



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

Laura Silvestro

**INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM
SILANO EM PASTAS DE CIMENTO PORTLAND**

Florianópolis
2022

Laura Silvestro

**INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM
SILANO EM PASTAS DE CIMENTO PORTLAND**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor(a) em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize

Florianópolis

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pela autora, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC

Silvestro, Laura

Incorporação de nanotubos de carbono funcionalizados com silano em pastas de cimento Portland / Laura Silvestro ; orientador, Philippe Jean Paul Gleize, 2022.

187 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. nanotubos de carbono. 3. funcionalização. 4. silano . 5. compósitos cimentícios . I. Gleize, Philippe Jean Paul. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

Laura Silvestro

**Incorporação de nanotubos de carbono funcionalizados com silano em pastas de cimento
Portland**

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

Prof. Dr. João Henrique da Silva Rêgo
Universidade de Brasília (UnB)

Prof. Dr. Oscar Aurelio Mendoza Reales
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Prof. (a) Dr.(a) Andrea Murillo Betioli
Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC)

Prof. Dr. Fernando Pelisser
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

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

Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize
Coordenador do Programa de Pós-Graduação

Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize
Orientador

Florianópolis, 2022.

Dedico esse trabalho à minha irmã Bruna.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente aos meus pais, irmã e avô por todo o suporte e incentivo ao longo de toda a minha vida acadêmica. Obrigada por me mostrarem a importância do conhecimento, pelos valores transmitidos e por todo o apoio. Vocês são os meus maiores exemplos! Amo vocês!

Em especial a você Bruna, compartilhar a vida contigo foi um dos meus maiores presentes. Não tem um dia que eu não pense em você. Gostaria que você estivesse aqui para compartilhar essa conquista comigo. Te amo muito! Para sempre!

À Geannina Lima por compartilhar a vida e essa jornada acadêmica comigo. O seu apoio e carinho durante todo esse processo foram essenciais. Te amo!

Ao Artur Spat Ruviaro, por toda a parceria, amizade e companheirismo, sem dúvidas um amigo/irmão que vou levar para toda a vida.

Ao meu orientador Professor Philippe Jean Paul Gleize, pela oportunidade de realizar o doutorado em uma das melhores Universidades do país. Agradeço todo o suporte e recursos necessários para o desenvolvimento da pesquisa, também pela independência e liberdade para a condução do programa experimental.

À Professora Daniela Zambelli Mezalira, por todo o auxílio na parte da funcionalização e caracterização dos nanotubos de carbono. Obrigada por todas as dicas, explicações e esclarecimentos.

Ao Professor Paulo Ricardo de Matos por toda a ajuda no desenvolvimento dessa pesquisa, pelas dicas e conselhos relativos à vida acadêmica.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC-UFSC) pela oportunidade.

Ao Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC – UFSC) por proporcionar aos seus alunos uma excelente estrutura e condições para o desenvolvimento de pesquisas acadêmicas.

Ao Laboratório Interdisciplinar do Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN – UFSC) pelas análises de potencial zeta e espalhamento dinâmico de luz.

Ao Laboratório de Materiais (LABMAT – UFSC) e à técnica Patrícia Prates pela realização da espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME – UFSC) pelo ensaio de microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos de carbono.

Ao Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX – UFSC) e ao Professor Carlos Eduardo Maduro de Campos pela realização das análises de DRX *in situ*.

Ao Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais (LACFI – UFSC) pela análise de adsorção e dessorção de nitrogênio.

À central de análises do Departamento de Engenharia Química (UFSC) pela realização das análises termogravimétricas.

Ao Laboratório de Engenharia Civil (LECIV – UENF) e ao Professor Afonso Azevedo pela realização do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio.

Por fim, à CAPES, CNPq e FAPESC pelo apoio financeiro.

RESUMO

Os nanotubos de carbono (NTC) são materiais caracterizados por excelentes propriedades, tais como estabilidade química, elevado módulo de Young e resistência à tração. Contudo, a incorporação destes nanomateriais em matrizes de cimento Portland apresenta dois grandes desafios associados à dificuldade de dispersão e à baixa interação interfacial que possuem com a matriz. Desta forma, nem sempre garantem um bom desempenho mecânico em compósitos cimentícios. Nesse contexto, a silanização, um método de funcionalização covalente, surge como uma alternativa para mitigar os desafios associados à incorporação de NTC em matrizes cimentícias anteriormente mencionados. Este método já possui aplicação bem estabelecida em matrizes poliméricas, bem como resultados satisfatórios no que tange ao desempenho mecânico, à dispersão e ligação com a matriz. Porém, ainda se encontra em fase inicial de aplicação quando se trata de matrizes cimentícias. Nesse sentido, os silanos podem atuar como agentes de acoplamento entre os NTC e os produtos de hidratação do cimento. Em uma primeira etapa esta pesquisa teve por objetivo realizar a funcionalização de NTC com o silano 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) e avaliar a influência desse tratamento na reologia, hidratação, resistência à compressão e microestrutura de pastas de cimento Portland. Os resultados da espectroscopia por energia dispersiva (EDS), espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), potencial zeta e espalhamento dinâmico de luz (DLS) indicaram que o silano APTES efetivamente funcionalizou a superfície dos NTC. Em relação à incorporação em pastas de cimento, os NTC funcionalizados com APTES melhoraram as propriedades no estado fresco, reduzindo a tensão de escoamento dinâmica em até 39% em relação a pasta com NTC não silanizado. Os resultados de calorimetria isotérmica e difração de raios – X (DRX) *in situ* indicaram que o NTC não silanizado prejudicou as reações de hidratação iniciais do cimento Portland, resultando em um grau de hidratação inferior à pasta de referência após 48 horas de hidratação. Em contrapartida, o NTC tratado com silano possibilitou a hidratação inicial adequada do cimento. Os ensaios de resistência à compressão, absorção de água por imersão, porosimetria por intrusão de mercúrio, adsorção e dessorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura (MEV) também indicaram que a silanização do NTC com APTES contribuiu para a ocorrência de uma matriz cimentícia mais densa e, conseqüentemente, com um desempenho mecânico superior a mistura de referência. Já em uma segunda etapa, esta pesquisa teve por objetivo avaliar a influência do tipo de silano utilizado no processo de silanização de NTC nas propriedades de pastas de cimento. Para isso, os NTC foram silanizados com APTES, aminoetilaminopropiltrimetoxissilano (APTMS), 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) e tetraetoxissilano (TEOS). Pastas de cimento com a adição de 0,1% de NTC não silanizado e NTC tratados com os diferentes tipos de silanos citado foram avaliadas por meio do ensaio de reometria rotacional e resistência à compressão aos 7 e 28 dias. Os resultados obtidos indicaram que apenas os silanos APTES e APTMS efetivamente funcionalizaram a superfície dos NTC, sugerindo que através do processo de funcionalização adotado o silano possivelmente se liga à superfície dos NTC por meio do grupo amino. Além disso, os resultados evidenciaram que os silanos APTES e APTMS reduziram a tendência de aglomeração dos NTC, o que reduziu a tensão de escoamento dinâmica, viscosidade equivalente e área de histerese das pastas de cimento em comparação à pasta com NTC não silanizado. A adição de 0,1% de NTC tratado com os silanos APTES e APTMS aumentou a resistência à compressão aos 28 dias em 13,3% e 20,2%, respectivamente, em comparação a mistura de controle. O melhor desempenho do silano APTMS está associado à sua maior cadeia alquílica, que ocasiona um efeito de dispersão mais pronunciado. De maneira geral, a silanização dos NTC possui um grande potencial para reduzir a tendência de aglomeração dos nanotubos e melhorar a sua dispersão em meios iônicos como o característico de materiais cimentícios. Isto posto, a silanização dos NTC melhorou as propriedades no estado fresco e endurecido de matrizes cimentícias em comparação ao NTC não tratado.

Palavras-chave: nanotubos de carbono, funcionalização, silanização, silano, compósitos cimentícios.

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNT) are materials characterized by excellent properties, such as chemical stability, high Young's modulus, and tensile strength. However, the incorporation of these nanomaterials in Portland cement matrices presents two major challenges associated with the difficulty of dispersion and the low interfacial interaction with the matrix. Thus, CNT does not always guarantee a good mechanical performance in cementitious composites. In this context, silanization, a covalent functionalization method, emerges as an alternative to mitigate the challenges associated with the CNT incorporation in cementitious matrices. This method already has a well-known application in polymeric matrices, as well as satisfactory results in terms of mechanical performance, dispersion, and bonding with the matrix. However, it is still in the initial application stage when it comes to cement matrices. Silanes can act as coupling agents between CNT and cement hydration products. In the first stage, research aimed to perform the functionalization of CNT with 3-aminopropyltriethoxysilane silane (APTES) and evaluate the influence of this treatment on the rheology, hydration, compressive strength, and microstructure of Portland cement pastes. The results of energy dispersive spectroscopy (EDS), Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), zeta potential, and dynamic light scattering (DLS) indicated that APTES effectively functionalized the CNT. Regarding the incorporation in cementitious matrices, CNT functionalized with APTES improved the properties in the fresh state, with a reduction in dynamic yield stress by up to 39% compared to the cement paste with non-silanized CNT. The results of isothermal calorimetry and in situ X-ray diffraction (XRD) indicated that the non-silanized CNT impaired the initial hydration reactions of the Portland cement, resulting in a lower hydration degree compared to the plain cement paste after 48 hours of hydration. In contrast, CNT treated with APTES enabled proper initial cement hydration. Compressive strength, water absorption by immersion, mercury intrusion porosimetry, nitrogen adsorption, and desorption, and scanning electron microscopy (SEM) results also indicated that the silanization of CNT with APTES contributed to a denser matrix and, consequently, a superior mechanical performance. In a second stage, research aimed to evaluate the influence of the silane type used in the CNT silanization process on the properties of cement pastes. For this, the CNT were silanized with APTES, aminoethylaminopropyltrimethoxysilane (APTMS), 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS), and tetraethoxysilane (TEOS). Cement pastes with the addition of 0.1% of non-silanized CNT and CNT treated with different silanes were evaluated using the rotational rheometry test and compressive strength at 7 and 28 days. The results indicated that only the APTES and APTMS silanes functionalized the CNT surface, suggesting that through the functionalization process adopted the silane possibly binds to the CNT surface through the amino group. Furthermore, the results showed that the APTES and APTMS silanes reduced the CNT tendency of agglomeration, which reduced the dynamic yield stress, equivalent viscosity, and hysteresis area of the cement pastes compared to cement paste with non-silanized CNT. The addition of 0.1% CNT treated with APTES and APTMS silanes increased the compressive strength at 28 days by 13.3% and 20.2%, respectively, compared to the control mixture. The better performance of the APTMS silane is associated with its longer alkyl chain, which causes a more pronounced dispersion effect. Overall, CNT silanization has a great potential to reduce the agglomeration trend of nanotubes and improve their dispersion in ionic media, as is characteristic of cementitious materials. Moreover, the CNT silanization improved the fresh and hardened properties of cementitious matrices compared to untreated CNT.

Keywords: carbon nanotubes, functionalization, silanization, silane, cementitious composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas da revisão sistemática de literatura aplicada à pesquisa.....	27
Figura 2 – Número de trabalhos englobados na revisão sistemática de literatura apresentada no ANEXO A em função do ano de publicação.....	29
Figura 3 - Resistência à compressão aos 7 dias de argamassas com 1,0% de NTC em relação a massa de cimento (MWCNT – 7) e argamassas de referência (OPC – 7) com diferentes relações a/c	34
Figura 4 - (a) – calor de hidratação acumulado e; (b) – fluxo de calor da pasta de referência (PC) e da pasta com a incorporação de 0,15% de NTC (0,15% CNT)	36
Figura 5 – Diâmetro de espalhamento (mm) determinado pelo ensaio de <i>mini-slump</i> em função da energia de ultrassonicação	38
Figura 6 - Percentual de acréscimo/decrécimo na resistência à compressão axial em relação à referência aos 28 dias dos resultados apresentados nos 91 artigos encontrados na revisão de literatura.....	41
Figura 7 – Relação entre o teor de NTC e o percentual de acréscimo/decrécimo na resistência à compressão axial em relação à referência.....	45
Figura 8 - Percentual de acréscimo/decrécimo na resistência à flexão em relação à referência aos 28 dias dos resultados apresentados nos 57 artigos encontrados na revisão de literatura..	46
Figura 9- Micrografia de argamassas de cimento Portland com relação a/c de 0,5 e 0,05% de NTC em relação à massa de cimento a) NTC funcionalizado com COOH e b) NTC funcionalizado com OH (a seta simples indica o NTC e a seta dupla a etringita)	48
Figura 10 - Relação entre o teor de NTC e o percentual de acréscimo/decrécimo na resistência à flexão em relação à referência	49
Figura 11 - Módulo de elasticidade das argamassas de referência e reforçadas com 0,08%, 0,1%, 0,3% e 0,5% de NTC em relação à massa de cimento	50
Figura 12 - Retração química das pastas com teores de NTC de 0%, 0,3% e 0,6% em relação à massa de cimento e relação a/c de 0,4	53
Figura 13 – Variação dimensional associada às retrações autógena e por secagem das pastas de cimento Portland com relações a/c de 0,25 e 0,4 e teores de NTC de 0%, 0,3% e 0,6% em relação à massa de cimento	54
Figura 14 - Profundidade de carbonatação <i>versus</i> raiz quadrada do tempo até 270 dias.	56

Figura 15 - Absorção capilar de pastas de cimento de referência, com 0,1% de CNTSS, 0,05% de CNTPL e 0,05% de CNTCOOH aos 28, 90 e 180 dias	59
Figura 16 - Esquema com os principais métodos para a dispersão de NTC	62
Figura 17 - Estabilidade da suspensão aquosa de NTC e da suspensão de NTC em solução simulada dos poros cimentícios até 18 horas após o procedimento de ultrassonicação	66
Figura 18 - Representação esquemática da adsorção das moléculas de surfactante na superfície dos NTC: a) – concentração de surfactante abaixo da CMC; b) – concentração de surfactante igual à CMC; c) – concentração de surfactante acima da CMC, evidenciando a formação de micelas	69
Figura 19 – Funcionalização covalente de NTC (A: funcionalização direta na parede lateral, B: funcionalização de defeitos)	75
Figura 20 - Representação esquemática do processo de silanização de NTC	78
Figura 21 – Taxa das reações de hidrólise e condensação de silanos em função do pH da solução	79
Figura 22 - Resistência à flexão dos compósitos de epóxi com NTC não funcionalizados (U-MWCNT), NTC oxidados (O-MWCNT) e funcionalizados com silano (Si-MWCNT).....	81
Figura 23 - Representação esquemática das ligações químicas entre as fibras de carbono e os NTC através de reações de hidrólise e auto-condensação do silano utilizado como agente de acoplamento.....	83
Figura 24 - Representação esquemática dos NTC funcionalizados com cloreto de carbonila, partículas de sílica ativa funcionalizadas com APTES e a da estrutura híbrida (NTC covalentemente ligado à sílica ativa).....	85
Figura 25 – Representação esquemática do mecanismo de reação dos silanos com a estrutura do C-S-H.....	87
Figura 26 - Etapas que constituem o programa experimental da pesquisa.....	90
Figura 27 - Distribuição granulométrica do CP	92
Figura 28 - Espectro de FTIR do aditivo SP a base de policarboxilato.....	94
Figura 29 - Fórmula estrutural dos silanos utilizados	95
Figura 30 - Representação esquemática do processo de funcionalização dos NTC.....	96
Figura 31 - Ensaio para a caracterização dos NTC.....	96
Figura 32 – Geometria tipo Vane utilizada nos ensaios reológicos	101

Figura 33 - Tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento da pasta de cimento 0.1NTC_APTES após 10 minutos de hidratação e ajuste dos dados com base dos modelos de Bingham e Herschel-Bulkley.....	103
Figura 34 – Amostra recoberta com filme <i>Kapton</i> para a realização do ensaio de DRX <i>in situ</i>	104
Figura 35 - Amostra e equipamento utilizado no ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio	105
Figura 36 - Geometria de placas paralelas utilizada nos ensaios reológicos na Etapa 5 da pesquisa	109
Figura 37 - Imagem de MET dos NTC evidenciando os defeitos ocasionados pelo tratamento ácido realizado pelo fabricante [magnificação de 600.000x]	112
Figura 38 - Imagens MET (a, b) NTC e (c, d) NTC_APTES [magnificação de 600.000x] ..	113
Figura 39 - Micrografia e EDS (a) NTC e (b) NTC_APTES [magnificação de 50.000x].....	114
Figura 40 - Difractogramas NTC e NTC_APTES	115
Figura 41 - Espectroscopia Raman NTC e NTC_APTES.....	116
Figura 42 - Espectro de FTIR NTC e NTC_APTES.....	117
Figura 43 - Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) NTC e NTC_APTES.....	118
Figura 44 - Potencial zeta das dispersões de NTC e NTC_APTES na faixa de pH de 5 a 12	119
Figura 45 - Distribuição do tamanho de partícula das dispersões de NTC e NTC_APTES em (a) pH 7 e (b) pH 12.....	121
Figura 46 - Exemplo da curva obtida no ensaio de espectroscopia UV-Vis para as dispersões com NTC e s concentrações de NTC:SP de 1:1, 1:2 e 1:3	122
Figura 47 – Absorbância em 253 nm das dispersões de NTC e NTC_APTES com concentrações de NTC:SP de 1:1, 1:2 e 1:3	123
Figura 48 - Mini-slump das pastas de cimento avaliadas neste estudo	124
Figura 49 - Tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento após (a) 10 min e (b) 60 min; viscosidade aparente vs. taxa de cisalhamento após (c) 10 min e (d) 60 min	125
Figura 50 - Tensão de escoamento dinâmica das pastas de cimento avaliadas nos primeiros 60 minutos após o contato das partículas de cimento com a água	126
Figura 51 – Viscosidade aparente em 10 s^{-1} das pastas de cimento avaliadas nos primeiros 60 minutos após o contato das partículas de cimento com a água	129
Figura 52 - Fluxo de calor das pastas de cimento avaliadas durante 50 horas	130

Figura 53 - Calor acumulado das pastas de cimento avaliadas durante 50 horas.....	130
Figura 54 - Difratoogramas da pasta de cimento 0.1NTC_APTES nas primeiras 48 horas de hidratação.....	134
Figura 55 - Identificação dos picos utilizados na análise de intensidade dos resultados de DRX <i>in situ</i>	135
Figura 56 - Intensidade das fases obtidas pela análise de DRX <i>in situ</i> e curva do fluxo de calor da pasta de cimento 0.1NTC_APTES nas primeiras 48 horas de hidratação.....	136
Figura 57 - Intensidade das fases cristalinas das pastas REF, 0.1NTC e 0.1NTC_APTES nas primeiras 48 horas de hidratação obtidas no ensaio de DRX <i>in situ</i> (a) portlandita, (b) alita, (c) etringita e (d) gipsita.....	138
Figura 58 - Resistência à compressão das pastas de cimentos com 1, 7 e 28 dias de hidratação	139
Figura 59 - Resistência à compressão média considerando as variáveis controláveis (a) teor de NTC e (b) silanização	143
Figura 60 - (a) Absorção de água e (b) Volume de vazios permeáveis das pastas de cimentos com 28 dias de hidratação	144
Figura 61 – Curvas diferenciais do volume de intrusão vs. diâmetro dos poros das pastas REF, 0.1NTC e 0.1NTC_APTES aos 28 dias de hidratação	145
Figura 62 - Volume de poros acumulado das pastas de cimento com 28 dias de hidratação .	147
Figura 63 - Micrografia das pastas de cimento com 28 dias de hidratação (a) REF, (b) 0.1NTC e (c) 0.1NTC_APTES [magnificação de 1.000x].....	148
Figura 64 - Micrografia da pasta de cimento 0.1NTC_APTES aos 28 dias de hidratação [magnificação de 10.000x]	148
Figura 65 - Difratoograma aos 28 dias das pastas de cimento REF, 0.1NTC e 0.1NTC_APTES	150
Figura 66 - Difratoograma das pastas (a) REF, (b) 0.1NTC e (c) 0.1NTC_APTES com 1, 7 e 28 dias de hidratação (E – etringita, F – ferrita e H – hemicarboaluminato)	151
Figura 67 - TGA e DTG das pastas de cimento REF, 0.1NTC e 0.1NTC_APTES com 28 dias de hidratação (Ett – Etringita, Afm – Fases aluminato, P – Portlandita e CC – Carbonato de cálcio)	152
Figura 68 - Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) do NTC, NTC_APTES, NTC_APTMS, NTC_GPTMS e NTC_TEOS	154

Figura 69 – Provável mecanismo de ligação do silano APTES e APTMS à superfície do NTC	155
Figura 70 - Distribuição do tamanho de partícula das dispersões de NTC, NTC_APTES, NTC_APTMS, NTC_GPTMS e NTC_TEOS em (a) pH 7 e (b) pH 12	156
Figura 71 - (a) Curva de fluxo (b) Curva de viscosidade diferencial e (c) derivada de segunda ordem da curva de fluxo da pastas de referência. Nota: $\dot{\gamma}_1$ corresponde à transição entre (i) e (ii)	157
Figura 72 - (a) Tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento e (b) Viscosidade vs. taxa de cisalhamento das pastas de cimento REF, 0.1NTC, 0.1NTC_APTES, 0.1NTC_APTMS, 0.1NTC_GPTMS e 0.1NTC_TEOS	159
Figura 73 - (a) Tensão de escoamento dinâmica e (b) Viscosidade equivalente das pastas de cimento REF, 0.1NTC, 0.1NTC_APTES, 0.1NTC_APTMS, 0.1NTC_GPTMS e 0.1NTC_TEOS	159
Figura 74 - (a) Exemplo da determinação da área de histerese das pastas de cimento 0.1NTC e (b) Área de histerese das pastas de cimento REF, 0.1NTC, 0.1NTC_APTES, 0.1NTC_APTMS, 0.1NTC_GPTMS e 0.1NTC_TEOS	161
Figura 75 - Resistência à compressão aos 7 e 28 dias de hidratação das pastas REF, 0.1NTC, 0.1NTC_APTES, 0.1NTC_APTMS, 0.1NTC_GPTMS e 0.1NTC_TEOS	162
Figura 76 - Hidrólise do NTC_APTMS e acoplamento ao C-S-H.....	163

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Levantamento das características dos nanotubos de carbono utilizados nos trabalhos englobados na revisão sistemática de literatura apresentada no ANEXO A	30
Tabela 2 - Levantamento dos métodos de dispersão dos nanotubos de carbono empregados nos trabalhos englobados na revisão sistemática de literatura apresentada no ANEXO A	32
Tabela 3 - Levantamento das características das matrizes cimentícias dos trabalhos englobados na revisão sistemática de literatura apresentada no ANEXO A	33
Tabela 4 - Tabela resumo dos trabalhos que avaliaram as propriedades reológicas de matrizes cimentícias com a incorporação de NTC.....	40
Tabela 5 - Contagem de NTC nas argamassas com teores de 0,08%, 0,1%, 0,3% e 0,5% de NTC em relação à massa de cimento.....	51
Tabela 6 – Relação ótima de NTC:surfactante reportada em alguns trabalhos encontrados na literatura.....	73
Tabela 7 - Composição química do CP	91
Tabela 8 - Composição mineralógica do CP	91
Tabela 9 - Características físicas e mecânicas do CP	92
Tabela 10 - Caracterização dos silanos utilizados	94
Tabela 11 - Composição das dispersões de NTC com relações NTC:SP de 1:1, 1:2 e 1:3.....	98
Tabela 12 - Composição das pastas de cimento avaliadas na Etapa 4 da pesquisa.....	100
Tabela 13 - Parâmetros calorimétricos das pastas de cimento avaliadas	131
Tabela 14 - Fichas catalográficas utilizadas para a identificação de fases dos resultados de DRX	134
Tabela 15 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão das pastas de cimento.....	142
Tabela 16 - Teste de Tukey para comparação de médias dos resultados de resistência à compressão das pastas de cimento.....	142
Tabela 17 – Diâmetro médio dos poros e porosidade total das pastas de cimento com 28 dias de hidratação determinados pelo ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio	146
Tabela 18 - Diâmetro médio dos poros e volume total de poros das pastas de cimento com 28 dias de hidratação determinados pelo ensaio de adsorção e dessorção de nitrogênio.....	147
Tabela 19 - Percentual de água quimicamente ligada e portlandita das pastas de cimento REF, 0.1NTC e 0.1NTC_APTES com 28 dias de hidratação	152

Tabela 20 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão das pastas de cimento com NTC funcionalizados com diferentes tipos de silanos	164
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a/c – Relação água/cimento

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

APTES – Aminopropiltriétoxissilano

ATPMS - Aminoetilaminopropiltrimetoxissilano

COOH – Grupo funcional carboxila

CP V – ARI – Cimento Portland de alta resistência inicial

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado

DLS – Espalhamento dinâmico de luz

DRX – Difração de raios-X

FRX – Fluorescência de raios-X

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

GPTMS - 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

NTC – Nanotubos de carbono

OH – Grupo funcional hidroxila

SDS - Dodecil sulfato de sódio

SP - Superplastificante

TEOS - Tetraetoxissilano

TGA – Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	22
1.1	OBJETIVOS	25
1.1.1	Objetivo geral.....	25
1.1.2	Objetivos específicos	25
1.2	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	25
2	COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS COM A INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO.....	26
2.1	INFORMAÇÕES SOBRE OS TRABALHOS ENGLOBALDOS NA REVISÃO SISTEMÁTICA	28
2.2	CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO	35
2.3	PROPRIEDADES NO ESTADO FRESCO	37
2.4	PROPRIEDADES NO ESTADO ENDURECIDO	40
2.4.1	Resistência à compressão axial	41
2.4.2	Resistência à flexão	45
2.4.3	Módulo de elasticidade.....	50
2.5	DURABILIDADE	52
2.5.1	Retração.....	52
2.5.2	Carbonatação, penetração de cloretos e corrosão de armaduras	55
2.5.3	Resistência à elevadas temperaturas.....	58
2.5.4	Absorção de água	58
2.6	SÍNTESE DO CAPÍTULO	60
3	DISPERSÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO	62
3.1	ULTRASSONICAÇÃO	63
3.2	MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE	68
3.2.1	Funcionalização não covalente.....	68
3.2.2	Funcionalização covalente	74

4	FUNCCIONALIZACÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO COM SILANOS.....	77
4.1	PROCESSO DE SILANIZACÃO	77
4.2	INCORPORACÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM SILANO EM MATRIZES POLIMÉRICAS	80
4.3	INCORPORACÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM SILANO EM MATRIZES CIMENTÍCIAS	82
4.4	INCORPORACÃO DE SILANOS EM MATRIZES DE CIMENTO PORTLAND	86
4.5	SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	88
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	90
5.1	CARACTERIZACÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS.....	90
5.1.1	Cimento Portland.....	90
5.1.2	Nanotubos de carbono	92
5.1.3	Aditivo superplastificante.....	93
5.1.4	Silanos e reagentes	94
5.2	FUNCIONALIZACÃO E CARACTERIZACÃO DOS NTC	95
5.2.1	Funcionalizacão dos NTC com silano.....	95
5.2.2	Caracterizacão da funcionalizacão dos NTC.....	96
5.3	AVALIACÃO DA DISPERSÃO DOS NTC EM ÁGUA.....	97
5.3.1	Composições avaliadas.....	98
5.3.2	Método de dispersão dos NTC	98
5.3.3	Espectroscopia UV-Vis	99
5.4	INCORPORACÃO DOS NTC FUNCIONALIZADOS COM APRES EM PASTAS DE CIMENTO	99
5.4.1	Composições avaliadas.....	100
5.4.2	<i>Mini-slump</i>	101
5.4.3	Reometria rotacional	101
5.4.4	Calorimetria isotérmica	103
5.4.5	DRX <i>in situ</i>	103

5.4.6	Resistência à compressão axial	104
5.4.7	Absorção de água por imersão	105
5.4.8	Porosimetria por intrusão de mercúrio	105
5.4.9	Adsorção e dessorção de nitrogênio	106
5.4.10	Microscopia eletrônica de varredura	106
5.4.11	Difração de raios-X	106
5.4.12	Análise termogravimétrica	107
5.5	INCORPORAÇÃO DE NTC FUNCIONALIZADOS COM DIFERENTES TIPOS DE SILANO EM PASTAS DE CIMENTO	107
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	111
6.1	CARACTERIZAÇÃO NTC E NTC_APTES.....	111
6.1.1	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	111
6.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	113
6.1.3	Difração de raios-X (DRX)	114
6.1.4	Espectroscopia Raman	115
6.1.5	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	117
6.1.6	Análise termogravimétrica	118
6.1.7	Potencial zeta.....	119
6.1.8	Distribuição de tamanho de partícula (DLS).....	120
6.2	AVALIAÇÃO DA DISPERSÃO DOS NTC EM ÁGUA.....	121
6.3	INCORPORAÇÃO DE NTC FUNCIONALIZADOS COM APTES EM PASTAS DE CIMENTO	123
6.3.1	<i>Mini-slump</i> e ensaios reológicos	124
6.3.2	Hidratação	129
6.3.3	Resistência à compressão.....	138
6.3.4	Absorção de água por imersão	143
6.3.5	Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	144

6.3.6	Adsorção e dessorção de nitrogênio.....	146
6.3.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	147
6.3.8	Difração de raios-X (DRX).....	149
6.3.9	Análise termogravimétrica (TGA)	151
6.4	INCORPORAÇÃO DE NTC FUNCIONALIZADOS COM DIFERENTES TIPOS DE SILANO EM PASTAS DE CIMENTO	153
6.4.1	Caracterização dos NTC	153
6.4.2	Ensaio reológicos.....	156
6.4.3	Resistência à compressão	161
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	165
8	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	167
9	REFERÊNCIAS	168
	ANEXO A – REVISÃO SISTEMÁTICA DE LITERATURA	187

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Em função das excelentes propriedades térmicas, elétricas e mecânicas, atualmente os nanotubos de carbono (NTC) vêm sendo aplicados em diversos campos e pesquisas (YOO *et al.*, 2018; SOBOLKINA *et al.*, 2012; CHAIPANICH *et al.*, 2010). Estes nanomateriais são estruturas na forma de tubo, constituídas por folhas de carbono laminadas com um átomo de espessura. A ligação química dos átomos de carbono é composta inteiramente por ligações do tipo sp^2 , similares às do grafite, o que confere aos NTC elevada resistência (LIEW *et al.*, 2016). Estes materiais são classificados em: nanotubos de carbono de parede simples e nanotubos de carbono de paredes múltiplas, com base no número de tubos concêntricos que os constituem. Dentre as diversas características destes materiais, cita-se resistência à tração estimada entre 50-500 GPa para os NTC de parede simples e de 10 – 60 GPa para aqueles com paredes múltiplas. Em relação ao módulo de Young, estes valores estimados são de 1 TPa e 0,3-1,0 TPa, respectivamente. (YU *et al.*, 2000; XIE *et al.*, 2005). Estas propriedades, de acordo com Ma *et al.* (2010), fazem com que os NTC sejam um dos materiais mais resistentes e rígidos existentes.

Embora apresentem excelentes características, quando inseridos em compósitos cimentícios, os NTC nem sempre garantem um bom desempenho, em função de duas principais limitações: i) a dificuldade de dispersão destes nanomateriais, principalmente devido à sua natureza hidrofóbica e às fortes forças de Van der Waals que causam a aglomeração dos mesmos (KONSTA-GDOUTOS *et al.*, 2017a); e ii) a baixa interação interfacial entre o nanomaterial e a matriz. Para contornar essas limitações são empregadas técnicas de funcionalização dos NTC, as quais podem ser classificadas em não-covalentes e covalentes. A funcionalização não-covalente, caracterizada por não alterar as propriedades físicas dos NTC, apresenta como principal desvantagem uma fraca ligação entre os NTC a molécula do invólucro utilizado, usualmente surfactantes ou polímeros, o que gera uma baixa eficiência na transferência de cargas na interface entre os nanomateriais e a matriz (SAHOO *et al.*, 2010). Já a funcionalização covalente promove uma forte interação entre o NTC e o grupo funcional utilizado, apresentando como vantagem a irreversibilidade do processo e uma maior estabilidade da suspensão ao longo do tempo (BATISTON, 2012). Isto posto, de acordo com Vennerberg *et al.* (2014), a funcionalização covalente dos NTC pode mitigar ambos os problemas de dispersão e fraca ligação interfacial, alterando a interação desses materiais com solventes e com a matriz do compósito.

Nesse contexto, uma das técnicas mais comuns de funcionalização covalente é a funcionalização com silanos, frequentemente denominada de silanização (AVILÉS *et al.*, 2013). Nesse processo é utilizado um silano como agente de acoplamento, o qual apresenta uma fórmula geral: $R-(CH_2)_n-Si(OR')_3$, onde $n = 0 - 3$, $OR' =$ grupo alcóxi hidrolisável e $R =$ grupo orgânico funcional. Dessa forma, previamente ao processo de silanização, os NTC precisam ser submetidos a um processo de oxidação para a inserção de grupos carboxila (COOH) e hidroxila (OH) em suas superfícies, para que ocorra o acoplamento das moléculas de silano a estes nanomateriais. Nesse âmbito, a técnica mais usual aplicada para a oxidação dos NTC é o tratamento com ácidos nítrico e sulfúrico (LEE *et al.*, 2011; KIM *et al.*, 2012; BELLO, 2015).

O processo de silanização dos nanotubos de carbono visando a aplicação destes materiais em matrizes poliméricas está bem estabelecido. Diversas pesquisas comprovaram a ocorrência da funcionalização, bem como melhorias na dispersão e o incremento de propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos com a incorporação destes nanomateriais (MA *et al.*, 2006; KATHI *et al.*, 2009; YAGHOUBI; NIKJE, 2018). Kathi *et al.* (2009) constataram que a funcionalização de nanotubos de carbono com 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) melhorou as propriedades de flexão quando inseridos em nanocompósitos de epóxi. Foram verificados incrementos na resistência à flexão de 23,3% em relação à matriz de referência sem a incorporação de NTC e de 14,1% em relação ao compósito com NTC não funcionalizado. Tais resultados, de acordo com os autores, podem ser atribuídos a uma boa dispersão dos nanomateriais e uma forte ligação interfacial entre os NTC funcionalizados e matriz. Yaghoubi e Nikje (2018) avaliaram a influência da silanização de nanotubos de carbono de paredes múltiplas com 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) em nanocompósitos de poliuretano. Os autores observaram que os nanocompósitos com 1,5% de NTC funcionalizados apresentaram uma maior estabilidade térmica e valores de módulo de Young e resistência à tração 20% e 7,5% superiores à referência, respectivamente.

A silanização já foi utilizada para a funcionalização de outros nanomateriais aplicados em matrizes cimentícias. Collodetti *et al.* (2014) verificaram o potencial da modificação da superfície de partículas de nanosilica com siloxano para melhorar a nanoestrutura de pastas de cimento Portland. Guo *et al.* (2020) avaliaram a incorporação de grafeno funcionalizado com o silano APTES no comportamento mecânico e microestrutura de compósitos à base de cimento. O compósito com 0,05% de grafeno tratado com silano apresentou resistências à compressão e flexão de 28 dias 10,9% e 11,4% superiores à matriz de referência, respectivamente. Vasconcellos *et al.* (2020) investigaram o efeito da funcionalização de partículas de nanosilica

com APTES em pastas de cimento Portland. A funcionalização da nanosilica melhorou a afinidade do nanomaterial com o aditivo superplastificante, melhorando a dispersão do nanomaterial e a microestrutura da matriz cimentícia.

Entretanto, a aplicação desta técnica de funcionalização de NTC ainda foi pouco explorada quanto se trata de matrizes de cimento Portland. Foram encontrados apenas dois trabalhos em que a silanização de NTC foi realizada visando a aplicação em matrizes cimentícias. Na pesquisa de Cui *et al.* (2018) a silanização foi aplicada com o intuito de promover o reforço de fibras de carbono com NTC. Já no trabalho de Kim *et al.* (2019) foi aplicada com o objetivo de conjugar nanotubos de carbono e partículas de sílica ativa. Destaca-se que em ambos os trabalhos citados anteriormente, o procedimento de silanização foi realizado visando a conjugação dos NTC com outros materiais, sem elucidar a influência dos NTC modificados nas propriedades no estado fresco e endurecido de compósitos cimentícios. Feng *et al.* (2016) destacam o potencial da utilização dos silanos como agentes de acoplamento entre os NTC oxidados e a estrutura do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), principal constituinte da matriz cimentícia, o que pode melhorar a interface com a matriz e gerar incrementos nas propriedades mecânicas de tais compósitos. Neste âmbito, um dos silanos mais empregados para a funcionalização dos NTC é o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) (KATHI *et al.*, 2009; KIM *et al.*, 2012; YAGHOUBI; NIKJE, 2018; CUI *et al.*, 2018; KIM *et al.*, 2019). Isto posto, em uma primeira etapa da pesquisa, esse trabalho teve como objetivo realizar a funcionalização de nanotubos de carbono com o silano APTES e, posteriormente, avaliar a incorporação destes nanomateriais em pastas de cimento Portland. Desta forma, este trabalho investigou a influência deste tipo de funcionalização de NTC na reologia, hidratação, resistência à compressão e microestrutura de matrizes cimentícias. Já em uma segunda etapa, o estudo avaliou a influência do tipo de silano utilizado no processo de silanização dos NTC nas propriedades de pastas de cimento Portland.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta pesquisa consiste em avaliar o efeito da funcionalização de nanotubos de carbono de paredes múltiplas com diferentes tipos de silano na reologia, hidratação, resistência à compressão e microestrutura de pastas de cimento Portland.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desta pesquisa são os elencados a seguir:

- Funcionalizar os nanotubos de carbono com o silano APTES;
- Determinar o teor ótimo de superplastificante em relação à massa de NTC e NTC funcionalizado com o silano APTES;
- Avaliar a influência da funcionalização dos NTC com o silano APTES na reologia, hidratação, resistência à compressão e microestrutura de pastas de cimento Portland;
- Avaliar a influência de diferentes tipos de silano utilizados no processo de funcionalização de NTC na reologia e resistência à compressão de pastas de cimento Portland.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Esta pesquisa é composta por oito capítulos. No primeiro capítulo são apresentadas a introdução e justificativa deste estudo, assim como seus objetivos. Nos capítulos dois, três e quatro é apresentado o embasamento teórico utilizado para o desenvolvimento da pesquisa, que engloba os seguintes aspectos: influência da incorporação de nanotubos de carbono nas propriedades de matrizes de cimento Portland, métodos de funcionalização e dispersão destes nanomateriais e, por fim, a funcionalização de nanotubos de carbono com silanos. Já o quinto capítulo contempla os materiais e métodos utilizados no programa experimental. O sexto capítulo contém a discussão dos resultados encontrados nesta pesquisa. No sétimo capítulo são apresentadas as principais conclusões do trabalho. Por fim, no oitavo capítulo são propostas algumas sugestões para o desenvolvimento de pesquisas futuras.

2 COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS COM A INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

A nanotecnologia, voltada para o estudo e manipulação dos materiais na escala nanométrica, possibilita o aperfeiçoamento das propriedades dos materiais em macro escala através de modificações em nano escala. Dentre os diversos nanomateriais que vem sendo empregados, os nanotubos de carbono ganharam destaque em função das excelentes propriedades que possuem. Nesse contexto, diversas são as áreas de aplicação deste nanomaterial, dentre as quais, destaca-se a física, química, medicina, biologia, eletrônica e engenharia. Em específico na área de engenharia civil, no que tange à aplicação de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland, este nanomaterial possui elevado potencial no incremento das propriedades mecânicas e de durabilidade deste tipo de compósito. Isso porque, os NTC representam uma oportunidade para melhorar a microestrutura dos materiais cimentícios e podem ser encarados como reforços frente à propagação de microfissuras (XU *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2017; SARVANDANI *et al.*, 2021).

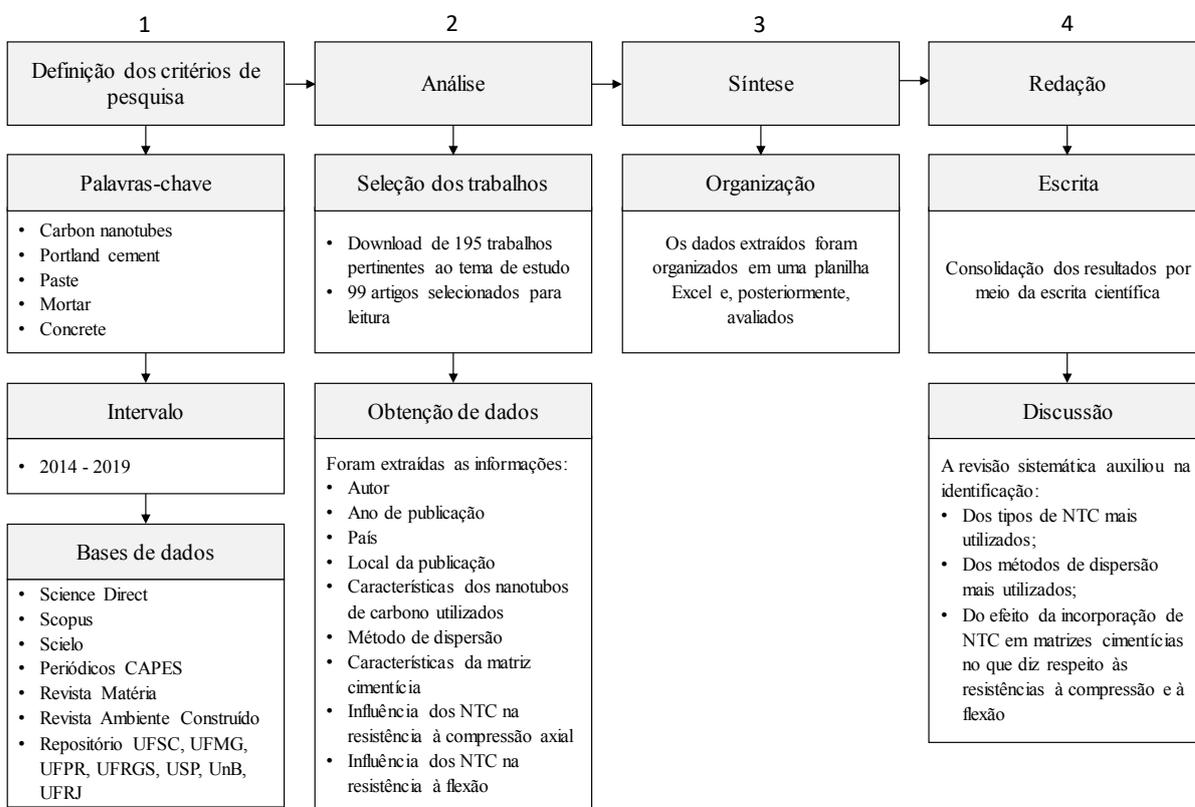
Contudo, os resultados referentes às propriedades mecânicas de compósitos cimentícios com a incorporação de nanotubos de carbono são contraditórios, conforme reportado por diversos pesquisadores (MOHSEN *et al.*, 2016; KONSTA-GDOUTOS *et al.*, 2017b; HAWREEN *et al.*, 2018). Nesse contexto, Konsta-Gdoutos *et al.* (2017b) destacam que enquanto alguns estudos apresentam aumentos irrealistas das propriedades mecânicas, outros reportam contribuições insignificantes e, em alguns casos, até mesmo reduções das propriedades em relação às matrizes cimentícias de referência. Mohsen *et al.* (2016) atribuem essas divergências dos resultados à dificuldade de dispersão destes nanomateriais de forma homogênea na matriz cimentícia. Desta maneira, para elucidar a influência da incorporação dos nanotubos de carbono em compósitos cimentícios, principalmente no tocante às resistências à compressão e flexão, constatou-se a necessidade da realização de uma revisão sistemática de literatura, com o intuito de mapear as principais publicações a respeito deste tema nos últimos anos, assim como as principais características dos nanotubos de carbono utilizados, métodos de dispersão empregados e informações relacionadas à constituição das matrizes cimentícias.

A revisão sistemática de literatura consiste em um método de investigação científica com um processo rigoroso e bem definido para identificar, selecionar, coletar dados, avaliar criteriosamente e descrever as contribuições relevantes relacionadas ao tema em estudo (COOK *et al.*, 1997). Windle (2010) menciona que este tipo de revisão possibilita a organização e

resumo das informações de forma objetiva e a identificação de lacunas no conhecimento. Além disso, auxilia na identificação dos principais autores sobre o tema em questão e na definição do problema de pesquisa quando este ainda não está formulado (FERENHOF; FERNANDES, 2016).

Isto posto, nesta pesquisa foi adotado o método proposto por Ferenhof e Fernandes (2016) para a realização da revisão sistemática de literatura. O método em questão, denominado de *SystematicSearchFlow* (SSF), é composto por quatro etapas principais, sendo estas: definição do protocolo de busca, o qual envolve a definição das estratégias de busca, consulta em bases de dados e a gestão dos documentos encontrados; análise; síntese e, por fim, uma etapa de redação. Na Figura 1 são apresentados os detalhes da aplicação das quatro etapas do método para a pesquisa em questão, a qual é relacionada com a influência da incorporação de nanotubos de carbono nas propriedades mecânicas de matrizes de cimento Portland. As palavras-chave definidas foram buscadas no título, palavras-chave e resumo dos trabalhos e a pesquisa nos sites de busca foi efetuada no dia 22/04/2019.

Figura 1 – Etapas da revisão sistemática de literatura aplicada à pesquisa



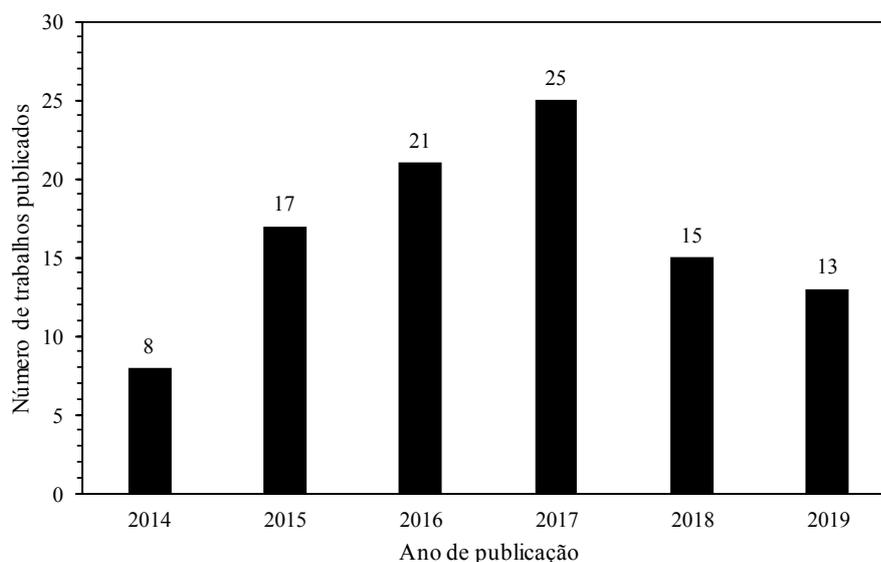
Fonte: Elaborada pela autora

Conforme apresentado na Figura 1, a revisão de literatura a respeito da incorporação de nanotubos de carbono em matrizes cimentícias, considerando as condições de contorno definidas da Etapa 1, resultou em um total de 195 trabalhos. Deste total, foram excluídos os trabalhos que não avaliaram a influência da incorporação de nanotubos de carbono nas resistências à compressão ou flexão de compósitos cimentícios, artigos de revisão e de modelagem numérica, resultando em um total de 99 trabalhos que foram selecionados para a etapa seguinte de leitura. Tais artigos estão apresentados no ANEXO A. Estes trabalhos serviram de base para a redação deste capítulo. A seguir serão apresentadas as principais contribuições ao estado da arte a respeito dos trabalhos encontrados, bem como aspectos relacionados com a influência da incorporação de nanotubos de carbono nas principais propriedades dos compósitos cimentícios, sendo estas: cinética de hidratação, propriedades no estado fresco, propriedades no estado endurecido e, por fim, durabilidade.

2.1 INFORMAÇÕES SOBRE OS TRABALHOS ENGLOBALDOS NA REVISÃO SISTEMÁTICA

Inicialmente será apresentado um levantamento das principais características dos artigos encontrados na revisão de literatura realizada. Este levantamento auxiliou na identificação dos principais autores relacionados ao tema e serviu de base para a definição de diversas variáveis do programa experimental desta pesquisa, como por exemplo relação a/c da matriz cimentícia, teor de nanotubo de carbono em relação à massa de cimento, dentre outras. Na Figura 2 é representada a relação entre o número de trabalhos encontrados e o ano de publicação. Verifica-se que nos anos de 2016 e 2017 o número de publicações atingiu os valores máximos. No que tange ao país de origem da pesquisa, aqueles responsáveis pelo maior número de artigos publicados, em ordem decrescente, são: China, Índia, Brasil, Grécia e Portugal. Em relação à revista de publicação, em função do contexto de aplicação dos nanotubos de carbono, o *Journal Construction and Building Materials* é o meio que contém o maior número de publicações sobre o assunto (30 artigos), o que corresponde a um percentual de 30,3% em relação ao número total de artigos da revisão.

Figura 2 – Número de trabalhos englobados na revisão sistemática de literatura apresentada no ANEXO A em função do ano de publicação



Fonte: Elaborada pela autora

Na Tabela 1 constam as principais características dos nanotubos de carbono utilizados nos artigos englobados na revisão sistemática. Em relação ao número total, 97% dos artigos empregaram nanotubos de carbono de paredes múltiplas, isso porque, em relação aos de paredes simples, possuem um custo inferior e uma menor tendência de aglomeração, o que facilita a obtenção de uma dispersão mais homogênea (PARVEEN *et al.*, 2015).

Além disso, aproximadamente 75% das pesquisas aplicaram nanotubos sem funcionalização, 18% nanotubos funcionalizados com o grupo carboxila (COOH), 5% funcionalizados com o grupo hidroxila (OH) e 2% dos trabalhos não reportaram o tipo de NTC utilizado. O procedimento mais usual para a inserção de grupos COOH e OH na superfície dos nanotubos consiste no tratamento com uma mistura de ácidos sulfúrico e nítrico (MANZUR; YAZDANI, 2015; FRAGA *et al.*, 2016). Nesse contexto, existem divergências em relação à influência da funcionalização dos nanotubos com os grupos anteriormente mencionados nas propriedades mecânicas dos compósitos cimentícios. Enquanto alguns autores reportaram uma boa dispersão e interface com a matriz (MANZUR; YAZDANI, 2015; WANG *et al.*, 2017), Isfahani *et al.* (2016) não verificaram diferenças significativas nas resistências à compressão e à flexão dos compósitos com nanotubos funcionalizados com o grupo COOH em relação aos não funcionalizados.

Tabela 1 - Levantamento das características dos nanotubos de carbono utilizados nos trabalhos englobados na revisão sistemática de literatura apresentada no ANEXO A

Tipo	Número de trabalhos
Nanotubos de paredes múltiplas	96
Nanotubos de parede simples	3
Funcionalização	Número de trabalhos
Não funcionalizado	74
Funcionalizado (COOH)	18
Funcionalizado (OH)	5
Não informado	2
Diâmetro (nm)	Número de trabalhos
< 10	15
≥ 10 e < 20	28
≥ 20 e < 30	12
≥ 30 e < 40	17
≥ 40 e < 50	3
≥ 50	17
Não informado	7
Comprimento (µm)	Número de trabalhos
< 10	19
≥ 10 e < 20	36
≥ 20 e < 30	19
≥ 30 e < 40	6
≥ 40 e < 50	1
≥ 50	4
Não informado	14

Fonte: Elaborada pela autora

Já Ahmed *et al.* (2019) observaram incrementos menores nas propriedades mecânicas de compósitos cimentícios com NTC funcionalizados com COOH e OH em comparação com os compósitos com nanotubos não funcionalizados. Esse comportamento pode ser atribuído à maior hidrofiliçidade dos nanotubos com os grupos COOH e OH, o que promove uma maior adsorção da água disponível no sistema, dificultando a hidratação do cimento (MANZUR; YAZDANI, 2015). Nesse âmbito, Ahmed *et al.* (2019) observaram que pastas compostas por nanotubos submetidos a um tratamento ácido, funcionalizados com os grupos COOH e OH, de acordo com os resultados de DRX, apresentaram uma quantidade superior de etringita. Tais autores mencionam que a etringita perturba a densificação do C-S-H durante a hidratação, resultando, eventualmente, em vazios que podem impedir as pastas de atingirem o seu desempenho mecânico potencial. Reales e Toledo Filho (2017) mencionam ainda que alguns estudos identificaram efeitos negativo da inserção dos grupos funcionais OH e COOH na superfície dos NTC decorrentes da tendência de aglomeração de tais nanomateriais em função

da carga negativa superficial associada a tais grupos funcionais. Isso ocorre porque há interação entre os NTC e o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o que afeta a estabilidade das dispersões e gera um fenômeno de aglomeração, impedindo a repulsão eletrostática entre os grupos funcionais negativos na superfície dos NTC e as moléculas de superplastificante que mantêm os NTC individuais (MENDOZA *et al.*, 2013).

Em relação às dimensões dos nanotubos utilizados nos artigos que foram englobados na revisão de literatura, verifica-se uma concentração de trabalhos com nanotubos com diâmetros médios de até 30 nm. O intervalo com a maior frequência é o entre 10 e 20 nm, com um percentual de 28,2% do total de trabalhos. No que tange ao comprimento médio, verifica-se a mesma tendência; há uma concentração de trabalhos até 30 μm , sendo a faixa de 10 a 20 μm a mais significativa, com um total de 36,4% em relação ao número total de trabalhos.

Nesse contexto, Mohsen *et al.* (2017) avaliaram o efeito da geometria de NTC de paredes múltiplas na dispersão e resistências à compressão e à flexão de pastas de cimento Portland. Foram utilizados NTC com diâmetros de 10-20 nm, 20-30 nm e 30-50 nm e comprimentos de 0,5-2 μm e 10-30 μm . Os autores constataram que, para teores de NTC de até 0,15% em relação à massa de cimento, os NTC com diâmetros menores e comprimentos maiores resultaram nos maiores valores de resistência. Para concentrações de 0,25% de NTC, aqueles com comprimentos menores atingiram maiores resistências em comparação com os NTC de maior comprimento. Além disso, os autores também observaram que os nanotubos curtos de 0,5-2 μm apresentaram melhores propriedades de dispersão em relação a aqueles com comprimento de 10-30 μm . Os resultados obtidos por tais autores estão de acordo com aqueles obtidos na pesquisa de Konsta-Gdoutos *et al.* (2010). Estes autores avaliaram o efeito de dois tipos de NTC de paredes múltiplas, com comprimentos de 10 a 30 μm (curto) e de 10 a 100 μm (longo), nas propriedades mecânicas de pastas de cimento Portland. Em comparação com os NTC curtos, os NTC longos atingem o mesmo nível de desempenho mecânico em teores de concentração inferiores. Contudo, os autores verificaram que NTC mais longos são mais difíceis de dispersar.

Na Tabela 2 são apresentados os números dos artigos da revisão relativos ao método de dispersão dos NTC. O método de dispersão mais empregado consiste na combinação do procedimento de ultrassonicação em conjunto com a utilização de surfactantes/polímeros. Em relação aos 99 artigos que foram analisados na revisão, aproximadamente 84% empregaram a ultrassonicação e 77% empregaram surfactantes ou polímeros no processo de dispersão. Dentre os tipos de surfactantes/polímeros utilizados, aquele mais empregado é o a base de

policarboxilato, sendo identificado o uso em 40,4% do número total de trabalhos. Além de auxiliar na dispersão dos NTC, aditivos a base de policarboxilato também são empregados com o intuito de garantir a trabalhabilidade das misturas cimentícias. A utilização de surfactantes/polímeros consiste em uma técnica de funcionalização não covalente, apresentando como principal atrativo a não alteração das características originais dos NTC. O mecanismo de ação dos surfactantes no que tange à dispersão dos NTC, assim como os principais efeitos destes materiais nas matrizes cimentícias serão abordados com mais detalhes no próximo capítulo deste trabalho.

Tabela 2 - Levantamento dos métodos de dispersão dos nanotubos de carbono empregados nos trabalhos englobados na revisão sistemática de literatura apresentada no ANEXO A

Método de dispersão	Número de trabalhos
Ultrassonicação	83
Misturador padrão	8
Agitação magnética	1
Outros	3
Não informado	4
Surfactante/polímero	Número de trabalhos
Sim	76
Não	22
Não informado	1
Tipo de surfactante/polímero	Número de trabalhos
Policarboxilato	40
Naftaleno	5
Outros	23
Não informado	8

Fonte: Elaborada pela autora

Por fim, conforme pode ser observado no ANEXO A, destaca-se a carência de informações reportadas nos artigos da revisão sistemática a respeito dos parâmetros de ultrassonicação adotados, tais como potência, frequência, tempo de duração do processo, amplitude e energia aplicada, o que dificulta a reprodução das análises e a comparação de resultados.

Na Tabela 3 constam as informações do levantamento relacionadas às características das matrizes cimentícias dos 99 trabalhos englobados na revisão sistemática de literatura. Observa-se que a grande maioria dos trabalhos avaliou a incorporação de NTC em pastas e argamassas de cimento Portland. Apenas 13% dos trabalhos avaliaram essa incorporação em concretos. Nesse âmbito, Gillani *et al.* (2017) salientam que o número de trabalhos que descrevem de forma completa a utilização de NTC em matriz de concreto ainda é limitado. Isso

pode ser função do elevado custo que o nanomaterial possui em relação aos demais constituintes da matriz de concreto e da dificuldade na dispersão de grandes quantidades de NTC.

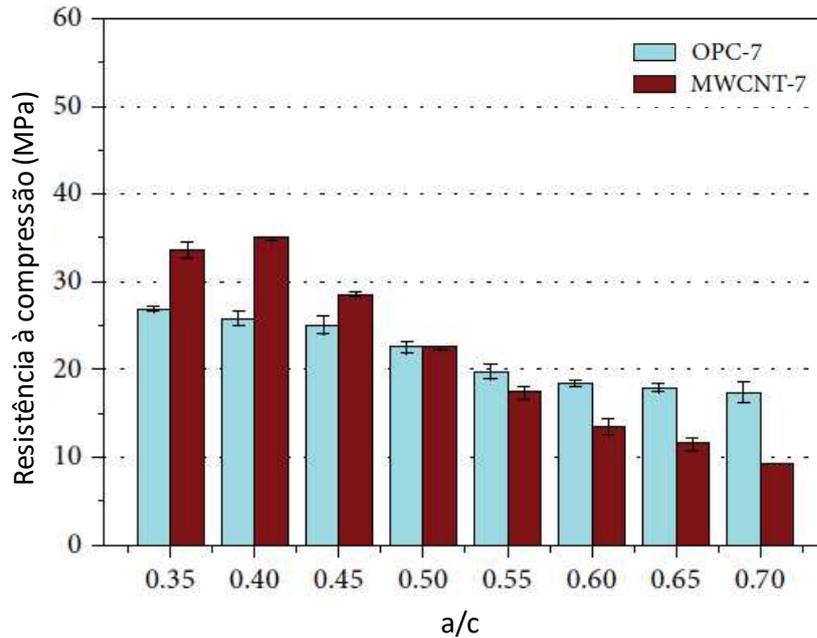
Tabela 3 - Levantamento das características das matrizes cimentícias dos trabalhos englobados na revisão sistemática de literatura apresentada no ANEXO A

Matriz cimentícia	Número de trabalhos
Pasta	39
Argamassa	47
Concreto	13
Relação a/c	Número de trabalhos
$\geq 0,2$ e $< 0,3$	8
$\geq 0,3$ e $< 0,4$	22
$\geq 0,4$ e $< 0,5$	40
$\geq 0,5$	21
Não informado	8

Fonte: Elaborada pela autora

No que tange à relação a/c, 40% dos artigos da revisão avaliaram a incorporação de NTC em matrizes cimentícias com relação a/c dentro do intervalo de 0,4 a 0,5 (Tabela 3). Diante disso, Choi *et al.* (2015) analisaram a incorporação de 1,0 % de NTC de paredes múltiplas em relação à massa de cimento em argamassas de cimento Portland com relações a/c de 0,35, 0,40, 0,50, 0,55, 0,60, 0,65 e 0,70. Os resultados de resistência à compressão dessas argamassas aos 7 dias de idade são apresentados na Figura 3.

Figura 3 - Resistência à compressão aos 7 dias de argamassas com 1,0% de NTC em relação a massa de cimento (MWCNT – 7) e argamassas de referência (OPC – 7) com diferentes relações a/c



Fonte: Adaptada, Choi *et al.* (2015)

Como pode ser observado na Figura 3 anteriormente apresentada, para relações a/c maiores que 0,55, a resistência à compressão das pastas com NTC é inferior à argamassa de referência. Para a relação a/c de 0,4, a resistência da argamassa com NTC atingiu o valor máximo, correspondente a um percentual 25% superior à respectiva referência. Para a relação a/c de 0,7, este valor é 48% inferior à referência (CHOI *et al.*, 2015). Hawreen *et al.* (2018) também observaram que a incorporação de NTC é mais efetiva em argamassas de baixas relações a/c. Os autores avaliaram a resistência à flexão aos 28 dias de argamassas com 0,1% de NTC em relação à massa de cimento e relações a/c de 0,35, 0,45, 0,50 e 0,55, constatando que, em comparação às respectivas referências, as argamassas apresentaram incrementos de 27%, 19%, 19% e 21%, respectivamente. Os autores atribuem os resultados encontrados ao fato de que a incorporação de aditivo superplastificante nas argamassas de baixa relação a/c contribuem para a dispersão dos NTC. Além disso, mencionam que uma maior quantidade de NTC é incorporada às argamassas com baixas relações a/c, uma vez que a quantidade de NTC é definida em função da massa de cimento.

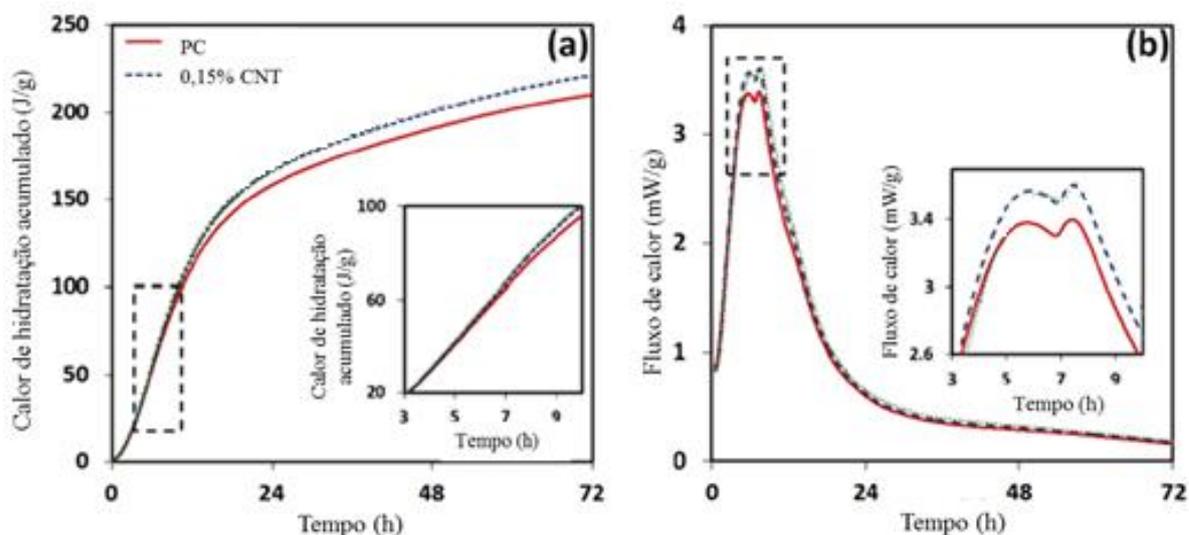
Manzur e Yazdani (2015) avaliaram a influência da relação a/c em matrizes cimentícias com a incorporação de NTC, observando comportamento contrário do reportado por Choi *et al.* (2015) e Hawreen *et al.* (2018). Manzur e Yazdani (2015) avaliaram a resistência à compressão de argamassas com 0,3% de NTC de paredes múltiplas em relação à massa de

cimento e relações a/c de 0,50, 0,55, 0,60, 0,62, 0,65 e 0,70. O sistema com relação a/c 0,5 apresentou o pior desempenho mecânico aos 7 e 28 dias. Já a maior resistência à compressão foi observada na argamassa com a/c de 0,62, com incrementos de 17,5% e 10,3% em comparação às amostras de referência, aos 7 e 28 dias, respectivamente. Para justificar o comportamento observado, os autores levantam a hipótese de que em sistemas com baixas relações a/c, se os NTC não forem bem dispersos, a água pode ficar aprisionada nos aglomerados de NTC dificultando as reações de hidratação e a formação de produtos que são essenciais para o desenvolvimento de resistência da matriz. Os autores acrescentam ainda que, em compósitos com relações a/c maiores, as soluções possuem uma maior quantidade de água e fornecem mais espaço para a dispersão dos NTC, o que contribui para uma disposição uniforme dos NTC na matriz.

2.2 CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO

Reales e Toledo Filho (2017) mencionam que os NTC têm a capacidade de modificar a cinética das reações de hidratação do cimento Portland em função do efeito de nucleação que apresentam. Nesse contexto, Nadiv *et al.* (2016), através do ensaio de calorimetria isotérmica, constataram que o calor de hidratação acumulado das pastas de cimento com a incorporação de 0,15% de NTC de paredes múltiplas é superior em relação à pasta de referência (Figura 4a). Esse comportamento é atribuído única e exclusivamente ao efeito da incorporação dos NTC, uma vez que os autores em questão verificaram que o dispersante utilizado de forma isolada não afeta o calor de hidratação das pastas. Os autores atribuem esse acréscimo no calor de hidratação acumulado ao aumento do fluxo de calor entre 4-8 h (Figura 4b), que usualmente é associado ao pico de hidratação principal do cimento. Isso ocorre porque os NTC atuam como pontos de nucleação para a formação de produtos de hidratação. Nesse contexto, também deve-se levar em consideração que, devido à grande área superficial dos NTC, tais nanomateriais ocasionam uma redução da quantidade da água livre da mistura (CHUAH *et al.*, 2014), o que resulta em um aumento da concentração de íons alcalinos, contribuindo para a aceleração das reações de hidratação iniciais (SCRIVENER *et al.*, 2016).

Figura 4 - (a) – calor de hidratação acumulado e; (b) – fluxo de calor da pasta de referência (PC) e da pasta com a incorporação de 0,15% de NTC (0,15% CNT)



Fonte: Adaptada, Nadiv *et al.* (2016)

Para complementar os resultados obtidos no ensaio de calorimetria isotérmica anteriormente mencionados, Nadiv *et al.* (2016) também realizaram o ensaio de termogravimetria após um dia de hidratação, constatando que o percentual de hidróxido de cálcio da pasta com NTC era de 2,41%, ligeiramente superior ao da pasta de referência, que apresentou percentual de 2,22%. Isto pode indicar um maior grau de hidratação das pastas com NTC, visto que, de acordo com Mounanga *et al.* (2004), o grau de hidratação do cimento pode ser linearmente associado ao teor de hidróxido de cálcio. Contudo, questiona-se se essa diferença no percentual de hidróxido de cálcio encontrada pelos autores anteriormente mencionados é realmente significativa, uma vez que devem ser considerados na análise dos resultados aspectos como precisão do equipamento utilizado, heterogeneidade e a pequena quantidade de amostra necessária para o ensaio, tipicamente entre 10 e 50 mg. Neste âmbito, Scrivener *et al.* (2016) mencionam que o erro observado relativo à quantificação da água quimicamente ligada e dos hidratos pela técnica de termogravimetria varia entre $\pm 5\%$ e $\pm 10\%$.

