.4.5	Microscopia eletrônica de varredura	97
4.4.6	Considerações pertinentes referentes à Etapa 04.....	99
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	101
5.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	102
	REFERÊNCIAS	103
	APÊNDICE A – Espectros UV-Vis de f-NTC	110
	APÊNDICE B – Espectros UV-Vis de n-NTC	112
	APÊNDICE C – Espectros UV-Vis de f-NTC ao longo do tempo.....	114
	APÊNDICE D – Absorbância ao longo do tempo	116
	APÊNDICE E – Curvas de Fluxo de calor das pastas	117
	APÊNDICE F – Resultados do Módulo de Elasticidade das pastas e Análise de variância	121
	APÊNDICE G – Resultados de Resistência à tração das pastas e Análise de variância	122
	APÊNDICE H – Resultados de Resistência à compressão das pastas e Análise de Variância	123
	APÊNDICE I – Resultados de Absorção por imersão das pastas e Análise de Variância	124
	APÊNDICE J – Resultados de Índice de vazios das pastas e Análise de Variância.....	125

1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland é um dos produtos mais consumidos no mundo. Os materiais de cimento são, em geral, frágeis e caracterizados por uma resistência à tração e capacidade de deformação muito baixas. Esta baixa resistência à tração combinada com sua natureza quebradiça leva a uma falha súbita de estruturas, muitas vezes sem aviso prévio. Por isso, barras de reforço de aço são adicionadas para proporcionar resistência à tração e ductilidade aos materiais cimentícios. Nas últimas décadas, os pesquisadores iniciaram o estudo e uso de microfibras objetivando controlar a propagação de fissuras, e para que a resistência à tração seja desenvolvida a partir de fibras individuais, em vez de algumas peças de aço (SINDU; SASMAL, 2017).

Nanomateriais estão, cada vez mais, ganhando destaque no ramo da construção por possuírem propriedades capazes de conferir melhorias em estruturas de concreto e possibilitar adesão de novas características, como maior resistência à flexão (LI; WANG; ZHAO, 2005; LI; LIU; XU, 2015; LIEW; KAI; ZHANG, 2016). Estudos voltados à nanotecnologia vêm comprovando a eficácia desta adição como, por exemplo, construções com capacidade autolimpante, melhoria da microestrutura através do preenchimento de fissuras devido à atividade bacteriana das nanopartículas e monitoramento de tráfego com base em suas propriedades piezoresistivas (NOCHAIYA; CHAIPANICH, 2011; BASTOS *et al.*, 2016).

O uso de materiais de reforço, tais como fibras macroscópicas a microscópicas, tem sido a abordagem convencional para melhorar o desempenho à flexão de compósitos de cimento. Recentemente, as nanofibras à base de carbono, como os nanotubos de carbono (NTC), mostraram excelente potencial para o desenvolvimento de uma nova geração de nanocompósitos cimentícios e para superar os principais pontos fracos dos compósitos de cimento, baixa resistência à tração e capacidade de deformação. Porém, relatos diversos têm sido encontrados na literatura no que se refere, por exemplo, ao ganho de resistência à compressão e flexão, associados, principalmente à quantidade de incorporação de NTC e a presença de grupos funcionais em suas superfícies (REALES; DUDA; TOLEDO FILHO, 2018).

Entretanto, o maior desafio da incorporação desse nanomaterial em matrizes de cimento se refere à efetiva dispersão. Vários estudos avaliam tanto a qualidade da dispersão, quanto métodos mais apropriados capazes de desfazer os aglomerados de NTC. Reales e Toledo Filho (2017) afirmam que a técnica mais utilizada para dispersar nanotubos de carbono em meio aquoso é uma combinação de ondas mecânicas (sonicação) e agentes dispersantes químicos.

Entretanto, os pulsos ultrassônicos, se não adequados, deterioram os NTC e não produzem dispersões estáveis ao longo do tempo.

Os surfactantes/superplastificantes são amplamente utilizados para dispersão de NTC através da funcionalização não covalente. A adsorção na superfície do nanotubo ocorre, tornando-os dispersos em meio aquoso, principalmente pelo efeito de repulsão eletrostática (RASTOGI *et al.*, 2008).

Desta forma, o presente trabalho teve como finalidade principal encontrar um prazo de validade ótimo de dispersão para cada tipo de NTCPM. Em outras palavras, qual o maior tempo em que o nanomaterial se mantém disperso, dada a influência que a garantia efetiva de sua dispersão tem quando o mesmo é incorporado em matrizes, seja ela cimentícia ou polimérica.

Cabe ressaltar que os teores de NTC, energia de sonicação (tempo e amplitude) e teores de superplastificante adotados baseiam-se no estudo de Siqueira (2018), com objetivo de continuidade da pesquisa realizada. A tese foi desenvolvida na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e avaliou a influência do processo de sonicação em nanotubos de carbono utilizados em pastas cimentícia.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo principal estudar a qualidade da dispersão de dois tipos de nanotubos de carbono, com e sem funcionalização, em soluções aquosas contendo superplastificante, para encontrar o tempo máximo em que os nanomateriais se mantêm dispersos.

1.1.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, tem-se:

- Estabelecer a melhor relação entre teor de superplastificante e tempo de sonicação para cada tipo de nanotubo de carbono;
- Analisar a qualidade e manutenção da dispersão dos nanotubos de carbono após a sonicação.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão abordados, através da revisão de literatura, os principais temas para suporte desta pesquisa. O capítulo será dividido em três partes, sendo a primeira destinada à compreensão do cimento Portland com base em suas definições e subitens focados, especialmente, no que refere à hidratação e C-S-H, principal composto formado após as reações com a água. Já a segunda parte reserva-se à compreensão da utilização da nanotecnologia em materiais cimentícios com foco na utilização de nanotubos de carbono e suas peculiaridades, tais como tipo, teor e dispersão. Para finalizar, uma síntese da revisão unificando os assuntos aqui expostos.

2.1 CIMENTO PORTLAND

Cimento Portland é um material hidráulico obtido pela queima, à temperatura de clínquerização, de uma mistura que resulta, basicamente, em silicatos de cálcio hidráulicos cristalinos, pequenas quantidades de uma ou mais formas de sulfato de cálcio e até 5% de calcário como adição de moagem (TAYLOR, 1990; MEHTA; MONTEIRO, 2014; NEVILLE, 2016). Na Tabela 1 pode-se observar os limites usuais, segundo Neville (2016), da composição do cimento Portland.

Tabela 1: Limites usuais da composição do cimento Portland.

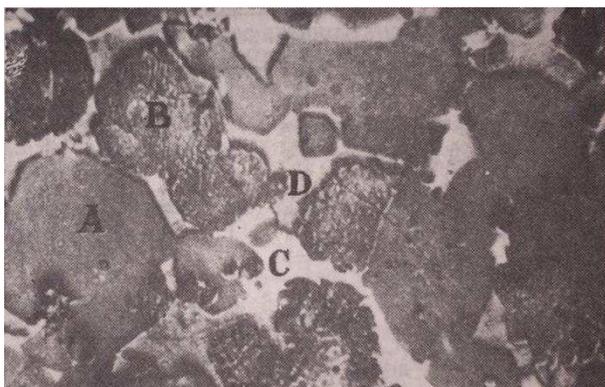
Óxidos	Teor (%)
CaO	60-67
SiO ₂	17-25
Al ₂ O ₃	3-8
Fe ₂ O ₃	0,5-0,6
MgO	0,5-4,0
Álcalis (como Na ₂ O)	0,3-1,2
SO ₃	2,0-3,5

Fonte: Neville (2016).

As reações químicas que acontecem no forno entre argila e calcário formam os principais compostos do cimento Portland que são: C₃S (3CaO.SiO₂), C₂S (2CaO.SiO₂), C₃A (3CaO.Al₂O₃) e C₄AF (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃), ilustrados por Petrucci (1993) na Figura 1. Em

relação aos silicatos, a alita (C_3S) ocorre na forma de cristais bem definidos com contornos hexagonais e formas relativamente perfeitas (Figura 1-A); já a belita (C_2S), sem forma regular definida, aparece em cristais arredondados (Figura 1-B). Em relação aos aluminatos, o material intersticial (Figura 1-C) é apresentado como a parte clara da micrografia e identificado como sendo a fase que contém ferro; a parte escura da micrografia (Figura 1-D) representa também o material intersticial, mas em dois tipos: amorfo e cristalino.

Figura 1 – Micrografia de uma lâmina de clínquer.



Fonte: Petrucci (1993).

Do ponto de vista da resistência, os silicatos de cálcio são fundamentais, com o C_3S atuando nas primeiras idades e o C_2S em idades mais avançadas, fato explicado pela estrutura cristalina desses compostos. A alita possui um arranjo de íons de oxigênio concentrados de forma irregular em torno do cálcio provocando grandes vazios estruturais que geram alta energia e reatividade. A belita também possui estrutura irregular, mas seus vazios intersticiais são muito menores, justificando sua reatividade tardia. Já os aluminatos são responsáveis pelas primeiras reações, fornecendo características de pega e enrijecimento, porém sua capacidade de resistência aos esforços mecânicos é muito baixa (PETRUCCI, 1993; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Outros compostos também podem aparecer na composição do cimento e são chamados de secundários tais como o MgO , TiO_2 , Mn_2O_3 , K_2O e Na_2O , constituindo um pequeno percentual da massa de cimento. Entretanto estes compostos não devem ser desprezados, principalmente os dois últimos, chamados de álcalis, por apresentarem a capacidade de reagirem com alguns agregados gerando a desintegração do concreto e/ou até mesmo afetarem o ganho de resistência do cimento (MEHTA; MONTEIRO, 2014; NEVILLE, 2016).

Além da composição do cimento, a finura é de extrema importância, pois afeta diretamente a reatividade e características do cimento Portland. Quanto mais fino for, mais

rápidas serão suas reações de hidratação, contudo, mais difícil será de controlar sua reologia, pois quanto maior o calor inicial, maior quantidade de álcalis liberados e menor relação entre a resistência a longo prazo e a mesma aos 28 dias; ou seja, o cimento não ganhará muita resistência ao decorrer do tempo (AÏTCIN, 2008). No Brasil, as normas de cimento especificam valores de finura em relação à área específica com base no método de Blaine, normatizado pela ABNT NBR NM 76:1998 (NEVILLE, 2016).

2.1.1 Hidratação do cimento

Hidratação do cimento é a reação entre o mesmo com a água resultando em produtos que possuem características de pega e endurecimento responsáveis por alterações na estrutura da matéria, variações de energia (quantidade de calor liberada) e velocidade da reação (MEHTA; MONTEIRO, 2014). De forma complementar, Petrucci (1993) define como a transformação de compostos anidros mais solúveis em compostos hidratados com menor solubilidade. Jolicoeur e Simard (1998) acrescentam que, ao entrar em contato com a água, uma série de processos são desencadeados através de diversos tipos de interações de ligação capazes de produzir uma matriz densa e estável.

2.1.1.1 Mecanismo de hidratação

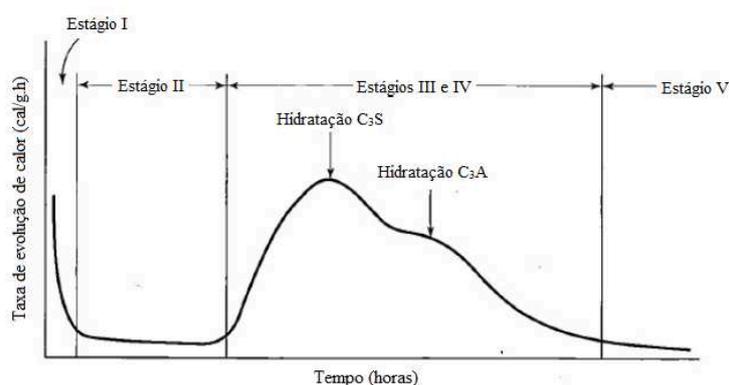
O mecanismo de hidratação, segundo Taylor (1990), ocorre em dois processos, dissolução-precipitação e topoquímico. Entende-se que na dissolução-precipitação acontece a dissolução dos produtos anidros, formação de hidratos e a posterior precipitação dos mesmos devido à sua baixa solubilidade, sendo dominante nos estágios iniciais da hidratação do cimento. A partir de então inicia-se o processo topoquímico, onde as reações acontecem na superfície dos compostos de cimento anidro, quando a mobilidade iônica na solução se torna restrita.

Segundo Ramachandran e Beaudoin (2001), o processo de hidratação do cimento Portland pode ser melhor entendido através da hidratação de seus compostos, principalmente do C_3S . Jolicoeur e Simard (1998) reiteram que, embora o estudo da hidratação dos compostos de cimento puro seja extremamente útil, não pode ser aplicado diretamente aos cimentos pois o mesmo possui interações mais complexas. Esta colocação se baseia no fato de que os compostos cimentícios não existem em uma forma pura, mas sim em soluções sólidas contendo outros compostos, tais como Mg, Al e Na, e com velocidades de hidratação distintas.

De forma geral, o comportamento inicial dos cimentos hidráulicos, em um período de até 1h após adição de água, é governado por reações das fases aluminato, particularmente C_3A . Como regra geral, a taxa de hidratação dos compostos nos primeiros dias procede na seguinte ordem: $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$. Entretanto, as reatividades podem variar consideravelmente dependendo do grau de substituição iônica dos metais nas fases e suas estruturas cristalinas. Além destes, outros fatores interferem na taxa de hidratação dos compostos, tais como o tamanho do cristal e suas imperfeições, tamanho de partícula e distribuição, taxa de resfriamento, área superficial, presença de adições e aditivos, procedimento de cura e temperatura (JOLICOEUR; SIMARD, 1998; RAMACHANDRAN; BEAUDOIN, 2001; NEVILLE, 2016).

Como a hidratação do cimento é uma reação exotérmica, a taxa de liberação de calor é um indicativo da velocidade de hidratação. Essa análise mostra que há três picos na velocidade de hidratação nos três primeiros dias ou próximo disso, desde o momento em que o cimento seco entra em contato pela primeira vez com a água (NEVILLE, 2016). Mindess, Young e Darwin (2003) destacam que a quantidade de calor liberada pelos compostos de cimento é diferente entre eles, sendo o C_3S o responsável pela maior quantidade de calor liberada em relação aos silicatos e C_3A para os aluminatos. Como possuem maior velocidade de hidratação, conseguem diminuir a liberação de calor nas primeiras idades. A Figura 2 mostra a variação da taxa de liberação de calor de uma pasta de cimento Portland em relação ao tempo.

Figura 2 – Taxa de desenvolvimento de calor durante a hidratação de uma pasta de cimento Portland.



Fonte: adaptado de Mindess, Young e Darwin (2003).

Durante o período de hidratação, é possível visualizar cinco estágios (Figura 2), que serão descritos a seguir com base nos estudos realizados por Taylor (1990), Gani (1997), Jolicoeur e Simard (1998), Ramachandran e Beaudoin (2001), Juilland *et al.* (2010) e Neville (2016):

- a) Estágio I ou Inicial: durante, aproximadamente, os 15 primeiros minutos, íons de silicato e aluminato solúveis reagem formando uma fina camada amorfa de produtos intermediários de hidratação (gel de aluminatos e C-S-H). Seu pico característico corresponde à hidratação inicial da superfície dos grãos de cimento envolvendo, principalmente, o C₃A. Em sua fase final, as partículas de cimento em uma pasta ficam totalmente revestidas com uma camada de produtos hidratados impedindo a difusão de espécies reagentes dentro e fora da interfase da reação, reduzindo assim drasticamente a taxa das várias reações;
- b) Estágio II ou Período de Indução: também chamado de período de dormência, pode durar de 2 a 4 horas e o cimento permanece plástico e trabalhável. As reações predominantes, em sua parte inicial, são da fase de aluminatos. Além do crescimento de agulhas de etringita (AFt), por solução ou interface, ocorre o aumento da produção de gel C-S-H levando a uma cobertura externa do produto na camada inicialmente formada de gel aluminato. Desenvolvimento de pressões osmóticas e mecânicas na camada de gel à medida que a frente de hidratação se move para o interior. O final deste período pode ser explicado pela nucleação tardia do CH provocando um rápido crescimento de CH cristalino devido à queda de íons Ca⁺ na solução;
- c) Estágio III ou Período de Aceleração: intervalo entre 4 a 8 horas onde as reações ocorrem ativamente e aceleram com o decorrer do tempo atingindo um pico máximo no final deste período. O número e a energia das interações (químicas e físicas) entre as partículas "crescentes" do sistema também aumenta, convertendo rapidamente o sistema em uma matriz rígida. Após alcançado um determinado valor crítico de íons de Ca²⁺ e OH⁻, a ruptura da camada protetora do hidrato ocorre devido às transformações físico-químicas dos hidratos, efeitos de pressão osmótica e nucleação e crescimento dos produtos de hidratação C-S-H e CH. As reações C₃S comandam tanto a taxa de evolução de calor quanto o ganho de resistência mecânica do material. Neste período ocorrem tanto o início quanto o fim de pega (fenômenos descritos logo mais);
- d) Estágio IV ou Período de Desaceleração: (8-24h) redução significativa no calor devido às lentas reações cimentícias primárias oriundas do C₃S, agora comandadas pelo C₂S (formação contínua de produtos de hidratação). Na maioria dos cimentos ocorre uma retomada da velocidade de hidratação,

resultando em um terceiro pico característico, menor do que os anteriores e está associado à retomada das reações do C_3A , quando o gesso não foi suficiente para reagir com os aluminatos, formando o monosulfoaluminato (AFm);

- e) Estágio V ou Estágio Final: formação lenta de produtos com reações controladas por difusão enquanto a água e compostos reagentes estiverem suficientemente presentes. Diminuição considerável das reações com C_3S reduzindo consideravelmente a liberação de calor, levando a um platô de temperatura. Um acréscimo de resistência de 1 a 28 dias ocorre devido, principalmente, às reações com C_2S .

Existem divergências a respeito do real processo de hidratação dos compostos e o porquê da ocorrência de algumas etapas, principalmente no que se refere à verdadeira causa do período de dormência. Segundo Juilland *et al.* (2010), a origem do período de indução é explicada através de uma abordagem geoquímica da dissolução dos cristais, ou seja, durante a hidratação do cimento a dissolução é inicialmente dominada pela formação de pontos de corrosão nas superfícies e, mais tarde, se torna limitada à etapa de remoção de degraus desses locais; entende-se que quanto mais pontos de corrosão existem na superfície, mais reatividade ocorrerá, comprovando que não seria possível a formação de uma camada protetora. Esta alteração no mecanismo, por si só, pode ser responsável pela rápida diminuição da reação após o primeiro contato com a água, sem a necessidade da formação de uma fase protetora.

Em continuação ao trabalho acima descrito, Scrivener, Juilland e Monteiro (2015), estudos revelaram que o período de indução não é causado por uma camada inibidora do produto que depois desaparece. A camada inicial hidratada se mantém durante todo o processo de hidratação, entretanto, o mecanismo primário que controla a cinética da hidratação até o final do período de indução é a subsaturação em relação a essa camada superficial.

Assim que a precipitação de C-S-H ocorre, a concentração de cálcio na solução aumenta no final do período de indução. Em paralelo, a concentração de silicatos cai drasticamente, levando a uma taxa de dissolução do C_3S , responsável por tornar as reações mais lentas enquanto a solução fica supersaturada em relação ao CH. Ainda há uma controvérsia considerável a respeito do que desencadeia o aumento na taxa de reação. Em pastas, acredita-se que a precipitação do hidróxido de cálcio é o motivo (SCRIVENER; JUILLIAND; MONTEIRO, 2015).

É válido destacar, para melhor compreensão, os conceitos acerca de enrijecimento e pega (início e fim). Segundo Mehta e Monteiro (2014), enrijecimento é a perda de consistência

da pasta plástica de cimento e é associado com o fenômeno de perda de abatimento no concreto. Isto é, a água livre na pasta de cimento, responsável por sua plasticidade, é perdida pela formação dos produtos de hidratação e adsorção superficial por produtos pouco cristalinos, como etringita e C-S-H, fazendo com que a pasta enrijeça. Atingindo a pega e posterior endurecimento. Já a pega se refere à solidificação da pasta plástica de cimento.

O tempo que decorre desde a adição de água até o início das reações com os compostos de cimento denomina-se *início* de pega, evidenciado pelo aumento brusco da viscosidade da pasta de cimento e pela elevação da temperatura. O *fim* da pega consiste no tempo que leva para que a solidificação do material ocorra completamente, situação em que a pasta deixa de ser deformável para pequenas cargas e se torna um bloco rígido (PETRUCCI, 1993; MEHTA; MONTEIRO, 2014; NEVILLE, 2016).

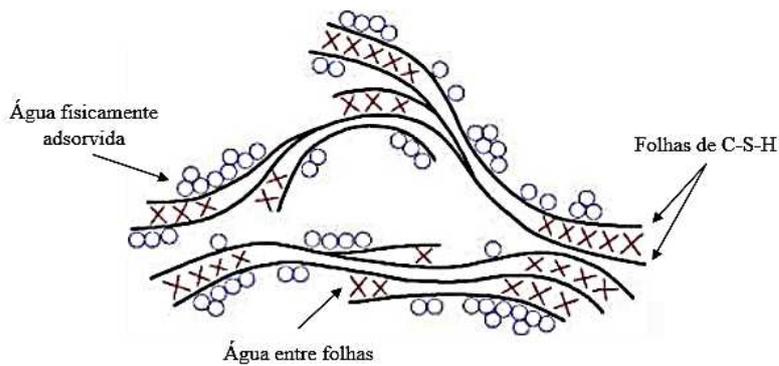
Cabe ressaltar que a adição de gesso ao clínquer é feita para impedir que as reações do C₃A sejam, quase, instantâneas ao adicionar água. Este fato é explicado pois a combinação entre os dois compostos, faz com que o C₃A precipite e seja retirado da solução. Entretanto, se quantidades excessivas forem adicionadas, podem tornar o cimento expansivo (Petrucci, 1993).

2.1.1.2 Produtos de hidratação

Dentre os produtos oriundos da hidratação, o silicato de cálcio hidratado, conhecido como C-S-H (50 a 60 % do volume de sólidos da pasta) é o principal componente resultante de todas as transformações que ocorrem durante a hidratação acima descritas (MEHTA; MONTEIRO, 2014). De acordo com Mindess, Young e Darwin (2003), a estequiometria do C-S-H é indefinida por depender de fatores como idade da pasta, temperatura de hidratação, relação a/c e quantidade e tipo de impurezas que podem ser incorporadas. Ressaltam também que todos esses fatores interferem na relação Ca/Si do C-S-H, que varia entre 1,2 a 2,3.

Vários modelos foram propostos para explicar a estrutura exata do C-S-H, como o de Feldman e Sereda (1970). A Figura 3 representa a estrutura de C-S-H como um arranjo irregular ou dobrado de camadas que são aleatoriamente dispostas, criando espaços interlamelares de diferentes formas e tamanhos (5 a 25 Å).

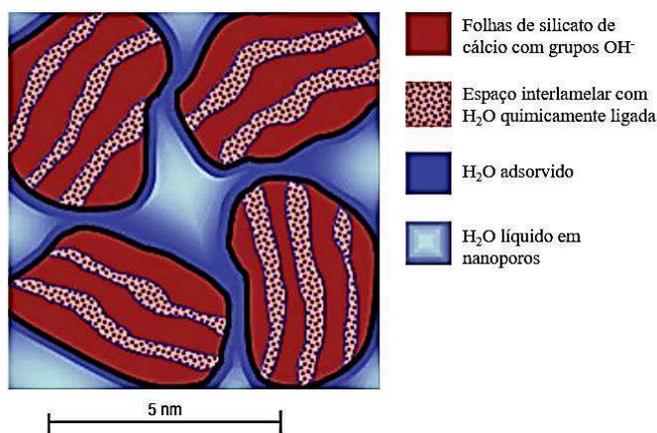
Figura 3 – Modelo esquemático da estrutura do C-S-H.



Fonte: adaptado de Feldman e Sereda (1970).

De forma complementar, Allen, Thomas e Jennings (2007) objetivaram determinar a composição e densidades das partículas dentro do perímetro definido pela linha preta da Figura 4. Com base no modelo criado, percebeu-se que o teor de água no sólido é menor e a densidade maior do que a encontrada em minerais tobermorita ou jennita (frequentemente discutidos e comparados ao C-S-H), com estruturas baseadas em folhas infinitas separadas por camadas de água fisicamente ligada. Os autores justificaram o modelo através da classificação da água por sua localização e não por quão fortemente está ligada, pois provou-se a existência de uma proporção não desprezível de camadas Ca-Si expostas em uma superfície de partículas e, que não continham água fisicamente ligada.

Figura 4 – Modelo esquemático de partículas contendo folhas de C-S-H e água.



Fonte: adaptado de Allen, Thomas e Jennings (2007).

C-S-H é um material essencialmente amorfo e se desenvolve como uma massa de partículas irregulares extremamente pequenas de morfologia indefinida e composição variável.

Já o hidróxido de cálcio ou portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CH) é um composto com estequiometria definida e se apresenta na forma de cristais hexagonais, compondo de 20 a 25 % do volume de sólidos na pasta de cimento hidratada (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

O CH é um elo fraco na pasta devido sua vulnerabilidade química e baixa superfície específica. Pode ser melhorado ligando-o quimicamente a um hidrato de silicato de cálcio ou, mais comumente, inserindo materiais pozolânico capazes de reagir com a portlandita formando C-S-H, preenchendo poros capilares maiores e reduzindo a zona de transição, região mais fraca do sistema (POPOVISC, 1992).

Por fim, os produtos oriundos da hidratação dos aluminatos são a etringita (AFt) e monossulfato (AFm), correspondendo de 15 a 20 % do volume. A fase AFt se forma nas primeiras horas oriunda das reações de C_3A e C_4AF , sendo, normalmente o primeiro hidrato a se cristalizar por causa da alta relação sulfato/aluminato da solução. Apresentam-se na forma de agulhas e contribuem, inicialmente, para o enrijecimento, pega e desenvolvimento da resistência inicial. A formação do monossulfato aluminato de cálcio hidratado (morfologia hexagonal) ocorre quando a etringita se torna instável após o sulfato ter sido consumido, tornando o compósito cimentício mais propenso ao ataque por sulfatos (MEHTA E MONTEIRO, 2014).

2.1.2 Pasta de cimento Portland

A pasta de cimento fresca pode ser definida como uma suspensão concentrada de partículas de cimento dispersas em uma solução aquosa ou como um sólido permeável poroso fraco contendo capilares contínuos preenchidos pela água. Quando todas as partículas de cimento se hidratam completamente, ou até o consumo de água disponível, o gel de cimento hidratado ocupa não só o lugar dos grãos hidratados, bem como além dos espaços limites originais da partícula (POPOVICS, 1992).

De acordo com Mehta e Monteiro (2014), a pasta de cimento Portland endurecida é formada por uma junção de sólidos, água e vazios. Os sólidos são compostos pelos produtos oriundos da hidratação (C-S-H, CH e sulfoaluminatos) e cimentos anidros não hidratados. A água presente na pasta é identificada com base no grau de dificuldade ou facilidade em que pode ser removida, definindo-a como capilar (vazios maiores), adsorvida (próxima a superfície dos produtos hidratados), interlamelar (entre as lamelas de C-S-H) e quimicamente combinada. Já os vazios podem ser de distintos tipos e influenciam diretamente no comportamento da pasta,

estando presentes entre as lamelas de C-S-H, como vazios capilares e/ou através do ar incorporado.

A porosidade é de vital importância para o comportamento da pasta e sua resistência e durabilidade estão diretamente ligadas ao volume de vazios contido nela (NEVILLE, 2016). Mindess, Young e Darwin (2003) elaboraram uma tabela (Tabela 2) identificando, com bases experimentais, a influência do tamanho dos poros nas propriedades da pasta hidratada, definindo as dimensões de macroporos, capilares médios, capilares pequenos isolados e microporos equivalentes a 10-0,05 μm , 50-10 nm, 10-2,5 nm e 2,5-0,5 nm, respectivamente.

Tabela 2: Influência do tamanho dos poros nas propriedades das pastas hidratadas.

Categoria	Função da água	Propriedades afetadas
Macroporos	Comporta-se como água em grandes quantidades	Permeabilidade, difusividade
Poros capilares médios	Pequenas forças de tensão superficial geradas	Permeabilidade na ausência de retração de macroporos acima de 80% da umidade relativa
Poros capilares isolados	Grandes forças de tensão superficial geradas	Retração entre 80 e 50% de umidade relativa
Microporos	Água fortemente adsorvida, sem meniscos	Retração em todas as umidades, fluência

Fonte: adaptado Mindess, Young e Darwin (2003).

A quantidade de poros capilares em uma pasta de cimento endurecida pode ser caracterizada de várias maneiras, como a proporção da quantidade de água quimicamente ligada à quantidade de água de mistura, ou a razão da quantidade de água de mistura para a quantidade de água hidratada. Portanto, a relação a/c tem influência direta no tamanho dos poros, pois quanto mais elevado for o a/c , maior será a presença de poros com diâmetros elevados, reduzindo a capacidade do material de resistir a esforços (POPOVICS, 1992).

Em contrapartida, quanto menor a quantidade de água adicionada na mistura, maior será a probabilidade de ocorrência de retração, principalmente autógena. Sendo assim, estudos indicam que a incorporação de adições (ex. sílica ativa), fibras e nanomateriais (ex. nanotubos de carbono), melhora a microestrutura do material, produzindo compósitos mais resistentes e duráveis (LI; WANG; ZHAO, 2005; CHAIPANICH *et al.*, 2010; KANG; SEO; PARK, 2015).

2.2 NANOTECNOLOGIA EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

A nanotecnologia está sendo cada vez mais estudada e aplicada em diversas áreas, como na medicina, química, biologia e outras. Entretanto, o crescente interesse das indústrias

cimentícias na utilização de nanomaterias deve-se, em primeiro lugar, à produção em escala industrial de nanopartículas, responsável pela considerável redução de seu custo, e em segundo lugar, o avanço no conhecimento sobre as propriedades das matrizes de cimento hidratadas em nanoescala, o que contribuiu para elucidação de como trabalhar/manusear materiais de construção com propriedades melhoradas e menor custo e emissão de poluentes associados (REALES; TOLEDO FILHO, 2016).

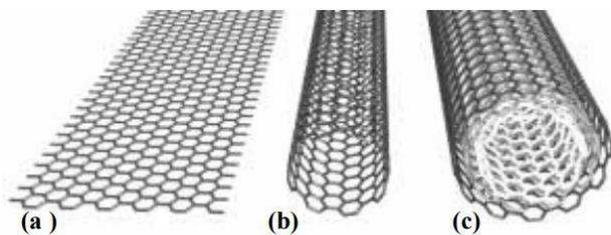
O conceito de nanotecnologia pode ser entendido como o estudo de técnicas de manipulação de materiais em nível molecular (dimensões entre 1 e 100 nm) cujo objetivo é criar grandes estruturas, estáveis para viabilizar e promover melhorias no compósito, neste caso, cimentício. Dentre os nanomaterias existentes, os nanotubos de carbono vêm se destacando no campo da construção por ser um nanomaterial com maior resistência à tração e elevado módulo de elasticidade.

Nesta seção será abordada uma revisão abrangente sobre os nanotubos de carbono, tipos, teores incorporados, métodos de dispersão e como esses parâmetros influenciam em compósitos de cimento Portland, principalmente no que se refere à microestrutura e propriedades mecânicas.

2.2.1 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (NTC) foram descobertos por Iijima (1991) durante análise de uma massa de carbono formada no cátodo de grafite usando o método de descarga elétrica. Definem-se como folhas de átomos de carbono, enroladas de modo a formarem um cilindro (tubo) em um arranjo paralelamente hexagonal, com elevada força de van der Waals entre si (LI; LIU; XU, 2015). Esse material pode ser dividido em dois grupos (Figura 5): nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) formados por apenas uma única camada atômica de grafite, e paredes múltiplas (NTCPM) - várias camadas concêntricas, com diâmetros médios na ordem de 1 nm e 10 nm, respectivamente. Os NTCPM são mais utilizados por possuírem menor custo de fabricação e maior disponibilidade do mercado (KREUPL *et al.*, 2004; AL-RUB; ASHOUR; TYSON, 2012).

Figura 5 – Estrutura dos nanotubos de carbono. (a) Parte recortada de uma rede de grafite. (b) NTC de parede simples. (c) NCT com várias paredes alinhadas concentricamente.



Fonte: Kreupl *et al.* (2004).

Dependendo da sua estrutura, os NTC podem ser condutores metálicos ou semicondutores, tendo capacidade de deformação elástica de 12%, 60 vezes maior que a do aço, sendo amplamente utilizados em materiais eletrônicos, compósitos multifuncionais e tecnologia química e biológica (LI; WANG; ZHAO, 2005).

O uso de nanomateriais em compostos à base de cimento surgiu com objetivo de conferir melhorias em suas capacidades mecânicas, aumentando a coesão, resistência e durabilidade e reduzindo a fluência e fissuras nas primeiras idades (GLEIZE, 2011). Este fato é compatível com a fragilidade das estruturas de concreto no que diz respeito à resistência à flexão e susceptibilidade à fissuração.

Vale ressaltar que o NTC possui alta estabilidade química, extremidades mais reativas e elevada relação de aspecto que na presença de defeitos em sua estrutura pode ocorrer a limitação na obtenção máxima de suas resistências (LI; LIU; XU, 2015). Liew, Kai e Zhang (2016) evidenciam que a presença de pequenos defeitos na estrutura de NTC proporcionaram a eficácia em promover pontos de nucleação para processos de hidratação.

De acordo com os autores acima citados e Bastos *et al.* (2016), numa revisão geral sobre o tema, ficou claro que os nanotubos de carbono atuam como mecanismos de reforço em compósitos de cimento em quatro aspectos:

- a) Quando distribuídos de maneira uniforme na matriz de cimento, os NTC formam uma distribuição em malha entrelaçada (rede heterogênea) capaz de conectar os produtos de hidratação como um todo, fornecendo um efeito de ponte (transferência eficiente de cargas);
- b) Comportam-se como pontos de nucleação de hidratação do cimento, atraídos por sua elevada área superficial, promovendo o aumento da densidade de géis C-S-H;
- c) Diminuem a porosidade da pasta e refinam os poros, atuando como fíler;

- d) Contribuem, quando dispersos uniformemente e inseridos eficazmente na matriz do compósito, para dissipar a energia da fratura.

Chaipanich *et al.* (2010) verificaram que a presença dos nanotubos e cinza volante, mesmo reduzindo a porosidade, não promoveu resistências maiores que a do cimento Portland puro. De acordo com os autores, este fato foi explicado porque os NTC não reagem para fornecer produtos de hidratação adicionais (como o C-S-H).

De acordo com Sindu e Sasmal (2017), os nanotubos de carbono auxiliam na colmatação das aberturas de espessuras muito menores, retardando a propagação de fissuras e elevando a capacidade de carga do compósito. Os nanotubos melhoram o módulo de ruptura e prolongam a resposta pós-pico através do fenômeno de ponte de fissuras, aumentando a ductilidade e dureza do material (NADIV *et al.*, 2016b; GILLANI *et al.*, 2017).

Não obstante, o mecanismo de reforço pode ser afetado por vários fatores, tais como o comprimento, concentração e defeitos de superfície dos nanotubos, relação a/c, tamanho e aglomeração dos grãos de cimento e tipo de surfactante utilizado (LIEW; KAI; ZHANG, 2016).

Nadiv *et al.* (2016a) reiteram que os NTC afetam o comportamento reológico do material cimentício por formarem uma rede percoladora que aumentam sua viscosidade. Além disso, a utilização de surfactantes interfere diretamente na reologia por atuarem, tanto na estabilização da dispersão, quanto na forma de superplastificantes no meio cimentício.

2.2.1.1 Teores

A eficaz incorporação de NTC capaz de promover melhorias no compósito de cimento, depende diretamente do teor de material adicionado. De acordo com Yousefi *et al.* (2017), a adição de 0,02, 0,05 e 0,10% em relação à massa de cimento (m.c.) em argamassas melhorou, em todos os teores, a capacidade de deformação e absorção de energia (tenacidade) e com 0,05%, obtiveram 71% de acréscimo na resistência à flexão. De forma complementar, Sindu e Sasmal (2017) atestaram que teores próximos a 0,10% m.c. apresentaram melhores resultados de resistência à tração e compressão, concordando com os estudos de Van Tonder e Mafokoane (2014), ambos em argamassas.

Kumar *et al.* (2012) verificaram que a incorporação em pastas de cimento Portland de teores acima de 0,50% m.c., mesmo com elevado tempo de sonicação (< 4h), não proporcionam melhorias na matriz cimentícia. Ressaltaram que a importância do nanomaterial estar disperso

na matriz é fundamental, pois a mudança de 30 min para 4h de sonicação para 0,50% m.c. de NTCPM proporcionou um aumento de 15% na resistência à compressão.

Chaipanich *et al.* (2010) ao estudarem o efeito da substituição de 20% do cimento Portland em cinzas volantes em argamassas, comparando os efeitos da adição de NTCPM (0,5 e 1%) nas propriedades mecânicas e microestrutura. A adição dos nanotubos aumentou a densidade das argamassas, preenchendo a matriz, e, se comparada com a argamassa contendo apenas cinza volante, os nanotubos promoveram uma melhoria (próxima a 10%) com 0,50% e 1% aos 7 e 28 dias, respectivamente na resistência à compressão.

Manzur e Yazdani (2014) objetivando encontrar a relação ótima entre teor de NTC, a/c e surfactante, verificaram que 0,10% m.c. de NTCPM promoveu melhorias mais significantes na resistência à flexão, com aumento de 19,5% aos 28 dias em argamassas. Gdoutos *et al.* (2016) também utilizaram o teor de 0,10% m.c. de NTCPM e obtiveram acréscimo na tenacidade de 77%, também em argamassas.

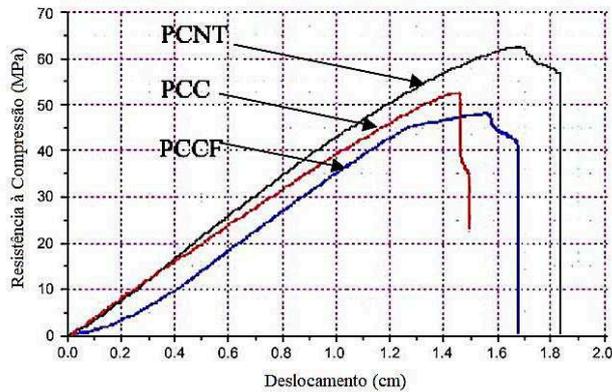
2.2.1.2 Funcionalização

Dois métodos de funcionalização podem ser empregados para melhor dispersar/incorporar os NTC em matrizes de cimento, o covalente e o não covalente. No primeiro, moléculas contendo, por exemplo, grupos carboxila (-COOH) ou hidroxila (-OH) são enxertados na superfície do nanomaterial. Já o método não covalente se baseia na inserção de surfactantes na superfície dos nanotubos, impedindo que eles se aglomerem, mas preservam a estrutura e propriedade dos NTC (SINDU e SASMAL, 2017).

Nanotubos sem defeitos superficiais (lisos) possuem melhores propriedades mecânicas, mas ao exercer um esforço, deslizam da matriz com maior facilidade. Sendo assim, nanotubos funcionalizados, mesmo com menores propriedades mecânicas, promovem ligações mais fortes com a matriz devido à interação da mesma com os grupos funcionais criados no nanomaterial (MUSSO *et al.*, 2009).

Li, Wang e Zhao (2005) estudaram a funcionalização de nanotubos de carbono através do tratamento com H₂SO₄ (ácido sulfúrico) e HNO₃ (ácido nítrico) objetivando a criação de grupos carboxila para aumentar a eficiência do reforço. A Figura 6 representa as curvas típicas de tensão-deformação compressiva das misturas, mostrando que o uso de NTCPM melhora a capacidade de deformação do compósito levando a um aumento significativo da tensão de ruptura.

Figura 6 – Curvas típicas de carga x deslocamento, de matrizes de cimento Portland puro (PCC), contendo nanotubos de carbono (PCNT) e fibras de carbono (PCCF).

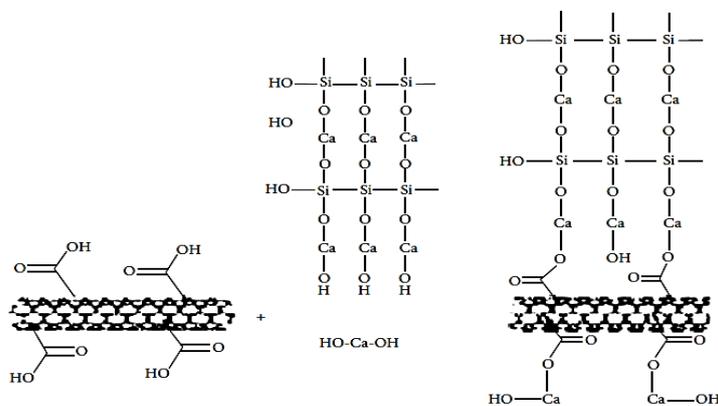


Fonte: Li, Wang e Zhao (2005).

Al-rub *et al.* (2012) estudaram o efeito da funcionalização (com HNO_3 e H_2SO_4) de nanotubos e nanofibras de carbono em pastas de cimento Portland com teores de 0,10 e 0,20% (m.c.). Os melhores valores de resistência à flexão, módulo de elasticidade e tenacidade foram alcançados ao utilizar nanomateriais sem tratamento, pois constataram que a funcionalização propiciou a formação maior de cristais de etringita, devido à presença de sulfato na solução ácida, provocando uma lixiviação e descalcificação na interface nanomaterial/pasta.

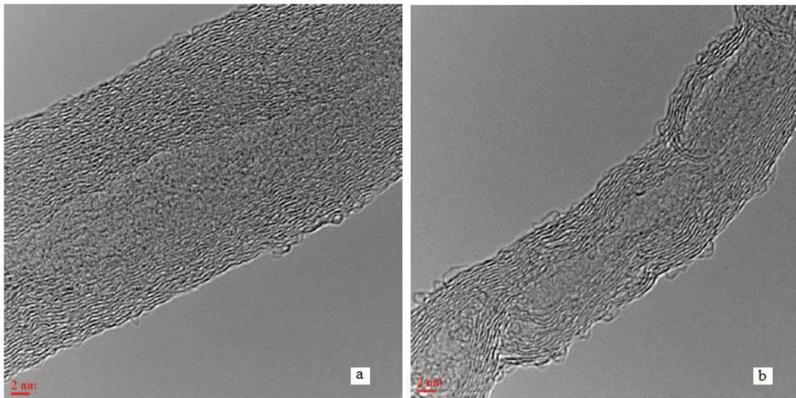
Kang, Seo e Park (2015) estudaram o efeito do tratamento ácido em nanotubos de carbono através da combinação entre ácido sulfúrico e nítrico (Figura 7). Após o tratamento, o nanomaterial apresentou redução de seu comprimento e diâmetro, acarretando na redução da relação de aspecto e em uma superfície mais áspera (Figura 8).

Figura 7 – Esquema da reação entre o nanotubo funcionalizado com grupos carboxila e os produtos de hidratação do cimento (C-S-H e CH).



Fonte: Kang, Seo e Park (2015).

Figura 8 - Imagens MET de nanotubos de carbono de paredes múltiplas sem (a) e com funcionalização (b).



Fonte: Kang, Seo e Park (2015).

Os autores acima citados produziram 4 lotes de argamassas: referência (apenas sílica ativa), nanotubos sem tratamento (NAT), nanotubos com tratamento (AT) e nanotubos tratados e com superplastificante (ATS) à base de policarboxilato. As resistências à compressão e tração das três misturas foram maiores que a referência, e os melhores resultados foram encontrados na mistura AT, pois a presença de superplastificante na mistura proporcionou um maior aprisionamento de ar. Os autores acreditam que o aumento nas resistências está relacionado mais com a melhor distribuição e redução dos poros do que com a porosidade em si.

Park *et al.* (2008) utilizaram a funcionalização covalente (HNO_3 e H_2SO_4) para avaliar o seu efeito na dispersão em comparação à sonicação, avaliando a morfologia e distribuição do tamanho dos nanotubos. A sonicação deixou os NTCPM com comprimentos mais uniformes e menores, além de provocar a quebra de ligações de carbono prioritariamente em locais defeituosos. O tratamento ácido promoveu maior impacto na flexibilidade da cadeia, gerando grupos funcionais e locais defeituosos na superfície, tornando os nanotubos mais finos e curtos, mas não ocorreu o corte completo do nanomaterial. Além disso, os nanotubos sonicados apresentaram maior superfície BET e condutividade elétrica.

2.2.1.3 Dispersão

A dispersão de nanotubos de carbono é um dos principais impasses para sua efetiva utilização, pois interfere diretamente na em sua atuação. Quando dispersos efetivamente, promovem melhorias na microestrutura e propriedades mecânicas do compósito, mas caso isso não ocorra, o nanomaterial pode atuar como possíveis defeitos causando prejuízos à matriz.

De acordo com Reales e Toledo Filho (2017), dispersões mais estáveis com o avanço do tempo são oriundas da junção de ondas ultrassônicas e agentes dispersantes químicos na solução. O grau de dispersão de NTC é variável com o tempo e esta variação é chamada de estabilidade. A estabilidade de uma dispersão da NTC é afetada em menor grau pela gravidade, mas em maior medida pelas interações eletrostáticas entre seus componentes.

2.2.1.3.1 *Sonicação*

Sonicação é uma técnica que vem sendo utilizada com frequência cujo objetivo é quebrar/separar aglomerados de NTC em uma solução. Pode ser realizada de duas formas, usando um banho de ultrassom ou inserindo um sonotrodo ultrassônico no solvente, sendo esta, a mais utilizada. A ponta do sonotrodo ultrassônico oscila em uma frequência fixa e produz um campo de alta energia no fluido, sofrendo ebulição nucleada e colapso da bolha, mecanismo pelo qual a energia ultrassônica dispersa as partículas (KRAUSE *et al.*, 2010).

A potência do equipamento utilizado na dispersão deve ser efetivamente controlada durante o processo de sonicação para que a qualidade de energia aplicada ao sistema seja atribuída à massa de NTC e não ao tempo de dispersão (REALES; TOLEDO FILHO, 2017).

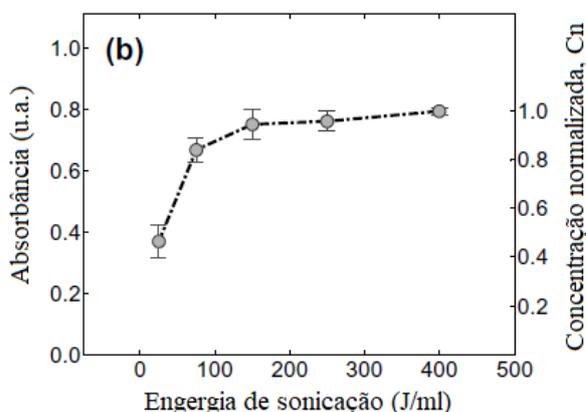
A energia empregada na sonicação é um desafio, pois se for muito baixa, não será suficientemente eficaz para dispersar adequadamente o nanomaterial, mas se for elevada, pode provocar danos em sua estrutura, comprometendo o desempenho (SINDU e SASMAL, 2017). É de vital importância determinar uma energia de sonicação ideal capaz de equilibrar os efeitos de dispersão e encurtamento (ZOU *et al.*, 2015).

A disparidade encontrada nos resultados de várias pesquisas relacionadas à incorporação de nanotubos em materiais cimentícios decorre da dificuldade associada à dispersão dos aglomerados de NTC. Gillani *et al.* (2017) estudaram a influência dos nanotubos no concreto com teores de 0,05 e 0,10% m.c. com 20 minutos de sonicação e analisaram, além de outros parâmetros, a sedimentação do nanomaterial durante 48 horas e não perceberam acúmulo de NTC no fundo do tubo de ensaio, caracterizando, visualmente, como uma boa dispersão. Entretanto, é necessário, a execução de ensaios, como Espectroscopia por Ultravioleta Visível (UV-Vis) para que realmente se possa determinar se ocorreu ou não uma adequada dispersão do material.

Chen *et al.* (2014) estudaram 5 energias de sonicação (25, 75, 150, 250 e 400 J/ml) constando, com base na absorbância da espectroscopia UV-Vis (Figura 9), que acima de

250J/ml, a dispersão atinge um patamar, criando um método para prever a energia de sonicação ótima.

Figura 9 – Absorbância (ABS) e concentração normalizada de suspensão de NTC a 600 nm para diferentes energias de sonicação.



Fonte: Chen *et al.* (2014).

Sindu e Sasmal (2017) constataram que uma energia de sonicação de 70 W, a uma taxa de 27 Ws/s são ideais para dispersar, de forma adequada, NTCPM em um período de, no mínimo, 1 hora. Ressaltam também que, a energia e poder de sonicação variam de acordo com a quantidade da solução, mas não relatam qual quantidade ideal (em ml) para a taxa acima adotada. Krause *et al.* (2010) estudaram a variação do tempo de sonicação para quatro tipos de nanotubos de diferentes fabricantes dispersos em 35 ml de solução e verificaram que, para 20% de amplitude são necessários, no mínimo, 15 minutos de sonicação.

2.2.1.3.2 Surfactantes

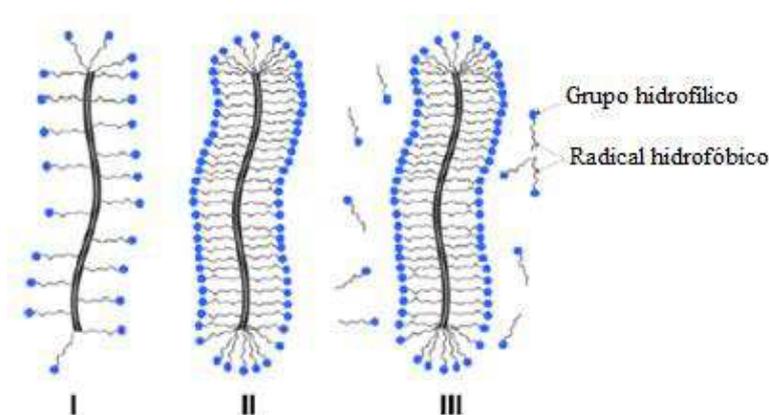
É de extrema importância encontrar a concentração correta de surfactante a ser introduzido na matriz junto ao nanomaterial, pois elevados teores limitam a funcionalização e formação de dispersões estáveis. Além disso, os surfactantes possuem um custo relativamente elevado e impacto ambiental que deve ser considerado (MADNI *et al.*, 2010).

A concentração do surfactante deve estar abaixo da concentração micelar crítica para que não ocorra a formação de micelas e a depleção dos nanotubos quando se tem uma aglomeração das moléculas do surfactante (JIANG; GAO; SUN, 2003).

A Figura 10 mostra a disposição esquemática das moléculas adsorvidas de um surfactante na superfície de NTC com concentrações crescentes de surfactantes, indicando que

o grupo de células hidrofílicas são apontadas para o exterior e o restante do hidrocarboneto para dentro. Quando em concentrações baixas (I), a quantidade de surfactante não é suficiente para revestir uniformemente a superfície do nanotubo, levando a fortes efeitos de superfície entre os NTC e interrompendo as possíveis interações do nanotubo com a matriz. As micelas impedem a formação de novos aglomerados por repulsão eletrostática mútua ou impedimento estérico (II). Um aumento adicional no conteúdo de surfactante promove a formação de multicamadas de moléculas de surfactantes na superfície do NTC (III), o que não melhora a dispersão do nanomaterial, podendo levar à floculação do nanotubo (SOBOLKINA *et al.*, 2012).

Figura 10 – Representação esquemática do arranjo das moléculas de surfactantes adsorvidas na superfície do NTC. I – Baixa concentração; II – Condição de equilíbrio; III – Supersaturação.

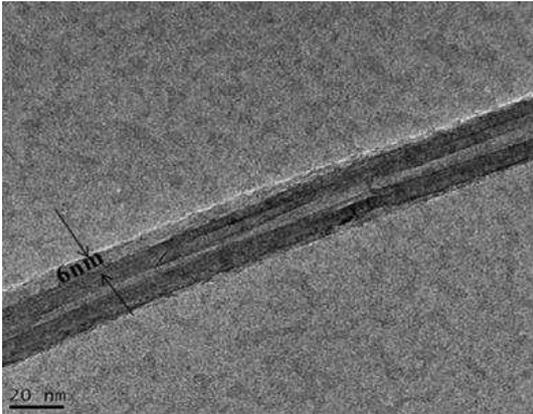


Fonte: Sobolkina *et al.* (2012).

Sindu e Sasmal (2017) estudaram, inicialmente, 5 tipos de surfactantes, utilizando a mesma concentração do dispersante e do nanotubo (0,02 e 0,03 g/ml, respectivamente) utilizando as técnicas de Espectroscopia UV-Vis para avaliar a qualidade da dispersão e Dispersão de luz dinâmica para analisar o tamanho de partícula. Com isso, puderam calcular o índice de polidispersidade (PDI) e constataram que surfactantes à base de sódio obtiveram melhores resultados (laurilsulfato de sódio e dodecyl benzeno sulfonato de sódio).

Buscando encontrar concentrações mais baixas de surfactante e efetivas na dispersão, Mandi *et al.* (2010) utilizaram a combinação de surfactante catiônico e aniônico, em concentrações variadas, na proporção de 1:1. Dispersões de NTC com teores de 0,05 e 0,1% (m.c.) se mantiveram estáveis por 4 semanas ao utilizar baixas concentrações do mix de surfactantes. Detectaram, também, que uma camada de ~ 6 nm (Figura 11) foi formada, promovendo uma barreira estérica eficaz contra a reaglomeração do nanomaterial.

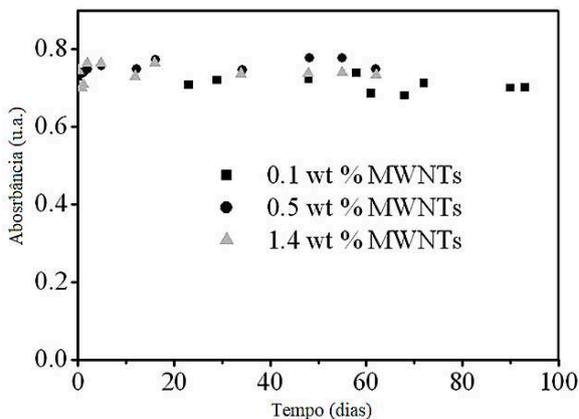
Figura 11 – Micrografia por MET do NTCPM dispersos com mistura de surfactantes.



Fonte: Madni *et al.* (2010).

Para Yu *et al.* (2007), a relação ideal, para uma efetiva dispersão, entre surfactante e NTC é de 1,5:1. Ao manter essa relação aliada à energia de sonicação, 1,1 a 1,2 kJ/min (~ 90 min) em 20 ml de solução, os pesquisadores conseguiram manter a qualidade da dispersão por 90 dias com base na absorbância fornecida por espectroscopia UV-Vis e para teores de 0,1% m.c. de NTCPM (Figura 12).

Figura 12 – Estabilidade coloidal de diferentes teores de NTCPM dispersos em solução aquosa (água e surfactante) observados por um período de 90 dias.



Fonte: Yu *et al.* (2007).

Collins, Lambert e Duan (2012) ao estudarem 7 tipos de dispersantes diferentes constataram que aqueles à base de policarboxilato conferiram melhorias ao compósito. A dispersão é parcialmente devida à repulsão eletrostática devido aos grupos carboxila, mas principalmente à repulsão estérica associada às longas cadeias laterais de éter. O policarboxilato têm grupos não polares ativos para dispersar os NTC (não polares) enquanto os grupos polares

dispersam cimento e água, criando assim dispersões estáveis enquanto contribuem com maior consistência.

Os autores acima citados também avaliaram a qualidade da dispersão de nanotubos de carbono através da análise por sedimentação em um período de 1 a 30 dias (Figura 13). A melhor dispersão foi encontrada ao utilizar policarboxilato tipo 2, mantendo os nanotubos dispersos (visualmente) mesmo após 9 dias, o que não aconteceu com as outras soluções com o decorrer do tempo.

Figura 13 – Amostras selecionadas após ensaio de sedimentação de NTC em soluções aquosas.



Fonte: Collins, Lambert e Duan (2012).

Jiang, Gao e Sun (2003) também verificaram a qualidade da dispersão utilizando sonicação durante 1 hora e dispersante SDS (dodecil sulfato de sódio) e verificaram que a partir de 100 horas, a qualidade da dispersão reduz.

2.2.1.3.3 Análise da dispersão

Vários métodos para análise e caracterização da qualidade da dispersão de nanotubos podem ser utilizados. Para avaliar as dimensões e distribuições dos NTC dispersos, podem ser empregadas técnicas como Dispersão a Luz dinâmica (DLS), Difração a Laser no Modo Líquido (DL-ML) e superfície BET. As características estruturais dos NTC podem ser analisadas por Espectroscopias RAMAN, de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) e por Ultravioleta Visível (UV-Vis), Potencial Zeta, além das micrografias (Microscopias de Transmissão, Varredura e Força atômica) e processamento de imagens (REALES; TOLEDO FILHO, 2017).

Apenas NTC individuais estão ativos na região UV-Vis. A 500 nm de absorvância, existe um coeficiente de extinção específico dos nanotubos de carbono ($\epsilon_{500} = 28,6 \text{ cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$), com base na Lei de Lambert-Beer (IKEDA *et al.*, 2006). Com isso, é possível determinar a quantidade, em percentual, da dispersão:

$$\% \text{ extraível} = \frac{C_1}{C} \times 100 \quad (1)$$

Sendo C_1 equivalente à concentração de NTC recuperada em solução e é calculada com base na equação 2:

$$A = \epsilon_{500} \times C_1 \quad (2)$$

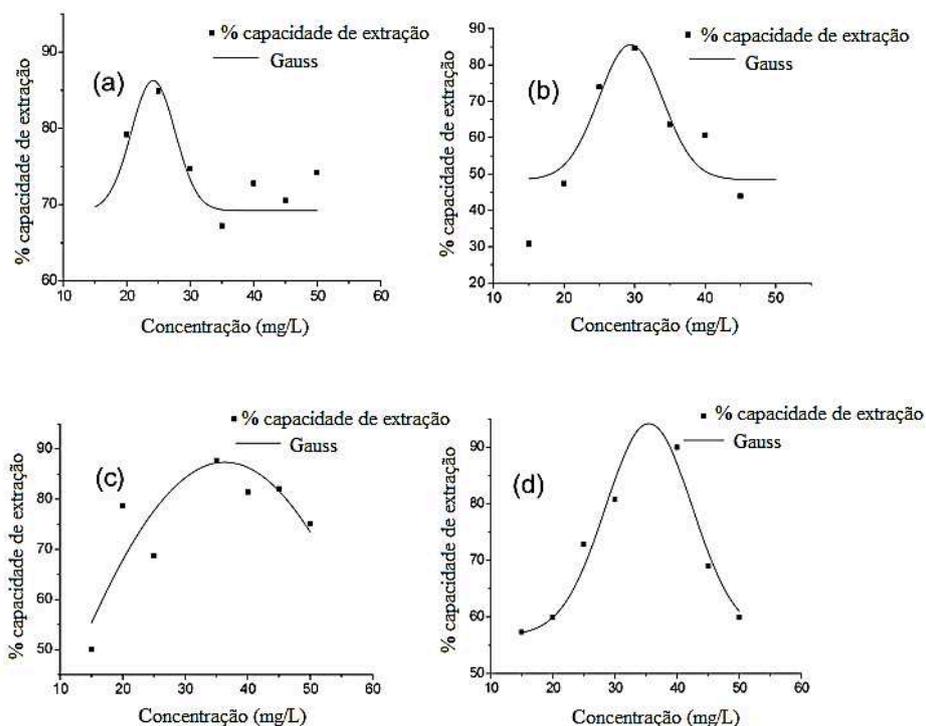
“A” corresponde ao valor de absorvância para a concentração de NTC originalmente tomado em surfactante, equivalente a C.

Exemplificando com base nos estudos de Alafogianni *et al.* (2016), para 0,04 g/L de NTC (C) em solução aquosa contendo 1% de surfactante e absorvância de 1,030 (com base nos ensaios de UV-Vis), o valor de C_1 equivale a 0,036 g/L, obtendo um percentual de extrabilidade de 90,03%.

Rastogi *et al.* (2008) obtiveram resultados relevantes ao realizarem um estudo comparativo entre 4 surfactantes. Em primeira instância, encontraram o teor ótimo de NTCPM ao variar a concentração de 15 a 50 mg/l (aumentando de 5 em 5 mg/ml), mantendo o teor de surfactante fixo (1%) durante sonicação por 2 horas.

Com base na Figura 14 é possível perceber que a porcentagem extraível *versus* a concentração, segue uma tendência gaussiana, representando um aumento linear em função do aumento da concentração de NTCPM, até o limite máximo de extrabilidade ser alcançado. Isto é, em baixas concentrações de nanotubos a quantidade de surfactante é suficiente para revestir uniformemente a superfície do nanomaterial. Quando o valor de concentração para o qual a quantidade de surfactante é suficiente, o limite máximo da % extraível é encontrado. Para aumentos subsequentes na concentração de NTCPM, a quantidade de surfactante torna-se insuficiente para dispersar completamente aglomerados de nanotubos, reduzindo, portanto, a porcentagem de extrabilidade.

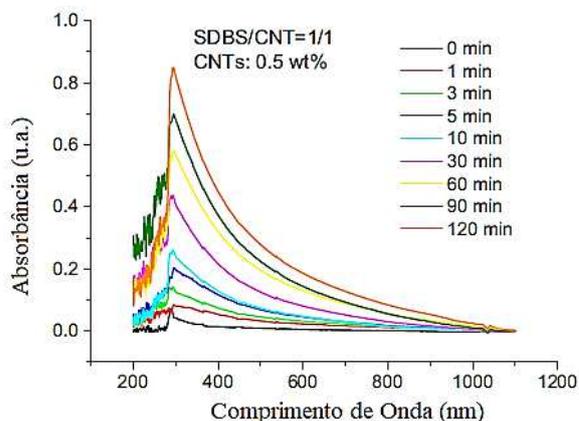
Figura 14 – Percentual extraível versus concentração de NTCPM para cada surfactante (a) Tween 20, (b) SDS, (c) Tween 80 e (d) Triton X-100.