Stynoski *et al.* (2015) também constataram uma aceleração da hidratação em função da presença de NTC nas pastas de cimento Portland. Os autores incorporaram um teor de NTC de paredes múltiplas de 0,125% em relação à massa de cimento, constatando que o início do período de aceleração da curva de calorimetria foi acelerado, e que houve um aumento no pico máximo do fluxo de calor. Para a pasta de referência o início do período de aceleração ocorreu decorridos 123 minutos e o pico máximo do fluxo de calor após 11,67 horas. Já para a pasta

com NTC, estes valores foram de 119 minutos e 11,34 horas, o que corresponde a acelerações de 3,3% e 2,8% em relação à referência, respectivamente.

Sikora *et al.* (2019) observaram um aumento do pico máximo de calor no ensaio de calorimetria isotérmica de 5,3% e 4,4% em relação a referência para as pastas com 0,125% e 0,25% de NTC em relação à massa de cimento, respectivamente. Já para o teor de 0,5% de NTC verificou-se uma redução do pico de 4,5%. Contudo, em todos os sistemas com NTC verificou-se um retardo no pico principal de hidratação, o que, de acordo com os autores, é atribuído ao efeito retardador do aditivo superplastificante à base de policarboxilato utilizado na dispersão dos NTC. Tais autores ainda destacam que existem um teor ótimo para a incorporação de NTC para que se tenha um efeito positivo deste nanomaterial na cinética de hidratação e que, para quantidades superiores a este teor, como no caso da pasta com 0,5% de NTC, há uma diminuição da liberação de calor em função da aglomeração dos NTC na matriz cimentícia.

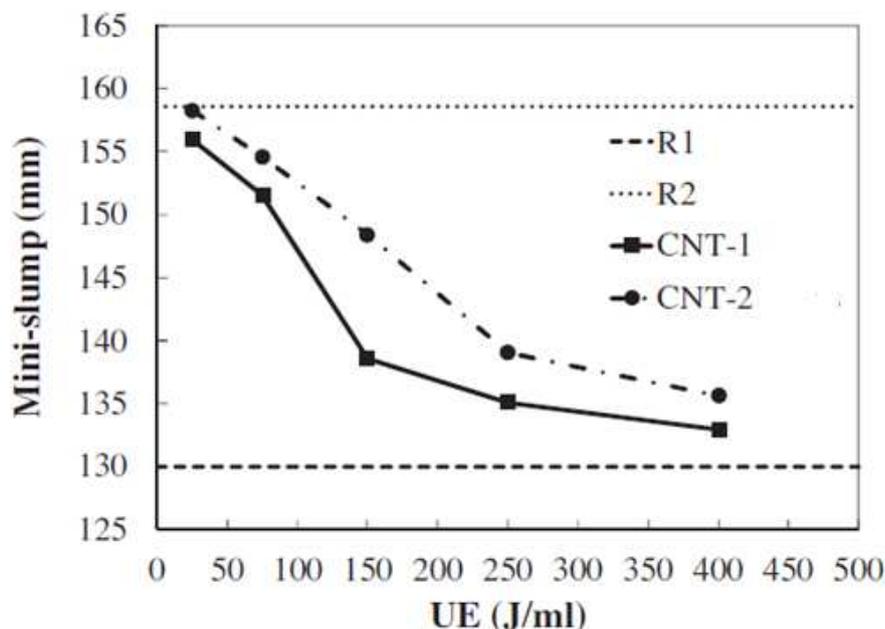
2.3 PROPRIEDADES NO ESTADO FRESCO

A grande área superficial específica dos NTC demanda uma quantidade de água superior para molhar toda a superfície deste tipo de nanomaterial, ocasionando uma redução da quantidade de água livre disponível para lubrificação das partículas de cimento para uma dada relação a/c (CHUAH *et al.*, 2014). Isto posto, de maneira geral, quanto maior o teor de nanotubos maior a consistência de uma matriz cimentícia. Medeiros *et al.* (2015) avaliaram o espalhamento de argamassas de cimento Portland, constatando que quanto maior o teor de NTC, maior a consistência das argamassas. Os autores observaram um espalhamento de 300 mm na argamassa de referência (0% de NTC) e um valor de aproximadamente 125 mm para a argamassa com 0,5% de NTC em relação à massa de cimento, o que indica uma redução expressiva da trabalhabilidade da mistura. Os autores mencionam que basta comparar a área superficial específica do cimento com a dos NTC para justificar essa maior demanda de água para molhar a superfície dos NTC, uma vez que a área superficial do cimento é de 0,4 m²/g e a área dos NTC é de 250 m²/g.

Nesse contexto, Collins *et al.* (2012) identificaram que os principais fatores que influenciam a trabalhabilidade de matrizes de cimento Portland compostas por NTC são: relação a/c, energia de ultrassonicação, quantidade e fator de forma dos NTC. Nesse âmbito, Zou *et al.* (2015) avaliaram o impacto da energia de ultrassonicação no diâmetro de espalhamento (ensaio de *mini-slump*) de pastas de cimento com NTC. Os resultados obtidos

pelos autores são apresentados na Figura 5, aonde R1 e R2 representam as pastas de referência com teores de aditivo superplastificante à base de policarboxilato de 0,55% e 0,70% em relação à massa de cimento, respectivamente; CNT-1 é a pasta com a incorporação de 0,038% de NTC e 0,85% de aditivo superplastificante e CNT-2 a pasta com 0,075% de NTC e 1,15% de aditivo.

Figura 5 – Diâmetro de espalhamento (mm) determinado pelo ensaio de *mini-slump* em função da energia de ultrassonicação



Fonte: Zou *et al.* (2015)

Inicialmente, confirma-se que a incorporação de superplastificante aumenta o diâmetro de espalhamento das pastas de referência e que, para estas configurações, a energia de ultrassonicação não tem influência em tal parâmetro. Além disso, para as pastas com NTC, verifica-se que quanto maior a energia aplicada, menor a trabalhabilidade. Isso ocorre porque uma maior energia de ultrassonicação promove uma melhor dispersão dos NTC, resultando em uma maior área superficial específica dos nanomateriais disponível para adsorção do aditivo superplastificante e, conseqüentemente, menor quantidade de aditivo livre para controlar a trabalhabilidade da pasta de cimento. Desta forma, para manter constante a trabalhabilidade das pastas com NTC em relação à referência, faz-se necessária a incorporação de uma quantidade adicional de aditivo.

A Tabela 4 resume os principais trabalhos existentes na literatura que avaliaram as propriedades reológicas de matrizes cimentícias com NTC. De acordo com Jiang *et al.* (2018), a tensão de escoamento corresponde à mínima tensão de cisalhamento necessária para que o material inicie o fluxo e a deformação, sendo decorrente das forças adesivas e friccionais entre

as partículas. Desta maneira, o valor da tensão de escoamento é diretamente relacionado com a trabalhabilidade das pastas de cimento Portland. Já a viscosidade plástica, também conhecida como resistência ao fluxo, influencia a velocidade de fluxo do fluido quando a tensão de cisalhamento é superior à tensão de escoamento. De maneira geral, são observados acréscimos nas tensões de escoamento e dinâmica e na viscosidade das matrizes cimentícias com o aumento do teor de NTC. Os estudos apresentados na Tabela 4 mostram aumentos na tensão de escoamento e na viscosidade de até 550% e 666%, respectivamente, em comparação com a matriz de referência, ou seja, sem a adição de NTC. Esse comportamento, relativo à incorporação dos NTC, pode ser atribuído à três aspectos: i) à natureza nanométrica dos NTC que apresentam dimensões inferiores às partículas de cimento, o que promove um efeito de preenchimento, reduzindo os espaços entre as partículas e aumentando a probabilidade de colisão entre estas; ii) à elevada área superficial específica dos nanomateriais, o que aumenta a demanda de água necessária para cobrir e molhar a superfície das nanopartículas, impactando na redução da água de lubrificação das partículas de cimento e no conseqüente aumento da fricção entre estas (JIANG *et al.*, 2018); e iii) à aglomeração dos NTC. Além disso, como pode ser observado na Tabela 4, os estudos ainda são escassos e diversos aspectos ainda precisam ser avaliados, como a influência das características dos NTC como dimensões, tipo de funcionalização, dentre outros.

Tabela 4 - Tabela resumo dos trabalhos que avaliaram as propriedades reológicas de matrizes cimentícias com a incorporação de NTC

Referência	Matriz	a/c	Geometria	Ajuste curva de fluxo	Teor de NTC ^a (%)	Tensão de escoamento estática ^b (Pa)	Tensão de escoamento dinâmica ^b (Pa)	Viscosidade ^b (Pa.s)
Reales <i>et al.</i> (2018a)	Pasta	0.45	Vane	Bingham	REF	12.0	25.0	0.3
					0.01	12.5	30.0	0.2
					0.05	19.0	29.0	0.3
					0.15	73.0	75.0	1.1
					0.25	203.0	126.0	1.8
Reales <i>et al.</i> ^c (2018b)	Pasta	0.55	Vane	Bingham	REF - SDS	7.7 - 21.5	52.0 - 50.5	2.2 - 2.1
					0.15 + SDS	19.0 - 64.0	88.5 - 111.5	2.4 - 2.6
					REF - CPC	7.9 - 13.1	66.5 - 69.6	2.4 - 2.1
					0.15 + CPC	26.9 - 52.6	95.1 - 109.8	1.9 - 2.2
					REF - TX 100	5.8 - 14.7	46.7 - 38.1	2.0 - 0.8
					0.15 + TX 100	19.5 - 26.3	102.0 - 69.2	2.2 - 1.2
Ma <i>et al.</i> (2018)	Argamassa	0.50	Placas paralelas	Bingham	REF	-	49	1.8
					0.01	-	64	2.1
Jiang <i>et al.</i> (2018)	Pasta	0.20	Vane	Bingham modificado	REF	-	6.01	1.20
					0.1	-	16.18	7.59
					0.5	-	317.06	13.79
Farooq <i>et al.</i> (2020)	Argamassa	0.38	Não informado	Bingham	REF	-	15.5	44.0
					0.08	-	18.2	49.0
Skripiunas <i>et al.</i> (2020)	Pasta	0.30	Cilindros coaxiais	Herschel-Bulkley	REF	-	3.6	4.0
					0.00375	-	3.6	4.1
					0.0075	-	3.7	4.2
					0.015	-	3.6	4.2
					0.030	-	3.7	4.2
					0.060	-	3.9	4.3
					0.120	-	3.6	4.1
					0.240	-	4.2	4.1

^a Em relação à massa de cimento; ^b Valores estimados a partir dos gráficos; ^c Três tipos de surfactantes e diferentes concentrações foram avaliadas

Fonte: Elaborada pela autora

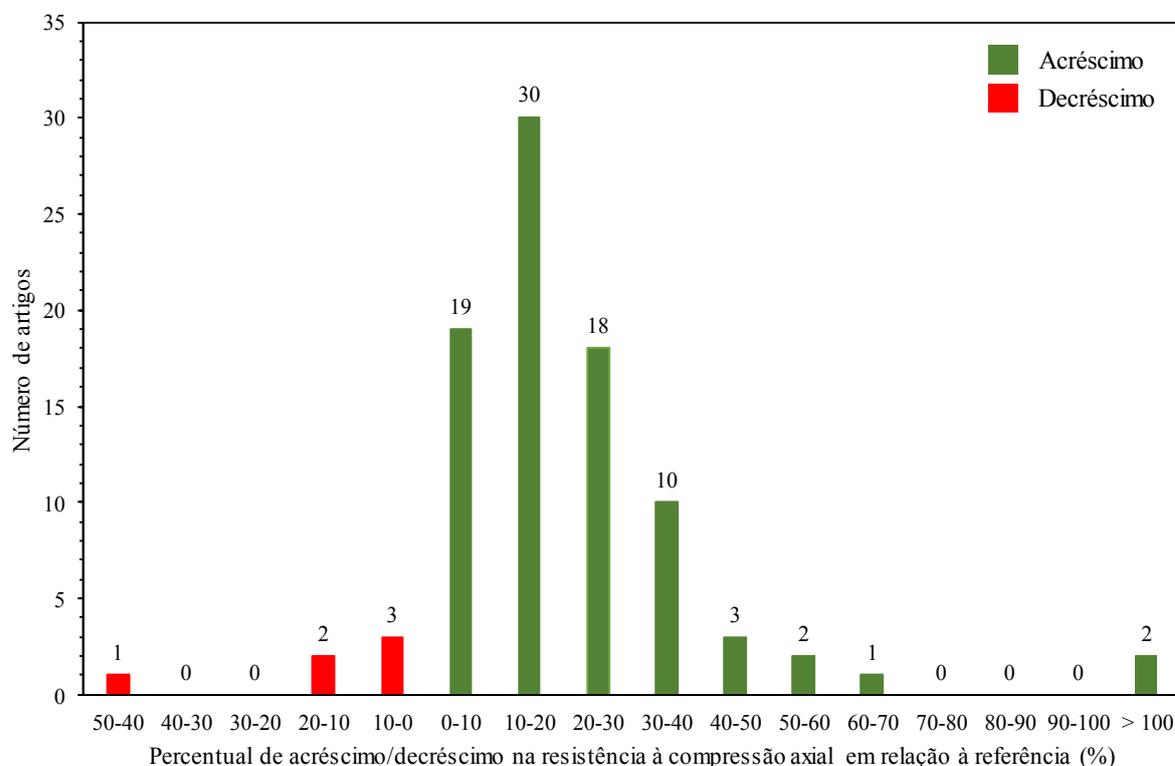
2.4 PROPRIEDADES NO ESTADO ENDURECIDO

Neste item serão abordadas as principais propriedades no estado endurecido de matrizes cimentícias com a incorporação de nanotubos de carbono, sendo estas: resistência à compressão axial, resistência à tração na flexão e módulo de elasticidade.

2.4.1 Resistência à compressão axial

Conforme mencionado anteriormente, a revisão sistemática de literatura realizada teve como um dos principais objetivos elucidar a influência da incorporação de nanotubos de carbono na resistência à compressão axial de matrizes cimentícias. Desta maneira, na Figura 6 é apresentado um levantamento do percentual de acréscimo/decréscimo na resistência à compressão axial aos 28 dias dos artigos da revisão de literatura que avaliaram essa propriedade. Dos 99 artigos englobados na revisão, 91 deles apresentaram resultados de resistência à compressão aos 28 dias de idade. Deste total, aproximadamente 94% dos artigos reportaram incrementos na resistência à compressão com a incorporação de NTC, enquanto, em apenas 6% destes artigos foram observadas resistências inferiores em relação à matriz de referência. É importante destacar que neste levantamento foram consideradas as configurações com os melhores desempenhos, ou seja, os teores de nanotubos de carbono que promoveram os maiores incrementos em relação à referência e, nos casos em que o desempenho foi negativo, as configurações que geraram os menores decréscimos na resistência à compressão.

Figura 6 - Percentual de acréscimo/decréscimo na resistência à compressão axial em relação à referência aos 28 dias dos resultados apresentados nos 91 artigos encontrados na revisão de literatura



Fonte: Elaborada pela autora

Através da análise da Figura 6, constata-se que apenas 6 artigos reportaram decréscimos na resistência à compressão em relação às respectivas referências (MENDOZA-REALES *et al.*, 2016; HONGYU *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2017; SZELAG, 2017; WANG *et al.*, 2019). Mendoza-Reales *et al.* (2016) incorporaram um teor de 0,115% de NTC em relação à massa de cimento em argamassas de cimento Portland, aplicando o processo de ultrassonicação para a dispersão dos nanomateriais em conjunto com a utilização de aditivo a base de policarboxilato. Zhou *et al.* (2017) incorporaram um teor de NTC de 0,04% em relação à massa de cimento em pastas de cimento Portland, dispersando os nanomateriais através do processo de ultrassonicação, sem a utilização de surfactante para facilitar a dispersão. De acordo com Mendoza-Reales *et al.* (2016) e Zhou *et al.* (2017), a redução na resistência à compressão observada pode ser atribuída à aglomeração dos NTC.

Já o desempenho negativo observado por Hongyu *et al.* (2017) pode ser associado ao elevado percentual de NTC e ao processo de dispersão utilizado, visto que foi adicionado um teor de 1,5% de NTC em relação à massa de cimento e o nanomaterial foi acrescentado diretamente ao cimento e misturado a seco por apenas 5 minutos, sem a utilização de dispersante. Mesmo nas demais configurações avaliadas por tais autores, correspondentes a pastas compostas por 1,5% de NTC e três tipos diferentes de dispersantes, sendo estes: dodecil sulfonato de sódio (SDS), Tween-20 e Triton x-100, submetidas ao procedimento de ultrassonicação para a dispersão dos nanomateriais em água previamente à adição ao cimento, os autores constataram reduções na resistência à compressão ainda mais expressivas em comparação ao sistema em que foi empregada a dispersão a seco dos NTC. De acordo com Hongyu *et al.* (2017), isso pode ser consequência da incorporação de ar causada pelos dispersantes utilizados. De maneira semelhante, Kim *et al.* (2017) também utilizaram um elevado percentual de NTC (0,5% em relação à massa de cimento) e um procedimento de mistura a seco do cimento e dos NTC, sem a aplicação de ultrassonicação, o que pode justificar o decréscimo na resistência à compressão axial em relação à pasta de cimento Portland de referência.

Szelag (2017) produziu pastas de cimento Portland com um teor de 0,1% de NTC em relação à massa de cimento, empregando para a dispersão a ultrassonicação em conjunto com um surfactante a base de SDS. A redução na resistência à compressão das pastas com a adição de NTC é função, de acordo com o autor, da incorporação de ar proveniente da utilização do surfactante, o que impacta diretamente no aumento a porosidade da matriz cimentícia. Já, de acordo com Wang *et al.* (2019), a redução na resistência à compressão que foi observada na

pesquisa de tais autores pode estar relacionada à baixa dispersão dos NTC-OH (0,5% em relação à massa de cimento) em concretos. Devido a isso, os autores mencionam que o efeito da adição de NTC em concretos ainda não é consistente, demandando novos estudos a respeito do assunto.

Ainda de acordo com a Figura 6, constata-se que 74% dos 91 artigos analisados reportaram incrementos na resistência à compressão axial aos 28 dias dentro do intervalo de 0 a 30%, com uma concentração de trabalhos na faixa de incremento de 10 a 20%. Além disso, em aproximadamente 19% dos trabalhos verificou-se incrementos superiores ou iguais a 30%. Nesse contexto, Reales e Toledo Filho (2017) mencionam que os acréscimos na resistência à compressão devido à incorporação de NTC usualmente são explicados pelo efeito de nucleação. Já os decréscimos, entre outros fatores, são atribuídos à competição entre os NTC e as partículas de cimento por aditivos superplastificantes, à aglomeração dos NTC, à adsorção da água de mistura nos grupos hidrofílicos presentes na superfície dos NTC e, por fim, ao tipo de agente de dispersão utilizado, visto que pode afetar as reações de hidratação do cimento (REALES; TOLEDO FILHO, 2017).

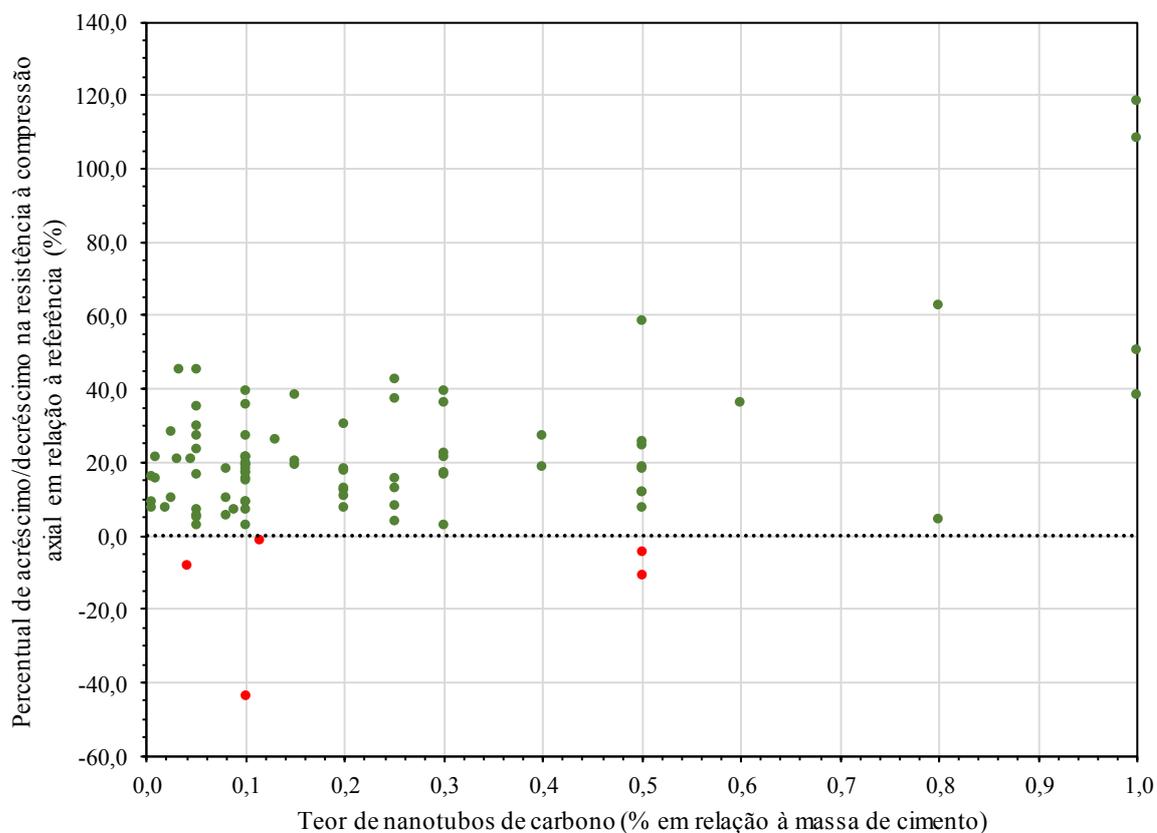
De acordo com Liew *et al.* (2016), existem quatro mecanismos principais relacionados ao reforço dos NTC em matrizes cimentícias:

- os NTC têm a capacidade de colmatar os poros com dimensões na faixa de 10 – 10³ nm com produtos de hidratação. Esse efeito promove uma eficiente transferência de carga da matriz para os NTC, retardando o desenvolvimento de fissuras em escala nanométrica e dificultando a formação de microporos. Xu *et al.* (2015) verificaram que a adição de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em pastas de cimento Portland ligeiramente reduziu a porosidade e o volume total de poros da matriz. Para as pastas com 0,0%, 0,1% e 0,2% de NTC em relação à massa de cimento, a porosidade total observada foi de 21,9%, 21,1% e 20,9%, respectivamente. Porém estes resultados devem ser analisados com cuidado, uma vez que as diferenças na porosidades total não são expressivas e podem estar associadas à variabilidade do ensaio. Além disso, verificou-se uma tendência de redução do tamanho dos poros com o aumento do teor de NTC, assim como uma redução significativa dos poros maiores que 50 nm;
- os NTC reduzem a nano porosidade da matriz cimentícia através do preenchimento dos espaços entre o gel de hidratos;

- a presença de NTC pode modificar a microestrutura dos produtos de hidratação. Barbhuiya e Chow (2019), no ensaio de nanoindentação, observaram que a adição de NTC aumentou a quantidade de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) de alta densidade, em comparação com o percentual de C-S-H de baixa densidade;
- os NTC podem atuar como agentes de nucleação para o gel de C-S-H.

Outro aspecto que deve ser levado em consideração em relação ao efeito dos NTC nas propriedades mecânicas de matrizes de cimento Portland, diz respeito ao teor de NTC utilizado, uma vez que existe uma tendência de aglomeração deste nanomaterial a partir de um percentual ótimo. Nesse sentido, conforme mencionado anteriormente, na revisão de literatura deste trabalho foram selecionados os teores de NTC que promoveram os maiores incrementos na resistência à compressão axial aos 28 dias. Isto posto, na Figura 7 é apresentado um gráfico que relaciona o teor de adição de NTC com os acréscimos/decréscimos na resistência à compressão reportados nos 91 artigos que avaliaram tal propriedade mecânica. Verifica-se que há uma tendência de concentração de pontos nos teores de adição de até 0,1% de NTC em relação à massa de cimento. Do total de 91 trabalhos, em aproximadamente 50% deles o teor ótimo de NTC observado encontra-se dentro deste intervalo. Tal constatação vai ao encontro do reportado por Reales e Toledo Filho (2017). Estes autores mencionam que os teores ótimos de NTC usualmente encontram-se abaixo de 0,1% em relação à massa de cimento.

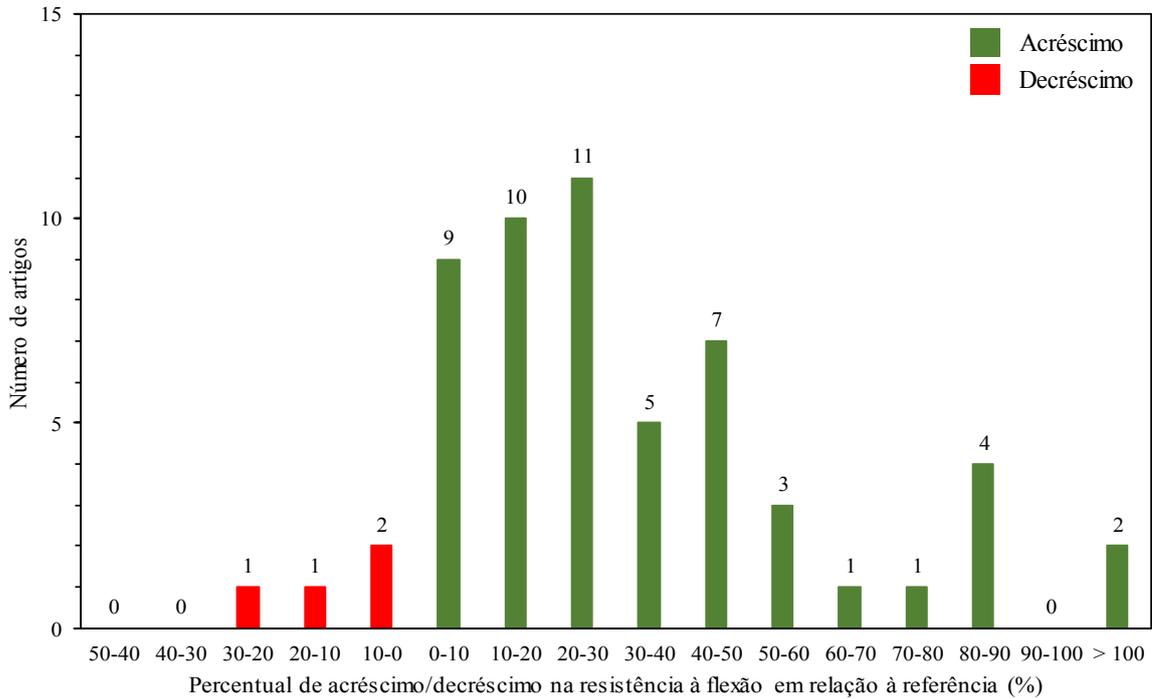
Figura 7 – Relação entre o teor de NTC e o percentual de acréscimo/decréscimo na resistência à compressão axial em relação à referência



2.4.2 Resistência à tração na flexão

Na Figura 8 é apresentado um levantamento do percentual de acréscimo/decréscimo na resistência à flexão aos 28 dias dos artigos analisados na revisão de literatura que avaliaram esta propriedade. Dos 99 artigos englobados na revisão, 57 deles apresentaram resultados de resistência à flexão aos 28 dias de idade. Deste total, aproximadamente 92% dos artigos reportaram incrementos na resistência à flexão com a incorporação de NTC, enquanto que, em apenas 8% destes artigos foram observadas resistências inferiores em relação à matriz de referência. É importante destacar que neste levantamento foram consideradas as configurações com os melhores desempenhos, ou seja, os teores de nanotubos de carbono que promoveram os maiores incrementos em relação à referência e, nos casos em que o desempenho foi negativo, as configurações que geraram os menores decréscimos na resistência à flexão.

Figura 8 - Percentual de acréscimo/decréscimo na resistência à flexão em relação à referência aos 28 dias dos resultados apresentados nos 57 artigos encontrados na revisão de literatura



Fonte: Elaborada pela autora

Conforme representado na Figura 8, apenas quatro trabalhos reportaram prejuízos à resistência à flexão decorrentes da incorporação de NTC em matrizes de cimento Portland (MENDOZA-REALES *et al.*, 2016; TRAGAZIKIS *et al.*, 2016; SZELAG, 2017; WANG *et al.*, 2019). Mendoza-Reales *et al.* (2016) atribuem esse resultado à tendência de aglomeração dos NTC. Szelag (2017) e Tragazikis *et al.* (2016) conferem este comportamento à maior porosidade das pastas compostas por NTC devido à incorporação de ar decorrente do dispersante utilizado, que no primeiro caso citado era a base de SDS e, no segundo, a base de policarboxilato. Já Wang *et al.* (2019) mencionam problemas na dispersão dos NTC funcionalizados com o grupo hidroxila.

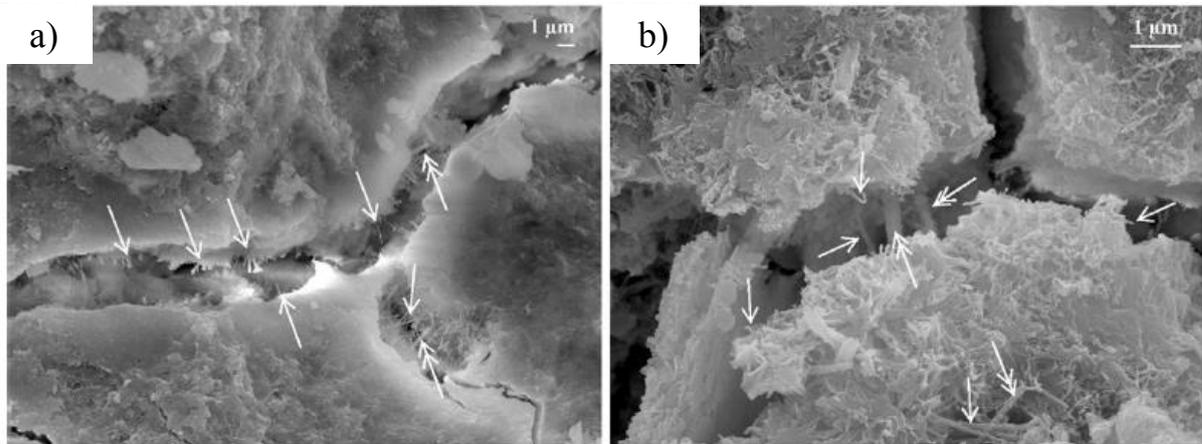
Em contrapartida, de maneira geral, os NTC são eficientes no incremento da resistência à flexão de matrizes cimentícias. Há uma concentração de trabalhos que reportaram acréscimo de até 50% nesta propriedade, com um percentual de aproximadamente 74% do total de trabalhos, conforme resultados apresentados na Figura 8. Em comparação com os resultados de resistência à compressão, os quais encontram-se mais concentrados nas faixas de incremento de até 30%, percebe-se que há uma tendência de maiores incrementos no que tange à resistência à flexão, indicando que o efeito dos NTC é superior em tal propriedade. Reales e Toledo Filho (2017) mencionam que os resultados de resistência à flexão são mais homogêneos em

comparação com os de resistência à compressão, e que a maioria deles exibem incrementos na carga e deformação máximas.

Nesse contexto, Sedaghatdoost e Behfarnia (2018) avaliaram a resistência à flexão de argamassas de cimento Portland com a adição de NTC de paredes múltiplas em percentuais de 0%, 0,05%, 0,1% e 0,15% em relação à massa de cimento. O nanomaterial em questão foi disperso através da técnica de ultrassonicação em combinação com a utilização de aditivo superplastificante a base de policarboxilato. Aos 28 dias, verificou-se que todas as configurações compostas por NTC apresentaram resistências à flexão superiores à referência. A referência apresentou resistência de 6,49 MPa, e as argamassas com percentuais de NTC de 0,05%, 0,1% e 0,15% valores de 7,06 MPa, 7,22 MPa e 6,81 MPa, respectivamente. Segundo Sedaghatdoost e Behfarnia (2018), as maiores resistências à flexão das argamassas com NTC podem ser atribuídas à contribuição física dos NTC devido ao preenchimento dos poros e a consequente redução da porosidade da matriz cimentícia. Desta forma, Naeem *et al.* (2017) mencionam ainda que os NTC dispersos agem ligando as microfissuras e atuam restringindo a propagação de fissuras, o que melhora as propriedades mecânicas dos compósitos cimentícios.

Hawreen *et al.* (2018) incorporaram 0,05% de NTC funcionalizados com os grupos carboxila e hidroxila (em relação à massa de cimento) em argamassas de cimento Portland com relação a/c de 0,5, constatando incrementos na resistência à flexão aos 28 dias de aproximadamente 15% para ambos os tipos de NTC incorporados. Para comprovar as alterações na microestrutura das argamassas, os autores analisaram as matrizes cimentícias no microscópio eletrônico de varredura. As micrografias obtidas pelos autores são apresentadas na Figura 9. Constatou-se que os NTC, de maneira geral, se encontram bem dispersos na matriz e que, em ambos os casos, o mecanismo de ligação de fissuras promovido por esses nanomateriais é identificado, conforme evidenciado na Figura 9.

Figura 9- Micrografia de argamassas de cimento Portland com relação a/c de 0,5 e 0,05% de NTC em relação à massa de cimento a) NTC funcionalizado com COOH e b) NTC funcionalizado com OH (a seta simples indica o NTC e a seta dupla a etringita)

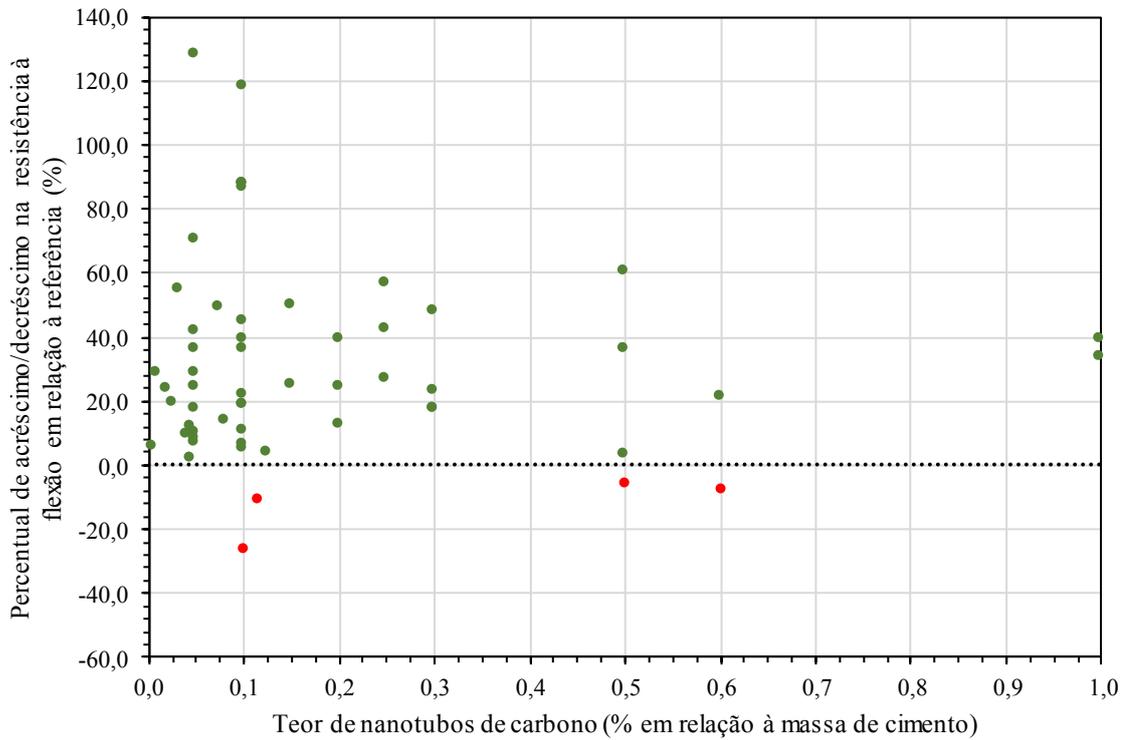


Fonte: Hawreen *et al.* (2018)

De acordo com Hawreen *et al.* (2018), em fissuras com pequenas aberturas, os NTC são capazes de transferir de maneira efetiva as cargas através desses espaços. Contudo, é importante salientar que este mecanismo ocorre apenas em fissuras com aberturas de cerca de 1 µm de largura. Além disso, os autores também observaram quantidades de etringita superiores nas argamassas com NTC funcionalizados com os grupos COOH e OH, o que ocorre em função do tratamento ácido que pode resultar em íons sulfato remanescentes na superfície dos nanotubos. A presença de cristais de etringita nas matrizes com NTC funcionalizados com COOH e OH justifica incrementos inferiores nas propriedades mecânicas em comparação a aquelas com NTC não funcionalizados, uma vez que os cristais de etringita podem causar descolamentos localizados e reduções na resistência da matriz.

Na Figura 10 é apresentado o gráfico que relaciona o teor de adição de NTC com os acréscimos/decréscimos na resistência à flexão reportados nos 57 artigos que avaliaram tal propriedade mecânica na revisão sistemática de literatura. Verifica-se que há uma tendência de concentração de pontos para teores de NTC de até 0,1% em relação à massa de cimento. Do total de 57 trabalhos, em aproximadamente 61,4% o teor ótimo de NTC observado foi de até 0,1%. Essa tendência também foi observada para a resistência à compressão, o que indica uma faixa de adição ótima no que tange às propriedades mecânicas de compósitos de cimento Portland com NTC.

Figura 10 - Relação entre o teor de NTC e o percentual de acréscimo/decréscimo na resistência à flexão em relação à referência



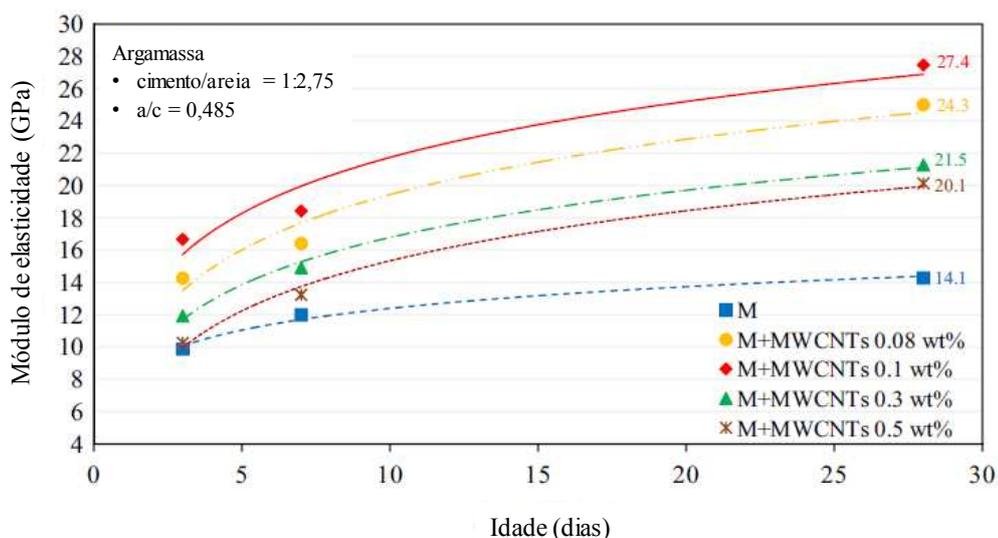
Fonte: Elaborada pela autora

Diante do exposto, no que se refere ao efeito da incorporação de nanotubos de carbono nas resistências à compressão e flexão de matrizes cimentícias, é possível concluir que este tipo de nanomaterial promove um efeito positivo em tais propriedades, desde que devidamente disperso. Além disso, considerando as excelentes propriedades dos nanotubos de carbono, constata-se que existe um potencial para maiores incrementos nestas propriedades mecânicas. Nesse âmbito, fica claro que as pesquisas devem focar em maneiras de melhorar a dispersão dos NTC e a interface com a matriz, assim como minimizar o efeito negativo de incorporação de ar decorrente da utilização de dispersantes/surfactantes que visam auxiliar na dispersão dos nanomateriais. Desta maneira, a funcionalização dos nanotubos de carbono com silanos pode ser uma alternativa para a obtenção de efeitos mais significativos da incorporação destes nanomateriais nas propriedades mecânicas. Isso porque, é importante levar em consideração que para viabilizar a aplicação deste nanomaterial dado o seu elevado custo, é fundamental a obtenção de incrementos significativos nas propriedades mecânicas e de durabilidade de matrizes cimentícias.

2.4.3 Módulo de elasticidade

De maneira análoga às demais propriedades mecânicas já discutidas anteriormente, a incorporação de NTC em matrizes de cimento Portland também promove incrementos no módulo de elasticidade (QISSAB; ABBAS, 2016; KONSTA-GDOUTOS *et al.*, 2017b; AHMED *et al.*, 2018). Na Figura 11 são apresentados os resultados encontrados por Danoglidis *et al.* (2016) para o módulo de elasticidade de argamassas de cimento Portland (a/c de 0,485 e proporção de cimento:areia de 1:2,75) com teores de NTC de paredes múltiplas de 0,08%, 0,1%, 0,3% e 0,5% em relação à massa de cimento. Os autores dispersaram o nanomaterial pelo método de ultrassonicação em combinação com a utilização de aditivo superplastificante. Verifica-se que para todos os teores de NTC avaliados pelos autores houve acréscimos no módulo de elasticidades aos 3, 7 e 28 dias. Aos 28 dias, o módulo de elasticidade das argamassas reforçadas com 0,08%, 0,1%, 0,3% e 0,5% de NTC exibiram módulo de elasticidade 72%, 94%, 52% e 42% superiores em relação à referência, respectivamente. Tais acréscimos para a resistência à flexão aos 28 dias foram de 73%, 87%, 52% e 46%, respectivamente. Já para a resistência à compressão axial aos 28 dias foram de apenas 6%, 7%, 8% e 11%, respectivamente. Isto posto, os autores mencionam que, em comparação com o módulo de elasticidade e a resistência à flexão, a resistência à compressão das argamassas com a incorporação de NTC não é afetada de maneira tão significativa.

Figura 11 - Módulo de elasticidade das argamassas de referência e reforçadas com 0,08%, 0,1%, 0,3% e 0,5% de NTC em relação à massa de cimento



Fonte: Adaptada, Danoglidis *et al.* (2016)

Segundo Danoglidis *et al.* (2016), assumindo uma dispersão perfeita, o módulo de elasticidade das argamassas com a adição de NTC está diretamente relacionado com a contagem dos NTC, ou seja, com o número de fibras em um volume unitário da matriz de argamassa. Na Tabela 5 são apresentados os valores da contagem de NTC realizada de acordo com a ACI 544.1 R-96 (ACI, 1996) para as argamassas moldadas com 0,08%, 0,1%, 0,3% e 0,5% de NTC. Como pode ser observado na tabela em questão, há um aumento expressivo na contagem de NTC para os teores de 0,3% e 0,5%, o que justifica os menores incrementos no módulo de elasticidade de tais sistemas, em comparação com as argamassas com 0,08% e 0,1% de NTC. Nesse âmbito, os autores mencionam que pequenos aglomerados de nanotubos resultam em uma distribuição não uniforme dos nanomateriais na matriz e a existência de áreas com alta concentração de tensões, o que reduz a resistência e a rigidez do compósito.

Tabela 5 - Contagem de NTC nas argamassas com teores de 0,08%, 0,1%, 0,3% e 0,5% de NTC em relação à massa de cimento

Argamassa	Contagem NTC
M	-
M + MWCNT 0,08 wt%	2,89E+11
M + MWCNT 0,1 wt%	3,61E+11
M + MWCNT 0,3 wt%	1,083E+12
M + MWCNT 0,5 wt%	1,805E+12

Fonte: Adaptada, Danoglidis *et al.* (2016)

Konsta-Gdoutos *et al.* (2017b), para pastas de cimento Portland com adições de 0,1% e 0,5% de NTC em relação à massa de cimento, verificaram incrementos de até 94,3% no módulo de elasticidade aos 28 dias em relação à referência. Nesse contexto, embora sigam a mesma tendência de comportamento identificada por Danoglidis *et al.* (2016) e Konsta-Gdoutos *et al.* (2017b), os resultados obtidos por Qissab e Abbaj (2016) e Ahmed *et al.* (2018) não são tão expressivos. Qissab e Abbaj (2016) observaram que concretos com a adição de nanotubos longos (diâmetro menor que 8 nm) e curtos (diâmetro entre 20 e 30 nm), em concentrações de 0,03%, 0,045% e 0,6% em relação à massa de cimento, resultaram em valores de módulo de elasticidade estático aos 28 dias até 16% superiores à referência. Já Ahmed *et al.* (2018) avaliaram o módulo de elasticidade dinâmico de pastas com relações a/c de 0,35 e 0,45, com NTC com diferentes características e teores em relação à massa de cimento entre 0,05% e 1,0%, constatando, para a idade de 28 dias, acréscimos de até 15,6% em tal propriedade em relação ao traço de referência.

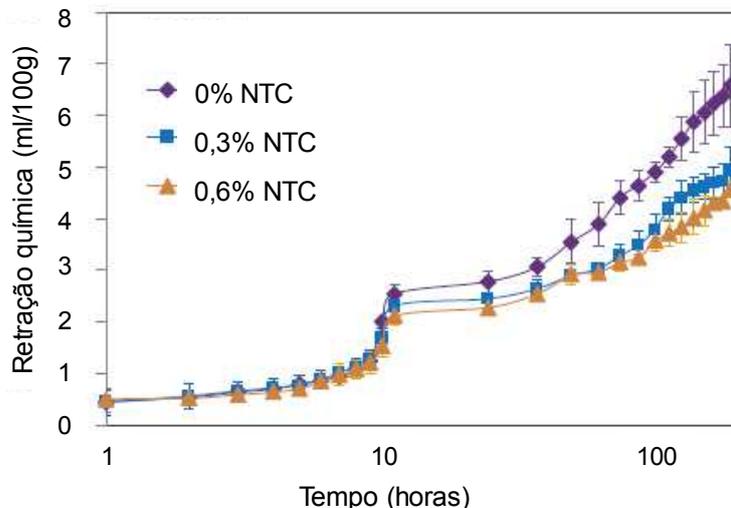
2.5 DURABILIDADE

Segundo Reales e Toledo Filho (2017) há uma carência de trabalhos que avaliaram a durabilidade de compósitos cimentícios com nanotubos de carbono, evidenciando a necessidade de mais estudos nessa área. Na literatura existente, a durabilidade de compósitos de cimento Portland com NTC usualmente é direcionada para três parâmetros, sendo estes: propriedades de transporte da matriz cimentícia, estabilidade térmica e corrosão de armaduras. Diante do exposto, nos subitens a seguir, algumas das propriedades de matrizes cimentícias com a incorporação de NTC no tocante à durabilidade serão discutidas.

2.5.1 Retração

Tafesse e Kim (2019) avaliaram as retrações química, autógena e por secagem de pastas de cimento Portland com a incorporação de percentuais de NTC de paredes múltiplas de 0%, 0,3% e 0,6% em relação à massa de cimento. As pastas eram compostas por um percentual de sílica ativa de 10% e foram moldadas com duas relações a/c, sendo estes valores de 0,25 e 0,4 (para a relação a/c = 0,25 foi necessária a utilização de um aditivo superplastificante para garantir a trabalhabilidade das misturas). Os NTC foram adicionados diretamente ao cimento e sílica ativa, homogeneizados em um misturador padrão por um período de 3 min e, posteriormente, adicionados à água da mistura. Na Figura 12 são apresentados os valores de retração química até a idade de 7 dias para as pastas com relação a/c de 0,4, a qual foi avaliada pelo método volumétrico preconizado pela ASTM C 1608 (ASTM, 2017). Como pode ser observado, há uma redução da retração química com a presença dos NTC. Aos 7 dias, enquanto a retração química da pasta de controle foi de 6,57 ml/100 g de cimento, para a pasta com 0,6% de NTC foi de 4,58 ml/100g de cimento. De acordo com Tafesse e Kim (2019), esses resultados podem ser interpretados como uma redução na hidratação das pastas de cimento em função da presença dos NTC.

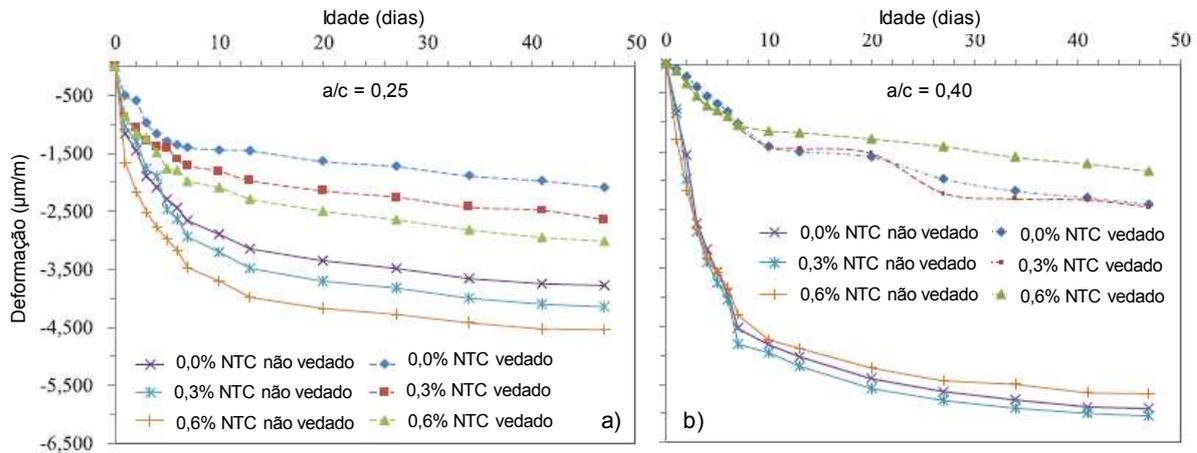
Figura 12 - Retração química das pastas com teores de NTC de 0%, 0,3% e 0,6% em relação à massa de cimento e relação a/c de 0,4



Fonte: Adaptada, Tafesse e Kim (2019)

Na Figura 13 são apresentados os resultados obtidos por Tafesse e Kim (2019) para as retrações autógena e por secagem. A deformação linear das barras com e sem vedação indicam as retrações autógena e por secagem, respectivamente. Para a relação a/c de 0,25, as retrações autógena e por secagem foram superiores nas pastas com a incorporação de NTC. Aos 47 dias, a retração autógena aumentou de 2000 $\mu\text{m}/\text{m}$ para 3000 $\mu\text{m}/\text{m}$, quando o teor de NTC aumentou de 0% para 0,6%. A mesma tendência foi verificada para a retração por secagem, onde verificou-se uma deformação de 3800 $\mu\text{m}/\text{m}$ para a pasta de referência e de 4500 $\mu\text{m}/\text{m}$ para a pasta com um teor de 0,6% de NTC. Souza *et al.* (2017) encontraram resultados semelhantes avaliando as retrações autógena e por secagem de argamassas de reparo com a adição de dois tipos de NTC de paredes múltiplas de diferentes procedências (0,3% em relação à massa de cimento), dispersados por ultrassonicação. De acordo com tais autores, a maior retração autógena associada a incorporação dos NTC pode ser explicada pelo fato de que os nanotubos de carbono podem reduzir a porosidade da pasta de cimento, embora possivelmente aumentem o efeito da pressão capilar (SOUZA *et al.*, 2017). Já no caso da retração por secagem, Souza *et al.* (2017) mencionam que esse fenômeno ocorre em função do aumento da pressão negativa nos poros capilares com a perda de umidade para o ambiente, e que a adição dos NTC contribui para a ocorrência deste fenômeno, isto porque há uma redução dos poros capilares e um aumento da interconectividade entre eles. Por outro lado, conforme pode ser observado na Figura 13b, para a relação a/c = 0,4 não foram observadas alterações dimensionais significativas nos compósitos cimentícios com NTC. Segundo Tafesse e Kim (2019), esse comportamento é sustentado pela constância do volume total de poros das pastas com relação a/c = 0,4.

Figura 13 – Variação dimensional associada às retrações autógena e por secagem das pastas de cimento Portland com relações a/c de 0,25 e 0,4 e teores de NTC de 0%, 0,3% e 0,6% em relação à massa de cimento



Fonte: Adaptada, Tafesse e Kim (2019)

Em contrapartida, Ahmed *et al.* (2018) e Li *et al.* (2015) verificaram que a adição de nanotubos de carbono reduziu a retração por secagem de compósitos cimentícios. Nesse âmbito, Ahmed *et al.* (2018) observaram reduções na retração por secagem a longo prazo (365 dias) de até 87% em relação à referência, independentemente do tipo de nanotubo e relação a/c. Os autores avaliaram pastas de cimento Portland com relações a/c de 0,35 e 0,45 com a adição de três diferentes tipos de nanotubos de carbono comerciais, com diferentes tipos de funcionalização e fatores de forma, os quais foram dispersados por ultrassonicação e adicionados na matriz em percentuais entre 0,1% e 1% em relação à massa de cimento. Acredita-se que a presença dos NTC pode contribuir para a redução das fontes de retração em decorrência dos efeitos de nucleação e ligação. Além disso, em função do reduzido diâmetro, os NTC tendem a reduzir a porosidade entre os produtos de hidratação e, conseqüentemente, a retração. Os autores citam ainda que a redução na retração com a incorporação de NTC é mais significativa em idades iniciais (até 7 dias), o que possivelmente pode ser justificado pela aceleração do processo de hidratação em função da presença de NTC, o que torna a pasta de cimento mais rígida e com uma restrição maior às deformações por retração em idades precoces (AHMED *et al.*, 2018).

Li *et al.* (2015) investigaram a retração por secagem de argamassas de cimento Portland com um teor de NTC de paredes múltiplas funcionalizados com o grupo carboxila de 0,3% em relação à massa de cimento, traço de 1:1 e relação a/c de 0,45. Os NTC foram adicionados diretamente no cimento, e o material foi disperso em um moinho de bolas por 30 minutos a uma velocidade de 200 rpm. Verificou-se que a taxa de desenvolvimento de retração da argamassa com NTC é inferior à referência. Aos 6 dias, a retração da argamassa de controle

foi de 0,112% e da argamassa com 0,3% de NTC de 0,085%, o que corresponde a uma redução de aproximadamente 32%. Os autores explicam o mecanismo de redução da retração em função da redução da migração de umidade e refinamento da estrutura de poros, visto que os NTC reduziram os caminhos de evaporação e a taxa de perda de água e aumentaram a quantidade de C-S-H de alta densidade.

Diante do exposto, os resultados de retração de compósitos cimentícios com a incorporação de NTC são contraditórios. Nesse âmbito, Rashad (2017) destaca que ainda são necessários mais estudos e investigações a respeito do assunto para elucidar o efeito do nanomaterial em questão no que tange às retrações química, autógena e por secagem. Adicionalmente, é importante mencionar que, como evidenciado na Tabela 3, a qual apresenta as características das matrizes cimentícias com NTC dos trabalhos que compõe a revisão sistemática de literatura que originou este capítulo, a grande maioria das pesquisas utilizaram relações a/c iguais ou superiores a 0,4. Para essa faixa de relação a/c a retração autógena não é tão significativa (AITCIN, 2016; NEVILLE, 2016), o que pode indicar que, num primeiro momento, os trabalhos devem focar na avaliação da retração por secagem, justamente em função das características das matrizes cimentícias que vem sendo avaliadas na literatura.

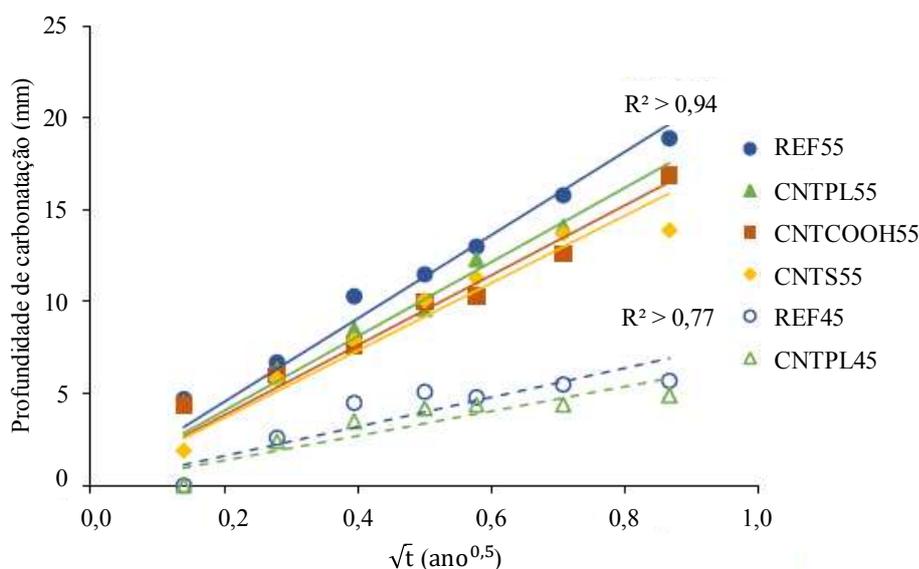
2.5.2 Carbonatação, penetração de cloretos e corrosão de armaduras

Na pesquisa de Carriço *et al.* (2018) foram avaliadas as resistências à carbonatação e à penetração de cloretos de concretos de cimento Portland com a adição de três tipos de NTC de paredes múltiplas, denominados de CNTPL (nanotubo não funcionalizado na forma de pó), CNTCOOH (nanotubo funcionalizado com o grupo carboxila na forma de pó) e CNTSS (nanotubo não funcionalizado em suspensão aquosa). Os autores, em um estudo prévio à pesquisa em questão, constataram que o percentual ótimo de NTC para os tipos CNTPL e CNTCOOH era de 0,05% em relação à massa de cimento e, para o tipo CNTSS, de 0,1% em relação à massa de cimento. Como o nanotubo CNTSS foi fornecido em suspensão aquosa já estabilizada, o procedimento de dispersão de ultrassonicação foi aplicado apenas para os tipos CNTPL e CNTCOOH em conjunto com um aditivo superplastificante à base de policarboxilato. Os concretos foram moldados com relações a/c de 0,45 e 0,55. A resistência à carbonatação foi avaliada através de um ensaio acelerado, com duração de 270 dias, sendo a profundidade de carbonatação determinada pela aspersão de uma solução de fenolftaleína sob a superfície dos corpos de prova de concreto imediatamente após a quebra. Já o coeficiente de carbonatação foi

obtido através da aplicação da 1ª Lei de Fick de difusão. Por fim, a resistência à penetração de cloretos foi avaliada pelo ensaio de migração de cloretos, de acordo com o preconizado na norma NT Build 492 (1999).

Os resultados da profundidade de carbonatação observados por Carriço *et al.* (2018) são apresentados na Figura 14. É possível observar que a incorporação dos NTC melhorou a resistência à carbonatação dos concretos independente da relação a/c e do tipo de nanotubo utilizado. Os autores reportaram reduções no coeficiente de carbonatação na faixa de 12 – 16% em relação à referência. De acordo com Carriço *et al.* (2018), os NTC podem contribuir para a ligação de microfissuras, na retenção da propagação de fissuras e na redução da largura dessas aberturas, o que impacta diretamente na redução da conectividade dos poros e, conseqüentemente, na redução da difusão do gás carbônico (CO₂) no concreto.

Figura 14 - Profundidade de carbonatação *versus* raiz quadrada do tempo até 270 dias.



Fonte: Adaptada, Carriço *et al.* (2018)

Além disso, Carriço *et al.* (2018) destacam que os NTC funcionalizados com o grupo carboxila (CNTCOOH) apresentaram melhor desempenho no que tange à durabilidade em relação aos demais tipos de nanotubos avaliados na pesquisa. Nesse âmbito, Yan *et al.* (2016) constataram que os grupos carboxila existentes na superfície dos NTC funcionalizados podem atuar como agentes de controle de cristais do tipo carbonato de cálcio (CaCO₃) no processo de carbonatação, favorecendo a formação de cristais polimorfos, principalmente com a morfologia do tipo fusiforme, a qual, segundo os autores, pode melhorar a microestrutura da matriz. Os autores em questão avaliaram, frente ao procedimento de carbonatação acelerada, pastas de

cimento Portland com relações a/c 0,4, compostas por um percentual de NTC de 0,25% em relação à massa de cimento. Os nanotubos foram previamente dispersos em uma suspensão composta por água e aditivo superplastificante à base de policarboxilato através do procedimento de ultrassonicação. As resistências à flexão aos 56 dias das pastas de referência e com 0,25% de NTC não submetidas à carbonatação acelerada, foram de 6,2 MPa e 8,1 MPa, respectivamente. Estes valores foram de 7,0 MPa e 9,6 MPa, para as respectivas pastas submetidas a um processo de cura por 28 dias e de carbonatação acelerada por 28 dias. Nesse contexto, os resultados de resistência à flexão confirmam a teoria de que a morfologia de cristal de carbonato de cálcio formado nas pastas com NTC melhoram a microestrutura da matriz, o que reflete em resistências à flexão superiores após o processo de carbonatação (YAN *et al.*, 2016).

Já em relação aos resultados do ensaio de migração de cloretos, Carriço *et al.* (2018) observaram que a incorporação dos NTC levou a contribuições mais modestas na resistência à penetração de cloretos, independentemente do tipo de NTC e da composição do concreto. Os autores obtiveram uma redução máxima de 12% no coeficiente de difusão dos concretos com NTC em comparação à matriz de referência.

Contudo, de acordo com Reales e Toledo Filho (2017), quanto à corrosão das armaduras em compósitos cimentícios, verificou-se que a adição de NTC na matriz usualmente implica o desenvolvimento de níveis mais elevados de corrosão em condições agressivas, o que pode ser atribuído à menor resistividade da matriz. Nesse sentido, Wang *et al.* (2019) mencionam que, embora os NTC reduzam a porosidade e refinem a estrutura dos poros, ocasionam um acréscimo na condutividade elétrica no concreto. Os autores observaram que, para um concreto armado com 0,5% de NTC funcionalizado com o grupo hidroxila, o tempo necessário para o aparecimento de fissuras visíveis é inferior ao do concreto de controle no ensaio de corrosão acelerada. Além disso, foi observado que a corrente passante, a qual pode ser diretamente relacionada com a condutividade elétrica do concreto, é significativamente superior para o concreto com a incorporação de NTC-OH. Tal comportamento pode ser atribuído ao fato de que os NTC apresentam elevada condutividade elétrica, com valores semelhantes à condutividade de materiais metálicos (KIM *et al.*, 2018a).

2.5.3 Resistência à elevadas temperaturas

Baloch *et al.* (2018) verificaram as propriedades mecânicas residuais de um concreto com a incorporação de NTC após a exposição à altas temperaturas. Os autores utilizaram um percentual de NTC de 0,08% em relação à massa de cimento e a ultrassonicação como método de dispersão do nanomaterial. Em relação à resistência à compressão residual após os 400 °C, 600 °C e 800 °C, as amostras que continham NTC apresentaram perdas de resistência de 16%, 33% e 69%, respectivamente, e as amostras de controle, percentuais de 18%, 49% e 76%. Isto posto, os autores destacam o melhor desempenho dos concretos com NTC, principalmente na faixa de temperatura de 400 °C, o que pode ser atribuído ao efeito de ligação das fissuras proporcionado pelos NTC. Nesse contexto, pode-se dizer que há um consenso na literatura a respeito da influência dos NTC no que tange à resistência à elevadas temperaturas. Diversos estudos reportaram maiores resistências residuais à elevadas temperaturas dos compósitos cimentícios com NTC em relação às respectivas referências (EL-GAMAL *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2017; SEDAGHATDOOST; BEHFARNIA, 2018; NALON *et al.*, 2021). Nesse âmbito, Zhang *et al.* (2017) também observaram que o efeito dos NTC é mais expressivo aos 400 °C. A resistência à compressão residual da pasta de referência era de aproximadamente 32,5 MPa, enquanto, nas pastas com percentuais de 0,1% e 0,2% de NTC, em torno de 40 MPa. Este comportamento, segundo os autores, está associado ao potencial dos NTC atuarem como canais para liberar o vapor em alta pressão.

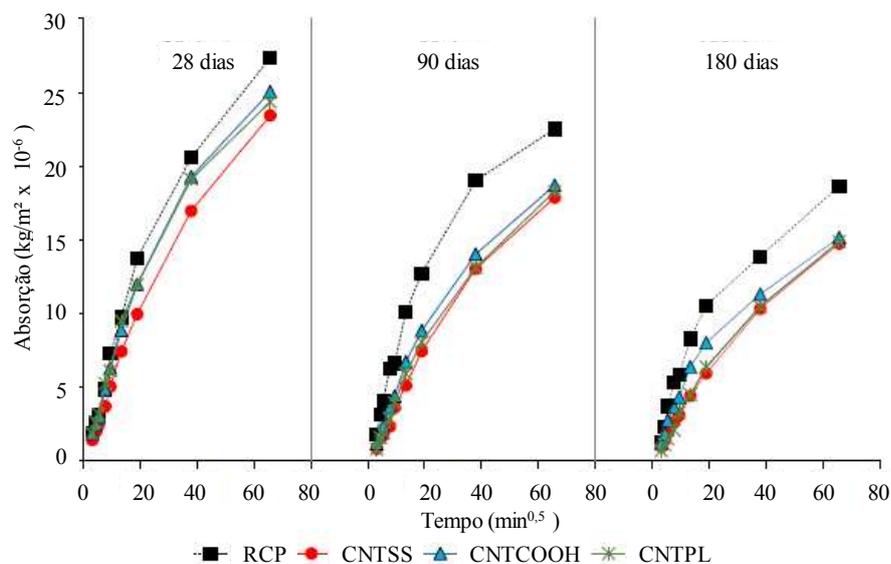
2.5.4 Absorção de água

Ahmed *et al.* (2018) e Wang *et al.* (2019) reportaram reduções na absorção de água por imersão em matrizes cimentícias com a adição de NTC. Na pesquisa de Wang *et al.* (2019), aos 28 dias, a absorção de água após 24 horas de imersão dos concretos de referência e com 0,5% de NTC foi de 5,4% e 4,0%, respectivamente, o que corresponde à uma redução de 26%. Ahmed *et al.* (2018) analisaram a absorção de água por imersão após 24 horas de pastas de cimento Portland com três diferentes tipos de NTC e teores do nanomaterial entre 0,05% e 0,1% em relação à massa de cimento nas idades de 28, 90 e 280 dias, constatando reduções na absorção de até 16%. Essa redução na absorção de água pode ser atribuída à maior densificação da matriz cimentícia com NTC, resultando em uma porosidade aberta total inferior em comparação com a matriz de referência (AHMED *et al.*, 2018).

Contudo, de acordo com Nochaiya e Chaipanich (2011), como os NTC promovem uma redução do número de mesoporos e não afetam significativamente a quantidade de macroporos, resultam em uma modesta redução da porosidade total. Nesse sentido, Ahmed *et al.* (2018) mencionam que já que a absorção de água por imersão avalia essencialmente a porosidade aberta total, o refinamento dos poros associado à redução do número de mesoporos não é tão significativo em tal ensaio, o que, de acordo com tais autores, justifica a baixa contribuição da incorporação dos NTC em matrizes cimentícias no que tange à absorção de água por imersão.