Fonte: Rastogi *et al.* (2008).

Alafogianni *et al.* (2016) estudaram a qualidade da dispersão em função do tempo de sonicação, concentração de NTC e relação surfactante/NTC. Através dos espectros UV-Vis (Figura 15) é possível observar que todas as suspensões exibem um pico característico a um comprimento cerca de 300 nm e que, com o aumento do tempo de sonicação, a intensidade do pico característico fica mais evidente.

Figura 15 – Espectros UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,5% em massa de cimento de NTCPM em função do tempo de sonicação.

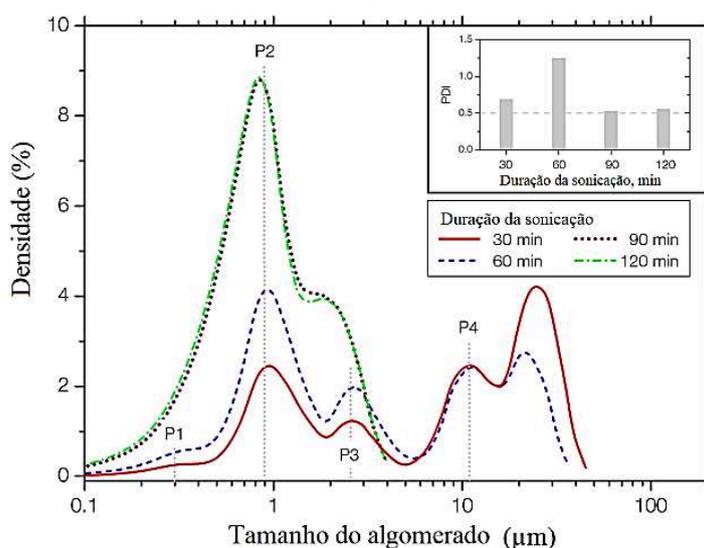


Fonte: Alafogianni *et al.* (2016).

A Difractometria a Laser em Modo Líquido (DL-ML) foi aplicada para estudo da dispersão de nanotubos de carbono pela primeira vez por Dassios *et al.* (2015). Essa técnica baseia-se na observação de que a distribuição espacial da luz espalhada a partir de um líquido é proporcional aos tamanhos das partículas em suspensão do mesmo. Embora o DL-ML compartilhe a mesma suposição de partículas esféricas que o DLS, se torna mais efetivo, pois o volume examinado não é estacionário durante a medição, circula em frente aos feixes de laser do analisador, prevenindo possível sedimentação e reaglomeração de NTC durante a medição. Além disso, o volume examinado é maior, sendo estatisticamente mais representativo. Cabe ressaltar que a análise do tamanho de partículas encontra-se na faixa de 4 nm a 500 μm em uma única medida.

Os autores avaliaram a qualidade da dispersão em relação ao tempo de sonicação para energia de 7,7 kJ/min - 50% amplitude (Figura 16). Com base na distribuição de tamanho do aglomerado de NTC, observa-se que as distribuições e picos característicos modificam de acordo com o avanço da sonicação, comprovando que o tamanho do aglomerado reduz. Além disso, é possível visualizar que, aumentando o tempo de sonicação de 60 para 90 min mudanças consideráveis na distribuição do tamanho dos aglomerados não foram obtidas, comprovando que tempos maiores de sonicação nem sempre produzem melhores dispersões.

Figura 16 – Curvas de distribuição de aglomerado de NTC e índices PDI associados à duração de sonicação com uma taxa de energia equivalente a 7700 J/min.



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

2.2.1.4 Integridade dos nanotubos de carbono

A integridade dos nanotubos de carbono após procedimentos que promovem a dispersão do nanomaterial é de extrema relevância, pois irá afetar diretamente em sua atuação na matriz cimentícia. Como relatado anteriormente, o processo de sonicação, sendo o nanotubo funcionalizado ou não, promove a dispersão, mas também pode ocasionar danos superficiais e até sua ruptura. Sendo assim, é de grande importância determinar o tempo e intensidade de sonicação em função do tipo de NTC e teor a ser incorporado, visando a efetiva dispersão sem que os NTC sejam prejudicados.

Mousavi e Bahari (2019), ao investigarem a influência da funcionalização com grupos carboxila em nanotubos de carbono na microestrutura e propriedades mecânicas de pastas de cimento Portland, utilizaram banho ultrassônico durante 30 min na mistura e constataram que os NTC se mantiveram em bom estado. Baseados em micrografias por MEV, verificaram que o nanomaterial atuou como ponte nas microfissuras e microporos na matriz através de sua ligação física com a mesma, e química devido à presença de grupos COOH, reduzindo a produção de CH. É válido salientar que a sonicação a banho é menos intensa/potente que utilizando ponteira.

Hawreen e Bogas (2019) utilizaram a sonicação por 30 min em 0,10 % de NTC funcionalizados com COOH em solução contendo 0,10% de surfactante polianiônico para produção de concreto. Verificaram que, apesar de em alguns pontos existirem aglomerados de nanotubos, os mesmos se apresentaram em bom estado e o efeito de ponte foi percebido, melhorando as propriedades mecânicas do compósito.

Balasubramaniam *et al.* (2017) perceberam, através de micrografias geradas por MET, que os nanotubos funcionalizados, mesmo após 2 horas de sonicação e amplitude variando de 20 a 60%, não apresentaram defeitos em sua superfície e obtiveram boa dispersão.

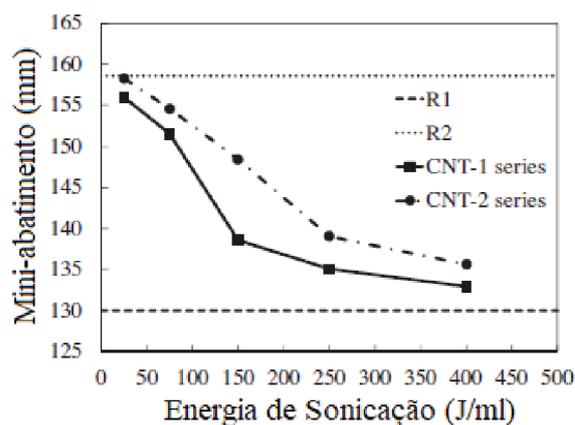
Por último, Ahmed, Bogas e Guedes (2018) estudaram 5 tipos de nanotubos (entre eles, com funcionalização COOH) com teores variando de 0,015 a 1%. Os NTC foram sonicados durante 30 min com frequência de 35 kHz e potência de 250 W. Micrografias geradas por MEV confirmaram que, mesmo àqueles funcionalizados, o nanomaterial atuou no preenchimento de vazios e forneceu efeito de ponte de microfissuras e reforço da matriz, mantendo sua qualidade superficial. Fato esse apoiado na melhoria das propriedades mecânicas das pastas.

2.2.1.5 Trabalhabilidade de compósitos contendo NTC

No estado fresco, espera-se que tanto os NTC quanto surfactantes, que auxiliam na dispersão do nanomaterial, influenciem na viscosidade do compósito. Em níveis de dispersantes mais baixos, menos moléculas do polímero são adsorvidas na superfície do NTC e a proteção contra aglomeração é reduzida, mas quando há elevada quantidade de surfactante, pode ocorrer floculação, interferindo de forma direta na viscosidade e também nas reações de hidratação do material (REALES; TOLEDO FILHO, 2017). Cabe ressaltar que o mini-slump é uma medida empírica e ela, de forma isolada, só descreve uma parte do comportamento reológico (RAMACHANDRAN; BEAUDOIN, 2001).

Zou *et al.* (2015) avaliaram a interferência da energia de sonicação no abatimento em pastas de cimento Portland contendo 0,038% (CNT-1) e 0,075% (CNT-2) em massa de cimento (Figura 17). A trabalhabilidade reduziu à medida que a intensidade de sonicação aumentava, fato explicado pelo aumento de NTC dispersos, adsorvendo mais moléculas do surfactante e reduzindo a quantidade de moléculas capazes de interagir com o cimento. Os autores reiteram que a presença do superplastificante à base de policarboxilato (utilizado na pesquisa) não contribui para acréscimo de resistência quando o teor de água na mistura é constante.

Figura 17 – Abatimento (mini-slump) de pastas sendo que R1 e R2 correspondem a teores de 0,55 e 0,70% m.c., respectivamente e CNT-1 e CNT-2 a 0,038 e 0,075% m.c., respectivamente.



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

Al-rub *et al.* (2012) verificaram que a trabalhabilidade foi afetada ao adicionar 0,20% de NTC não tratados. Entretanto, ao utilizar em nanotubos funcionalizados com ácido, o efeito foi inverso pois o nanomaterial aumentou a molhabilidade causada pelos grupos funcionais

criados (COOH e OH). Como resultado, menos surfactante foi consumido pelos nanotubos, deixando mais aditivo para o cimento.

Em contrapartida, Kang, Seo e Park (2015) constataram que trabalhabilidade de argamassas contendo sílica ativa e a/c de 0,4 foi reduzida devido à formação de grupos carboxílicos hidrofílicos na superfície do NTC (0,10% m.c.), absorvendo a água de mistura.

Nadiv *et al.* (2016a) utilizaram a proporção 1:1 (NTC:Dispersante) com a/c de 0,4 e estudaram a reologia em matrizes cimentícias e poliméricas. Ao variarem os teores de NTC de 0,05 a 0,40% em relação ao peso de cimento, verificaram que o teor ótimo de 0,10%, pois concentrações acima tendem à formação de vazios de ar provocados da estabilização da espuma oriunda da alta concentração de dispersante.

Finalmente, objetivando complementar a revisão bibliográfica deste trabalho, segue a Tabela 3, que descreve sucintamente mais alguns trabalhos relevantes ao tema desta pesquisa. É válido ressaltar que a pesquisa de Cwirzen, Habermehlcwirzen e Penttala (2008) apontou que a sonicação em nanotubos funcionalizados não gerou danos à estrutura do nanomaterial. Já Isfahani, Li e Redaelli (2016) indicaram que, mesmo com elevado tempo de sonicação, os nanotubos não tiveram uma boa interação com a matriz, ocasionando a redução das propriedades mecânicas das argamassas.

Tabela 3: Síntese da bibliografia contendo principais estudos e resultados encontrados no que se refere à incorporação de NTC em matrizes cimentícias.

Autor(es)	NTC			Tratamento	Relação a/c	Dispersão		Ensaio	Principais resultados
	L (µm)	Ø (nm)	Teor (% m.c.)			Sonicação	Surfactante		
Cwirzen, Habermehlcwirzen e Penttala (2008)	2-4	10	0,06-0,15	COOH	0,25; 0,30; 0,40	2-15 min	Sim (GA ¹)	MEV; MET; Propriedades Mecânicas; Reologia	Solução aquosa contendo NTC funcionalizados (f-NTC) permaneceu por 2 meses sem apresentar sedimentação (análise visual); a incorporação de f-NTC não interferiu consideravelmente na redução da trabalhabilidade; 0,045% de f-NTC elevou em 50% a resistência à compressão para a/c de 0,40
Kim <i>et al.</i> (2010)	7	-	0,01	H ₂ SO ₄ + HNO ₃	-	20 min 600W	Sim (aniônico)	MEV; MET; RAMAN; UV-Vis; BET	Maior tempo de tratamento dos NTC promoveu aumento dos defeitos, abertura de terminações, remoção de catalisadores metálicos e carbono amorfo - responsável por controlar, principalmente, o comprimento do nanotubo
Wang, Han e Liu (2013)	5-15	20-40	0,05; 0,08; 0,10; 0,12 e 0,15	-	0,35	30 min	Sim (GA ¹)	MEV; MET; PIM; Propriedades Mecânicas	Teor de 0,08% proporcionou o maior aumento de tenacidade (57,5%); NTC reduzem a porosidade e volume total e atuam como redes e pontes entre poros e rachaduras

He, Gao e Zhang (2014)	1-100	20-50	-	H ₂ SO ₄ + HNO ₃	-	12 h 70W	Sim (não-iônico)	DRX; FT-IR; UV- Vis	Concentração de surfactante ideal de 0,5 g/L; nanotubos tratados possuíram melhor dispersão; surfactante atua na estabilização da dispersão
Hu <i>et al.</i> (2014)	<8	10-30	0-0,1	COOH	0,2	3, 5 e 7 h 80kHz	Sim (5 tipos)	UV-Vis; Resistências; MEV; PIM	Densidade aparente reduziu ao adicionar NTC; nanotubos funcionalizados aumentaram 5% a resistência à compressão e os não funcionalizados, reduziram; funcionalização promoveu melhor incremento tanto da tenacidade (9,2%) quando da energia de fratura (42,9%) ao incorporar 0,1% NTC - definido como o melhor teor; redução dos microporos
Van Tonder e Mafokoane (2014)	1,5	9,5	0,05; 0,10 e 0,20	Flúor gasoso	-	30 min	-	MEV; Resistências	Tratamento dos agregados e nanotubos (0,1%) aumentou em 20% e 12% a resistência à compressão e tração, respectivamente; teores de 0,2% de NTC reduziram as propriedades mecânicas
Petrinin <i>et al.</i> (2015)	-	-	0,05	H ₂ SO ₄ + HNO ₃	0,3	60 min 700W	Sim (policarboxi lato)	DFT ² ; GGA ³ ; Infravermelho	Avaliaram que as ligações entre íons Ca ²⁺ e folhas de grafeno ocorrem por mecanismo de troca e interferem diretamente nos produtos de hidratação, promovendo aceleração das reações; a funcionalização promove presença de grupos contendo oxigênio proporcionando uma sorção mais ativa de íons Ca ²⁺ e maior taxas de

									endurecimento; NTC atuam como centros de cristalização de produtos de hidratação, aumentando a produção de C-S-H e CH
Alrekabi, Cundy e Savina (2016)	10-50	8-15	0,01; 0,025 e 0,05	-	-	10, 20, 30 e 40 min p/ 50% amplitude (50W); 3 e 5 min p/ 100% amplitude (150W)	Sim (policarboxilato)	UV-Vis; MEV; Propriedades mecânicas	Ao estudar diferentes tempos de sonicação, constataram que 0,025% de NTC e 5 min de sonicação obtiveram melhores resultados - aumento de 86% e 27% na resistência à tração e compressão, respectivamente
Gdoutos <i>et al.</i> (2016)	≥ 10	20-45	0,1	-	0,485	50% amplitude 1900 a 2100 J/min	-	Propriedades mecânicas	Comparação entre nanotubo e nanofibras de carbono: melhoraram significativamente as propriedades mecânicas das argamassas mas as fibras possuíram maior capacidade de transferência de carga, contribuindo pra melhores resultados de tenacidade
Isfahani, Li e Redaelli (2016)	10-30	10-20	0,044- 0,3	COOH	0,45	30, 60 e 120 min 1800, 3600 e 7200 W/ml, respectivamente	-	Calorimetria; UV-Vis; MEV; Resistências; PIM	NTC não influenciaram consideravelmente nas resistências à compressão e flexão e módulo de elasticidade; maior tempo de sonicação (120 min) promoveu redução das propriedades mecânicas; redução do calor liberado; redução da porosidade total e diâmetro dos poros

Balasubramaniam <i>et al.</i> (2017)	1-5	15±5	0,05; 0,025 e 0,5	-	0,40-0,80	20 e 60% amplitude 700W (20kHz)	Sim (policarboxi lato)	DRX; FT-IR; Resistências	0,025% de NTC com a/c 0,35 e 0,05% de NTC com a/c 0,40 aumentaram a resistência à compressão e tração em 17% e 35%, e 77% e 48%, respectivamente
Mohsen <i>et al.</i> (2017)	10-30	10-20	0,03; 0,08; 0,15; 0,25; 0,35 e 0,50	-	0,4	30 min 20% amplitude	Sim (policarboxi lato)	MEV; Propriedades mecânicas	Teor de 0,25% de NTC apresentou os melhores resultados, proporcionando aumento de 55% e 22% de resistência à flexão e compressão, respectivamente; teores mais altos tendem à formação de aglomerados
Tolchkov <i>et al.</i> (2018)	≥ 2	20-70	-	-	-	30, 60 e 70 min	Sim (4 tipos)	Análise fotocalorimétrica; Densidade Ótica	A melhor dispersão foi obtida com uma sonicação de 30 min e uma relação NTC:Surfactante de 1:2; policarboxilato proporcionou uma dispersão mais homogênea em 14 dias de observação

Fonte: Autora (2018).

¹ GA: Goma Arábica.

² Teoria da densidade funcional.

³ Aproximação generalizada funcional.

2.3 SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com base na revisão bibliográfica e Tabela 3 expostas anteriormente, é possível verificar que poucas pesquisas avaliaram a qualidade da dispersão no que se refere a sua estabilidade ao longo do tempo. A maioria dos estudos, até então, foi voltada para análise da qualidade no tempo 0 (no momento da mistura) e/ou uma verificação apenas visual, observando, por exemplo, sedimentação do nanomaterial em prazos pré-estabelecidos.

Estudar a qualidade da dispersão e sua estabilidade é de extrema importância para que, cada vez mais, as pesquisas possam se aproximar da realidade industrial. Com isso, determinar o prazo de validade de uma solução aquosa contendo nanotubos eficazmente dispersos é um passo adiante nas pesquisas relacionadas aos NTC. Ainda, nanotubos efetivamente dispersos são capazes de promover significativas melhorias ao compósito através de uma melhor ligação matriz-nanotubo.

Desta forma, o presente trabalho propôs avaliar não apenas a qualidade da dispersão, mas, principalmente, sua manutenção ao longo do tempo (até 120 dias). Além disso, objetiva-se agregar conhecimento às pesquisas no campo da nanociência com base nos ensaios a serem realizados, fornecendo parâmetros para futuras pesquisas.

Os nanotubos de carbono foram incorporados em pastas de cimento Portland em teor definido de 0,10% em massa de cimento (m.c.). A escolha do teor baseia-se na revisão bibliográfica deste trabalho onde pesquisas revelaram que resultados mais relevantes de melhoria da microestrutura e propriedades mecânicas foram conseguidos com valores entre 0,05% a 0,20%, e que a inserção acima de 0,50% m.c. de NTC gera maiores dificuldades de dispersão e pouca contribuição ao compósito cimentício.

O surfactante utilizado foi um superplastificante à base de policarboxilato, com variações de dosagem de 0,10, 0,15 e 0,20% m.c.. A definição do superplastificante e dos teores fundamentou-se nos resultados encontrados na bibliografia que identificaram uma proporcionalidade ideal de NTC:SP entre de 1:1 e 1:2.

A sonicação foi realizada com amplitude fixa de 50% e tempos variando de 15, 30, 45 e 60 minutos. A adoção destes parâmetros apoiou-se nos estudos de Siqueira (2018), que avaliou a influência do processo de sonicação de nanotubos de carbono não funcionalizados em pastas de cimento. Cabe ressaltar que não existe uma padronização nos parâmetros de sonicação, como pôde ser observado na Tabela 3 e ao longo da revisão bibliográfica, o que interfere diretamente nos resultados encontrados, dificultando suas comparações. Além disso, Sindu e Sasmal (2017) observaram em seus estudos que é de extrema importância o

estabelecimento de parâmetros de sonicação e que a intensidade da energia e poder sonicado estão diretamente ligados à quantidade em ml da dispersão ensaiada.

Salienta-se também que a opção de estudar os nanotubos funcionalizados em comparação com os não funcionalizados foi pautada na bibliografia que aponta, na maioria dos trabalhos, uma melhora considerável nas propriedades mecânicas e microscópicas do compósito pelo fato de que a funcionalização cria grupos carboxila capazes de reagirem quimicamente com a matriz, fazendo com que o NTC atue de maneira mais efetiva.

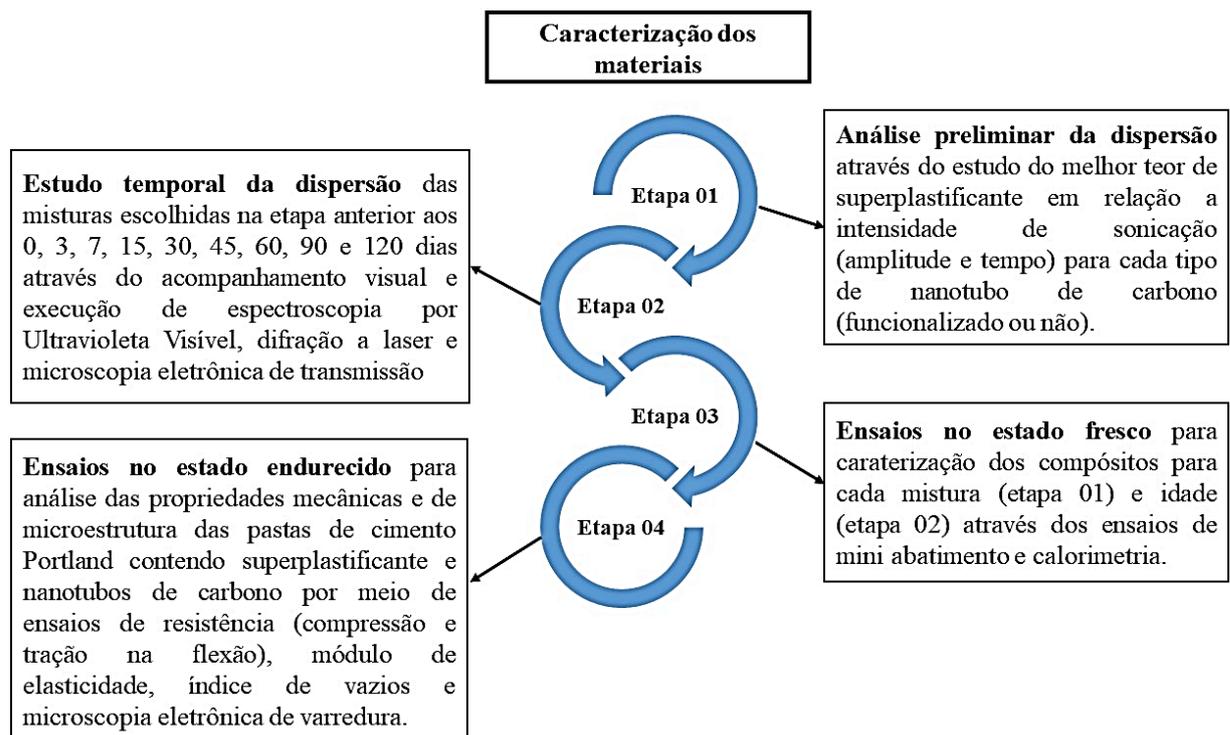
Portanto, este trabalho é de grande relevância para o estudo da incorporação de NTC em meio cimentício pois visou estabelecer critérios relacionados à qualidade da dispersão ao longo de 120 dias, não só visualmente, mas estipulando teores ótimos de tempo de sonicação com base na qualidade e estabilidade do material disperso em meio aquoso. Ressalta-se que a adoção do estudo durante 4 meses é baseada em referências bibliográficas que apontam resultados até, no máximo, 90 dias e com estudo apenas visual. Ainda, objetivou-se avaliar a interferência do nanomaterial no compósito de cimento, verificando a influência da funcionalização nas propriedades mecânicas e de microestrutura.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

3.1 DELINEAMENTO DE PROJETO

Este projeto objetivou analisar a qualidade da dispersão de nanotubos de carbono de diferentes tipos ao longo do tempo visando encontrar um prazo ótimo de dispersão para as misturas aquosas estudadas e o efeito da adição do nanomaterial em pastas de cimento Portland. Sendo assim, o trabalho foi dividido em quatro etapas para que todas as variáveis fossem estudadas e a finalidade deste estudo alcançada. Cabe ressaltar que a caracterização dos materiais utilizados, cimento, nanotubos de carbono e superplastificante, foi realizada anteriormente às etapas descritas (Figura 18).

Figura 18: Fluxograma do delineamento de estudo proposto.



Fonte: Autora (2019).

A Etapa 01 refere-se à *análise preliminar da dispersão*. O propósito desta fase foi encontrar a melhor relação entre teor de superplastificante e intensidade de sonicação para cada tipo de nanotubo utilizado (funcionalizado e não-funcionalizado) através dos ensaios de espectroscopia por Ultravioleta Visível (UV-Vis) e difração a laser no modo líquido (DL-ML).

Posteriormente, realizou-se o *estudo temporal da dispersão* (Etapa 02), objetivo principal desta pesquisa, através da análise do comportamento dos nanotubos de carbono dispersos ao longo do tempo. Os ensaios abordados nessa etapa foram os mesmos utilizados na primeira, somados ao acompanhamento visual das misturas aquosas (água + nanotubo de carbono + superplastificante) realizados nos tempos 0 (momento da mistura), 3, 7, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 dias. Nesta fase também foram realizadas micrografias com auxílio do ensaio de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para analisar as condições físicas, comprimento, largura e possíveis defeitos nas paredes dos NTC.

A terceira etapa abordou os *ensaios no estado fresco* em pastas de cimento contendo nanotubos de carbono e superplastificante no que se refere à trabalhabilidade (mini abatimento) e calorimetria

Finalmente, a quarta etapa, destinou-se à realização dos *ensaios no estado endurecido* dos compósitos (as mesmas misturas utilizadas na fase anterior) para avaliar o comportamento mecânico diante da presença de nanotubos de carbono na mistura. Ensaios de resistência à compressão, tração na flexão e módulo de elasticidade foram realizados em pastas de cimento produzidas no tempo 0. Além disso, realizou-se ensaios de absorção, índice de vazios e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.2 MATERIAIS

3.2.1 Cimento

Para a elaboração do presente trabalho o cimento utilizado foi o CP V-ARI devido seu menor teor de substituição, até 5% de substituição. Cabe ressaltar que o material foi adquirido antes da mudança da norma ABNT NBR 5733:1991 para ABNT NBR 16697:2018, que permite, atualmente, a substituição de até 10% de cimento em material carbonático. O ensaio de fluorescência de raios-X (FRX) forneceu o quantitativo da composição química do material e a granulometria a laser, a porcentagem passagem para D_{50} , D_{90} e D_{95} (μm), apresentados na Tabela 4. Para especificações físicas e mecânicas do cimento, os dados foram obtidos da Empresa Itambé (Tabela 5).

Tabela 4 – Caracterização granulométrica e química do cimento CP V-ARI.

Granulometria		
D ₅₀	D ₉₀	D ₉₅
(μm)	(μm)	(μm)
13,73	32,67	42,52
Análise Química (%)		
CaO	71,56	
SiO ₂	18,57	
Al ₂ O ₃	4,70	
Fe ₂ O ₃	3,26	
K ₂ O	1,09	

Fonte: Autora (2019).

Tabela 5 – Características físicas e mecânicas do cimento CPV – ARI.

Ensaio Físico	
Expansibilidade a quente (mm)	0,47
Início de pega (h:min)	03:17
Fim de pega (h:min)	04:02
Consistência normal (%)	29,50
Massa específica (g/cm ³)	3,09
Resistência à compressão (MPa)	
1 dia	25,50
3 dias	41,30
7 dias	46,70
28 dias	54,40

Fonte: Itambé (2018).

3.2.2 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono foram adquiridos da empresa Nanostructured & Amorphous Materials – Inc, e utilizados no teor de 0,10% em massa de cimento, variando em:

- **Funcionalizados** (f-NTC): nanotubos de paredes múltiplas funcionalizado contendo entre 1,9 a 2,1% em peso de grupos carboxila -COOH em sua estrutura,

comprimento de 10-30 μm , diâmetros interno e externo de 5-10 e 20-30 nm, respectivamente, área superficial específica $> 200 \text{ m}^2/\text{g}$ e 95% de pureza;

- **Não funcionalizados** (n-NTC): nanotubos de paredes múltiplas com comprimento de 10-30 μm e diâmetros interno e externo de 5-10 e de 20-30 nm, respectivamente, área superficial específica $> 200 \text{ m}^2/\text{g}$, densidade aparente entre 0,04 e 0,05 g/cm^3 , densidade real $\sim 2,1 \text{ g}/\text{cm}^3$ e pureza de 95%.

3.2.3 Surfactante

O surfactante empregado foi um aditivo superplastificante de terceira geração à base de policarboxilato e a sua utilização teve como intuito auxiliar na dispersão dos nanotubos e melhorar a trabalhabilidade das pastas de cimento Portland ao se adicionar o nanomaterial. O teor de sólidos foi determinado com base na ABNT NBR 10908:2008 e as demais especificações encontradas na Tabela 6, obtidas pelo fabricante.

Tabela 6 – Características do aditivo superplastificante empregado.

Tec-Flow 8000	
Nome químico	Policarboxilato modificado
Estado físico	Líquido
Coloração	Alaranjada
pH	4,5-6,5
Massa específica (g/cm^3)	1080 – 1120
Solubilidade em água	Totalmente solúvel
Teor de sólidos (%)	46,37

Fonte: adaptado de GRACE (2019).

3.2.4 Água

A água utilizada neste experimento foi proveniente da rede pública de abastecimento de Florianópolis-SC, devidamente deionizada, para evitar possíveis influências causadas por íons na preparação das soluções/corpos de prova.

3.3 MÉTODOS

Visando encontrar a melhor dispersão de nanotubos de carbono, com e sem funcionalização, em um maior período de tempo possível (vida útil da dispersão), as soluções aquosas contendo água, nanotubos de carbono e superplastificante foram preparadas utilizando um sonicador modelo Vibra-Cell 750 Watts, com processador ultrassônico e frequência de 20 Hz, operado na amplitude de 50% com ciclos de 20 em 20 segundos (sonicados/parados). Ressalta-se que os parâmetros acima definidos foram baseados no estudo de Siqueira (2018).

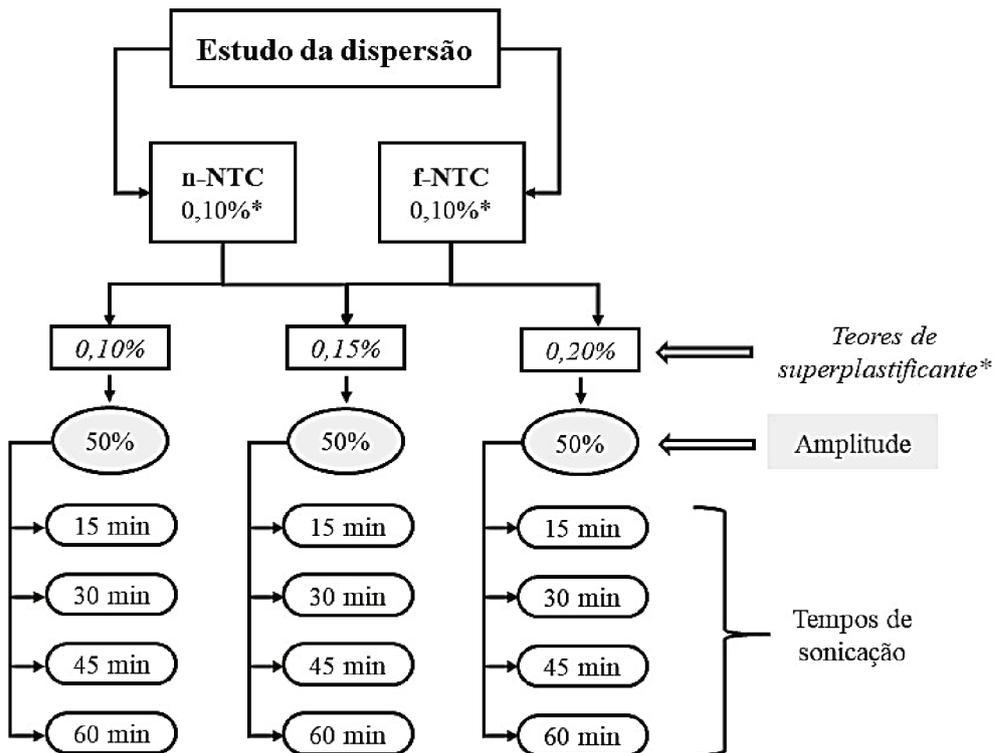
Além disso, as propriedades mecânicas e de microestrutura do compósito - cimento, nanotubo e superplastificante, tanto no estado fresco, quanto endurecido, foram estudadas. Os ensaios foram realizados, em sua maioria, no laboratório de nanotecnologia (NanoTec) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), campus Florianópolis.

3.3.1 Análise preliminar da dispersão

Primeiramente, realizou-se o ensaio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) nos nanotubos de carbono funcionalizados visando verificar a presença de grupos carboxila. O equipamento utilizado foi o JASCO 4200 *Fourier Transform Infraed Spectrometer*, operando na faixa de onda, em cm^{-1} , entre 399 a 4001. Utilizou-se pastilha de KBr e a amostra foi ensaiada em pó, como recebida do fabricante, a temperatura ambiente em torno de 23 °C.

Em seguida, foram determinados, para cada tipo de nanotubo de carbono, o teor ótimo de superplastificante e tempo de sonicação afim de verificar qual combinação (SP + sonicação) é capaz de promover a melhor dispersão. Para isso, foram estudados três teores de superplastificante correlacionados com 4 diferentes tempos de sonicação para uma mesma amplitude (50%). O fluxograma apresentado na Figura 19 ilustra a configuração das misturas em meio aquoso desta etapa.

Figura 19 – Fluxograma da etapa preliminar de dispersão dos nanotubos de carbono.



Fonte: Autora (2019).

*Teores apresentados em porcentagem referem-se à massa de cimento.

Os ensaios para caracterização das soluções objetivando avaliar e determinar a melhor dispersão para f-NTC e n-NTC estão descritos nos subitens a seguir.

3.3.1.1 Espectroscopia por Ultravioleta Visível (UV-VIS)

A Espectroscopia por Ultravioleta Visível (UV-Vis) é uma técnica que vem sendo, cada vez mais, empregada para análise da dispersão. Este ensaio determina a absorvância do material com comprimentos de onda na faixa entre 200 a 1200 nm, como apresentado na Figura 15. A absorção é medida no ponto mais elevado da curva através da formação de um *plateau* que indica o ponto em que a máxima dispersão foi alcançada. Cabe ressaltar que apenas NTC dispersos podem, de forma efetiva, absorver a luz na região UV-Vis.

O equipamento utilizado, da marca *Global Trade Technology*, foi o espectrofotômetro digital UV-Vis com faixa de 190 a 1000 nm (Figura 20). Para realização do ensaio, 10% de cada amostra foi diluído 100x para que os raios Ultravioletas pudessem atravessar a amostra produzindo o menor ruído possível. As amostras diluídas foram transferidas para cubetas de vidro de 10 mm e inseridas no equipamento (seta vermelha). As curvas de absorvância foram

geradas através do *software* MetaSpec Pro acoplado ao equipamento. Cada amostra foi ensaiada 2 vezes.

Figura 20 – Equipamento de espectroscopia por Ultra Violeta Visível – UV-Vis.



Fonte: Autora (2019).

Com base nos resultados de UV-Vis é possível comparar a influência de diferentes tempos de sonicação e teores de surfactantes, visando encontrar, para os dois tipos de nanotubos adotados (n-NTC e f-NTC) qual configuração produz dispersões com maior qualidade. Acrescenta-se também, o cálculo do percentual extraível dos nanotubos, ou seja, a porcentagem de nanotubos dispersos com base nas absorvâncias encontradas através dos cálculos baseados nas Equações 1 e 2 apresentadas nas referências bibliográficas

3.3.1.2 Difração a Laser no Modo Líquido (DL-ML)

A análise por Difração a Laser no Modo Líquido (DL-ML) é uma técnica popular nos estudos granulométricos da indústria farmacêutica e vem ganhando notoriedade na avaliação da dispersão de nanotubos de carbono. Este ensaio foi empregado pela primeira vez por Dassios *et al.* (2015) ao estudaram a otimização de parâmetros de sonicação para dispersão de nanotubos de carbono (paredes múltiplas) em meio aquoso contendo surfactante.

A Figura 21 ilustra o equipamento e a leitura da distribuição granulométrica de aglomerados é realizada através da incidência de laser na amostra em movimento, com uma rotação fixa em 1200 rpm controlada pelo equipamento (seta preta). A solução é introduzida no recipiente indicado pela seta vermelha contendo água deionizada até atingir 50% de obscuração.

Figura 21 – Equipamento Mastersizer 2000 Malvern utilizado para determinar a distribuição do tamanho de partícula das amostras em estudo.



Fonte: Autora (2019).

Acoplado ao equipamento, o computador é responsável pelas leituras geradas através do software Mastersizer 2000 da Malvern, fornecendo as curvas de distribuição. Para cada amostra (24) foram realizadas 2 leituras, sendo que o equipamento reproduz, para cada uma, 6 curvas de distribuição, sendo 5 leituras e 1 média. Neste trabalho, foram apresentadas as médias.

Os ensaios de DL-ML foram realizados no Laboratório de Farmacotécnica e Cosmetologia (UFSC) utilizando o equipamento Mastersizer 2000 Hydro com capacidade de leitura entre 6 nm a 2000 micrômetros.

3.3.2 Análise temporal da dispersão

Nesta fase o objetivo principal foi determinar, para cada mistura otimizada na etapa anterior, um tempo máximo (prazo de validade) em que a solução aquosa contendo água, superplastificante e nanotubo de carbono, se mantém dispersa. Sendo assim, as misturas foram produzidas e analisadas no tempo 0 (após a mistura), 3, 7, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 dias através dos ensaios UV-Vis.

Não foi possível a realização do ensaio de difração a laser no modo líquido devido à falha no canhão do laser, ocasionando a leitura equivocada do tamanho dos aglomerados das soluções.

Por fim, realizou-se a microscopia eletrônica de transmissão (MET), uma técnica de observação direta do material através da projeção de elétrons produzindo imagens bidimensionais bem difundida na análise de dispersão de nanotubos de carbono em meio aquoso. As micrografias foram geradas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica

(LCME – UFSC) utilizando um microscópio eletrônico de transmissão JEM-1011 de 100kV, com magnificação entre 800 a 600.000 x.

Para realização do ensaio as amostras foram diluídas em 50x e gotas da solução foram depositadas em um grid metálico. Em seguida, o grid foi inserido em um microtubo eppendorf de 2,0 ml contendo sílica gel e papel toalha durante 4 dias objetivando a retirada de umidade da amostra.

Este ensaio auxilia nos estudos sobre dispersão dos nanotubos em meio aquoso por possibilitarem uma análise visual dos NTC dispersos, bem como suas possíveis aglomerações e a verificação da qualidade da dispersão através da visualização da superfície dos nanotubos após diferentes tempos de sonicação, como demonstrado na Figura 8.

3.3.3 Ensaios no estado fresco

3.3.3.1 Procedimento de Mistura

As soluções otimizadas, definidas nas seções anteriores, contendo água, superplastificante e nanotubos de carbono foram misturadas ao cimento com auxílio de uma espátula durante 1 min. Após, o misturador de alta potência, ilustrado na Figura 22, foi acionado a uma potência de 10.000 rpm e realizou-se o processo de mistura durante mais 1 min. Em sequência, o material foi mantido em repouso durante 1 min e, em seguida, misturou-se por mais 2 min.

Figura 22 – Misturador de alta potência.



Fonte: Autora (2019).

A escolha por um a/c de 0,40 baseia-se no fato de que baixos a/c possuem maior dificuldade de mistura e trabalhabilidade e, muitas vezes, é necessária uma maior adição de superplastificante, podendo mascarar a real atuação dos NTC no material cimentício. Além disso, optou-se por produzir pastas contendo somente cimento e superplastificante para certificar se a presença de superplastificante interferiu ou não nas propriedades mecânicas do compósito.

Cabe ressaltar que a decisão por produzir pastas contendo somente superplastificante, variando o teor em conformidade com o que foi utilizado para preparação das soluções contendo NTC, se deu pela necessidade de isolar a atuação do nanomaterial e certificar que o surfactante não interfere nas propriedades mecânicas do compósito.

3.3.3.2 Ensaio de Kantro ou mini abatimento

Para avaliação do comportamento e fluidez das pastas de cimento ao adicionar nanotubos de carbonos e superplastificante, o ensaio de abatimento com mini slump foi realizado através da utilização de um tronco de cone com diâmetros menor e maior de 19 mm de 38 mm, respectivamente, e altura de 57 mm.

Este ensaio foi desenvolvido por Kantro em 1980 e, ao adicionar a pasta no mini tronco apoiado em uma placa de vidro, faz-se o rasamento e retira-se o molde. Após a estabilização do espalhamento, mede-se 3 vezes o diâmetro em sentidos perpendiculares e faz-se a média das leituras. Entretanto, este método ainda não possui normatização, mas é tido como válido na comunidade científica por permitir a aquisição de dados relevantes.

3.3.3.3 Calorimetria

O ensaio de calorimetria avalia a liberação do calor durante a hidratação da pasta de cimento Portland. O objetivo deste ensaio foi verificar a influência dos NTC nas reações de hidratação com base na maior ou menor liberação de calor e na intensidade dos picos característicos, como ilustrado na Figura 2.

O equipamento utilizado foi o calorímetro de condução isotérmica Thermometric AB da TAM Air (TA Instruments) com capacidade para oito canais e sistema informatizado de aquisição de dados. As misturas foram realizadas com base nos procedimentos de mistura descritos no subitem 4.1.3 e, cerca de 10 g de pasta foram inseridas em frascos de vidros e,

através da leitura a cada 30 segundos, curvas isotérmicas foram geradas, ensaiadas à temperatura ambiente. Cabe ressaltar que o ensaio foi realizado durante um período de 72 h.

3.3.4 Ensaios no estado endurecido

3.3.4.1 Módulo de elasticidade

Módulo de elasticidade ou módulo de Young é a razão entre uma tensão aplicada sobre um corpo e a deformação específica imediata nele verificada. Nesta pesquisa, utilizou-se o equipamento Sonelastic[®] da ATCP Engenharia (Figura 23) para determinação do módulo dinâmico através da técnica de excitação por impulso, baseada na norma ASTM-E 1876 (1999) em corpos de prova prismáticos com dimensões de 20 mm x 20 mm x 100 mm, altura, largura e comprimento, respectivamente. Foram produzidos, para cada amostra, 3 corpos de prova, para que seja possível a realização da análise estatística (95% de confiança), com ensaio aos 28 dias.

Figura 23 – Equipamento de ensaio de módulo de elasticidade dinâmico destinado a corpos de prova de pequenos tamanhos.



Fonte: Autora (2019).

Este método consiste no estímulo por impulso para obter frequências naturais de vibração do compósito a partir da resposta acústica provocada pelo impulso de um pulsador no corpo de prova com geometrias regulares. O modo de vibração utilizado foi o flexional que permite o cálculo do módulo a partir do uso de uma razão de Poisson, 0,20 estimada. Com base na Equação 3 é possível calcular o módulo para corpos de prova com seção retangular.

$$E = 0,9465 \times \left(\frac{m \times f_f^2}{b} \right) \times \left(\frac{L^3}{t^3} \right) \times T_1 \quad (3)$$

Onde E é o módulo de elasticidade (GPa), m a massa (g), L o comprimento (mm), b a largura (mm), t a espessura (mm), ff é a frequência de ressonância fundamental flexional (Hz) e T1 o fator de correção para o modo fundamental flexional que é dependente da razão de Poisson (μ) e da razão de aspecto da barra, dado por:

$$T_1 = 1 + 6,585 (1 + 0,0752\mu + 0,8109\mu^2) \left(\frac{t}{L} \right)^2 - 0,868 \left(\frac{t}{L} \right)^4 - \left[\frac{8,340 (1 + 0,2023\mu + 2,173\mu^2) \left(\frac{t}{L} \right)^4}{1,000 + 6,338 (1 + 0,1408\mu + 1,536\mu^2) \left(\frac{t}{L} \right)^2} \right] \quad (4)$$

3.3.4.2 Resistência à tração na flexão

Para determinação da resistência à tração na flexão por três pontos (Figura 24), com base na ABNT NBR 13279:2005, corpos de prova prismáticos foram moldados, nas dimensões de 2 mm x 2 mm x 10 mm, altura, largura e comprimento, respectivamente. Utilizou-se para a realização do ensaio uma prensa INSTRON modelo 5569 com velocidade de 0,50 MPa/s (Figura 24). Foram produzidos, para cada amostra, 3 cp's e realizou-se análise estatística com 95% de confiança, ensaiadas aos 28 dias.

Figura 24 – Ensaio de resistência à tração na flexão – 3 pontos em pastas de cimento Portland contendo 0,10% de f-NTC.



Fonte: Autora (2019).

Para o cálculo da resistência, têm-se, com base na Equação 5:

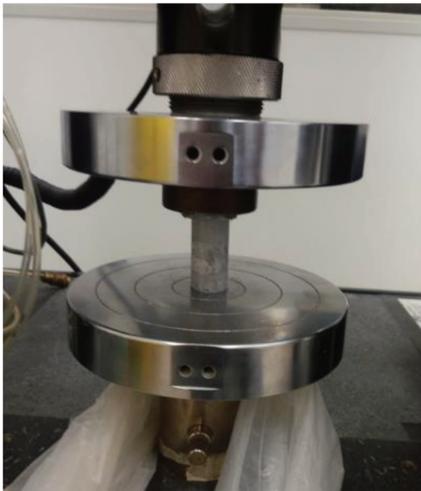
$$R_f = \frac{1,5 \times F_f \times p}{b \times h^2} \quad (5)$$

Onde R_f é a resistência à flexão (MPa), F_f a carga máxima aplicada (N), p a distância entre os apoios (mm), b a largura do corpo de prova (mm) e h a altura do corpo de prova (mm).

3.3.4.3 Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão foi realizado em corpos de prova cilíndricos, fresados com uma cortadeira metalográfica Isomet da marca Bluehler para obterem dimensões de 20 mm de diâmetro e 40 mm de altura, com base nas indicações da ABNT NBR 7215:2019. O equipamento de ensaio para determinação da resistência foi a prensa da marca INSTRON modelo 5569, ilustrada na Figura 24, com carga aplicada de 0,50 MPa/s com auxílio de uma rótula de 30 mm, posicionada na parte superior dos corpos de prova.

Figura 25 – Resistência à compressão em pastas de cimento Portland contendo 0,10% de f-NTC.



Fonte: Autora (2019).

Um total de 8 corpos de prova cilíndricos, 20 mm de diâmetro e 40 mm de diâmetro, foram produzidos e ensaiados aos 28 dias. A resistência à compressão foi então obtida através da seguinte equação:

$$R_c = \frac{F_c}{\pi \times R^2} \quad (6)$$

Onde R_c é a resistência a compressão (MPa), F_c a carga máxima aplicada (N), π aproximadamente 3,14 e R o raio do cilindro (mm).

3.3.4.4 Absorção e índice de vazios

O ensaio de absorção e índice de vazios por imersão em água foi realizado respeitando os parâmetros estipulados pela ABNT NBR 9778:2009, conforme procedimento descrito no subitem 3.3.4.4. Os corpos utilizados foram os prismáticos provenientes do ensaio de tração na flexão e módulo de elasticidade, com dimensões próximas a 20 x 20 x 50 mm. Através deste ensaio é possível obter a estimativa do percentual dos poros permeáveis, pois a água tende a ocupar os poros acessíveis dos corpos de prova.

Com base na ABNT NBR 9778:2009, o índice de vazios foi determinado utilizando o material restante do ensaio de resistência à tração na flexão. As amostras foram inseridas na estufa a 105 ± 5 °C durante 72 horas e sua massa (m_s) foi medida. Após este período, as mesmas foram imersas em água à temperatura de 23 ± 2 °C por mais 72 horas. Os corpos de prova foram então transferidos para um recipiente contendo água em ebulição durante 5 horas. Posteriormente, aguardou-se para que os corpos de prova esfriassem até a temperatura de 23 ± 2 °C e, com auxílio de uma balança hidrostática, foi determinada sua massa (m_i). Finalmente, as amostras foram enxutas com um pano úmido e suas massas saturadas (m_{sat}) foram registradas.

A absorção das amostras foi calculada pela Equação 7 e o índice de vazios, pela Equação 8.

$$A_b = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} \times 100 \quad (7)$$

$$I_v = \frac{m_{sat} - m_s}{m_{sat} \times m_i} \times 100 \quad (8)$$

Onde, A_b é a absorção (%), I_v o índice de vazios (%) e m_{sat} , m_s e m_i são as massas saturada após imersão e fervura (g), seca em estufa (g) e saturada imersa em água após fervura (g), respectivamente.

3.3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias geradas pelo microscópio eletrônico de varredura ocorrem através da interação de um feixe de elétrons incididos sobre a amostra. O equipamento utilizado foi do tipo FEG de alta resolução variando de 1 nm (30 kV) a 2,2 nm (1,2 kV), operado numa tensão de aceleração de 5 kV e magnificação entre 25 a 650.000x. Este ensaio foi realizado para verificar, de forma qualitativa, o comportamento do nanomaterial na matriz no que se refere a possíveis aglomerações e/ou NTCs individuais envoltos na pasta.

As amostras ensaiadas foram oriundas dos fragmentos gerados pelo ensaio de resistência à compressão aos 28 dias das pastas. Foram mantidas no nitrogênio líquido para que os processos de hidratação fossem interrompidos até 2 dias antes do ensaio. Em seguida, as amostras foram inseridas na bomba de vácuo durante 24 horas. Após essa etapa, as mesmas foram depositadas em microtubos eppendorf e mantidas no dissecador. Os fragmentos de cada amostra foram depositados em um stub metálico com fita de carbono.

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 ANÁLISE PRELIMINAR DA DISPERSÃO

Esta primeira etapa objetivou encontrar o tempo ótimo de sonicação juntamente com o teor de superplastificante para os dois tipos de nanotubos de carbono, funcionalizado (f-NTC) e não funcionalizado (n-NTC). As soluções foram preparadas em um Becker plástico de 50 ml contendo 33 ml de água e 0,0825 g de NTC, equivalente 0,10% em relação a massa de cimento. Variou-se o tempo de sonicação em 15, 30, 45 e 60 min concomitantemente ao teor de superplastificante – 0,10% m.c. (0,0825 g), 0,15% (0,1238 g) e 0,20% (0,1650 g).

Na Tabela 7 é possível verificar a energia média, em J/ml, das 12 amostras produzidas para cada conjunto de mistura, com 1 repetição cada, totalizando a produção de 48 soluções. A energia de sonicação em J/ml de cada amostra foi determinada pela energia total acumulada fornecida pelo sonicador, sobre a quantidade, em ml, da solução sonicada que, neste caso, foi de 33 ml. A sonicação foi realizada com uma amplitude de 50% e percebeu-se que, para a maioria das amostras, ao aumentar o teor de superplastificante, uma menor energia é gerada, indicando que o surfactante auxilia na dispersão do nanomaterial, facilitando sua desaglomeração.

Tabela 7 – Energia média de sonicação para os dois tipos de nanotubos em conformidade com os traços estabelecidos.

Nanotubo de Carbono	Tempo de Sonicação (min)	Teor de SP (%)	Energia (J/ml)	Nanotubo de Carbono	Tempo de Sonicação (min)	Teor de SP (%)	Energia (J/ml)
f-NTC (0,10% m.c.)	60	0,10	3.483	n-NTC (0,10% m.c.)	60	0,10	3.492
		0,15	3.518			0,15	3.513
		0,20	3.477			0,20	3.541
	45	0,10	2.628		45	0,10	2.629
		0,15	2.625			0,15	2.651
		0,20	2.642			0,20	2.634
	30	0,10	1.757		30	0,10	1.754
		0,15	1.759			0,15	1.781
		0,20	1.755			0,20	1.764
	15	0,10	863		15	0,10	897
		0,15	899			0,15	887
		0,20	887			0,20	888

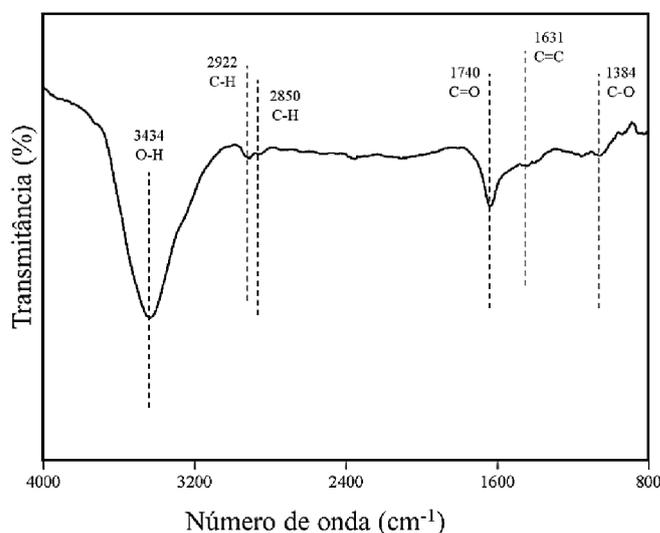
Fonte: Autora (2019).

4.1.1 Nanotubos de carbono funcionalizados

4.1.1.1 Caracterização do f-NTC

Para os nanotubos funcionalizados, o ensaio de espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi realizado para verificar a presença de grupos carboxila no material adquirido. Com base na Figura 26, é possível verificar que o espectro aponta a presença de picos característicos principais podem ser observados em 1384 e 3434 cm^{-1} podem ser atribuídos a vibrações de alongamento C-O e OH do grupo ácido carboxílico, respectivamente. O pico em 1631 cm^{-1} (C=C) indica a estrutura de grafite de f-NTC com COOH. Um novo pico em torno de 1740 cm^{-1} nos espectros pode ser atribuído ao alongamento C=O dos grupos ácido carboxílico. Os picos de 2850 e 2922 cm^{-1} podem ser atribuídos ao alongamento CH_2 assimétrico e simétrico, respectivamente (RAUSCH; ZHUANG; MÄDER, 2010; SARAFAZ *et al.*, 2019).

Figura 26 – Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier em nanotubos de carbono funcionalizados com grupos carboxila.

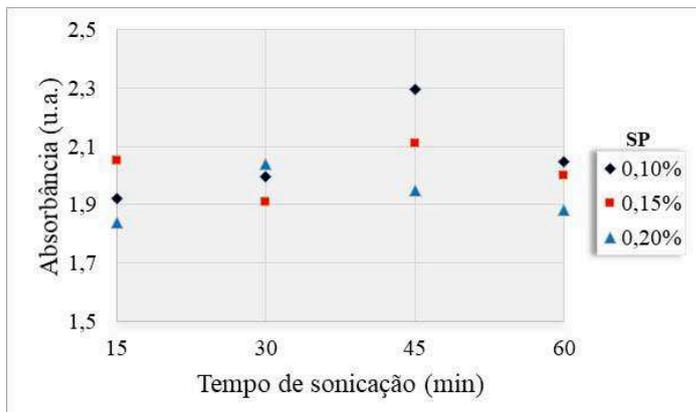


Fonte: Autora (2019).

4.1.1.2 Espectroscopia por ultravioleta visível em f-NTC

A Figura 27 apresenta os valores máximos de absorbância próximos ao comprimento de onda de 310 nm com base nos espectros UV-Vis gerados (Apêndice A) para o conjunto de amostras contendo nanotubos de carbono funcionalizados.

Figura 27 – Máxima absorvância de 0,10% m.c. de f-NTC em relação ao teor de SP e tempo de sonicação.

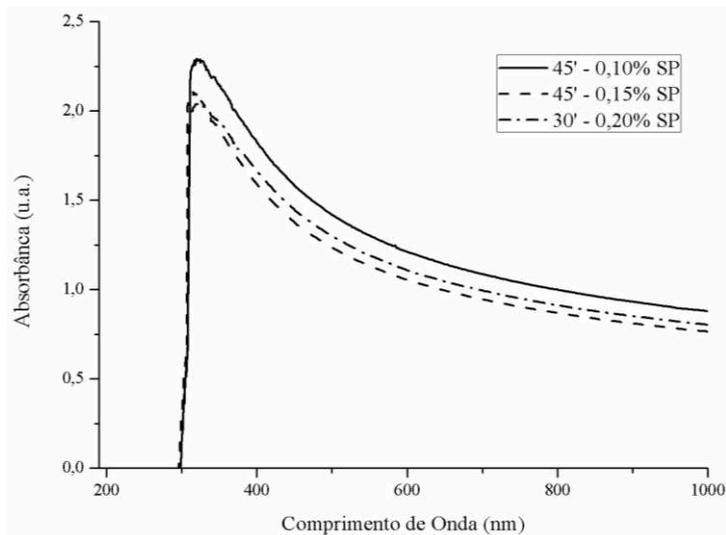


Fonte: Autora (2019).

Como pode-se observar, para o teor de 0,10% de superplastificante, períodos de sonicação acima de 45 min (> 2.628 J/ml) não promovem maior absorvância, ou seja, não contribuiu para uma maior dispersão do nanomaterial. Em relação ao teor de 0,15% de SP, a maior absorvância também foi encontrada ao realizar a sonicação durante 45 min. Já para o teor de 0,20%, 30 min de sonicação proporcionou maior valor de absorvância, portanto, uma maior quantidade de nanotubos dispersos. Cabe ressaltar que 15 e 60 min de sonicação em nenhum dos teores estudados apresentaram maior valores de absorvância, indicando que, nesse estudo, tempos acima de 45 e menores que 30 não proporcionam uma maior dispersão.

Portanto, com base nos resultados acima apresentados e no Apêndice A, foi possível designar, para cada teor de superplastificante, tendo como constante o teor de f-NTC de 0,10% m.c., o tempo ideal de sonicação capaz de produzir maior absorvância, e conseqüentemente, maior quantidade de nanotubos dispersos (Figura 28).

Figura 28 – Espectros de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,10% de f-NTC em função dos teores ideais de SP e tempo de sonicação.



Fonte: Autora (2019).

A Tabela 8 apresenta o percentual extraível dos nanotubos, ou seja, a porcentagem de nanotubos dispersos. Cabe ressaltar que a diferença encontrada entre os resultados de Rastogi *et al.* (2008) e Alafogianni *et al.* (2016) pode ter sido influenciada pela quantidade de vezes que amostra foi diluída. Nos estudos citados, a diluição foi de 30x, gerando espectros com níveis absorbância mais altos. Entretanto, com base na literatura e testes preliminares, a diluição de, no mínimo 100x, gera espectros com menos ruídos e curvas mais definidas.

Tabela 8 – Cálculo do percentual extraível com base na espectroscopia UV-Vis em nanotubos de carbono funcionalizado.

	Tempo de sonicação (min)	Teor de surfactante (g/L)	Absorbância à 500 nm (u.a.)	C ₁	% extraível
f-NTC (0,10% m.c.)	60		1,2353	0,00353	42,8%
	45	0,00825	1,4200	0,00406	49,2%
	30	(0,10% m.c.)	1,1814	0,00338	41,0%
	15		1,1335	0,00324	39,3%
	60		1,2427	0,00355	28,7%
	45	0,01238	1,2364	0,00354	28,6%
	30	(0,15% m.c.)	1,2273	0,00351	28,4%
	15		1,1164	0,00319	25,8%
	60		1,2782	0,00366	22,2%
	45	0,01650	1,2157	0,00348	21,1%
	30	(0,20% m.c.)	1,3008	0,00372	22,5%
	15		1,1772	0,00337	20,4%

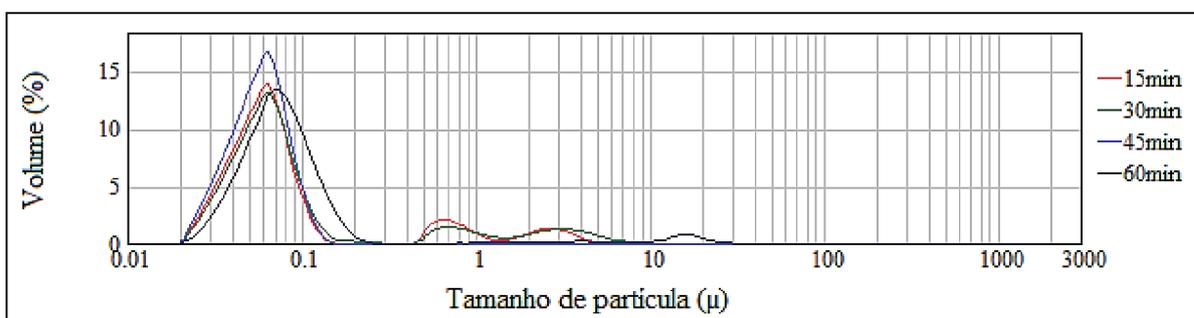
Fonte: Autora (2019).

Com base na Tabela 8 verifica-se que após atingir a porcentagem máximo de extratibilidade para um mesmo tempo de sonicação, a adição de surfactante ocasionou a redução do percentual. O mesmo comportamento ocorreu nos estudos de Rastogi *et al.* (2008), e foi justificado pelo fato de que esse aumento pode provocar a formação de micelas em surfactantes e acredita-se que maiores quantidades de SP promovem tamanhos maiores de micelas devido a interação entre seus grupos polares. Com isso, as moléculas de surfactante formam multicamadas na superfície do NTC, aumentando a cobertura superficial das moléculas que podem interagir com moléculas próximas, reduzindo a energia superficial e promovendo a floculação do nanomaterial.

4.1.1.3 Difração a laser no modo líquido em f-NTC

No que se refere a distribuição do tamanho de partícula das soluções, o ensaio de difração a laser no modo líquido foi realizado para cada teor e tempo de sonicação. A figura 29 apresenta as curvas para soluções contendo 0,10% de f-NTC, 0,10% de SP.

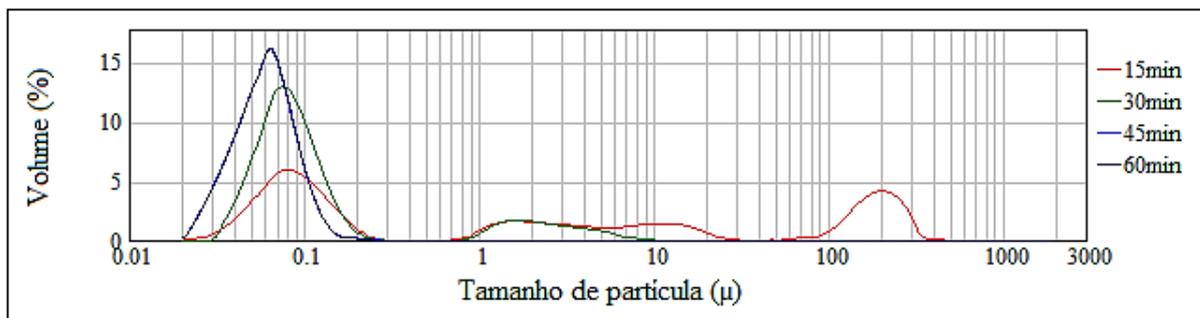
Figura 29 – Curvas de distribuição de tamanho de aglomerados de suspensões aquosas contendo 0,10% de f-NTC e 0,10% de SP em função do tempo de sonicação.