Quanto à absorção por capilaridade, o efeito dos NTC é mais expressivo em comparação com a absorção de água por imersão. Isto porque estes nanomateriais contribuem essencialmente para a redução dos mesoporos e promovem o refinamento da porosidade da matriz, uma vez que agem apenas a nível nanométrico (AHMED *et al.*, 2018). Na Figura 15 são apresentados os resultados de absorção capilar obtidos na pesquisa de Ahmed *et al.* (2018). Os autores moldaram pastas de cimento Portland com a adição de três tipos de NTC, sendo estes denominados de CNTSS (nanotubo não funcionalizado em suspensão aquosa), CNTPL (nanotubo não funcionalizado na forma de pó) e CNTCOOH (nanotubo funcionalizado com o grupo carboxila na forma de pó). Os nanotubos em suspensão foram fornecidos na forma dispersa. Já os nanotubos CNTPL e CNTCOOH foram dispersados pelo método de ultrassonicação.

Figura 15 - Absorção capilar de pastas de cimento de referência, com 0,1% de CNTSS, 0,05% de CNTPL e 0,05% de CNTCOOH aos 28, 90 e 180 dias



Fonte: Adaptada, Ahmed *et al.* (2018)

Como pode ser observado na Figura 15, nas idades de 28, 90 e 180 dias, a absorção por capilaridade é reduzida com a adição dos NTC, independentemente do tipo de nanotubo avaliado. Nesse contexto, os autores definiram dois coeficientes de absorção associados à inclinação da regressão linear das curvas de absorção no trechos compreendidos entre $\sqrt{20 \text{ min}}$ e $\sqrt{3 \text{ h}}$ (coeficiente CA_1) e entre $\sqrt{6 \text{ h}}$ e $\sqrt{72 \text{ h}}$ (coeficiente CA_2). Desta maneira, os autores verificaram que o coeficiente CA_1 das pastas com os nanotubos CNTSS, CNTPL e CNTCOOH foi 26%, 8% e 13% inferior à referência (RCP0), respectivamente, para as amostras testadas aos 28 dias. Os respectivos valores para as amostras ensaiadas aos 180 dias foram de 48%, 38% e 23%. Já a variação do coeficiente CA_2 para as diferentes configurações avaliadas no estudo em questão não foi significativa.

Segundo Ahmed *et al.* (2018), a maior contribuição dos NTC na redução da absorção nas primeiras 3 horas do ensaio, correspondentes ao coeficiente CA_1 , pode ser explicada pelo fato de que no início do ensaio havia um maior número de mesoporos vazios que intensificaram o fenômeno de absorção capilar. No segundo estágio, referente ao coeficiente CA_2 , o efeito da incorporação dos NTC na redução da absorção é menos perceptível, uma vez que a maioria dos mesoporos já estava cheia de água e a absorção por capilaridade passou a ocorrer nos macro poros. Além disso, os autores mencionam que os NTC retêm a propagação de fissuras, reduzindo a porosidade superficial das amostras, o que também influencia na redução da absorção por capilaridade, principalmente no trecho referente ao coeficiente CA_1 . Isto posto, nos estudos de Swamy *et al.* (2017) e Carriço *et al.* (2018) os resultados encontrados estão de acordo com os reportados por Ahmed *et al.* (2018) descritos anteriormente.

2.6 SÍNTESE DO CAPÍTULO

A revisão sistemática de literatura a respeito da incorporação de nanotubos de carbono em matrizes cimentícias que englobou 99 trabalhos a respeito do tema em questão indicou que a adição de NTC ocasiona incrementos nos valores de resistências à compressão e à flexão, desde que devidamente dispersos na matriz. Nos trabalhos englobados na revisão sistemática, os incrementos reportados no que tange à resistência à compressão concentram-se em até 30 %. Já para a resistência à flexão este valor é de 50%. Além disso, observou-se que os teores ótimos de NTC para as resistências à compressão e à flexão são de até 0,1% em relação à massa de cimento. Esse comportamento pode ser atribuído ao efeito de nucleação dos NTC (REALES; TOLEDO FILHO, 2017) e à redução da porosidade total e do tamanho dos poros da matriz

cimentícia (LIEW *et al.*, 2016). Além disso, os NTC dispersos agem ligando as microfissuras e atuam restringindo a propagação de fissuras, o que também contribui para melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos cimentícios (NAEEM *et al.*, 2017).

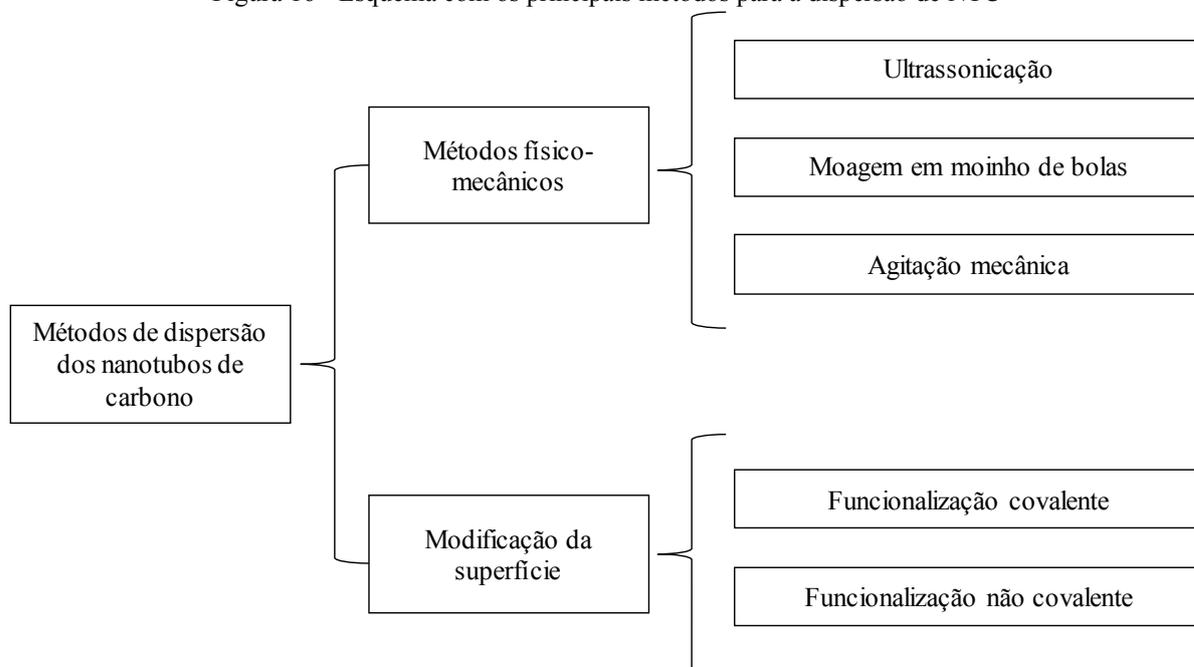
No que tange à durabilidade de compósitos cimentícios com nanotubos de carbono, destaca-se a carência de estudos (REALES; TOLEDO FILHO, 2017). Os trabalhos reportados na literatura indicam que, de maneira geral, a incorporação de NTC melhora o desempenho de concretos à elevadas temperaturas, principalmente na faixa de 400 °C, e auxilia na redução da absorção de água por imersão e por capilaridade. Já em relação ao comportamento frente à retração os resultados são contraditórios e indicam a necessidade de mais pesquisas para elucidar o efeito do nanomaterial em questão. Por fim, em relação à corrosão de armaduras, embora os NTC reduzam a porosidade, refinem a estrutura dos poros e aumentem a resistência a carbonatação e penetração de cloretos, ocasionam um acréscimo na condutividade elétrica da matriz cimentícia (WANG *et al.*, 2019).

3 DISPERSÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

O potencial para a utilização dos NTC é limitado em função das dificuldades associadas à dispersão destes nanomateriais e à fraca interação destes com as matrizes poliméricas e cimentícias. Isto ocorre porque os NTC, diferentemente de outras partículas esféricas e fibras de carbono, são caracterizados por pequenos diâmetros de ordem nanométrica e elevado fator de forma (usualmente superior a 1000) e, portanto, elevada área superficial específica. Além disso, os NTC geralmente são comercializados na forma de aglomerados fortemente entrelaçados, o que resulta em inerentes dificuldades de dispersão (MA *et al.*, 2010).

De maneira geral, as tecnologias existentes para a dispersão de NTC podem ser divididas em dois grupos principais, sendo estes: métodos físico-mecânicos de dispersão e métodos de modificação da superfície, conforme apresentado no esquema da Figura 16. Os métodos físico-mecânicos incluem a ultrassonicação, a moagem em moinho de bolas e a agitação magnética, dentre outros. Já os métodos de modificação de superfície podem ser divididos em funcionalização covalente e não covalente, em função do tipo de ligação que ocorre na superfície dos NTC (SAHOO *et al.*, 2010; LIEW *et al.*, 2016).

Figura 16 - Esquema com os principais métodos para a dispersão de NTC



Fonte: Elaborada pela autora

Liew *et al.* (2016) salientam que o método comumente empregado para a dispersão dos NTC em água é a ultrassonicação em conjunto com a utilização de um surfactante/polímero,

o que também foi constatado na revisão sistemática de literatura apresentada no Capítulo 1 deste trabalho, conforme resultados apresentados na Tabela 2. Estes dois métodos são utilizados de forma combinada visto que, enquanto a ultrassonicação promove uma dispersão temporária dos NTC em função da existência permanente das forças de Van der Waals, os surfactantes atuam prevenindo a aglomeração e garantindo a estabilidade da solução (LIEW *et al.*, 2016). Os subitens a seguir contêm informações relativas apenas ao método físico-mecânico de ultrassonicação, visto que se trata do método mais empregado para a dispersão de NTC, assim como informações sobre as técnicas de modificação de superfície destes nanomateriais por funcionalização covalente e não covalente.

3.1 ULTRASSONICAÇÃO

A técnica de ultrassonicação consiste na aplicação de energia de ultrassom para dispersão de partículas em uma solução. O princípio de funcionamento desta técnica envolve a transferência de ondas para a formação de um campo de cavitação, no qual a diferença de pressão ocasiona a implosão de milhões de microbolhas, de forma que, a energia acumulada destas microbolhas é liberada, promovendo a esfoliação dos aglomerados de NTC (LIEW *et al.*, 2016). A nível laboratorial, os equipamentos ultrassônicos utilizados para a dispersão de nanomateriais podem ser do tipo banho ultrassônico ou ponteira ultrassônica. Liew *et al.* (2016) mencionam que a ponteira ultrassônica pode gerar uma energia mais densa com frequências mais baixas e, portanto, é mais eficaz na dispersão dos NTC em comparação com o banho ultrassônico.

Em relação aos parâmetros adotados no processo de ultrassonicação para a dispersão de NTC, Jarolim *et al.* (2016) destacam que é necessária atenção em relação à energia fornecida ao sistema, isto porque, se a mesma for excessiva, pode danificar ou até mesmo quebrar as folhas de grafeno dos NTC, o que pode comprometer a influência positiva destes nanomateriais nas propriedades mecânicas dos compósitos cimentícios. Nesse sentido, tais autores determinaram a quantidade ótima de energia ultrassônica no que tange à dispersão dos NTC através da técnica de espectroscopia UV-Vis. Inicialmente a suspensão de NTC foi preparada misturando todo os componentes (0,0225 g de NTC, 99 g de água destilada e 0,9 g de superplastificante à base de naftaleno) em um agitador magnético por um período de 5 minutos. Posteriormente, a mistura foi transferida ao equipamento ultrassônico e a energia total fornecida foi de 2000 J/mL. A cada 200 J/mL aplicados, uma amostra da dispersão dos NTC era retirada

e analisada quanto à espectroscopia UV-Vis. Jarolim *et al.* (2016) determinaram a quantidade de energia ótima através do ponto de inflexão da curva de absorvância, obtendo um valor de 800 J/mL. Conforme corroborado pelo ensaio de microscopia óptica, este valor de energia resultou em uma suspensão de NTC bem dispersa. Posteriormente, essa quantidade de energia foi utilizada para a dispersão dos NTC que foram adicionados em um percentual de 0,005% em relação à massa de cimento em argamassas com relação a/c de 0,5 e traço 1:3, promovendo incrementos nas resistências à compressão e à flexão aos 7 e 28 dias em relação à referência.

Contudo, é importante salientar que ambientes alcalinos, característicos do processo de hidratação do cimento em função da formação de hidróxido de cálcio, afetam a estabilidade das dispersões aquosas de NTC (MENDOZA *et al.*, 2013). Levando em consideração tal informação, a dispersão dos NTC em solução aquosa pode sofrer alterações quando entra em contato com as partículas de cimento. Desta forma, deve-se tomar cuidado ao adotar o mesmo comportamento da dispersão dos NTC em solução aquosa para a dispersão dos NTC na matriz cimentícia. Para exemplificar tal questão são apresentados a seguir os resultados do trabalho de Zou *et al.* (2015).

De acordo com Zou *et al.* (2015), é de fundamental importância determinar a energia de ultrassonicação ótima que equilibre o grau de dispersão e o encurtamento dos NTC visando alcançar propriedades mecânicas superiores. Desta forma, na pesquisa de tais autores, buscou-se quantificar o efeito da energia de ultrassonicação na dispersão em água de NTC funcionalizados com o grupo carboxila pela técnica da espectroscopia de UV-Vis, assim como no módulo de Young e na resistência à flexão de pastas de cimento Portland com a incorporação destes nanomateriais. As suspensões de NTC, aditivo superplastificante à base de policarboxilato e água foram submetidas à técnica de ultrassonicação, com valores de energia de 25, 75, 150, 250 e 400 J/mL. Os autores avaliaram duas configurações, as quais foram denominadas de CNT-1, caracterizada por uma concentração de NTC de 0,094% e de 2,125% de aditivo superplastificante em relação à massa da suspensão o que, para o caso das pastas corresponde a valores de 0,038% de NTC e 0,85% de aditivo superplastificante em relação à massa de cimento; e CNT-2, com percentuais de 0,188% de NTC e 2,875% de aditivo em relação à massa da suspensão, e de 0,075% de NTC e 1,15% de aditivo em relação à massa de cimento.

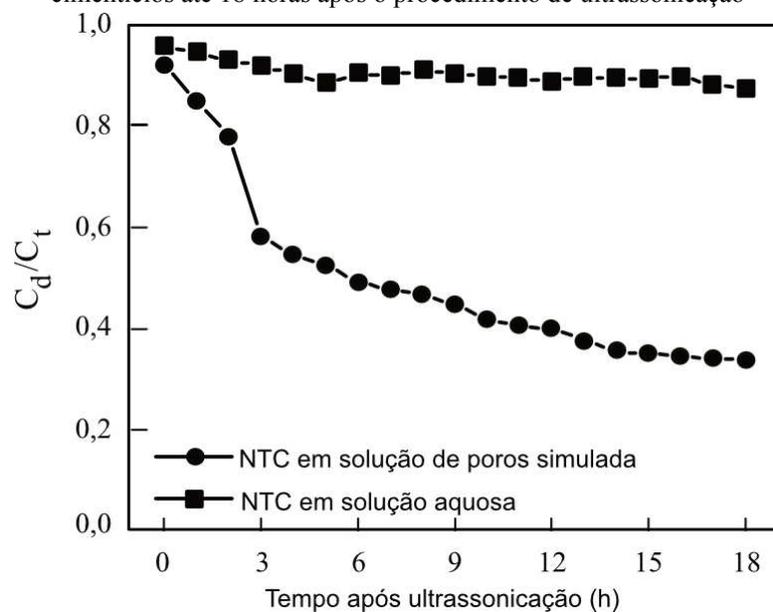
Em relação à dispersão em água avaliada por espectroscopia UV-Vis (diluição da suspensão em um fator de 50), Zou *et al.* (2015) observaram que a absorvância em um intervalo de comprimento de onda específico, diretamente relacionada com o grau de dispersão da

suspensão, gradualmente aumenta com o aumento da energia de ultrassonicação, até atingir um patamar em aproximadamente 150 J/mL e 250 J/mL para as suspensões CNT-1 e CNT-2, respectivamente. Já em relação ao módulo de elasticidade e resistência à flexão, constatou-se que para a pasta CNT-1 a energia de 75 J/mL gerou o melhor desempenho mecânico, enquanto para a pasta CNT-2, este valor foi de 150 J/mL. Nesse contexto, visando determinar um valor ótimo de energia no processo de ultrassonicação independentemente do teor de NTC, os autores calcularam um índice de reforço (IR) o qual é normalizado pela dosagem dos NTC, obtendo, para ambas as configurações (CNT-1 e CNT-2) e propriedades mecânicas avaliadas, um valor ótimo de 20 J/mL considerando a concentração de NTC em relação à massa de cimento (o que corresponde a um valor de 50 J/mL para a concentração de NTC em relação à massa da suspensão). Isto posto, os resultados obtidos por Zou *et al.* (2015) indicam que as energias ótimas no que se refere à dispersão das suspensões não foram aquelas que geraram os melhores desempenhos mecânicos em relação ao módulo de elasticidade e resistência à flexão nas pastas de cimento, o que reforça a fragilidade na extrapolação do comportamento observado da dispersão dos NTC em solução aquosa para a dispersão dos NTC em matriz cimentícia.

Isto posto, tendo em vista a alteração da estabilidade da dispersão dos NTC em ambientes alcalinos, Gao *et al.* (2018) acreditam que é pertinente avaliar o grau de dispersão de NTC em soluções que simulam os constituintes existentes nos poros de matrizes cimentícias. Para isso, os autores adicionaram suspensões de NTC em uma solução simulada dos poros cimentícios após o procedimento de ultrassonicação. Como a composição da solução de poros fornece os íons Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{4-} e OH^- nas horas iniciais da hidratação da matriz cimentícia, os autores adotaram os seguintes constituintes para a simulação: 8 g/L NaOH, 22,4 g/L KOH, 27,6 g/L $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e uma solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, conforme previamente empregado na pesquisa de Ghods *et al.* (2009). Na Figura 17 a relação C_d/C_t quantifica o grau de dispersão das suspensões avaliadas por Gao *et al.* (2018), a qual correlaciona a concentração de NTC dispersos (C_d) e a concentração máxima teórica de NTC das suspensões (C_t), de forma que quanto maior o valor dessa relação mais dispersos encontram-se os NTC. Desta forma, comparando a estabilidade da dispersão dos NTC em solução aquosa com a dispersão dos NTC em solução de poros simulada ao longo do tempo, Gao *et al.* (2018) observaram, através da técnica de espectroscopia UV-Vis, que num período de 18 horas após a ultrassonicação os NTC, na solução simulada dos poros cimentícios, apresentaram uma redução gradativa do grau de dispersão, enquanto que na solução aquosa, apresentaram alta estabilidade mesmo após 18

horas, corroborando a influência da alcalinidade do meio, conforme previamente mencionado (MENDOZA *et al.*, 2013).

Figura 17 - Estabilidade da suspensão aquosa de NTC e da suspensão de NTC em solução simulada dos poros cimentícios até 18 horas após o procedimento de ultrassonicação



Fonte: Adaptada, Gao *et al.* (2018)

Em relação à influência do tempo de ultrassonicação, Isfahani *et al.* (2016) caracterizaram a dispersão de suspensões aquosas de NTC não funcionalizados e NTC funcionalizados com o grupo -COOH através do ensaio de espectroscopia UV-Vis. Os NTC foram dispersos pelo processo de ultrassonicação com durações de 0, 30, 60 e 120 minutos (correspondentes a energias de 0, 1800, 3600 e 7200 W/mL, respectivamente). Os autores avaliaram concentrações de NTC de 0,0055% e 0,011% em relação à massa de água da suspensão. De acordo com os resultados obtidos no ensaio de espectroscopia UV-Vis, o maior grau de dispersão em água foi obtido após 120 minutos de ultrassonicação para ambas as concentrações do NTC funcionalizado. Já para o NTC não funcionalizado, foi obtido após 60 minutos para ambas as concentrações. Em relação às resistências à compressão e à flexão de argamassas contendo os dois tipos de NTC, não foram observados incrementos significativos de tais propriedades com a imposição de um maior tempo de ultrassonicação da mistura em água. Desta forma, Isfahani *et al.* (2016) destacam que a alta dispersão dos NTC em matriz cimentícia não foi obtida pela utilização de uma suspensão de NTC em água altamente dispersa.

Siqueira (2018) analisou a influência da amplitude (20%, 50% e 80%) e do tempo de ultrassonicação (6, 30 e 60 minutos) na dispersão de soluções aquosas de NTC, avaliadas por espectroscopia de UV-Vis, e nas propriedades mecânicas de compósitos cimentícios com a

incorporação deste nanomaterial. O autor preparou pastas de cimento Portland com relação água/cimento de 0,30 e teores de aditivo superplastificante à base de policarboxilato e NTC de 0,1% em relação a massa de cimento. No que diz respeito às resistências à compressão e à flexão dos compósitos cimentícios, Siqueira (2018) observou que a utilização de alta energia combinada com o menor tempo de ultrassonicação avaliado (amplitude de 80% e duração de 6 minutos) gerou os melhores comportamentos mecânicos quando comparado com a pasta referência. Com o aumento do tempo de ultrassonicação, verificou-se uma nítida redução na resistência para todas as amplitudes, o que provavelmente é consequência dos danos sofridos pelos NTC decorrentes do processo de dispersão. Nesse sentido, de acordo com as imagens de microscopia eletrônica de transmissão, na configuração com alta energia de ultrassonicação e curta duração não houve danificação da estrutura dos NTC, diferentemente do observado para os maiores tempos de ultrassonicação avaliados.

Nesse contexto, Alrekabi *et al.* (2016) também mencionam que uma alta intensidade (amplitude) em combinação com uma curta duração no processo de ultrassonicação melhoram significativamente a dispersão dos NTC e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas de matrizes cimentícias com a incorporação de tais nanomateriais. Alrekabi *et al.* (2016) avaliaram duas amplitudes de ultrassonicação: i) uma moderada, com amplitude de 50% e duração de 10, 20, 30 e 40 minutos e ii) uma intensa, com amplitude de 100% e duração de 3 e 5 minutos. Para evitar o aquecimento da mistura, os autores aplicaram energia à suspensão de NTC em intervalos de 20 segundos e, para auxiliar na dispersão, utilizaram um aditivo a base de policarboxilato numa proporção de 1/40 em relação aos NTC. Quanto à influência dos parâmetros de ultrassonicação avaliados por tais autores na resistência à compressão após 28 dias, foram observados incrementos de 10%, 21% e 13% para as argamassas com concentração de NTC de 0,01%, 0,025% e 0,05% em relação à massa de cimento quando uma intensidade moderada de ultrassonicação foi aplicada, durante um período de 10 minutos. Os respectivos acréscimos de resistência das argamassas com NTC submetidos ao processo de alta intensidade de ultrassonicação, com duração de 5 minutos, foram de 16,5%, 27% e 26%, respectivamente. Períodos maiores de ultrassonicação não geraram um melhor desempenho na resistência à compressão, o que, de acordo com Alrekabi *et al.* (2016) pode ser consequência do encurtamento dos NTC. Quanto à resistência à tração, os autores observaram maiores incrementos com o aumento do tempo de ultrassonicação para ambas as amplitudes avaliadas. Os incrementos obtidos em tal propriedade para as concentrações de NTC de 0,01%, 0,025% e 0,05%, com energia moderada de ultrassonicação e duração de 40 minutos, foram de 68,13%,

84,07% e 77,23%, respectivamente. Os respectivos incrementos para a energia intensa de ultrassonicação e duração de 5 minutos foram de 82,86%, 86,08% e 87,36%, respectivamente.

Diante do exposto, reitera-se que ambientes alcalinos, característicos do processo de hidratação do cimento em função da formação de hidróxido de cálcio, podem afetar a estabilidade das dispersões aquosas de NTC (MENDOZA *et al.*, 2013). Desta maneira, em comparação com a dispersão em solução aquosa, a avaliação do grau de dispersão dos NTC em solução que simulam os constituintes existentes nos poros das matrizes cimentícias é mais adequada (GAO *et al.*, 2018). Além disso, em relação aos parâmetros de ultrassonicação, deve-se atentar para a energia de ultrassonicação ótima que irá promover a dispersão dos nanomateriais sem danificar os NTC. Segundo Siqueira (2018) e Alrekabi *et al.* (2016) uma alta intensidade (amplitude) em combinação com uma curta duração no processo de ultrassonicação melhoram significativamente a dispersão e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas de matrizes cimentícias com a incorporação de NTC.

3.2 MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE

Conforme mencionado anteriormente, a modificação da superfície dos NTC pode ser realizada através de ligações covalente ou não covalentes. Nos subitens a seguir tais tipos de funcionalização serão abordados com maiores detalhes.

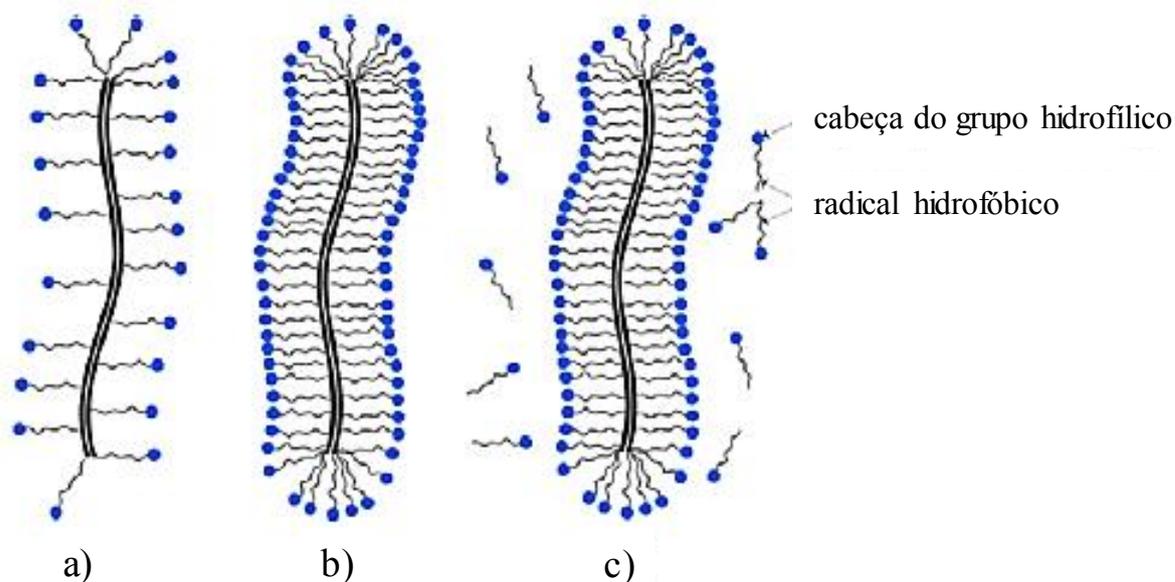
3.2.1 Funcionalização não covalente

De acordo com Sahoo *et al.* (2010), a funcionalização não covalente dos nanotubos de carbono é de particular interesse porque não compromete as propriedades de tais nanomateriais e, ainda sim, melhora a sua solubilidade. Banerjee *et al.* (2005) destacam que uma das principais vantagens deste tipo de funcionalização corresponde à conservação da estrutura eletrônica dos NTC, impedindo a perturbação da estrutura sp^2 intrínseca dos NTC. Todavia, apresenta como principal desvantagem uma fraca ligação entre o NTC e a molécula do invólucro utilizado, o que gera uma baixa eficiência na transferência de cargas na interface entre tais nanomateriais e a matriz cimentícia. Este tipo de funcionalização envolve principalmente a utilização de surfactantes e o invólucro com polímeros. Segundo Van Herk (2005), surfactantes são moléculas de caráter anfílico, compostas por segmentos hidrofílico e hidrofóbico. Isto posto, a molécula de surfactante atua na superfície do NTC e normalmente orienta o grupo hidrofóbico

para a superfície do mesmo e expõe o grupo hidrofílico para a água, o que torna tal superfície hidrofílica e, como resultado, reduz a tensão interfacial entre o nanomaterial e a água. A adsorção física do surfactante na superfície dos NTC reduz a tensão superficial do nanomaterial e, em função de mecanismos de repulsão eletrostática/estérica, supera as forças de atração de Van der Waals existentes, impedindo a formação de aglomerados e auxiliando na dispersão do nanomaterial (MA *et al.*, 2010).

O mecanismo de adsorção das moléculas de surfactante na superfície dos NTC em função da sua concentração é representado no esquema da Figura 18. Como pode ser observado na Figura 18a, a qual representa a situação caracterizada por concentração de surfactante abaixo da concentração micelar crítica (CMC)¹, a quantidade de surfactante não é suficiente para revestir uniformemente toda a superfície do NTC, sendo ineficaz em evitar a aglomeração dos NTC e garantir uma boa dispersão destes nanomateriais. Quando a concentração micelar crítica é atingida, a superfície do NTC é completamente recoberta pelas moléculas de surfactante, conforme representado na Figura 18b. Já concentrações de surfactante superiores à CMC não promovem incrementos na dispersão dos NTC e ocasionam a formação de micelas, conforme ilustrado na Figura 18c (SOBOLKINA *et al.*, 2012).

Figura 18 - Representação esquemática da adsorção das moléculas de surfactante na superfície dos NTC: a) – concentração de surfactante abaixo da CMC; b) – concentração de surfactante igual à CMC; c) – concentração de surfactante acima da CMC, evidenciando a formação de micelas



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

¹ A concentração a partir da qual micelas começam a se formar é denominada de concentração micelar crítica (CMC). Corresponde a uma importante característica do surfactante (HOLMBERG *et al.*, 2002).

Segundo Van Herk (2005), micelas são agregados de moléculas de surfactante, usualmente de forma esférica, com dimensões de poucos nanômetros. Jiang, Gao e Sun (2003) mencionam que a pressão osmótica das micelas em suspensões coloidais clássicas e em dispersões de NTC cria um efeito de atração, denominado de depleção. Desta forma, tais autores citam que a concentração de surfactante deve estar próxima à CMC, uma vez que em dispersões com concentrações de surfactante abaixo da CMC, as forças de Van der Waals ocasionam a aglomeração dos NTC e, em elevadas concentrações de surfactante (acima da CMC), há uma tendência de aglomeração de tais nanomateriais em decorrência do efeito de depleção previamente mencionado. Além disso, é importante levar em consideração que a utilização de elevados teores de surfactante para dispersão de NTC pode trazer prejuízos ao desempenho mecânico quando inseridos em matrizes de cimento Portland, em função da incorporação de ar característica deste tipo de molécula (HONGYU *et al.*, 2017). Para contornar esse problema, Hu *et al.* (2014) adicionaram em pastas de cimento Portland com NTC um agente antiespumante para reduzir a incorporação de ar do surfactante utilizado na dispersão deste nanomaterial.

Em função das características do grupo hidrofílico, os surfactantes podem ser classificados em: aniônicos, catiônicos e não iônicos (VAN HERK, 2005). Os principais tipos de surfactantes empregados na dispersão de NTC em água são: superplastificantes à base de policarboxilato, dodecil sulfato de sódio (SDS), dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS ou SDDBS), polivinilpirrolidona (PVP), goma arábica (GA), Pluronic F – 127, Triton X-100 (TX10), dentre outros (LIEW *et al.*, 2016). A interação de tais moléculas com os NTC depende da natureza do surfactante e de características como estrutura, comprimento de cadeia e carga. Nesse contexto, a interação com os NTC se torna intensa quando o segmento hidrofóbico do surfactante contém um grupo aromático. Desta forma, o surfactante SDS, em comparação com os tipos SDBS e Triton X-100, apresenta uma interação mais fraca com a superfície do nanotubo porque não possui um anel de benzeno em sua estrutura (SAHOO *et al.*, 2010). Além disso, de acordo com Lin e Xing (2008), quanto maior o número de anéis aromáticos, maior a afinidade do surfactante com os NTC.

Sindu e Sasmal (2017) analisaram cinco tipos de surfactantes como agentes de dispersão de NTC em soluções aquosas, sendo estes: dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDB); laurilsulfato de sódio (SLSD), Triton X-100 (TX), goma arábica (GA) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTB). As soluções de NTC-água-surfactante foram submetidas ao procedimento de ultrassonicação. Os resultados de espectroscopia UV-Vis das soluções

indicaram que a capacidade de dispersão dos surfactantes avaliados cresceu na seguinte ordem: SLSD > SDB > GA > CTB > TX. Os autores mencionam que os surfactantes SLSD, SDB e GA são bons agentes dispersantes, diferentemente do observado para os tipos CTB e TX. Entre todos os tipos de surfactantes avaliados, apenas a goma arábica promoveu um comportamento favorável do compósito cimentício com NTC em relação às resistências à compressão e à tração.

Collins *et al.* (2012) avaliaram o desempenho de oito tipos de dispersantes/surfactantes no que tange à dispersão de NTC em solução aquosa, com base em uma análise visual da sedimentação das soluções ao longo do tempo. As soluções compostas por NTC, dispersantes/surfactantes e água foram inicialmente submetidas à agitação magnética e, posteriormente, ao procedimento de ultrassonicação por um período de 12 minutos. Os oito tipos de dispersantes/surfactantes analisados pelos autores são: incorporador de ar à base de ácido alquil benzeno sulfonato de sódio (AEA), copolímero de borracha de butadieno estireno (SBR), éter alifático propileno glicol (SR), dois tipos de policarboxilatos, naftaleno sulfonato de cálcio (CNS), derivado de ácido naftaleno sulfônico (NSAD) e lignosulfonato (WDRA). Os resultados obtidos indicaram que os policarboxilatos promoveram uma melhor dispersão e estabilidade das soluções de NTC em meio aquoso, assim como um melhor desempenho em relação às propriedades mecânicas de compósitos cimentícios com a incorporação de NTC. Para uma relação a/c de 0,35, as resistências à compressão aos 28 dias das pastas de cimento Portland compostas por nanotubos e os aditivos à base de policarboxilato foram aproximadamente 25% superiores em relação à pasta de referência, corroborando a ocorrência de uma boa dispersão do nanomaterial em questão quando o aditivo a base de policarboxilato é utilizado.

Nessa mesma conjuntura, Kim *et al.* (2018a) utilizaram três tipos de aditivos superplastificantes como agentes de dispersão de NTC, avaliando as características das dispersões de NTC em solução aquosa através dos ensaios de espectroscopia de UV-Vis e de potencial zeta. Também avaliaram a dispersão dos NTC em matrizes cimentícias através da propriedade resistividade elétrica. Os três tipos de superplastificantes empregados eram caracterizados pelas seguintes composições: Tipo A – lignosulfonato + policarboxilato, Tipo B – naftaleno + lignosulfonato e Tipo C – policarboxilato. As soluções eram compostas por água (50 g), NTC (0,03 g) e superplastificantes (0,5 g) e foram dispersas pelo processo de ultrassonicação. Embora os resultados obtidos nos ensaios de espectroscopia UV-Vis e potencial zeta indicaram uma melhor dispersão e estabilidade da solução com o Tipo B de

superplastificante, no que diz respeito à resistividade elétrica dos compósitos cimento-NTC aos 28 dias, aqueles constituídos pelos superplastificantes do tipo A e C apresentaram uma menor resistividade elétrica. Desta forma, pode-se inferir que tais aditivos (Tipos A e C) contribuíram para uma melhor dispersão dos NTC em função da formação de uma rede homogênea para a condução da eletricidade em tais compósitos. Isto posto, os autores concluíram que os superplastificantes que contêm policarboxilato são eficazes na dispersão de NTC em compósitos cimentícios.

Cui *et al.* (2017) desenvolveram um estudo comparativo da dispersão em água de NTC de paredes múltiplas funcionalizados com o grupo OH com quatro tipos de surfactantes, sendo estes: éter de polioxietileno alquil fenol (APEO), policarboxilato modificado com silano (Silano-PCE) e dois tipos de policarboxilato catiônicos (I-C-PCE e II-C-PCE). Para comparar a capacidade dispersão dos quatro surfactantes e estabelecer uma relação ótima de NTC/surfactante, dispersões compostas por 1 g/L de NTC e concentrações de surfactante entre 0,1 e 14 g/L foram preparadas por meio do procedimento de ultrassonicação, caracterizado por uma amplitude de 30% e duração de 30 min. Os resultados obtidos no ensaio de espectroscopia UV-Vis indicaram que a capacidade de dispersão dos quatro surfactantes segue a ordem APEO > I-C-PCE > Silano-PCE > II-C-PCE. Além disso, a relação ótima de surfactante/NTC, identificada pelo valor máximo de absorbância no comprimento de onda de 600 nm, foi de 1:5, 2:1, 4:1 e 12:1, para os surfactantes APEO, I-C-PCE, II-C-PCE e Silano-PCE, respectivamente. O melhor desempenho do surfactante APEO pode ser atribuído a existência do anel de benzeno em sua estrutura, o que promove uma maior adsorção na superfície dos NTC. Já a maior capacidade de dispersão do surfactante I-C-PCE em relação ao II-C-PCE está associada ao menor comprimento da cadeia hidrofílica do primeiro tipo citado, visto que tal característica reduz a possibilidade de ocorrência de micelas e, conseqüentemente, o efeito de depleção que pode gerar a aglomeração dos NTC em solução aquosa (CUI *et al.*, 2017).

Liebscher *et al.* (2017) destacam que a dupla funcionalidade dos aditivos superplastificantes a base de policarboxilato, relacionada à dispersão dos NTC e garantia da trabalhabilidade de compósitos cimentícios, evita a inserção de mais um surfactante na mistura que pode causar reações adversas em matrizes a base de cimento Portland. Nesse contexto, tais autores buscaram compreender a influência do comprimento da cadeia principal e comprimento e densidade da cadeia lateral das moléculas de superplastificante na capacidade de dispersão de NTC em suspensões aquosas. Para isso, sintetizaram oito tipos de superplastificante a base de policarboxilato variando os parâmetros anteriormente mencionados e avaliaram o grau de

dispersão de maneira qualitativa através de microscopia óptica, constando que o policarboxilato mais eficiente para dispersão de NTC era caracterizado por uma longa cadeia principal e uma alta densidade da cadeia lateral. Quanto ao comprimento da cadeia lateral, não foi observado efeito significativo na capacidade de dispersão de tais aditivos.

Isto posto, Liew *et al.* (2016) mencionam que surfactantes que não são benéficos do ponto de vista do processo de hidratação das partículas de cimento devem ser evitados. Desta maneira, para a dispersão de NTC, os autores recomendam a utilização de aditivos superplastificantes ou surfactantes com uma estrutura similar à de tais aditivos.

No que tange à proporção NTC:dispersante, a relação ótima é função dos tipos de dispersante e NTC utilizados. Na Tabela 6 é apresentado um compilado de alguns trabalhos que determinaram, por meio do ensaio de espectroscopia UV-Vis, o teor ótimo de dispersante para dispersão de NTC em solução aquosa. Na tabela em questão constam informações relativas às características dos NTC utilizados nas pesquisas, bem como o tipo de dispersante avaliado e o teor ótimo constatado. Como pode ser observado, para um mesmo tipo de dispersante, os resultados são bastante variáveis. Isto posto, destaca-se a importância da determinação de tal relação ótima de NTC:dispersante para os materiais utilizados nesta pesquisa.

Tabela 6 – Relação ótima de NTC:surfactante reportada em alguns trabalhos encontrados na literatura

Autores	Características NTC				Dispersante	Relação ótima NTC:dispersante
	Tipo	Func.	D (nm)	C (µm)		
Yu <i>et al.</i> (2007)	Paredes múltiplas	NF	NI	NI	Dodecil sulfato de sódio (SDS)	1:1,5
Silva <i>et al.</i> (2013)	Paredes múltiplas	NF	6 a 9	5	Dodecil sulfato de sódio (SDS)	1:41
					Mono-oleato de sorbitan (Tween 80)	1:3
					Éter de polioxietileno alquil fenol (APEO)	1:0,2
Cui <i>et al.</i> (2017)	Paredes múltiplas	F (OH)	> 50	20	Policarboxilato modificado com silano (Silano-PCE)	1:12
					Policarboxilato catiônico (I-C-PCE)	1:2
					Policarboxilato catiônico (II-C-PCE)	1:4

D – Diâmetro, C – Comprimento, NF – Não funcionalizado, NI - Não informado

Fonte: Elaborada pela autora (2019), Yu *et al.* (2007), Silva *et al.* (2013), Cui *et al.* (2017)

Por fim, de acordo com Ma *et al.* (2010), a suspensão de NTC com polímeros, tais como poliestireno e poli(fenileno vinileno), leva ao invólucro do polímero em torno dos NTC, formando moléculas complexas. Essa envoltória de polímero ocorre através das interações de

Van der Waals e do empilhamento π - π entre os NTC e as cadeias poliméricas compostas por anéis aromáticos.

Diante disso, evidencia-se novamente a importância da determinação da concentração ótima de surfactante para a dispersão dos NTC, uma vez que em dispersões com concentrações de surfactante abaixo da CMC, as forças de Van der Waals ocasionam a aglomeração dos NTC e, em elevadas concentrações de surfactante (acima da CMC), há uma tendência de aglomeração de tais nanomateriais em decorrência do efeito de depleção (JIANG *et al.*, 2003). Em relação aos tipos de dispersantes que podem ser utilizados para a dispersão de NTC visando a aplicação em matrizes cimentícias, aqueles a base de policarboxilatos são mais adequados e garantem uma boa dispersão e estabilidade das soluções de NTC em meio aquoso, assim como um bom desempenho em relação às propriedades mecânicas de compósitos cimentícios com a incorporação de tais nanomateriais (COLLINS *et al.*, 2012; KIM *et al.*, 2018a). Neste contexto, Cui *et al.* (2017) observaram, por meio do ensaio de espectroscopia UV-Vis, que os teores de surfactantes a base de policarboxilato que promoveram as melhores dispersões de NTC em soluções aquosas encontravam-se entre as proporções de NTC:aditivo de 1:2 e 1:4.

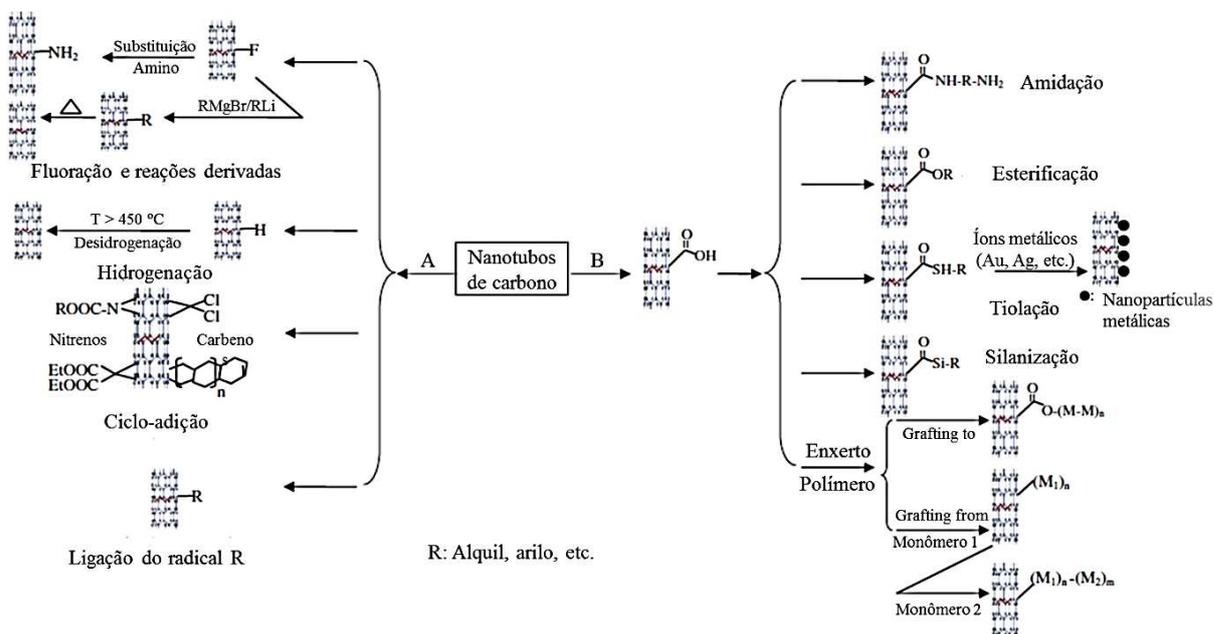
3.2.2 Funcionalização covalente

De acordo com Sahoo *et al.* (2010), em função dos orbitais- π dos átomos de carbono com hibridização do tipo sp^2 , os NTC apresentam uma maior tendência de se ligar covalentemente a espécies químicas. Desta maneira, na funcionalização covalente, a simetria de translação dos NTC é alterada pela mudança de átomos de carbono de sp^2 para átomos de carbono sp^3 , de forma que as propriedades dos NTC, tais como as eletrônicas e de transporte, são influenciadas. Em comparação com os métodos de funcionalização não covalentes, a modificação da superfície dos NTC através de ligações covalentes promove uma forte interação entre o NTC e o grupo funcional utilizado, apresentando como principais vantagens a irreversibilidade do processo e uma maior estabilidade das suspensões aquosas de NTC ao longo do tempo (BATISTON, 2012). Sahoo *et al.* (2010) citam ainda que este tipo de funcionalização melhora a solubilidade, assim como a dispersão dos NTC em solventes e polímeros.

O processo de funcionalização covalente pode ser dividido em dois grandes grupos, sendo estes: i) funcionalização direta na parede lateral da estrutura gráfica dos NTC e ii) funcionalização de defeitos utilizando ácidos carboxílicos. Na primeira categoria citada,

enquadram-se processos como a fluoração, hidrogenação, e reações com nitrenos, carbenos, dentre outros radicais. Já a segunda categoria mencionada anteriormente é caracterizada pelo uso de radicais de ácidos carboxílicos como locais de ancoragens para outras espécies químicas (SUN *et al.*, 2002). No esquema da Figura 19, Ma *et al.* (2010) apresentam os principais processos de funcionalização covalente utilizados. Dentre os tipos de funcionalização de defeitos existentes, destacam-se os processos de amidação, esterificação, tiolação e silanização.

Figura 19 – Funcionalização covalente de NTC (A: funcionalização direta na parede lateral, B: funcionalização de defeitos)



Fonte: Adaptada, Ma *et al.* (2010)

Nesse contexto, na funcionalização de defeitos a ligação dos NTC com os ácidos carboxílicos ocorre em regiões de defeitos intrínsecos ou induzidos (SUN *et al.*, 2002). De acordo com Ma *et al.* (2010), os defeitos podem ser extremidades abertas e/ou orifícios nas paredes laterais dos NTC, ou seja, irregularidades na estrutura hexagonal do grafeno. Isto posto, defeitos podem ser criados nas paredes laterais e nas extremidades abertas dos NTC por meio de processos de oxidação. Tais processos podem ser realizados com oxigênio, ar, ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico, peróxido de hidrogênio em solução aquosa, ou mistura composta pelos ácidos nítrico e sulfúrico (SAHOO *et al.*, 2010). Os defeitos dos NTC criados pelos oxidantes são estabilizados por ligações com grupos de ácido carboxílico (-COOH) ou hidroxila (-OH). Esses grupos funcionais são utilizados como precursores de reações químicas adicionais, tais como sinalização, esterificação, tiolação, dentre outras. É importante mencionar que os NTC funcionalizados com -COOH e -OH alteram a natureza hidrofóbica de tais

nanomateriais, tornando-os hidrofílicos (MA *et al.* 2010). Sahoo *et al.* (2010) destacam a extensa variedade de reações químicas que podem ser conduzidas pelos grupos –COOH e –OH existentes na superfície dos nanotubos, o que auxilia na ligação de materiais orgânicos ou inorgânicos em sua superfície, alterando a solubilização de tais nanomateriais.

Contudo, deve-se levar em consideração que a funcionalização covalente dos NTC apresenta duas grandes desvantagens. A criação de defeitos na superfície dos NTC pode ser prejudicial nas propriedades mecânicas e de transporte de tais nanomateriais, uma vez que tais regiões são caracterizadas pelo espalhamento dos elétrons e fônons que são os responsáveis pelas conduções elétrica e térmica destes nanomateriais, respectivamente. Além disso, a utilização de ácidos concentrados e oxidantes fortes, do ponto de vista ambiental, pode trazer prejuízos (MA *et al.*, 2010).

Isto posto, um dos processos de funcionalização covalente mais empregados é a funcionalização com silanos, usualmente denominada de silanização. Tal método de funcionalização será abordado com maiores detalhes no capítulo seguinte.

4 FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO COM SILANOS

Neste capítulo da revisão bibliográfica serão apresentadas as principais características dos silanos e as reações químicas envolvidas no processo de silanização de nanotubos de carbono. Além disso, serão abordados os efeitos da incorporação de nanotubos funcionalizados com silanos nas propriedades de matrizes poliméricas e os trabalhos encontrados na literatura que aplicaram tal técnica de funcionalização de NTC visando a utilização em matrizes cimentícias. Por fim, serão apresentadas algumas constatações referentes à influência de silanos em matrizes de cimento Portland objetivando a compreensão do efeito isolado de tal composto químico em tais matrizes.

4.1 PROCESSO DE SILANIZAÇÃO

Os silanos são compostos químicos de natureza orgânica-inorgânica, os quais, em função desta propriedade bifuncional, apresentam elevado potencial para melhorar as propriedades de superfície dos materiais de maneira eficiente, isto porque aumentam a compatibilidade de diferentes materiais e auxiliam na promoção de ancoragem de substâncias de interesse em determinados substratos. Desta maneira, a silanização é uma técnica caracterizada pela utilização de silanos que atuam como agentes de acoplamento entre os NTC e a matriz por meio dessa interface orgânico-inorgânica (CASAGRANDE, 2017). Segundo Shokoohi *et al.* (2008), a utilização de silanos como agentes de acoplamento apresenta três vantagens principais, sendo estas: i) são compostos comercialmente disponíveis em grande escala; ii) em uma extremidade contêm grupos alcóxisilanos que reagem com superfícies ricas em OH; e iii) na outra extremidade, uma grande variedade de grupos funcionais que podem ser adaptados em função das características da matriz. Além disso, os silanos ganham destaque quanto à sua utilização devido à alta estabilidade nas ligações de siloxano ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) melhorando a interface entre materiais (CASAGRANDE, 2017).

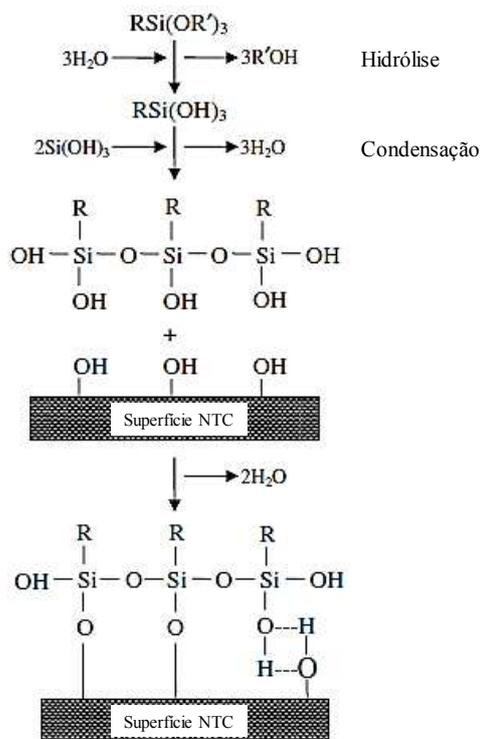
Os silanos mais utilizados como agente de acoplamento são os organosilanos, os quais apresentam a fórmula química geral representada pela Equação 1 (KATHI; RHEE, 2008).



Onde, $n = 0 - 3$, OR' = grupo alcóxi hidrolisável e R = grupo funcional orgânico. De maneira geral, o grupo funcional orgânico (R) do agente de acoplamento reage com a matriz, enquanto a hidrólise do grupo OR' leva à formação do grupo do grupo trisilanol, que pode reagir com os grupos hidroxila presentes na superfície dos NTC (YAGHOUBI; NIKJE, 2018). Dessa forma, reitera-se que, previamente ao processo de silanização, os NTC precisam ser submetidos a um processo de oxidação para a inserção de grupos $-COOH$ e $-OH$ em suas superfícies, para que ocorra o acoplamento das moléculas de silano a estes nanomateriais. Plueddemann (1991) salienta que o grupo funcional orgânico (R) deve ser escolhido em função da reatividade e compatibilidade com o material da matriz em que será adicionado. Kathi e Rhee (2008) mencionam que o grupo $(OR')_3$ é geralmente um grupo trimetóxi $(OCH_3)_3$ ou trietóxi $(OC_2H_5)_3$, que são facilmente hidrolisados para formar trisilanol.

O processo de silanização dos NTC envolve basicamente as reações de hidrólise e condensação, conforme representado no esquema da Figura 20. Inicialmente ocorre a hidrólise dos grupos alcóxi quando os silanos entram em contato com a solução aquosa, formando grupos silanóis ($Si-OH$). Posteriormente, estes grupos silanóis podem reagir entre si, através de reações de policondensação, formando grupos do tipo siloxano ($Si-O-Si$) (PLUDDMANN, 1991).

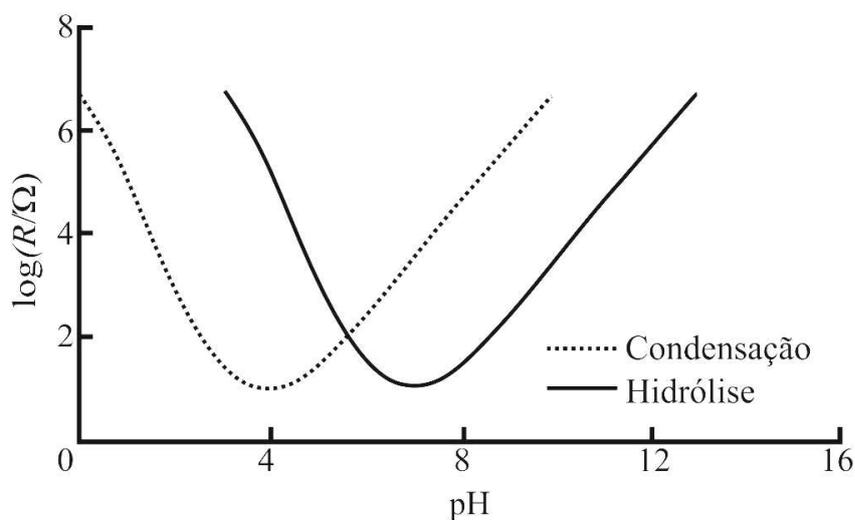
Figura 20 - Representação esquemática do processo de silanização de NTC



Fonte: Adaptada, Kathi e Rhee (2008)

Contudo, como os grupos silanóis formados a partir da reação de hidrólise são altamente reativos, existe uma tendência de tais grupos não reagirem diretamente com o substrato conforme esperado, mas reagirem entre si condensando, o que pode resultar em consequente perda parcial do seu potencial reativo (VAN OOIJ *et al.*, 2005; CASAGRANDE, 2017). Nesse âmbito, na Figura 21 são apresentadas as taxas de hidrólise e condensação dos silanos em função do pH da solução. Como pode ser observado, nas condições básica e ácida, ambas as taxas de reação de hidrólise e condensação são maiores e, próximas ao pH neutro, são baixas. Em valores de pH próximos a 4, verifica-se uma alta taxa de reação da hidrólise e, em contrapartida, uma baixa taxa de reação da condensação (VAN OOIJ *et al.*, 2005). Isto posto, conforme mencionado previamente, como as reações de condensação podem comprometer o potencial reativo dos silanos com a superfície dos NTC, é preferível que as reações dos silanos ocorram em pH que favoreçam a hidrólise, ou seja, em valores próximos a 4.

Figura 21 – Taxa das reações de hidrólise e condensação de silanos em função do pH da solução



Fonte: Adaptada, Van Ooji *et al.* (2005)

Avilés *et al.* (2013) destacam que os tratamentos que objetivam a funcionalização de NTC com silanos ainda não foram completamente investigados e que a concentração ótima de silano necessária para uma funcionalização eficiente dos NTC ainda é desconhecida. Além disso, mencionam que uma concentração ótima de silano origina uma cobertura adequada da superfície dos nanomateriais e que concentrações excessivas podem trazer prejuízos às propriedades mecânicas de seus compósitos, decorrentes da auto-condensação dos silanos. Em um levantamento de trabalhos a respeito do assunto, Avilés *et al.* (2013) constataram que quantidades de silanos entre 10 – 300% em relação à massa de NTC são utilizados para a

silanização deste tipo de nanomaterial. Isto posto, os autores avaliaram a relação entre a concentração de silano e o grau de cobertura superficial dos NTC no processo de silanização com γ -metacriloxipropiltrimetoxi-silano (MPS), constatando, através de uma caracterização físico-química, que a concentração ótima de silano para gerar uma cobertura superficial adequada de NTC de paredes múltiplas encontra-se entre 100% e 200% (entre 1 e 2 vezes a massa de NTC).

4.2 INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM SILANO EM MATRIZES POLIMÉRICAS

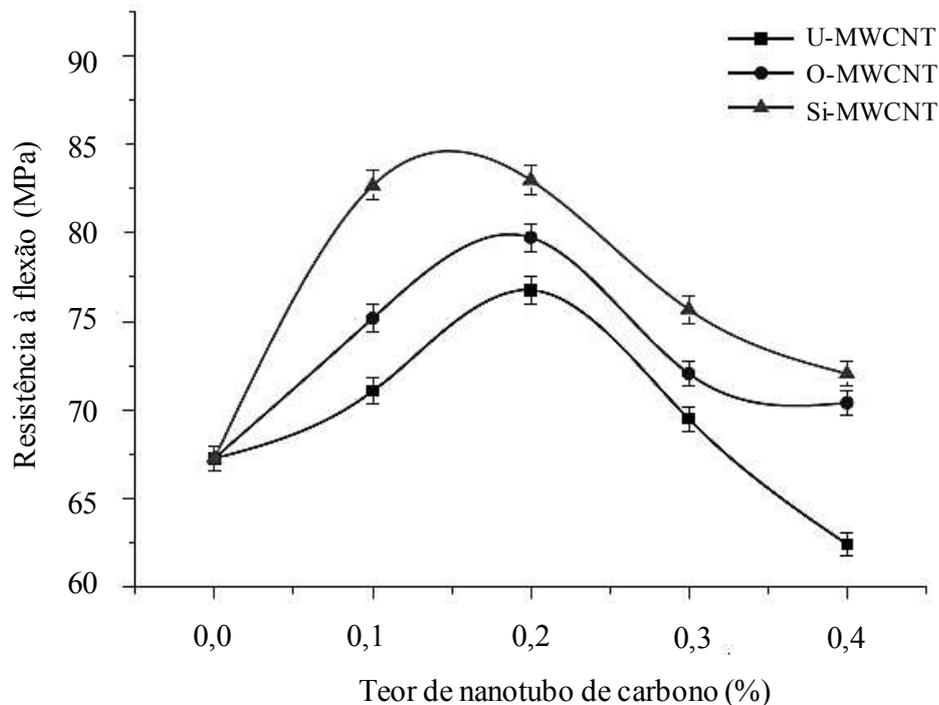
No que diz respeito à incorporação de NTC funcionalizados com silanos em matrizes poliméricas, os resultados observados dos trabalhos convergem para a ocorrência da silanização, para uma melhor interface entre os NTC e a matriz e incrementos nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos (MA *et al.*, 2007; KATHI *et al.*, 2009; KIM *et al.*, 2012; YAGHOUBI; NIKJE, 2018).

Ma *et al.* (2007) analisaram o efeito da funcionalização de NTC com 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) nas propriedades de nanocompósitos epóxi/NTC. Os resultados obtidos por tais autores indicaram que os NTC modificados com silano retardaram a decomposição térmica dos nanocompósitos. Para um teor de NTC de 0,25%, as perdas de massa de 5% e 10% do compósito com NTC sem tratamento ocorreram nas temperaturas de 373,2 °C e 385,6 °C, respectivamente. Os respectivos valores foram de 385,6 °C e 392,7 °C, para os nanocompósitos com o mesmo teor de NTC funcionalizados com silanos. Esses resultados, de acordo com os autores em questão, podem ser atribuídos ao efeito mais pronunciado de barreira física dos NTC modificados com silanos, que impedem a propagação das reações de decomposição dos nanocompósitos em decorrência de um maior grau das reações de reticulação pelos grupos terminais do epóxi do compósito. Além disso, os autores observaram que os NTC funcionalizados com silano aumentaram as resistências à flexão e à fratura, o que, de acordo estes, é função de uma melhor dispersão e interação interfacial do nanomaterial com a matriz.

Kathi *et al.* (2009) produziram nanocompósitos de epóxi com NTC de paredes múltiplas submetidos ao processo de silanização com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES). Na Figura 22 são apresentados os resultados de resistência à flexão dos compósitos com NTC não funcionalizados (U-MWCNT), oxidados com os ácidos nítrico e sulfúrico (O-MWCNT) e funcionalizados com silano (Si-MWCNT). Como pode ser observado, para todos os teores de

NTC avaliados, o processo de silanização promoveu incrementos na resistência à flexão dos compósitos em relação a aqueles com NTC oxidados e não funcionalizados. Com a incorporação de um percentual de 0,2% de NTC, a resistência a flexão dos compósitos com NTC funcionalizados com silano (Si-MWCNT) aumentou 23,3% em comparação com a matriz epóxi sem a incorporação de NTC. Já esse incremento foi de 14,12% em relação ao compósito com NTC não funcionalizados (U-MWCNT). Isso, de acordo com Kathi *et al.* (2009), indica a ocorrência de uma forte ligação interfacial entre a matriz epóxi e os NTC submetidos ao processo de silanização, o que possibilita uma efetiva transferência de tensão entre o nanomaterial e matriz.

Figura 22 - Resistência à flexão dos compósitos de epóxi com NTC não funcionalizados (U-MWCNT), NTC oxidados (O-MWCNT) e funcionalizados com silano (Si-MWCNT)



Fonte: Adaptada, Kathi *et al.* (2009)

Kim *et al.* (2012) investigaram os efeitos da modificação dos NTC com 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES) nos comportamentos de flexão e fratura de compósitos de NTC/epóxi/basalto. As resistências à flexão e à fratura dos compósitos de NTC funcionalizados com silanos foram 15% e 40% superiores, respectivamente, em comparação com os compósitos com NTC oxidados com os ácidos nítrico e sulfúrico. Tais resultados são atribuídos à melhor dispersão e ligação dos NTC funcionalizados com silanos na resina epóxi.

Yaghoubi e Nikje (2018) investigaram os efeitos da modificação da superfície de NTC de paredes múltiplas através do processo silanização com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) e silano dipodal sintetizado (DSi) em nanocompósitos de poliuretano. Os compósitos de referência, ou seja, sem a incorporação de NTC, apresentaram módulo de elasticidade e resistência à tração de 3,71 MPa e 0,40 MPa, respectivamente. Para o compósito com 1,5% de NTC funcionalizado com APTES os respectivos valores foram de 4,46 MPa e 0,43 MPa, o que corresponde à incrementos de 20% e 7,5% em relação à referência, respectivamente. Já o compósito com 1,5% de NTC funcionalizado com o silano dipodal apresentou módulo de elasticidade de 5,69 MPa e resistência à tração de 0,48 MPa, resultando em incrementos de 53% e 20% em relação à referência, respectivamente.

4.3 INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM SILANO EM MATRIZES CIMENTÍCIAS

Já em relação à aplicação do processo de silanização de NTC visando a utilização destes nanomateriais em matrizes de cimento Portland, foram encontrados apenas dois trabalhos que empregaram tal procedimento de funcionalização. Os trabalhos em questão foram desenvolvidos por Cui *et al.* (2018) e Kim *et al.* (2019).

Na pesquisa de Cui *et al.* (2018) a silanização foi aplicada com o intuito de enxertar NTC na superfície de fibras de carbono. Para isso, os autores utilizaram NTC previamente funcionalizados com o grupo carboxila e, posteriormente, realizaram a oxidação da superfície das fibras de carbono com uma mistura de ácidos sulfúrico e nítrico na proporção em volume de 3:1. Em seguida, realizaram o enxerto dos NTC na superfície das fibras de carbono utilizando como agente de acoplamento o silano 3-aminopropiltriétoxissilano (KH550). O procedimento de enxerto envolveu as seguintes etapas:

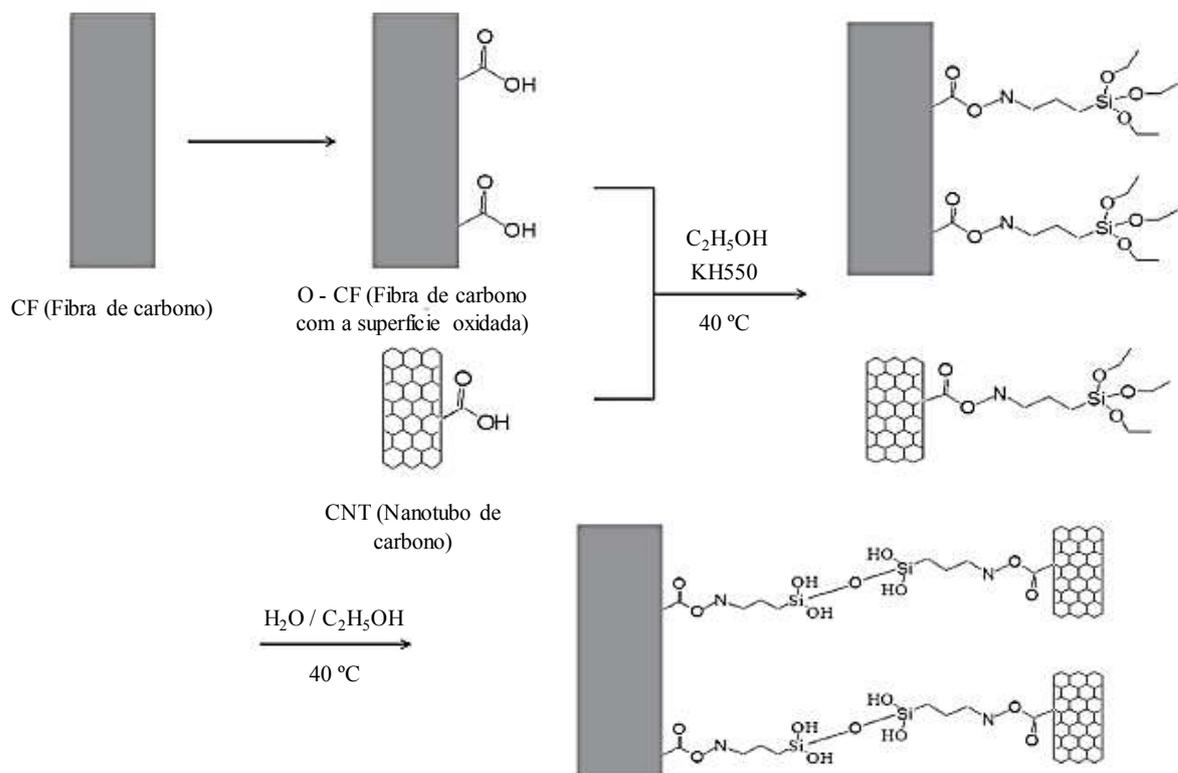
- Dois gramas de fibras de carbono com a superfície oxidada e 1g de NTC foram misturados em uma solução de 400 mL de etanol absoluto;
- Foram adicionados à solução o silano 3-aminopropiltriétoxissilano (KH550) e um alquilfenol etoxilado (APEO), que foi utilizado para garantir a dispersão dos NTC na solução;
- A mistura foi agitada e aquecida em um banho de água a 40 °C e, posteriormente, submetida ao procedimento de ultrassonicação por um período

de 30 minutos, possibilitando a ligação do silano à superfície dos NTC e fibras de carbono com a superfície oxidada;

- Após a ultrassonicação, foi adicionada à mistura 400 mL de água e esta foi novamente submetida à ultrassonicação por mais 30 minutos;
- Após resfriamento à temperatura ambiente, a mistura foi filtrada e lavada com água deionizada e, finalmente, seca em um forno com temperatura de 60 °C, por um período de 24 horas.