Fonte: Autora (2019).

Apenas o com 45 min de sonicação foi possível verificar a presença de uma curva de distribuição modal, indicando um tempo ideal de sonicação. Este resultado confirma os encontrados nos espectros UV-Vis. Ao adicionar 0,15% de superplastificante, os tempos de 45 e 60 min proporcionaram a mesma curva de distribuição (Figura 30), reiterando que 15 min a mais de sonicação não proporcionou percentual maior de nanotubos dispersos.

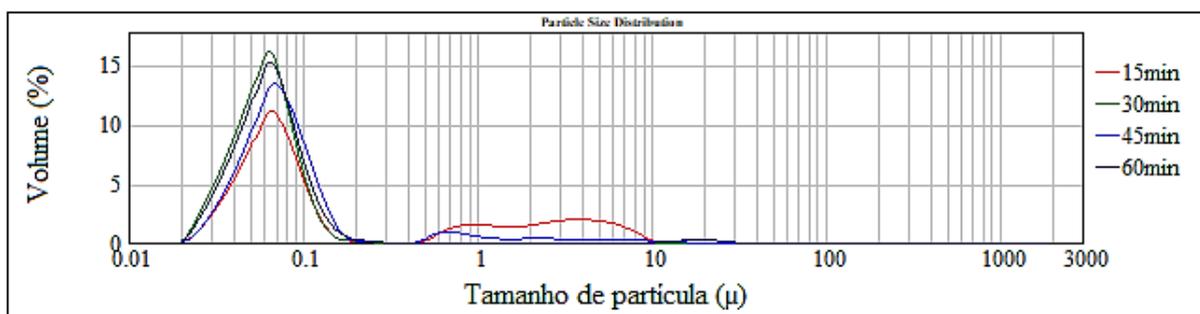
Figura 30 – Curvas de distribuição de tamanho de aglomerados de suspensões aquosas contendo 0,10% de f-NTC e 0,15% de SP em função do tempo de sonicação.



Fonte: Autora (2019).

As curvas de distribuição das suspensões contendo 0,20% de SP apresentadas na Figura 31 também corroboram com os resultados de UV-Vis apresentados, confirmando que tempos de sonicação acima de 30 min para o percentual de SP em questão não foram capazes de produzir soluções mais dispersas.

Figura 31 – Curvas de distribuição de tamanho de aglomerados de suspensões aquosas contendo 0,10% de f-NTC e 0,20% de SP em função do tempo de sonicação.



Fonte: Autora (2019).

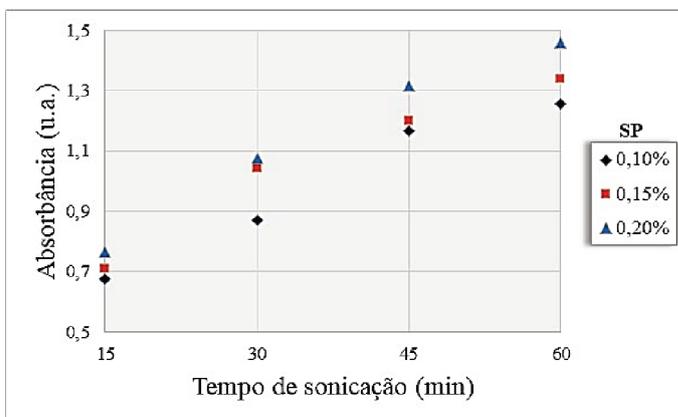
Sendo assim, foi possível verificar que o volume de partículas próximos à 0,1 μm (pico principal) foi maior com 45 min de sonicação e 0,10% de SP. Cabe ressaltar que ao sonicar durante 45 min com 0,20% de SP, ocorreu a presença de partículas na faixa de 1 μm. Uma das hipóteses pode ser que o excesso de superplastificante promoveu a aglomeração do surfactante, e consequentemente, a floculação do nanomaterial, como descrito nos estudos de Sobolkina *et al.* (2012) esquematizado na Figura 10.

4.1.2 Nanotubos de carbono não funcionalizados

4.1.2.1 Espectroscopia por ultravioleta visível em n-NTC

Os espectros de UV-Vis referentes aos nanotubos estão apresentados no Apêndice B. De acordo com a Figura 32, a adição de superplastificante não reduziu o tempo de sonicação como ocorreu com os nanotubos funcionalizados. Para todos os teores de SP, a maior absorbância foi encontrada com períodos de sonicação de 60 min.

Figura 32 - Máxima absorbância de 0,10% m.c. de n-NTC em relação ao teor de SP e tempo de sonicação.

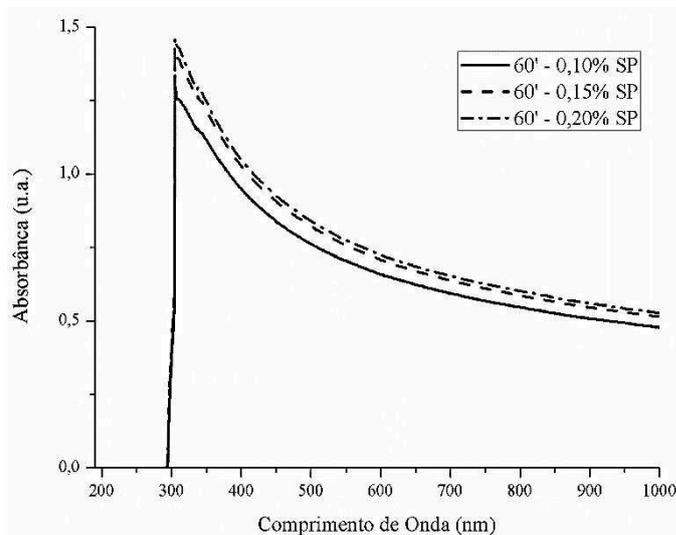


Fonte: Autora (2019).

Entretanto, percebe-se que, ao aumentar o teor de surfactante, a capacidade de absorbância também aumenta. Este fato indica que a presença do superplastificante auxilia e promove uma maior quantidade de nanotubos dispersos.

A Figura 33 apresenta os espectros referentes à maior absorbância em função do teor de superplastificante. É possível verificar que a adição de 0,05% de SP (0,15 para 0,20%), promoveu um pequeno aumento na curva de absorbância de 0,15 para 0,20% de SP.

Figura 33 – Espectros de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,10% de n-NTC em função dos teores ideais de SP e tempo de sonicação.



Fonte: Autora (2019).

A capacidade de extração de dispersão dos nanotubos sem funcionalização também foi calculado e apresentado na Tabela 9. Verifica-se que, ao comparar com a porcentagem encontrada na dispersão dos f-NTC, os nanotubos não funcionalizados atingiram a metade da capacidade de dispersão. Entretanto, o percentual de extratibilidade não corroborou com as máximas absorbâncias em relação ao teor de SP. Uma possibilidade é que o aumento da absorbância não foi grande o suficiente em relação ao aumento do teor de superplastificante para que se aumente a capacidade de extração, fazendo com que o percentual seja menor.

Tabela 9 – Cálculo do percentual extraível com base na espectroscopia UV-Vis em nanotubos de carbono não funcionalizado.

	Tempo de sonicação	Teor de surfactante (g/L)	Absorbância à 500 nm (u.a.)	C₁	% extraível
n-NTC (0,10% m.c.)	60	0,00825 (0,10% m.c.)	0,7624	0,00218	26,4%
	45		0,7368	0,00211	25,5%
	30		0,5642	0,00161	19,6%
	15		0,4407	0,00126	15,3%
	60	0,01238 (0,15% m.c.)	0,8471	0,00242	19,6%
	45		0,7551	0,00216	17,4%
	30		0,6551	0,00187	15,1%
	15		0,4522	0,00129	10,4%
	60	0,01650 (0,20% m.c.)	0,8417	0,00241	14,6%
	45		0,8016	0,00229	13,9%
	30		0,6413	0,00183	11,1%
	15		0,5061	0,00145	8,8%

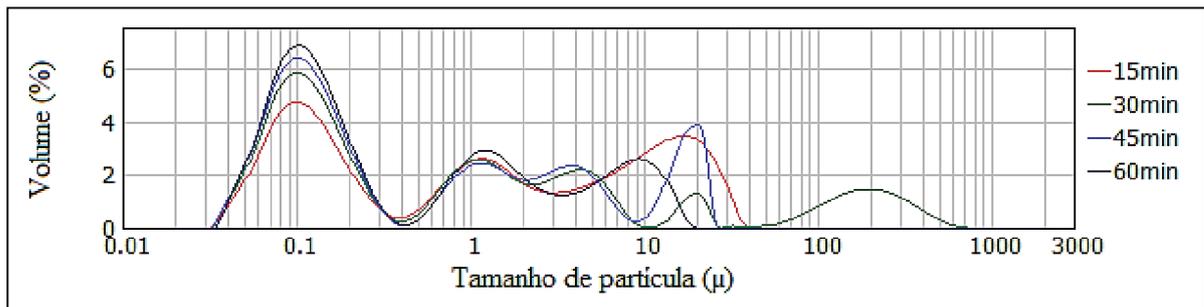
Fonte: Autora (2019).

4.1.2.2 Difração à laser no modo líquido em n-NTC

Com base nas curvas de distribuição de tamanho dos aglomerados referentes às amostras de n-NTC apresentadas nas Figuras 34, 35 e 36, há a presença de, no mínimo, 4 picos variando de 0,1 a 100 μm . De acordo com Dassios *et al.* (2015), quanto mais modal a curva de distribuição for, mais bem dispersos estão os nanotubos, como pode-se verificar na Figura 16.

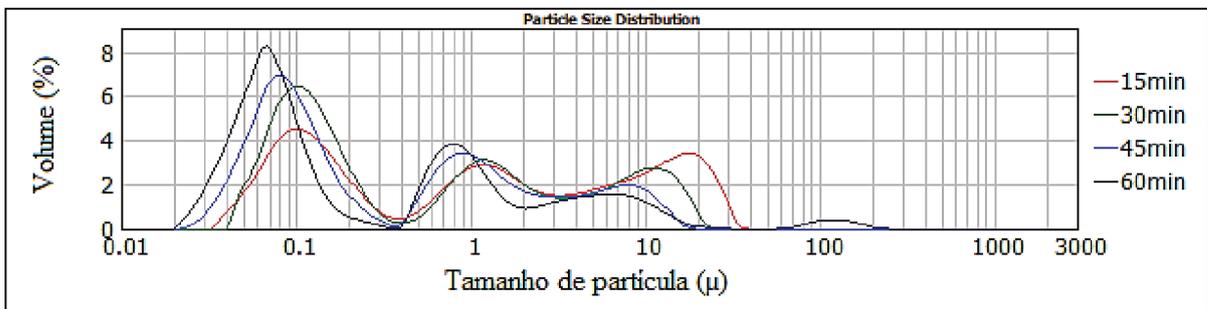
Ao comparar com os nanotubos funcionalizados é perceptível que o volume de nanotubos próximos a 0,1 μm é consideravelmente inferior. Ainda, mesmo com 60 min de sonicação, não foi possível encontrar curvas de distribuição modais, indicando a presença de nanotubos aglomerados, como é o caso da Figura 34, que mesmo depois de 45 min de sonicação, aglomerados na ordem de 100 μm foram detectados.

Figura 34 – Curvas de distribuição de tamanho de aglomerados de suspensões aquosas contendo 0,10% de n-NTC e 0,10% de SP em função do tempo de sonicação.



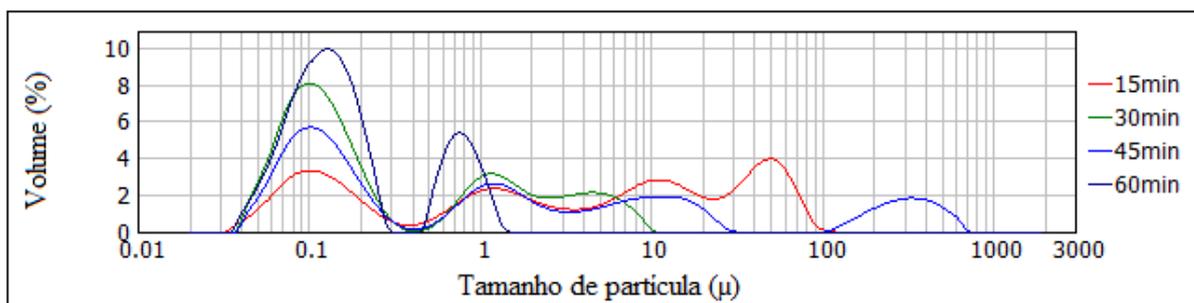
Fonte: Autora (2019).

Figura 35 – Curvas de distribuição de tamanho de aglomerados de suspensões aquosas contendo 0,10% de n-NTC e 0,15% de SP em função do tempo de sonicação.



Fonte: Autora (2019).

Figura 36 - Curvas de distribuição de tamanho de aglomerados de suspensões aquosas contendo 0,10% de n-NTC e 0,20% de SP em função do tempo de sonicação.



Fonte: Autora (2019).

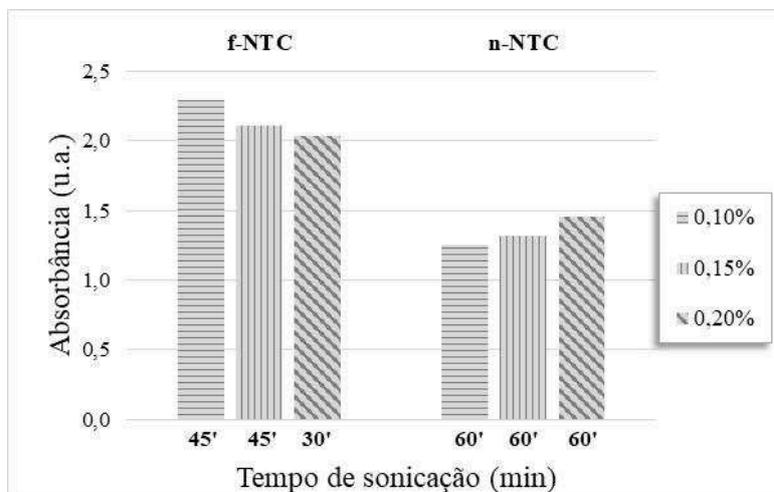
É válido ressaltar que somente para as soluções contendo 0,20% de SP e 60 min de sonicação foi possível verificar o comportamento bimodal da curva de distribuição, indicando que este teor e tempo de sonicação são os que produziram as soluções mais dispersas, fato que corrobora com os resultados encontrados através dos espectros de UV-Vis.

4.1.3 Considerações pertinentes referentes à Etapa 01

Com base nos espectros de UV-Vis e na distribuição do tamanho de aglomerados fornecidos por DL-ML, a capacidade de dispersão dos nanotubos de carbono não funcionalizados foi baixa, tanto no que se refere a capacidade de absorvância, quanto na presença de curvas bimodais com dimensões variando de 0,1 e 1 μm em uma mesma amostra, comportamento não encontrado nos melhores conjuntos de tempo/sonicação das soluções contendo f-NTC.

A Figura 37 apresenta um gráfico comparativo entre f-NTC e n-NTC no que se refere a máxima absorvância e, para cada solução, o tempo de sonicação ideal, sendo possível verificar que, para os n-NTC, a máxima capacidade de absorção através do UV-Vis, ou seja, quantidade de nanotubos dispersos é quase a metade dos f-NTC.

Figura 37 – Máxima absorvância de nanotubos de carbono com e sem funcionalização em função dos melhores tempos de sonicação e teor de superplastificante.



Fonte: Autora (2019).

Sendo assim, ao invés de estudar os melhores teores de f-NTC e n-NTC, que seriam 45 min de sonicação e 0,10% de SP, e 60 min de sonicação e 0,20% de SP, respectivamente, optou-se por verificar se, para apenas os nanotubos funcionalizados, o teor e tempo de sonicação iriam interferir no tempo em que a solução permanece dispersa e no efeito do nanomaterial nas propriedades mecânicas e de microestruturas quando adicionados ao cimento Portland para a produção das pastas. Portanto, os nanotubos funcionalizados durante 45 min para 0,10 e 0,15% de SP e 30 min para 0,20% de SP.

Destaca-se ainda que o ensaio de difração a laser no modo líquido (DL-ML) não foi realizado na etapa 2 (Subitem 4.2) devido a falha no canhão laser do equipamento, pois o mesmo passou a fornecer curvas de distribuição do tamanho de partícula das amostras incorretas.

Deste modo, a partir desse momento serão apresentados resultados referentes aos f-NTC, com base na Tabela 10, que define os parâmetros de produção das soluções (SP e tempo de sonicação) bem como os referentes as pastas de cimento Portland.

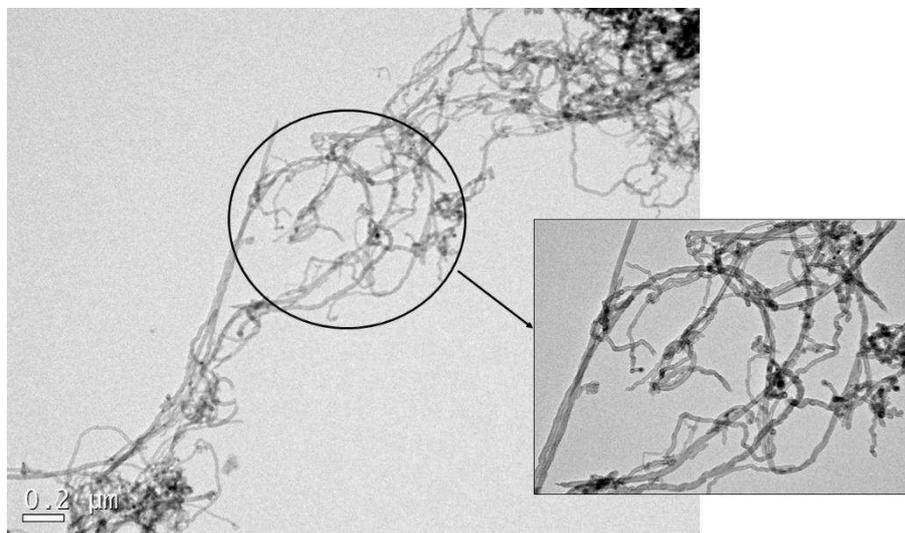
Tabela 10 – Proporções de misturas para produção das soluções e pastas de cimento Portland contendo nanotubos funcionalizados.

Misturas	CP (%)	f-NTC (% m.c.)	Tempo de sonicação (min)	SP (% m.c.)	Relação a/c
Ref	100	-	-	-	0,40
Ref_10	100	-	-	0,10	0,40
Ref_15	100	-	-	0,15	0,40
Ref_20	100	-	-	0,20	0,40
F45_10	100	0,10	45	0,10	0,40
F45_15	100	0,10	45	0,15	0,40
F30_20	100	0,10	30	0,20	0,40

Fonte: Autora (2019).

Em seguida, micrografias por MET foram realizadas nas soluções selecionadas e no nanotubo funcionalizado (Figura 38) adicionados à água sem superplastificante e sem o processo de sonicação para verificar a estrutura do NTC em questão.

Figura 38 – Micrografia MET dos f-NTC não sonicados.

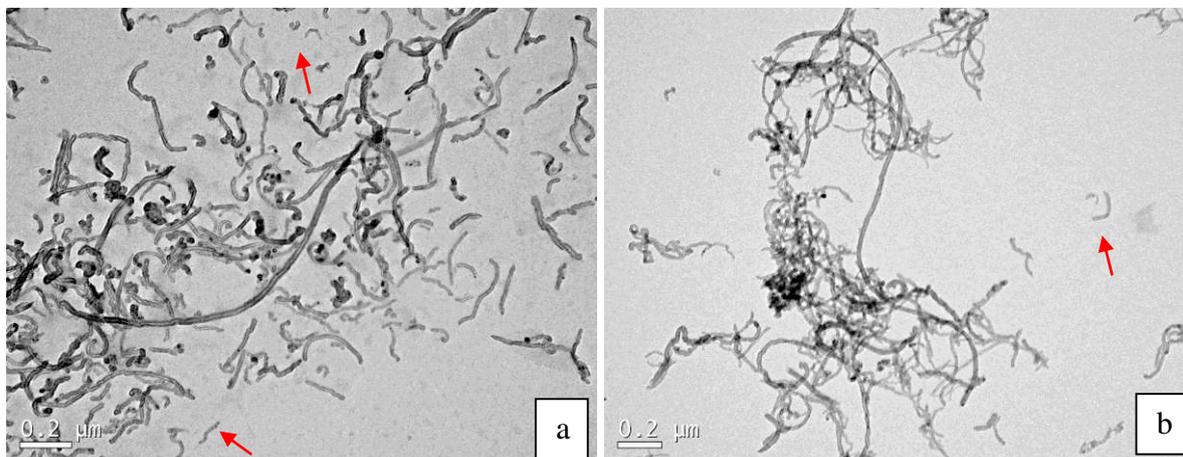


Fonte: Autora (2019).

Já para as soluções sonicadas (Figuras 39 e 40), é perceptível a presença de danos na superfície dos nanotubos, bem como a quebra dos mesmos. Na Figura 39 é possível encontrar (seta vermelha) pedaços muito pequenos oriundos da ruptura dos f-NTC. Cabe ressaltar que o nanomaterial possui comprimento variando de 10 a 30 μm , e através das micrografias visualiza-

se pedaços em torno de 10% do tamanho real. Percebe-se também (Figura 39b) a presença maior de f-NTC mais compridos, porém mais aglomerados.

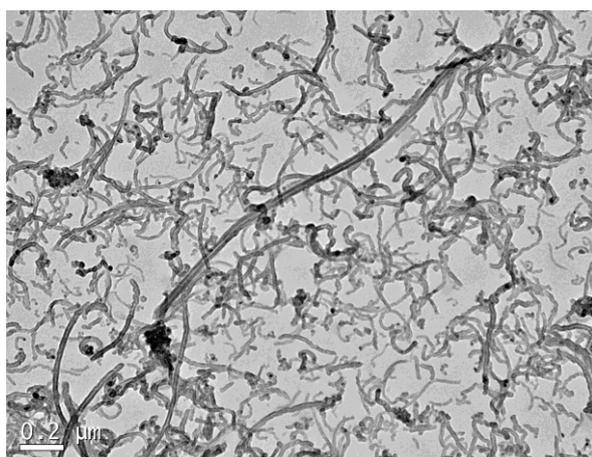
Figura 39 – Micrografia MET de f-NTC após 45 min de sonicação com (a) 0,10% de SP – F45_10, e (b) 0,15% de SP – F45_15.



Fonte: Autora (2019).

Por fim, nas soluções com 30 min de sonicação e 0,20% de SP (Figura 40), é perceptível a presença de nanotubos quebrados, mas também é possível verificar uma maior quantidade de f-NTC com comprimentos não tão reduzidos quanto nas outras duas soluções (F45_10 e F45_15), fato explicado pela redução de 15 min no tempo de sonicação.

Figura 40 – Micrografia MET de f-NTC após 30 min de sonicação com 0,20% de superplastificante (F30_20).



Fonte: Autora (2019).

A presença de nanotubos danificados e quebrados na intensidade em que foram encontrados nas micrografias não era esperada, tendo por base nos resultados apresentados na

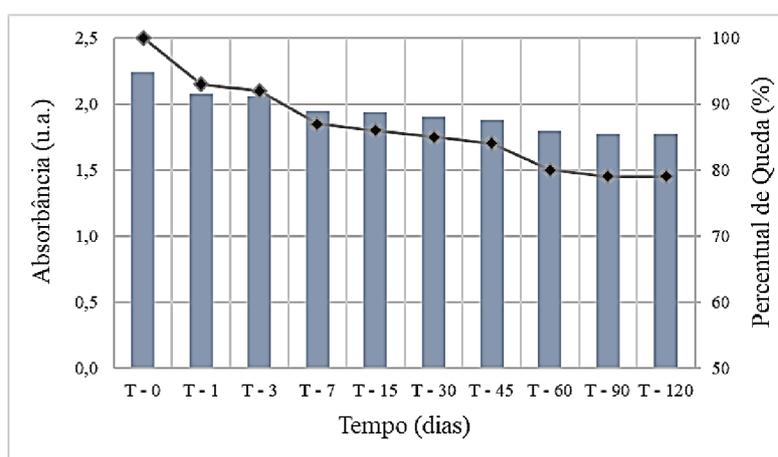
bibliografia que evidenciam a utilização de sonicação mesmo em nanotubos funcionalizados, para que se consiga uma melhor dispersão, como observado nos estudos de Mousavi e Bahari (2019) e Balasubramaniam *et al.* (2017).

4.2 ESTUDO DA DISPERSÃO AO LONGO DO TEMPO

A segunda etapa foi voltada para o estudo da manutenção da dispersão ao longo do tempo, objetivando encontrar um prazo máximo em que as soluções se mantinham dispersas. As Figuras 41 a 43 ilustram a máxima absorvância e percentual de queda para cada solução. Os espectros UV-Vis encontram-se no Apêndice C e a tabela discriminando o percentual de redução da absorvância apresentada no Apêndice D.

Na figura 41 é possível perceber que na solução preparada com 0,10% de f-NTC e SP e sonicada durante 45 min, o que se diferencia ao longo do tempo é o pico característico do espectro. A partir do primeiro dia nota-se que o pico próximo a 310 nm reduz a absorvância de 2,2435 (T-0) para 2,0757 (T-1) – 7%. Aos 30 dias já foi perceptível 15% de redução, chegando a 21% aos 120 dias.

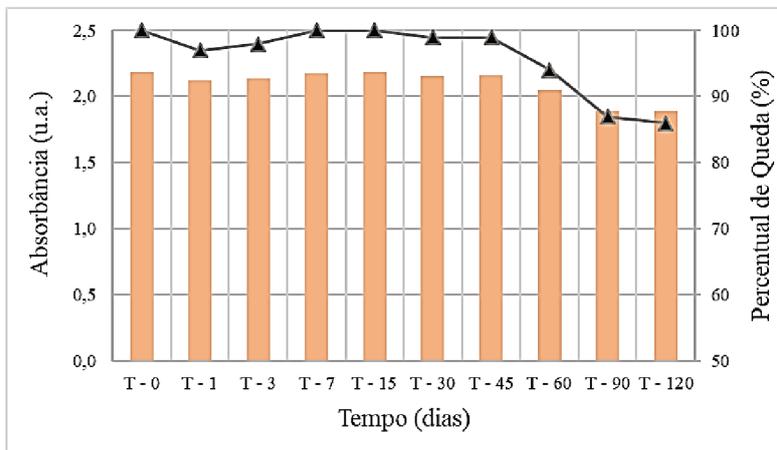
Figura 41 – Máxima absorvância ao longo do tempo e percentual de queda da solução contendo f-NTC, 0,10% de superplastificante e 45 min de sonicação.



Fonte: Autora (2019).

Ao aumentar o teor de superplastificante para 0,15% m.c. (Figura 42), percebe-se uma considerável manutenção da absorvância, com base no pico característico. Apenas aos 90 dias, é perceptível uma redução de 13% da absorvância próximo a 300 nm. Já para a solução contendo 0,20% de SP (Figura 43), uma notável redução aconteceu apenas aos 120 dias (18%).

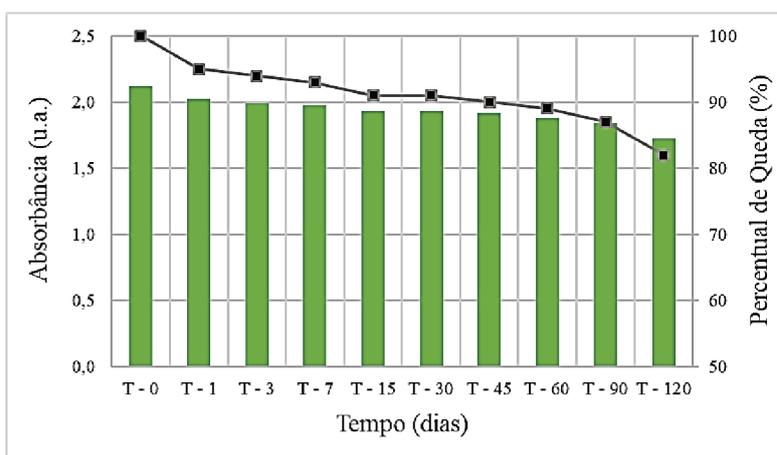
Figura 42 – Máxima absorbância ao longo do tempo e percentual de queda da solução contendo f-NTC, 0,15% de superplastificante e 45 min de sonicação.



Fonte: Autora (2019).

Com base nos gráficos apresentados e nos espectros UV-Vis (Apêndice C) é possível verificar que o superplastificante auxiliou na manutenção da dispersão. É válido ressaltar que nesta etapa, o percentual de extrabilidade a 500 nm também foi calculado e, mesmo com passar do tempo, não apresentou redução para nenhuma das soluções, mantendo-se na faixa de 49, 28 e 22% para f-NTC com 45 min e 0,10% de SP, 45 min e 0,15% de SP e, 30 min e 0,20% de SP, respectivamente.

Figura 43 – Máxima absorbância ao longo do tempo e percentual de queda da solução contendo f-NTC, 0,20% de superplastificante e 30 min de sonicação.



Fonte: Autora (2019).

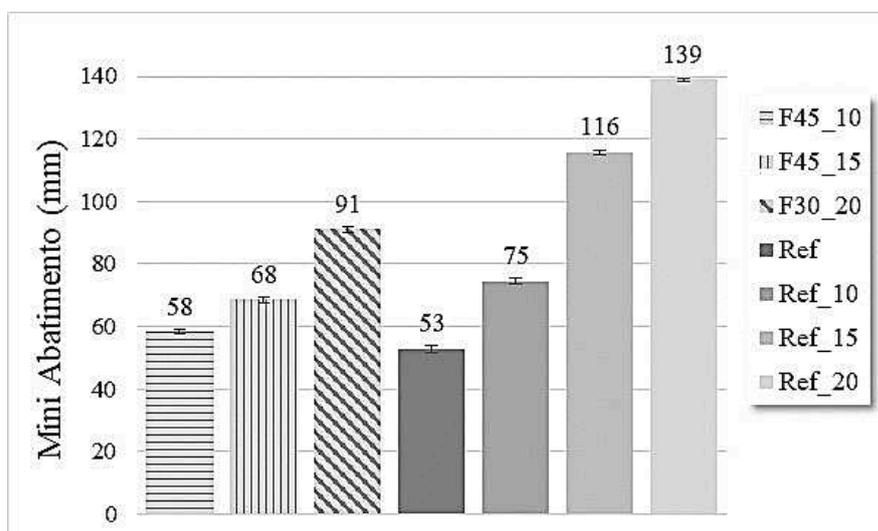
Para análise visual, 10% de cada amostra foi diluído 200x para que fosse possível visualizar possíveis sedimentações do nanomaterial. A Figura 44 ilustra alguns tempos de ensaios, identificando que já aos 7 dias é notável um pouco de sedimentação na amostra

4.3 ENSAIOS NO ESTADO FRESCO

4.3.1 Ensaio de Kantro ou mini abatimento

O ensaio de Kantro ou mini abatimento foi realizado nas pastas de cimento Portland produzidas com base na Tabela 10 e teve por objetivo determinar o espalhamento do material. Ao adicionar nanomaterias em compostos cimentícios a tendência é a redução do abatimento, como foi exposto no item 2.2.1.4. A média de 3 medições perpendiculares de cada amostra foi determinada e apresentada na Figura 45.

Figura 45 – Mini abatimento em pastas de cimento Portland com e sem 0,10% de f-NTC (Ensaio de Kantro).



Fonte: Autora (2019).

É de conhecimento geral que a incorporação de superplastificante em compósitos cimentícios auxilia na trabalhabilidade, aumentando o espalhamento do material. Sendo assim, quanto maior o teor de SP, maior o abatimento, fato comprovado. A incorporação de f-NTC proporcionou um menor abatimento em relação àquelas misturas que continham apenas superplastificante, confirmando o comportamento esperado.

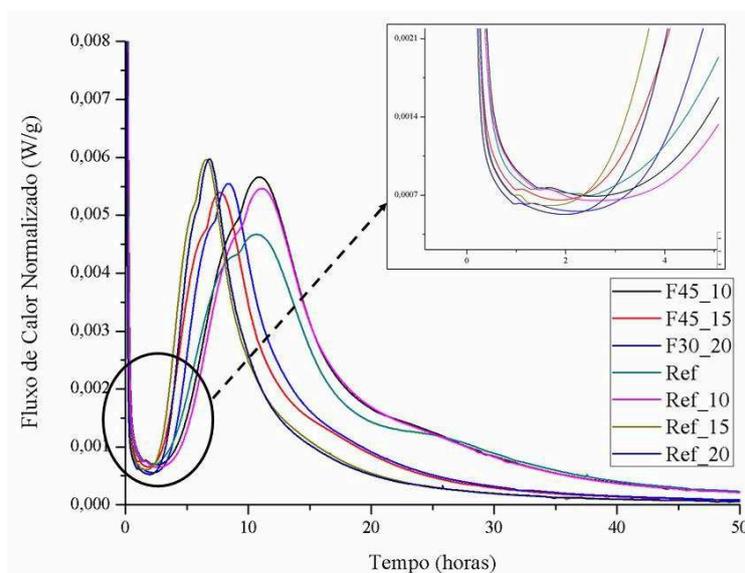
De acordo com Kang, Seo e Park (2015), a redução da trabalhabilidade ao se incorporar nanotubos funcionalizados conduz à formação de grupos carboxila hidrofílicos e grupos hidroxila na superfície dos NTC, fazendo com absorvam a água de mistura, reduzindo a trabalhabilidade dos compósitos cimentício, fato encontrado em suas pesquisas.

É válido ressaltar que a escolha pela não padronização do abatimento tem por base o objetivo deste trabalho, que é avaliar efetivamente a atuação no nanotubo na pasta de cimento com base nos parâmetros estabelecidos de melhor dispersão (subitem 4.1).

4.3.2 Ensaio de calorimetria por condução

O ensaio de calorimetria por condução teve por objetivo avaliar o efeito da adição do f-NTC + SP e do SP isoladamente na hidratação das pastas de cimento Portland. A Figura 46 apresenta as curvas de fluxo de calor fornecidas com auxílio do *software* acoplado ao equipamento Tam Air. As curvas de fluxo de calor foram apresentadas separadamente no Apêndice E.

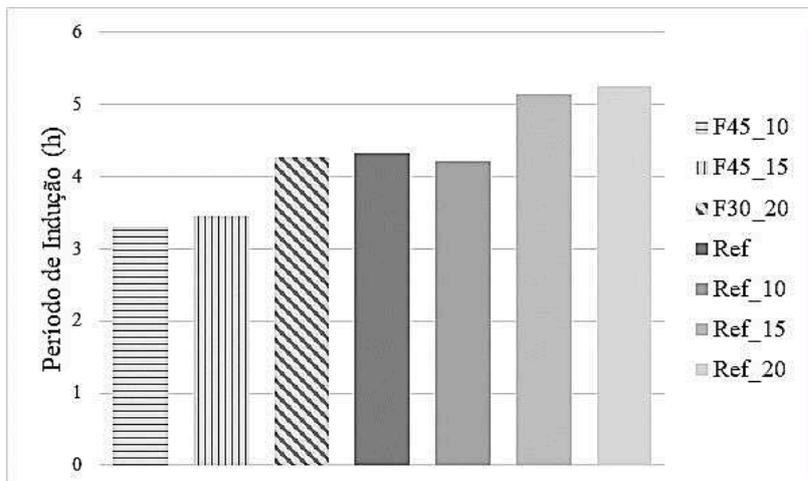
Figura 46 – Fluxo de calor das pastas de cimento com teores variados de superplastificante e 0,10% de f-NTC.



Fonte: Autora (2019).

De acordo com a Figura 47, que ilustra o período de indução, é possível verificar que a incorporação do f-NTC reduziu o período de indução, indicando a atuação dos mesmos como pontos de nucleação para hidratação. Este resultado corrobora com os encontrados por Isfahani, Li e Redaelli (2016). Cabe ressaltar, com base nas Figuras 46 e 47, que o superplastificante aumentou o período de indução quando adicionados no teor de 0,15 e 0,20% m.c., comportamento esperado quando se adiciona surfactante à mistura conforme estudos de Azevedo e Gleize (2018).

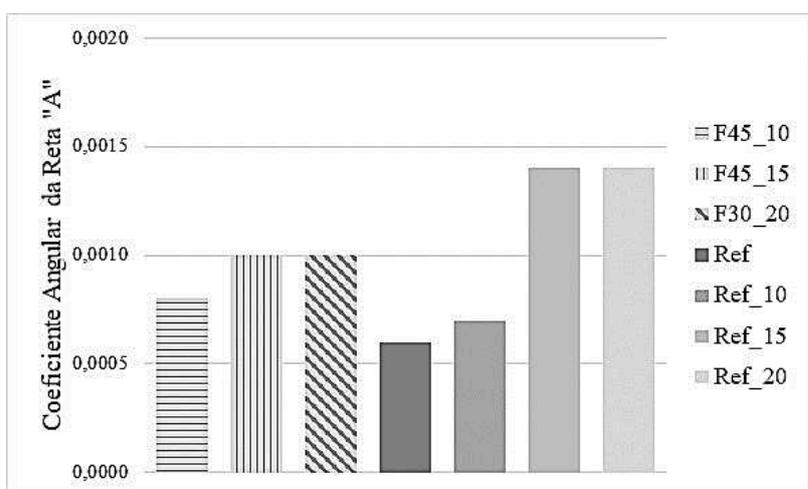
Figura 47 – Período de indução das pastas de cimento Portland com teores variados de superplastificante e 0,10% de f-NTC.



Fonte: Autora (2019).

Objetivando avaliar ainda o período de aceleração do processo de hidratação das pastas produzidas, determinou-se o coeficiente angular das retas com base nas curvas de fluxo de calor. É possível verificar através da Figura 48 que, para todas as misturas, o coeficiente angular aumentou em relação a referência, confirmando que a adição de f-NTC e SP contribuem com a aceleração do processo de hidratação após o período de indução. Este comportamento deve-se ao efeito de nucleação heterogênea proveniente da presença dos nanotubos.

Figura 48 – Coeficiente angular da reta que representa o período de aceleração da hidratação das pastas de cimento Portland com teores variados de superplastificante e 0,10% de f-NTC.

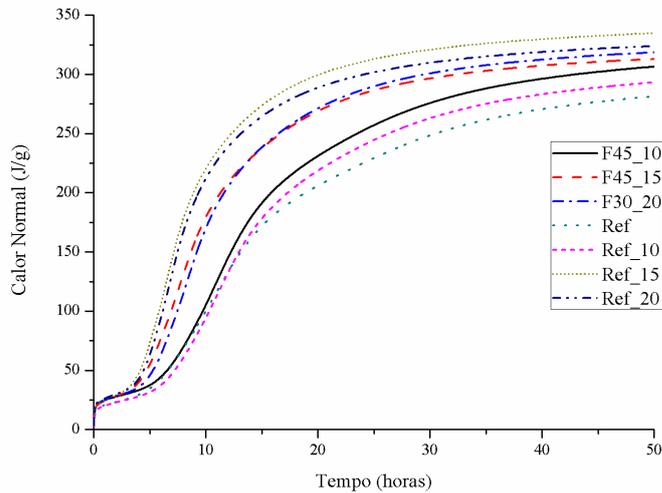


Fonte: Autora (2019).

De forma complementar, as curvas de calor total liberado durante o processo de hidratação das pastas produzidas estão indicadas na Figura 49. Como esperado, a pasta

referência foi a que obteve menor calor total liberado, confirmando a atuação do nanomaterial na mistura.

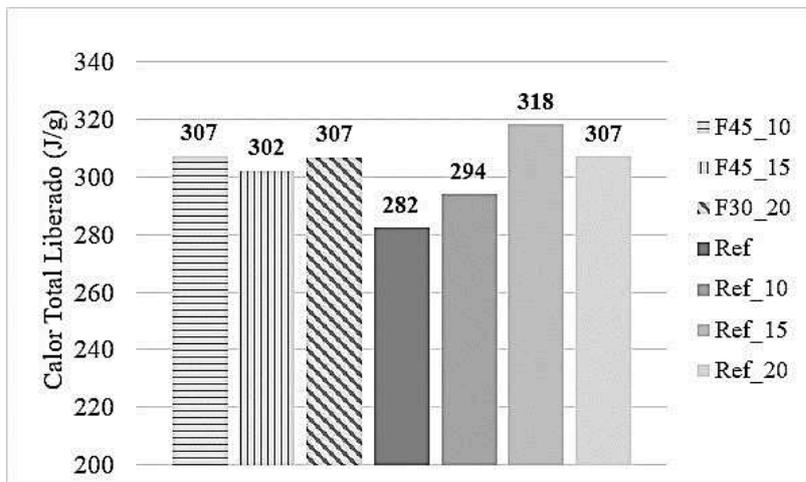
Figura 49 – Curvas de calor total liberado durante a hidratação das pastas de cimento Portland com teores variados de superplastificante e 0,10% de f-NTC.



Fonte: Autora (2019).

Finalmente, o calor total liberado das pastas produzidas com e sem f-NTC durante o processo de hidratação, nas primeiras 50 h, foi determinado e apresentado na Figura 51. Verifica-se que misturas contendo f-NTC apresentaram maior liberação de calor em relação a referência.

Figura 50 – Calor total liberado durante o processo de hidratação das pastas de cimento Portland com teores variados de superplastificante e 0,10% de f-NTC.



Fonte: Autora (2019).

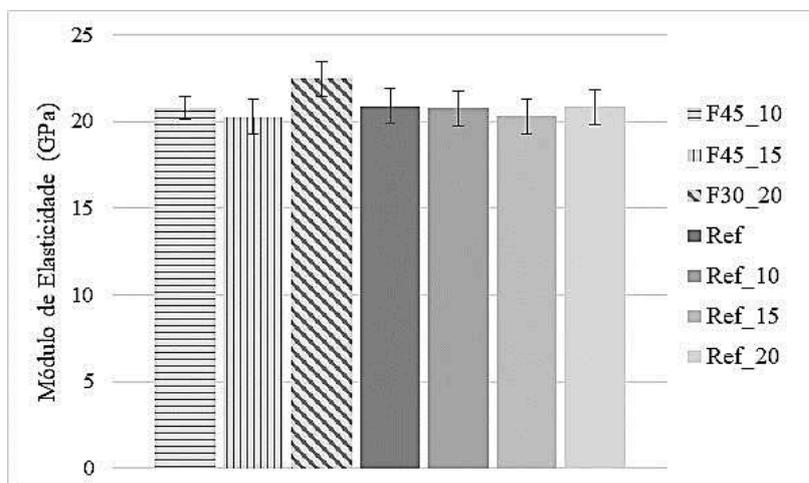
Com base nos resultados obtidos, pôde-se inferir que os nanotubos de carbono funcionalizados promoveram a formação de pontos de nucleação durante a hidratação das pastas e que o superplastificante aumenta o período de indução. De acordo com Nadiv *et al.* (2016b), os nanotubos atuam como locais de nucleação, aceleram a formação de produtos de hidratação, por exemplo, a fase C-S-H que por sua vez, revestem a superfície do nanotubo.

4.4 ENSAIOS NO ESTADO ENDURECIDO

4.4.1 Ensaio de módulo de elasticidade dinâmico

A determinação do módulo de elasticidade é importante para avaliar a resistência do compósito à deformação elástica. A Figura 51 apresenta os resultados de módulo de elasticidade dinâmico das pastas com base na média de três corpos de prova prismáticos ensaiados aos 28 dias.

Figura 51 – Módulo de elasticidade dinâmico aos 28 dias das pastas de cimento Portland produzidas com teores variados de superplastificante e tempo sonicação, e 0,10% de f-NTC.



Fonte: Autora (2019).

Com base na análise estatística com 95% de confiança e ANOVA (Apêndice F), constatou-se que a incorporação de 0,10% f-NTC e/ou teores variados de superplastificante não promoveram diferença significativa em relação a referência e nem entre si.

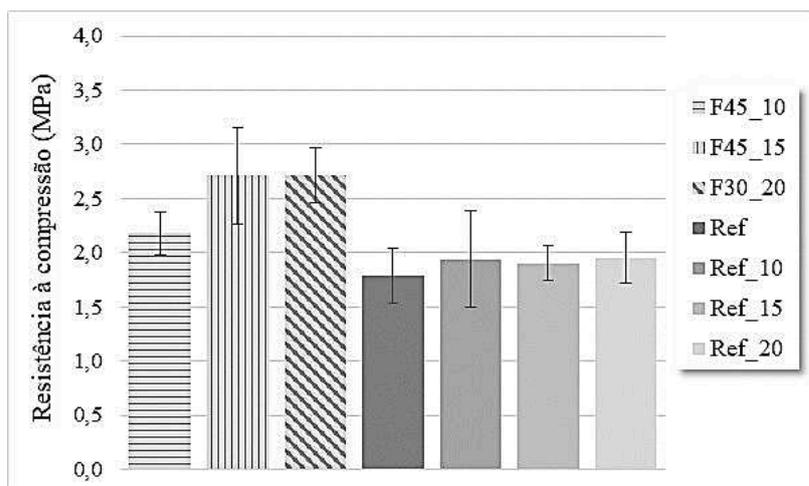
Como visto nas micrografias MET nas Figuras 39 e 40, os nanotubos foram quebrados/encurtados pela sonicação, interferindo na capacidade do nanomaterial em promover melhorias na capacidade de suportar tensão sem que ocorra deformação permanente. Sendo

assim, não foi possível afirmar que a incorporação do nanomaterial promoveu perda ou acréscimo no módulo dinâmico, comportamento também encontrado nos estudos de Isfahani, Li e Redaelli (2016) e Yousefi *et al.* (2017).

4.4.2 Ensaio de resistência à tração na flexão

A incorporação de nanotubos de carbono em matrizes cimentícias tem por principal objetivo promover aumento nas propriedades mecânicas, principalmente no que se refere à resistência à flexão por serem nanomaterial altamente resistentes. As pastas de cimento Portland produzidas contendo 0,10% de f-NTC foram ensaiadas aos 28 dias e apresentaram o comportamento indicado na Figura 52.

Figura 52 – Resistência à tração na flexão aos 28 dias de pastas de cimento Portland com teores variados de superplastificante e 0,10% de f-NTC



Fonte: Autora (2019).

Com base na análise estatística com 95% de confiança (Tabela ANOVA – Apêndice G), as misturas F45_15 e F30_20 promoveram uma melhoria de 51 e 52%, respectivamente, em relação à referência. Estes resultados estão em conformidade com os resultados encontrados por Al-rub *et al.* (2012) e Keng, Seo e Park, que comprovaram a eficácia da funcionalização na melhoria da resistência à tração.

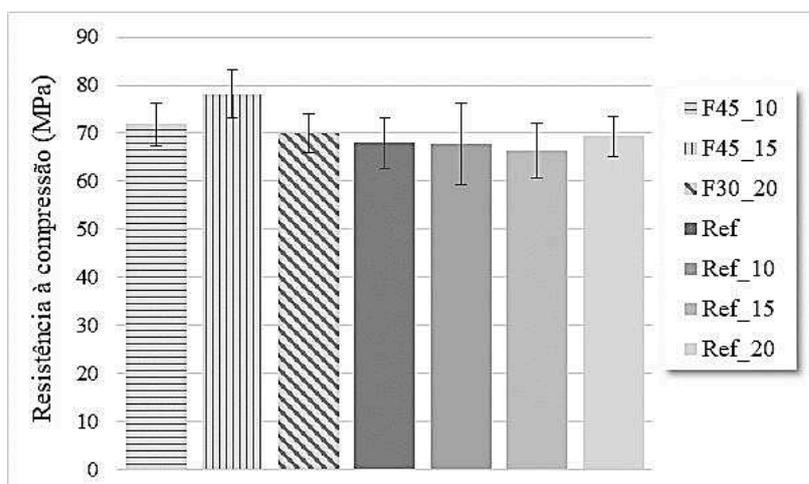
Manzur e Yasdani (2015) indicaram em seus estudos voltados para determinação do teor ideal de incorporação que o valor de 0,10% em m.c. de nanotubos funcionalizados produziu melhores resultados de resistência à flexão, em torno de 25% em relação à referência.

Acredita-se que a incorporação de nanotubos funcionalizados pode promover melhorias mais significativas do que aqui apresentadas. Entretanto, é necessário que o nanomaterial seja inserido na matriz devidamente disperso e com sua integridade física mantida, fato não ocorrido após os períodos de sonicação executados.

4.4.3 Ensaio de resistência à compressão

A resistência à compressão foi realizada aos 28 dias nas pastas de referência com e sem superplastificante e, naquelas contendo 0,10% de f-NT. A Figura 53 apresenta os resultados das misturas em questão.

Figura 53 – Resistência à compressão aos 28 dias de pastas de cimento Portland com teores variados de superplastificante e 0,10% de f-NTC.



Fonte: Autora (2019).

Como esperado, a adição de superplastificante na mistura (Ref_10, Ref_15 e Ref_20) não contribuiu para aumento da resistência, pois a função do aditivo é promover a melhoria da trabalhabilidade e reologia de compostos cimentícios, e não conferir ganho de resistência. Após análise estatística com 95% de confiança (Tabela ANOVA – Apêndice H), verificou-se que a mistura F45_15 proporcionou um ganho de resistência em relação a todas as referências (com e sem SP) próximo a 15%, 10% a mais do que os resultados encontrados por Hu *et al.* (2014).

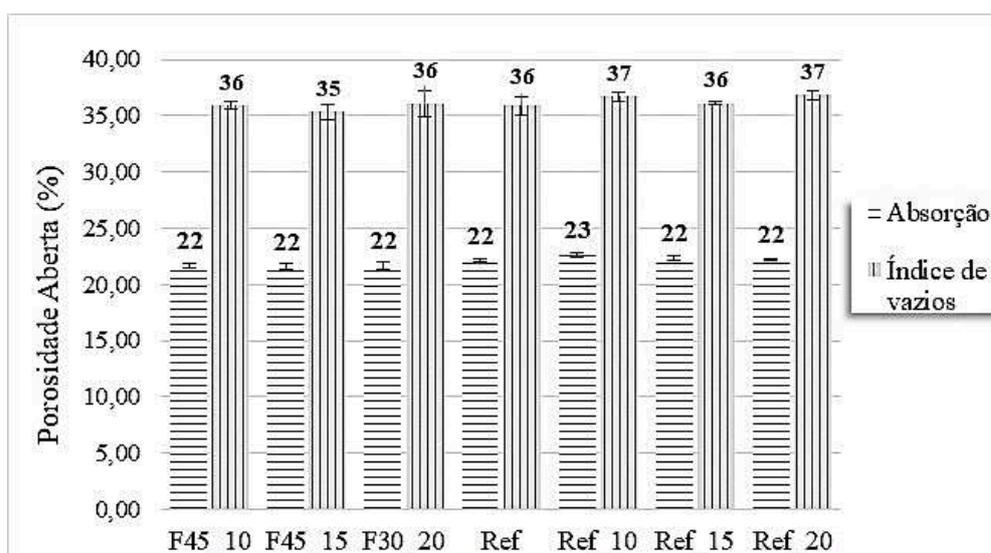
De acordo com Kang, Seo e Park (2015), a melhoria da resistência à compressão pode ser explicada pela característica hidrofílica dos grupos carboxila, permitindo que a água seja efetivamente absorvida na superfície do NTC, propiciando a produção de gel C-S-H e CH, densificando a matriz e fortalecendo a área interfacial ao redor do nanomaterial. Entretanto, se

estiverem aglomeradas ou com fraca interação com o compósito, atuam como possíveis defeitos, não gerando melhorias significativas, como pode ter acontecido nas demais misturas.

4.4.4 Ensaio de absorção e índice de vazios

A absorção de água por imersão é uma medida de porosidade acessível à água, ou seja, refere-se ao volume total de poros penetráveis no sistema, chamado de porosidade aberta. Na Figura 54 é possível verificar a capacidade de absorção por imersão das pastas produzidas, bem como o índice de vazios.

Figura 54 – Absorção por imersão e índice de vazios de pastas de cimento Portland contendo diferentes teores de superplastificante e tempo de sonicação, e 0,10% de nanotubos de carbono funcionalizados.



Fonte: Autora (2019).

De acordo com Nochaya e Chaipanich (2011), apesar da melhora no refinamento do tamanho dos poros ao se incorporar nanotubos de carbono à matriz cimentícia, não se espera que ocorra uma redução significativa do volume total de poros do compósito, pois o número de macroporos permanece praticamente inalterado. Além disso, o efeito de ponte pode ajudar a diminuir a conectividade geral da matriz, mas não no que refere-se à porosidade total da amostra.

Ahmed, Bogas e Guedes (2018) reiteram o fato de que a absorção por imersão só analisa a porosidade aberta total, dando menor relevância ao refinamento dos poros, ou seja, a redução do número de mesoporos. Portanto, pode-se constatar que a melhoria das propriedades

mecânicas (principalmente na resistência à flexão) é oriunda da atuação do nanomaterial e não da mudança da porosidade aberta.

Com base na análise estatística e tabela ANOVA (Apêndice I), a incorporação de f-NTC não promoveu mudança significativa em relação à amostra de referência. Entretanto, percebeu-se que as amostras contendo apenas superplastificante (Ref_10, Ref_15 e Ref_20) se diferiram estatisticamente em relação à referência. Este fato pode ser explicado pelo efeito que o aditivo provoca nas pastas, aumentando a incorporação de ar da mistura.

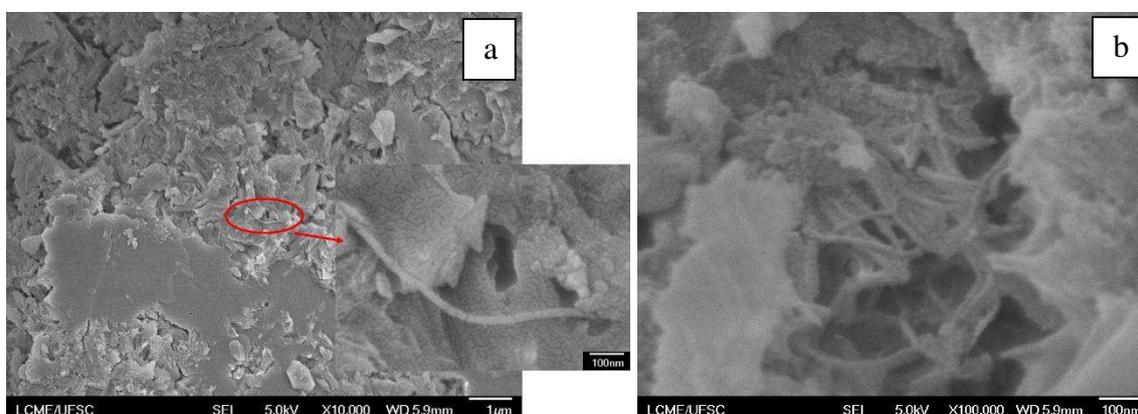
Já para os resultados de índice de vazios, as amostras não diferiram estatisticamente, como pode ser constatado pela tabela ANOVA (Apêndice J) com 95% de significância.

4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura do tipo FEG - MEV objetivando analisar, de forma qualitativa, a presença de f-NTC na matriz, com foco no efeito de ponte que o nanomaterial promove nas matrizes. O ensaio foi realizado em fragmentos oriundos da ruptura dos corpos de prova cilíndricos durante o ensaio de resistência à compressão.

As Figuras 55, 56 e 57 apresentam micrografias referentes as pastas F45_10, F45_15 e F30_20, respectivamente. Verifica-se que há a presença de aglomerações nas amostras contendo 0,10% de superplastificante (Figura 55b) e também nanotubos individuais imersos na matriz (Figura 55a).

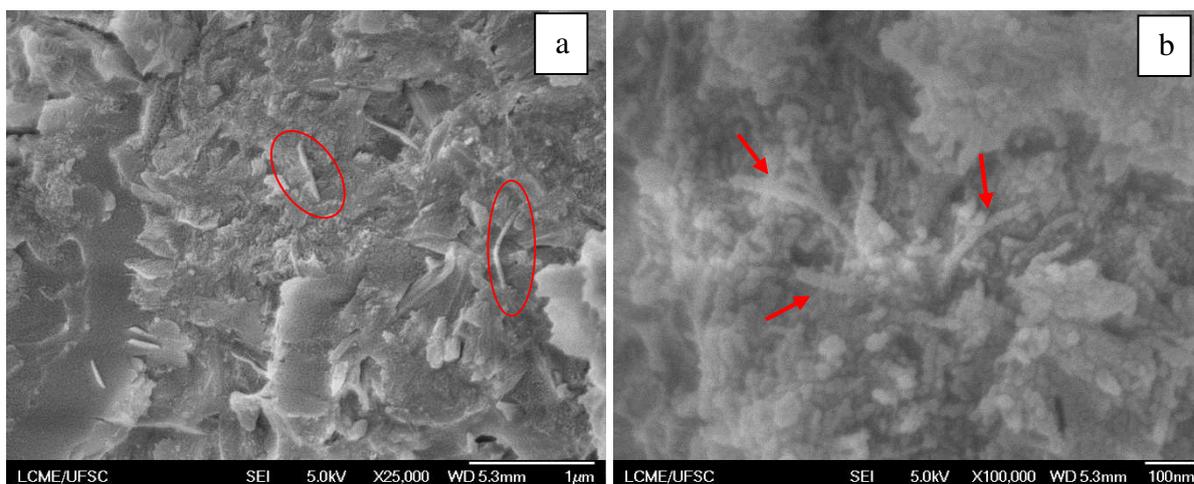
Figura 55 – Micrografias FEG-MEV de pasta de cimento Portland contendo 0,10% de f-NTC, 0,10% de superplastificante e 45 min de sonicação com ampliações de (a) 10.000 x e (b) 100.000 x.



Fonte: Autora (2019).

Uma maior quantidade de nanotubos individuais foi encontrada na mistura contendo 0,15% de SP – Figura 56a (círculos vermelhos), mas também a presença de aglomerações na matriz foi encontrada (Figura 56b – setas vermelhas). Os f-NTC apresentam-se bem aderidos na matriz, concordando com o aumento da resistência à tração de 51% e resistência a compressão de 15% devido a sua possível atuação no preenchimento de nanoporos

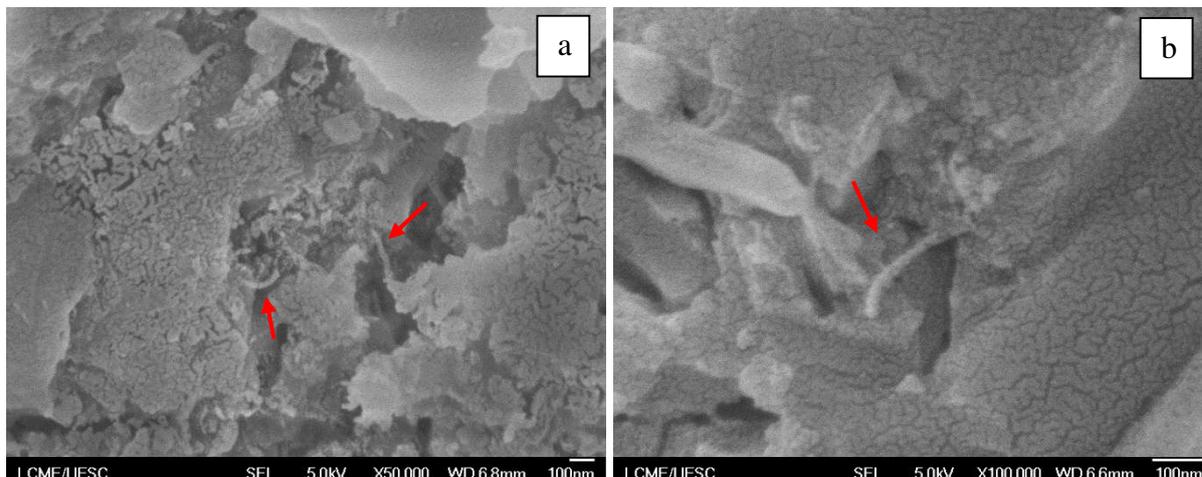
Figura 56 – Micrografias FEG-MEV de pasta de cimento Portland contendo 0,10% de f-NTC, 0,15% de superplastificante e 45 min de sonicação com ampliações de (a) 25.000 x e (b) 100.000 x.



Fonte: Autora (2019).

Finalmente, a Figura 57 traz micrografias da matriz de F30_20, apresentando nanotubos individuais, imersos na matriz cimentícia (setas vermelhas) e localizados nas fissuras promovendo o efeito de ponte. Esse efeito corrobora com o aumento de 52% na resistência à tração das pastas, comprovando a atuação do f-NTC. Ressalta-se ainda que, para essa mistura, não foram encontradas aglomerações do nanomaterial na amostra ensaiada.

Figura 57 – Micrografias FEG-MEV de pasta de cimento Portland contendo 0,10% de f-NTC, 0,20% de superplastificante e 30 min de sonicação com ampliações de (a) 50.000 x e (b) 100.000 x.



Fonte: Autora (2019).

Baseado nas micrografias apresentadas por FEG nas pastas de cimento reforçadas com f-NTC, foi possível verificar a potencial capacidade de preencher vazios, de fornecer efeito de ponte de microfissuras e de se ligarem aos produtos de hidratação, como apontado pelos estudos de Mohsen *et al.* (2017). Acredita-se que, este efeito poderia ser mais significativo se os nanotubos estivessem em condições superficiais e características físicas encontradas antes da funcionalização.