Na Figura 23 Cui *et al.* (2018) apresentam um esquema com as reações que ocorrem entre o silano KH550 e a superfície das fibras de carbono e NTC. Como pode ser observado, os grupos –COOH na superfície dos NTC e fibras de carbono reagem com os grupos –CH₂-NH₂ do silano. Posteriormente, como há água na solução, o silano sofre uma reação de hidrólise e, em seguida, uma reação de auto-condensação. Isto posto, a Figura 23 evidencia que o silano KH550 atua como agente de acoplamento entre os NTC e a superfície das fibras de carbono.

Figura 23 - Representação esquemática das ligações químicas entre as fibras de carbono e os NTC através de reações de hidrólise e auto-condensação do silano utilizado como agente de acoplamento



Fonte: Adaptada, Cui *et al.* (2018)

No que tange à influência do enxerto de NTC na superfície das fibras de carbono nas propriedades mecânicas de pastas de cimento Portland, Cui *et al.* (2018) não verificaram

influência significativa na resistência à compressão. Já em relação à resistência à flexão, a pasta com a incorporação de 0,5% de fibras de carbono com a superfície oxidada apresentou incrementos de 28,3%, 25,2% e 20,3% em relação à pasta de cimento de referência (sem fibras de carbono) para as idades de 3, 7 e 28 dias. Os respectivos incrementos foram de 48,5%, 42,2% e 45,5% para as pastas com o mesmo teor de fibras de carbono com enxerto de NTC. Segundo estes autores, os incrementos significativos na resistência à flexão das pastas com fibras de carbono modificadas com NTC podem ser explicados em função de dois aspectos principais, sendo estes: i) os NTC existentes na superfície das fibras de carbono podem aderir aos produtos da hidratação do cimento, melhorando a interface entre a fibra e a matriz e, conseqüentemente, o intertravamento mecânico nessa interface; ii) os NTC na superfície das fibras de carbono aumentam a densidade dos grupos funcionais na superfície das fibras, o que contribui para a nucleação e o crescimento de produtos de hidratação nessa região. Desta maneira, as propriedades de adesão e eficiência de transferência de carga são melhoradas e, conseqüentemente, a resistência à flexão aumenta.

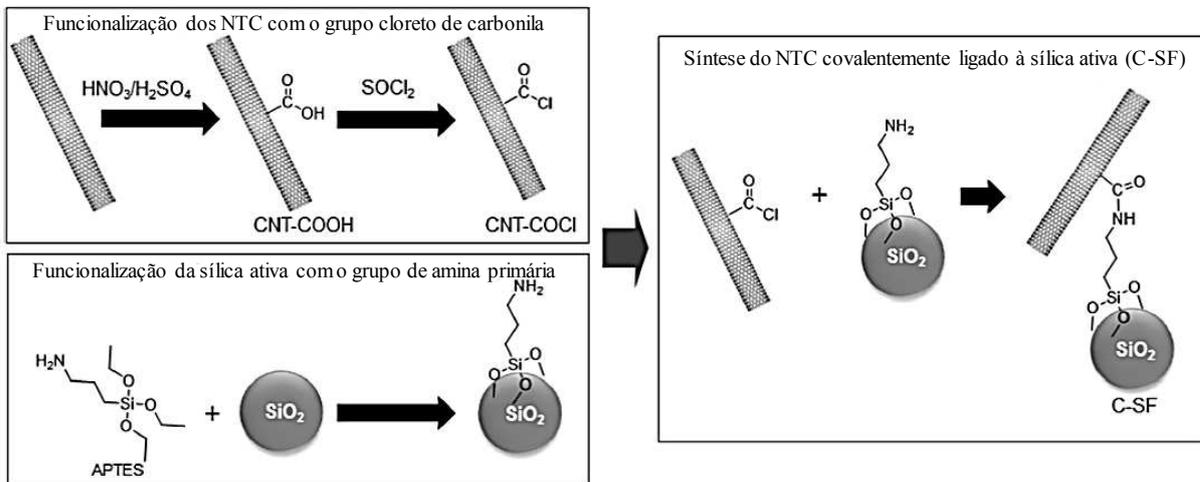
Já no trabalho de Kim *et al.* (2019) a funcionalização com silanos foi aplicada com o objetivo de conjugar nanotubos de carbono e partículas de sílica ativa, visando a utilização em compósitos cimentícios. O procedimento de funcionalização, representado no esquema da Figura 24, é descrito a seguir:

- Cinco gramas de sílica ativa foram dispersados em 5 L de uma mistura de etanol e água (proporção em volume de 3:1) e submetidos à ultrassonicação por 15 minutos. Posteriormente foi adicionada à mistura 35 mL de 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) e realizou-se procedimento de agitação a 95 °C durante 1 hora. Após resfriamento em temperatura ambiente, a mistura foi centrifugada (8000 rpm), lavada três vezes com etanol e água e, em seguida, submetida a secagem a vácuo, com uma temperatura de 100 °C;
- Para funcionalizar os NTC com os grupos cloreto de carbonila, 1 g de NTC foi dispersado em 400 mL de uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico na concentração de 1:3 e submetido à ultrassonicação por um período de 6 horas. Posteriormente, a mistura foi centrifugada (12000 rpm) e lavada com água. Em seguida, os NTC foram submetidos à secagem a vácuo a uma temperatura de 75 °C. Em uma etapa seguinte, os NTC foram dispersados em 50 mL de N-Dimetilformamida (DMF) através de ultrassonicação durante um período de 15 minutos em ambiente inerte de nitrogênio. Posteriormente, 450 mL de

cloreto de tionila foram rapidamente adicionados à mistura de NTC e DMF. A mistura foi mantida em agitação a uma temperatura de 95 °C durante um período de 24 horas. Após a reação, o excesso de cloreto de tionila foi removido por evaporação rotativa.

- Para conjugar os NTC e as partículas de sílica ativa, 1 grama de NTC ativado com cloreto de carbonila foi dispersado em 1 L de DMF através de ultrassonicação, por um período de 30 minutos e, posteriormente, três gramas de sílica ativa funcionalizados com o APTES foram adicionados. A mistura foi submetida à ultrassonicação durante 1,5 horas e agitada por 24 horas (temperatura de 95 °C, em ambiente inerte de nitrogênio). Após a reação, a mistura foi centrifugada (8000 rpm) e lavada três vezes com DMF e etanol. O conjugado de sílica ativa e nanotubo de carbono (C-SF) foi submetido à secagem a vácuo a uma temperatura de 75 °C.

Figura 24 - Representação esquemática dos NTC funcionalizados com cloreto de carbonila, partículas de sílica ativa funcionalizadas com APTES e a da estrutura híbrida (NTC covalentemente ligado à sílica ativa)



Fonte: Adaptada, Kim *et al.* (2019)

Os resultados obtidos por Kim *et al.* (2019) no ensaio de resistência à compressão axial indicaram que o desempenho mecânico foi significativamente incrementado com a incorporação dos NTC conjugados às partículas de sílica ativa (C-SF). Os acréscimos nos valores de resistência à compressão de pastas de cimento Portland com relação *a/c* de 0,25 e teores nanotubos com sílica ativa (C-SF) de 0,15%, 0,25% e 0,5% em relação à massa de cimento foram de 104,7%, 128,9% e 107,6%, respectivamente, em relação à pasta de cimento de referência, sem a incorporação de NTC. Tais resultados foram corroborados pelos

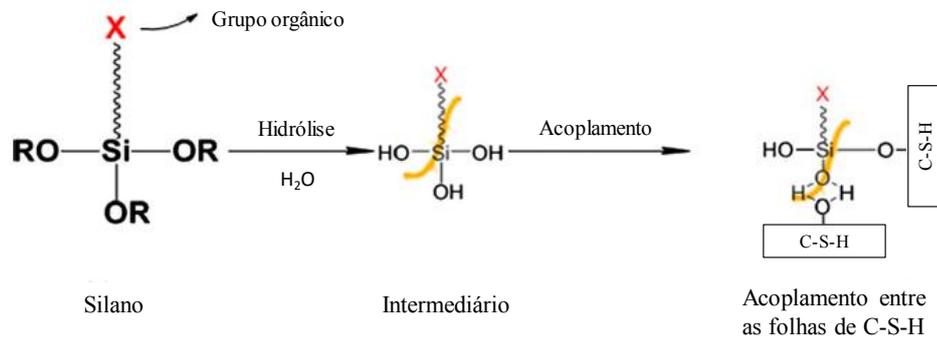
encontrados no ensaio de nanoindentação realizado nas pastas de referência e com teor de NTC com sílica ativa (C-SF) de 0,25%, uma vez que a adição dos NTC C-SF levou a um aumento na formação de C-S-H de alta densidade, enquanto, verificou-se que a amostra de referência era composta predominantemente por C-S-H de baixa densidade. Kim *et al.* (2019) atribuem esse comportamento a uma melhor ligação entre os NTC com sílica ativa e os compostos da hidratação do cimento.

Isto posto, conforme evidenciado nos trabalhos apresentados anteriormente, a realização do procedimento de silanização dos NTC visando a aplicação em matrizes cimentícias ainda se encontra em fase inicial. Como anteriormente mencionado, nos dois trabalhos encontrados na literatura em que a silanização foi utilizada para este fim, as pesquisas visaram a conjugação dos NTC com outros materiais, sem elucidar a influência dos NTC modificados com silanos na hidratação, reologia, microestrutura e nas propriedades mecânicas de tais compósitos. Desta maneira, o ineditismo da pesquisa em questão encontra-se em avaliar a influência dos NTC funcionalizados com silanos na hidratação e reologia de pastas de cimento Portland, assim como verificar a influência desse tratamento na resistência à compressão e na microestrutura de matrizes cimentícias.

4.4 INCORPORAÇÃO DE SILANOS EM MATRIZES DE CIMENTO PORTLAND

Por fim, neste contexto, é pertinente citar alguns trabalhos que avaliaram a influência da incorporação de silanos em matrizes de cimento Portland, para compreender o efeito isolado de tal composto químico. De acordo com Feng *et al.* (2016), o mecanismo de reação dos silanos com as estruturas de C-S-H em matrizes cimentícias pode ser representado pela Figura 25. Como pode ser observado, o grupo “RO” do silano pode reagir com a água através de uma reação de hidrólise para formar produtos intermediários com os grupos hidroxila (OH). Estes grupos hidroxila podem acoplar-se aos grupos hidroxila existentes na superfície dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) através de ligações covalentes. Como resultado, uma fase orgânica é introduzida à estrutura do C-S-H através do grupo “X” do silano. Também existe a possibilidade de três grupos hidroxila do silano reagirem com diferentes folhas de C-S-H, promovendo a ligação de diferentes folhas, conforme representado na Figura 25.

Figura 25 – Representação esquemática do mecanismo de reação dos silanos com a estrutura do C-S-H
(RO - CH₂O- ou C₂H₅O-; X – grupo orgânico)



Fonte: Adaptada, Feng *et al.* (2016)

Nesse contexto, Feng *et al.* (2016) destacam que além do C-S-H, os grupos hidroxila existentes na superfície de outros componentes de matrizes cimentícias podem reagir com os silanos, segundo o mesmo mecanismo apresentado na Figura 25. Desta forma, o efeito do acoplamento dos silanos pode ocorrer de três maneiras: i) ligação entre componentes orgânicos e inorgânicos; ii) ligação entre diferentes camadas de C-S-H; iii) acoplamento entre o C-S-H e outros componentes existentes nas matrizes cimentícias. Isto posto, destaca-se o potencial de utilização dos silanos como agentes de acoplamento entre os NTC e as estruturas de C-S-H, o que pode gerar uma matriz com maior coesão interna e tenacidade (FENG *et al.*, 2016).

Além de elucidar o mecanismo de ligação entre os silanos e o C-S-H, Feng *et al.* (2016) avaliaram a influência de diversos silanos e derivados no processo de hidratação de pastas de cimento e nas propriedades mecânicas de argamassas. As principais constatações dos autores em questão dizem respeito ao efeito retardador dos silanos verificado na hidratação do cimento através do ensaio de calorimetria isotérmica. Kong *et al.* (2015) e Casagrande (2017) também reportaram este efeito retardador ocasionado pelos silanos.

No que diz respeito às propriedades mecânicas de argamassas com relação a/c de 0,485, proporção cimento:areia de 1:2,75, 5% de agente anti-espumante em relação à massa de silano e teores de silano de 0%, 0,5% e 1,0% em relação à massa de cimento, Feng *et al.* (2016) observaram que, de maneira geral, os silanos reduzem a porosidade capilar e aumentam as resistências à compressão e à flexão. Aos 28 dias, a argamassa de referência apresentou resistência à compressão de 61,9 MPa, enquanto este valor foi de 67,8 MPa, 68,5 MPa, e 68,0 MPa para as argamassas com teores de 0,5% de silano com os grupos orgânicos amino (APTES), vinil e epóxi, respectivamente, o que corresponde à acréscimos de 9,5%, 10,6% e 9,8% em relação à referência. Os respectivos valores de resistência à flexão foram de 7,5 MPa para a argamassa de referência e de 9,7 MPa, 10,3 MPa e 9,3 MPa para as argamassas compostas

pelos silanos com o grupo amino (APTES), vinil e epóxi, respectivamente, equivalentes à incrementos de 29,3%, 37,3% e 24% em relação à referência. Segundo os autores, os resultados obtidos são justificados pelo efeito de acoplamento dos silanos e do C-S-H, principal produto da hidratação do cimento, e os demais constituintes da argamassa, o que aumenta a coesão interna da mistura.

Kong *et al.* (2015) investigaram a influência dos silanos tetraetoxisilano (TEOS), 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) e N-S-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano (AEAPTMS) na fluidez, na cinética de hidratação do cimento e no desenvolvimento de resistência de argamassas. O teor de APTES foi definido em 1% em relação à massa de cimento e os demais silanos foram adicionados visando manter constante a quantidade molar do APTES. Os três silanos avaliados exibiram efeito plastificante em pastas de cimento, sendo o efeito do AEAPTMS o mais pronunciado, isto porque tal composto é caracterizado por uma cadeia alquílica mais longa, o que aumenta a sua capacidade de dispersão em função do efeito de repulsão estérica mais expressivo. Já o silano TEOS apresentou um efeito dispersante inferior devido à ausência de grupos hidrofílicos e instabilidade em pastas de cimento. Além disso, constatou-se que os silanos AEAPTMS e APTES retardaram significativamente a hidratação do cimento, aumentando o período de indução e reduzindo o grau de hidratação, enquanto a incorporação de TEOS apenas reduziu o pico exotérmico máximo no ensaio de calorimetria isotérmica, sem aumentar a duração do período de indução, indicando um mecanismo de atuação diferente dos demais silanos avaliados na pesquisa. Por fim, em relação à argamassa de referência, a incorporação de AEAPTMS e APTES aumentou as resistências à compressão e à flexão das argamassas aos 7, 28 e 90 dias, já o silano TEOS levou a uma visível redução de tais resistências. Contudo, é importante mencionar que os três tipos de silano ocasionaram reduções nas resistências à compressão e à flexão na idade de 3 dias. Em específico para as argamassas com a adição de APTES, Kong *et al.* (2015) observaram incrementos nas resistências à compressão e flexão aos 28 dias de aproximadamente 14% e 16% em relação a referência, respectivamente.

4.5 SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Conforme evidenciado na revisão sistemática de literatura apresentada no Capítulo 1 deste trabalho, a incorporação de NTC ocasiona incrementos nos valores de resistências à compressão e à flexão, desde que devidamente dispersos. Nos trabalhos englobados na revisão

sistemática, os incrementos reportados no que tange à resistência à compressão são de até 30 %. Já para a resistência à flexão a maioria dos trabalhos reportam acréscimos de até 50%. Além disso, observou-se que o teor ótimo de NTC em relação à massa de cimento para ambas as propriedades anteriormente citadas encontra-se próximo a 0,1%.

A revisão sistemática de literatura também indicou que o método de dispersão mais empregado consiste na aplicação da ultrassonicação em combinação com a utilização de um dispersante à base de policarboxilato. Diante disso, esta pesquisa empregou o referido método, adotando os seguintes parâmetros de ultrassonicação: amplitude de 50% e duração de 6 minutos, tendo em vista que tempos maiores de ultrassonicação podem ocasionar danos aos NTC (SIQUEIRA, 2018). Em relação ao teor de aditivo superplastificante, foram avaliadas as relações NTC:SP de 1:1, 1:2 e 1:3, uma vez que, conforme constatado por Cui *et al.* (2017) no ensaio de espectroscopia UV-Vis, os teores ótimos de aditivo superplastificante à base de policarboxilato que geraram as melhores dispersões de NTC em soluções aquosa encontram-se entre 1:2 e 1:4 (NTC:aditivo).

Nesse contexto, identificou-se que a silanização consiste em um método de funcionalização covalente que tem potencial para melhorar a dispersão dos NTC e a ligação destes nanomateriais com a matriz cimentícia e, assim, promover incrementos nas propriedades mecânicas de tais compósitos, uma vez que pode atuar como agente de acoplamento entre os NTC e os produtos de hidratação do cimento Portland (FENG *et al.*, 2016). Desta forma, na primeira etapa da pesquisa o silano que foi utilizado no processo de funcionalização dos NTC é o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), visto que, de acordo com a revisão bibliográfica, foi um dos materiais mais empregados com resultados satisfatórios nas pesquisas em matrizes poliméricas (KATHI; RHEE; LEE, 2009; KIM *et al.*, 2012; YAGHOUBI; NIKJE, 2018) e apresentou resultados promissores em matrizes de cimento Portland (KONG *et al.*, 2015; FENG *et al.*, 2016). Por fim, no que tange às características da matriz de cimento Portland que foi adotada neste trabalho, definiu-se uma relação a/c de 0,4, pois, conforme reportado na literatura, tal relação a/c potencializa o efeito positivo dos NTC nas propriedades mecânicas (CHOI *et al.*, 2015).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo contém a descrição dos materiais e métodos que foram utilizados no desenvolvimento do programa experimental deste trabalho, o qual, conforme apresentado na Figura 26, é caracterizado por cinco etapas principais. A seguir cada uma das etapas será descrita com maiores detalhes.

Figura 26 - Etapas que constituem o programa experimental da pesquisa

ETAPA 1	Caracterização dos materiais utilizados
ETAPA 2	Funcionalização e caracterização dos NTC
ETAPA 3	Avaliação da dispersão dos NTC em água
ETAPA 4	Incorporação de NTC funcionalizados com APTES em pastas de cimento
ETAPA 5	Incorporação de NTC funcionalizados com diferentes tipos de silano em pastas de cimento

Fonte: Elaborada pela autora

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS

A primeira etapa da pesquisa consistiu na caracterização dos materiais que foram utilizados, sendo estes: cimento Portland, nanotubos de carbono, aditivo superplastificante e silanos e reagentes.

5.1.1 Cimento Portland

Para o desenvolvimento deste trabalho optou-se pela utilização de um cimento Portland de alta resistência inicial (CP-V), em função do seu baixo teor de adições minerais para evitar a influência de outros componentes na interação entre a matriz e os NTC. O cimento foi fornecido pela empresa Itambé Cimentos (Balsa Nova-PR, Brasil). Neste âmbito, a norma NBR 16697 (ABNT, 2018) preconiza um percentual máximo de substituição de cimento Portland por material carbonático de apenas 10%. A composição química do CP apresentada na Tabela 7 foi determinada por Fluorescência de raios-X (FRX) em um espectrômetro EDX-7000 (Schimadzu).

Tabela 7 - Composição química do CP

Composição	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Perda ao fogo	Resíduo insolúvel
(%)	18,31	4,46	2,84	60,76	3,37	3,08	3,79	0,72

Fonte: Elaborada pela autora

A Tabela 8 apresenta a composição mineralógica do CP, determinada através da análise quantitativa de fases por difração de raios-X (DRX-Rietveld). O difratograma do CP foi obtido em um difratômetro de raios-X X'Pert Pro (PANalytical), operando a 45 kV, 40 mA, com radiação CuK α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). O intervalo de análise variou de $7 - 55^\circ 2\theta$ e foi utilizado um passo de $0,0167^\circ 2\theta$. A análise de Rietveld foi realizada no software TOPAS v5 (Bruker) utilizando a base de dados ICSD.

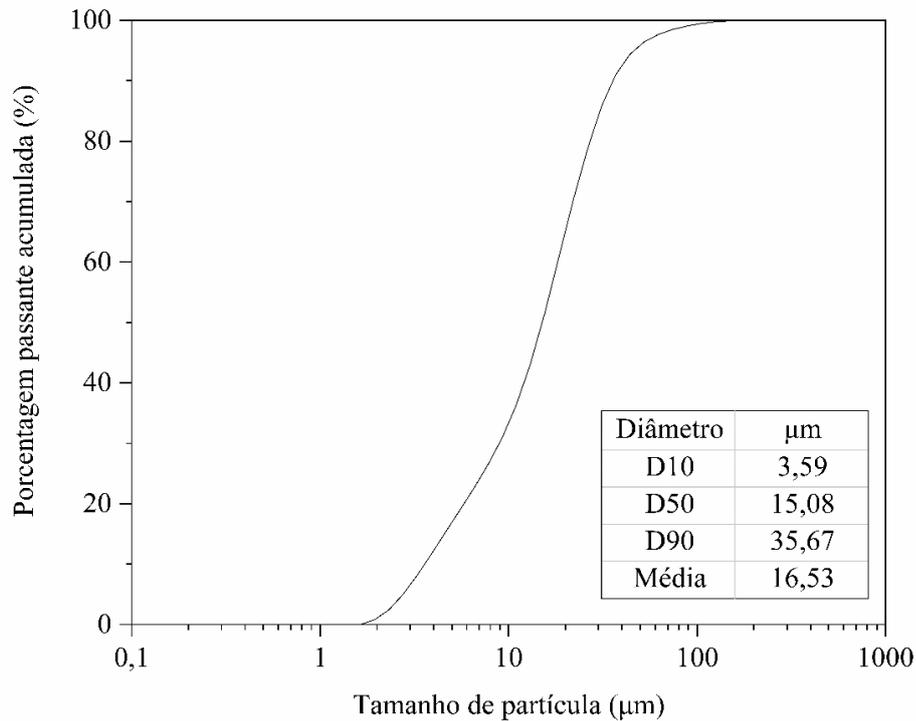
Tabela 8 - Composição mineralógica do CP

Fases	CP (%)	Código ICSD
C ₃ S M3	55,78	94742
β -C ₂ S	14,45	79550
C ₃ A- cúbico	3,92	1841
C ₄ AF	10,54	9197
Calcita	8,23	79673
Dolomita	1,65	10404
Periclásio	2,51	9863
Gipsita	2,82	151692
Quartzo	0,17	174
R _{wp} (%)	5,78	-

Fonte: Elaborada pela autora

A distribuição granulométrica do CP apresentada na Figura 27 foi realizada no equipamento S3500 (Microtrac), por via seca. Como pode ser observado, o cimento possui tamanho médio de partícula de $16,53 \mu\text{m}$. Por fim, a Tabela 9 apresenta as características físicas e mecânica do cimento utilizado, as quais foram fornecidas pela empresa fabricante do material.

Figura 27 - Distribuição granulométrica do CP



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 9 - Características físicas e mecânicas do CP

Caracterização	
Expansibilidade a quente (mm)	0,47
Início de pega (h:min)	03:17
Fim de pega (h:min)	04:02
Massa específica (g/cm ³)	3,09
Resistência à compressão - 1 dia (MPa)	25,5
Resistência à compressão - 3 dias (MPa)	41,3
Resistência à compressão - 7 dias (MPa)	46,7
Resistência à compressão - 28 dias (MPa)	54,4

Fonte: Fabricante

5.1.2 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (NTC) utilizados na pesquisa foram adquiridos com a empresa *Nanostructured & Amorphous Materials* – Inc. São nanotubos de paredes múltiplas, funcionalizados com o grupo carboxila (-COOH), com um grau de pureza de 95%, caracterizados por um comprimento entre 10 e 30 μm, diâmetro interno entre 5 e 10 nm, diâmetro externo entre 20 e 30 nm, área superficial específica > 200 m²/g e teor de carboxila entre 1,9 e 2,1%. De acordo com informações fornecidas pelo fabricante, a inserção de grupos

carboxila na superfície dos NTC foi realizada através de tratamento ácido. Nesse contexto, conforme previamente apresentado no Capítulo 2 da revisão bibliográfica, a presença de grupos carboxila na superfície dos NTC é um requisito prévio necessário para a realização do procedimento de silanização. Desta maneira, para eliminar a necessidade de uma etapa de oxidação dos NTC, optou-se pela utilização de NTC já funcionalizados com o grupo carboxila, o que evita também a manipulação de ácidos como o nítrico e sulfúrico, usualmente empregados para este fim (LEE *et al.*, 2011; KIM *et al.*, 2012).

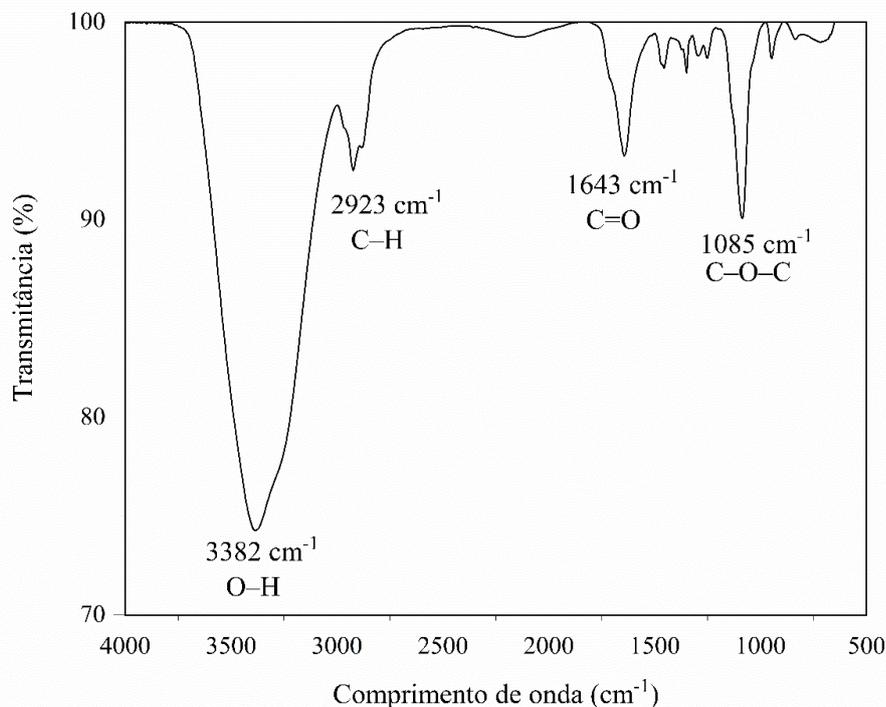
Em relação ao percentual de adição de NTC, conforme já identificado no Capítulo 1 da revisão bibliográfica elaborado com base em uma revisão sistemática de literatura que englobou 99 artigos pertinentes ao tema, percentuais de até 0,1% em relação à massa de cimento foram identificados em grande parte dos trabalhos como os teores ótimos no que tange aos maiores incrementos das resistências à compressão e à flexão (Figura 7 e Figura 10). Desta forma, neste trabalho foram avaliados percentuais de adição de NTC de 0,05% e 0,1% em relação à massa de cimento. A caracterização detalhada dos NTC foi realizada na Etapa 2 da pesquisa, com o intuito de comprovar a ocorrência da funcionalização com silano.

5.1.3 Aditivo superplastificante

Nesta pesquisa também foi utilizado um aditivo superplastificante (SP) de terceira geração a base de policarboxilato, empregado com o intuito de dispersar os NTC e garantir uma boa trabalhabilidade das pastas de cimento com incorporação de NTC. Optou-se pela utilização de um aditivo a base de policarboxilato, porque conforme identificado no Capítulo 1 da revisão bibliográfica (Tabela 2), é o tipo mais empregado nas pesquisas relacionadas ao tema. O aditivo utilizado é o MC-PowerFlow 4000 (Mc-Bauchemie). De acordo com as informações fornecidas pelo fabricante, a densidade do aditivo é de 1,12 g/cm³ e a dosagem recomendada varia entre 0,2 e 5,0% em relação à massa de cimento. O SP foi caracterizado através do ensaio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O teste foi realizado em uma amostra líquida em um Espectrômetro FTIR Cary 600 Series, com um intervalo de análise de 500 a 4000 cm⁻¹ e resolução de 2 cm⁻¹. A Figura 28 apresenta o espectro de FTIR do aditivo SP. Como pode ser observado, grupos funcionais característicos de superplastificantes a base de policarboxilato foram identificados, tais como: grupo -OH, ligação C-H de grupos orgânicos alifáticos, grupo carbonila (C=O) e grupo éter (C-O-C) (JANOWSKA-RENKAS, 2015;

ZHANG *et al.*, 2019). Por fim, foi realizado o ensaio de teor de sólidos do ativo de acordo com a ABNT NBR 10908 (2008), o qual indicou um teor de sólidos de 42,1%.

Figura 28 - Espectro de FTIR do aditivo SP a base de policarboxilato



Fonte: Elaborada pela autora

5.1.4 Silanos e reagentes

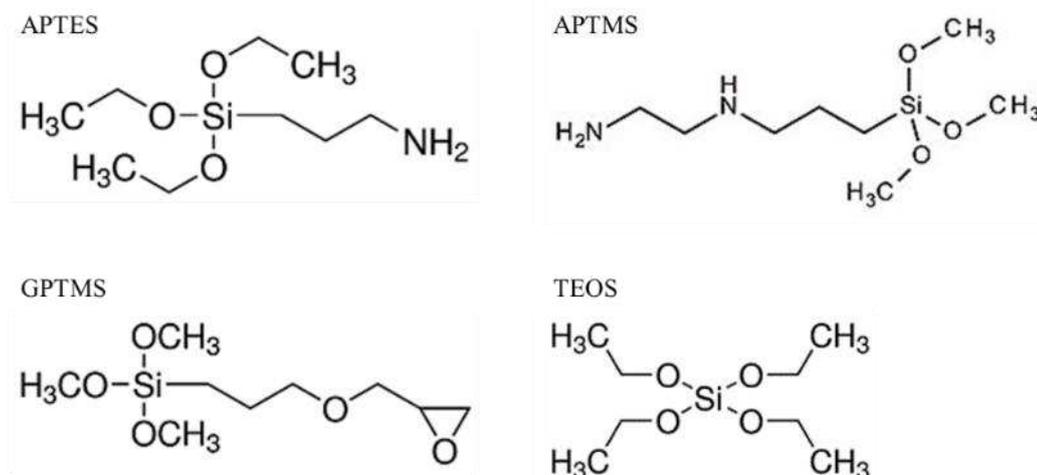
Os silanos usados neste trabalho foram 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), aminoetilaminopropiltrimetoxissilano (APTMS), 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) e tetraétoxissilano (TEOS). A caracterização dos silanos é apresentada na Tabela 10. A Figura 29 mostra a fórmula estrutural dos silanos usados. Além disso, no processo de funcionalização dos NTC também foi utilizado etanol absoluto com 99,8% de pureza e acetona, ambos fornecidos pela *Êxodo Científica*.

Tabela 10 - Caracterização dos silanos utilizados

	APTES	APTMS	GPTMS	TEOS
Fornecedor	Sigma-Aldrich	Gelest	Gelest	Sigma-Aldrich
Pureza	> 99,0%	> 95,0%	> 97,5%	> 98,0%
Fórmula	C ₉ H ₂₃ NO ₃ Si	C ₈ H ₂₂ NO ₃ Si	C ₉ H ₂₀ O ₅ Si	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si
Massa molecular	221,37	226,36	236,34	208,33
Densidade	0,95	1,03	1,07	0,99

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 29 - Fórmula estrutural dos silanos utilizados



Fonte: Elaborada pela autora

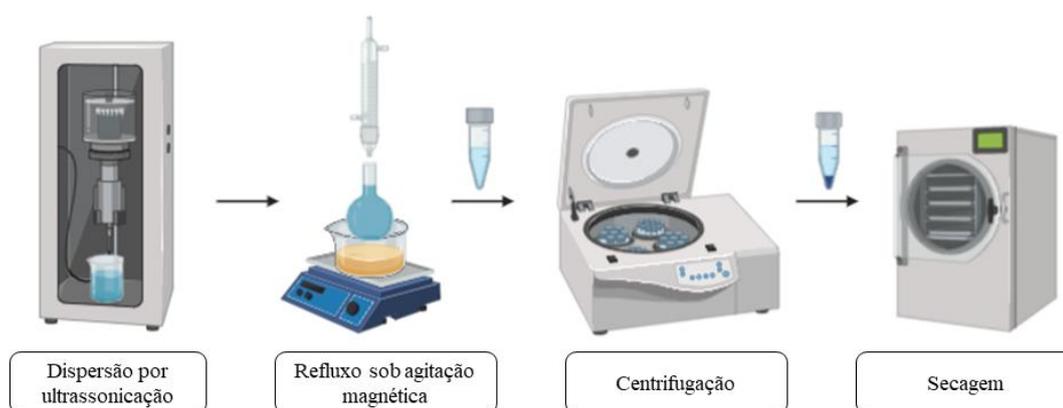
5.2 FUNCIONALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS NTC

A segunda etapa da pesquisa englobou a funcionalização dos NTC com APTES, bem como caracterização dos NTC antes e após o tratamento com silano. Destaca-se que nesta primeira etapa da pesquisa foi utilizado apenas o silano APTES para a funcionalização dos NTC e, apenas na última etapa da pesquisa (Etapa 5), os demais tipos de silano foram avaliados (APTMS, GPTMS e TEOS).

5.2.1 Funcionalização dos NTC com silano

O processo adotado para a silanização dos NTC é baseado no procedimento descrito por Kathi *et al.* (2009). 500 mg de NTC foram dispersos em 125 mL de etanol via ultrassonicação com uma amplitude de 50% por 15 minutos, usando um sonicador de ponteira de 13 mm de diâmetro Vibra-Cell (VCX Serie, 750 W, 20 KHz). A reação foi conduzida pela adição de 1 g de APTES (AVILÉS *et al.*, 2013), e a solução foi submetida a refluxo a uma temperatura de 65-70 °C por 4 horas sob agitação magnética. O produto da reação foi lavado por três ciclos de centrifugação com etanol, acetona e água deionizada, cada ciclo realizado a 4000 rpm por 5 minutos. Os nanotubos de carbono resultantes, designados de NTC_APTES, foram secos em estufa a 80 °C por 20 horas. A Figura 30 contém a representação esquemática do processo de funcionalização utilizado.

Figura 30 - Representação esquemática do processo de funcionalização dos NTC

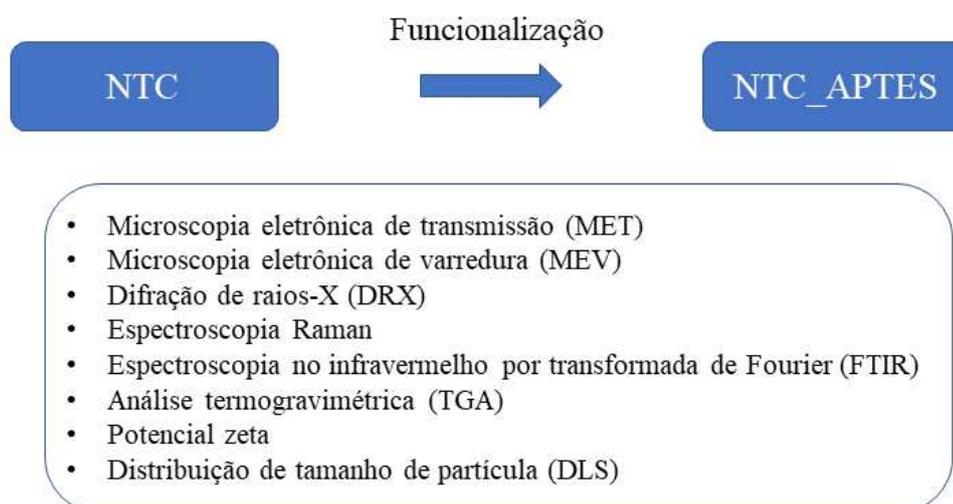


Fonte: Elaborada pela autora (Biorender.com)

5.2.2 Caracterização da funcionalização dos NTC

O esquema apresentado na Figura 31 descreve todos os ensaios realizados com o intuito de identificar a ocorrência da funcionalização dos NTC com o silano APTES.

Figura 31 - Ensaio para a caracterização dos NTC



Fonte: Elaborada pela autora

O ensaio de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizado em um microscópio JEM-1011 (JEOL). Para a realização do ensaio, as amostras de NTC foram dispersas em água apenas através de agitação manual e, posteriormente, depositadas sob um grid de carbono e secas ao ar para posterior análise.

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos NTC foi realizada em microscópio VEGA3 (TESCAN) operando a 15 kV. A análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) também foi conduzida nas amostras usando um detector x-art (Oxford). Para a análise os NTC foram depositados sobre uma fita de carbono e recobertos por uma camada de ouro.

O ensaio de difração de raios-X (DRX) dos NTC antes e após a funcionalização foi realizado em um difratômetro Miniflex (Rigaku), operando com 30 kV/15 mA, radiação de $\text{CuK}\alpha$, intervalo de análise de $3-90^\circ 2\theta$ e passo de $0.02^\circ 2\theta$.

A análise de espectroscopia Raman foi conduzida em um Espectrômetro Renishaw 2000, com laser de argônio e comprimento de onda de 514,5 nm, na região verde do espectro da luz visível. A análise foi realizada com intensidade de 100% e com aumento de 50x no microscópio.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi conduzida em *pellets* de KBr em um Espectrômetro Cary 600 Series, com intervalo de análise de 500 a 4000 cm^{-1} e resolução de 2 cm^{-1} . Os *pellets* analisados eram compostos por aproximadamente 1 mg de amostra (NTC) e 300 mg de KBr.

A análise termogravimétrica dos NTC foi realizada em um equipamento TGA-50 (Shimadzu), utilizando células de platina, taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, em uma atmosfera de ar sintético ($79\%\text{ N}_2$ e $21\%\text{ O}_2$).

O potencial zeta foi realizado em um Malvern Zetasizer Nano, com faixa de medição de $3,8\text{ nm}$ a $100\text{ }\mu\text{m}$, a uma temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ e faixa de pH de 4 a 12. A correção do pH foi realizada com soluções de ácido clorídrico ($0,5\text{ mol/L}$) e hidróxido de sódio ($0,1\text{ mol/L}$). O equipamento também mediu a distribuição de tamanho de partícula das dispersões de NTC usando a técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS). Para a análise, foram preparadas dispersões aquosas com concentração de $0,01\%$ de CNT e CNT_APTES (JIANG *et al.*, 2003). Os NTC foram dispersos em água deionizada através de ultrassonicação utilizando o equipamento descrito anteriormente no item 5.2.1.

5.3 AVALIAÇÃO DA DISPERSÃO DOS NTC EM ÁGUA

A terceira etapa da pesquisa englobou a avaliação da dispersão dos NTC em água para a determinação do teor ótimo de aditivo SP em relação à massa de nanomaterial.

5.3.1 Composições avaliadas

Para o desenvolvimento desta etapa foi fixado um volume de água deionizada de 40 mL, um teor de NTC de 0,1% em relação à massa de cimento e teores de aditivo superplastificante de 1:1, 1:2 e 1:3 (NTC:SP) em relação à massa de NTC. Estas concentrações de aditivo foram adotadas em função dos resultados obtidos na pesquisa de Cui *et al.* (2017), dado que os autores obtiveram teores ótimos de NTC:SP de 1:2 e 1:4 para dois tipos distintos de aditivo a base de policarboxilato avaliados. A Tabela 11 mostra as composições avaliadas nesta etapa para a determinação do teor ótimo de NTC:SP através do ensaio de espectroscopia UV-Vis.

Tabela 11 - Composição das dispersões de NTC com relações NTC:SP de 1:1, 1:2 e 1:3

Composições	NTC (g)	NTC_APTES (g)	Água (g) ^a	SP ^b (g)
NTC 1:1	0,10	0,00	40,00	0,10
NTC 1:2	0,10	0,00	40,00	0,20
NTC 1:3	0,10	0,00	40,00	0,30
NTC_APTES 1:1	0,00	0,10	40,00	0,10
NTC_APTES 1:2	0,00	0,10	40,00	0,20
NTC_APTES 1:3	0,00	0,10	40,00	0,30

^b Desconsiderando o teor de água do aditivo SP

^a O teor de SP refere-se a massa total de aditivo

Fonte: Elaborada pela autora

5.3.2 Método de dispersão dos NTC

As devidas quantidades de NTC, água deionizada e aditivo superplastificante foram misturadas e submetidas à ultrassonicação em um processador ultrassônico Vibra-Cell (VCX Serie, 750 W, 20 KHz), com uma ponteira cilíndrica de 13 mm. Foram utilizados os seguintes parâmetros de ultrassonicação: amplitude de 50%, duração de 6 minutos e ciclos de aplicação de energia de 20 em 20 segundos. Tais parâmetros foram adotados com base no trabalho de Siqueira (2018). O procedimento de dispersão foi realizado em banho de água com gelo a fim de evitar o aumento abrupto da temperatura da mistura.

5.3.3 Espectroscopia UV-Vis

Com base nas quantidades apresentadas na Tabela 11, verifica-se que todas as dispersões de NTC possuem uma concentração de 2,5 mg/mL. Desta forma, após a dispersão por ultrassonicação, as composições foram diluídas em água deionizada na proporção de 1:100 e mantidas sob agitação magnética por 5 minutos para homogeneização das amostras. Essa proporção de diluição foi adotada com base nos trabalhos de Reales *et al.* (2018a) e Elkashef *et al.* (2016). A mesma tem como objetivo manter os valores de absorvância entre 0,1 e 2,0 em todo o intervalo de comprimento de onda analisado, semelhante aos valores adotados por Attal *et al.* (2006). Em água, a absorção característica dos NTC ocorre em 253 nm (JIANG *et al.*, 2003).

As análises de espectroscopia UV-Vis foram realizadas usando um espectrofotômetro digital UV-5100S. Todos os espectros foram obtidos em uma única leitura, com taxa de varredura de 0,5 nm e faixa de análise de 200 a 600 nm. O teste foi realizado em cubetas de quartzo de 10 mm visto que, de acordo com as informações fornecidas pelo fabricante do equipamento, este tipo de cubeta é mais adequado para materiais como os NTC, que possuem absorvância característica próxima a 253 nm. Além disso, apenas água deionizada foi utilizada na cubeta de referência, uma vez que os testes preliminares realizados com soluções aquosas com as mesmas concentrações de SP utilizadas para a dispersão dos NTC indicaram que o SP não exerce influência no comprimento de onda característico dos nanomateriais. Nesse contexto, as misturas à base de policarboxilato, em geral, não contêm grupos aromáticos e, portanto, não interferem na faixa de absorção de UV-Vis característica das dispersões de NTC (MENDOZA *et al.*, 2013).

5.4 INCORPORAÇÃO DOS NTC FUNCIONALIZADOS COM APTES EM PASTAS DE CIMENTO

Esta etapa da pesquisa teve como intuito investigar o efeito da incorporação de NTC funcionalizados com o silano APTES na reologia, hidratação, microestrutura e resistência à compressão de pastas de cimento Portland. Nos subitens a seguir serão apresentadas as informações pertinentes sobre as configurações avaliadas, bem como serão descritos os ensaios realizados.

5.4.1 Composições avaliadas

Foram preparadas pastas de cimento Portland com relação água/cimento (*a/c*) de 0,4 e teores de adição de NTC e NTC_APTES de 0,05% e 0,1%, ambos em relação à massa de cimento. Na Tabela 12 são apresentadas as composições avaliadas. Também foi confeccionado um traço de referência, sem a incorporação de NTC para fins de comparação. É pertinente reiterar que a relação *a/c* de 0,4 foi definida em função das constatações obtidas na revisão de literatura realizada sobre o tema em questão, conforme previamente reportado no Capítulo 1 da revisão bibliográfica. Optou-se por fixar o teor de aditivo superplastificante para todas as misturas avaliadas, com o intuito de avaliar isoladamente o efeito na incorporação dos NTC nas pastas de cimento. Cabe salientar que trabalhos prévios adotaram estratégia semelhante (LI *et al.*, 2020; ARRECHEA *et al.*, 2020). Desta forma, o teor de SP foi definido com base nos resultados obtidos na Etapa 3 da pesquisa, sendo aquele que promoveu a melhor dispersão de acordo com os ensaios de espectroscopia UV-Vis, conforme será discutido na seção de Resultados.

Tabela 12 - Composição das pastas de cimento avaliadas na Etapa 4 da pesquisa

Pastas de cimento	Cimento (g)	Água (g)	SP ^a (g)	NTC (g)	NTC_APTES (g)	Energia (J)	Energia (J/g de NTC)
REF	100,00	40,00	0,20	0,00	0,00	-	-
0.05NTC	100,00	40,00	0,20	0,05	0,00	9385,00	187700,00
0.1NTC	100,00	40,00	0,20	0,10	0,00	9413,00	94130,00
0.05NTC_APTES	100,00	40,00	0,20	0,00	0,05	9316,00	186320,00
0.1NTC_APTES	100,00	40,00	0,20	0,00	0,10	9375,00	93750,00

^aO teor de SP é referente a massa total de aditivo

Fonte: Elaborada pela autora

Inicialmente os NTC, água deionizada e SP foram misturados e submetidos à dispersão via ultrassonicação, no mesmo equipamento e condições descritas no item 5.3.2 (amplitude de 50% e tempo de 6 minutos). De maneira semelhante, o procedimento de dispersão foi realizado em banho de água com gelo a fim de evitar o aumento abrupto da temperatura da mistura. Desta forma, após esse processo, tomou-se o cuidado de esperar a mistura atingir a temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C) para dar continuidade ao preparo das pastas de cimento. Posteriormente, a solução de NTC foi adicionada ao cimento e ambos foram misturados em misturador de alta potência (10.000 rpm) por 3 minutos.

5.4.2 *Mini-slump*

O ensaio de *mini-slump*, proposto por Kantro (1980), permite a comparação da consistência de pastas frescas elaboradas com diferentes formulações. Para a realização do ensaio utilizou-se uma placa de vidro, um cone de *mini-slump* e um paquímetro digital para efetuar as leituras do diâmetro da pasta. O ensaio foi realizado imediatamente após a mistura das pastas de cimento. Após o preenchimento do cone com a pasta de cimento, realizou-se o adensamento e nivelamento do material e, posteriormente, retirou-se o cone e duas leituras perpendiculares do diâmetro do material espalhado foram realizadas.

5.4.3 Reometria rotacional

O comportamento reológico das pastas de cimento preparadas nesta etapa da pesquisa também foi avaliado através de reometria rotacional, utilizando um reômetro Haake MARS III (Thermo Fisher Scientific), com geometria tipo Vane, com diâmetro de 16 mm e altura de 22 mm (Figura 32). A análise foi realizada em amostras de pasta com 25 ml (aproximadamente 48 g), a uma temperatura de 23 °C e com um *gap* de 11 mm. Todas as análises iniciaram 10 min após o primeiro contato da água com as partículas de cimento e foram realizadas leituras a cada 10 min, até que o tempo de 1 h fosse atingido.

Figura 32 – Geometria tipo Vane utilizada nos ensaios reológicos



Fonte: Registrada pela autora

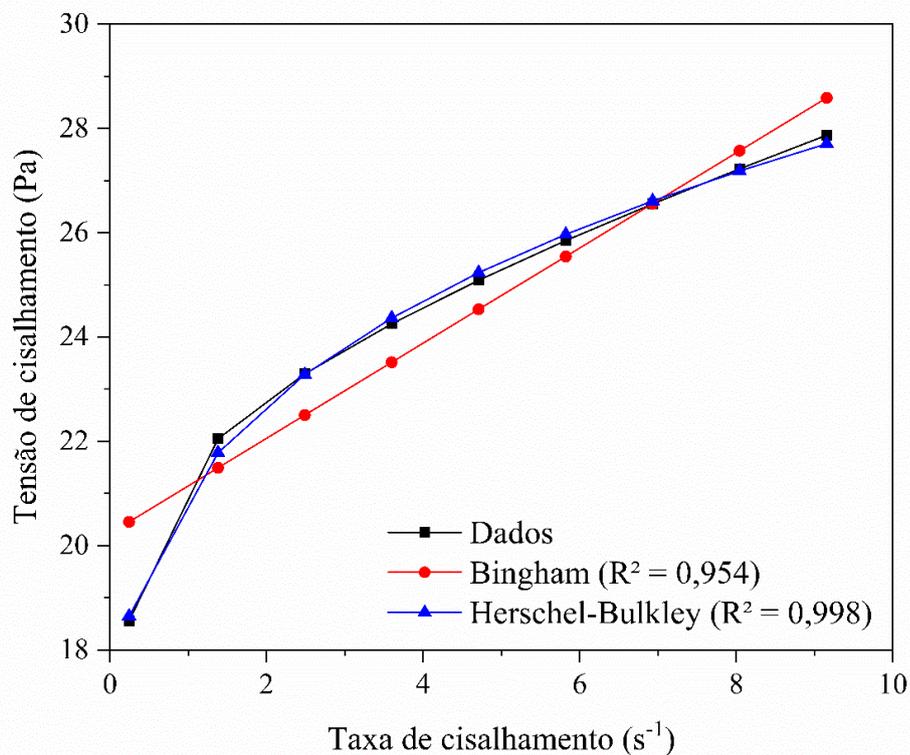
A seguir será descrita a rotina utilizada nos ensaios reológicos. Inicialmente um pré-cisalhamento com duração de 60 s a uma taxa de 100 s⁻¹ foi aplicado, com o intuito de garantir a todas as pastas avaliadas um estado de referência de tensões e deformações. Posteriormente, as curvas reológicas foram determinadas aumentando a taxa de cisalhamento de 0,1 a 100 s⁻¹ em 90 pontos distribuídos linearmente. Em seguida, a taxa diminuiu de 100 s⁻¹ para 0,1 s⁻¹ nos mesmos pontos da curva ascendente. O pré-cisalhamento teve duração de 60 s e as curvas ascendente e descendente duração de 90 s cada, totalizando 240 s de ensaio por amostra.

A tensão de escoamento dinâmica (τ_0) foi obtida por meio do ajuste da curva de fluxo descendente através da aplicação do modelo de Herschel-Bulkley (Equação 2), em acordo com estudos prévios reportados na literatura (ANDRADE NETO *et al.*, 2021, AZEVEDO *et al.*, 2021a, JIANG *et al.*, 2018). O ajuste dos dados foi realizado no software *Rheowin Job Manager* disponibilizado pelo fabricante do equipamento. Nesse contexto, embora o modelo de Bingham tenha sido mais aplicado em matrizes cimentícias com a adição de NTC, conforme evidenciado na Tabela 4 apresentada no Capítulo 1, verificou-se que o modelo de Herschel-Bulkley teve um ajuste melhor aos dados desta pesquisa (Figura 33). Destaca-se que apenas o intervalo inicial de taxa de cisalhamento foi considerado no ajuste dos dados (0 a 10 s⁻¹) tendo em vista que a taxa usual exercida sobre a pasta de cimento durante o processo de moldagem do concreto é em torno de 10 e 20 s⁻¹ (JIAO *et al.*, 2018). A viscosidade considerada para a análise dos resultados, denominada de viscosidade aparente, foi calculada a partir da relação da tensão pela taxa de cisalhamento em 10 s⁻¹ (LIU *et al.*, 2021). Os ensaios reológicos foram realizados em duas amostras para cada pasta de cimento avaliada, sendo adotado o valor médio da tensão de escoamento dinâmica e da viscosidade aparente.

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{Equação 2}$$

Onde τ é a tensão de cisalhamento (Pa), $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s⁻¹), e K e n são, respectivamente, os índices de consistência e de comportamento do modelo.

Figura 33 - Tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento da pasta de cimento 0.1NTC_APTES após 10 minutos de hidratação e ajuste dos dados com base dos modelos de Bingham e Herschel-Bulkley



Fonte: Elaborada pela autora

5.4.4 Calorimetria isotérmica

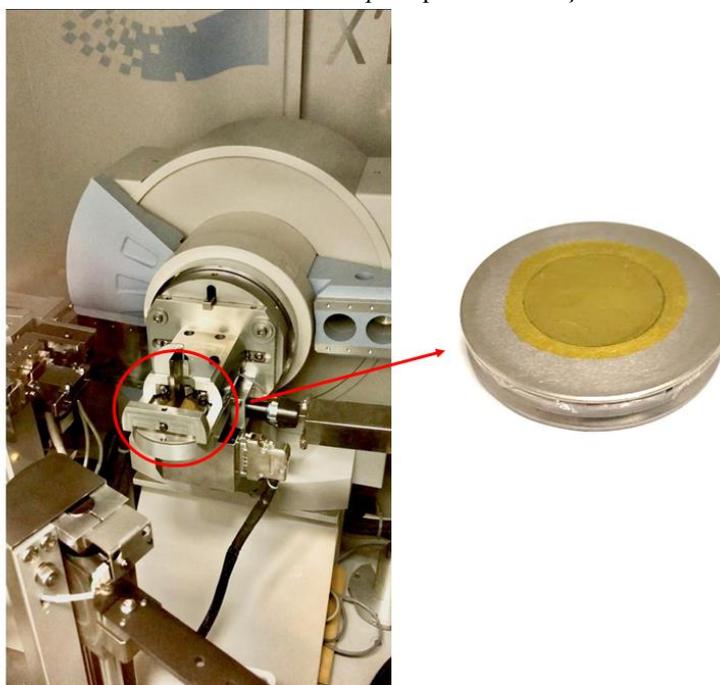
Com o intuito de avaliar a influência dos nanotubos de carbono nas reações de hidratação do cimento foi realizado o ensaio de calorimetria isotérmica, em um calorímetro de condução isotérmica Thermometric AB da TAM Air (TA Instruments). A liberação de calor de amostras com aproximadamente 10 g foi registrada por 48 h, a uma temperatura de 23 °C. Os valores de fluxo de calor e calor acumulado foram normalizados em relação à massa de cimento, de acordo com o recomendado pela norma ASTM C1679 (ASTM, 2017). Além disso, os primeiros 30 minutos de ensaio foram desconsiderados nas curvas de calor acumulado, com o intuito de evitar a influência do procedimento de mistura externo nos resultados, conforme recomendado por Scrivener *et al.* (2016).

5.4.5 DRX *in situ*

O ensaio de DRX *in situ* das pastas de cimento foi realizado em um difratômetro X'Pert Pro (PANalytical), operando a 45 kV, 40 mA, com radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), faixa de

varredura de $7-55^\circ 2\theta$ e passo de $0,0167^\circ 2\theta$. Como pode ser observado na Figura 34, foi utilizado um filme *Kapton* sobre a amostra para evitar a perda de água e carbonatação das amostras. A análise teve início aproximadamente 30 min após o contato do cimento com a água, e as leituras foram realizadas a cada 20 minutos, sendo registradas por 48 h, resultando em cerca de 130 difratogramas por amostra. O procedimento de mistura foi realizado de acordo com o descrito no item 5.4.1. O DRX *in situ* foi realizado apenas nas amostras REF, 0.1 NTC e 0.1 NTC_APTES em função do maior teor de nanomaterial. Além disso, a identificação das fases dos difratogramas foi realizada no software Match!

Figura 34 – Amostra recoberta com filme *Kapton* para a realização do ensaio de DRX *in situ*



Fonte: Registrada pela autora

5.4.6 Resistência à compressão axial

A resistência à compressão axial das pastas de cimento foi avaliada nas idades de 1, 7 e 28 dias. Para isto, foram moldados 6 corpos de prova cilíndricos (diâmetro de 19 mm e altura de 26 mm) para cada idade e traço avaliados. As amostras foram retificadas em cortadeira metalográfica, da marca Bluehler, com um disco de corte diamantado e mantidas em cura submersa em água até a data do ensaio. Posteriormente, foram ensaiadas em uma prensa universal Instron, modelo 5569, conforme procedimento estabelecido pela NBR 5739 (ABNT, 2018). Além disso, foram aplicados fatores de correção definidos na NBR 5739 (ABNT, 2018)

aos valores de resistência à compressão, em função da relação altura e diâmetro dos corpos de prova. Por fim, foi realizada uma análise de variância de médias (ANOVA) de maneira a determinar se os fatores controláveis estabelecidos nesta pesquisa exercem influência significativa na variável de resposta resistência à compressão axial. A referida análise foi executada no software *Origin*.

5.4.7 Absorção de água por imersão

O ensaio de absorção de água por imersão das pastas avaliadas neste estudo foi realizado em corpos de prova cilíndricos (19 x 26 mm) aos 28 dias de idade, de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM C642 (ASTM, 2013). Foram ensaiados 4 corpos de prova para cada traço avaliado nesta pesquisa.

5.4.8 Porosimetria por intrusão de mercúrio

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizado em um equipamento AutoPore IV (Micromeritics), que possui capacidade para determinar a distribuição do tamanho de poros de 0,003 a 360 μm . O ensaio foi realizado em cubos de pastas de cimento com aproximadamente 10 x 10 x 10 mm (Figura 35), os quais foram ensaiados na idade de 28 dias. Para a análise uma tensão superficial de mercúrio de 0,485 N/m e um ângulo de contato de 130° foram considerados.

Figura 35 - Amostra e equipamento utilizado no ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio



Fonte: Registrada pela autora

5.4.9 Adsorção e dessorção de nitrogênio

A distribuição do volume de poros, diâmetro médio e volume total de poros das pastas de cimento aos 28 dias foram determinados através da análise de adsorção e dessorção de nitrogênio usando o equipamento NOVA 2200e (Quantachrome Instruments). A área superficial específica e diâmetro dos poros foram calculados através dos procedimentos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH), respectivamente. Para essa análise, a hidratação do cimento foi interrompida através da técnica de troca de solvente a partir da utilização de isopropanol, seguindo o procedimento descrito por Snellings *et al.* (2018). Posteriormente, as amostras foram moídas manualmente em um almofariz de ágata e peneiradas em uma peneira com abertura de 45 μm . Destaca-se ainda que previamente ao ensaio de adsorção e dessorção de nitrogênio, a degasagem das amostras foi realizada a uma temperatura de 70 °C por um período de 3 horas (KAUR *et al.*, 2020). As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas variando a pressão relativa de 0,05 a 1,0 e 1,0 a 0,05, respectivamente, em 10 pontos distribuídos linearmente em cada trecho.

5.4.10 Microscopia eletrônica de varredura

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizado em amostras de pasta de cimento após 28 dias de hidratação. As reações de hidratação dos fragmentos das pastas de cimento foram interrompidas com a troca de solvente utilizando isopropanol. Em função do tamanho das amostras, as mesmas permaneceram imersas em isopropanol por 7 dias e, posteriormente, foram secas em estufa a uma temperatura de apenas 40 °C para evitar danos à microestrutura da matriz cimentícia (SCRIVENER *et al.*, 2004). As imagens foram adquiridas em um microscópio VEGA3 (TESCAN) operando a 15 kV. Para a análise, as amostras foram coladas sobre uma fita de carbono e recobertas por uma fina camada de ouro.

5.4.11 Difração de raios-X

O ensaio de difração de raios-X das pastas de cimento após 28 dias de hidratação foi realizado em um difratômetro Miniflex (Rigaku), com 30 kV/15 mA, radiação de $\text{CuK}\alpha$, intervalo de análise de 10-70° 2 θ e passo de 0.02° 2 θ . O ensaio foi realizado em amostras em pó. Destaca-se que as reações de hidratação do cimento foram interrompidas com a troca de

solvente utilizando isopropanol, de acordo com o procedimento descrito por Snellings *et al.* (2018). Posteriormente, as amostras foram moídas manualmente em almofariz de ágata e peneiradas em peneira com aberta de 45 μm .

5.4.12 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica das pastas de cimento foi realizada no equipamento TGA-50 (Shimadzu), após 28 dias de hidratação. As amostras foram aquecidas até uma temperatura de aproximadamente 1.000°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e com um fluxo de nitrogênio (N₂) de 50 mL/min. O teor de água quimicamente ligada e de portlandita foram calculados a partir da Equação 3 e Equação 4, considerando que tais produtos sofrem perda de massa entre 50 e 550 °C e 400 e 500 °C, respectivamente (SCRIVENER *et al.*, 2016). Os valores foram normalizados pela perda de massa em 550 °C (ADU-AMANKWAH *et al.*, 2017). O preparo das amostras foi realizado através do procedimento descrito no item anterior (5.4.11).

$$\% W = \frac{(M_{50\text{ }^\circ\text{C}} - M_{550\text{ }^\circ\text{C}})}{M_{550\text{ }^\circ\text{C}}} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

$$\% \text{CH} = \text{WL}_{\text{Ca(OH)}_2} \times \frac{m_{\text{Ca(OH)}_2}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

%W – Percentual de água quimicamente ligada (%)

%CH – Percentual de hidróxido de cálcio (%)

WL_{Ca(OH)₂} - Perda de massa no intervalo de 400 – 500 °C;

m_{Ca(OH)₂} – Massa molar do hidróxido de cálcio (74 g/mol);

m_{H₂O} – Massa molar da água (18 g/mol).

5.5 INCORPORAÇÃO DE NTC FUNCIONALIZADOS COM DIFERENTES TIPOS DE SILANO EM PASTAS DE CIMENTO

Nesta etapa da pesquisa foi realizado um estudo com o intuito de avaliar a influência do tipo de silano utilizado na funcionalização de NTC nas propriedades de pastas de cimento

Portland. Destaca-se que o procedimento de funcionalização adotado é o mesmo descrito anteriormente no item 5.2.1, porém nesta etapa foram utilizados os silanos: APTMS, GPTMS e TEOS. As pastas de cimento foram confeccionadas com relação a/c de 0,4 e teor fixo de SP de 0,2% em relação à massa de cimento, seguindo os mesmos parâmetros adotados na Etapa 4 da pesquisa. Porém, em decorrência de um limitante relacionado com a quantidade de material de NTC funcionalizado, foram produzidas pastas apenas com um teor de NTC de 0,1% em relação a massa de cimento, as quais foram denominadas de 0.1NTC_APTES, 0.1NTC_APTMS, 0.1NTC_GPTMS e 0.1NTC_TEOS, em função do tipo de NTC utilizado. Este teor foi adotado com base nos resultados apresentados na Etapa 4, uma vez que foi identificado como o teor que promoveu os melhores resultados em relação à resistência à compressão e porosidade da matriz cimentícia.

A ocorrência da funcionalização dos NTC_APTMS, NTC_GPTMS e NTC_TEOS foi verificada através do ensaio de TGA e distribuição do tamanho de partícula medido por DLS, ambos anteriormente descritos no item 5.2.2.

Inicialmente, o comportamento reológico das pastas de cimento REF, 0.1_NTC, 0.1NTC_APTES, 0.1NTC_APTMS, 0.1NTC_GPTMS e 0.1NTC_TEOS foi avaliado através do ensaio de reometria rotacional. Nesta etapa da pesquisa optou-se pela utilização de um geometria diferente da utilizada na Etapa 4, uma vez que a geometria tipo Vane previamente emprega demanda uma maior quantidade de material, quando comparada com a geometria de placas paralelas utilizada nesta última etapa do estudo. Desta forma, foi utilizada um nova rotina de ensaio, a qual foi conduzida em um reômetro Haake MARS III (Thermo Fisher Scientific), com geometria de placa paralelas (Figura 36), com diâmetro de 35 mm e *gap* de 1 mm. Foram utilizadas placas paralelas com a superfície ranhurada para evitar o deslizamento das amostras.

Figura 36 - Geometria de placas paralelas utilizada nos ensaios reológicos na Etapa 5 da pesquisa



Fonte: Registrada pela autora

Os testes reológicos foram realizados a uma temperatura de 23 °C e iniciados após 10 minutos do primeiro contato das partículas de cimento com a água. A rotina utilizada nesta etapa da pesquisa é a descrita a seguir. Inicialmente um pré-cisalhamento com duração de 60 s a uma taxa de 100 s⁻¹ foi aplicado, com o intuito de garantir a todas as pastas avaliadas um estado de referência de tensões e deformações. Posteriormente, as amostras foram mantidas em repouso por um período de 60 s. Em seguida, as curvas de fluxo foram obtidas aumentando a taxa de cisalhamento de 0,1 para 100 s⁻¹ em 10 pontos e, logo após, diminuindo a taxa de 100 para 0,1 s⁻¹, nos mesmos pontos da curva ascendente. Em cada ponto, a taxa de cisalhamento foi mantida por 30 s e apenas os últimos 3 s foram registrados, com o intuito de garantir que a mistura estivesse em fluxo de estado estacionário (AZEVEDO *et al.*, 2021b). Por fim, a tensão de escoamento dinâmica (τ_0) foi determinada através do ajuste dos dados da parte descendente da curva de fluxo, utilizando o modelo proposto por Herschel-Bulkley (Equação 2). Já a viscosidade equivalente (μ_{eq}) foi calculada através da Equação 5 proposta por De Larrard (1996). Os ensaios foram realizados em duas amostras para cada pasta de cimento avaliada, sendo adotado o valor médio de tensão de escoamento dinâmico e viscosidade equivalente.

$$\mu_{eq} = \frac{3K}{n+2} \cdot (\dot{\gamma}_{max})^{n-1} \quad \text{Equação 5}$$

Onde, K é o índice de consistência e n o índice de comportamento do material, ambos parâmetros do modelo de Herschel-Bulkley, e $\dot{\gamma}_{max}$ é a tensão de cisalhamento máxima aplicada durante o ensaio.

Por fim, o ensaio de resistência à compressão aos 7 e 28 dias das pastas de cimento e foi realizado de acordo com os procedimentos previamente descritos nos itens 5.4.6.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados relativos ao programa experimental desenvolvido neste estudo. Os resultados estão divididos em quatro itens principais, sendo estes: (i) caracterização dos NTC antes e após a funcionalização com o silano APTES, (ii) avaliação das dispersões de NTC e NTC_APTES para determinação do teor ótimo de NTC:SP, (iii) avaliação da incorporação de NTC e NTC_APTES na reologia, hidratação, resistência à compressão e microestrutura de pastas de cimento Portland e, por fim, (iv) avaliação do efeito do tipo de silano utilizado para a funcionalização dos NTC, bem como sua influência nas propriedades de pastas de cimento Portland.