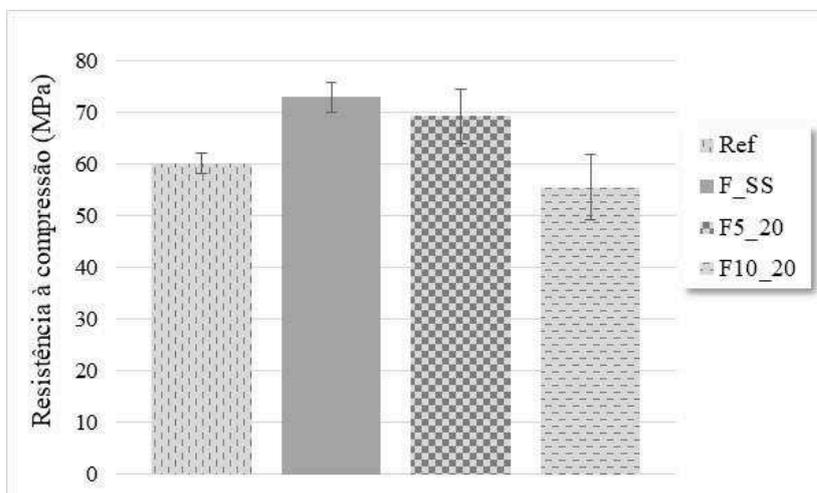
4.4.6 Considerações pertinentes referentes à Etapa 04

Fundamentado nos resultados acima apresentados, no que se refere a qualidade da dispersão dos f-NTC, a sonicação promoveu, em todos os tempos estudados a quebra e danos no nanomaterial. Este fato pode interferir diretamente na manutenção da qualidade de dispersão e também na atuação do nanotubo nas propriedades mecânicas do compósito. Mesmo assim, encontrou-se um aumento considerável da resistência à tração na flexão para F45_15 e F30_20, acreditando que esses resultados poderiam ser ainda melhores se os f-NTC inseridos na matriz não estivessem quebrados.

Sendo assim, como um estudo preliminar e de resposta mais rápida, optou-se por determinar a resistência à compressão aos 7 dias de corpos de prova cilíndricos com tempos de sonicação mais baixos. Escolheu-se 5 e 10 min, além de nenhuma sonicação, apenas agitação manual durante 1 min da solução contendo água, SP e f-NTC antes de adicionar cimento. O

processo de mistura seguiu os mesmos parâmetros e os resultados estão apresentados na Figura 58.

Figura 58 – Resistência à compressão aos 7 dias das pastas de cimento Portland contendo 0,20% de superplastificante, 0,10% de f-NTC e tempos variados de sonicação (0, 5 e 10 min).



Fonte: Autora (2019).

Com base nos resultados obtidos, é perceptível que a sonicação prejudicou o efeito da incorporação de f-NTC nas pastas de cimento Portland devido a quebra e encurtamento do nanomaterial. Portanto, acredita-se que para utilização desse f-NTC, não se faz necessário a utilização de sonicação para dispersão dos nanotubos funcionalizados, mas para melhor inferir à respeito, é indispensável a realização de mais ensaios, como resistência à compressão aos 28 dias e, principalmente, resistência à tração, além de micrografias.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, a qualidade e manutenção da dispersão de nanotubos de carbono com e sem funcionalização foi estudada através da análise da solução contendo 0,10% de NTC em m.c., variando o teor de superplastificante e tempo de sonicação.

Nanotubos de carbono não funcionalizados não apresentaram alta absorbância, atingindo cerca de metade da máxima absorbância em relação aos funcionalizados. Sendo assim, optou-se por estudar somente a manutenção da qualidade de dispersão até 120 dias de nanotubos funcionalizados. Para isso, os teores de superplastificante em conjunto com o tempo de sonicação em soluções contendo água e f-NTC foi produzido, sendo elas F45_10 – 45 min de sonicação e 0,10% SP; F45_15 – 45 min de sonicação e 0,15% de SP, F30_20 – 30 min de sonicação e 0,20% de SP.

Com base nos dados de UV-Vis, a amostra que apresentou menor capacidade de manutenção da dispersão foi a F45_10, com apenas 30 dias. Já as demais, foi determinado a vida útil da dispersão de 120 e 90 dias para F45_15 e F30_20, respectivamente. É válido ressaltar que a sonicação, nas 3 soluções promoveu danos e quebra no nanomaterial, sendo assim pode-se inferir que o tempo em que as soluções se mantêm dispersas pode ser diferente do determinado nessa pesquisa, pois principalmente o comprimento pode interferir na qualidade e manutenção da dispersão.

Como esperado, os nanotubos reduziram o período de indução das pastas de cimento Portland indicando que a sua atuação como pontos de nucleação para hidratação. No que se refere as propriedades mecânicas, destaca-se a resistência à tração na flexão que, nas misturas F45_15 e F30_20 apresentaram um acréscimo de 51 e 52% em relação à referência. Em relação à resistência à compressão, apenas a mistura F45_15 apresentou diferença significativa, com um aumento de 15 % em relação a referência.

Tanto nos ensaios de módulo de elasticidade dinâmico quando no de absorção por imersão e índice de vazios, as misturas não apresentaram diferença entre si, mesmo com a incorporação do nanomaterial comprovando a atuação dos NTC nas resistências à compressão e sobretudo à tração.

As micrografias provenientes do FEG-MEV apontaram a presença de aglomerados de f-NTC nas pastas F45_10 e F45_15. Entretanto, em todas as misturas, foi possível verificar qualitativamente a presença de nanotubos individuais promovendo o efeito de ponte e pontos de nucleação para produtos de hidratação.

Acredita-se que as propriedades mecânicas e de microestrutura poderiam ter apresentado melhorias mais significativas ao incorporar os nanotubos de carbono na matriz cimentícia se os mesmos não estivessem danificados durante a sonicação. Sendo assim, sugere-se que, para f-NTC em questão, não utilize a sonicação.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a realização deste trabalho, indica-se a continuidade na pesquisa buscando encontrar algumas respostas que não foram aqui encontradas. Sendo assim, para trabalhos futuros sugere-se:

- Investigar o teor ótimo de nanotubos funcionalizados em matrizes cimentícias sem o processo de sonicação;
- Avaliar o teor ótimo de superplastificante para a utilização de nanotubos de carbono funcionalizados com grupos carboxila;
- Estudar a dispersão de nanotubos de carbono sem funcionalização com outros teores de superplastificantes, visando reduzir o tempo de sonicação e aumentar a capacidade de dispersão.

REFERÊNCIAS

AHMED, H.; BOGAS, J. A.; GUEDES, M. Mechanical Behavior and Transport Properties of Cementitious Composites Reinforced with Carbon Nanotubes. **Journal Of Materials In Civil Engineering**, [s.l.], v. 30, n. 10, p.1-14, out. 2018. American Society of Civil Engineers (ASCE). [http://dx.doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0002470](http://dx.doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0002470).

AİTCIN, P. **Binders for durable and sustainable concrete**. New York: Taylor & Francis Group, 2008.

AL-RUB, R. K. A.; TYSON, B. M.; YAZDANBAKHS, A.; GRASLEY, Z. Mechanical Properties of Nanocomposite Cement Incorporating Surface-Treated and Untreated Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers. **Journal Of Nanomechanics And Micromechanics**, [s.l.], v. 2, n. 1, p.1-6, mar. 2012. American Society of Civil Engineers (ASCE). [http://dx.doi.org/10.1061/\(asce\)nm.2153-5477.0000041](http://dx.doi.org/10.1061/(asce)nm.2153-5477.0000041).

AL-RUB, R. K. A.; ASHOUR, A. I.; TYSON, B. M. On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 35, p.647-655, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.086>.

ALAFOGIANNI, P.; DASSIOS, K.; FARMAKI, S.; ANTIOHOS, S. K.; MATIKAS, T. E.; BARKOULA, N. M. On the efficiency of UV-vis spectroscopy in assessing the dispersion quality in sonicated aqueous suspensions of carbon nanotubes. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 495, p.118-124, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.01.053>.

ALLEN, A. J.; THOMAS, J. J.; JENNINGS, H. M. Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement. **Nature Materials**, [s.l.], v. 6, n. 4, p.311-316, 25 mar. 2007. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1871>.

ALREKABI, S.; CUNDY, A.; LAMPROPOULOS, A.; SAVINA, I. Experimental investigation on the effect of ultrasonication on dispersion and mechanical performance of multi-wall carbon nanotube-cement mortar composites. **International Scholarly and Scientific Research & Innovation**. World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Civil and Environmental Engineering. Vol. 10. P.306-313, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5733**: Cimento Portland de alta resistência. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019.

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 10908**: Aditivos para argamassa e concreto - Ensaio de caracterização. Rio de Janeiro, 2008.

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 16697**: Cimento Portland requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

ASTM – American Society for Testing and Materials. **ASTM – E 1876-15** – Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio by impulse excitation of vibration. 2015.

AZEVEDO, N. H.; GLEIZE, P. J. P. Effect of silicon carbide nanowhiskers on hydration and mechanical properties of a Portland cement paste. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 169, p.388-395, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.185>.

BALASUBRAMANIAM, B.; MONDAL, K.; RAMASAMY, K.; PALANI, G. S.; IYER, N. R. Hydration Phenomena of Functionalized Carbon Nanotubes (CNT)/Cement Composites. **Fibers**, [s.l.], v. 5, n. 4, p.39-51, 19 out. 2017. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/fib5040039>.

BASTOS, G.; PATIÑO-BARBEITO, F.; PATIÑO-CAMBEIRO, F.; ARMESTO, J. Nano-Inclusions Applied in Cement-Matrix Composites: A Review. **Materials**, [s.l.], v. 9, n. 12, p.1015-1045, 16 dez. 2016. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma9121015>.

CHAIPANICH, A.; NOCHAIYA, T.; WONGKEO, W.; TORKITTIKUL, P. Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes–fly ash cement composites. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 527, n. 4-5, p.1063-1067, fev. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2009.09.039>.

CHEN, S. J.; ZOU, B.; COLLINS, F.; ZHAO, X. L.; MAJUMBER, M.; DUAN, W. H. Predicting the influence of ultrasonication energy on the reinforcing efficiency of carbon nanotubes. **Carbon**, [s.l.], v. 77, p.1-10, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.023>.

COLLINS, F.; LAMBERT, J.; DUAN, W. H. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube–OPC paste mixtures. **Cement And Concrete Composites**, [s.l.], v. 34, n. 2, p.201-207, fev. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.09.013>.

CWIRZEN, A.; HABERMEHL-CWIRZEN, K.; PENTTALA, V. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites. **Advances In Cement Research**, [s.l.], v. 20, n. 2, p.65-73, abr. 2008. Thomas Telford Ltd.. <http://dx.doi.org/10.1680/adcr.2008.20.2.65>.

DASSIOS, K. G.; ALAFOGIANNI, P.; ANTIOHOS, S.; LEPTOKARIDIS, C.; BARKOULA, N.; MATIKAS, T. E. Optimization of Sonication Parameters for

Homogeneous Surfactant-Assisted Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 119, n. 13, p.7506-7516, 19 mar. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01349>.

FELDMAN, R F; SEREDA, P J. A new model for hydrated Portland cement and its practical implications. **Engineering Journal**, Ottawa, v. 53, p.53-59, ago. 1970.

GANI, M S J. **Cement and Concrete**. London: Taylor & Francis Group, 1997. 224 p.

GDOUTOS, E. E.; KONSTA-GDOUTOS, M. S.; DANOGLIDIS, P. A.; SHAH, S. P. Advanced cement based nanocomposites reinforced with MWCNTs and CNFs. **Frontiers Of Structural And Civil Engineering**, [s.l.], v. 10, n. 2, p.142-149, 8 abr. 2016. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11709-016-0342-1>.

GILLANI, S. S.; KHITAB, A.; AHMAD, S.; KHUSHNOOD, R. A.; FERRO, G. A.; KAZMI, S. M. S.; QURESHI, L. A.; RESTUCCIA, L. Improving the mechanical performance of cement composites by carbon nanotubes addition. **Procedia Structural Integrity**, [s.l.], v. 3, p.11-17, 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.prostr.2017.04.003>.

GLEIZE, P. J. P. Nanociência e Nanotecnologia dos Materiais Cimentícios. In: ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, v. 2, 2011. Cap. 51, p. 1871-1884.

HAWREEN, A.; BOGAS, J. A. Creep, shrinkage and mechanical properties of concrete reinforced with different types of carbon nanotubes. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 198, p.70-81, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.253>.

HE, Z. H.; GAO, G. B.; ZHANG, Y. M. Modification and dispersion of multi-walled carbon nanotubes in water. **Russian Journal Of Physical Chemistry A**, [s.l.], v. 88, n. 7, p.1191-1195, 18 jun. 2014. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036024414070176>.

HU, Y.; LUO, D.; LI, P.; LI, Q.; SUN, G. Fracture toughness enhancement of cement paste with multi-walled carbon nanotubes. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 70, p.332-338, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.077>.

IJJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, [s.l.], v. 354, n. 6348, p.56-58, nov. 1991. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/354056a0>.

IKEDA, A.; HAMANO, T.; HAYASHI, K.; KIKUCHI, J. Water-solubilization of nucleotides-coated single-walled Carbon nanotubes using a high-speed vibration milling technique. **Organic Letters**, [s.l.], v. 8, n. 6, p.1153-1156, mar. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ol053089s>.

ISFAHANI, F. T.; LI, W.; REDAELLI, E. Dispersion of multi-walled carbon nanotubes and its effects on the properties of cement composites. **Cement And Concrete Composites**, [s.l.], v. 74, p.154-163, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.09.007>.

JIANG, L.; GAO, L.; SUN, J. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 260, n. 1, p.89-94, abr. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9797\(02\)00176-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9797(02)00176-5).

JOLICOEUR, C.; SIMARD, M. Chemical admixture-cement interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts. **Cement And Concrete Composites**, [s.l.], v. 20, n. 2-3, p.87-101, jan. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0958-9465\(97\)00062-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0958-9465(97)00062-0).

JUILLAND, P.; GALLUCCI, E.; FLATT, R.; SCRIVENER, K. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 40, n. 6, p.831-844, jun. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.01.012>.

KANG, S.; SEO, J.; PARK, S. The Characteristics of CNT/Cement Composites with Acid-Treated MWCNTs. **Advances In Materials Science And Engineering**, [s.l.], v. 2015, p.1-9, 2015. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/308725>.

KIM, D.; YUN, Y. S.; BAK, H.; CHO, S. Y.; JIN, H. Aspect ratio control of acid modified multiwalled carbon nanotubes. **Current Applied Physics**, [s.l.], v. 10, n. 4, p.1046-1052, jul. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2009.12.038>.

KRAUSE, B.; MENDE, M.; PÖTSCHKE, P.; PETSOLD, G. Dispersability and particle size distribution of CNTs in an aqueous surfactant dispersion as a function of ultrasonic treatment time. **Carbon**, [s.l.], v. 48, n. 10, p.2746-2754, ago. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.002>.

KREUPL, F.; GRAHAM, A. P.; LIEBAU, M.; DUESBERG, G. S.; SEIDEL, R.; UNGER, E. Carbon nanotubes for interconnect applications. **Iedm Technical Digest. Ieee International Electron Devices Meeting, 2004.**, [s.l.], p.683-686, dez. 2002. IEEE. <http://dx.doi.org/10.1109/iedm.2004.1419261>.

KUMAR, S.; KOLAY, P.; MALLA, S.; MISHRA, S. Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on Mechanical Strength of Cement Paste. **Journal Of Materials In Civil Engineering**, [s.l.], v. 24, n. 1, p.84-91, jan. 2012. American Society of Civil Engineers (ASCE). [http://dx.doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0000350](http://dx.doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0000350).

LI, G. Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, [s.l.], v. 43, n. 6, p.1239-1245, maio 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.12.017>.

LI, Q.; LIU, J.; XU, S. Progress in Research on Carbon Nanotubes Reinforced Cementitious Composites. **Advances In Materials Science And Engineering**, [s.l.], v. 2015, p.1-16, 2015. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/307435>.

LIEW, K. M.; KAI, M. F.; ZHANG, L. W. Carbon nanotube reinforced cementitious composites: An overview. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 91, p.301-323, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.020>.

MADNI, I.; HWANG, C.; PARK, S.; CHOA, Y.; KIM, H. Mixed surfactant system for stable suspension of multiwalled carbon nanotubes. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and**

Engineering Aspects, [s.l.], v. 358, n. 1-3, p.101-107, abr. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.01.030>.

MANZUR, T.; YAZDANI, N. Optimum mix ratio for carbon nanotubes in cement mortar. **Ksce Journal Of Civil Engineering**, [s.l.], v. 19, n. 5, p.1405-1412, 19 dez. 2014. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s12205-014-0721-x>.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. 2. ed. São Paulo: Ibracon, 2014. 782 p.

MINDESS, S.; YOUNG, J. F.; DARWIN, D. **Concrete**. 2. ed. New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2003.

MOHSEN, M. O.; TAHA, R.; TAQA, A. A.; SHAAT, A. Optimum carbon nanotubes' content for improving flexural and compressive strength of cement paste. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 150, p.395-403, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.020>.

MOUSAVI, M. A.; BAHARI, A. Influence of functionalized MWCNT on microstructure and mechanical properties of cement paste. **Sādhanā**, [s.l.], v. 44, n. 5, p.1-13, 3 abr. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12046-019-1087-z>.

MUSSO, S.; TULLIANI, J.; FERRO, G.; TAGLIAFERRO, A. Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites. **Composites Science And Technology**, [s.l.], v. 69, n. 11-12, p.1985-1990, set. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.05.002>.

NADIV, R.; VASILYEV, G.; SHTEIN, M.; PELED, A.; ZUSSMAN, E. The multiple roles of a dispersant in nanocomposite systems. **Composites Science And Technology**, [s.l.], v. 133, p.192-199, set. 2016a. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.07.008>.

NADIV, R.; SHTEIN, M.; REFAELI, M.; PELED, A.; REGEV, O. The critical role of nanotube shape in cement composites. **Cement And Concrete Composites**, [s.l.], v. 71, p.166-174, ago. 2016b. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.05.012>.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2016. 888 p.

NOCHAIYA, T.; CHAIPANICH, A. Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 257, n. 6, p.1941-1945, jan. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.09.030>.

PARK, H.; PARK, M.; CHANG, J. Y.; LEE, H. The effect of pre-treatment methods on morphology and size distribution of multi-walled carbon nanotubes. **Nanotechnology**, [s.l.], v. 19, n. 33, p.1-7, 8 jul. 2008. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/19/33/335702>.

PETRUCCI, E. G. R. **Concreto de cimento Portland**. 7. ed. Porto Alegre: Globo, 1993. 307 p.

PETRUNIN, S.; VAGANOV, V.; RESHETNIAK, V.; ZAKREVSKAYA, L. Influence of Carbon Nanotubes on the Structure Formation of Cement Matrix. **Iop Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s.l.], v. 96, p.012046-012051, 2 nov. 2015. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/96/1/012046>.

POPOVICS, S. **Concrete Materials: Properties, specifications and testing**. 2. ed. New Jersey: Noyes Publications, 1992.

RAMACHANDRAN, V. S.; BEAUDOIN, J. J. **Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: Principles, techniques, and applications**. New York: William Andrew, 2001. 1003 p.

RASTOGI, R.; KAUSHAL, R.; TRIPATHI, S. K.; SHARMA, A. L.; KAUR, I.; BRARADWAJ, L. M. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 328, n. 2, p.421-428, dez. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.015>.

RAUSCH, J.; ZHUANG, R.; MÄDER, E. Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 41, n. 9, p.1038-1046, set. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.03.007>.

REALES, O. A. M.; DUDA, P.; TOLEDO FILHO, R. D. Effect of a Carbon Nanotube/Surfactant Aqueous Dispersion on the Rheological and Mechanical Properties of Portland Cement Pastes. **Journal Of Materials In Civil Engineering**, [s.l.], v. 30, n. 10, p.1-8, out. 2018. American Society of Civil Engineers (ASCE). [http://dx.doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0002452](http://dx.doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0002452).

REALES, O. A. M.; TOLEDO FILHO, R. D. A review on the chemical, mechanical and microstructural characterization of carbon nanotubes-cement based composites. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 154, p.697-710, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.232>.

REALES, O.; TOLEDO FILHO, R. Nanotube–Cement Composites. **Carbon Nanomaterials Sourcebook**, [s.l.], p.579-602, 7 abr. 2016. CRC Press. <http://dx.doi.org/10.1201/b19568-32>.

SARAFSAZ, S.; RAFIEE-POUR, H.; KHAYATKASHANI, M.; EBRAHIMI, A. Electrochemical Determination of Gallic Acid in *Camellia sinensis* (L.) Kuntze, *Viola odorata* L., *Commiphora wightii* (Arn.) Bhandari, and *Vitex agnus-castus* L. by MWCNTs-COOH Modified CPE. **Journal Nanostruct** [s.l.], v 9, p.384-395, 2019. [https://www.semanticscholar.org/paper/Electrochemical-Determination-of-Gallic-Acid-in-\(L-Sarafraz-Rafiee-Pour/ded68ee80158ac8345bf9907a0ef717e3e752ed7](https://www.semanticscholar.org/paper/Electrochemical-Determination-of-Gallic-Acid-in-(L-Sarafraz-Rafiee-Pour/ded68ee80158ac8345bf9907a0ef717e3e752ed7)

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 78, p.38-56, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.025>.

SINDU, B. S.; SASMAL, S. Properties of carbon nanotube reinforced cement composite synthesized using different types of surfactants. **Construction And Building Materials**,

[s.l.], v. 155, p.389-399, nov. 2017. Elsevier
BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.059>.

SIQUEIRA, J. E. L. **Avaliação da influência do processo de sonicação em nanotubos de carbono utilizados em pastas cimento**. 2018. 131 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

SOBOLKINA, A.; MECHTECHERINE, V.; KHAVRUS, V.; MAIER, D.; MENDE, M.; RITSCHER, M.; LEONHARDT, A. Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix. **Cement And Concrete Composites**, [s.l.], v. 34, n. 10, p.1104-1113, nov. 2012. Elsevier
BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.07.008>.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. London: Academic Press, 1990.

TOLCHKOV, Y. N.; MIKHALEVA, Z. A.; SLDOZIAN, R. D. A.; MEMETOV, N. R.; TKACHEV, A. G. Effect of Surfactant Stabilizers on the Distribution of Carbon Nanotubes in Aqueous Media. **Journal Of Wuhan University Of Technology-mater. Sci. Ed.**, [s.l.], v. 33, n. 3, p.533-536, jun. 2018. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11595-018-1855-3>.

VAN TONDER, P; MAFOKOANE, T T. Effects of multi-walled carbon nanotubes on strength and interfacial transition zone of concrete. **Stand Alone**, [s.l.], n. , p.718-727, 2014. IOS Press. <http://dx.doi.org/10.3233/978-1-61499-466-4-718>.

WANG, B.; HAN, Y.; LIU, S. Effect of highly dispersed carbon nanotubes on the flexural toughness of cement-based composites. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 46, p.8-12, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.04.014>.

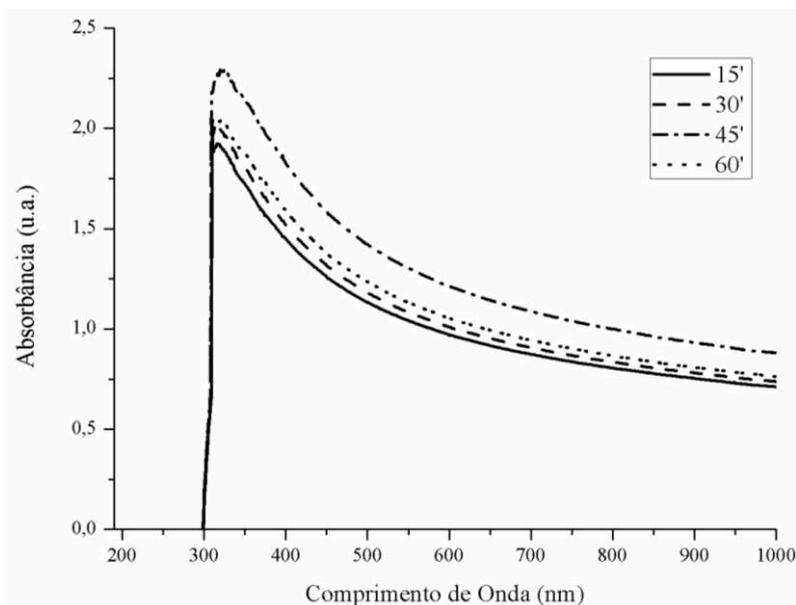
YOUSEFI, A.; BUNNORI, N. M.; KHAVARIAN, M.; HASSANSHAHI, O; MAJID, T. A. Experimental investigation on effect of multi-walled carbon nanotubes concentration on flexural properties and microstructure of cement mortar composite. **Aip Conference Proceedings**, [s.l.], p.321-326, 2017. Author(s). <http://dx.doi.org/10.1063/1.5005663>.

YU, J.; GROSSIORD, N.; KONING, C. E.; LOOS, J. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. **Carbon**, [s.l.], v. 45, n. 3, p.618-623, mar. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2006.10.010>.

ZOU, B.; CHEN, S. J.; KORAYEM, A. H.; COLLINS, F.; WANG, C. M.; DUAN, W. H. Effect of ultrasonication energy on engineering properties of carbon nanotube reinforced cement pastes. **Carbon**, [s.l.], v. 85, p.212-220, abr. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.094>.

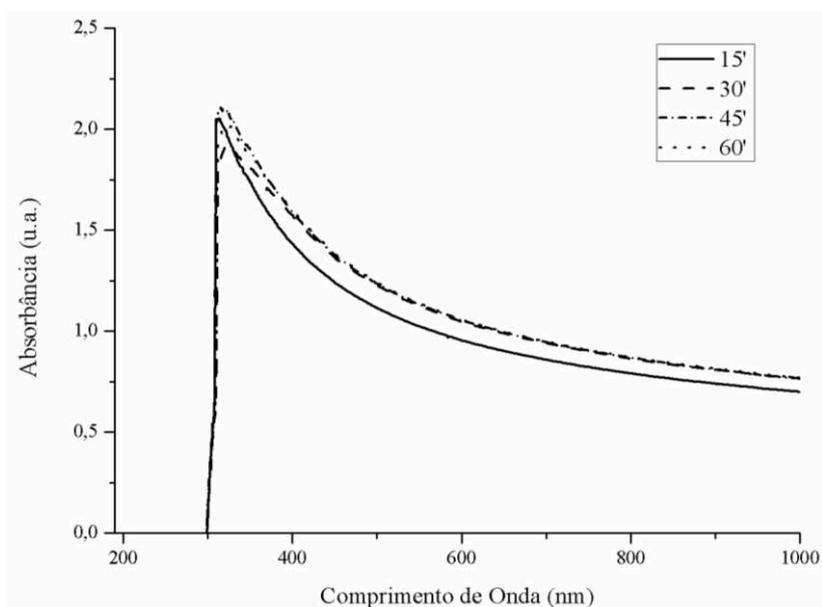
APÊNDICE A – Espectros UV-Vis de f-NTC

Figura 59 – Espectros de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,10% de f-NTC e 0,10% de SP em função do tempo de sonicação.



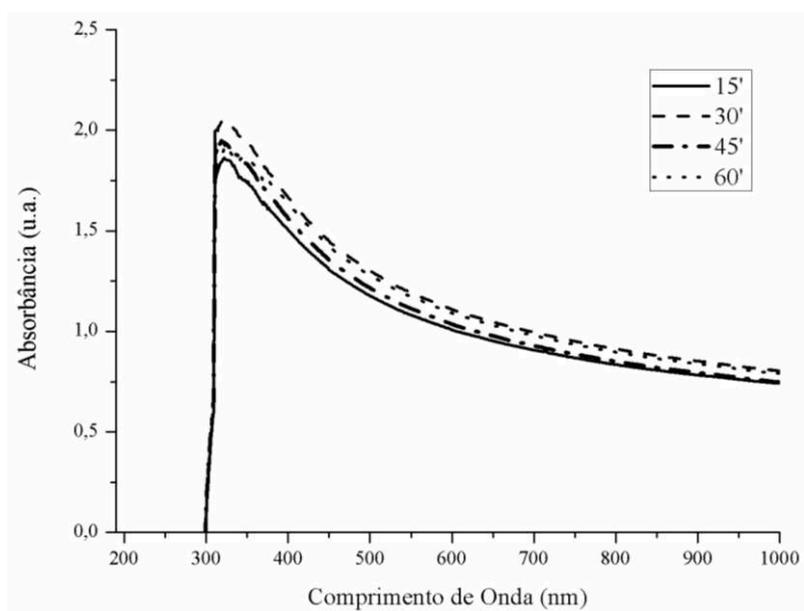
Fonte: Autora (2019).

Figura 60 – Espectros de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,10% de f-NTC e 0,15% de SP em função do tempo de sonicação.



Fonte: Autora (2019).

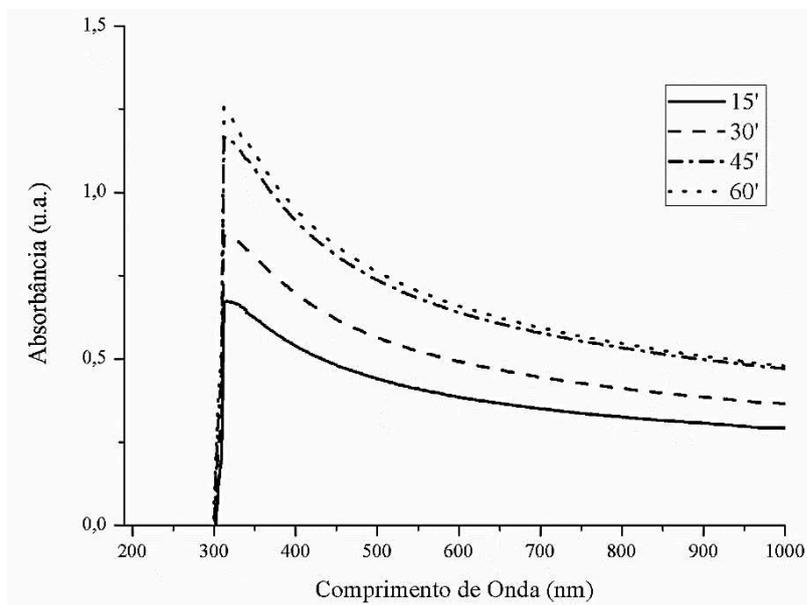
Figura 61 – Espectros de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,10% de f-NTC e 0,20% de SP em função do tempo de sonicação.



Fonte: Autora (2019).

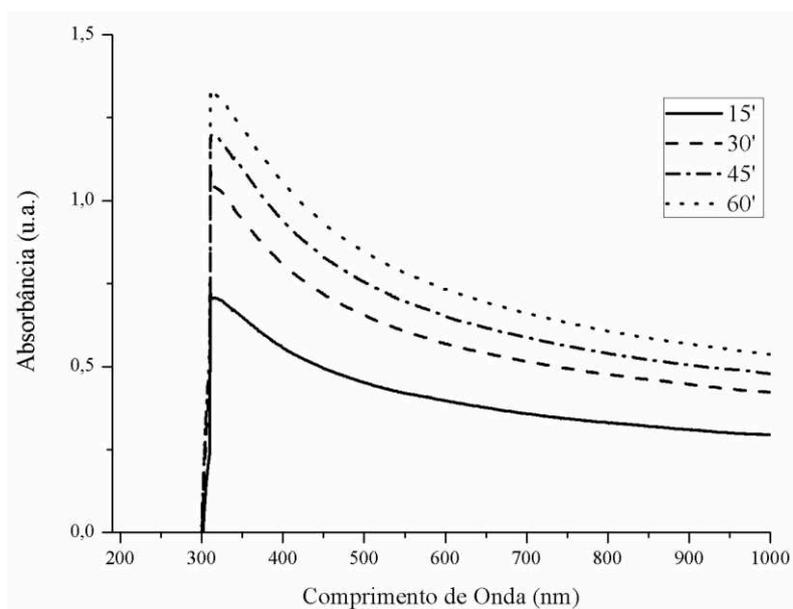
APÊNDICE B – Espectros UV-Vis de n-NTC

Figura 62 – Espectros de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,10% de n-NTC e 0,10% de SP em função do tempo de sonicação.



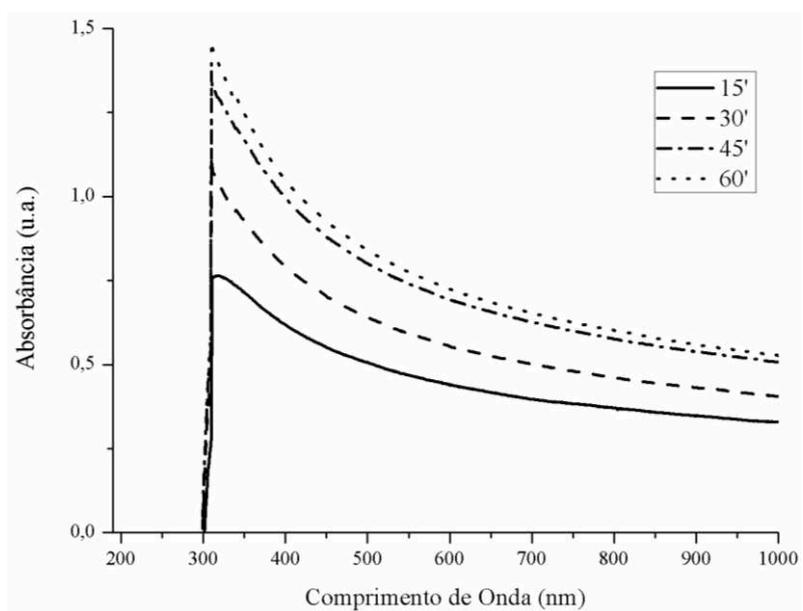
Fonte: Autora (2019).

Figura 63 – Espectros de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,10% de n-NTC e 0,15% de SP em função do tempo de sonicação.



Fonte: Autora (2019).

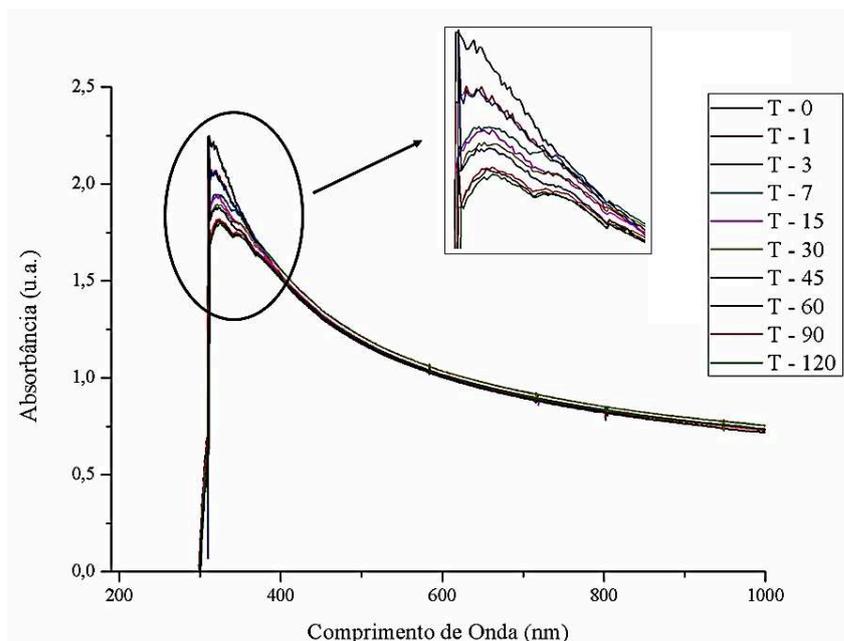
Figura 64 – Espectros de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,10% de n-NTC e 0,20% de SP em função do tempo de sonicação.



Fonte: Autora (2019).

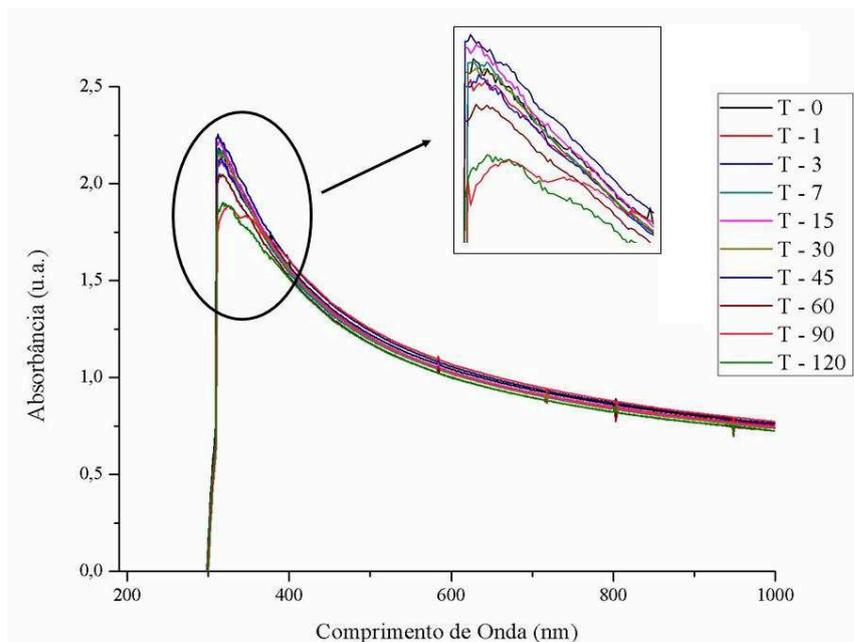
APÊNDICE C – Espectros UV-Vis de f-NTC ao longo do tempo

Figura 65 – Espectros de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,10% de f-NTC, 0,10% de SP e 45 min de sonicação, analisadas no tempo de 0 a 120 dias.



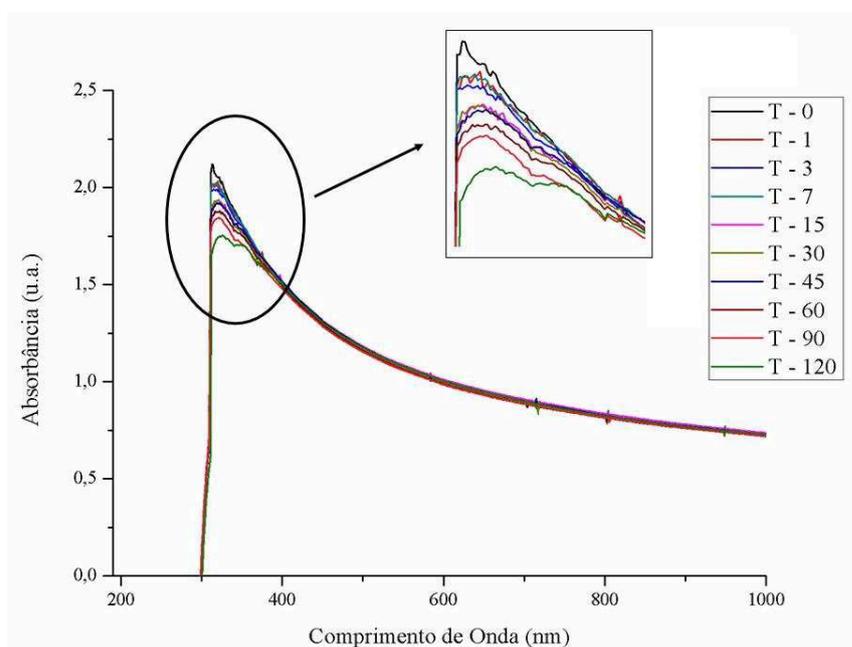
Fonte: Autora (2019).

Figura 66 – Espectros de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,10% de f-NTC, 0,15% de SP e 45 min de sonicação, analisadas no tempo de 0 a 120 dias.



Fonte: Autora (2019).

Figura 67 – Espectros de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,10% de f-NTC, 0,20% de SP e 30 min de sonicação, analisadas no tempo de 0 a 120 dias.



Fonte: Autora (2019).

APÊNDICE D – Absorbância ao longo do tempo

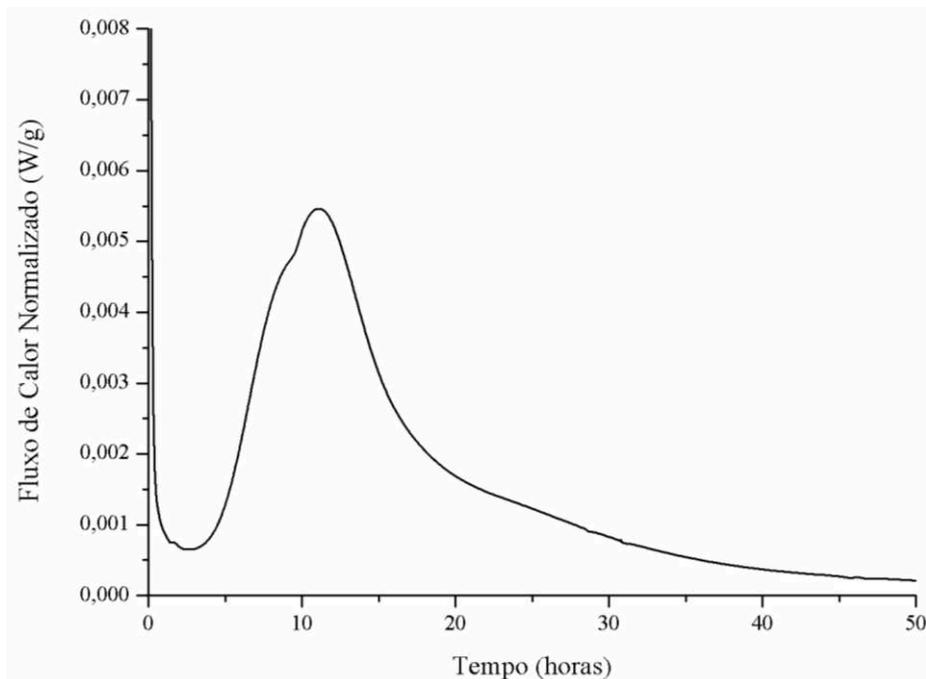
Tabela 11 – Redução da absorbância ao longo do tempo das soluções contendo 0,10% de f-NTC.

Solução		45_10									
Tempo	0	1	3	7	15	30	45	60	90	120	
Absorbância	2,244	2,076	2,062	1,946	1,936	1,899	1,878	1,792	1,773	1,775	
Redução	-	0,93 7%	0,92 8%	0,87 13%	0,86 14%	0,85 15%	0,84 16%	0,80 20%	0,79 21%	0,79 21%	
Solução		45_15									
Tempo	0	1	3	7	15	30	45	60	90	120	
Absorbância	2,184	2,122	2,138	2,174	2,196	2,156	2,160	2,049	1,890	1,889	
Redução	-	0,97 3%	0,98 2%	1,00 0%	1,01 0%	0,99 1%	0,99 1%	0,94 6%	0,87 13%	0,86 14%	
Solução		30_20									
Tempo	0	1	3	7	15	30	45	60	90	120	
Absorbância	2,120	2,019	1,990	1,980	1,932	1,931	1,913	1,879	1,841	1,729	
Redução	-	0,95 5%	0,94 6%	0,93 7%	0,91 9%	0,91 9%	0,90 10%	0,89 11%	0,87 13%	0,82 18%	

Fonte: Autora (2019).

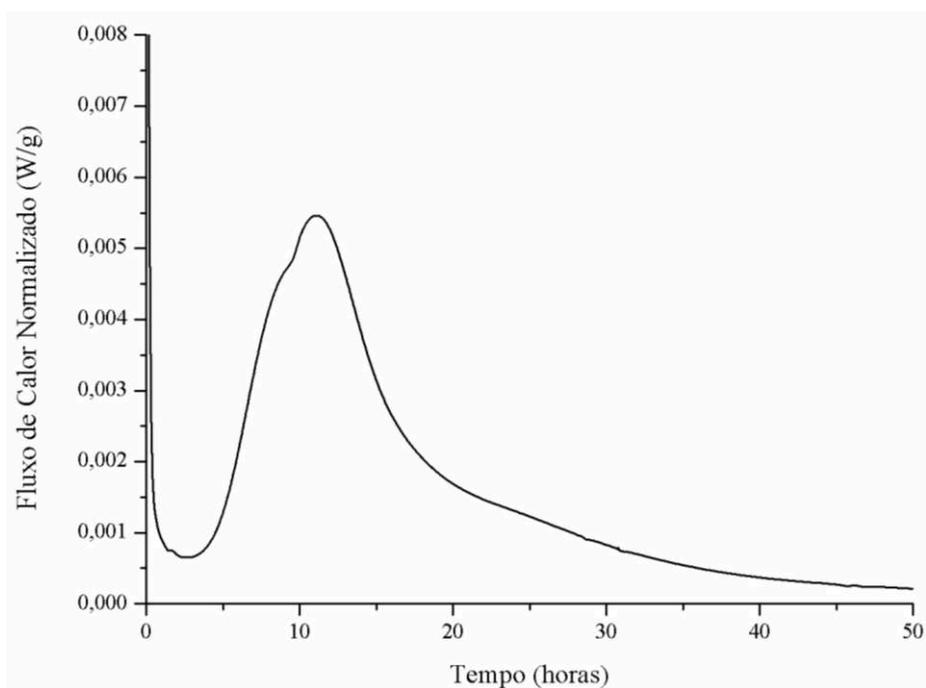
APÊNDICE E – Curvas de Fluxo de calor das pastas

Figura 68 – Fluxo de calor da pastas de cimento referência (Ref).



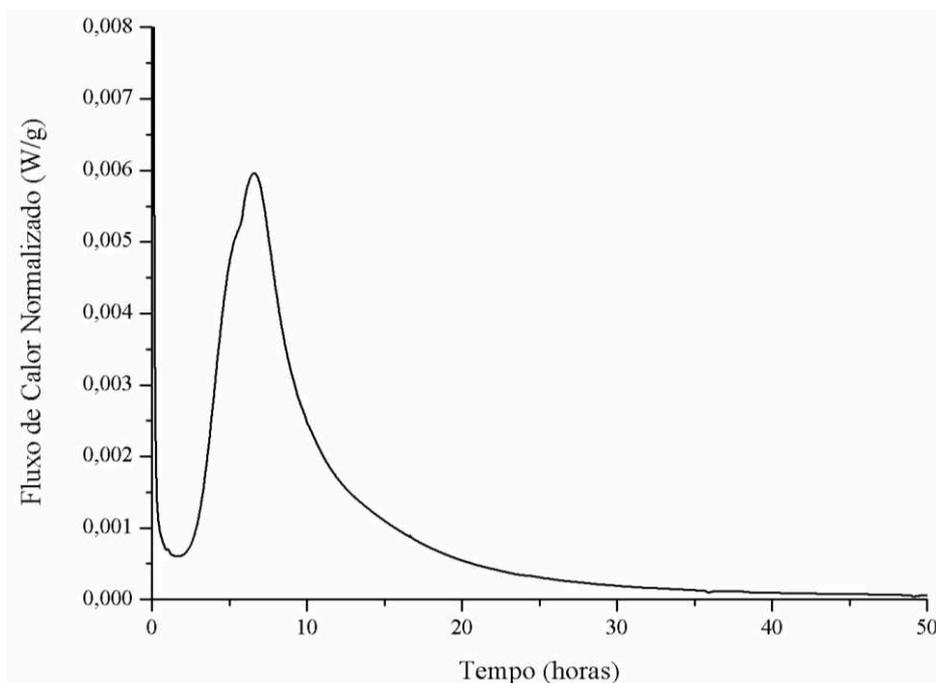
Fonte: Autora (2019).

Figura 69 – Fluxo de calor da pasta de cimento contendo 0,10% de superplastificante (Ref_10).



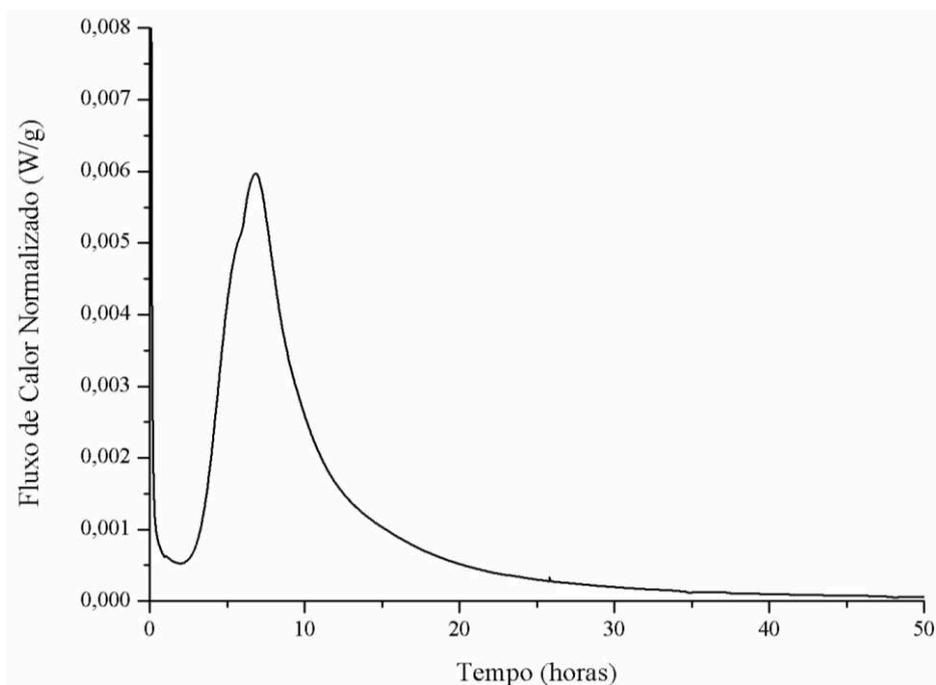
Fonte: Autora (2019).

Figura 70 – Fluxo de calor da pasta de cimento contendo 0,15% de superplastificante (Ref_15).



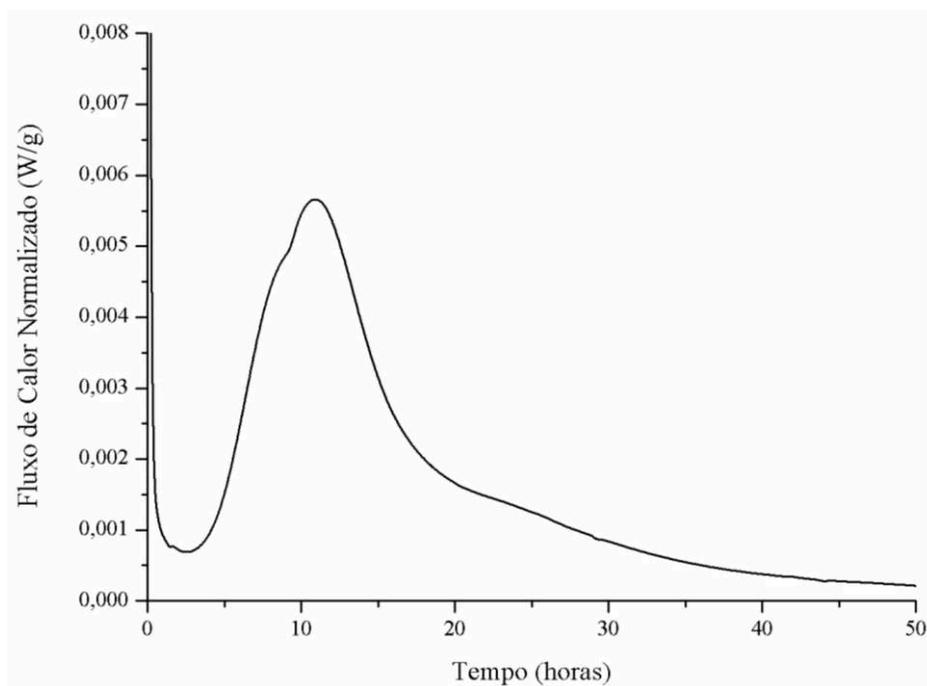
Fonte: Autora (2019).

Figura 71 – Fluxo de calor da pasta de cimento contendo 0,20% de superplastificante (Ref_20).



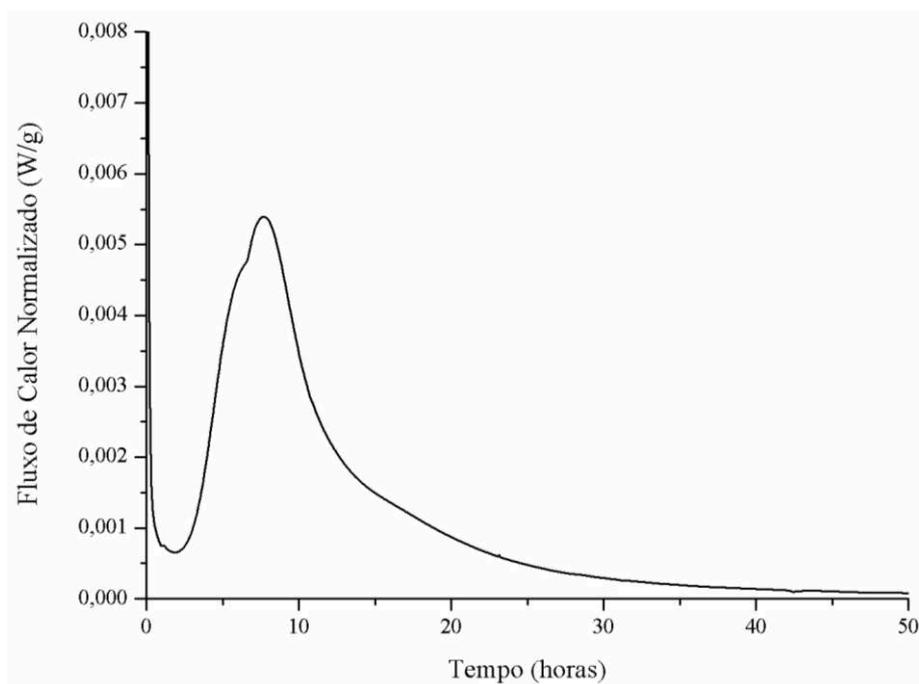
Fonte: Autora (2019).

Figura 72 – Fluxo de calor da pasta de cimento contendo 0,10% f-NTC e 0,10% de superplastificante (F45_10).



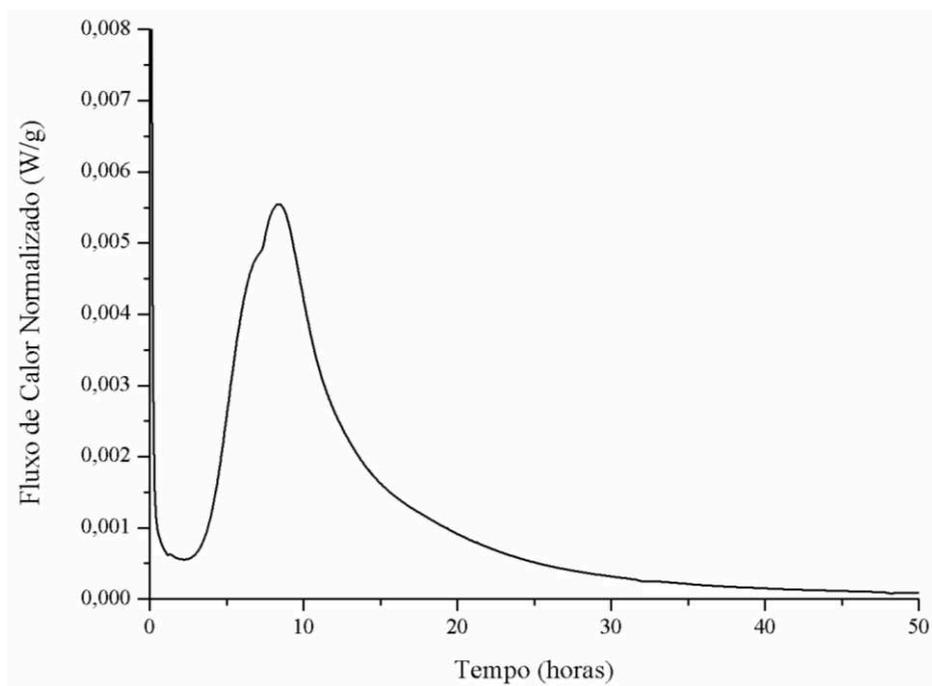
Fonte: Autora (2019).

Figura 73 – Fluxo de calor da pasta de cimento contendo 0,10% f-NTC e 0,15% de superplastificante (F45_15).



Fonte: Autora (2019).

Figura 74 – Fluxo de calor da pasta de cimento contendo 0,10% f-NTC e 0,20% de superplastificante (F30_20).



Fonte: Autora (2019).

APENDICE F – Resultados do Módulo de Elasticidade das pastas e Análise de variância

Tabela 12 – Resultado do módulo de elasticidade dinâmico das pastas contendo 0,10% de f-NTC aos 28 dias.

Composição	Módulo de Elasticidade (GPa)			Médias (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coef. Var. (%)
	CP ₁	CP ₂	CP ₃			
F45_10	21,39	20,86	20,09	20,78	0,53	2,57
F45_15	20,92	20,01	19,84	20,26	0,47	2,34
F30_20	22,47	22,25	22,60	22,44	0,14	0,64
Ref	20,01	21,33	21,25	20,86	0,60	2,90
Ref_10	19,15	21,37	21,76	20,76	1,15	5,54
Ref_15	19,24	19,88	21,74	20,29	1,06	5,23
Ref_20	21,40	21,35	19,77	20,84	0,76	3,63

Fonte: Autora (2019).

Tabela 13 – Análise de variância entre os resultados de módulo de elasticidade dinâmico de pastas contendo 0,10% de f-NTC aos 28 dias.

ANOVA						
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F _{crítico}
Entre grupos	9,5995	6	1,59992	1,907	0,1498	7,922
Dentro dos grupos	11,743	14	0,838786			
Total	21,3425	20				

Fonte: Autora (2019).

APENDICE G – Resultados de Resistência à tração das pastas e Análise de variância

Tabela 14 – Resultado de resistência à tração na flexão das pastas contendo 0,10% de f-NTC aos 28 dias.

Composição	Resistência à tração (MPa)			Médias (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coef. Var. (%)
	CP ₁	CP ₂	CP ₃			
F45_10	2,04	2,09	2,40	2,18	0,16	7,32
F45_15	2,32	2,61	3,20	2,71	0,37	13,51
F30_20	2,52	2,63	3,00	2,72	0,21	7,56
Ref	1,78	1,61	1,98	1,79	0,15	8,45
Ref_10	1,77	2,44	1,60	1,94	0,36	18,72
Ref_15	2,09	1,78	1,84	1,90	0,13	7,05
Ref_20	2,06	2,11	1,68	1,95	0,19	9,85

Fonte: Autora (2019).

Tabela 15 – Análise de variância entre os resultados de resistência à tração na flexão de pastas contendo 0,10% de f-NTC aos 28 dias.

ANOVA						
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F _{crítico}
Entre grupos	2,72651	6	0,454419	5,163	0,00541	4,091
Dentro dos grupos	1,23247	14	0,0880333			
Total	3,95898	20				

Fonte: Autora (2019).

APENDICE H – Resultados de Resistência à compressão das pastas e Análise de Variância

Tabela 16 – Resultado de resistência à compressão das pastas contendo 0,10% de f-NTC aos 28 dias.

Composição	Resistência à compressão (MPa)								Médias (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coef. Var. (%)
	CP ₁	CP ₂	CP ₃	CP ₄	CP ₅	CP ₆	CP ₇	CP ₈			
F45_10	69,39	68,66	67,34	77,39	73,38	69,46	69,69	79,55	71,86	4,46	6,21
F45_15	72,34	74,22	71,1	79,24	85,11	82,12	82,49	78,77	78,17	5,12	6,55
F30_20	69,52	67,89	79,15	69,81	69,79	67,66	70,75	65,76	70,04	4,01	5,72
Ref	71,36	67,74	78,01	68,31	69,25	63,69	64,91	60,74	68,00	5,27	7,74
Ref_10	67,05	67,33	70,68	59,87	72,06	74,05	79,26	52,08	67,80	8,52	12,56
Ref_15	63,28	73,1	78,22	72,57	70,75	64,53	61,38	59,33	66,42	5,63	8,48
Ref_20	66,47	70,24	71,19	75,62	66,75	67,89	62,85	73,37	69,30	4,12	5,95

Fonte: Autora (2019).

Tabela 17 – Análise de variância entre os resultados de resistência à compressão de pastas contendo 0,10% de f-NTC aos 28 dias.

ANOVA						
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F _{crítico}
Entre grupos	661,534	6	110,26	3,445	0,00643	3,345
Dentro dos grupos	1568,13	49	32,0027			
Total	2229,66	55				

Fonte: Autora (2019).

APENDICE I – Resultados de Absorção por imersão das pastas e Análise de Variância

Tabela 18 – Resultado de absorção por imersão das pastas contendo 0,10% de f-NTC.

Composição	Absorção por imersão (%)				Médias (%)	Desvio Padrão (%)	Coef. Var. (%)
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4			
F45_10	21,77	21,35	21,79	21,71	21,65	0,21	0,96
F45_15	21,34	21,90	21,45	21,54	21,56	0,24	1,11
F30_20	21,83	21,22	22,00	21,63	21,67	0,34	1,55
Ref	22,06	22,02	22,07	22,39	22,13	0,17	0,77
Ref_10	22,91	22,49	22,51	22,65	22,64	0,19	0,86
Ref_15	22,32	22,67	22,26	22,14	22,35	0,23	1,03
Ref_20	22,17	22,25	22,19	22,29	22,23	0,06	0,25

Fonte: Autora (2019).

Tabela 19 – Análise de variância entre os resultados de absorção por imersão de pastas contendo 0,10% de f-NTC.

ANOVA						
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F _{crítico}
Entre grupos	4,06152	6	0,67692	14,11	0,000002069	10,74
Dentro dos grupos	1,00765	21	0,04798			
Total	5,06917	27				

Fonte: Autora.

APENDICE J – Resultados de Índice de vazios das pastas e Análise de Variância

Tabela 20 – Resultado de absorção por imersão das pastas contendo 0,10% de f-NTC.

Composição	Índice de Vazios (%)				Médias (%)	Desvio Padrão (%)	Coef. Var. (%)
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4			
F45_10	35,57	36,33	35,79	35,89	35,90	0,32	0,89
F45_15	36,11	34,71	34,92	35,56	35,32	0,63	1,80
F30_20	37,51	36,12	35,67	34,78	36,02	1,14	3,17
Ref	36,56	35,41	36,60	34,89	35,86	0,85	2,38
Ref_10	37,18	36,36	36,96	36,31	36,71	0,43	1,18
Ref_15	35,96	36,39	36,06	36,07	36,12	0,19	0,52
Ref_20	36,29	36,68	36,96	37,32	36,81	0,43	1,18

Fonte: Autora (2019).

Tabela 21 – Análise de variância entre os resultados de absorção por imersão de pastas contendo 0,10% de f-NTC.

ANOVA						
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F _{crítico}
Entre grupos	6,30044	6	1,05007	2,497	0,05547	3,11
Dentro dos grupos	8,83085	21	0,420517			
Total	15,1313	27				

Fonte: Autora (2019).