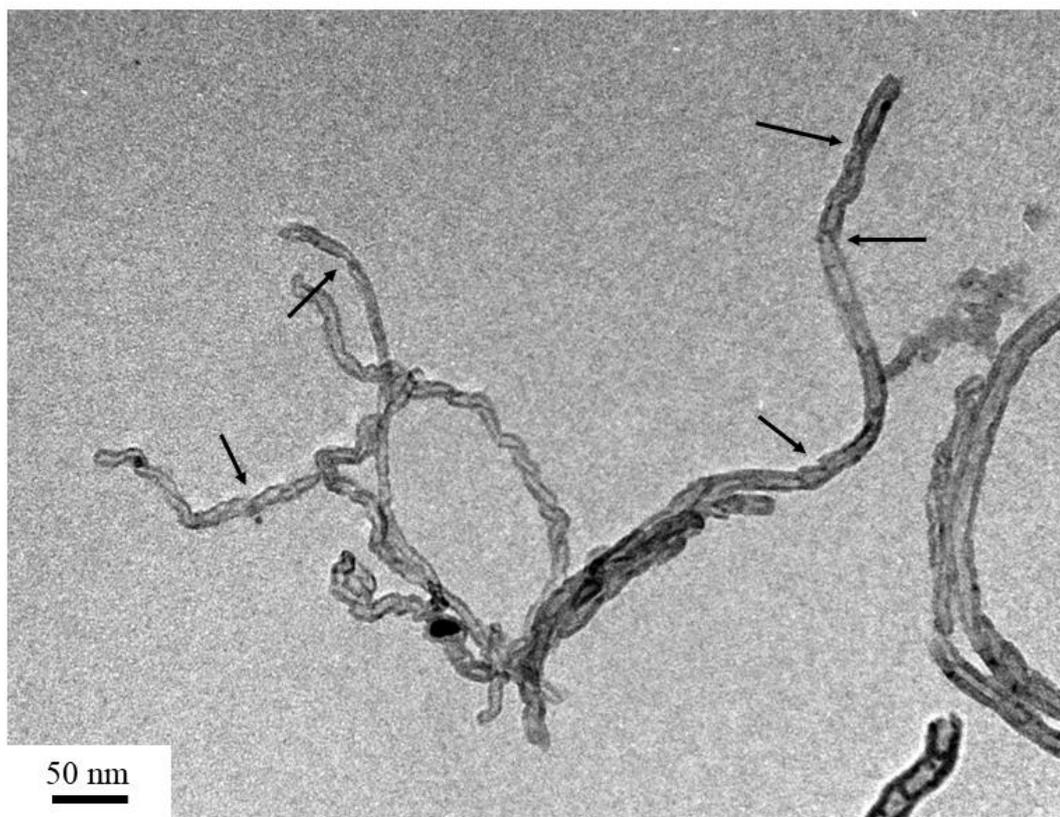
6.1 CARACTERIZAÇÃO NTC E NTC_APTES

Neste item dos resultados será apresentada uma caracterização detalhada dos nanotubos antes e após a funcionalização com o silano APTES. Esta etapa da pesquisa teve como intuito verificar se o processo de funcionalização adotado foi eficaz e efetivamente funcionalizou a superfície dos NTC. Além de identificar e comprovar a ocorrência da funcionalização, os resultados obtidos nesta etapa do estudo também tiveram por objetivo identificar quais as modificações que a silanização dos NTC ocasionou nas características deste nanomaterial. Destaca-se que tais informações foram de fundamental importância para ajudar a explicar o comportamento de pastas de cimento Portland com a incorporação de NTC_APTES.

6.1.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Inicialmente destaca-se que as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) evidenciaram que o tratamento ácido realizado pelo fabricante para a oxidação do nanomaterial ocasionou defeitos às paredes dos NTC, como pode ser observado na Figura 37 (indicado pelas setas). De acordo com Zhang *et al.* (2020), se o tratamento ácido for excessivo pode ocasionar a destruição da estrutura tubular dos NTC, o que resulta na formação de uma superfície rugosa na forma de cavidades ao longo de toda a superfície dos NTC. Este aspecto será abordado com maiores detalhes na discussão dos resultados de espectroscopia Raman.

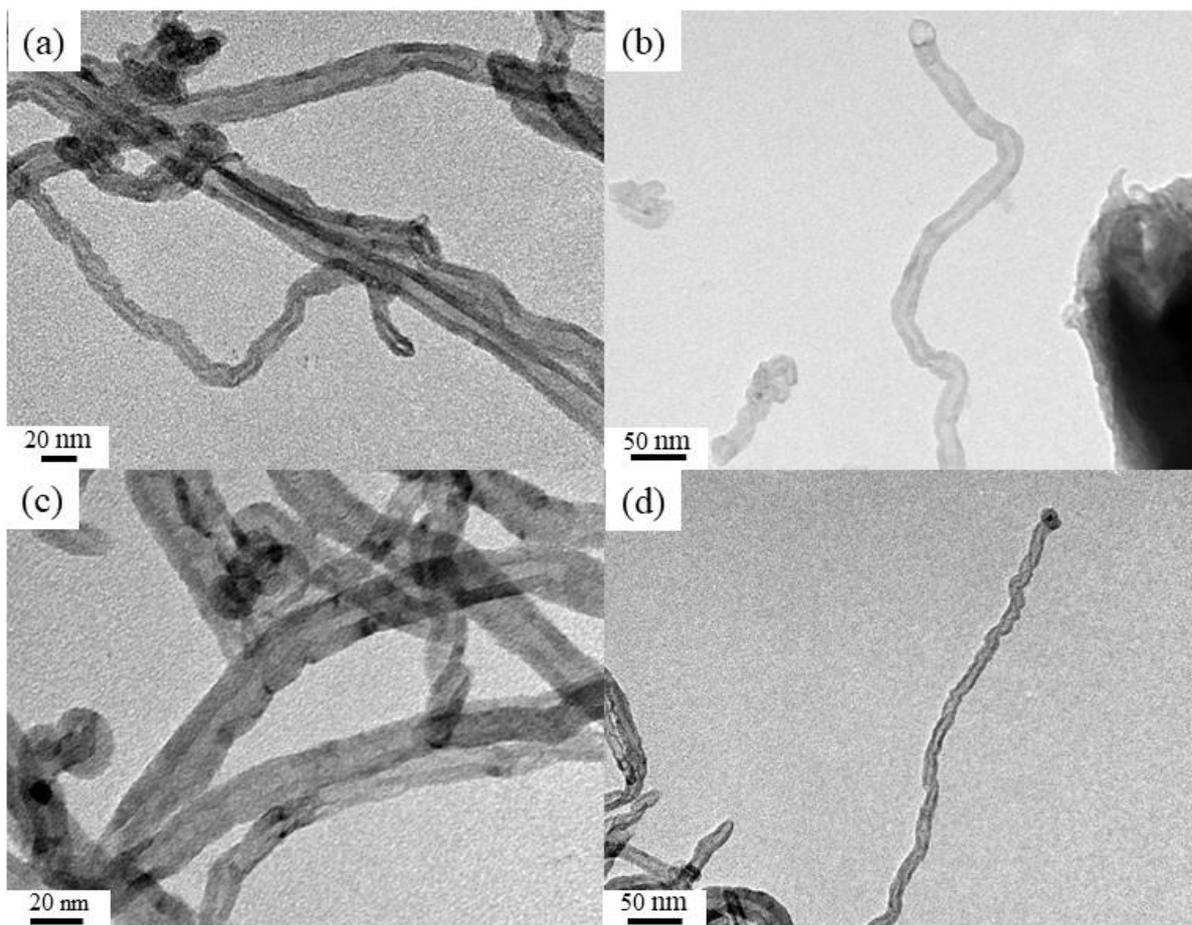
Figura 37 - Imagem de MET dos NTC evidenciando os defeitos ocasionados pelo tratamento ácido realizado pelo fabricante [magnificação de 600.000x]



Fonte: Registrada pela autora

A Figura 38 apresenta as imagens obtidas em microscópio eletrônico de transmissão dos NTC e NTC_APTES. Inicialmente, verifica-se que os diâmetros externo e interno dos nanotubos encontram-se dentro dos intervalos de 5 a 10 nm e 20 a 30 nm, respectivamente e, portanto, estão de acordo com os valores informados pelo fabricante. Além disso, as imagens evidenciam a tendência de aglomeração dos NTC, a qual pode ser atribuída à elevada superfície específica e à elevada razão de aspecto do nanomaterial (relação entre comprimento e diâmetro). No que diz respeito à influência da silanização, verifica-se que o processo de funcionalização dos NTC com o APTES não alterou a morfologia dos NTC_APTES. Nesse contexto, como a estrutura dos NTC_APTES se manteve inalterada em comparação com NTC, as imagens indicam que o processo de silanização não ocasionou danos no nanomaterial. Resultados semelhantes foram reportados por Kathi *et al.* (2009) e Lavorgna *et al.* (2013).

Figura 38 - Imagens MET (a, b) NTC e (c, d) NTC_APTES [magnificação de 600.000x]



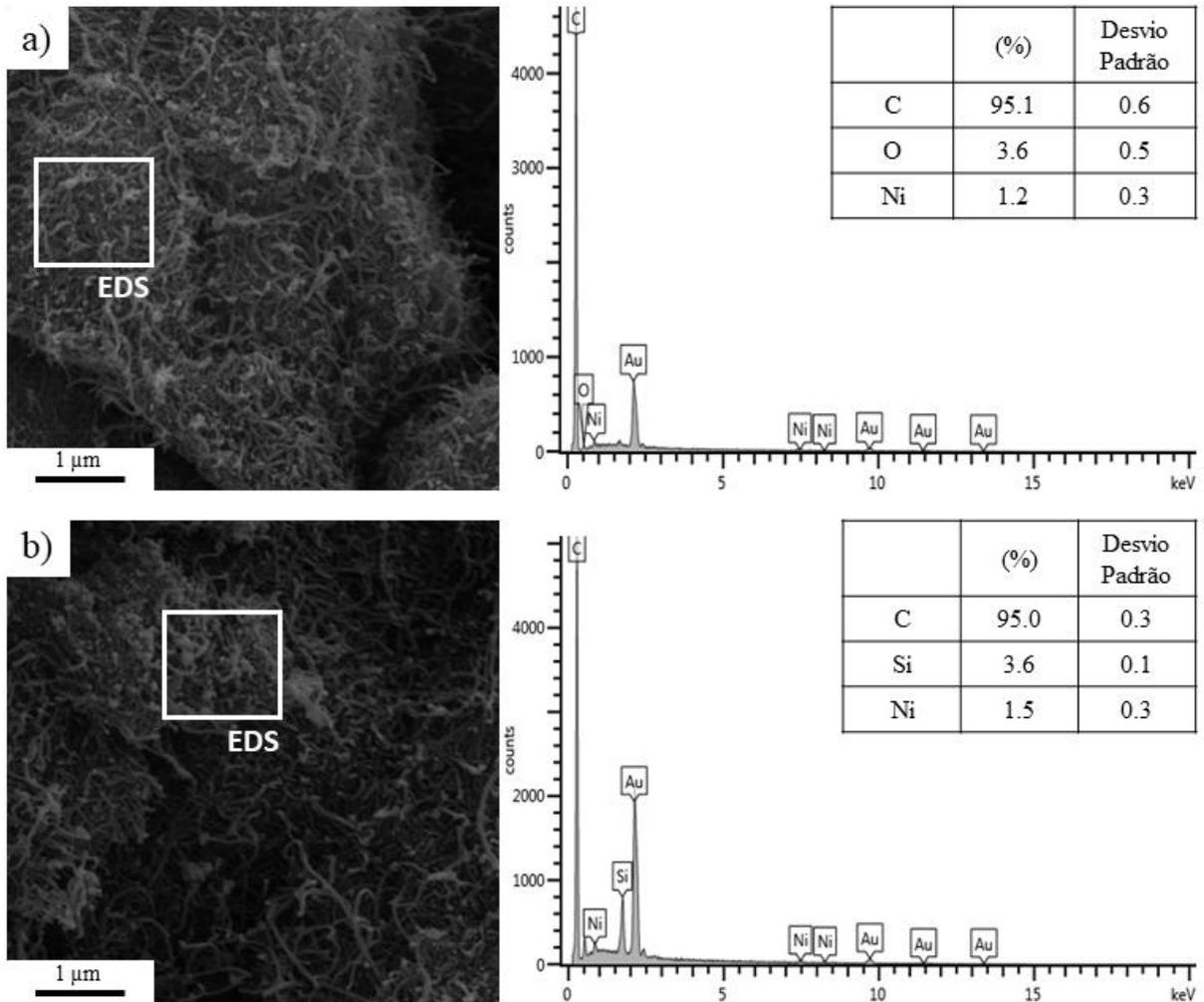
Fonte: Registrada pela autora

6.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 39 mostra as micrografias dos nanotubos antes e após a silanização (NTC e NTC_APTES) e os resultados da análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) de ambos os materiais. De maneira análoga às imagens de MET, as micrografias também mostram a tendência de aglomeração dos NTC e que aparentemente o tratamento com silano não ocasionou alterações expressivas na morfologia do nanomaterial. Além disso, os resultados de EDS indicam que os nanotubos são compostos predominantemente por carbono e evidenciam um aumento do teor de silício (Si) do NTC_APTES, o que pode ser um indicativo de que a superfície dos NTC foi efetivamente funcionalizada. Destaca-se que o ouro identificado no espectro é decorrente do preparo das amostras, as quais foram recobertas com uma fina camada do material. Contudo, como pode ser observado na tabela de quantitativo dos elementos químicos dos nanotubos, o ouro não foi contabilizado. Além disso, a presença de níquel (Ni) identificada em ambas as amostras pode ser atribuída à existência de impurezas metálicas

decorrentes dos catalisadores utilizados durante o processo de síntese dos NTC (YUDASAKA *et al.*, 1997; ALI *et al.*, 2020).

Figura 39 - Micrografia e EDS (a) NTC e (b) NTC_APTES [magnificação de 50.000x]

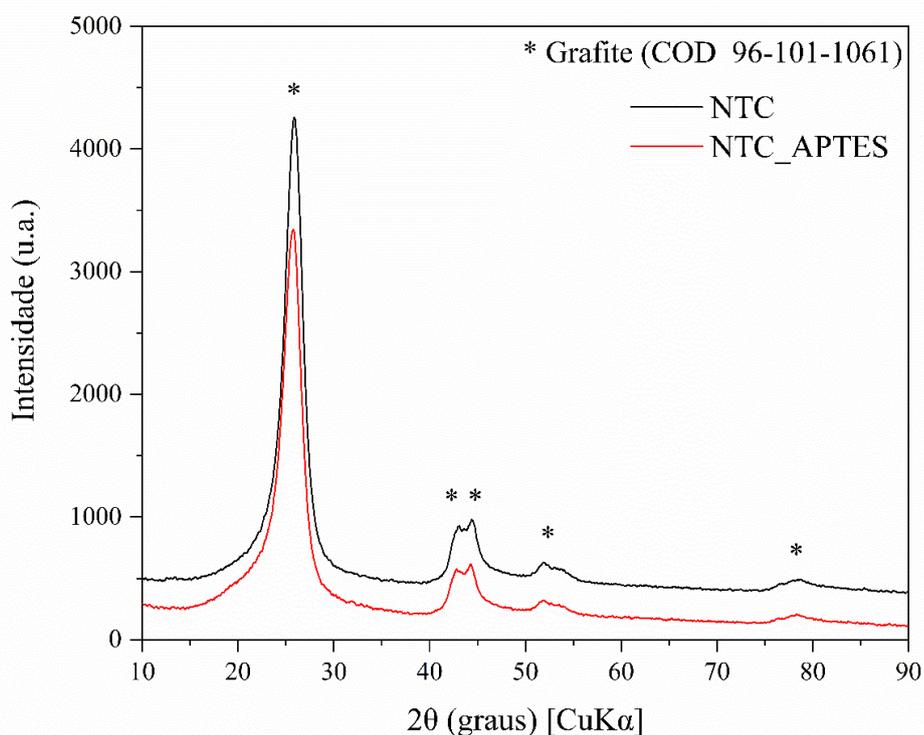


Fonte: Registrada pela autora

6.1.3 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas do NTC e NTC_APTES (Figura 40) mostram picos de difração característicos do grafite em $26,2^\circ$, $42,2^\circ$, $44,3^\circ$, $53,9^\circ$ e $77,2^\circ$ 2θ em ambas as amostras. Estes resultados indicam que a funcionalização dos NTC com o silano APTES não promoveu alterações na estrutura cristalina do nanomaterial. Esse comportamento está de acordo com os resultados reportados por Zhou *et al.* (2008) e Sonawane *et al.* (2020).

Figura 40 - Difratomogramas NTC e NTC_APTES



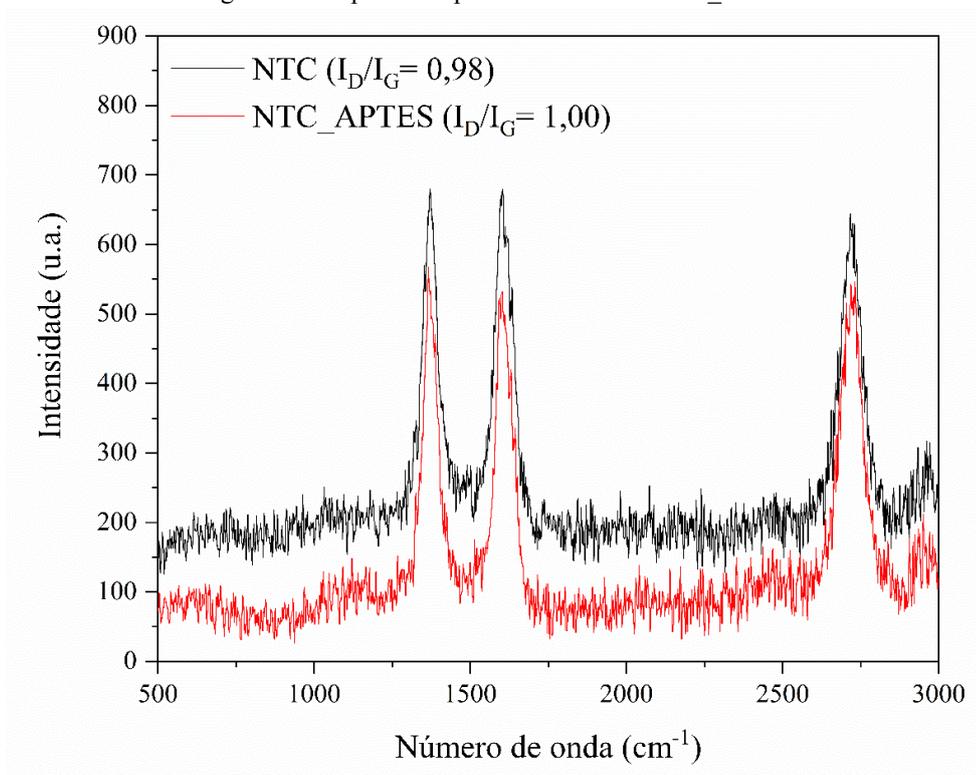
Fonte: Elaborada pela autora

6.1.4 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman de ambos os NTC apresentados na Figura 41 mostram duas bandas características: a banda de desordem (D), em aproximadamente 1432 cm^{-1} , que indica a presença de desordem em sistemas de carbono com hibridização do tipo sp^2 , e a banda (G), em aproximadamente 1570 cm^{-1} , que é atribuída aos modos de alongamento de ligações C-C típicas do grafeno ou grafite. A relação entre a intensidade das bandas D e G (I_D/I_G) pode ser utilizada para avaliar a quantidade de defeitos localizados na rede sp^2 dos NTC (JORIO; SAITO, 2021). Desta forma, quanto maior a relação I_D/I_G , maior o número de defeitos na estrutura dos nanotubos. Os resultados mostraram que a relação I_D/I_G dos NTC e NTC_APTES é de 0,98 e 1,00, respectivamente. Isto posto, embora não tão expressivo, o aumento da relação I_D/I_G após o tratamento com APTES sugere que a funcionalização dos NTC efetivamente ocorreu, sem causar danos significativos à estrutura do nanomaterial. Estudos prévios também identificaram um aumento da relação I_D/I_G após a realização do procedimento de funcionalização dos NTC (VELASCO-SANTOS *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2014; BELLO, 2015). Wang *et al.* (2014) observaram um acréscimo da relação I_D/I_G de 0,95 para 1,02 após o tratamento do NTC oxidado com o silano APTES. Similarmente, De Bortoli (2019) verificou

um aumento da relação I_D/I_G de 0,64 para 0,74 após a silanização de NTC oxidados com o silano 3-aminopropiltrimetoxisilano.

Figura 41 - Espectroscopia Raman NTC e NTC_APTES

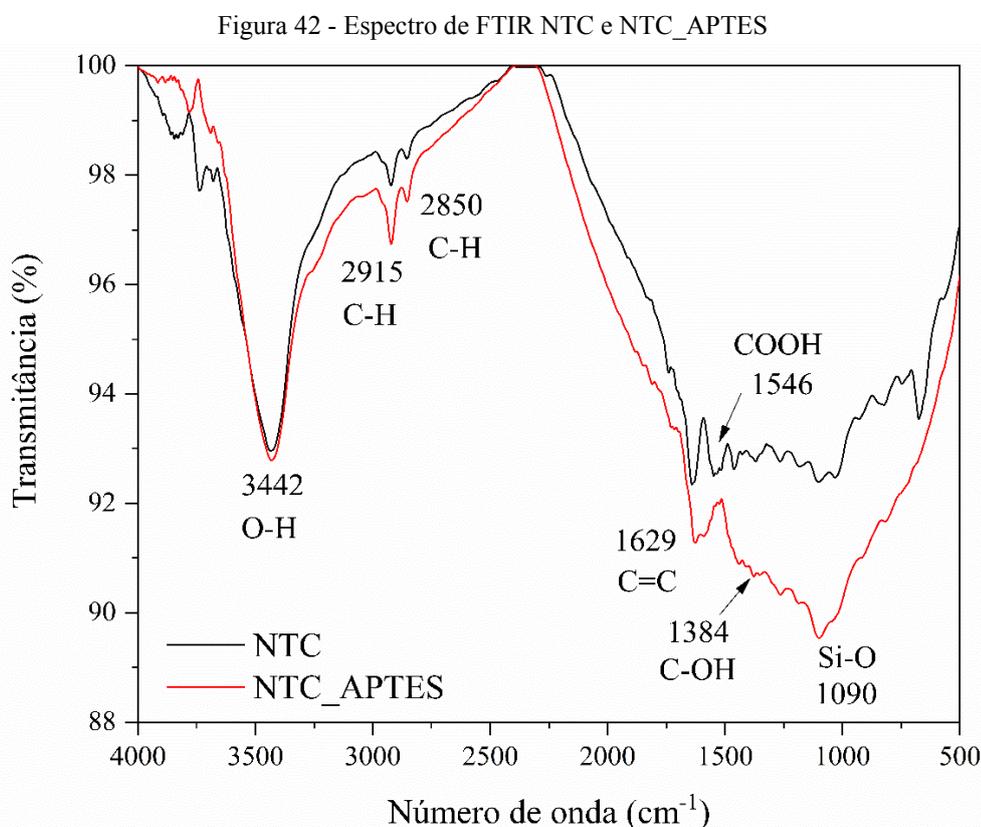


Fonte: Elaborada pela autora

Outro aspecto que merece destaque diz respeito ao valor da relação I_D/I_G do NTC utilizado nessa pesquisa. O valor $I_D/I_G = 0,98$ do NTC utilizado fornece um indicativo de que o nanomaterial possui uma elevada quantidade de defeitos localizados, corroborando com as imagens de MET previamente apresentadas. Isso porque, comparando essa relação I_D/I_G com outros valores de NTC oxidados através de tratamento ácido reportados em trabalhos existentes na literatura, percebe-se que o valor do material utilizado nessa pesquisa é elevado. Para exemplificar, Zhang *et al.* (2020) avaliaram a influência do tempo de duração do tratamento ácido no processo de oxidação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. O tratamento ácido foi realizado através de uma mistura de ácidos sulfúrico e nítrico em uma proporção de 3:1. Os autores observaram através do ensaio de espectroscopia Raman que a relação I_D/I_G do NTC não funcionalizado e dos NTC submetidos à tratamento ácido por um período de 10, 24, 48 e 72 horas foi de 0,15; 0,23; 0,25; 0,30 e 0,35, respectivamente. Cao *et al.* (2014) constataram um aumento da relação I_D/I_G de 0,72 para 0,86 com a oxidação dos NTC via tratamento ácido com ácidos sulfúrico e nítrico (proporção 3:1).

6.1.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 42 mostra os espectros de FTIR dos NTC antes e após a silanização (NTC e NTC_APTES). A banda em aproximadamente 3442 cm^{-1} é atribuída ao alongamento O-H dos grupos hidroxila resultantes do processo de oxidação dos NTC e da presença de umidade atmosférica na superfície dos nanomateriais (RAMANATHAN *et al.*, 2005; KATHI *et al.*, 2009). As bandas em 2915 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} são decorrentes dos alongamentos assimétrico e simétrico da ligação C-H, respectivamente (YAGHOUBI; NIKJE, 2018). As bandas em aproximadamente 1629 cm^{-1} e 1384 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento C = C e vibrações de deformação C-OH dos grupos COOH, respectivamente (LAVORGNA *et al.*, 2013; SONAWANE *et al.*, 2020). A comparação dos dois espectros evidencia que após o processo de silanização ocorreu o achatamento das bandas na região de $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, o que pode ser atribuído à presença de bandas adicionais, como vibração de alongamento Si-O e vibrações de deformação Si-C e Si-OH (LAVORGNA *et al.*, 2013). Esses espectros reforçam o sucesso da funcionalização dos NTC com o silano APTES.

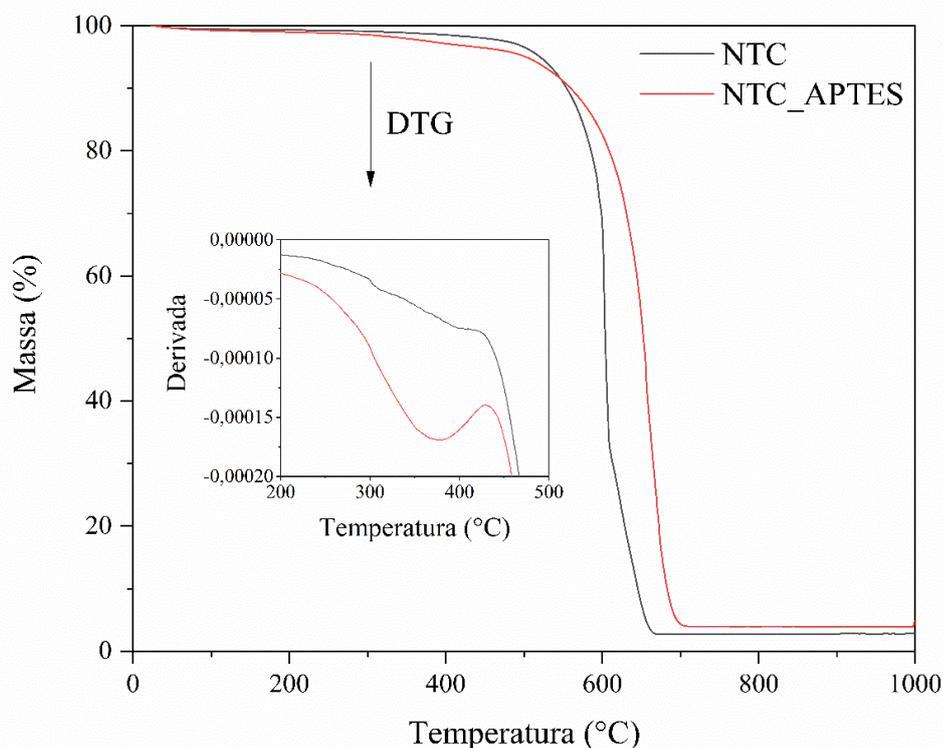


Fonte: Elaborada pela autora

6.1.6 Análise termogravimétrica

A Figura 43 apresenta os resultados da análise termogravimétrica e termogravimetria derivada dos NTC antes e após a silanização. Como pode ser observado, o processo de degradação dos NTC inicia-se em aproximadamente 450 °C e é finalizado em torno de 680 °C. A massa residual do NTC (1.000 °C) de 2,79% possivelmente é decorrente da presença de impurezas metálicas provenientes dos catalizadores utilizados na síntese dos NTC (SCHEIBE *et al.*, 2010). A massa residual do NTC_APTES é de aproximadamente 4,83%. Desta forma, verifica-se que ocorreu um aumento da massa residual após o tratamento com o silano APTES. Esse acréscimo na massa residual reforça o sucesso do processo de funcionalização do nanomaterial com o silano, uma vez que pode ser atribuído ao silício que é caracterizado por alta estabilidade em altas temperaturas (SCHEIBE *et al.*, 2010). Isto posto, estima-se um teor de silício de aproximadamente 2,0% após a silanização dos NTC. Adicionalmente, conforme evidenciado pelas curvas de DTG na Figura 43, a perda de massa do NTC_APTES que ocorre entre 250 e 470 °C pode ser atribuída à decomposição da parte orgânica do silano existente na superfície dos NTC, o que também confirma a ocorrência da funcionalização (AVILÉS *et al.*, 2013).

Figura 43 - Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) NTC e NTC_APTES

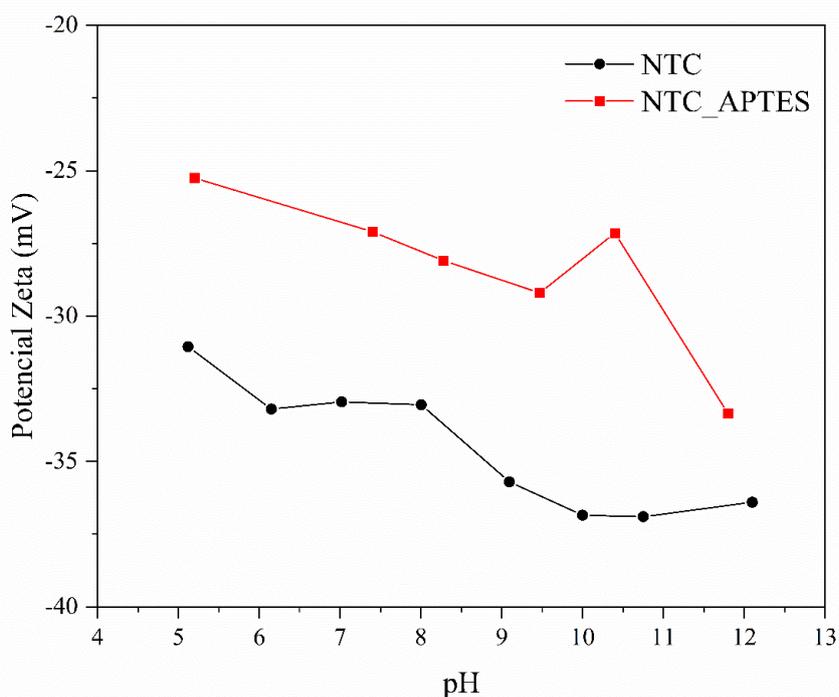


Fonte: Elaborada pela autora

6.1.7 Potencial zeta

O potencial zeta pode ser encarado como uma medida da magnitude da repulsão ou atração eletrostática das partículas. Desta forma, usualmente é utilizado como um indicador da estabilidade de uma dispersão. Quanto maior o valor absoluto deste parâmetro, mais estável a dispersão se encontra (ROUSSEL, 2012; PARVEEN *et al.*, 2017). O potencial zeta das dispersões de NTC e NTC_APTES em água e em diferentes valores de pH é apresentado na Figura 44. Como pode ser observado, o potencial zeta da dispersão de NTC no intervalo de pH de 5 a 12 encontra-se abaixo de -30 mV. Para a dispersão de NTC_APTES estes valores encontram-se abaixo de -25 mV. Desta forma, verifica-se uma pequena redução do valor absoluto do potencial zeta da dispersão dos NTC após a silanização. De acordo com Tian *et al.* (2020), essa redução do valor do potencial zeta após a silanização dos NTC pode ser explicada pelo decréscimo dos grupos hidroxila na superfície do nanomaterial, os quais são responsáveis pela carga negativa em decorrência da ionização destes grupos em água. Desta forma, como o silano se liga aos grupos hidroxila existentes na superfície dos nanomateriais, a silanização reduz os grupos hidroxila na superfície dos NTC, resultando em uma redução da carga superficial negativa (TIAN *et al.*, 2020). Além disso, uma carga positiva pode ser atribuída ao grupo amino do silano APTES (GAO *et al.*, 2015).

Figura 44 - Potencial zeta das dispersões de NTC e NTC_APTES na faixa de pH de 5 a 12



Fonte: Elaborada pela autora

Nesse contexto, embora a silanização tenha reduzido o valor absoluto do potencial zeta das dispersões de NTC_APTES, é importante considerar que essa pequena alteração não compromete a estabilidade do nanomaterial, tendo em vista que suspensões com valores de potencial zeta menores que -25 mV ou maiores que $+25$ mV são consideradas estáveis (SRINIVASAN *et al.*, 2010). Além disso, no pH 12, próximo ao pH característico do processo de hidratação do cimento Portland, a funcionalização dos NTC com APTES promoveu pequenas mudanças na estabilidade do nanomaterial, uma vez que neste pH os valores de potencial zeta das dispersões de NTC e NTC_APTES são de $-36,5$ mV e $-33,4$ mV, respectivamente.

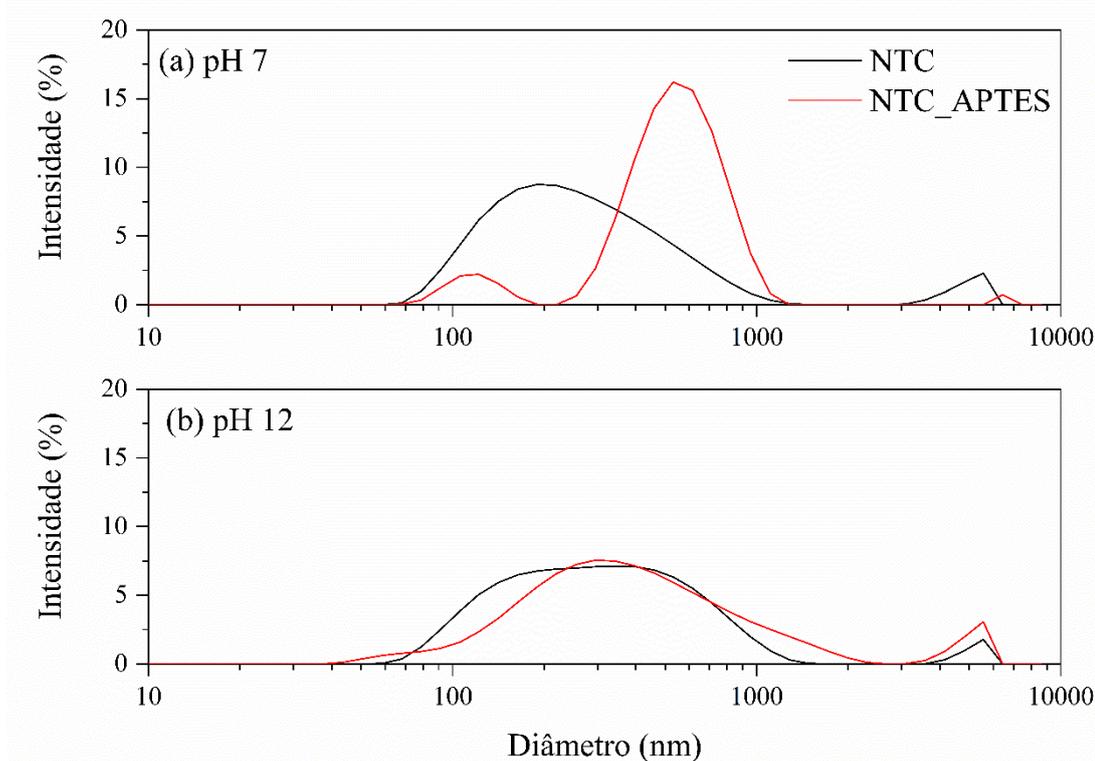
6.1.8 Distribuição de tamanho de partícula (DLS)

O grau de dispersão dos NTC em água pode ser avaliado pelo ensaio de espalhamento dinâmico de luz (DLS). Nesse âmbito, de acordo com Reales e Toledo Filho (2017), a grande vantagem deste método está relacionada com o fato de que mede a distribuição do tamanho das partículas. Contudo, os resultados de DLS de NTC devem ser cuidadosamente avaliados, visto que são representativos dos aglomerados dos NTC e não dos nanomateriais de forma individual (REALES; TOLEDO FILHO, 2017).

A Figura 45 apresenta a distribuição do tamanho de partícula das dispersões de NTC e NTC_APTES nos valores de pH 7 e 12. Como pode ser observado, no geral, as dispersões apresentam distribuição monomodal. O tamanho de partícula médio das dispersões de NTC é de 241 nm (pH 7) e 269 nm (pH 12). Para a dispersão de NTC_APTES, estes valores são de 503 nm (pH 7) e 339 nm (pH 12). Isto posto, verifica-se que a funcionalização com silano APTES aumentou o tamanho de partícula dos NTC em 109% e 26%, nos valores de pH de 7 e 12, respectivamente. Este aumento no tamanho de partícula médio indica um aumento na tendência de aglomeração dos nanotubos em água após a silanização. Esse comportamento está de acordo com a redução da hidrofiliabilidade dos NTC após a inserção de grupos funcionais orgânicos do silano na superfície dos nanomateriais (DAZA *et al.*, 2020). Isto posto, os resultados do ensaio de DLS também confirmam o sucesso da funcionalização dos NTC_APTES. Resultados semelhantes ao encontrados nessa pesquisa foram previamente reportados na literatura. Daza *et al.* (2020) também observaram um aumento no diâmetro após a funcionalização de nanopartículas de sílica com APTES. Da mesma forma, Tian *et al.* (2020) verificaram que a quantidade de silano afeta o tamanho médio de partícula da nanosílica. Os

autores observaram que à medida que a massa de silano KH570 aumenta de 0% para 5%, o tamanho das partículas de nanosilica aumenta gradualmente de 78 nm para 247 nm, o que, de acordo com os mesmos, indica um aumento da hidrofobicidade das partículas ocasionando a aglomeração das partículas em solução aquosa.

Figura 45 - Distribuição do tamanho de partícula das dispersões de NTC e NTC_APTES em (a) pH 7 e (b) pH 12



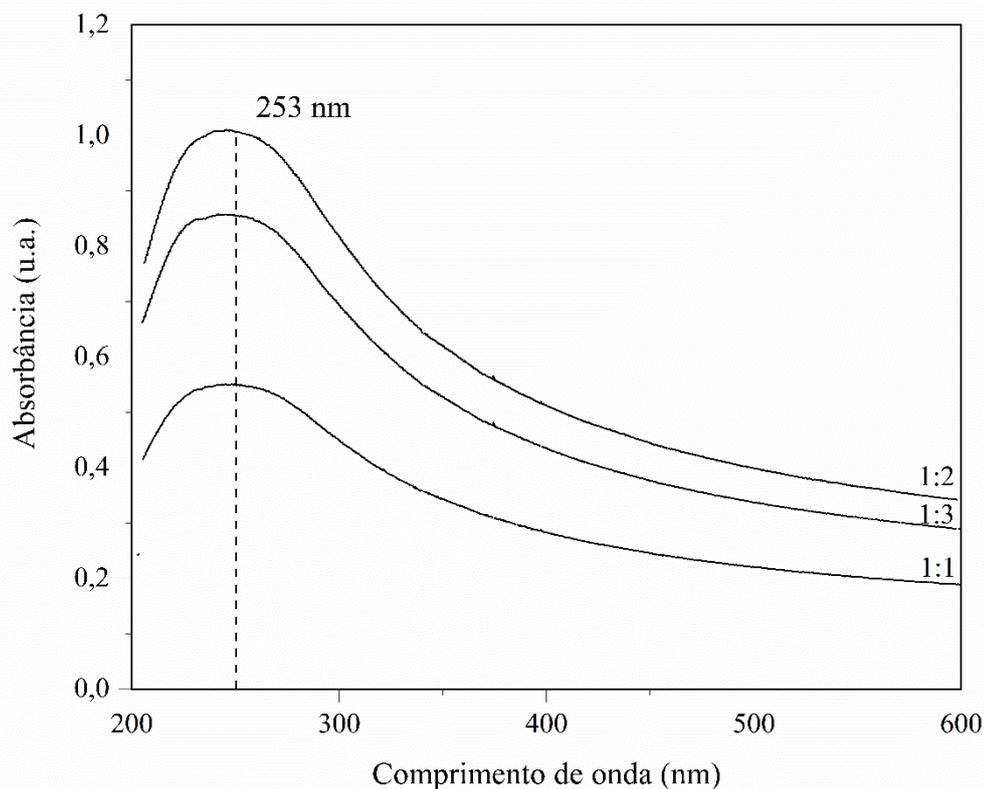
Fonte: Elaborada pela autora

6.2 AVALIAÇÃO DA DISPERSÃO DOS NTC EM ÁGUA

O ensaio de espectroscopia UV-Vis é amplamente empregado para avaliar e caracterizar a qualidade das dispersões de NTC. Em soluções aquosas com baixas concentrações de NTC, a absorvância obtida pela espectroscopia UV-Vis pode ser linearmente relacionada à concentração de NTC, conforme descrito pela Lei de Lambert-Beer (ELKASHEF *et al.*, 2016; ISFAHANI *et al.*, 2016; LIEW *et al.*, 2017). Desta forma, quanto maior o valor de absorvância, maior a concentração de NTC dispersos. No entanto, para que as dispersões de NTC sejam corretamente avaliadas através da espectroscopia UV-Vis, a ausência de outros materiais com absorção na mesma região do NTC é um requisito (RAUSCH *et al.*, 2010). Isto posto, reitera-se que foram realizados testes preliminares que indicaram que o SP utilizado na

dispersão dos NTC não exerceu influência no comprimento de onda característico dos NTC. Isto posto, conforme pode ser observado na Figura 46, a dispersões de NTC avaliadas neste estudo apresentaram um pico característico no comprimento de onda de 253 nm, de acordo com o comportamento reportado por Jiang *et al.* (2003).

Figura 46 - Exemplo da curva obtida no ensaio de espectroscopia UV-Vis para as dispersões com NTC e s concentrações de NTC:SP de 1:1, 1:2 e 1:3

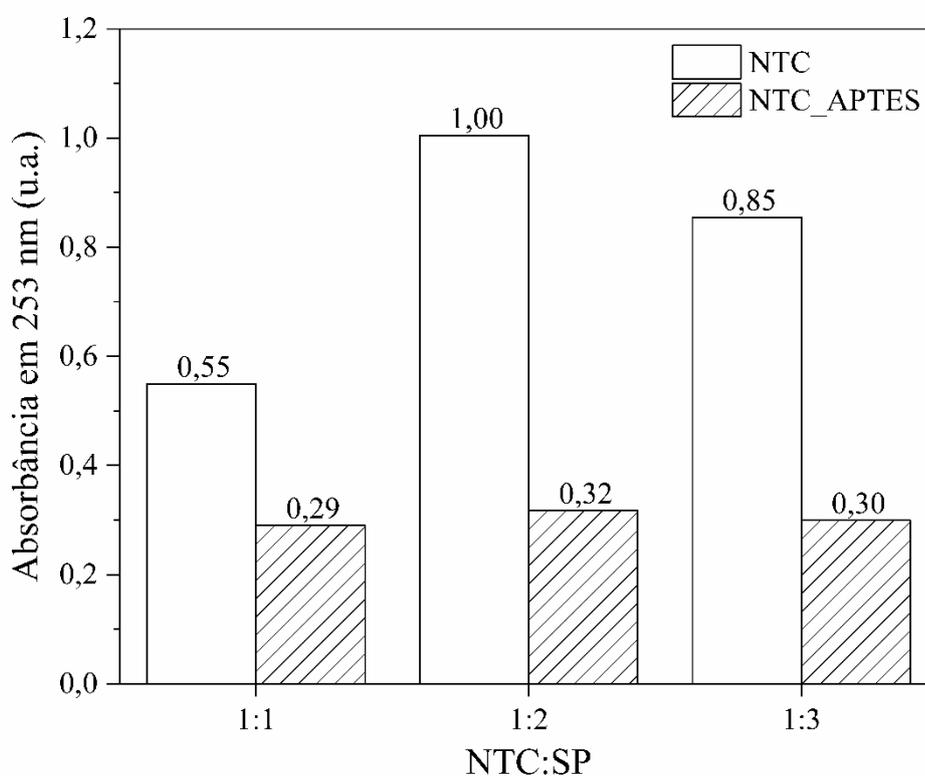


Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 47 apresenta os valores de absorvância das dispersões aquosas de NTC e NTC_APTES no comprimento de onda de 253 nm, compostas por concentrações de NTC:SP de 1:1, 1:2 e 1:3. Observa-se que os valores de absorvância de NTC_APTES são inferiores em comparação com os valores das dispersões de NTC, o que é consistente com o aumento na tendência de aglomeração dos nanotubos em água em decorrência da redução na hidrofiliabilidade dos mesmos, como discutido anteriormente no item 6.1.8. Além disso, é possível constatar que para ambos os tipos de NTC avaliados, as dispersões com proporção de NTC:SP de 1:2 apresentaram os maiores valores de absorção, evidenciando uma melhor dispersão dos nanotubos nesta concentração. Estes resultados são consistentes com o trabalho de Cui *et al.* (2017). Nesse contexto, destaca-se a importância da determinação da proporção ótima de

NTC:SP, tendo em vista que i) em dispersões com concentrações de dispersante baixas, as forças de Van der Waals podem causar a aglomeração dos NTC e ii) em concentrações de dispersante excessivas, a formação de micelas pode causar a aglomeração dos nanomateriais em decorrência do efeito de depleção (JIANG *et al.*, 2003). Diante disso, com base nessa análise preliminar do teor ótimo de NTC:SP para uma dosagem de 0,1% de NTC em relação à massa de cimento, definiu-se um teor fixo de SP de 0,2% em relação à massa de cimento para a produção das pastas de cimento avaliadas na próxima etapa do estudo.

Figura 47 – Absorbância em 253 nm das dispersões de NTC e NTC_APTES com concentrações de NTC:SP de 1:1, 1:2 e 1:3



Fonte: Elaborada pela autora

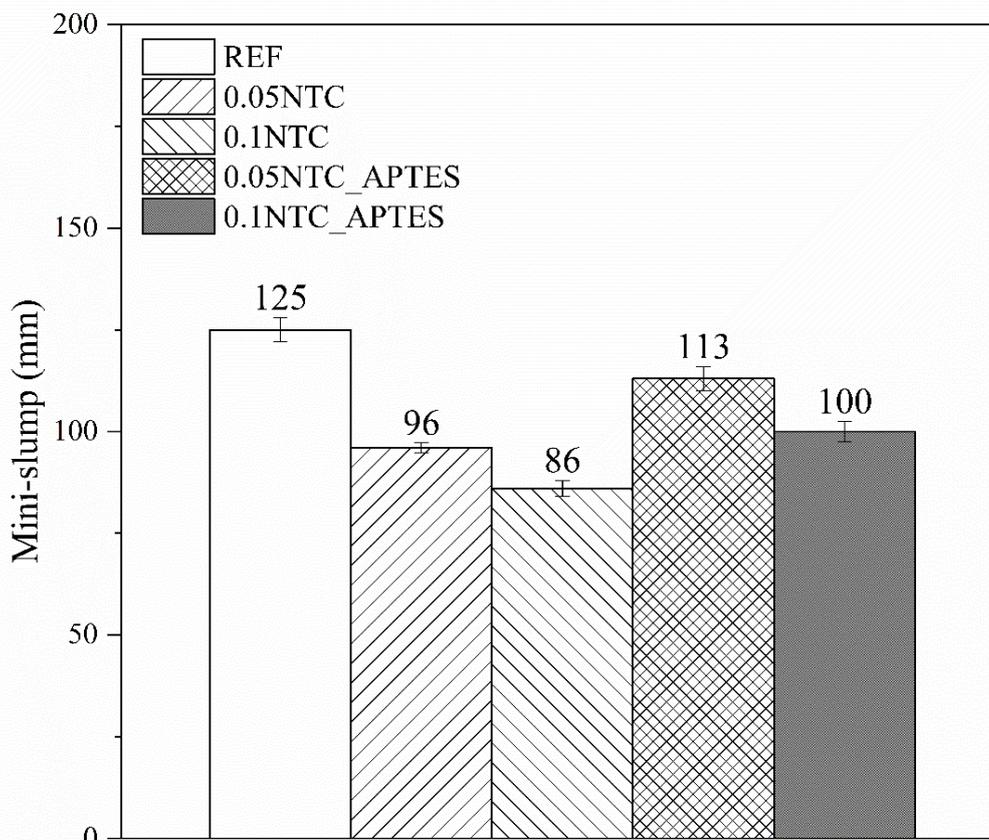
6.3 INCORPORAÇÃO DE NTC FUNCIONALIZADOS COM APTES EM PASTAS DE CIMENTO

Neste tópico serão apresentados os resultados relativos à influência da incorporação de NTC antes e após o procedimento de silanização com APTES nas propriedades no estado fresco (mini-slump e reologia), hidratação, resistência à compressão, porosidade e microestrutura de pastas de cimento Portland.

6.3.1 Mini-slump e ensaios reológicos

A Figura 48 apresenta os valores de *mini-slump* das pastas de cimento com a incorporação de NTC e NTC_APTES avaliadas nesse estudo. Os resultados indicam uma gradativa redução nos valores de *mini-slump* com o aumento do teor de NTC. As pastas de cimento 0.05NTC e 0.1NTC apresentaram reduções no *mini-slump* de 23,0% e 31,0%, respectivamente, em comparação à mistura de controle (REF). Estas reduções foram de 10,0% e 20%, respectivamente, para as pastas 0.05NTC_APTES e 0.1NTC_APTES. Estes resultados evidenciam uma redução da fluidez das pastas com a incorporação de nanotubos, comportamento esperado em função da elevada superfície específica do nanomaterial (> 200 m²/g). Além disso, verifica-se que a silanização dos NTC contribuiu para reduções menos expressivas do *mini-slump* em relação a pastas de referência. Isto posto, estes comportamentos serão discutidos com maiores detalhes a seguir na apresentação dos resultados do ensaio reológicos.

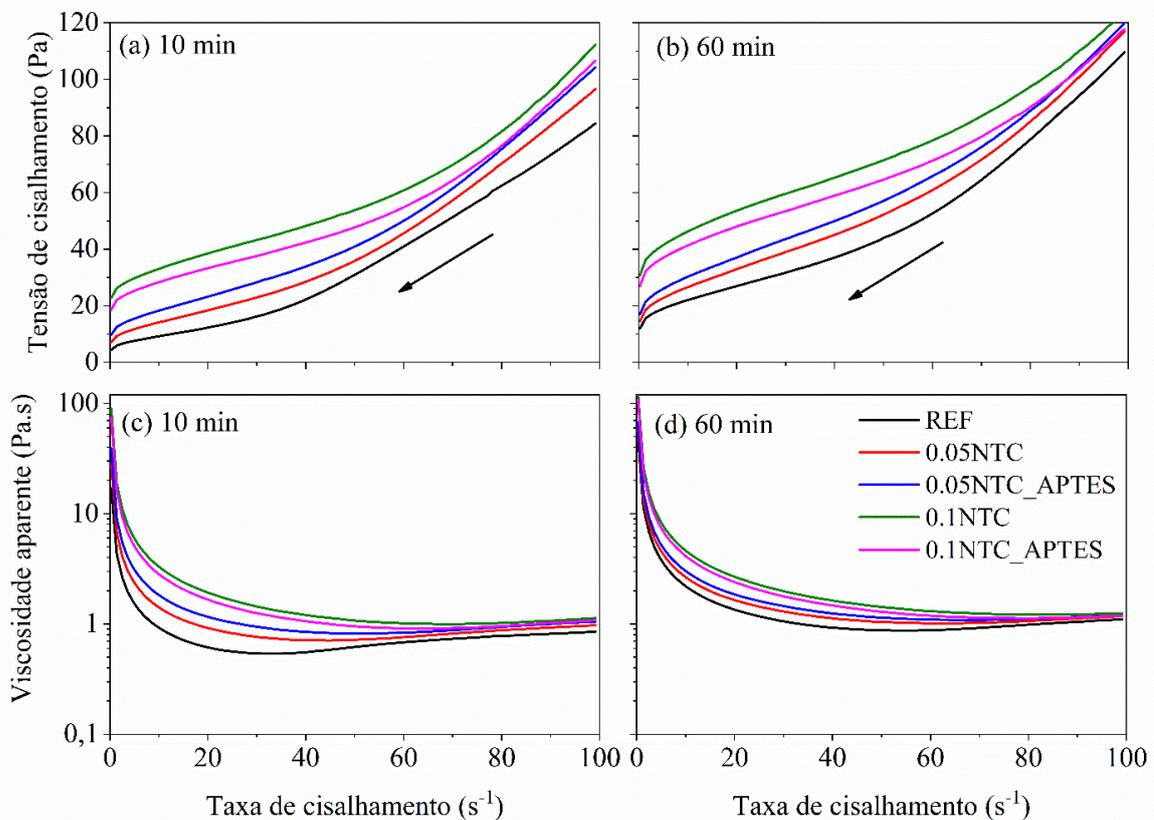
Figura 48 - Mini-slump das pastas de cimento avaliadas neste estudo



Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 49 apresenta as curvas de tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento e viscosidade aparente vs. taxa de cisalhamento após 10 min e 60 min do primeiro contato das partículas de cimento com a água. Como pode ser observado, todas as pastas de cimento avaliadas apresentam curvas com o mesmo perfil, ou seja, a incorporação de NTC e NTC_APTES não alterou o comportamento das pastas. De maneira geral, as pastas apresentam um comportamento não-newtoniano (i) pseudoplástico (*shear-thinning*) em baixas taxas de cisalhamento, ou seja, um decréscimo da viscosidade com o aumento da taxa (ROUSSEL, 2012). De acordo com Jiao *et al.* (2018), a maioria das pastas de cimento exibe um comportamento pseudoplástico em taxas de cisalhamento baixas, corroborando com os resultados obtidos neste trabalho. Nesse contexto, considerando o comportamento pseudoplástico (*shear-thinning*) das pastas de cimento em baixas taxas de cisalhamento, principalmente na faixa de análise considerada no ajuste dos dados (até 10 s^{-1}), o modelo de Herschel-Bulkley é mais adequado para o estudo das propriedades reológicas dos compósitos e, por isso, foi o modelo utilizado para o ajuste dos dados deste trabalho (CHEN *et al.*, 2020).

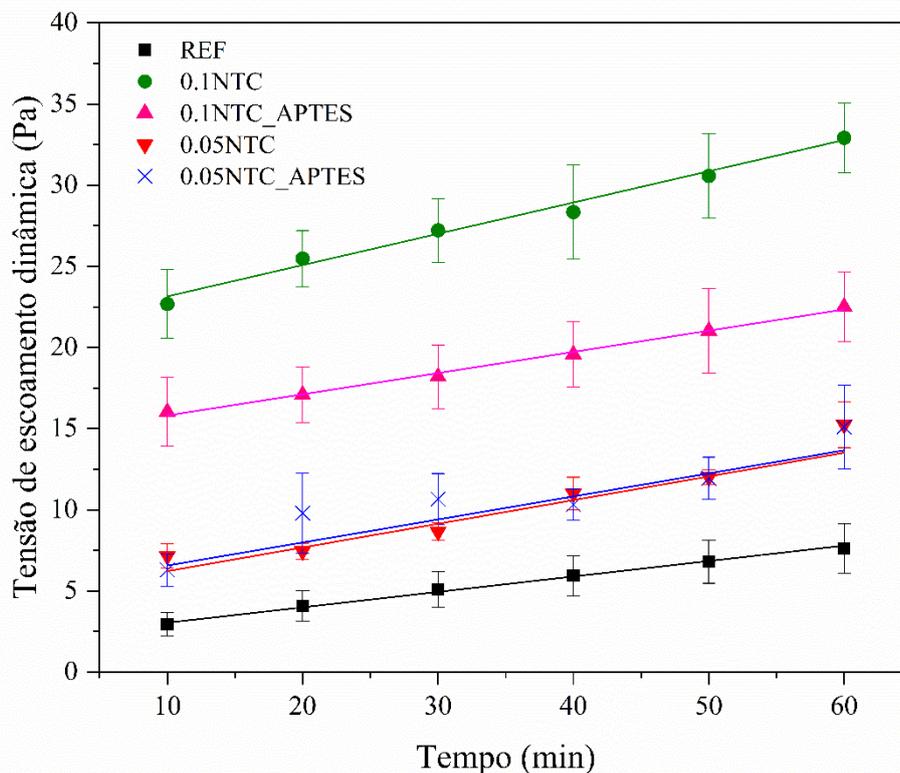
Figura 49 - Tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento após (a) 10 min e (b) 60 min; viscosidade aparente vs. taxa de cisalhamento após (c) 10 min e (d) 60 min



Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 50 mostra a tensão de escoamento dinâmica das pastas de cimento avaliadas nos primeiros 60 minutos após o primeiro contato das partículas de cimento com a água. Entre 10 e 60 minutos, a pasta de referência apresentou um aumento na tensão de escoamento dinâmica de 169%. As pastas com NTC seguiram a mesma tendência, com aumentos de 52% (0,1CNT), 41% (0,1CNT_APTES), 144% (0,05CNT) e 143% (0,05CNT_APTES). Isto posto, como pode ser observado, a tensão de escoamento aumenta gradativamente com o tempo, ou seja, apresenta um comportamento linear ao longo do tempo, com boas correlações ($R^2 > 0,881$). Resultados semelhantes foram reportados por Roussel *et al.* (2012). De acordo com os autores, no geral, o comportamento reológico de pastas de cimento reportado na literatura indica que a tensão de escoamento possui uma evolução linear ao longo do tempo, principalmente para período de observação de aproximadamente 1 hora. Nesse contexto, os autores destacam que para tempos maiores que 20 minutos esse comportamento pode ser atribuído à ruptura da rede rígida associada à nucleação dos hidratos. Isso porque, os mesmos demonstraram que a evolução do módulo de elasticidade da rede rígida associada à nucleação dos hidratos é linear com o tempo e, desta forma, a tensão crítica associada à ruptura desta rede também deve aumentar linearmente com o tempo (ROUSSEL *et al.*, 2012).

Figura 50 - Tensão de escoamento dinâmica das pastas de cimento avaliadas nos primeiros 60 minutos após o contato das partículas de cimento com a água



Fonte: Elaborada pela autora

Nessa conjuntura, de acordo com Jiang *et al.* (2018), o conceito de tensão de escoamento corresponde ao valor de tensão de cisalhamento mínimo que ocasiona o início do fluxo e deformação do material, estando relacionado com as forças adesivas e de atrito entre as partículas. Além disso, de acordo com os autores, a tensão de escoamento está associada à trabalhabilidade de pastas de cimento. O aumento da tensão de escoamento dinâmico é evidente com o aumento da concentração de nanomateriais para ambos os NTC avaliados (NTC e NTC_APTES). Após 10 min de hidratação, as pastas 0.05NTC e 0.1NTC apresentaram um aumento na tensão de escoamento de 173% e 748% em relação à REF, respectivamente. Para 0.05CNT_APTES e 0.1CNT_APTES esses aumentos foram de 187% e 560%, respectivamente. Destaca-se que estes resultados corroboram com os valores de *mini-slump* apresentados anteriormente. Resultados semelhantes foram reportados por Farooq *et al.* (2020) e Andrade Neto *et al.* (2021). Nesse contexto, esses aumentos na tensão de escoamento podem ser atribuídos (i) ao menor tamanho dos NTC em relação às partículas de cimento, o que promove um efeito de preenchimento, reduz o espaço entre as partículas e, assim, aumenta a colisão entre as mesmas; e (ii) os NTC possuem uma área superficial específica maior que a do cimento, o que demanda uma maior quantidade de água para molhar a superfície das nanopartículas, aumentando as forças de atrito entre as partículas (JIANG *et al.* 2018).

Além disso, no caso das pastas com NTC não-silanizados, esses acréscimos na tensão de escoamento dinâmica também podem ser associados com (i) a maior adsorção de parte da água de mistura devido aos grupos carboxila na superfície dos NTC, caracterizados por aumentar a hidrofiliabilidade do nanomaterial (MUSSO *et al.*, 2009; KANG *et al.*, 2015; AHMED *et al.*, 2019) e (ii) à tendência de aglomeração dos NTC funcionalizados com o grupo carboxila, tendo em vista que os mesmos podem interagir com os íons Ca^{2+} existentes durante o processo de hidratação do cimento Portland, o que pode aumentar o aprisionamento de água da mistura em aglomerados de NTC (NASIBULINA *et al.*, 2012). Mendoza *et al.* (2013) também reportaram que NTC funcionalizados com o grupo hidroxila apresentaram tendência de aglomeração em pH elevados, devido à presença de espécies iônicas na água. Neste contexto, o aumento excessivo da tensão de escoamento dinâmica das pastas de cimento com adição de NTC, associado à redução da fluidez, pode impedir que o ar saia da mistura no estado fresco, podendo impactar negativamente na porosidade do material e, conseqüentemente, no seu desempenho mecânico (JIANG *et al.*, 2018; AZEVEDO *et al.*, 2021b).

Em relação à influência da silanização dos NTC nas propriedades reológicas de pastas de cimento, não foram observadas diferenças estatísticas significativas na tensão de escoamento

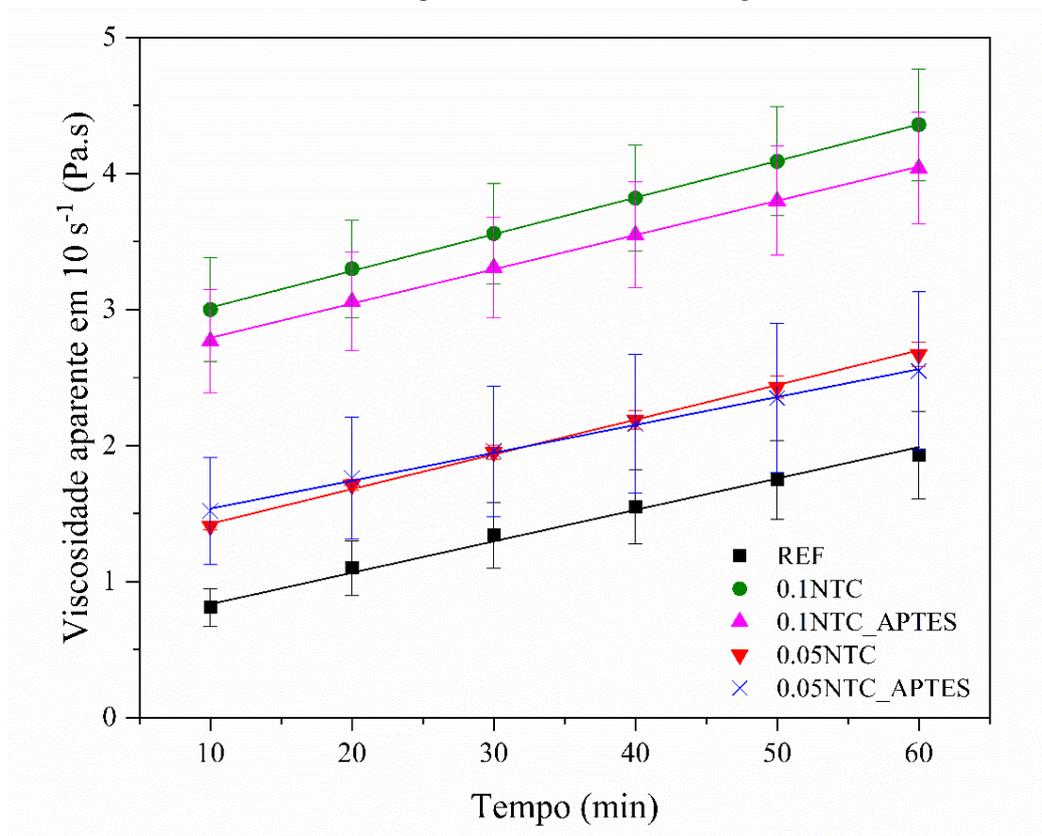
das misturas 0.05NTC e 0.05NTC_APTES. Em contraste, após 10 e 60 minutos de hidratação, a pasta 0.1NTC_APTES apresentou reduções na tensão de escoamento de 22,0% e 39,0% em relação à pasta 0.1NTC, respectivamente. Embora o efeito da silanização de NTC nos parâmetros reológicos de pastas de cimento não tenha sido reportado na literatura, trabalhos prévios indicam que o silano tem um efeito de dispersão, aumentando a fluidez de materiais cimentícios no estado fresco (KONG *et al.* 2015; FENG *et al.* 2016). Isto posto, de acordo com Vasconcellos *et al.* (2020), o grupo amino do silano APTES pode melhorar a dispersão dos NTC_APTES em ambientes iônicos, como no caso das pastas de cimento Portland. Além disso, de acordo com Kong *et al.* (2015), o silano APTES pode promover uma repulsão estérica sobre as partículas de cimento, resultando nesse efeito dispersão. Com base nesses resultados, a silanização dos NTC pode contrapor o efeito negativo da incorporação de nanotubos nas propriedades reológicas de materiais cimentícios.

Nesse contexto, Wang *et al.* (2018) produziram óxido de grafeno (GO) modificado com viniltrimetoxisilano. Os autores relataram que o tratamento do grafeno com silano melhorou a fluidez e as propriedades reológicas das pastas de cimento em comparação com o nanomaterial sem tratamento, compensando o impacto negativo do mesmo no estado fresco das pastas. Vasconcellos *et al.* (2020) também observaram que a funcionalização da nanosilica com APTES melhorou a afinidade do SP com o nanomaterial, melhorando sua dispersão, o que reduziu a porosidade da matriz e, por consequência, melhorou a resistência à compressão pastas de cimento aos 28 dias.

A Figura 51 apresenta a viscosidade aparente em 10 s^{-1} das pastas de cimento avaliadas nos primeiros 60 minutos após o primeiro contato das partículas de cimento com a água. Seguindo a mesma tendência que a tensão de escoamento dinâmica, a viscosidade também apresentou comportamento linear na primeira hora de hidratação ($R^2 > 0,999$). De acordo com Jiang *et al.* (2018), a viscosidade é um parâmetro que indica a resistência ao fluxo de um material, sendo influenciado pela forma, tamanho e concentração dos materiais constituintes. Desta forma, quanto maior o valor da viscosidade, maior a resistência ao fluxo, o que indica uma maior coesão da pasta de cimento. Em relação à influência do teor de NTC nos valores de viscosidade aparente, foram observados aumentos de 270% (0.1NTC), 241% (0.1NTC_APTES), 74% (0.05NTC) e 87% (0.05NTC_APTES) em relação à mistura de REF após 10 min de hidratação. Para os demais tempos (20 – 60 min), a mesma tendência foi observada. Jiang *et al.* (2018) e Farooq *et al.* (2020) também reportaram acréscimos na viscosidade de matrizes cimentícias com a incorporação de nanotubos de carbono. Além disso,

os resultados indicam que a viscosidade das pastas não foi afetada pelo tratamento dos NTC com o silano APTES.

Figura 51 – Viscosidade aparente em 10 s^{-1} das pastas de cimento avaliadas nos primeiros 60 minutos após o contato das partículas de cimento com a água

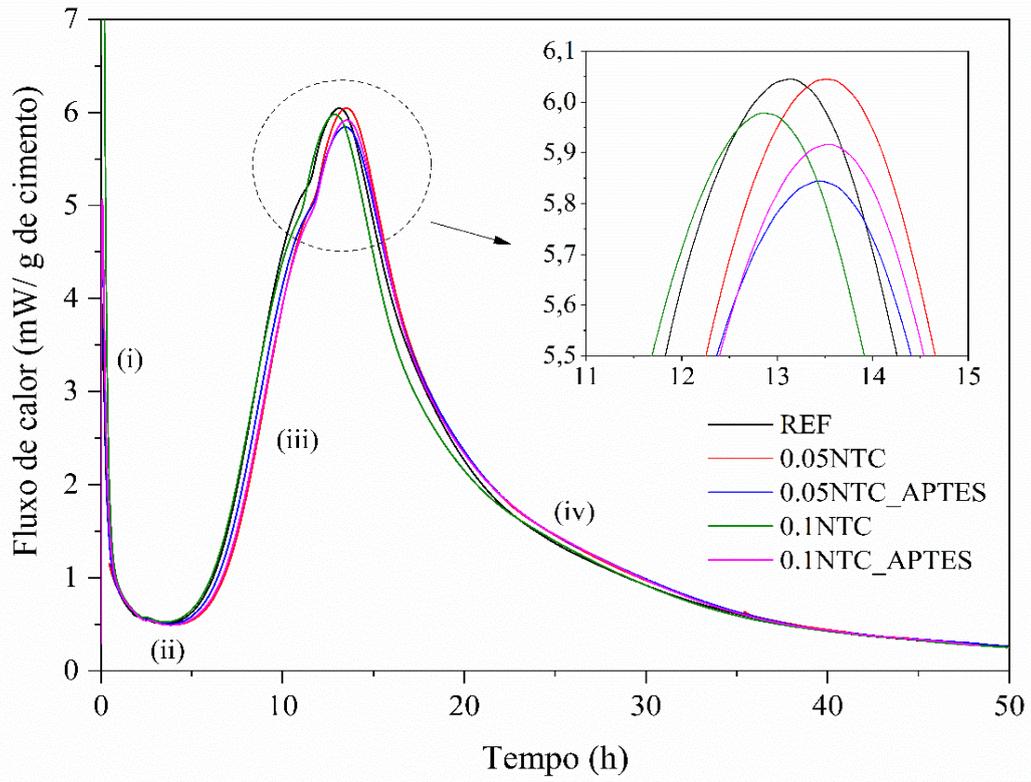


Fonte: Elaborada pela autora

6.3.2 Hidratação

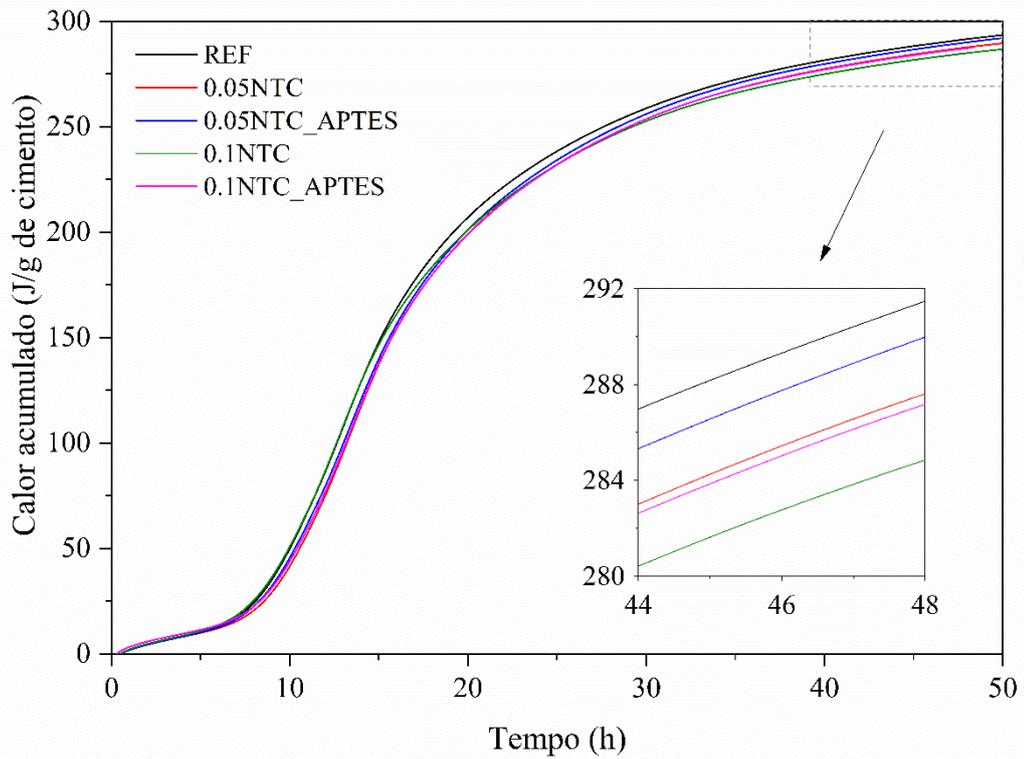
As curvas de fluxo de calor das pastas de cimento avaliadas nessa etapa do estudo são mostradas na Figura 52. Quatro estágios podem ser identificados nas curvas de fluxo de calor: (i) período inicial que ocorre nos primeiros minutos após o contato das partículas de cimento e a água e está associado à dissolução das fases de cimento e rápida formação de etringita, (ii) período de indução, (iii) período de aceleração associado principalmente à reação de alita e, portanto, a formação de C-S-H e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e, (iv) período de desaceleração caracterizado por uma redução gradual na taxa de reação (BULLARD *et al.*, 2011; Scrivener *et al.* 2016). A Figura 53 mostra as curvas de calor acumulado das pastas nas primeiras 50 horas de hidratação.

Figura 52 - Fluxo de calor das pastas de cimento avaliadas durante 50 horas



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 53 - Calor acumulado das pastas de cimento avaliadas durante 50 horas



Fonte: Elaborada pela autora

Nesse âmbito, MacLeod *et al.* (2021) destacam que a influência dos NTC na hidratação do cimento Portland não é totalmente compreendida. Enquanto alguns estudos reportaram que os NTC aceleram as reações de hidratação das partículas de cimento (ALATAWNA *et al.*, 2020; MAKAR; CHAN, 2009; NADIV *et al.*, 2016); outros estudos relataram um decréscimo no grau de hidratação com a adição dos nanomateriais (ISFAHANI *et al.*, 2016; SIKORA *et al.*, 2019). Além disso, alguns pesquisadores atribuem os ganhos mecânicos relativos à incorporação de NTC essencialmente a um efeito físico, ou seja, efeito de preenchimento e ligação de fissuras o que indica que os NTC não exercem influência na hidratação do cimento (AMIN *et al.*, 2015; ANDRADE NETO *et al.*, 2021; TAFESSE; KIM, 2019). Porém, de acordo com Rashad (2017), no geral, a maioria dos estudos relataram que os NTC aceleraram as reações de hidratação.

Em relação aos resultados deste estudo, a Tabela 13 resume os parâmetros calorimétrico das pastas de cimento avaliadas. A adição de NTC não afetou significativamente o pico principal do fluxo de calor. Foram observados pequenos decréscimos no pico principal do fluxo de calor com a incorporação de NTC de até 3,4% em comparação a mistura de referência. Em relação ao horário do fluxo de calor principal, apenas a pasta de cimento 0.1NTC antecipou sua ocorrência em cerca de 20 min em relação à REF. Esse comportamento pode ser atribuído à redução da relação a/c efetiva destas pastas contribuindo para a aceleração das reações iniciais de hidratação (SCRIVENER *et al.*, 2016), o que é decorrente de dois efeitos: (i) existência de grupos carboxila na superfície dos NTC que possuem comportamento hidrofílico e podem adsorver a água da mistura e (ii) a tendência de aglomeração do nanomaterial em ambientes iônicos, que podem aprisionar a água de amassamento, conforme previamente discutido nos resultados de reologia.

Tabela 13 - Parâmetros calorimétricos das pastas de cimento avaliadas

Pasta de cimento	Valor do pico principal do fluxo de calor (mW/g)	Horário do pico principal do fluxo de calor (h:min)	Calor acumulado em 48 h (J/g)
REF	6.05	13:08	291.5
0.05NTC	6.04	13:30	287.6
0.1NTC	5.98	12:50	284.2
0.05NTC_APTES	5.84	13:26	290.0
0.1NTC_APTES	5.92	13:32	287.2

Fonte: Elaborada pela autora

Em contrapartida, as pastas de cimento 0.05NTC, 0.05NTC_APTES e 0.1NTC_APTES mostraram um ligeiro atraso do pico principal de fluxo de calor de até 24

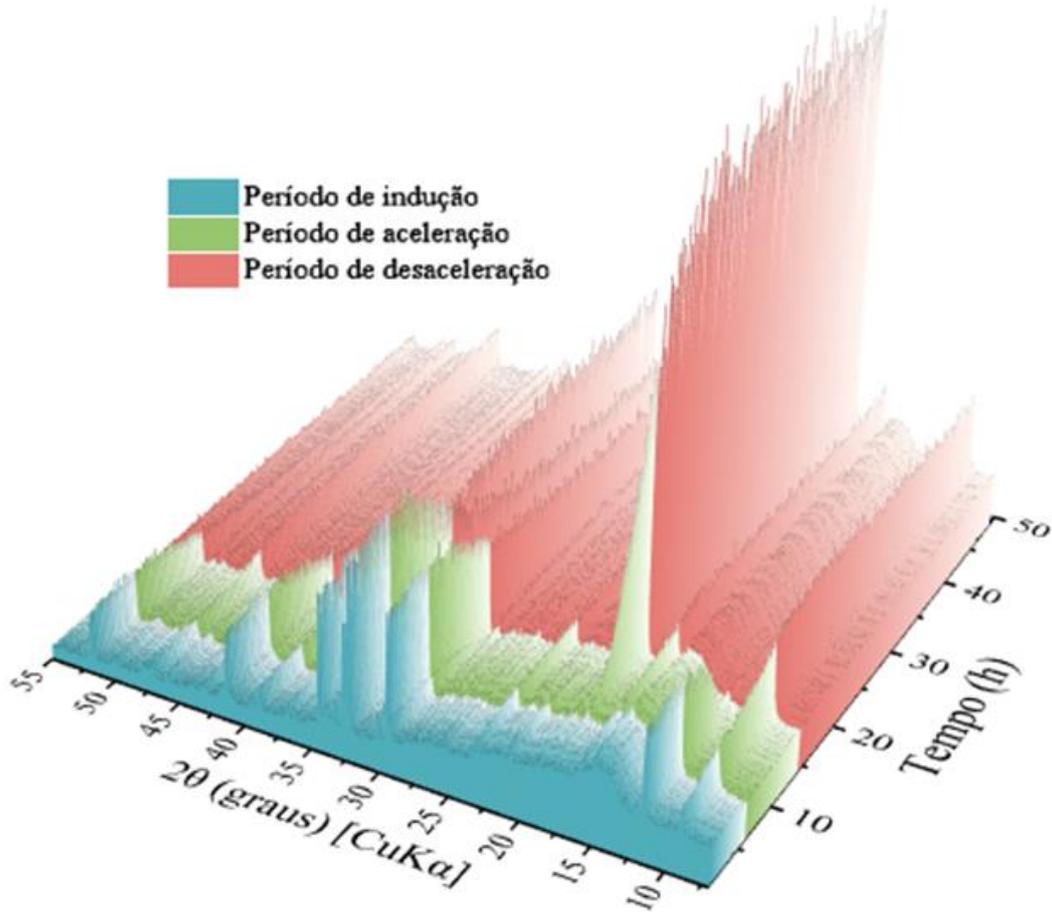
minutos. Isto posto, é importante considerar que como o teor de SP foi fixado para todas as pastas avaliadas, aquelas com um teor de 0,05% de NTC apresentam uma maior proporção de NTC:SP em comparação com as pastas de cimento com teores de 0,1% NTC. Desta forma, para as pastas com teor de 0,05% de NTC e NTC_APTES, o efeito retardante característico das moléculas de SP pode contrapor o efeito de aceleração da hidratação dos NTC. O efeito retardante do aditivo superplastificante a base de policarboxilato é amplamente relatado na literatura (ALONSO *et al.* 2013; HE *et al.* 2019; KONG *et al.* 2016). Resultados semelhantes ao observados nessa pesquisa foram relatados por MacLeod *et al.* (2020). Os autores observaram que menores teores de NTC não foram suficientes para neutralizar o efeito retardante dos superplastificantes. Reales *et al.* (2021) também reportaram que a utilização de surfactantes para a dispersão de NTC pode mascarar o efeito do nanomaterial na cinética hidratação do cimento. Outro aspecto que deve ser destacado é o fato de que a funcionalização dos NTC com APTES reduz a hidrofiliabilidade do nanomaterial, conforme previamente discutido na seção de caracterização dos nanotubos (item 6.1.8), o que possivelmente afetou a disponibilidade de água da mistura e pode ajudar a justificar o ligeiro atraso da pasta de cimento 0.1NTC_APTES em comparação com a mistura 0.1NTC. Além disso, o silano pode interagir com os íons Ca^{2+} e OH^- da solução ou com as partículas de cimento ou superfície do C-S-H. Assim, uma vez que a concentração de Ca^{2+} é reduzida, a cristalização da portlandita pode ser atrasada (COLLODETTI *et al.*, 2014; KONG *et al.*, 2015; FENG *et al.*, 2016; CASAGRANDE *et al.*, 2020).

Em relação aos valores de calor acumulado após 48 horas de hidratação apresentados na Tabela 13, verifica-se que, no geral, a incorporação de ambos os NTC avaliados não promoveu mudanças significativas no grau de hidratação das pastas de cimento. Isto porque, as diferenças do calor acumulado estão dentro do desvio padrão associado à repetibilidade do ensaio de calorimetria isotérmica, ou seja, estão entre 5 - 7 J/g (SCRIVENER *et al.*, 2016). Em contrapartida, dentre as composições avaliadas, é evidente que existe uma tendência de redução do calor acumulado após 48 horas da pasta de cimento 0.1NTC em relação à pasta de referência (REF), o que possivelmente indica uma redução do grau de hidratação da matriz, conforme será discutido posteriormente nos resultados de DRX *in situ*. Nessa conjuntura, embora exista um consenso na literatura a respeito do efeito retardante dos silanos na hidratação do cimento conforme anteriormente discutido, deve-se notar que neste trabalho os silanos foram utilizados para modificar superficialmente os NTC e que, portanto, foram adicionados em pequenas quantidades, o que possivelmente pode ser insuficiente para afetar diretamente as reações de

hidratação do cimento. Por exemplo, Kong *et al.* (2015) incorporaram um percentual de APTES de 1,0% em relação à massa de cimento, observando um efeito retardante na hidratação através do ensaio de calorimetria isotérmica. Assim, embora a influência do NTC funcionalizado com o silano APTES ainda não tenha sido relatada na literatura, o que torna difícil a comparação direta dos resultados deste estudo, acredita-se que a dispersão do NTC tenha uma influência mais significativa na hidratação do cimento do que diretamente a adição do silano utilizado no processo de funcionalização.

Com o intuito de complementar os resultados de calorimetria isotérmica, a hidratação inicial das pastas de cimento com a incorporação de NTC também foi avaliada por meio da análise de DRX *in situ*. Essa análise foi realizada apenas nas pastas REF, 0.1NTC e 0.1NTC_APTES tendo em vista que as mesmas possuem um maior teor de NTC e, possivelmente, nestes casos a incorporação do nanomaterial terá uma influência mais significativa no processo de hidratação. Além disso, estas misturas foram selecionadas com base nos resultados de resistência à compressão que serão discutidos posteriormente. A Figura 54 contém um exemplo dos resultados da análise de DRX *in situ* da pasta de cimento 0.1NTC_APTES. As cores utilizadas para representação dos difratogramas estão relacionadas com os períodos de indução, aceleração e desaceleração associados ao ensaio de calorimetria isotérmica. Como pode ser observado, a análise foi realizada durante as primeiras 48 horas de hidratação, resultando em aproximadamente 130 difratogramas por amostra, o que corresponde à uma leitura a cada 20 minutos. As principais fases cristalinas identificadas são apresentadas na Tabela 14, sendo: alita, portlandita, etringita, gipsita e aluminato tricálcico (C₃A). Também é possível observar uma contribuição no *background* entre 25 e 40° 2 θ atribuída à nanoestrutura do silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Além disso, o filme *Kapton* utilizado sobre as amostras apresenta uma contribuição no *background* entre 12 e 25° 2 θ (BERGOLD *et al.*, 2013). Nesse contexto, é importante destacar que a quantificação das fases por meio da análise de Rietveld é complexa e requer uma calibração externa, principalmente para análises ao longo do tempo, que resultam em um grande volume de dados (SCRIVENER *et al.*, 2004). Desta forma, uma análise semiquantitativa dos produtos de hidratação do cimento foi conduzida por meio da comparação da intensidade dos picos das fases cristalinas (TAFESSE; KIM, 2019). Nesta análise foram considerados os picos principais das fases cristalinas apresentadas na Tabela 14. Os picos considerados na análise de intensidades dos resultados de DRX *in situ* estão identificados na Figura 55.

Figura 54 - Difratoogramas da pasta de cimento 0.1NTC_APTES nas primeiras 48 horas de hidratação



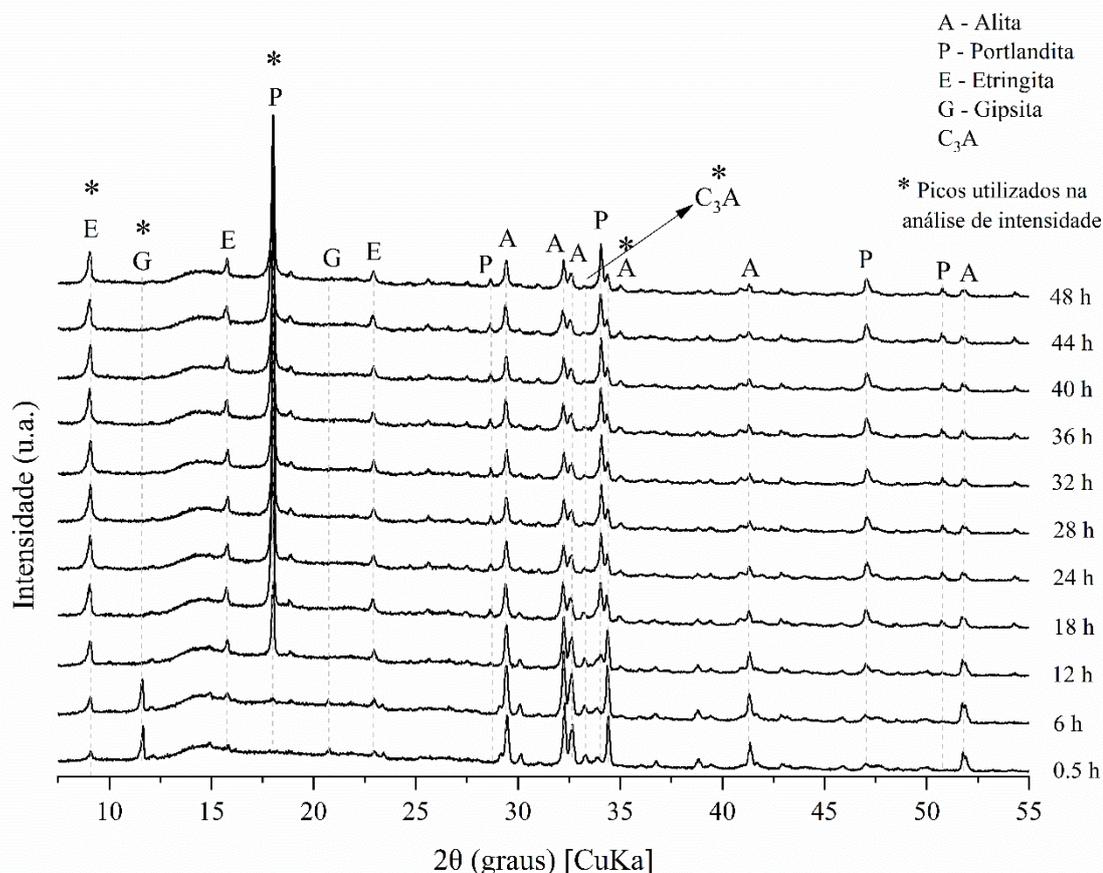
Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 14 - Fichas catalográficas utilizadas para a identificação de fases dos resultados de DRX

Fase	Fichas catalográficas
Alita	COD 96-901-6126
Portlandita	COD 96-900-0114
Etringita	COD 96-901-1577
Gipsita	COD 96-230-0259
C ₃ A	COD 96-901-4360

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 55 - Identificação dos picos utilizados na análise de intensidade dos resultados de DRX *in situ*

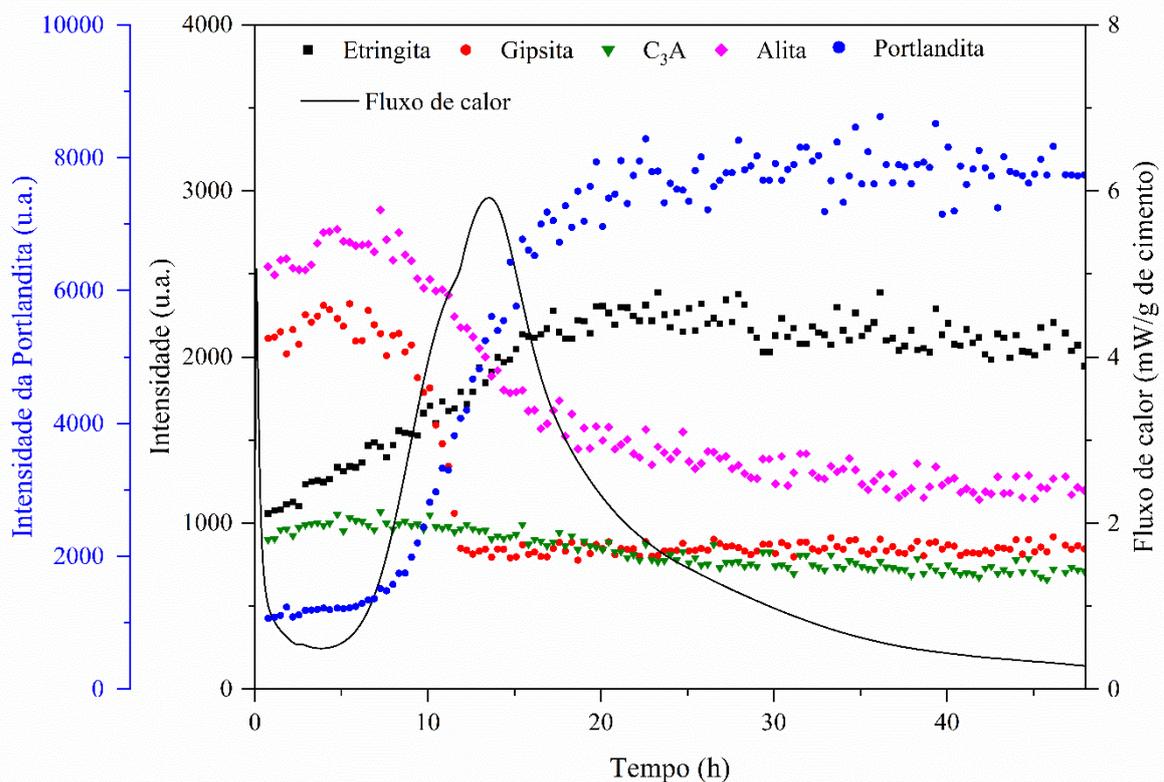


Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 56 mostra uma curva típica de fluxo de calor e a intensidade das fases principais obtidas pela análise de DRX *in situ* durante as primeiras 48 horas de hidratação da pasta de cimento 0.1NTC_APTES. A análise de DRX *in situ* iniciou aproximadamente após 30 min do primeiro contato das partículas de cimento com a água. Nas primeiras leituras a formação de etringita já foi identificada. Em contrapartida, as demais fases permaneceram praticamente inalteradas ao longo do período de indução, uma vez que, como mencionado anteriormente, uma fina camada de C-S-H passiva as partículas de cimento e o fluxo de calor é mantido em taxas baixas. Após cerca de 6 h, inicia-se o período de aceleração, sendo o pico do fluxo de calor principal associado à reação de alita e à formação de hidróxido de cálcio. Esse período é caracterizado por uma rápida diminuição da intensidade do pico da alita e, concomitantemente, pelo aumento da intensidade do pico da portlandita. O “ombro” identificado no pico principal do fluxo de calor está associado ao esgotamento da gipsita e, portanto, à rápida reação do C₃A e à aceleração da fase de hidratação dos aluminatos, principalmente a etringita (BULLARD *et al.*, 2011; MATOS *et al.*, 2021a). Nesse ponto, é

possível observar que todo a gipsita já foi consumida e há uma rápida redução na intensidade do pico de C_3A , enquanto a intensidade do pico de etringita continua aumentando. Além disso, destaca-se que nas primeiras 48 h de hidratação, não foi observada a conversão da etringita em fases aluminato - AFm (monossulfato, monocarbonato ou hemicarbonato), a qual geralmente pode ser identificada por um ressalto na curva de fluxo de calor. Isso geralmente ocorre após 50 h para um cimento com um teor de SO_3 de 3,5%, que é uma relação usual de C_3A e sulfato dos cimentos atuais (BULLARD *et al.*, 2011). Isto posto, de acordo com a composição do cimento utilizado nesta pesquisa apresentada anteriormente, verifica-se que o mesmo possui um teor de SO_3 próximo a 3,5%. Desta forma, os resultados obtidos nesta pesquisa estão de acordo com o comportamento reportado por Bullard *et al.* (2011).

Figura 56 - Intensidade das fases obtidas pela análise de DRX *in situ* e curva do fluxo de calor da pasta de cimento 0.1NTC_APTES nas primeiras 48 horas de hidratação

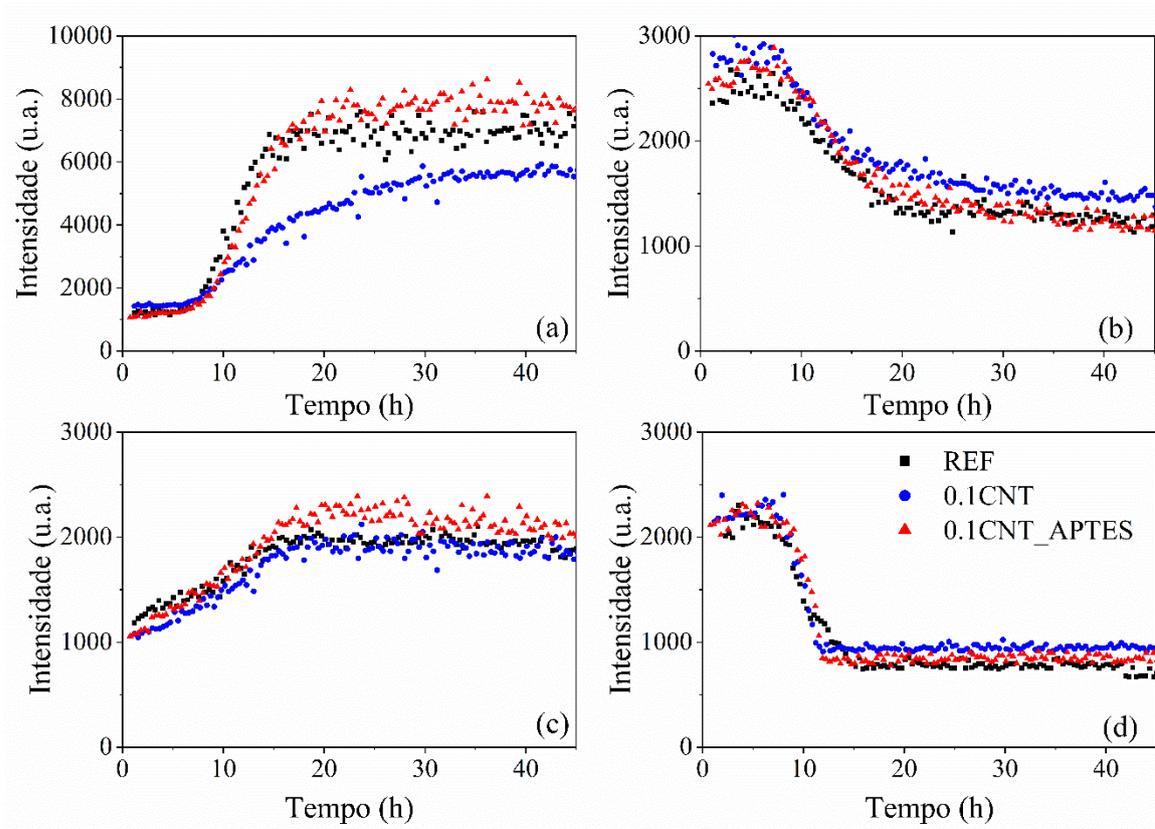


Fonte: Elaborada pela autora

Os resultados da análise de DRX *in situ* indicaram que a incorporação de NTC e NTC_APTES em pastas de cimento não levou a formação de novos produtos de hidratação. A Figura 57 mostra a intensidade da portlandita, alita, etringita e gipsita nas primeiras 48 horas de hidratação das amostras REF, 0.1NTC e 0.1NTC_APTES. De maneira geral, os resultados sugerem que a incorporação de 0,1% de NTC prejudicou a hidratação do cimento, uma vez que

em relação às pastas REF e 0.1NTC_APTES, a pasta 0.1NTC apresentou picos de alita com uma maior intensidade e, concomitantemente, picos de portlandita com menores intensidades. Estes resultados corroboram com os resultados de calor acumulado após 48 horas de hidratação previamente apresentados. Isto posto, esse comportamento pode estar associado ao comportamento hidrofílico do NTC funcionalizado com o grupo carboxila, que pode adsorver uma quantidade não desprezível de água da mistura, dificultando as reações de hidratação do cimento (LI *et al.*, 2020; MUSSO *et al.*, 2009). Além disso, conforme previamente discutido, a tendência de aglomeração deste tipo de NTC pode contribuir para esse efeito em decorrência do aprisionamento da água de mistura nos aglomerados de nanomaterial. Ressalta-se que as pastas avaliadas neste estudo apresentam uma relação a/c de 0,4. Desta forma, possivelmente para matrizes com relação a/c mais elevadas esse efeito de adsorção/aprisionamento da água da mistura pode não ser tão significativo no processo de hidratação do cimento Portland. Em contrapartida, os resultados indicaram que a incorporação de 0,1% de NTC_APTES não afetou a hidratação do cimento, ou seja, permitiu a hidratação adequada do cimento, corroborando com os resultados de calor acumulado após 48 horas de hidratação. Isso possivelmente pode estar relacionado a duas razões principais, sendo estas (i) a silanização diminui a hidrofiliabilidade do NTC, conforme discutido anteriormente, reduzindo o efeito de adsorção de água do NTC funcionalizado com o grupo carboxila, (ii) o grupo amino do NTC_APTES melhorou a dispersão do nanomaterial em meio iônico, resultando em uma redução do aprisionamento da água de amassamento em aglomerados de nanomaterial em comparação com o NTC funcionalizado com o grupo carboxila.

Figura 57 - Intensidade das fases cristalinas das pastas REF, 0.1NTC e 0.1NTC_APTES nas primeiras 48 horas de hidratação obtidas no ensaio de DRX *in situ* (a) portlandita, (b) alita, (c) etringita e (d) gipsita

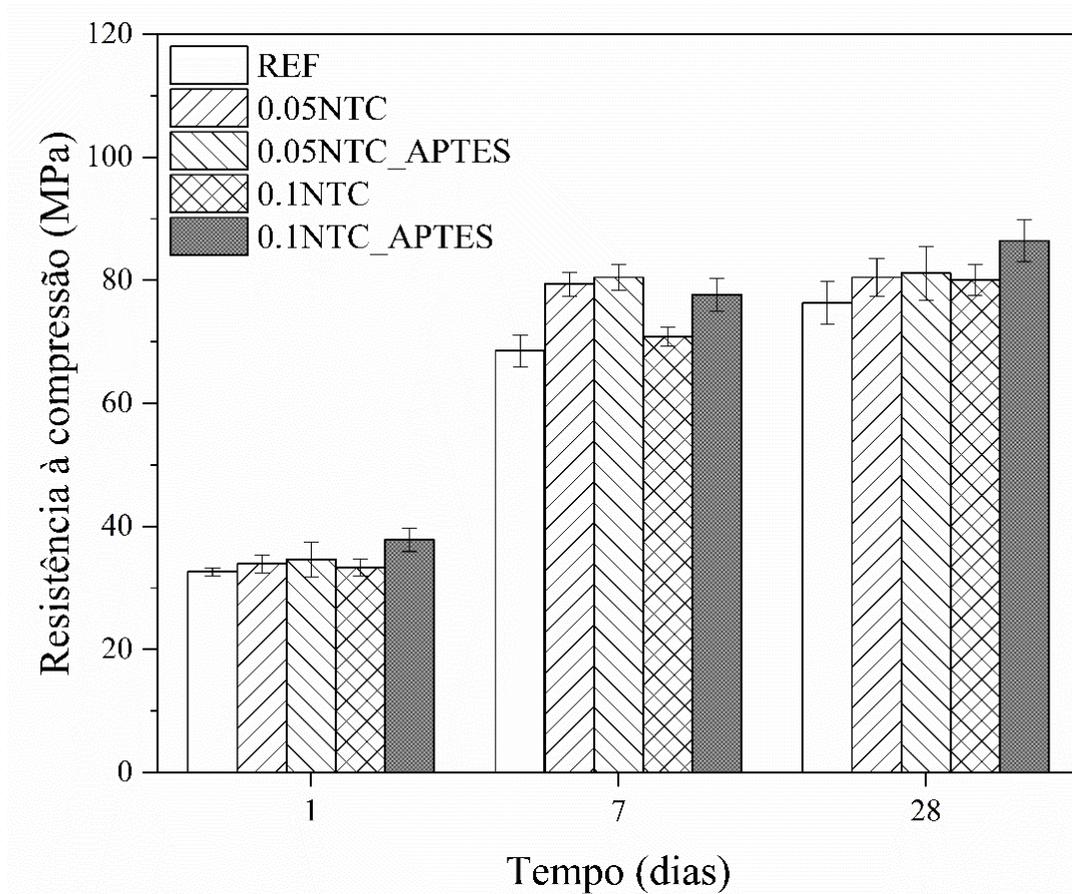


Fonte: Elaborada pela autora

6.3.3 Resistência à compressão

A Figura 58 contém os resultados de resistência à compressão das pastas de cimento com a incorporação de NTC e NTC_APTES após 1, 7 e 28 dias de hidratação. Após 1 dia de hidratação, apenas a mistura 0.1NTC_APTES apresentou incrementos na resistência à compressão de 16% em relação à pasta de referência (REF). Considerando que a pasta 0.1NTC_APTES não promoveu alterações no grau de hidratação em comparação à mistura de referência, ou seja, permitiu a hidratação adequada das partículas de cimento, conforme identificado nos resultados de calorimetria isotérmica, conclui-se que os incrementos na resistência à compressão verificados para a pasta 0.1NTC_APTES podem ser atribuídos essencialmente ao efeito físico do nanomaterial, como o efeito de preenchimento e ligação, principalmente para um teor de 0,1% de nanomaterial em relação à massa de cimento. Além disso, é importante considerar que o tratamento com silano APTES melhorou a dispersão dos nanotubos em ambiente iônico característico da hidratação do cimento, o que contribuiu para os incrementos mecânicos observados.

Figura 58 - Resistência à compressão das pastas de cimentos com 1, 7 e 28 dias de hidratação



Fonte: Elaborada pela autora

Em contrapartida, para a idade de 1 dia a pasta 0.1NTC não apresentou incrementos na resistência à compressão em relação à mistura de referência. Acredita-se que o efeito de preenchimento dos nanotubos de carbono para um teor de 0.1% de NTC foi contraposto pelo efeito negativo da incorporação do nanomaterial no processo de hidratação do cimento, tendo em vista a maior hidrofilicidade deste tipo de nanotubo em função da existência de grupos carboxila que aumentam a sua afinidade com a água de mistura e a tendência de aglomeração dos mesmos em ambiente iônico e consequente aprisionamento da água de mistura, conforme previamente exposto, o que dificulta as reações de hidratação do cimento e a formação de produtos que contribuem para o desenvolvimento da resistência da matriz cimentícia (MANZUR; YAZDANI, 2015). Além disso, é evidente que a ocorrência de aglomerados de NTC também afeta diretamente o desempenho mecânico da matriz cimentícia uma vez que os mesmos podem ser encarados como pontos de defeitos localizados na matriz e, portanto, usualmente reduzem os valores de resistência à compressão das pastas de cimento.

Após 7 dias de hidratação, as pastas de cimento 0.05NTC e 0.05NTC_APTES apresentaram aumentos na resistência à compressão de 15,7% e 17,3%, respectivamente, em comparação à mistura de referência. Estes acréscimos para as pastas 0.1NTC e 0.1NTC_APTES, foram de 3,2% e 13,3%, respectivamente. Após 28 dias de hidratação, as pastas 0.05NTC, 0.05NTC_APTES e 0.1NTC apresentaram resistência à compressão estaticamente igual à mistura de referência. Em contrapartida, para a idade em questão, apenas a mistura 0.1NTC_APTES apresentou acréscimos na resistência de 13,3% em relação à REF.

Inicialmente destaca-se que a falta de estudos que investigaram o efeito de NTC tratados com silano em matrizes cimentícias dificulta a comparação direta dos resultados deste trabalho. Contudo, em relação à influência da incorporação de NTC não silanizados, ou seja, funcionalizados com o grupo carboxila, os resultados reportados são divergentes. Musso *et al.* (2009) observaram que a adição de um teor de 0.5% de NTC funcionalizados com o grupo carboxila em relação à massa de cimento significativamente reduziu a resistência à compressão de pastas de cimento. Foram identificadas reduções na ordem de 80% na resistência à compressão aos 28 dias em relação à pasta de referência, ou seja, sem a incorporação do nanomaterial. Os autores atribuem esse comportamento à natureza hidrofílica dos grupos existentes na superfície dos NTC, que dificultam as reações de hidratação do cimento Portland. Ahmed *et al.* (2019) observaram pequenos acréscimos na resistência à compressão aos 28 dias de compósitos cimentícios com um teor de 0,1% de NTC em relação à mistura de controle (acrécimo de aproximadamente 4,0%).

Em relação a influência da funcionalização de outros tipos nanomateriais com silanos nas propriedades mecânicas de compósitos cimentícios, comportamentos semelhantes ao observados nesse trabalho foram reportados. Vasconcellos *et al.* (2020) reportaram que a silanização da nanosilica melhorou a afinidade do nanomaterial com o aditivo superplastificante, melhorando a dispersão e a compacidade de pastas de cimento. Isso resultou em um pequeno acréscimo da resistência à compressão aos 28 dias das pastas de cimento Portland. Aos 28 dias a pasta de REF apresentou uma resistência à compressão de 49,9 MPa, enquanto as pastas com a incorporação de um teor de substituição de cimento por nanosilica de 0,9% em massa antes e após a funcionalização com o silano APTES resultou em valores de compressão de 49,9 MPa e 52,7 MPa, respectivamente. Isso indica que o procedimento de silanização da nanosilica promoveu um acréscimo na resistência à compressão de pastas de cimento de aproximadamente 5,7%. Guo *et al.* (2020) avaliaram a incorporação de grafeno tratado com o silano APTES no desempenho mecânico de compósitos cimentícios de ultra alto

desempenho. O compósito com 0,05% de grafeno tratado com silano apresentou um acréscimo de 11,4% na resistência à compressão aos 28 dias em comparação à referência (mistura sem a incorporação de grafeno). Isto posto, é importante considerar que nesse estudo, os autores não avaliaram a incorporação de grafeno sem o tratamento com silano, o que dificulta a comparação dos resultados e a análise da influência isolada do tratamento com silano no desempenho mecânico dos compósitos cimentícios. Isto posto, esse acréscimo na resistência à compressão pode ser uma consequência da incorporação do nanomaterial, e não inteiramente decorrente do tratamento com o silano.

Diante do exposto, os resultados obtidos neste estudo sugerem que a silanização dos NTC possivelmente permite a incorporação de maiores teor de nanomaterial em comparação ao NTC funcionalizado com o grupo carboxila, sem perdas significativas na trabalhabilidade, conforme evidenciado pelos ensaios reológicos previamente discutidos, e reduções no desempenho mecânico, mesmo em idades posteriores (7 e 28 dias). Tendo isso em vista, no geral, como o silano tem efeito dispersante, ele pode compensar a perda de trabalhabilidade característica da adição de CNT em matrizes cimentícias, possibilitando maiores teores de nanomateriais, o que promoverá um efeito de preenchimento mais pronunciado e, portanto, uma porosidade menor, o que possivelmente resultará em uma matriz mais densa e, portanto, com um desempenho mecânico superior.

A Tabela 15 contém a análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão das pastas de cimento avaliadas neste estudo. Como pode ser observado, apenas os fatores controláveis silanização (B), tempo (C) e as interações A x B e A x C exercem influência significativa nos valores de resistência à compressão. Em contrapartida, o teor de NTC (A) e as interação B x C e A x B x C, não exercem influência significativa sob a variável dependente em análise.

Tabela 15 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão das pastas de cimento

Variáveis controláveis	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	p-valor	Comentário*
Teor de NTC (A)	5,75	1	5,75	3,35E-01	NS
Silanização (B)	154,52	1	154,53	7,24E-06	S
Tempo (C)	24.904,56	2	12.452,28	0	S
A x B	88,03	1	88,03	4,06E-04	S
A x C	178,84	2	89,42	1,08E-05	S
B x C	4,57	2	2,28	6,88E-01	NS
A x B x C	3,22	2	1,61	0,76777	NS
Erro	285,46	47	6,07	-	-
Total	25.624,99	58	-	-	

*S – Significativo; NS – Não significativo

Fonte: Elaborada pela autora

Com o intuito de complementar a análise estatística, também foi realizada uma análise de comparação múltipla de médias utilizando o Teste de Tukey, conforme resultados apresentados na Tabela 16. Os resultados indicaram que no geral não existe diferença estatística significativa entre os teores de NTC avaliados. Em contrapartida, a funcionalização dos NTC com o silano APTES avaliada neste estudo exerceu diferença estatística significativa na variável dependente em questão. Como pode ser observado na Figura 59, a silanização dos NTC com APTES contribuiu para resultados de resistência à compressão superiores. Isto posto, estes resultados evidenciam o potencial da silanização dos nanotubos de carbono para melhorar o desempenho mecânico de compósitos cimentícios.

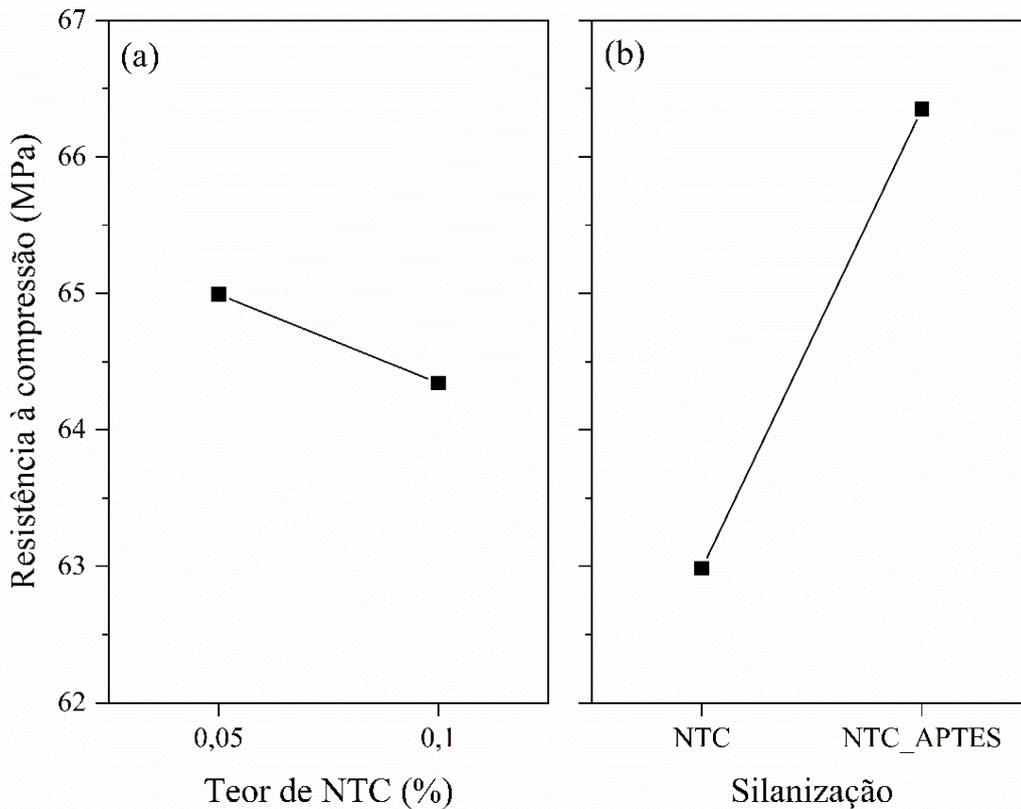
Tabela 16 - Teste de Tukey para comparação de médias dos resultados de resistência à compressão das pastas de cimento

Variáveis controláveis	Níveis	Diferença de médias	Desvio	q-valor	Probabilidade	Comentário*
Teor de NTC	0,05% - 0,1%	0,648	0,595	1,542	0,281	NS
Silanização	NTC - NTC_APTES	3,362	0,595	7,992	9,91E-07	S

*S – Significativo; NS – Não significativo

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 59 - Resistência à compressão média considerando as variáveis controláveis (a) teor de NTC e (b) silanização



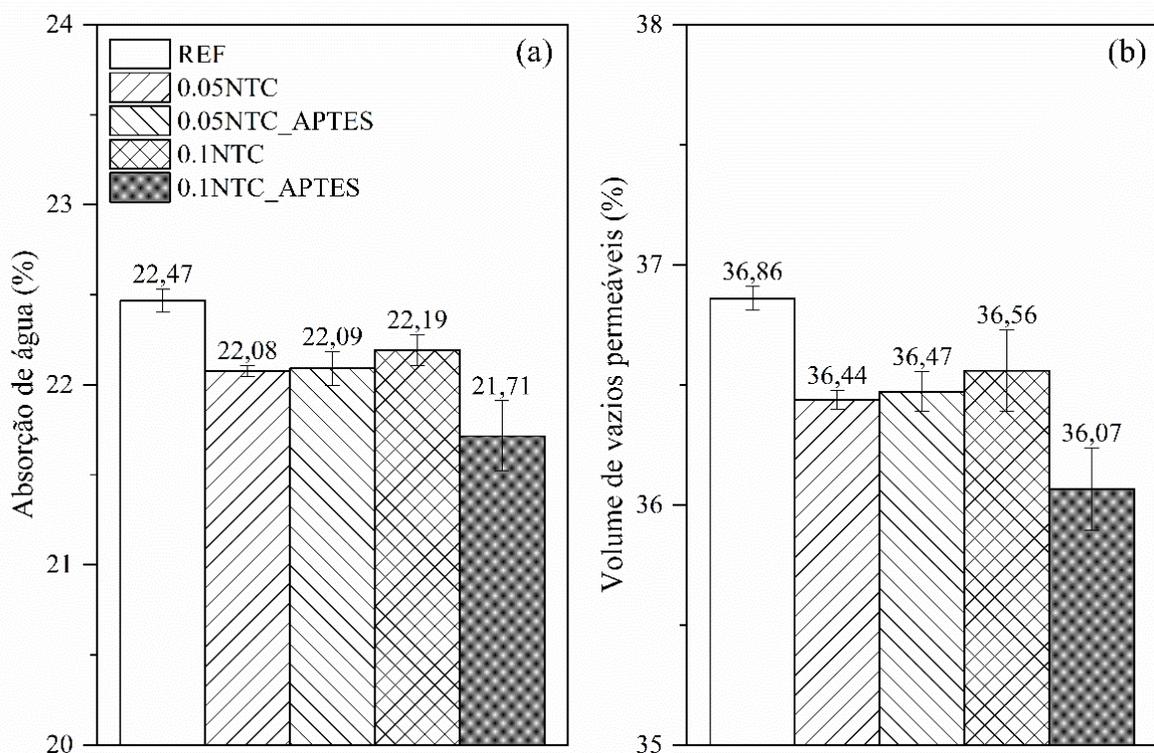
Fonte: Elaborada pela autora

6.3.4 Absorção de água por imersão

A Figura 60 apresenta os resultados de absorção de água e o volume de vazios permeáveis das pastas de cimento aos 28 dias de hidratação. Como esperado, a incorporação de NTC reduziu o volume de vazios permeáveis da matriz cimentícia. Essas reduções foram de 1,2% (0.05NTC), 1,1% (0.05NTC_APTES), 0,8% (0.1NTC) e 2,2% (0.1NTC_APTES), respectivamente, em comparação com a pasta de cimento de referência. Os resultados de absorção de água e volume de vazios permeáveis estão de acordo com os valores de resistência à compressão aos 28 dias das pastas avaliadas. Como pode ser observado, a pasta 0.1NTC_APTES apresentou o maior valor de compressão na idade em questão e a redução mais expressiva no volume de poros permeáveis. Segundo Chen e Akono (2020), os CNT atuam no preenchimento de vazios e, conseqüentemente, na redução da porosidade capilar das pastas cimentícias através de um refinamento dos poros. Neste contexto, os vazios capilares, ou seja, macroporos (> 50 nm), têm uma grande influência na resistência e nas características de permeabilidade das pastas de cimento (HU *et al.*, 2014; ISFAHANI *et al.*, 2016). O NTC

funcionalizado com carboxila não foi tão eficaz na redução da porosidade das pastas em comparação com o NTC_APTES. Este tipo de NTC tende a formar um maior teor de etringita, que pode prejudicar a densificação de C-S-H e produzir vazios que podem impedir que as pastas atinjam seu potencial desempenho mecânico, conforme previamente discutido. Além disso, Şimşek (2020) também relatou que a ligação de hidrogênio entre os produtos de hidratação do cimento Portland e os grupos carboxila ligados à superfície dos NTC formam o ácido fórmico, o que pode contribuir para aumentar a quantidade de vazios da matriz cimentícia.

Figura 60 - (a) Absorção de água e (b) Volume de vazios permeáveis das pastas de cimentos com 28 dias de hidratação



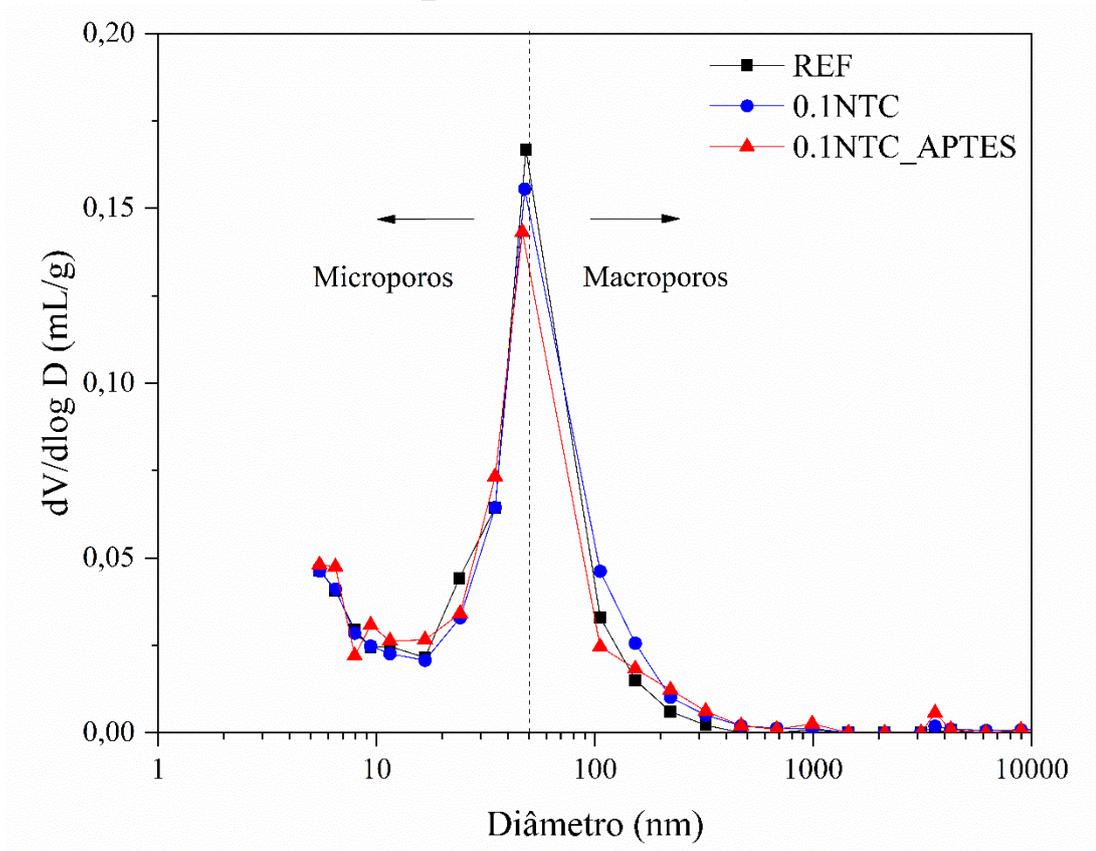
Fonte: Elaborada pela autora

6.3.5 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Uma das técnicas mais utilizadas para a caracterizar a estrutura de poros de materiais cimentícios hidratados é a porosimetria por intrusão de mercúrio. O princípio básico dessa técnica consiste na intrusão do mercúrio na estrutura porosa através da aplicação de uma pressão crescente na amostra (SCRIVENER *et al.*, 2016). Diante disso, os resultados obtidos no ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas REF, 0.1NTC e 0.1NTC_APTES após 28 dias de hidratação são apresentados na Figura 61 e Tabela 17. Como pode ser observado na

figura em questão, no geral a incorporação de 0,1% de NTC_APTES nas pastas de cimento promoveu uma ligeira redução do volume de intrusão principalmente na faixa de diâmetro de 50 nm a 200 nm (macroporos) em comparação as pastas REF e 0.1NTC. Além disso, os resultados apresentados na Tabela 17 indicam que a adição de 0,1% de NTC na matriz cimentícia resultou em um acréscimo do diâmetro médio dos poros de 4,2% e uma porosidade equivalente quando comparada à mistura de referência. Em contrapartida, a incorporação de 0,1% de NTC_APTES manteve o diâmetro médio dos poros da matriz inalterado e, concomitantemente, promoveu uma redução da porosidade total de 4,1% em relação à pasta REF e 0.1NTC. Estes resultados corroboram com os resultados de resistência à compressão e absorção previamente apresentados. Adicionalmente, a análise de porosimetria por intrusão de mercúrio sugere que a silanização dos NTC melhorou a dispersão do nanomaterial, resultando em uma matriz cimentícia mais densa e compacta. Resultados semelhantes foram reportados por Vasconcellos *et al.* (2020) em relação à funcionalização de nanosilica com o silano APTES.

Figura 61 – Curvas diferenciais do volume de intrusão vs. diâmetro dos poros das pastas REF, 0.1NTC e 0.1NTC_APTES aos 28 dias de hidratação



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 17 – Diâmetro médio dos poros e porosidade total das pastas de cimento com 28 dias de hidratação determinados pelo ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio

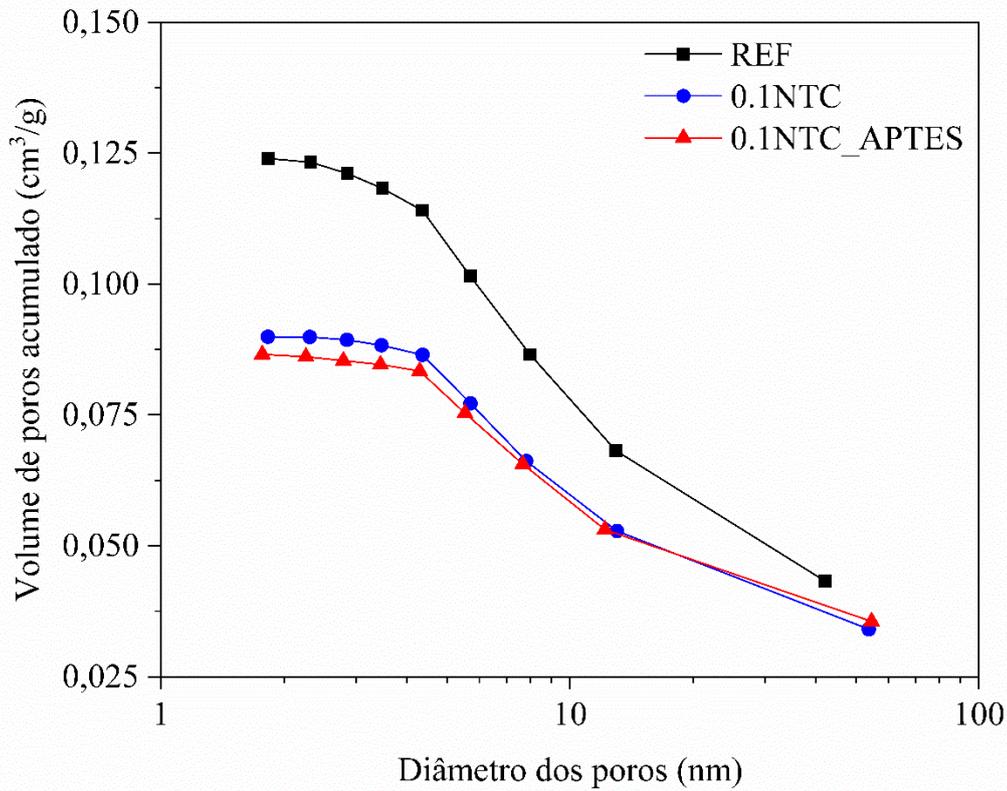
Pastas de cimento	Diâmetro médio dos poros (nm)	Porosidade (%)
REF	31,6	15,12
0.1NTC	32,9	15,06
0.1NTC_APTES	31,7	14,50

Fonte: Elaborada pela autora

6.3.6 Adsorção e dessorção de nitrogênio

Considerando que o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio possui um limite máximo de pressão aplicável (SCRIVENER *et al.*, 2016), que no caso das condições do ensaio realizado nesse estudo possibilitou a avaliação de poros com diâmetros de até 5 nm conforme pode ser observado na Figura 61, esse ensaio foi complementado pela análise de adsorção e dessorção de nitrogênio com o intuito de avaliar os poros com diâmetro inferior a 5 nm. Isto posto, a análise de adsorção e dessorção de nitrogênio possibilitou a avaliação na porosidade das pastas de cimento na faixa de 2 a 50 nm. Os resultados do volume de poros acumulado das pastas REF, 0.1NTC e 0.1NTC_APTES após 28 dias de hidratação são apresentados na Figura 62. Já a Tabela 18 resume o diâmetro médio dos poros e volume total de poros das pastas avaliadas neste estudo. Os resultados indicaram que a adição de ambos os NTC (NTC e NTC_APTES) reduziu os microporos (<50 nm) da matriz cimentícia (ISFAHANI *et al.*, 2016). Em comparação com a pasta de cimento de referência, foram observadas reduções no volume total de poros de 14,0% para as pastas 0,1CNT e 0,1CNT_APTES, corroborando com trabalhos prévios publicados (HU *et al.*, 2014). Nesse contexto, Hu *et al.* (2014) também observaram que a adição de NTC promoveu uma influência mais significativa na redução dos microporos em comparação aos macroporos. Adicionalmente, os resultados da análise de adsorção e dessorção de nitrogênio mostraram que as pastas de cimento 0.1CNT e 0.1CNT_APTES apresentaram decréscimos no diâmetro médio dos poros de 2,6% e 6,1%, respectivamente, em relação à mistura de referência (REF). Assim, a silanização do NTC promoveu uma ligeira redução no diâmetro médio dos poros em relação à pasta de cimento com a incorporação de NTC não tratado de 3,6%. Estes resultados sugerem uma melhor interação entre o NTC_APTES com os produtos de hidratação da matriz cimentícia.

Figura 62 - Volume de poros acumulado das pastas de cimento com 28 dias de hidratação



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 18 - Diâmetro médio dos poros e volume total de poros das pastas de cimento com 28 dias de hidratação determinados pelo ensaio de adsorção e dessorção de nitrogênio

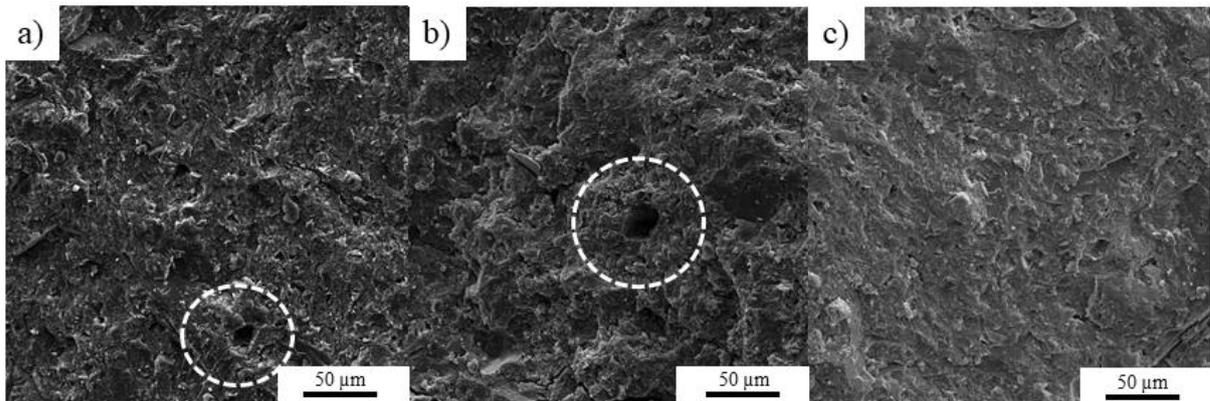
Pasta de cimento	Diâmetro médio dos poros (nm)	Volume total de poros (cm³/g)
REF	12,71	0,0382
0.1NTC	12,38	0,0328
0.1NTC_APTES	11,94	0,0329

Fonte: Elaborada pela autora

6.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 63 exibe as micrografias das pastas REF, 0.1NTC e 0.1NTC_APTES após 28 dias de hidratação. Como pode ser observado, a pasta com a incorporação de NTC após o procedimento de silanização (NTC_APTES) resultou em uma matriz cimentícia mais densa, corroborando com os resultados de resistência à compressão, absorção de água e porosimetria por intrusão de mercúrio apresentados anteriormente. Além disso, fica evidente que houve uma redução de vazios de 0.1NTC_APTES em comparação com REF e 0.1NTC, conforme destacado pelos círculos nas micrografias.

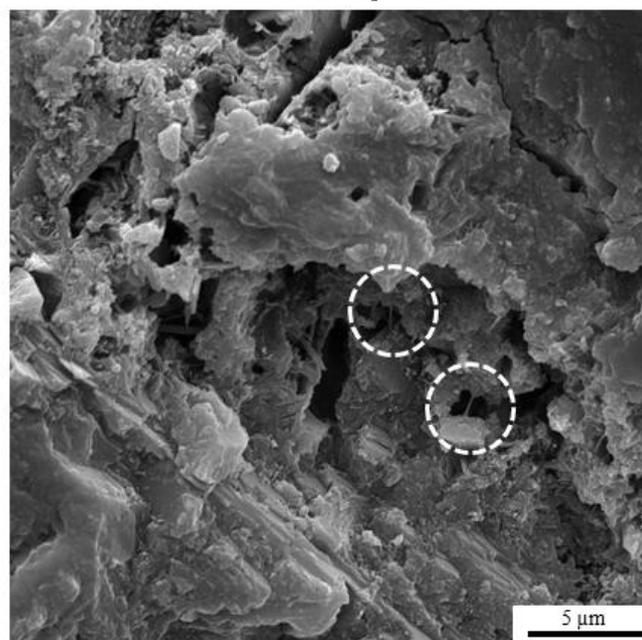
Figura 63 - Micrografia das pastas de cimento com 28 dias de hidratação (a) REF, (b) 0.1NTC e (c) 0.1NTC_APTES [magnificação de 1.000x]



Fonte: Registrada pela autora

Adicionalmente, a Figura 64 evidencia o efeito de ligação do NTC_APTES amplamente relatado na literatura (WANG *et al.*, 2013; LEE *et al.*, 2020; SARVANDANI *et al.*, 2021). Esse efeito de ligação melhora a transferência de carga da matriz cimentícia para o NTC, retardando a propagação de fissuras e a formação de microporos (LIEW *et al.*, 2016). Isso sugere uma boa interação entre o NTC após o procedimento de funcionalização com o silano APTES e a matriz cimentícia, o que ajuda a explicar os incrementos da resistência à compressão anteriormente relatados. Além disso, é possível observar na Figura 64 que os NTC_APTES aparentam estar bem dispersos na matriz.

Figura 64 - Micrografia da pasta de cimento 0.1NTC_APTES aos 28 dias de hidratação [magnificação de 10.000x]

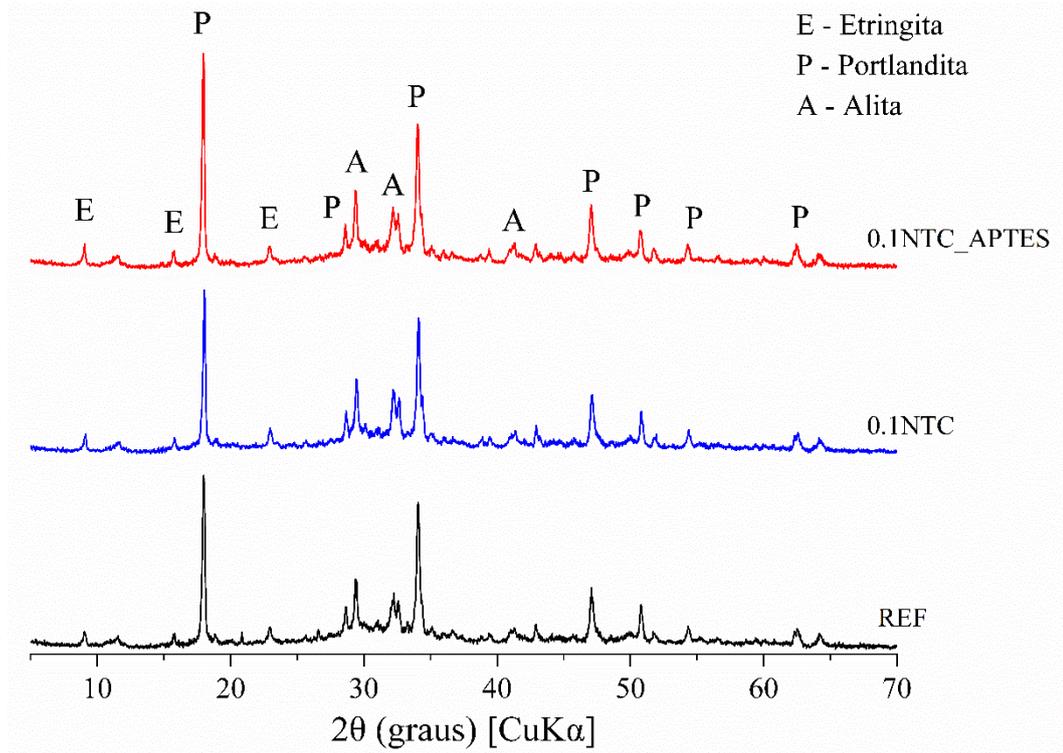


Fonte: Registrada pela autora

6.3.8 Difração de raios-X (DRX)

A microestrutura das pastas de cimento com a incorporação de NTC e NTC_APTES foi avaliada aos 28 dias de hidratação por meio do ensaio de DRX, conforme resultados mostrados na Figura 65. As principais fases identificadas de acordo com as fichas catalográficas previamente apresentadas na Tabela 14 foram: alita, portlandita e etringita. Os resultados de DRX indicaram que a adição de ambos os tipos de NTC avaliados não promoveu a formação de fases adicionais. Além disso, não foram observadas mudanças significativas na intensidade de pico das fases principais, indicando que ambos os NTC (NTC e NTC_APTES) não afetaram o grau de hidratação das pastas aos 28 dias. Isto posto, é importante destacar que embora existam diferenças na intensidade do pico de portlandita em $18,1^\circ 2\theta$, o pico em $34,1^\circ 2\theta$ é equivalente para REF, 0.1CNT e 0.1CNT_APTES. Além disso, não existem variações significativas nos picos atribuídos à alita. Nesse contexto, é importante considerar que o pico da portlandita em $18,1^\circ 2\theta$ é significativamente influenciado pela orientação preferencial da portlandita durante a preparação da amostra em pó, principalmente através da utilização de um porta amostras com carregamento frontal, como o empregado nesse estudo (SCRIVENER *et al.*, 2016; MATOS *et al.*, 2021b). Desta forma, é razoável atribuir essas diferenças no pico da portlandita em $18,1^\circ 2\theta$ à orientação preferencial da fase e não a variações no grau de hidratação entre as pastas, tendo em vista que os demais picos da portlandita e da alita mantiveram-se inalterados. Resultados semelhantes de DRX de pastas de cimento com a adição de NTC foram reportados por Andrade Neto *et al.* (2021). Isto posto, estes resultados evidenciam que embora a incorporação de NTC não silanizados, ou seja, funcionalizados com o grupo carboxila, tenham afetado o grau de hidratação inicial do cimento, conforme previamente discutido nos resultados de calorimetria isotérmica e DRX *in situ*, os resultados do DRX aos 28 dias indicam que a pasta com 0.1NTC apresenta um grau de hidratação equivalente à pasta de referência e 0.1NTC_APTES.

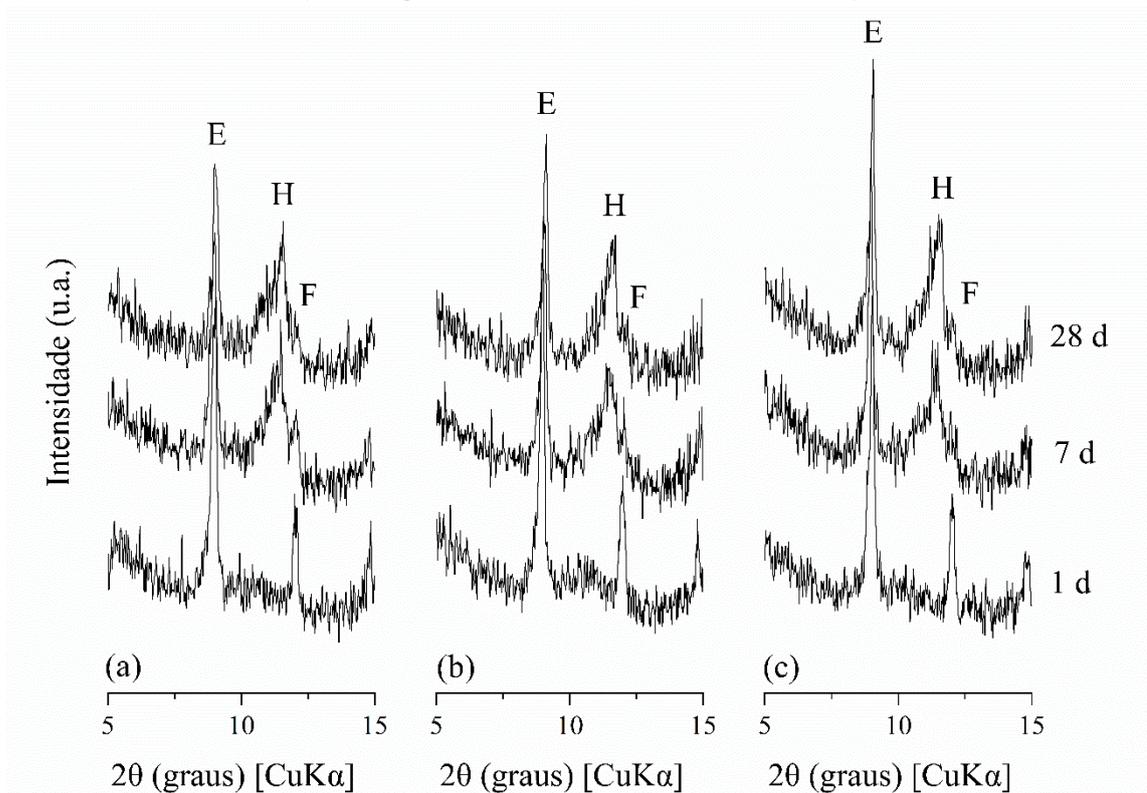
Figura 65 - Difratoograma aos 28 dias das pastas de cimento REF, 0.1NTC e 0.1NTC_APTES



Fonte: Elaborada pela autora

Outro aspecto que merece destaque a respeito dos resultados de DRX é apresentado na Figura 66. Como pode ser observado, os difratogramas das pastas de cimento entre 5 e 15° 2θ mostram que após 1 dia de hidratação não foi identificada a formação de fases aluminato (monossulfato, monocarbonato ou hemicarbonato), apenas a existência de etringita (9° 2θ) e ferrita (12° 2θ). Esses resultados são consistentes com as curvas de fluxo de calor previamente apresentadas, as quais não indicaram a conversão de etringita em fases aluminato nas primeiras 50 horas de hidratação das pastas. Em contrapartida, aos 7 e 28 dias de hidratação a presença de hemicarbonato (em aproximadamente 11,7° 2θ) foi identificada, o que também foi identificado nos resultados de TGA posteriormente apresentados. Isto posto, a formação de hemicarbonato está associada à presença de calcário na composição do cimento utilizado, conforme reportado por Lothenbach *et al.* (2008). Cabe salientar que a NBR 16697 (ABNT, 2018) estabelece um teor de material carbonático (calcário) de até 10% para cimentos de alta resistência inicial, como o utilizado nesta pesquisa.

Figura 66 - Difratoograma das pastas (a) REF, (b) 0.1NTC e (c) 0.1NTC_APTES com 1, 7 e 28 dias de hidratação (E – etringita, F – ferrita e H – hemicarboaluminato)



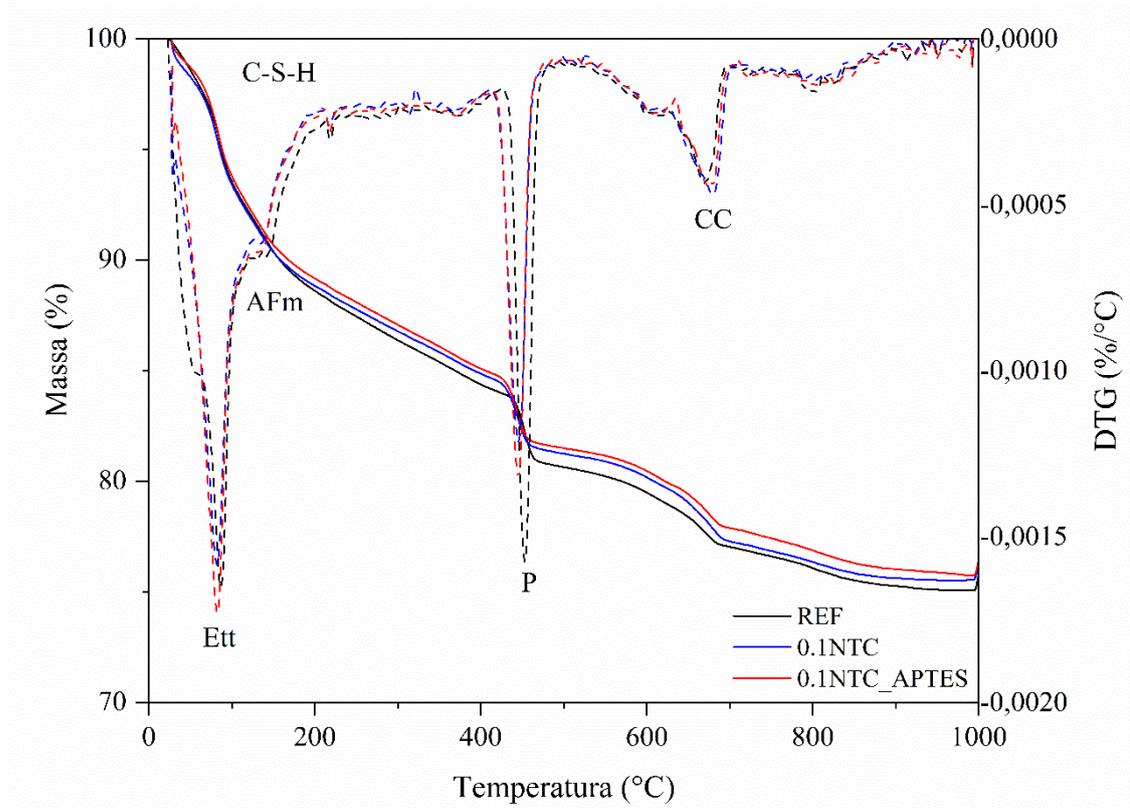
Fonte: Elaborada pela autora

6.3.9 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 67 contém as curvas da análise termogravimétrica (TGA) e de análise termogravimétrica derivada (DTG) das pastas de cimento REF, 0.1NTC e 0.1NTC_APTES aos 28 dias de hidratação. A perda de massa nas curvas DTG em torno de 100 °C é atribuída principalmente à etringita. A perda de massa entre 150-200 °C pode ser atribuída às fases aluminato (AFm), corroborando com os resultados de DRX previamente apresentados. Finalmente, as perdas de massa entre 400-500 °C e 600-800 °C estão associadas à portlandita e ao carbonato de cálcio, respectivamente. Destaca-se ainda que o C-S-H mostra uma ampla faixa de perda de massa, entre 50 e 600 °C (Scrivener *et al.*, 2016). A Tabela 19 resume os percentuais de água quimicamente ligada e portlandita aos 28 dias de hidratação das pastas. Como pode ser observado, a adição de NTC e NTC_APTES não alterou o grau de hidratação dos compósitos cimentícios aos 28 dias, corroborando com os resultados de DRX apresentados anteriormente, uma vez que não foram observadas alterações significativas na água quimicamente ligada e portlandita. Nesse contexto, de acordo com Scrivener *et al.* (2016), o erro de medição relativo de água quimicamente ligada e hidratos através da TGA é entre $\pm 5\%$ e $\pm 10\%$. Desta forma, as

diferenças observadas nos percentuais de água quimicamente ligada e portlandita observadas neste trabalho estão dentro desta faixa. Isto posto, no geral, embora a incorporação de 0,1% em massa de NTC tenha dificultado as reações de hidratação iniciais do cimento Portland, os resultados de DRX e TGA mostraram que aos 28 dias a pasta de cimento 0.1NTC apresentou um grau de hidratação equivalente a REF e 0.1NTC_APTES. Andrade Neto *et al.* (2021) e Tafesse e Kim (2019) também relataram que a incorporação de NTC não afetou o grau de hidratação das matrizes cimentícias na idade de 28 dias.

Figura 67 - TGA e DTG das pastas de cimento REF, 0.1NTC e 0.1NTC_APTES com 28 dias de hidratação (Ett – Etringita, AFm – Fases aluminato, P – Portlandita e CC – Carbonato de cálcio)



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 19 - Percentual de água quimicamente ligada e portlandita das pastas de cimento REF, 0.1NTC e 0.1NTC_APTES com 28 dias de hidratação

Pasta de cimento	Água quimicamente ligada (%)	Portlandita (%)
REF	22.7	19.1
0.1NTC	21.5	18.4
0.1NTC_APTES	21.6	18.2

Fonte: Elaborada pela autora

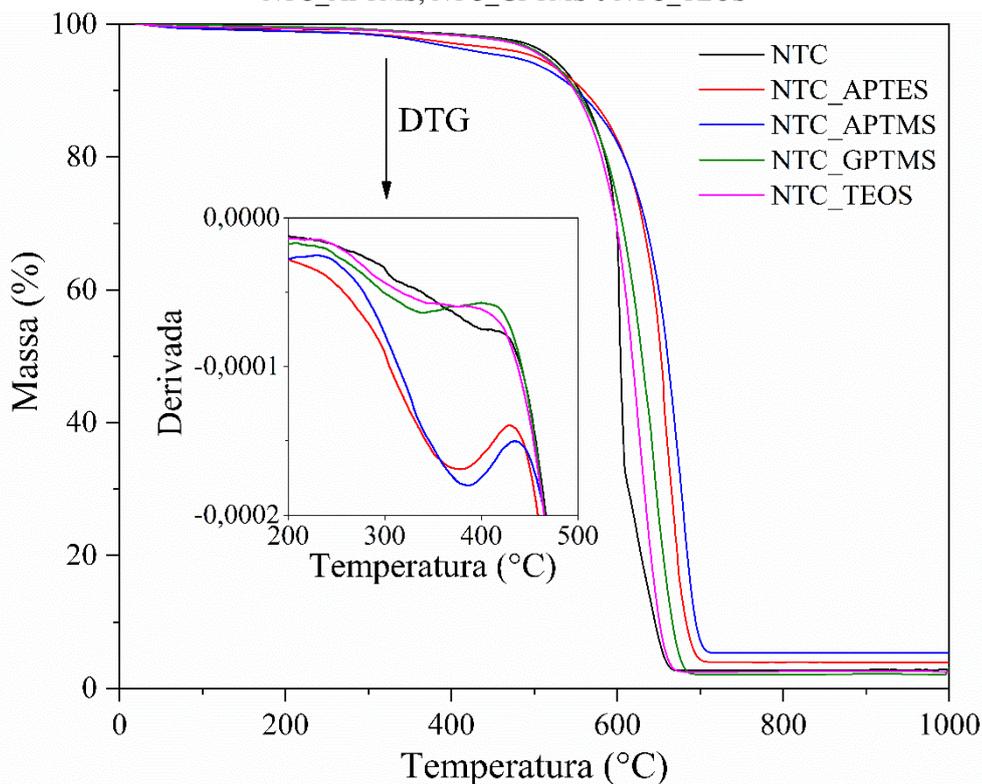
6.4 INCORPORAÇÃO DE NTC FUNCIONALIZADOS COM DIFERENTES TIPOS DE SILANO EM PASTAS DE CIMENTO

Este item do capítulo de resultados visa apresentar os ensaios realizados com o intuito de verificar a influência do tipo de silano utilizado no procedimento de funcionalização dos NTC nas propriedades de pastas de cimento Portland. Reitera-se que nesta etapa foram analisadas pastas de cimento com um teor de NTC de 0,1% em relação à massa de cimento, funcionalizados com os silanos APTES, APTMS, GPTMS e TEOS. Conforme apresentado a seguir, a ocorrência da funcionalização dos NTC foi identificada através do ensaio de TGA e da distribuição do tamanho de partículas avaliada através da técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS). Em relação às propriedades das pastas de cimento, foram realizados testes reológicos, conduzidos com a geometria de placas paralelas, em decorrência da menor quantidade de material necessária para a execução do ensaio e, por fim, foi avaliada a resistência à compressão das pastas após 7 e 28 dias de hidratação.

6.4.1 Caracterização dos NTC

A Figura 68 mostra os resultados de TGA e DTG dos NTC antes e após o tratamento com os silanos APTES, APTMS, GPTMS e TEOS. Conforme anteriormente discutido no item 6.1.6, a perda de massa entre 250 e 470 °C está associada à decomposição da parte orgânica dos silanos presentes na superfície do NTC (AVILÉS *et al.*, 2013). Além disso, a massa residual dos NTC pode ser utilizada para estimar o percentual de silício remanescente após o processo de sinalização (SCHEIBE *et al.*, 2010). Isto posto, os resultados obtidos indicam que aparentemente apenas os silanos APTES e APTMS efetivamente funcionalizaram a superfície dos NTC. Estima-se que após a silanização, o teor de silício remanescente após a análise térmica do NTC_APTES e NTC_APTMS é de 2,0% e 2,5%, respectivamente. Resultados semelhantes foram observados em relação à perda de massa entre 250 e 470 °C. Enquanto o NTC_APTES e NTC_APTMS apresentaram uma perda de massa significativa no intervalo em questão, os nanotubos NTC_GPTMS e NTC_TEOS praticamente não apresentaram perda de massa neste intervalo.

Figura 68 - Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) do NTC, NTC_APTES, NTC_APTMS, NTC_GPTMS e NTC_TEOS

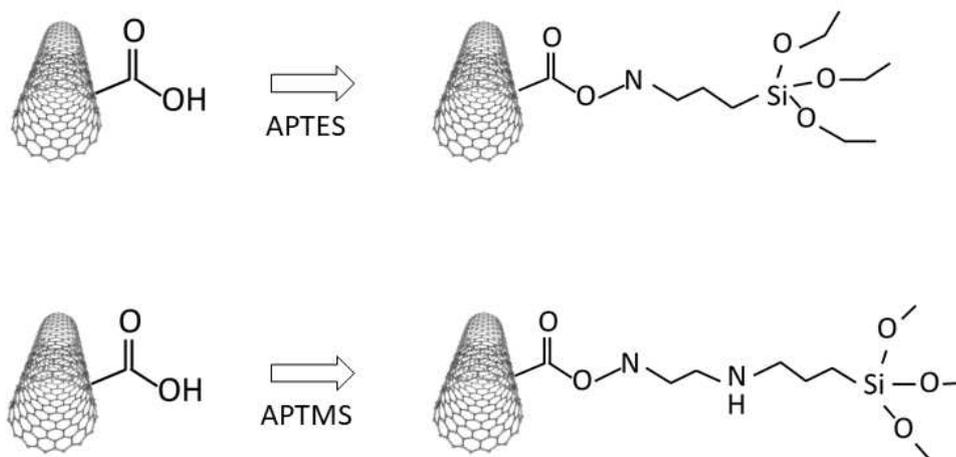


Fonte: Elaborada pela autora

Nesse contexto, os resultados apresentados na Figura 68 indicam que apenas os silanos APTES e APTMS efetivamente funcionalizaram a superfície dos NTC de forma expressiva. Desta forma, isso sugere que os grupos carboxila (-COOH) presentes na superfície do NTC reagem com os grupos amino (-CH₂-NH₂) dos silanos APTES e APTMS, conforme ilustrado na Figura 69 (CUI *et al.*, 2018). Este comportamento está de acordo com o mecanismo de ligação entre silano e NTC relatado em trabalhos prévios (CUI *et al.*, 2018; KIM *et al.*, 2018b; KIM *et al.*, 2019). Desta forma, como os silanos GPTMS e TEOS não possuem o grupo amino em sua estrutura (Figura 29), os mesmos possivelmente não se ligaram aos NTC. Em contrapartida, alguns estudos indicam que os NTC se ligam aos grupos silanóis após a hidrólise do silano (KATHI *et al.*, 2009; YAGHOUBI; NIKJE, 2018). Contudo, destaca-se que nestes estudos previamente citados, a reação de silanização foi conduzida utilizando água ou o silano foi previamente hidrolisado. Porém, deve-se ressaltar que no processo de silanização adotado nesse trabalho, a reação foi conduzida em meio de etanol absoluto, sem a adição de água. Além disso, o silano foi adicionado diretamente na solução, não sendo submetido à hidrólise prévia. No processo de funcionalização adotado neste trabalho a água foi utilizada apenas na lavagem do produto de reação. Desta forma, levanta-se a hipótese de que a hidrólise do silano ocorreu

majoritariamente após o contato do NTC funcionalizado com silano com a água de amassamento da pasta de cimento. Essa hipótese sugere que os silanos se ligam aos NTC através do grupo amino. No entanto, uma investigação detalhada da interação dos silanos com os nanotubos deve ser conduzida para confirmar esta hipótese, como por exemplo através da análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

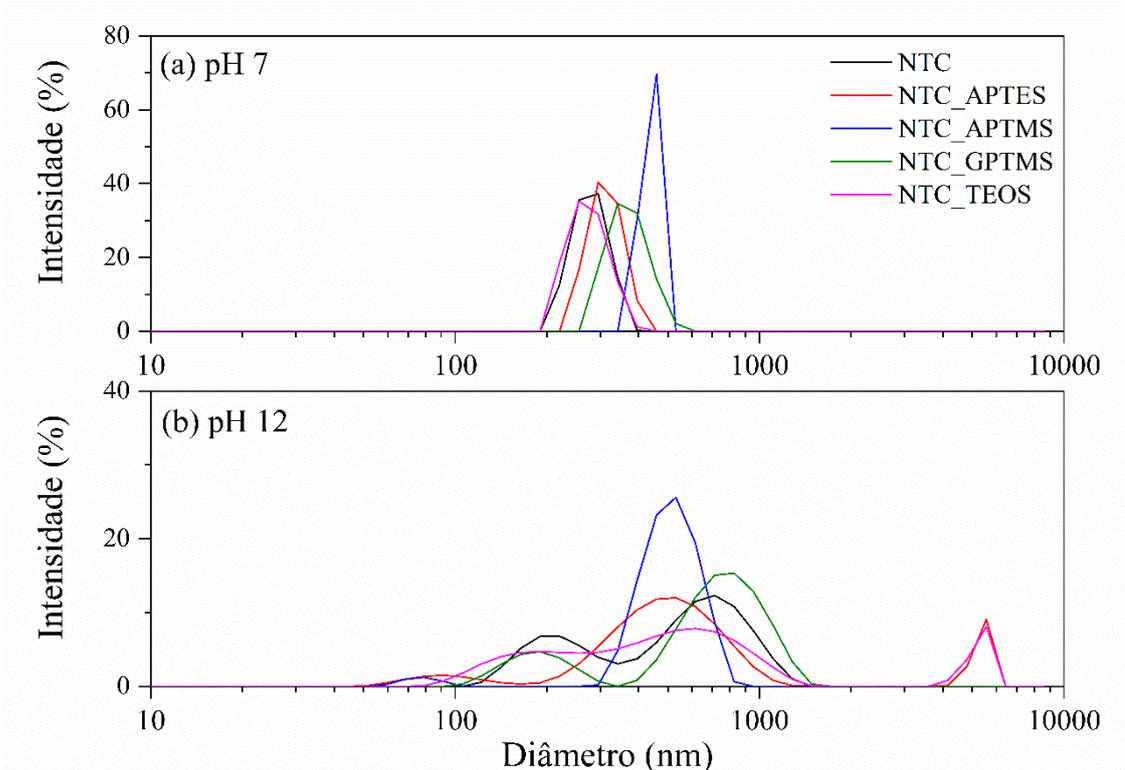
Figura 69 – Provável mecanismo de ligação do silano APTES e APTMS à superfície do NTC



Fonte: Elaborada pela autora

A distribuição do tamanho de partícula das dispersões de NTC funcionalizados com os silanos APTES, APTMS, GPTMS e TEOS em pH 7 e pH 12 é mostrada na Figura 70. No geral, no pH 7, a silanização do NTC aumentou o diâmetro das dispersões de NTC, principalmente para o NTC_APTMS, o que indica uma redução da hidrofiliçidade mais acentuada para este tipo de nanotubo (DAZA *et al.*, 2020). Esse comportamento do NTC_APTMS corrobora com os resultados da TGA previamente apresentados, os quais indicaram um maior teor de silício após a silanização deste nanotubo, uma vez que o tamanho médio das nanopartículas aumenta gradativamente com o aumento do teor de silano (TIAN *et al.*, 2020). Em um pH 12, verifica-se que as dispersões de NTC de maneira geral exibiram um deslocamento da distribuição do tamanho de partícula para diâmetros maiores. No entanto, os resultados sugerem que a silanização dos NTC pode minimizar o efeito de aglomeração do NTC em valores de pH altos, o que pode ser interessante para aplicação em matrizes cimentícias, tendo em vista que o processo de hidratação do cimento é caracterizado por valores de pH altos (pH ~ 12).

Figura 70 - Distribuição do tamanho de partícula das dispersões de NTC, NTC_APTES, NTC_APTMS, NTC_GPTMS e NTC_TEOS em (a) pH 7 e (b) pH 12



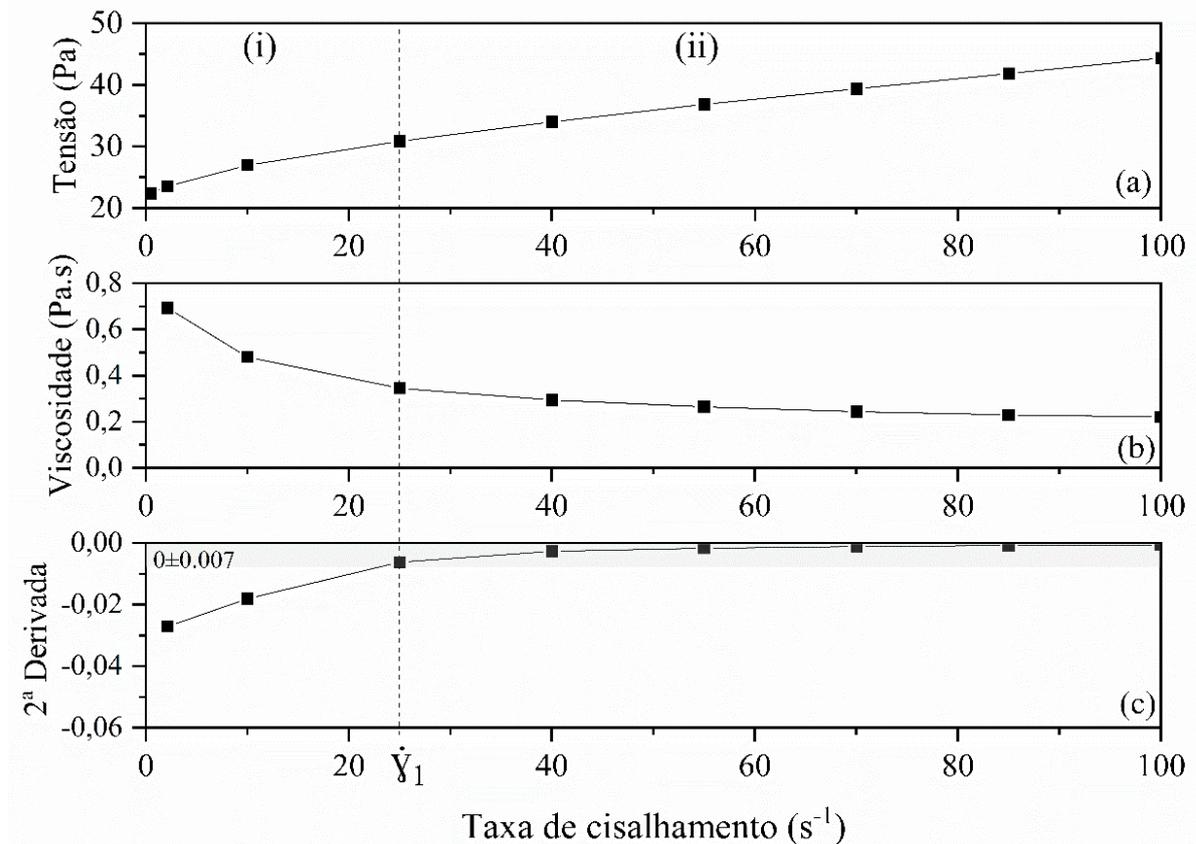
Fonte: Elaborada pela autora

6.4.2 Ensaios reológicos

A Figura 71a mostra um exemplo da curva de tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento da pasta de cimento REF, também denominada de curva de fluxo. Destaca-se que todas as pastas de cimento avaliadas apresentaram o mesmo perfil de curva de fluxo. A Figura 71b apresenta a viscosidade diferencial da amostra, que corresponde à derivada de primeira ordem da curva de fluxo. A Figura 71c mostra a derivada de segunda ordem da curva de fluxo. Dois estágios podem ser identificados: (i) um comportamento pseudoplástico (*shear-thinning*) do material em baixas taxas de cisalhamento, associado à diminuição da viscosidade com o aumento da taxa, e (b) uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, ou seja, um viscosidade aproximadamente constante, observada em taxas mais altas (ROUSSEL, 2011). As pastas de cimento não apresentaram comportamento dilatante (*shear-tickening*) na faixa de tensão avaliada. Este comportamento é consistente com a curva de fluxo de uma pasta de cimento tradicional relatada por Feys *et al.* (2009). Além disso, a taxa de cisalhamento associada à zona de transição entre os estágios (i) e (ii) é identificada na Figura 71 como $\dot{\gamma}_1$. De acordo com Roussel (2012), o comportamento pseudoplástico (*shear-thinning*)

pode ser identificado através da derivada de segunda ordem da curva de fluxo <0 . Além disso, uma derivada de segunda ordem igual a zero indica uma viscosidade constante. Neste contexto, foi estabelecido um critério de definição da zona de transição entre (i) e (ii) considerando a variabilidade do teste de reologia. Para isso, foi definido um intervalo de $0 \pm 0,007$ na derivada de segunda ordem para uma viscosidade constante (ii), que corresponde a uma variação de 10% ao valor máximo da viscosidade diferencial observada. De acordo com Jiao *et al.* (2018), a maioria das pastas de cimento exibe um comportamento pseudoplástico em taxas de cisalhamento baixas, corroborando com os resultados obtidos neste trabalho. Nesse contexto, considerando o comportamento pseudoplástico das pastas de cimento avaliadas neste estudo, o modelo de Herschel-Bulkley é considerado mais adequado para o estudo das propriedades reológicas dos compósitos e, portanto, foi utilizado para o ajuste dos dados (CHEN *et al.*, 2020).

Figura 71 - (a) Curva de fluxo (b) Curva de viscosidade diferencial e (c) derivada de segunda ordem da curva de fluxo da pastas de referência. Nota: $\dot{\gamma}_1$ corresponde à transição entre (i) e (ii)



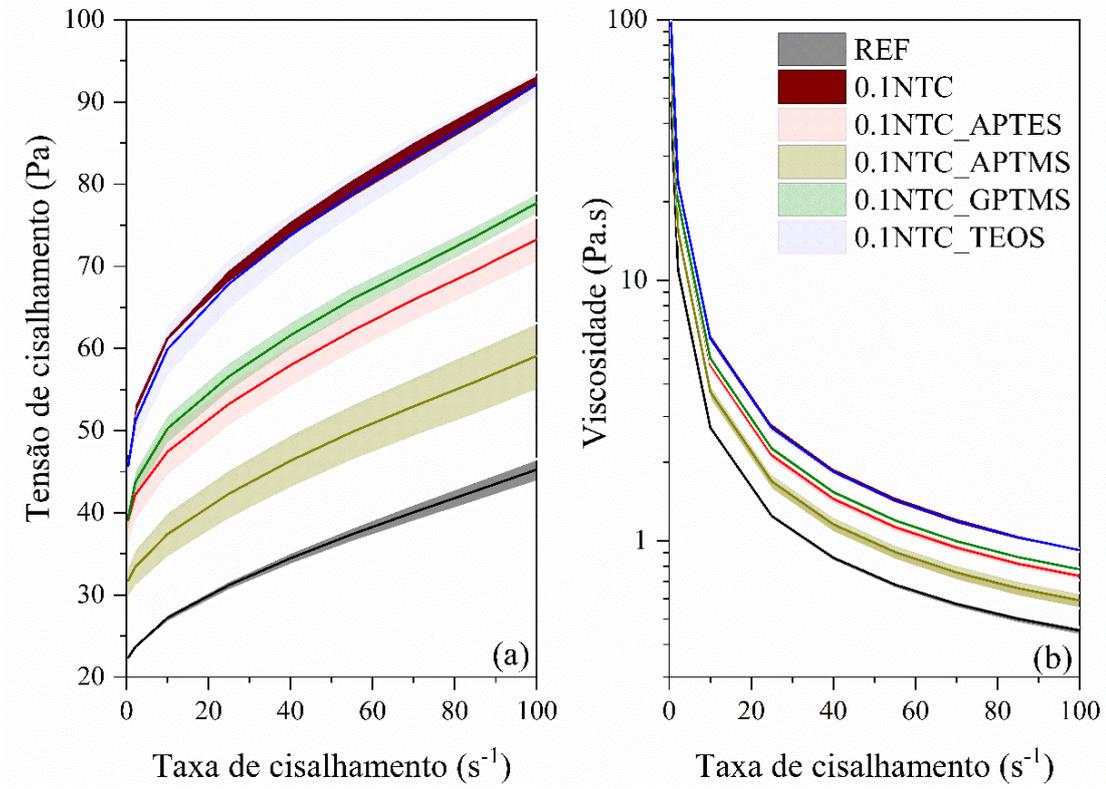
Fonte: Elaborada pela autora

O ponto $\dot{\gamma}_1$, ou seja, a transição entre o comportamento pseudoplástico (i) e de viscosidade constante (ii), pode ser compreendido como a taxa de cisalhamento que promove o

ordenamento das partículas em suspensão, uma vez que as forças Brownianas atuantes são dominadas pelas forças hidrodinâmicas (FEYS *et al.*, 2009). De acordo com Yahia (2009), quando as forças hidrodinâmicas superam as forças atrativas e garantem um sistema disperso, ocorre um estado ordenado das partículas. Nesse contexto, de maneira geral, a adição de NTC aumentou os valores de $\dot{\gamma}_1$ em relação à mistura de referência. Isso indica que, no geral, uma quantidade maior de energia foi necessária para atingir um estado de fluxo ordenado para as amostras contendo NTC. As pastas 0.1NTC e 0.1NTC_TEOS apresentaram os maiores valores de $\dot{\gamma}_1$ (55 s^{-1}). Enquanto as pastas REF e 0.1NTC_APTMS mostraram os menores valores $\dot{\gamma}_1$ (25 s^{-1}). Essa tendência também foi observada para os valores de tensão de escoamento dinâmica e viscosidade conforme discutido a seguir.

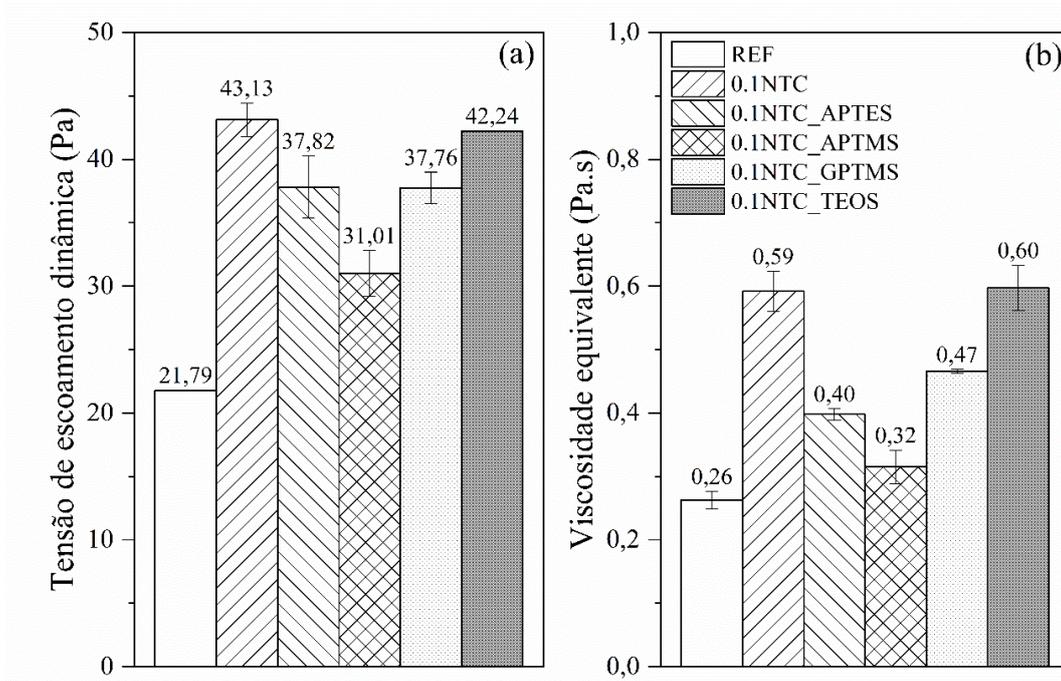
A Figura 72 apresenta as curvas de fluxo e as curvas de viscosidade vs. taxa de cisalhamento das pastas de cimento com a incorporação de NTC funcionalizados com diferentes tipos de silano. Na figura em questão, a linha representa a média de duas amostras independentes e a área indicada nas figuras corresponde ao desvio padrão das leituras (média \pm desvio padrão). A Figura 73 apresenta as propriedades reológicas, isto é, tensão de escoamento dinâmica e viscosidade equivalente de pastas de cimento. Conforme esperado, a incorporação dos nanotubos de carbono promoveu aumentos na tensão de escoamento dinâmico entre 43% e 98%, assim como na viscosidade equivalente resultando em um aumento entre 24% e 131% em relação à mistura de referência. Esse comportamento foi detalhadamente discutido no item 6.3.1. Nesse contexto, estes resultados indicam que a incorporação de NTC pode reduzir a fluidez das pastas de cimento, o que pode impactar negativamente o desempenho mecânico de compósitos cimentícios, conforme previamente discutido no item 6.3.1.

Figura 72 - (a) Tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento e (b) Viscosidade vs. taxa de cisalhamento das pastas de cimento REF, 0.1NTC, 0.1NTC_APTES, 0.1NTC_APTMS, 0.1NTC_GPTMS e 0.1NTC_TEOS



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 73 - (a) Tensão de escoamento dinâmica e (b) Viscosidade equivalente das pastas de cimento REF, 0.1NTC, 0.1NTC_APTES, 0.1NTC_APTMS, 0.1NTC_GPTMS e 0.1NTC_TEOS



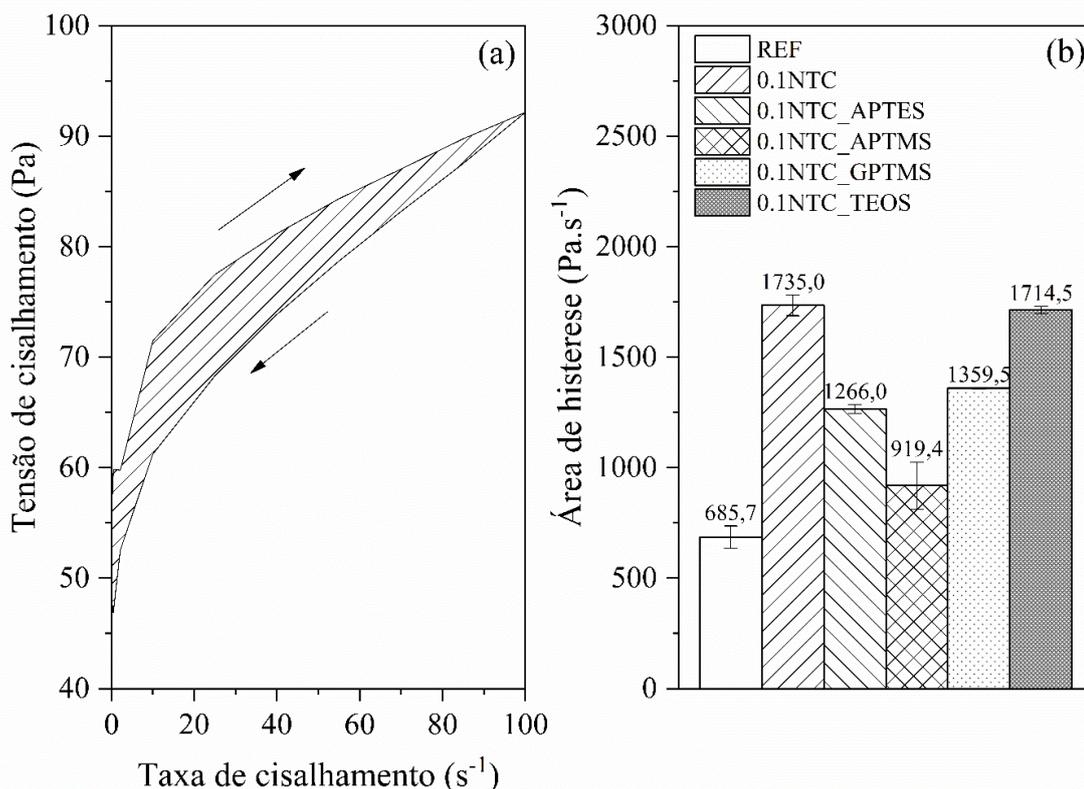
Fonte: Elaborada pela autora

Em relação à silanização, os silanos podem contrapor o efeito negativo dos NTC nas propriedades reológicas das pastas de cimento. As pastas de cimento 0.1NTC_APTES e 0.1NTC_APTMS mostraram reduções na tensão de escoamento dinâmico de 13,0% e 28,0%, respectivamente, em comparação com a pasta 0.1NTC. As reduções foram de 32% (0.1NTC_APTES) e 46% (0.1NTC_APTMS) para a viscosidade equivalente em comparação com 0.1CNT. Esses resultados podem estar relacionados ao grupo amino dos silanos APTES e APTMS, o qual é caracterizado por uma polaridade que potencializa a dispersão do nanomaterial em um ambiente iônico, como o das pastas de cimento (VASCONCELLOS *et al.*, 2020). Destaca-se ainda que o efeito de dispersão do NTC_APTMS foi mais pronunciado em comparação ao NTC não funcionalizado devido ao seu maior teor de silício na superfície dos NTC, o que está de acordo com os resultados de TGA e DLS previamente apresentados. Adicionalmente, destaca-se que os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com o estudo realizado por Kong *et al.* (2015). Os autores observaram que a adição de APTES e APTMS aumentou significativamente a fluidez das pastas cimentícias. Essa tendência é atribuída aos grupos de ancoragem de silanos na superfície do cimento que promoveram uma repulsão estérica entre as partículas de cimento, resultando neste efeito dispersante. Além disso, os autores relataram que o silano com cadeia alquílica mais longa, como é o caso do APTMS, apresentou efeito de repulsão estérica mais significativo, apresentando maior capacidade de dispersão em comparação ao silano com cadeia alquílica mais curta, como é o caso do APTES. Em contrapartida, a adição de TEOS não apresentou efeito dispersivo significativo, o que segundo os autores está relacionado à ausência de cadeia alquílica hidrofílica e sua instabilidade em materiais cimentícios (KONG *et al.*, 2015).

A Figura 74a mostra um exemplo da determinação da área de histerese de uma pasta de cimento, a qual corresponde à diferença entre as áreas das curvas de fluxo ascendente e descendente (CHEN *et al.*, 2020). A Figura 74b resume os valores da área de histerese das pastas de cimento com a incorporação de NTC funcionalizados com diferentes tipos de silano. No geral, a incorporação dos nanotubos promoveu aumentos na área de histerese de 153,0% (0.1NTC), 85,0% (0.1NTC_APTES), 34,0% (0.1NTC_APTMS) e 150,0% (0.1NTC_TEOS), em relação à pasta de cimento de referência. Nesse contexto, de acordo com Roussel *et al.* (2012), a tixotropia de materiais cimentícios está associada à soma de dois fenômenos, sendo estes: (i) tixotropia de curto prazo que é relacionada com a floculação coloidal dos materiais cimentícios, que usualmente ocorre em poucos segundos e (ii) tixotropia de longo prazo, associada à nucleação dos hidratos. Nesse contexto, considerando que os testes reológicos

foram realizados nos primeiros minutos após o contato das partículas de cimento com a água, acredita-se que a tixotropia de curto prazo tem efeito predominante nas pastas de cimento avaliadas, enquanto a tixotropia de longo prazo tem um efeito menor nesse período. Isto posto, o efeito da incorporação dos NTC na tixotropia das pastas de cimento pode estar relacionado com a tendência de aglomeração deste nanomaterial (REALES *et al.*, 2018b). Desta forma, verifica-se que as pastas de cimento 0.1NTC_APTES e 0.1NTC_APTMS apresentaram reduções na área de histerese de 27,0% e 47,0%, respectivamente, em relação a pasta 0.1NTC. Assim, de maneira geral, os resultados dos ensaios reológicos indicam que a silanização reduziu a área de histerese dos materiais cimentícios, o que sugere que este tipo de funcionalização dos NTC melhora a dispersão dos nanomateriais em matrizes cimentícias.

Figura 74 - (a) Exemplo da determinação da área de histerese das pastas de cimento 0.1NTC e (b) Área de histerese das pastas de cimento REF, 0.1NTC, 0.1NTC_APTES, 0.1NTC_APTMS, 0.1NTC_GPTMS e 0.1NTC_TEOS



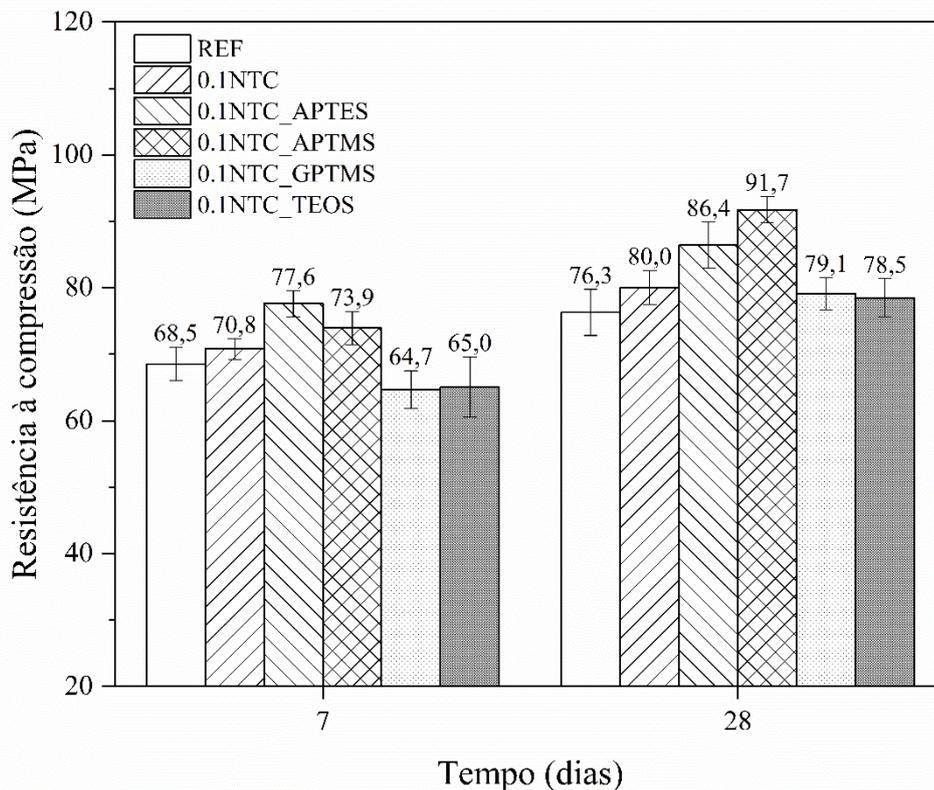
Fonte: Elaborada pela autora

6.4.3 Resistência à compressão

A Figura 75 mostra os valores de resistência à compressão das pastas de cimento com a incorporação de NTC funcionalizados com diferentes tipos de silano aos 7 e 28 dias de

hidratação. Os resultados indicam que aos 7 dias, as pastas 0.1NTC_APTES e 0.1NTC_APTMS apresentaram aumentos na resistência à compressão de 12,3% e 7,9%, respectivamente, em comparação com a mistura de referência. Em contrapartida, 0.1NTC não apresentou diferenças significativas em relação à pasta de referência, enquanto as pastas 0.1NTC_GPTMS e 0.1NTC_TEOS exibiram ligeiras reduções na resistência à compressão de 5,6% e 5,1%, respectivamente. Aos 28 dias, apenas 0.1NTC_APTES e 0.1NTC_APTMS apresentaram diferenças significativas na resistência à compressão em relação à mistura de controle (REF), com aumentos de 13,3% e 20,2%, respectivamente. Estes resultados podem ser essencialmente atribuídos a melhor dispersão dos NTC funcionalizados com o silano APTES e APTMS, corroborando com os resultados de reologia previamente apresentados.

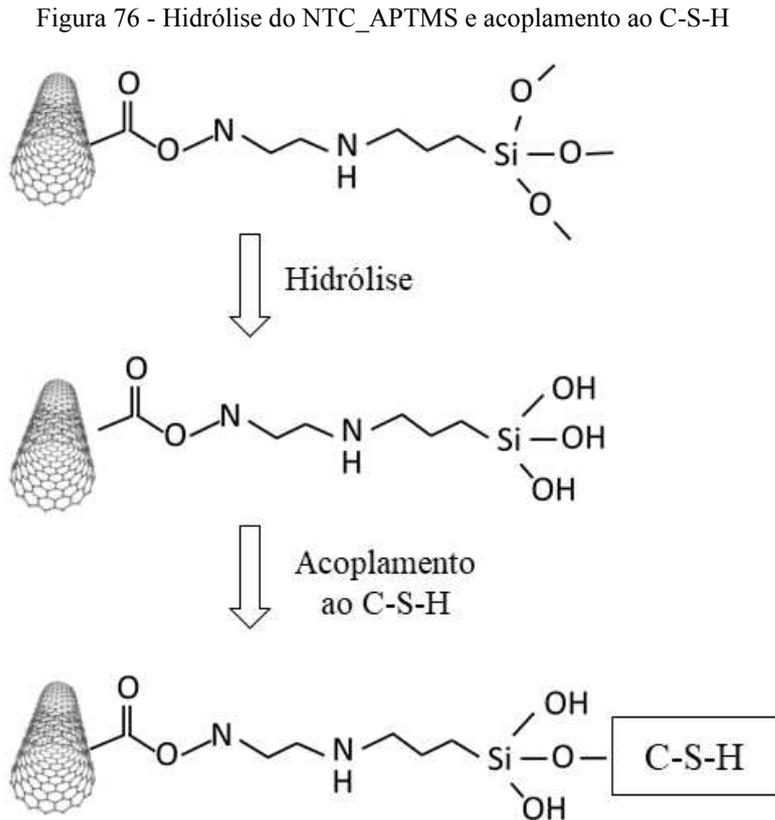
Figura 75 - Resistência à compressão aos 7 e 28 dias de hidratação das pastas REF, 0.1NTC, 0.1NTC_APTES, 0.1NTC_APTMS, 0.1NTC_GPTMS e 0.1NTC_TEOS



Fonte: Elaborada pela autora

Os resultados encontrados sugerem que a silanização dos NTC com APTES e APTMS melhorou a dispersão do nanomaterial e a interface com a matriz cimentícia. Nesse contexto, o possível mecanismo de interação dos NTC funcionalizados com os componentes da matriz cimentícia é representado na Figura 76. Após o NTC funcionalizado com silano entrar em

contato com a água de amassamento, os grupos alcóxi hidrolisáveis dos silanos sofrem hidrólise. Posteriormente, os grupos hidroxila (OH) podem acoplar-se à superfície do C-S-H (FENG *et al.*, 2016). Feng *et al.* (2106) destacam ainda que os grupos OH do silano podem reagir com diferentes lâminas de C-S-H e com outros componentes da matriz cimentícia, melhorando a coesão interna e a tenacidade da matriz cimentícia.



Fonte: Elaborada pela autora

A Tabela 20 contém a análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão das pastas de cimento com a incorporação de NTC funcionalizados com diferentes tipos de silano. Como pode ser observado, os dois fatores controláveis avaliados: tipo de silano utilizado no procedimento de silanização (A) e tempo de hidratação (B), assim como a interação entre ambos os fatores (A x B) exercem influência significativa nos valores de resistência à compressão.

Tabela 20 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão das pastas de cimento com NTC funcionalizados com diferentes tipos de silanos

Variáveis controláveis	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	<i>p</i> -valor	Comentário*
Tipo de silano (A)	766,96	4	191,74	6,287E-9	S
Tempo (B)	1513,56	1	1513,56	1,287E-14	S
A X B	91,17	4	22,79	0,0492	S
Erro	272,18	32	8,505	-	
Total	3203,33	41	-	-	

*S – Significativo; NS – Não significativo

Fonte: Elaborada pela autora

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho visou investigar a influência da silanização de NTC com diferentes tipos de silano na reologia, hidratação, resistência à compressão e microestrutura de pastas de cimento Portland. Em relação à primeira etapa do estudo, que teve por objetivo a realização a funcionalização de NTC com o silano APTES, as seguintes conclusões podem ser destacadas:

- O processo de silanização adotado promoveu a funcionalização dos NTC com APTES. Embora a funcionalização tenha ocorrido, não promoveu alterações na estrutura cristalina e na morfologia do nanomaterial.
- A análise de potencial zeta e de tamanho de partícula evidenciaram um decréscimo da hidrofiliabilidade dos NTC após a silanização com APTES.
- Os resultados de espectroscopia UV-Vis indicaram que o teor ótimo de NTC:SP no que tange à dispersão dos nanotubos NTC e NTC_APTES é de 1:2, sendo o valor adotado para a produção das pastas de cimento.
- Verificou-se que o processo de funcionalização melhorou as propriedades no estado fresco em comparação às pastas com NTC não silanizados. Esse comportamento é decorrente do efeito dispersante dos silanos.
- As análises de DRX *in situ* e calorimetria isotérmica evidenciaram que a incorporação de 0,1% de NTC não silanizado prejudicou as reações de hidratação iniciais do cimento Portland, o que possivelmente é decorrente do comportamento hidrofílico dos grupos carboxila na superfície dos nanotubos e a tendência de aglomeração do nanomaterial que reduziu a disponibilidade da água de amassamento para a hidratação das partículas de cimento. Em contrapartida, a adição de 0,1% de NTC_APTES possibilitou hidratação adequada das partículas de cimento, o que pode ser atribuído a melhor dispersão do nanotubos após o tratamento em ambientes iônicos e a redução da hidrofiliabilidade após a silanização.
- A adição de 0,1% NTC_APTES aumentou a resistência à compressão das pastas de cimento após 1 dia em 16% e após 7 e 28 dias em 13,3%, quando comparado a mistura de referência, enquanto a adição de 0,1% NTC não silanizado não ocasionou incrementos significativos no desempenho mecânico.

- A adição de 0,1% de NTC_APTES promoveu redução da porosidade total de 4,1% em relação à pasta REF e 0.1NTC determinada pelo ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio. Os resultados do ensaio de absorção de água por imersão e adsorção e dessorção de nitrogênio seguiram a mesma tendência.
- Os resultados de DRX e TGA das pastas de cimento após 28 dias de hidratação indicaram que a incorporação de ambos os NTC avaliados (NTC e NTC_APTES) resultaram em um grau de hidratação equivalente à mistura de referência.

Em relação à segunda etapa da pesquisa, que teve por objetivo avaliar a influência de diferentes tipos de silano no processo de silanização dos NTC nas propriedades de pastas de cimento Portland, as seguintes conclusões podem ser elencadas:

- Os resultados de caracterização dos NTC indicaram que apenas os silanos APTES e APTMS efetivamente funcionalizaram a superfície dos NTC, o que sugere que o silano se liga ao nanomaterial através dos grupos amino. Contudo, destaca-se que uma investigação mais detalhada deve ser conduzida para comprovar essa hipótese.
- A silanização dos NTC contrapôs o efeito negativo da incorporação do nanomaterial nas propriedades reológicas de pastas de cimento. As pastas 0.1NTC_APTES e 0.1NTC_APTMS mostraram reduções na tensão de escoamento dinâmica de 13,0% e 28,0%, na viscosidade equivalente de 32,0% e 46,0% e na área de histerese de 27,0% e 47,0%, respectivamente, em relação à mistura com NTC não silanizado.
- Os resultados de resistência à compressão aos 7 e 28 dias mostraram que a silanização dos NTC com APTES e APTMS promoveu acréscimos de até 20,2% nos valores de resistência em relação à mistura de referência.

De maneira geral, este estudo evidenciou que a silanização dos NTC possui um grande potencial para reduzir a tendência de aglomeração dos nanotubos e melhorar a sua dispersão em meios iônicos como o característico de materiais cimentícios. Isto posto, a silanização dos NTC pode melhorar as propriedades no estado fresco e endurecido de matrizes cimentícias em comparação ao NTC não tratado.

8 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Após a realização deste trabalho, alguns aspectos são elencados para a investigação e desenvolvimento de pesquisa futuras, sendo estes:

- Avaliar a influência de teores maiores que 0,1% em relação à massa de cimento de NTC_APTES e NTC_APTMS na reologia, hidratação, microestrutura e propriedades mecânicas de pastas de cimento Portland;
- Avaliar a influência da silanização dos NTC nas propriedades mecânicas não avaliadas neste estudo, como resistência à tração na flexão e módulo de elasticidade, bem com o efeito na durabilidade de compósitos cimentícios.
- Avaliar diferentes concentrações e tipos de silano no processo de funcionalização dos NTC e a influência destes parâmetros nas propriedades no estado fresco e endurecido de pastas de cimento Portland;
- Avaliar outros processos de silanização para a funcionalização dos NTC, principalmente com reagentes diferentes do utilizado nessa pesquisa. Nesse sentido, sugere-se avaliar um procedimento que favoreça a ligação dos NTC com o silano através dos grupos silanóis, ou seja, através da hidrólise do silano;
- Elucidar o mecanismo de ligação dos silanos com os NTC e com os produtos de hidratação do cimento Portland.
- Utilizar o procedimento de silanização para acoplar nanotubos de carbono a outros materiais, com o intuito de promover reforços na escala nanométrica e micrométrica de matrizes cimentícias.

9 REFERÊNCIAS

ADU-AMANKWAH, S.; ZAJAC, M.; STABLER, C.; LOTHENBACH, B.; BLACK, L. Influence of limestone of the hydration of ternary slag cements. **Cement and Concrete Research**, v. 100, 2017.

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**, v. 30, n. 10, p. 1 – 14, 2018.

AHMED, H.; GUEDES, M.; BOGAS, J. A.; PEREIRA, M. F. C. Dispersion and reinforcement efficiency of carbon nanotubes in cementitious composites. **Magazine of Concrete Research**, v. 71, p. 408 – 423, 2019.

AITCIN, P. C. Water and its role on concrete performance. In: **Science and Technology of Concrete Admixtures**, p. 75 – 86, 2016.

ALATAWNA, A.; BIRENBOIM, M.; NADIV, R.; BUZAGLO, M.; PERETZ-DAMARI, S.; PELED, A.; REGEV, O. ;SRIPADA, R. The effect of compatibility and dimensionality of carbon nanofillers on cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 232, p. 1 – 10, 2020.

ALI, Z.; MEHMOOD, M.; AHMED, J.; NIZAM, M.N. Synthesis of graphitic nanofibers and carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition method on nickel chloride alcogel for high oxygen evolution reaction activity in alkaline media. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v.24, p. 1-9, 2020.

ALONSO, M.M.; PALACIOS, M.; PUERTAS, F. Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 35, n. 1, p. 151-162, 2013.

ALREKABI, S.; CUNDY, A.; LAMPROPOULOS, A.; SAVINA, I. Experimental investigation on the effect of ultrasonication on dispersion and mechanical performance of multi-walled carbon nanotube-cement mortar composites. **International Journal of Civil and Environmental Engineering**, v. 10, n. 3, p. 306 – 312, 2016.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **ACI 544.1 R-96**: Report on Fiber Reinforced Concrete, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C642**: Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 1608**: Standard Test Method for Chemical Shrinkage of Hydraulic Cement Paste, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1679**: Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry, 2017.

AMIN, M.S.; EL-GAMAL, S.M.A.; HASHEM, F.S. Fire resistance and mechanical properties of carbon nanotubes – clay bricks wastes (Homra) composites cement. **Construction and Building Materials**, v. 98, p. 237-249, 2015.

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

ARRECHEA, S.; GUERRERO-GUTIÉRREZ, E.M.A.; VELÁSQUEZ, L.; CARDONA, J.; POSADAS, R.; CALLEJAS, K.; TORRES, S.; DÍAZ, R.; BARRIENTOS, C.; GARCÍA, E. Effect of additions of multiwall carbon nanotubes (MWCNT, MWCNT-COOH and MWCNT-Thiazol) in mechanical compression properties of a cement-based material. **Materialia**, v.11, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5739**: Concreto – Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2018.

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 16697**: Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

ATTAL, S.; THIRUVENGADATHAN, R.; REGEV, O. Determination of the concentration of single-walled carbon nanotubes in aqueous dispersions using UV-Visible absorption spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 78, n. 23, p. 8098-8104, 2006.

AVILÉS, F.; SIERRA-CHI, C. A.; NISTAL, A.; MAY-PAT, A.; RUBIO, F.; RUBIO, J. Influence of silane concentration on the silanization of multiwall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 57, p. 520 – 529, 2013.

- AZEVEDO, N.H.; MATOS, P.R.; GLEIZE, P.J.P.; BETIOLI, A.M. Effect of thermal treatment of SiC nanowhiskers on rheological, hydration, mechanical and microstructure properties of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Composites**, v.117, 2021a.
- AZEVEDO, A.A.; MATOS, P.; MARVILA, M.; SAKATA, R.; SILVESTRO, L.; GLEIZE, P.; BRITO, J. Rheology, hydration, and microstructure of Portland cement pastes produced with ground açai fibers. **Applied Sciences**, v. 11, n. 7, p. 1 – 14, 2021b.
- BALOCH, W. L.; KHUSHNOOD, R. A.; KHALIQ, W. Influence of multi-walled carbon nanotubes on the residual performance of concrete exposed to high temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 185, p. 44 – 56, 2018.
- BANERJEE, S.; HEMRAJ-BENNY T. H.; WONG, S. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. **Advanced Materials**, v. 17, p. 17 – 29, 2005.
- BARBHUIYA, S.; CHOW, P. Nanoscale mechanical properties of cement paste reinforced with short carbon nanotubes. **Construction Materials**, v. 172, p. 63 – 70, 2019.
- BATISTON, E. R. **Incorporação de nanotubos de carbono em matriz de cimento Portland**. 2012. 152 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- BELLO, R. H. **Efeitos da funcionalização química em nanotubos de carbono e nanoplateletes de grafeno por silanização em matriz epóxi**. 2015. 175 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2015.
- BERGOLD, S.T.; GOETZ-NEUNHOEFFER; NEUBAUER, J. Quantitative analysis of C-S-H in hydrating alite pastes by in-situ XRD. **Cement and Concrete Research**, v.53, p. 119-126, 2013.
- BULLARD, J.W.; JENNINGS, H.M.; LIVINGSTON, R.A.; NONAT, A.; SCHERER, G.W.; SCHWEITZER, J.S.; SCRIVENER, K.L.; THOMAS, J.J. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208-1223, 2011.
- CAO, Z.; QIU, L.; YANG, Y.; CHEN, Y.; LIU, X. The effects of surface modifications of multiwalled carbon nanotubes on their dispersibility in different solvents and poly(ether ether ketone). **Journal of Materials Research**, v. 29, n. 22, p. 2625-2633, 2014.

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

CASAGRANDE, C. A. **Desempenho de microfibras de aço funcionalizadas com silanos em concreto de ultra-alto desempenho reforçado com fibras**. 2017. 267 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

CASAGRANDE, C.A.; JOCHEM, L.F.; ONGHERO, L.; MATOS, P.R.; REPETTE, W.L.; GLEIZE, P.J.P. Effect of partial substitution of superplasticizer by silanes in Portland cement pastes. **Journal of Building Engineering**, v. 29, p. 1 – 9, 2020.

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

CHEN, J.; AKONO, A. Influence of multi-walled carbon nanotubes on the hydration products of ordinary Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 137, p. 1 – 13, 2020.

CHEN, M.; YANG, L.; ZHENG, Y.; HUANG, Y.; LI, L.; ZHAO, P.; WANG, S.; LU, L.; CHENG, X. Yield stress and thixotropy control of 3D-printed calcium sulfoaluminate cement composites with metakaolin related to structural build-up. **Construction and Building Materials**, v. 252, p. 1 – 10, 2020.

CHOI, H.; KANG, D.; SEO, G. S.; CHUNG, W. Effect of some parameters on the compressive strength of MWCNT-Cement composites. **Advances in Materials Science and Engineering**, p. 1-8, 2015.

CHUAH, S.; PAN, Z.; SANJAYAN, J. G.; WANG, C. M.; DUAN, W. H. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 113 – 124, 2014.

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

- COLLODETTI, G.; GLEIZE, P.J.P.; MONTEIRO, P.J.M. Exploring the potential of siloxane surface modification nano-SiO₂ to improve the Portland cement pastes hydration properties. **Construction and Building Materials**, v. 54, p. 99 – 105, 2014.
- COOK, D. J.; MULROW, C. D.; HAYNES, R.B. Systematic reviews: synthesis of best evidence for clinical decisions. **Ann Intern Med**, v. 126, p. 376 – 390, 1997.
- CUI, H.; YAN, X.; MONASTERIO, M.; XING, F. Effects of various surfactants on the dispersion of MWCNT-OH in aqueous solution. **Nanomaterials**, v. 7, p. 1 – 14, 2017.
- CUI, H.; JIN, Z. J.; ZHENG, D.; TANG, W.; LI, Y.; YUN, Y.; LO, T. Y.; XING, F. Effect of carbon fibers grafted with carbon nanotubes on mechanical properties of cement-based composites. **Construction and Building Materials**, v. 181, p. 713 – 720, 2018.
- DANOGLIDIS, P. A.; KONSTA-GDOUTOS, M. S.; GDOUTOS, E. E.; SHAH, S. P. Strength, energy absorption capability and self-sensing properties of multifunctional carbon nanotube reinforced mortars. **Construction and Building Materials**, v. 120, p. 265 – 274, 2016.
- DAZA, L.M.; PERCEBOM, A.M.; PÉREZ-GRAMATGES, A. Polymer-coated cationic sílica nanoparticles for slow-release Pickering emulsions. **Colloid and Polymer Science**, v. 298, n. 6, p. 559-568, 2020.
- DE BORTOLI, L. S. **Funcionalização de nanotubos de carbono para uso como carga em nanocompósitos com matriz de poli(ácido láctico) destinado à manufatura aditiva**. 2019. 94 f. Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau, 2019.
- DE LARRARD, F.; FERRARIS, C.F.; SEDRAN, T. Fresh concrete: A Herschel-Bulkley material. **Materials and Structures**, v. 31, p. 494 – 498, 1996.
- EL-GAMAL, S. M. A.; EL-HOSINY, F. I.; AMIN, M. S.; SAYED, D. G. Ceramic waste as an efficient material for enhancing the fire resistance and mechanical properties of hardened Portland cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 154, p. 1062 – 1078, 2017.
- ELKASHEF, M.; WANG, K.; ABOU-ZEID, M. N. Acid-treated carbon nanotubes and their effects on mortar strength. **Front. Struct. Civ. Eng.**, v. 10, n. 2, p. 180-188, 2016.
- FAROOQ, F.; AKBAR, A.; KHUSHNOOD, R.A.; MUHAMMAD, W.L.B.; REHMAN, S.K.U.; JAVED, M.F. Experimental Investigation of Hybrid Carbon Nanotubes and Graphite Nanoplatelets on Rheology, Shrinkage, Mechanical, and Microstructure of SCCM. **Materials**, v. 13, p. 1-20, 2020.

- FENG, H.; LE, H. T.N.; WANG, S.; ZHANG, M. Effects of silanes and silane derivatives on cement hydration and mechanical properties of mortars. **Construction and Building Materials**, v. 129, p. 48 – 60, 2016.
- FERENHOF, H. A.; FERNANDES, R. F. Desmistificando a revisão de literatura como base para redação científica: Método SSF. **Revista ACB**, v. 21, n. 3, p. 550 – 563, 2016.
- FEYS, D.; VERHOEVEN, R.; SCHUTTER, G. Why is fresh self-compacting concrete shear thickening? **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 6, p. 510-523, 2009.
- FRAGA, J. L.; CAMPO, J. M.; GARCIA, J. A.; ESCOLANO, F. Comparative study on high-strength structural elements and CNT additions. **Revista de la Construcción**, v. 15, n.2, p. 88-97, 2016.
- GAO, Y.; JING, H.; DU, M.; CHENG, W. Dispersion of multi-walled carbon nanotubes stabilized by humic acid in sustainable cement composites. **Nanomaterials**, v. 8, p. 1 – 14, 2018.
- GAO, Z.; CUI, Z.; ZHU, S.; LIANG, Y.; LI, Z.; YANG, X. Design and synthesis of MWNTs-TiO₂ nanotube hybrid electrode and its supercapacitance performance. **Journal of Power Sources**, v. 283, p. 397 – 407, 2015.
- GHODS, P.; ISGOR, O. B.; MCRAE, G.; MILLER, T. The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, p. 2 – 11, 2009.
- 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 of composites by carbon nanotubes addition. **Structural Integrity Procedia**, v. 3, p. 11 – 17, 2017.
- GUO, L.; WU, J.; WANG, H. Mechanical and perceptual characterization of ultra-high-performance cement-based composites with silane-treated graphene nano-platelets. **Construction and Building Materials**, v. 240, p. 1 – 11, 2020.
- HAWREEN, A.; BOGAS, J. A.; DIAS, A. P. S. On the mechanical and shrinkage behavior of cement mortars reinforced with carbon nanotubes. **Construction and Building Materials**, v. 168, p. 459 – 470, 2018.

- HE, Y.; ZHANG, X.; SHUI, L.; WANG, Y.; GU, M.; WANG, X.; WANG, H.; PENG, L. Effects of PCEs with various carboxylic densities and functional groups on the fluidity and hydration performances of cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 202, p. 656-668, 2019.
- HOLMBERG, K.; JONSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. **Surfactants and polymers in aqueous solution**. John Wiley & Sons, 2nd Edition, 2002.
- HONGYU, S.; BINMENG, C.; BO, L.; SHENGWEN, T.; ZONGJIN, L. Influence of dispersants on the properties of CNTs reinforced cement-based materials. **Construction and Building Materials**, v. 131, p. 186 – 194, 2017.
- 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**, v.70, p. 332 – 338, 2014.
- 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**, v. 74, p. 154 – 163, 2016.
- JANWSKA-RENKAS, E. The influence of the chemical structure of polycarboxylic superplasticizers on their effectiveness in cement pastes. **Procedia Engineering**, v. 108, p. 575–583, 2015.
- JAROLIM T.; LABAJ, M.; HELA, R.; MICHNOVA, K. Carbon nanotubes in cementitious composites: dispersion, implementation, and influence on mechanical characteristics. **Advanced in Materials Science and Engineering**, p. 1 – 6, 2016.
- JIANG, L.; GAO, L.; SUN, J. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 260, p. 89 – 94, 2003.
- JIANG, S.; SHAN, B.; OUYANG, J.; ZHANG, W.; YU, X.; LI, P.; HAN, B. Rheological properties of cementitious composites with nano/fiber fillers. **Construction and Building Materials**, v. 158, p. 786 – 800, 2018.
- JIAO, D.; SHI, C.; YUAN, Q. Influences of shear-mixing rate and fly ash on rheological behavior of cement pastes under continuous mixing. **Construction and Building Materials**, v. 188, p. 170-177, 2018.

- JORIO, A.; SAITO, R. Raman spectroscopy for carbon nanotube applications. **Journal of Applied Physics**, v. 129, n. 2, p. 1 – 27, 2021.
- KANG, S.; SEO, J.; PARK, S. The Characteristics of CNT/Cement Composites with Acid-Treated MWCNTs. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, p. 1 – 9, 2015.
- KANTRO, D. L. Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste – a miniature slump test. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 2, n. 2, p. 95-102, 1980.
- KATHI, J.; RHEE, K. Y. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes using 3-aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 33 – 37, 2008.
- KATHI, J.; RHEE, K.; LEE, J. H. Effect of chemical functionalization of multi-walled carbon nanotubes with 3-aminopropyltriethoxysilane on mechanical and morphological properties of epoxy nanocomposites. **Composites: Part A**, v. 40, p. 800 – 809, 2009.
- KAUR, R.; KOTHIYAL, N.C.; ARORA, H. Studies on combined effect of superplasticizer modified graphene oxide and carbon nanotubes on the physico-mechanical strength and electrical resistivity of fly ash blended cement mortar. **Journal of Building Engineering**, v. 30, 2020.
- KIM, M. T.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J.; HUI, D. Effects of silane-modified carbon nanotubes on flexural and fracture behaviors of carbon nanotube-modified epoxy/basalt composites. **Composites: Part B**, v. 43, p. 2298-2302, 2012.
- KIM, G. M.; YANG, B. J.; CHO, K. J.; KIM, E. M.; LEE, H. K. Influences of CNT dispersion and pore characteristics on the electrical performance of cementitious composites. **Composites Structures**, v. 164, p. 32 – 42, 2017.
- KIM, G. M.; NAM, I. W.; YOON, H. N.; LEE, H. K. Effect of superplasticizer type and siliceous materials on the dispersion of carbon nanotube in cementitious composites. **Composite Structures**, v. 185, p. 264 – 272, 2018a.
- KIM, K.; OH, H.; KIM, J.; HA, S.; KIM, M.; YANG, J.; KIM, J. Effect of surface modification and their reaction conditions on multi-walled carbon nanotubes for thermal conductive composite material. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 19, n. 3, p. 1525-1532, 2018b.

- KIM, G. M.; KIM, Y. K.; KIM, Y. J.; SEO, J. H.; YANG, B. J.; LEE, H. K. Enhancement of the modulus of compression of calcium silicate hydrates via covalent synthesis of CNT and silica fume. **Construction and Building Materials**, v. 198, p. 218-225, 2019.
- KONG, F.; PAN, L.; WANG, C.; ZHANG, D.; XU N. Effects of polycarboxylate superplasticizers with different molecular structure on the hydration behavior of cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 105, p. 545-553, 2016.
- KONG, X.; LIU, H.; LU, Z.; WANG, D. The influence of silanes on hydration and strength development of cementitious systems. **Cement and Concrete Research**, v. 67, p. 168 – 178, 2015.
- KONSTA-GDOUTOS, M. S.; METAXA, Z. S.; SHAH, S. P. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 1052-1059, 2010.
- KONSTA-GDOUTOS, M. S.; DANAGLIDIS, P. A.; FALARA, M. G.; NITODAS, S. F. Fresh and mechanical properties, and strain sensing of nanomodified cement mortars: the effect of MWCNT aspect ratio, density and functionalization. **Cement and Concrete Composites**, v. 82, p. 137-151, 2017a.
- KONSTA-GDOUTOS, M. S.; BATIS, G.; DANOGLIDIS, P. A.; ZACHAROPOULOU, A. K.; ZACHAROPOULOU, E. K.; FALARA, M. G.; SHAH, S. P. Effect of CNT and CNF loading and count on the corrosion resistance, conductivity, and mechanical properties of nanomodified OPC mortars. **Construction and Building Materials**, v. 147, p. 48-57, 2017b.
- LAVORGNA, M.; ROMEO, V.; MARTONE, A.; ZARRELLI, M.; GIORDANO, M.; BUONOCORE, G.C.; QU, M.Z.; FEI, G.X.; XIA, H.S. Silanization and silica enrichment of multiwalled carbon nanotubes: Synergistic effects on the thermal-mechanical properties of epoxy nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 49, 2013.
- LEE, J.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J. Silane modification of carbon nanotubes and its effects on the material properties of carbon/CNT/epoxy three-phase composites. **Composites: Part A**, v. 42, p. 478 – 483, 2011.
- LEE, H.; JEONG, S.; CHO, S.; CHUNG, W. Enhanced bonding behavior of multi-walled carbon nanotube cement composites and reinforcing bars. **Composite Structures**, v. 243, p. 1-10, 2020.

LIEBSCHER, M.; LANGE, A.; SCHROFL, C.; FUGE, R.; MECHTCHERINE, V.; PLANK, J.; LEONHARDT, A. Impact of the molecular architecture of polycarboxylate superplasticizers on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in aqueous phase. **Journal of Materials Science**, v. 52, p. 2296 – 2307, 2017.

LIEW, K. M.; KAI, M. F.; ZHANG, L. W. Carbon nanotube reinforced cementitious composites: An overview. **Composites: Part A**, v. 91, p. 301-323, 2016.

LIEW, K.M.; KAI, M.F.; ZHANG, L.W. Mechanical and damping properties of CNT-reinforced cementitious composites. **Composite Structures**, v. 160, p. 81-88, 2017.

LIN, D.; XING, B. Adsorption of phenolic compounds by carbon nanotubes: role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 7254-7259, 2008.

LIU, R. ZHANG, C.; PEI, Y.; CHEN, M.; LIU, H.; LI, X. Influence of flocculation effect on the apparent viscosity of cement slurry and analysis of different influencing factors. **Construction and Building Materials**, v. 281., p. 1 – 13, 2021.

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

LI, Z.; CORR, D.J.; HAN, B.; SHAH, S.P. Investigating the effect of carbon nanotube on early age hydration of cementitious composites with isothermal calorimetry and Fourier transform infrared spectroscopy. **Cement and Concrete Composites**, v. 107, p. 1-8, 2020.

LOTHENBACH, B.; SAOUT, G.L.; GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v.38, n. 6, p. 848 – 860, 2008.

MACLEOD, A.J.N.; COLLINS, F.G.; DUAN, W. Effects of carbon nanotubes on the early-age hydration kinetics of Portland cement using isothermal calorimetry. **Cement and Concrete Composites**, v.119, p. 1 – 11, 2021.

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

MA, P. C.; KIM, J.; TANG, B. Z. Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent. **Carbon**, v. 44, p. 3232 – 3238, 2006.

- MA, P. C.; KIM, J.; TANG, B. Z. Effects of silane functionalization on the properties of carbon nanotube-epoxy nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 2965 – 2972, 2007.
- MA, P. C.; SIDDIQUI, N. A.; MAROM, G.; KIM, J.K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites: Part A**, v. 41, p. 1345-1367, 2010.
- MA, S.; QIAN, Y.; KAWASHIMA, S. Performance-based study on the rheological and hardened properties of blended cement mortars incorporating palygorskite clays and carbon Nanotubes. **Construction and Building Materials**, v. 171, p. 663-671, 2018.
- MANZUR, T.; YAZDANI, N. Optimum mix ratio for carbon nanotubes in cement mortar. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 19, p. 1405-1412, 2015.
- MATOS, P.R. SAKATA, R.D.; OHNGHERO, L.; ULIANO, V.G.; BRITO, J.; CAMPO, C.E.M.; GLEIZE, P.J.P. Utilization of ceramic tile demolition waste as supplementary cementitious material: An early-age investigation. **Journal of Building Engineering**, v. 38, p. 1 – 12, 2021a.
- MATOS, P.R.; ANDRADE NETO, J.S.; CAMPOS, C.E.M. Is the R index accurate to assess the preferred orientation of portlandite in cement pastes? **Construction and Building Materials**, v. 292, p. 1 – 7. 2021b.
- MEDEIROS, M. H. F.; DRANKA, F.; MATTANA, A. J.; COSTA, M. R. M. M. Compósitos de cimento Portland com adição de nanotubos de carbono (NTC): Propriedades no estado fresco e resistência à compressão. **Revista Matéria**, v. 20, n. 1, p. 127 – 144, 2015.
- MENDOZA, O.; SIERRA, G.; TOBÓN, J. I. Influence of super plasticizer and Ca(OH)₂ on the stability of functionalized multi-walled carbon nanotubes dispersions for cement composites applications. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 771 – 778, 2013.
- MENDOZA-REALES, O. A.; SIERRA-GALLEGO, G.; TOBÓN, J. I. The mechanical properties of Portland cement mortars blended with carbon nanotubes and nanosilica: A study by experimental design. **DYNA**, v. 83, p. 136 – 141, 2016.
- MOHSEN, M. O.; AL-NUAIMI, N.; AL-RUB, R. K.; SENOUCI, A.; BANI-HANI, K. A. Effect of mixing duration on flexural strength of multi walled carbon nanotubes cementitious composites. **Construction and Building Materials**, v. 126, p. 586 – 598, 2016.

- MOHSEN, M. O.; TAHA, R.; TAQA, A. A.; AL-NUAIMI, N.; AL-RUB, R.A.; BANI-HANI, K.A. Effect of nanotube geometry on the strength and dispersion of CNT-cement composites. **Journal of Nanomaterials**, p. 1-15, 2017.
- MOUNANGA, P.; KHELIDJ, A.; LOUKILI, A.; BAROGHEL-BOUNY, V. Predicting Ca(OH)₂ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 255-265, 2004.
- MUSSO, S.; TULLIANI, J.; FERRO, G.; TAGLIAFERRO, A. Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites. **Composites Science and Technology journal**, v. 69, n. 11-12, p. 1985 – 1990, 2009.
- NAEEM, F.; LEE, H. K.; KIM, H. K.; NAM, I. W. Flexural stress and crack sensing capabilities of MWNT/cement composites. **Composite Structures**, v. 175, p. 86 – 100, 2017.
- NADIV, R.; SHTEIN, M.; REFAELI, M.; PELED, A.; REGEV, O. The critical role of nanotubes shape in cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 71, p. 166 – 174, 2016.
- NALON, G.H.; RIBEIRO, J.C.L.; ARAÚJO, N.D.; PEDROTI, L.G.; CARVALHO, J.M.F.; SANTOS, R.F.; OLIVEIRA, D.S. Effects of post-fire curing on the mechanical properties of cement composites containing carbon black nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes. **Construction and Building Materials**, v. 310, p. 1 – 14, 2021.
- NASIBULINA, L.I.; ANOSHKIN, I.V.; NASIBULIN, A.G.; CWIRZEN, A.; PENTTALA, V.; KAUPPINEN, E.I. Effect of Carbon Nanotube Aqueous Dispersion Quality on Mechanical Properties of Cement Composite. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1 – 6, 2012.
- NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. Bookman, 5^a ed., 2016.
- NOCHAIYA, T.; CHAIPANICH, A. Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 1941 – 1945, 211.
- NORDTEST. **NT BUILD 492**: Concrete, mortar and cement-based repair materials: Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiences, 1999.
- PARVEEN, S.; RANA, S.; FANGUEIRO, R.; PAIVA, M. C. Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique. **Cement and Construction Research**, v. 73, p. 215 – 227, 2015.

PARVEEN, S.; RANA, S.; FANGUEIRO, R.; PAIVA, M.C. Characterizing dispersion and long term stability of concentrated carbon nanotube aqueous suspensions for fabricating ductile cementitious composites. **Powder Technology**, v. 307, p. 1-9, 2017.

PLUDDMANN, E. P. **Silane Coupling Agents**. Springer Science, 2nd Edition, 1991.

QISSAB, M. A.; ABBAS, S. T. Effect of multi-walled carbon nanotubes on mechanical properties of concrete. **Al-Nahrain University, College of Engineering Journal (NUCEJ)**, v. 19, n. 2, p. 194-201, 2016.

RAMANATHAN, T.; FISHER, F.T.; RUOFF, R.S.; BRINSON, L.C. Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 6, p. 1290 – 1295, 2005.

RASHAD, A. M. Effect of carbon nanotubes (CNTs) on the properties of traditional cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 81 – 101, 2017.

RAUSCH, J.; ZHUANG, R.; MADER, E. Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media. **Composites: Part A**, v. 41, n. 9, p. 1038 – 1046, 2010.

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

REALES, O. A. M., JARAMILLO, Y. P. A., BOTERO, J. C. O., DELGADO, C. A., QUINTERO, J. H., Toledo Filho, R. D. Influence of MWCNT/surfactant dispersions on the rheology of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 107, 101–109, 2018a.

REALES, O. A. M.; DUDA, P.; TOLEDO FILHO, R.D. Effect of a Carbon Nanotube/Surfactant Aqueous Dispersion on the Rheological and Mechanical Properties of Portland Cement Pastes. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 30, 1-8, 2018b.

REALES, O.A.M.; JARAMILLI, Y.P.A.; OCAMPO, C.; BOTERO, J.C.O.; QUINTERO, J.H.; TOLEDO FILHO, R.D. Anionic, Cationic, and Nonionic Surfactants Used as Dispersing Agents for Carbon Nanotubes and Their Effect on Cement Hydration. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v.33, p. 11, p. 1 – 10, 2021.

ROUSSEL, N. **Understanding the rheology of concrete**. Woodhead Publishing, 2012.

ROUSSEL, N.; OVARLEZ, G.; GARRAULT, S.; BRUMAUD, C. The origins of thixotropy of fresh cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 43, n. 1, p. 148-157, 2012.

SAHOO, N. G.; RANA, S.; CHO, J. W.; LI, L.; CHAN, S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 837 – 867, 2010.

SARVANDANI, M.M.; MAHDIKHANI, M.; AGHABARATI, H.; FATMEHSARI, M.H. Effect of functionalized carbon nanotubes on mechanical properties and durability of cement mortars. **Journal of Building Engineering**, v. 41, p. 1 – 19, 2021.

SCHEIBE, B.; BOROWIAK-PALEN, E.; KALENCZUK, R.J. Enhancement of thermal stability of multiwalled carbon nanotubes via different silanization routes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 500, n. 1, p. 117 – 124, 2010.

SCRIVENER, K.L.; FULLMANN, T.; GALLUCCI, E.; WALENTA, G.; BERMEJO, E. Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1541-1547, 2004.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. Taylor & Francis Group, 2016.

SEDAGHATDOOT, A.; BEHFARNIA, K. Mechanical properties of Portland cement mortar containing multi-walled carbon nanotubes at elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 176, p. 482 – 489, 2018.

SIMSEK, B. Multi-walled carbon nanotubes with different features reinforced cement pastes: A compressive and systematic approach using principal component analysis. **Journal of Building Engineering**, v. 32, p. 1 – 13, 2020.

SHOKOOHI, S.; AREFAZAR, A.; KHOSROKHAVAR, R. Silane coupling agents in polymer-based reinforced composites: A review. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 27, n. 5, p. 473 – 485, 2008.

SIKORA, P.; ELRAHMAN, M. A.; CHUNG, S.; CENDROWSKI, K.; MIJOWSKA, E.; STEPHAN, D. Mechanical and microstructural properties of cement pastes containing carbon nanotubes and carbon nanotube-silica core-shell structures, exposed to elevated temperature. **Cement and Concrete Composites**, v. 95, p. 193 – 204, 2019.

SILVA, I. R.; BARRETO, P. L. M.; BELLETINI, I. C. Estudo das dispersões aquosas, de nanotubos de carbono utilizando diferentes surfactantes. **Quim. Nova**, v. 36, n. 1, p. 5 – 9, 2013.

SINDU, B. S.; SASMAL, S. Properties of carbon nanotube reinforced cement composites synthesized using different types of surfactants. **Construction and Building Materials**, v. 155, p. 389 – 399, 2017.

SIQUEIRA, J. E. L. **Avaliação da influência do processo de sonicação em nanotubos de carbono utilizados em pastas cimentícias**. 2018. 194 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

SKRIPKIUNAS, G.; KARPOVA, E.; BENDORAITIENE, J.; BARAUSKAS, I. Rheological Properties and Flow Behaviour of Cement-Based Materials Modified by Carbon Nanotubes and Plasticising Admixtures. **Fluids**, v. 5, p. 1-23, 2020.

SNELLINGS, R.; CHWAST, J.; CIZER, O.; DE BELIE, N.; DHANDAPANI, Y.; DURDZINSKI, P.; ELSEN, J.; HAUFE, J.; HOOTON, D.; PATAPY, C.; SANTHANAM, M.; SCRIVENER, K.; SNOECK, D.; STEGER, L.; TONGBO, S.; VOLLPRACHT A.; WINNEFELD, F.; LOTHENBACH, B. Report of TC 238-SCM: hydration stoppage methods for phase assemblage studies of blended cements—results of a round robin test. **Materials and Structures**, v. 51, n. 4, 2018.

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

SONAWANE, S.; THAKUR, P.; PAUL, R. Study on thermal property enhancement of MWCNT based polypropylene (PP) nanocomposites. **Materials Today: Proceedings**, v. 27, p. 550-555, 2020.

SOUZA, D. J.; YAMASHITA, L. Y.; DRANKA, F.; MEDEIROS, M. H. F.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Repair mortars incorporating multiwalled carbon nanotubes: shrinkage and sodium sulfate attack. **J. Mater. Civ. Eng.**, v. 12, p. 1 – 10, 2017.

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

STYNOSKI, P.; MONDAL, P.; MARSH, C. Effects of silica additives on fracture properties of carbon nanotube and carbon fiber reinforced Portland cement mortar. **Cement & Concrete Composites**, v. 55, p. 232-240, 2015.

SUN, Y.; FU, K.; LIN, Y.; HUANG, W. Functionalized carbon nanotubes: properties and applications. **Accounts of chemical research**, v. 35, n. 12, p. 1096 – 1104, 2002.

SWAMY, D.; RAGHAVAN, V.; SRINIVAS, K.; RAO, K. N.; LAKSHMANAN, M.; JAYANARAYANAN, K.; MINI, K. M. Influence of silica based carbon nanotube composites in concrete. **Advanced Composites Letters**, v. 26, p. 12 – 17, 2017.

SZELAG, M. Mechano-physical properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement paste after thermal load. **Nanomaterials**, 7, 267, p. 1 – 22, 2017.

TAFESSE, M.; KIM, H. The role of carbon nanotube on hydration kinetics and shrinkage of cement composite. **Composites Part B**, v. 169, p. 55 – 64, 2019.

TIAN, S.; GAO, W.; LIU, Y.; KANG, W.; YANG, H. Effects of surface modification Nano-SiO₂ and its combination with surfactant on interfacial tension and emulsion stability. **Colloids and Surfaces A**, v. 595, p. 1 – 8, 2020.

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

VAN HERK, A. M. **Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation**. Blackwell Publishing, 1 ed, 2005.

VAN OOIJ, W. J.; ZHU, D.; STACY, M.; SETH, A.; MUGADA, T.; GANDHI, J.; PUOMI, P. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes —An Overview. **Tsinghua Science and Technology**, v. 10, n. 6, p. 639 – 664, 2005.

VASCONCELLOS, J.S.; MARTINS, G.L.O.; OLIVEIRA, G.A.R.; LIÃO, L.M.; RÊGO, J.H.S.; SARTORATTO, P.P.C. Effect of amine functionalized nanosilica on the cement hydration and on the physical-mechanical properties of Portland cement pastes. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 22, n. 8, p. 1-13, 2020.

VELASCO-SANTOS, C.; MARTÍNES-HERNÁNDEZ, A.L.; LOZADA-CASSOU, M.; ALVAREZ-CASTILLO, A.; CASTAÑO, V.M. Chemical functionalization of carbon nanotubes through an organosilane. **Nanotechnology**, v. 13, p. 495-498, 2002.

- VENNERBERG, D.; RUEGER, Z.; KESSLER, M. R. Effect of silane structure on the properties of silanized multiwalled carbon nanotube – epoxy nanocomposites. **Polymer**, v. 55, p. 1854-1865, 2014.
- XIE, X.; MAI, Y.; ZHOU, X. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. **Materials Science and Engineering R**, v. 49, p. 89 – 112, 2005.
- XU, S.; LIU, J.; LI, Q. Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 76, p. 16-23, 2015.
- YAGHOUBI, A.; NIKJE, M. M. A. Silanization of multi-walled carbon nanotubes and the study of its effects on the properties of polyurethane rigid foam nanocomposites. **Composites Part A**, v. 109, p. 338 – 344, 2018.
- YAHIA, A. Shear-thickening behavior of high-performance cement grouts — Influencing mix-design parameters. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 3, p. 230 – 235, 2011.
- YAN, X.; CUI, H.; QIN, Q.; TANG, W.; ZHOU, X. Study on utilization of carboxyl group decorated carbon nanotubes and carbonation reaction for improving strengths and microstructures of cement paste. **Nanomaterials**, v. 6, p. 1 – 12, 2016.
- YOO, D.; YOU, I.; LEE, S. Electrical and piezoresistive sensing capacities of cement paste with multi-walled carbon nanotubes. **Archives of Civil and Mechanical Engineering**, v. 18, p. 371-384, 2018.
- YUDASAKA, M; KIKUCHI, R.; OHKI, Y.; YOSHIMURA, S. Nitrogen-containing carbon nanotube growth from Ni phthalocyanine by chemical vapor deposition. **Carbon**, v. 35, n. 2, p. 195-201, 1997.
- YU, J.; GROSSIORD, N.; KONING, C. E.; LOSS, J. Controlling the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. **Carbon**, v. 47, p. 618 – 623, 2007.
- YU, M.; LOURIE, O.; DYER, M. J.; MOLONI, K.; KELLY, T. F.; RUOFF, R. S. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. **Science**, v. 287, p. 637 – 640, 2000.
- WANG, B.; HAN, Y.; LIU, S. Effect of highly dispersed carbon nanotubes on the flexural toughness of cement-based composites. **Construction and Building Materials**, v. 46, p. 8 – 12, 2013.

- WANG, Q.; LI, S.; PAN, S.; GUO, Z. Synthesis and properties of a silane and copolymer-modified graphene oxide for use as a water-reducing agent in cement pastes. **New Carbon Materials**, v. 33, n. 2, p. 131-139, 2018.
- WANG, Y.; NI, Q.; ZHU, Y.; NATSUKI, T. Functionally graded epoxy composites using silane coupling agent functionalized multiwalled carbon nanotubes. **Nano: Brief Reports and Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1 – 10, 2014.
- WANG, Y.; HU, H.; RONG, C. The effect of the diameter of carbon nanotube on the mechanical and electrical properties of cement mortar. **Key Engineering Materials**, v. 730, p. 479 – 485, 2017.
- WANG, Z.; YU, J.; LI, G.; ZHANG, M.; LEUNG, C. Corrosion behavior of steel rebar embedded in hybrid CNTs-OH/polyvinyl alcohol modified concrete under accelerated chloride attack. **Cement and Concrete Composites**, v. 100, p. 120 – 129, 2019.
- WINDLE, P. The systematic review process: an overview. *Journal of PeriAnesthesia Nursing*, v. 25, p. 40 – 42, 2010.
- ZHANG, Y.; SHEN, Y.; HAN, D.; WANG, Z.; SONG, J.; NIU, L. Reinforcement of silica with single-walled carbon nanotubes through covalent functionalization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 4592-4597, 2006.
- ZHANG, K.; PAN, L. LI, J.; LIN, C.; CAO, Y.; XU, N.; PANG, S. How does adsorption behavior of polycarboxylate superplasticizer effect rheology and flowability of cement paste with polypropylene fiber? **Cement and Concrete Composites**, v. 95, p. 228-236, 2019.
- ZHANG, L. W.; KAI, M. F.; LIEW, K. M. Evaluation of microstructure and mechanical performance of CNT-reinforced cementitious composites at elevated temperatures. **Composites: Part A**, v. 95, p. 286 – 293, 2017.
- ZHANG, W.; YOU, X.; FANG, D.; YANG, P.; YI, J.; YU, X.; BAO, R.; LI, C.; LIU, Y.; TAO, J.; YANG, F. Influence of acid-treated time of carbon nanotubes on mechanical property in carbon nanotubes reinforced copper matrix composites. **Diamond & Related Materials**, v. 109, p. 1 – 11, 2020.
- ZHOU, Z.; WANG, S.; LU, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. Functionalization of multi-wall carbon nanotubes with silane and its reinforcement on polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 1727-1733, 2008.

ZHOU, C.; LI, F.; HU, J.; REN, M.; WEI, J.; YU, Q. Enhanced mechanical properties of cement paste by hybrid graphene oxide/carbon nanotubes. **Construction and Building Materials**, v. 134, p. 336 – 345, 2017.

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**, v. 85, p. 212 – 220, 2015.

ANEXO A – REVISÃO SISTEMÁTICA DE LITERATURA

ANEXO A - LEVANTAMENTO DA REVISÃO SISTEMÁTICA DE LITERATURA

Informações da publicação					Características NTC							Dispersão							Matriz cimentícia							Propriedades													
Identificação	Título	Autores	Ano Publicação	País Autor Principal	Journal	Tipo (MWCNT/ WCNT)	Diâmetro externo (nm)	Comprimento (µm)	Teor em relação à massa de cimento (%)	Densidade aparente (g/cm³)	Área superficial específica (m²/g)	Funcionalização	Forma NTC	Método	Tipo sonicação (ponteira/banho)	Potência (W)	Frequência (Hz)	Energia (J)	Tempo (min)	Amplitude (%)	Surfactante/ Polímero		Relação a/c	Traço			Material cimentício suplementar (MCS)		Tipo de matriz (pasta, argamassa ou concreto)	Resistência à compressão (28 dias)					Resistência à flexão (28 dias)				
																					(Sim/Não)	Tipo		Cimento	Areia	Brita	Tipo	Teor de sól. massa de cimento (%)		Modo	Efeito	Teor NTC (%)	Ref (MPa)	NTC (MPa)	Percentual (em relação a ref) (%)	Modo	Efeito	Teor CNT (%)	Ref (MPa)
1	Effect of mixing duration on flexural strength of multi-walled carbon nanotubes cementitious composites	Mohsen et al.	2016	Catar	Construction and Building Materials	MWCNT	10 a 20	10 a 30	0,03%, 0,08%, 0,15% e 0,25%	2,1	200	NF	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	30	20	NI	Sim	Polycarboxilato	0,4	-	-	-	Não	-	-	Pasta	Prismático (40 x 40 x 160 mm)	Positivo	0,25	13,8	19,7	42,8		
2	Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste	Xu, Liu e Li	2015	China	Construction and Building Materials	MWCNT	40 a 80	5 a 15	0,025%, 0,05%, 0,1% e 0,2%	NI	40 a 300	NF	pó	sonicação	ponteira	600	20000	NI	30	NI	NI	Sim	TNWDSE	0,33	-	-	-	Não	-	-	Pasta	Cúbico (50 x 50 x 50 mm)	Positivo	0,1	84,8	97,2	14,6		
3	Mechanical properties of Portland cement mortar containing multi-walled carbon nanotubes at elevated temperatures	Sedaghadou e Behfar	2018	Irã	Construction and Building Materials	MWCNT	8 a 15	50	0,05%, 0,1% e 0,15%	NI	233	F(COOH)	pó	sonicação	ponteira	400	NI	NI	30	NI	NI	Sim	Polycarboxilato	0,49	1	2,75	-	Não	-	-	Argamassa	Cúbico (50 x 50 x 50 mm)	Positivo	0,1	38,5	52	35,1		
4	The effect of carbon nanotubes and silica fume on compressive strength and flexural strength of cement mortars	Chaipichit, Ritayee e Nochayya	2017	Tailândia	Materials Today: Proceedings 4	MWCNT	50	0,5	0,5% e 1%	NI	NI	NF	pó	sonicação	banho	280	37000	NI	30	NI	NI	Não	-	0,5	1	2,5	-	Sílica ativa	10	Argamassa	Cúbico (50 x 50 x 50 mm)	Positivo	0,5	64,5	69	7,0			
5	Corrosion behavior of steel rebar embedded in hybrid CNTs/HP/polyvinyl alcohol modified cement under accelerated chloride attack	Wang et al.	2019	China	Cement and Concrete Composites	MWCNT	10 a 30	30 a 50	0,50%	2,1	230	F(OH)	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	120	NI	NI	Sim	Polycarboxilato	0,45	1	1,56	3,12	Não	-	-	Concreto	Cúbico (100 x 100 x 100 mm)	Negativo	0,5	46,0	46,0	-4,3		
6	Ceramic waste as an efficient material for enhancing the fire resistance and mechanical properties of hardened Portland cement pastes	El-Gamal et al.	2017	Egito	Construction and Building Materials	MWCNT	10 a 40	5 a 10	0,05% e 0,1%	2,1	93,81	NF	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	60	NI	NI	Sim	Polycarboxilato	0,3	-	-	-	Não	-	-	Pasta	Cúbico (25,4 x 25,4 x 25,4 mm)	Positivo	0,05	86	100	16,3		
7	The Effect of the Diameter of Carbon Nanotube on the Mechanical and Electrical Properties of Cement Mortar	Wang, Hu e Rong	2017	China	Key Engineering Materials	MWCNT	8	10 a 30	0,1% e 0,3%	NI	110	F(COOH)	pó	sonicação	banho	100	40000	NI	40	NI	NI	Sim	Polyvinyl pyrrolidone	0,4	1	1,5	-	Não	-	-	Argamassa	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,3	44,994	52,133	16,9		
8	The mechanical properties of Portland cement mortars blended with carbon nanotubes and nanosilica: A study by experimental design	Mendoza-Reales, Sierra-Callejo e Tobon	2016	Colômbia	DYNA	MWCNT	10 a 30	10 a 30	0,12%	NI	NI	F(OH)	pó	sonicação	ponteira	NI	NI	40000	-	20	NI	Sim	Polycarboxilato	0,5	1	2,75	-	Não	-	-	Argamassa	Prismático (40x40x160 mm)	Negativo	0,115	34	37,3	-1,3		
9	Compressive Strength, Chloride Penetration, and Freeze-Thaw Resistance of MWNT Concrete under Different Chemical Treatments	Wang et al.	2014	Estados Unidos	The Scientific World Journal	MWCNT	50 a 80	10 a 20	0% a 2,5% (de 0,25% em 0,25%)	NI	NI	NF	pó	sonicação	NI	450	20000	NI	12	NI	NI	Sim	-	0,4	1	2,4	2,9	Não	-	-	Concreto	Cilíndrico (5,08 x 10,16 cm)	Positivo	1,0	22,54	46,88	108,0		
10	Cement Composites Reinforced with Functionalized Carbon Nanotubes	Petrunin, Vagner e Sebelev	2014	Rússia	Mater. Res. Soc. Symp. Proc.	MWCNT	30 a 60	NI	0,01% a 0,25%	NI	NI	NF	pó	sonicação	NI	700	20000	NI	15	NI	NI	Sim	Polycarboxilato	0,3	1	1	-	Não	-	-	Argamassa	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,13	51	64	25,5		
11	Comportamento de cimento Portland com adição de nanotubos de carbono (NTC): Propriedades no estado fresco e resistência à compressão	Medeiros et al.	2015	Brasil	Revista Matria	MWCNT	9,5	1,5	0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,4% e 0,5%	0,06	250 a 300	NF	pó	sonicação	banho	160	60	NI	50	NI	NI	Sim	Polycarboxilato	0,37	1	2	-	Sílica ativa	15	Argamassa	Cilíndrico (5 x 10 cm)	Positivo	0,4	75,2	95,5	27,0			
12	Nanotubos de carbono em concreto de cimento Portland: Influência da dispersão nas propriedades mecânicas e na absorção de água	Marcondes et al.	2015	Brasil	Revista ALCONPAT	MWCNT	9,5	1,5	0,30%	0,06	250 a 300	NF	pó	sonicação	NI	100	40000	NI	60	NI	NI	Sim	Polycarboxilato	0,55	1	2,25	2,75	Não	-	-	Concreto	Cilíndrico (10 x 20 cm)	Positivo	0,3	25,8	35,1	36,0		
13	Effect of Some Parameters on the Compressive Strength of MWCNT-Cement Composites	Choi et al.	2015	Coreia	Advances in Materials Science and Engineering	MWCNT	5	15	1,00%	NI	NI	NF	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	Sim	NI	0,4	1	2,5	-	Não	-	-	Argamassa	Cúbico (50 x 50 x 50 mm)	Positivo	1	30,0	45,0	50,0		
14	Influence of silica base carbon nanotube composites in concrete	Swamy et al.	2017	Índia	Advanced Composites Letters	MWCNT	NI	NI	0,15%, 0,3% e 0,4%	NI	NI	NF	pó	agitação mag	-	-	-	-	30	-	NI	Sim	NI	NI	1	2	-	Não	-	-	Argamassa	Cúbico (50 x 50 x 50 mm)	Positivo	0,3	34	75,2	39,3		
15	Fracture toughness and failure mechanism of high performance concrete incorporating carbon nanotubes	Khatib et al.	2017	Paquistão	Fratture of Integritá Structural	MWCNT	6 a 25	10 a 50	0,05% e 0,1%	NI	250 a 300	NF	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	20	NI	NI	Sim	Acrylic based	0,4	1	1,4	2,2	Não	-	-	Concreto	Cilíndrico (15x30 cm)	Positivo	0,1	32,0	38,0	18,8		
16	Carbon nanotubes reinforced reactive powder concrete	Ruan et al.	2018	China	Compositon Part A	MWCNT	8	0,5 a 2	0,25% e 0,5%	2,1	380	F(OH)	pó	sonicação	ponteira	NI	NI	NI	5	NI	NI	Sim	Polycarboxilato	0,3	1	1,1	-	Sílica ativa/Cinza Volante	25	Concreto	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,5	100,0	118,5	18,1			
17	Carbon Nanotubes in Cementitious Composites: Dispersion, Implementation, and Influence on Mechanical Characteristics	Jarolim et al.	2016	República Checa	Advances in Materials Science and Engineering	MWCNT	30 a 50	10 a 20	0,01%	0,22	NI	NF	pó	sonicação	NI	NI	NI	2000 J/mL	NI	NI	NI	Sim	naftaleno	0,5	1	3	-	Não	-	-	Argamassa	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,005	78,0	85,0	8,6		
18	Performance of cement-based sensors with CNT for strain sensing	Camacho-Ballesta, Zornosa e Garcés	2015	Espanha	Advances in Cement Research	MWCNT	13	1	0,05%, 0,10%, 0,25% e 0,5%	0,045 a 0,095	NI	NF	pó	sonicação	ponteira	200	24000	NI	5	NI	NI	Sim	Polycarboxilato	0,5	-	-	-	Não	-	-	Pasta	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,25	49,2	53,0	7,7		
19	Effect of Multiwalled Carbon Nanotube in Cement Composite on Mechanical Strength and Freeze-Thaw Susceptibility	Kumar et al.	2015	Estados Unidos	Advances in Civil Engineering Materials	MWCNT	60 a 100	0,5 a 50	0,5%, 0,75% e 1,0%	2,1	40 a 300	NF	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	240	NI	NI	Não	-	0,4	-	-	-	Não	-	-	Pasta	Cilíndrico (15,8 mm x 31,6 mm)	Positivo	0,5	39,07	48,49	24,1		
20	Nanocarbon materials for nanocomposite cement mortars	Talengoul et al.	2017	Grécia	Materials Today: Proceedings	SWCNT	NI	NI	0,1 a 1%	NI	NI	NI	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	60	NI	NI	Não	-	NI	1	NI	-	Não	-	-	Argamassa	NI	Positivo	0,1	43	60	39,0		
21	Comparative study on high-strength structural elements and CNT additions	Fraga et al.	2016	Espanha	Revista de la Construcción	MWCNT	5 a 15	10 a 20	0,50%	NI	40	F(OH)	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	Não	-	0,5	1	3	-	Não	-	-	Argamassa	Cúbico (30x30x30 mm)	Positivo	0,5	51	60	17,6		
22	Effect of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Mechanical Properties of Concrete	Qisab e Abbas	2016	Irã	Al-Nahrain University, College of Engineering Journal (NCEJ)	MWCNT	8	10 a 30	0,03%, 0,045% e 0,05%	NI	500	NF	pó	sonicação	ponteira	700	20000	NI	30	NI	NI	Sim	Polycarboxilato	0,365	1	1,42	2,14	Não	-	-	Concreto	Cúbico (150x150x150 mm)	Positivo	0,045	49,8	60	20,5		
23	Effect of ultrasonication energy on engineering properties of carbon nanotube reinforced cement pastes	Zou et al.	2015	Austrália	Carbon	MWCNT	9,5	1,5	0,038% e 0,075%	NI	250 a 300	F(COOH)	pó	sonicação	ponteira	150	NI	NI	NI	NI	NI	Sim	Polycarboxilato	0,4	-	-	-	Não	-	-	Pasta	Prismático (15 x 20 x 140 mm)	Positivo	0,075	4,11	6,16	49,9		
24	Optimum Mix Ratio for Carbon Nanotubes in Cement Mortar	Manzur e Yaadani	2015	Bangladesh	KSCE Journal of Civil Engineering	MWCNT	10 a 20	10 a 30	0,05%, 0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,5%	NI	233	F(COOH)	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	40	50 a 75	NI	Sim	Polycarboxilato	0,5	1	2,75	-	Não	-	-	Argamassa	Cúbico (50x50x50 mm)	Positivo	0,3	33	38,5	16,0		
25	Experimental study on compressive strength of cement-CNT composite paste	Bharg et al.	2014	Índia	Indian Journal of Pure & Applied Physics	MWCNT	8 a 25	0,12	0,10%	NI	NI	NF	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	90	NI	NI	Não	-	0,425	-	-	-	Não	-	-	Pasta	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,1	17	20	17,6		
26	Fracture toughness enhancement of cement paste with multi-walled carbon nanotubes	Hu et al.	2014	China	Construction and Building Materials	MWCNT	8	10 a 30	0,05% e 0,1%	0,27	500	F(COOH)	pó	sonicação	NI	NI	80000	NI	1440	NI	NI	Sim	Sodium Dodecyl Sulfate	0,2	-	-	-	Não	-	-	Pasta	Cúbico (70x70x70 mm)	Positivo	0,05	96	101,1	5,3		
27	Dispersion of multi-walled carbon nanotubes and its effects on the properties of cement composites	Maham, Li e Redaelli	2016	Itália	Cement and Concrete Composites	MWCNT	10 a 20	10 a 30	0,044%, 0,088%, 0,1%	NI	200	F(COOH)	pó	sonicação	ponteira	1 WinL	NI	NI	30	NI	NI	Sim	NI	0,45	1	3	-	Não	-	-	Argamassa	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,088	53,9	57,5	6,5		
28	Estudo da incorporação de nanotubos de carbono e nanosilica em pasta de cimento Portland	Cauduro	2015	Brasil	UFSC (Dissertação)	MWCNT	8 a 15	10 a 50	0,05 e 0,1%	NI	233	NF	pó	sonicação	ponteira	NI	NI	40000	6	50	NI	Não	-	0,4	-	-	-	Não	-	-	Pasta	Cilíndrico (20 x 40 mm)	Positivo	0,1	51,5	56,1	8,9		
29	Performance-based study on the rheological and hardened properties of blended cement mortars incorporating polygenetic clays and carbon nanotubes	Ma, Qian e Kawahara	2018	Estados Unidos	Construction and Building Materials	MWCNT	9,5	1,5	0,01%	NI	NI	NF	pó	sonicação	NI	500	NI	NI	60	40	NI	Sim	Polycarboxilato	0,5	1	2	-	Não	-	-	Argamassa	Cúbico (50,8x50,8x50,8 mm)	Positivo	0,01	56,5	65	15,0		
30	Mechanism of cement paste reinforced by graphene oxide/carbon nanotubes composites with enhanced mechanical properties	Lu et al.	2015	China	The Royal Society of Chemistry	MWCNT	40 a 80	5 a 15	0,05%	NI	40 a 300	F(COOH)	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	15	NI	NI	Não	-	0,4	-	-	-	Não	-	-	Pasta	Cúbico (40x40x40 mm)	Positivo	0,05	25,6	27,24	6,4		
31	Fresh and mechanical properties, and strain sensing sensitivity evaluation of MWCNTs reinforced cement mortars. The effects of MWCNT aspect ratio, density and functionalization	Konata-Gidonos et al.	2017	Grécia	Cement and Concrete Composites	MWCNT	20 a 40	10	0,10%	0,07	150	NF	pó	sonicação	ponteira	500	NI	1900 a 2 100 J/min	NI	57	NI	Sim	Polycarboxilato	0,5	1	3	-	Não	-	-	Argamassa	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,1	31,8	33,9	6,6		
32	Flexural stress and crack sensing capabilities of MWNT cement composites	Nasem et al.	2017	Coreia	Composite Structures	MWCNT	5 a 15	10	0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,6%	0,02 a 0,04	NI	NF	pó	misturado	-	-	-	-	-	-	-	Sim	Polycarboxilato	0,25	-	-	-	Sílica ativa	10	Pasta	Cúbico (40x40x40 mm)	Positivo	0,6	68,87	93,71	36,1			
33	Improved mechanical properties and piezoresistive sensitivity evaluation of MWCNTs reinforced cement mortars	Jeevanagoudar et al.	2017	Índia	Construction and Building Materials	MWCNT	5 a																																

ANEXO A - LEVANTAMENTO DA REVISÃO SISTEMÁTICA DE LITERATURA

Informações da publicação						Características NTC							Dispersão							Matriz cimentícia							Propriedades																		
Identificação	Título	Autores	Ano Publicação	País Autor Principal	Journal	Tipo (MWCNT/WCNT)	Diâmetro externo (nm)	Comprimento (µm)	Teor em relação à massa de cimento (%)	Densidade aparente (g/cm³)	Área superficial específica (m²/g)	Funcionalização	Forma NTC	Método	Tipo sonicação (ponteira/banho)	Potência (W)	Frequência (Hz)	Energia (J)	Tempo (min)	Amplitude (%)	Surfactante/ Polímero		Relação a/c			Traço			Material cimentício suplementar (MCS)			Tipo de matriz (pasta, argamassa ou concreto)	Resistência à compressão (28 dias)					Resistência à flexão (28 dias)							
																					(Sim/Não)	Tipo	Cimento	Areia	Brita	Tipo	Teor do sub. massa de cimento (%)	Modo	Efeito	Teor NTC (%)	Ref (MPa)		NTC (MPa)	Percentual (em relação a ref) (%)	Modo	Efeito	Teor CNT (%)	Ref (MPa)	NTC (MPa)	Percentual (em relação a ref) (%)					
35	Effect of CNT and CNF loading and count on the corrosion resistance, conductivity and mechanical properties of nanomodified OPC mortars	Konsta-Gioutos et al.	2017	Grécia	Construction and Building Materials	MWCNT	20 a 45	10	0,1% a 0,5%	0,18	200	NF	pó	sonicação	ponteira	500	NI	1900 a 2 100 J/min	NI	57	Sim	Polycarboxilato	0,485	1	2,75	-	Não	-	-	-	-	Argamassa	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,5	31,7	35,3	11,4	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,1	5,9	11,1	88,1	
36	Influence of multi-walled carbon nanotubes on the residual performance of concrete exposed to high temperatures	Halech, Khushnood e Khalif	2018	Paquistão	Construction and Building Materials	MWCNT	20 a 30	10 a 30	0,08%	2,1	110	NF	pó	sonicação	ponteira	400	NI	NI	45	70	Sim	Acacia gum	0,5	NI	NI	NI	Não	-	-	-	-	Concreto	Cilíndrico (10 x 20 cm)	Positivo	0,08	26,5	28	5,0							
37	Durability of multi-walled carbon nanotube reinforced concrete	Carriço et al.	2018	Portugal	Construction and Building Materials	MWCNT	50	10 a 20	0,10%	2,1	40	NF	suspensão	sonicação	NI	NI	NI	NI	45	NI	Sim	polyethylene-based	0,55	1	0,5	0,39	Não	-	-	-	-	Concreto	Cúbico (150x150x150 mm)	Positivo	0,1	47,5	57,5	21,1							
38	Microstructure and mechanical performance of modified mortar using hemp fibres and carbon nanotubes	Hamraoui et al.	2014	Frância	Materials and Design	MWCNT	NI	NI	0,01%, 0,02%, 0,03%, 0,04%, 0,05% e 0,06%	NI	NI	NF	suspensão	NI	-	-	-	-	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	0,5	1	3	-	Não	-	Argamassa	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,01	35,5	43	21,1	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,01	9,3	12,0	29,0
39	Effects of Carbon Nanotubes on Mechanical and 2D-3D Microstructure Properties of Cement Mortar	Liu et al.	2014	China	Journal of Wuhan University of Technology Mater	MWCNT	NI	NI	0,02%, 0,08%, 0,10% e 0,20%	NI	NI	NF	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	90	NI	Sim	Sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)	NI	1	1,5	-	Não	-	-	-	-	Argamassa	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,08	56	66	17,9	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,08	7,95	9,1	14,5	
40	On the mechanical and shrinkage behavior of cement mortars reinforced with carbon nanotubes	Havreen, Bogan e Dias	2018	Portugal	Construction and Building Materials	MWCNT	20 a 40	10 a 30	0,05%, 0,1%	2,1	NI	NF	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	30	NI	Sim	Dolapix PC67	0,35	1	3	-	Não	-	-	-	-	Argamassa	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,05	72,1	88,8	23,2	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,05	10,3	13,3	29,1	
41	Relationship between the carbon nanotube dispersion state, electrochemical impedance and capacitance and mechanical properties of perovskite nanoreinforced OPC mortars	Danoglou, Konsta-Gioutos e Shah	2019	Grécia	Carbon	MWCNT	20 a 45	10	0,025%, 0,05%, 0,08%, 0,1%, 0,15%, 0,2%, 0,3% e 0,5%	0,18	200	NF	pó	sonicação	ponteira	500	NI	1900 a 2 100 J/min	NI	57	Sim	Polycarboxilato	0,485	1	2,75	-	Não	-	-	-	-	Argamassa	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,1	5,9	11,1	88,1							
42	Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique	Parveen et al.	2015	Portugal	Cement and Concrete Research	SWCNT	1 a 2	5 a 30	0,08%, 0,1%	NI	300 a 380	NF	pó	sonicação	banho	80	45000	NI	60	NI	Sim	Platonic F-127	0,5	1	3	-	Não	-	-	-	-	Argamassa	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,1	35,6	42,4	19,1	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,1	7,15	7,6	6,7	
43	Using of untreated carbon nanotubes in cement composites	Paukharova, Sukhurovich e Maralsh	2016	Ucrânia	Materials Science Forum	MWCNT	10 a 40	1	0,5%, 1,0% e 1,5%	NI	200 a 400	NF	pó	NI	-	-	-	-	NI	NI	Sim	Polycarboxilato + lignossulfonato melaminoformaldeído vde Polycarboxilato + lignossulfonato melaminoformaldeído vde	NI	1	3	-	Não	-	-	-	-	Argamassa	NI	Positivo	1,0	50,0	69,0	38,0	NI	Positivo	1,0	7,9	10,6	34,2	
44	Dispersion of Multi-Walled Carbon Nanotubes Stabilized by Humic Acid in Sustainable Cement Composites	Gao et al.	2018	China	Nanomaterials	MWCNT	5 a 15	10 a 20	0,03%	NI	NI	NF	pó	sonicação	ponteira	500	NI	NI	15	NI	Sim	polycarboxilato + húmico ácido (HA)	0,4	-	-	-	Não	-	-	-	-	Pasta	Cilíndrico (50 x 100 mm)	Positivo	0,032	49,1	71,2	45,0	Prismático (40 x 40 x 160 mm)	Positivo	0,032	6,9	10,7	55,1	
45	Multi-walled carbon nanotube reinforced mortar-aggregate interfacial properties	Song et al.	2017	China	Construction and Building Materials	MWCNT	5 a 15	15 a 25	0,05%, 0,1%, 0,15%, 0,2% e 0,25%	NI	210	NF	suspensão	sonicação	banho	360	NI	NI	120	NI	Sim	Polyvinyl Pyrrolidone (PVP)	0,486	1	1,543	-	Não	-	-	-	-	Argamassa	Prismático (70,7 x 70,7 x 210 mm)	Positivo	0,25	44,85	46,42	3,5							
46	Influence of functionalized MWCNT on microstructure and mechanical properties of cement paste	Mousavi e Bahari	2019	Irã	Sadhana	MWCNT	15 a 35	50	0,025%, 0,05%, 0,1% e 0,2%	2,1	NI	F(COOH)	pó	sonicação	banho	NI	NI	NI	30	NI	Não	-	0,425	-	-	-	Não	-	-	-	-	Pasta	Cúbico (50x50x50 mm)	Positivo	0,05	47,06	59,56	26,6	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,05	9,45	11,82	25,1	
47	Effects of silica additives on fracture properties of carbon nanotube and carbon fiber reinforced Portland cement mortar	Stynoski, Mondal e Marsh	2015	Estados Unidos	Cement and Concrete Composites	MWCNT	20 a 40	0,5 a 40	0,13%	NI	NI	NF	pó	sonicação	ponteira	NI	NI	7500 a 8000	15	30	Sim	NI	0,485	1	2,75	-	Não	-	-	-	-	Argamassa	Prismático (125 x 25 x 25 mm)	Positivo	0,125	2,06	2,15	4,4							
48	Creep, shrinkage and mechanical properties of concrete reinforced with different types of carbon nanotubes	Havreen e Bogan	2019	Portugal	Construction and Building Materials	MWCNT	50	10 a 20	0%, 0,1% e 0,5%	2,1	NI	NF	suspensão	sonicação	NI	NI	NI	NI	45	NI	Sim	NWDBS (ethylene glycol aromatic imidazole)	0,55	1	0,5	0,4	Não	-	-	-	-	Concreto	Cúbico (150x150x150 mm)	Positivo	0,1	47,5	57,5	21,1							
49	The effect of curing period on the residual strength of Portland cement mortar containing MWCNTs at elevated temperature	Sedghatdoust, Behfarin e Bayati	2019	Irã	Construction and Building Materials	MWCNT	8 a 15	50	0,1% e 0,15%	NI	233	F(COOH)	pó	sonicação	ponteira	400	NI	NI	30	NI	Sim	polycarboxilato	0,485	1	2,75	-	Não	-	-	-	-	Argamassa	Cúbico (50x50x50 mm)	Positivo	0,1	47,5	57,5	21,1							
50	Electrically conductive cement mortar. Incorporating rice husk-derived high-surface-area graphene	Rhee et al.	2016	Coreia	Construction and Building Materials	MWCNT	50	NI	0,80%	NI	NI	F(COOH)	pó	misturado	-	-	-	-	-	-	Sim	polycarboxilato	0,4	1	1,88	-	Sílica ativa	30%	-	-	-	Argamassa	Cúbico (50x50x50 mm)	Positivo	0,8	38,93	63,16	62,2							
51	Acoustic emission investigation of the mechanical performance of carbon nanotube-modified cement-based mortars	Tragakis et al.	2016	Grécia	Construction and Building Materials	MWCNT	20 a 40	5 a 15	0,2%, 0,4%, 0,5%, 0,6% e 0,8%	NI	NI	NF	pó	sonicação	ponteira	NI	24000	4500 J/min	90	NI	Sim	polycarboxilato	0,5	1	3	-	Não	-	-	-	-	Argamassa	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,2	63,75	71,68	12,4	Prismático (40x40x160 mm)	Negativo	0,6	5,36	4,97	-7,3	
52	Strength, energy absorption capability and self-sensing properties of multifunctional carbon nanotube reinforced mortars	Danoglou et al.	2016	Grécia	Construction and Building Materials	MWCNT	20 a 45	10	0,08%, 0,1%, 0,3%, 0,5%	0,18	100	NF	pó	sonicação	ponteira	500	NI	1900 a 2 100 J/min	NI	57	Sim	polycarboxilato	0,485	1	2,75	-	Não	-	-	-	-	Argamassa	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,5	31,7	35,3	11,4	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,1	5,9	11,1	88,1	
53	Performance of cementitious materials produced by incorporating surface treated multiwall carbon nanotubes and silica fume	Tamini et al.	2016	Emirados Árabes	Construction and Building Materials	MWCNT	20 a 40	10 a 30	0,15%	NI	NI	F(COOH)	pó	misturado	-	-	-	-	-	-	Não	-	0,3	1	1,3	-	Sílica ativa	30	-	-	-	Argamassa	Cúbico (50x50x50 mm)	Positivo	0,15	58,0	70,0	20,0	Prismático (50x50x210 mm)	Positivo	0,15	4,37	6,58	50,6	
54	Compressive strength sensitivity of cement mortar using rice husk-derived graphene with a high specific surface area	Rhee et al.	2015	Coreia	Construction and Building Materials	MWCNT	50	NI	0,80%	NI	NI	F(COOH)	pó	misturado	-	-	-	-	-	-	Não	-	0,62	1	2,45	-	Não	-	-	-	-	Argamassa	Cúbico (50x50x50 mm)	Positivo	0,8	31,8	33,1	4,1							
55	Facile growth of carbon nanotubes coated with carbon nanoparticles: A potential low-cost hybrid nanoadhesive for improved mechanical, electrical, microstructural and crystalline properties of cement mortar matrix	Sharma e Kothiyal	2016	Índia	Construction and Building Materials	MWCNT	5	5	0,125%, 0,25%, 0,50% e 1%	0,22	NI	NF	pó	sonicação	banho	NI	NI	2000 J/min	20	50	Sim	polycarboxilato	0,45	1	3	-	Não	-	-	-	-	Argamassa	Cúbico (70,6 x 70,6 x 70,6 mm)	Positivo	0,25	24,8	34	37,1	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,25	4,33	6,79	56,8	
56	Mechanism of carbon nanotube composites with enhanced mechanical properties achieved by interfacial strengthening	Sun et al.	2016	China	Construction and Building Materials	MWCNT	13	1	0,05%	0,13 a 0,15	NI	F(COOH)	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	NI	NI	Sim	polyvinyl alcohol (PVA)	0,3	-	-	-	Não	-	-	-	-	Pasta	Prismático (4 x 25 x 80 mm)	Positivo	0,05	5,52	12,6	128,4							
57	Effect of mixing methods on the electrical properties of cementitious composites incorporating different carbon-based materials	Al-Dhawi et al.	2016	Turquia	Construction and Building Materials	MWCNT	10 a 30	10 a 30	0,25%	NI	200	NF	pó	kitchen-type Blender	-	-	-	-	15	-	Sim	polycarboxilato	0,27	1	NI	-	Cinza volante	55	-	-	-	Argamassa	Cúbico (50x50x50 mm)	Positivo	0,25	48	54	12,5							
58	Avaliação da influência do processo de sonicação em nanotubos de carbono utilizados em pastas cimentícias	Siqueira	2018	Brasil	UFSC (Tese)	MWCNT	8 a 15	10 a 50	0,10%	1,5 a 1,9	NI	NF	pó	sonicação	ponteira	750	20000	NI	6	80	Sim	polycarboxilato	0,3	-	-	-	Não	-	-	-	-	Pasta	Cilíndrico (20 x 40 mm)	Positivo	0,1	95,63	98	2,5	Prismático (20x20x100 mm)	Positivo	0,1	6,73	7,1	5,5	
59	Experimental Investigation on the Effect of Ultrasonication on Dispersion and Mechanical Performance of Multi-Wall Carbon Nanotube-Cement Mortar Composites	Alrekabi et al.	2016	Reino Unido	International Journal of Civil and Environmental Engineering	MWCNT	8 a 15	10 a 50	0,01%, 0,025% e 0,05%	1,95	NI	NF	pó	sonicação	ponteira	50	NI	NI	10	50	Sim	polycarboxilato	NI	1	NI	-	Não	-	-	-	-	Argamassa	Cúbico (25x25x25 cm)	Positivo	0,05	46,63	60,25	29,2							
60	Mechanical Properties and Durability of Ultra High Strength Concrete Incorporating Multi-Walled Carbon Nanotubes	Lu, Ouyang e Xu	2016	China	Materials	MWCNT	20 a 40	5 a 15	0,03%, 0,05%, 0,1% e 0,15%	NI	80 a 140	NF	pó	máquina de areia mano	-	-	-	-	120	-	Sim	Polyvinyl pyrrolidone (PVP)	0,2	1	1,33	1,62	Sílica ativa/Tecória de alto forno	10% + 20%	-	-	-	Concreto	Cúbico (100x100x100 mm)	Positivo	0,05	116,7	122,1	4,6	Prismático (100x100x300 mm)	Positivo	0,05	9,00	9,68	7,6	
61	Role of Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes on Compressive Strength of Cement Paste	Bhuj et al.	2014	Índia	International Journal of Materials and Metallurgical Engineering	MWCNT	8 a 20	NI	0,20%	NI	NI	NF	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	90	NI	Não	-	0,485	-	-	-	Não	-	-	-	-	Pasta	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,2	17,05	20,08	17,8							
62	The critical role of nanotube shape in cement composites	Nadiv et al.	2016	Israel	Cement and Concrete Composites	MWCNT	10 a 20	NI	0,15%, 0,3%, 0,45% e 0,6%	NI	233	NF	pó	sonicação	ponteira	500	20000	NI	20	20	Sim	Platonic F-127	0,4	-	-	-	Não	-	-	-	-	Pasta													

ANEXO A - LEVANTAMENTO DA REVISÃO SISTEMÁTICA DE LITERATURA

Informações da publicação						Características NTC							Dispersão							Matriz cimentícia							Propriedades												
Identificação	Título	Autores	Ano Publicação	País Autor Principal	Journal	Tipo (MWCNT/SWCNT)	Diâmetro externo (nm)	Comprimento (µm)	Teor em relação à massa de cimento (%)	Densidade aparente (g/cm³)	Área superficial específica (m²/g)	Funcionalização	Forma NTC	Método	Tipo sonicação (ponteira/banho)	Potência (W)	Frequência (Hz)	Energia (J)	Tempo (min)	Amplitude (%)	Surfactante/ Polímero		Relação a/c	Traço			Material cimentício suplementar (MCS)		Tipo de matriz (pasta, argamassa ou concreto)	Resistência à compressão (28 dias)					Resistência à flexão (28 dias)				
																					(Sim/Não)	Tipo		Cimento	Areia	Brita	Tipo	Teor do sub. massa de cimento (%)		Modo	Efeito	Teor NTC (%)	Ref (MPa)	NTC (MPa)	Percentual (em relação a ref) (%)	Modo	Efeito	Teor CNT (%)	Ref (MPa)
69	Advanced cement based nanocomposites reinforced with MWCNTs and CNFs	Gdoutos et al.	2016	Grécia	Front. Struct. Civ. Eng.	MWCNT	20 a 45	10	0,10%	0,18	200	NF	pó	sonicação	ponteira	500	NI	1900 - 2100 J/min	NI	50	Sim	NI	0,485	1	2,75	-	Não	-	Argamassa	Cilíndrico (50x100 mm)	Positivo	0,1	5,94	11,09	86,7				
70	Experimental Investigation on Effect of Multi-Walled Carbon Nanotubes Concentration on Flexural Properties and Microstructure of Cement Mortar Composite	Yousefi et al.	2017	Malásia	International Conference of Global Network for Innovative Technology	MWCNT	40 a 60	5 a 15	0,02%, 0,05% e 0,1%	NI	40 a 300	NF	pó	sonicação	ponteira	500	20000	NI	NI	NI	Sim	naftaleno	0,4	1	2	-	Sílica ativa	NI	Argamassa	Prismático (100x100x50 mm)	Positivo	0,05	5,1	8,8	71,0				
71	Repair Mortars Incorporating Multivalued Carbon Nanotubes: Shrinkage and Sodium Sulfate Attack	Souza et al.	2017	Brasil	J. Mater. Civ. Eng.	MWCNT	10 a 50	5 a 20	0,30%	1,5 a 2,3	NI	NF	pó	sonicação	NI	160	60	NI	50	NI	Sim	poli-carboxilato	0,37	1	2	-	Sílica ativa	15	Argamassa	Cilíndrico (50x100 mm)	Positivo	0,3	75,2	91,7	21,9				
72	Effect of Multi-walled Carbon Nanotubes on Mechanical Behavior of Concrete	Ahmed et al.	2018	Paquistão	6th Annual International Conference on Architecture and Civil Engineering (ACE 2018)	MWCNT	NI	NI	0,15% e 0,20%	NI	NI	NF	pó	sonicação	banho	NI	NI	NI	NI	NI	Sim	naftaleno	0,43	1	1,44	2,2	Não	-	Concreto	Cilíndrico (NI)	Positivo	0,2	39,75	42,58	7,1				
73	Mechanical Behavior and Transport of Cementitious Composites Reinforced with Carbon Nanotubes	Ahmed, Bogan e Guedes	2018	Portugal	J. Mater. Civ. Eng.	MWCNT	50	10 a 20	0,05%, 0,075%, 0,1%, 0,25%, 0,5%, 1,0%	2,1	40	NF	suspensão	sonicação	NI	250	35000	NI	45	NI	Sim	polyethylene glycol aromatic imidazole surfactant (TNWDRS)	0,35	-	-	-	Não	-	Pasta	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,1	85,3	102	19,6				
74	Effect of mix proportion and processing method on the mechanical and electrical properties of cementitious composites with nano-fiber fillers	Zhang et al.	2018	China	Mater. Res. Express	MWCNT	50	10 a 20	0,1%, 0,5% e 1,0%	NI	60	NF	pó	sonicação	ponteira	400	NI	NI	NI	NI	Sim	poli-carboxilato	0,2	-	-	-	Não	-	Pasta	Cúbico (40x40x40 mm)	Positivo	0,1	130,0	151,61	16,8				
75	A study on strength of mortar with multivalued carbon nanotube as additive	Bhaskar e Shammugundaram	2018	Índia	International Journal of Civil Engineering and Technology (IJCIET)	MWCNT	20	10	0,05% a 0,50%	0,05	320	NF	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	NI	NI	Não	-	NI	1	NI	-	Não	-	Argamassa	Cúbico (70,6 x 70,6 x 70,6 mm)	Positivo	0,25	54,0	76,9	42,4				
76	Nanoscale mechanical properties of cement paste reinforced with short carbon nanotubes	Burbiuça e Chow	2019	Austrália	Construction Materials	MWCNT	50 a 80	0,5 a 2	0,30%	2,1	40	NF	pó	NI	-	-	-	-	-	-	Sim	poli-carboxilato	0,35	-	-	-	Não	-	Pasta	NI	Positivo	0,3	6,2	9,2	48,4				
77	Effect of Adding Carbon Nanotubes on Corrosion Rates and Steel-Concrete Bond	Hassan, Elhady e Shaaban	2019	Egito	Scientific Reports	MWCNT	8 a 22	NI	0,01% a 0,03%	NI	NI	NI	pó	misturado	-	-	-	-	-	-	Sim	NI	0,49	1	1,92	3,57	Não	-	Concreto	Cúbico (150x150x150 mm)	Positivo	0,03	29	35	20,7				
78	Dispersion and reinforcement efficiency of carbon nanotubes in cementitious composites	Ahmed et al.	2019	Portugal	Magazine of Concrete Research	MWCNT	50	10 a 20	0,05% a 0,5%	2,1	NI	NF	suspensão	sonicação	NI	NI	NI	NI	45	NI	Sim	polyethylene glycol aromatic imidazole surfactant (TNWDRS)	0,45	-	-	-	Não	-	Pasta	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,1	54,1	68,5	26,6				
79	Preparation and properties of graphene/carbon nanotube hybrid reinforced mortar composite	Chen et al.	2019	Taiwan	Magazine of Concrete Research	MWCNT	20	1 a 25	0,20%	NI	NI	NF	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	180	NI	Sim	poli-carboxilato	0,5	1	1	-	Não	-	Argamassa	Cúbico (50x50x50 mm)	Positivo	0,2	21,5	23,7	10,2				
80	Evaluation of microstructure and mechanical performance of CNT-reinforced cementitious composites at elevated temperatures	Zhang, Kai e Liew	2017	China	Composites Part A	MWCNT	50	20	0,1% e 0,2%	NI	40	F(OH)	pó	sonicação	NI	195	NI	NI	15	NI	Sim	polyvinylpyrrolidone (PVP)	0,4	-	-	-	Não	-	Pasta	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,2	47,5	53	11,9				
81	Influence of dispersants on the properties of CNTs reinforced cement-based materials	Hongyu et al.	2017	China	Construction and Building Materials	MWCNT	20 a 40	5	1,50%	NI	80 a 140	NF	pó	misturado	-	-	-	-	-	-	Não	-	0,5	-	-	-	Não	-	Pasta	Cúbico (20x20x20 mm)	Negativo	1,5	36,34	23,82	-14,9				
82	The role of carbon nanotube on hydration kinetics and shrinkage of cement composite	Tafese e Kim	2019	Coreia do sul	Composites Part B	MWCNT	12 a 40	10	0,3% e 0,6%	NI	NI	NF	pó	misturado	-	-	-	-	-	-	Sim	poli-carboxilato	0,25	-	-	-	Sílica ativa	10%	Pasta	NI	Positivo	0,3	97,4	100	2,7				
83	Mechanical and microstructural properties of cement pastes containing carbon nanotubes and carbon nanotube-silica core-shell structures, exposed to elevated temperatures	Sikora et al.	2019	Alemanha	Cement and Concrete Composites	MWCNT	6 a 13	2,5 a 20	0,125%, 0,25% e 0,5%	NI	NI	NF	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	60	NI	Sim	poli-carboxilato	0,4	-	-	-	Não	-	Pasta	Cúbico (20x20x20 mm)	Positivo	0,25	60,5	69	15,0				
84	The influence of carbon nanotubes on the fracture energy, flexural and tensile behavior of cement based composites	Rocha et al.	2019	Brasil	Construction and Building Materials	MWCNT	10 a 50	5 a 30	0,05% e 0,1%	NI	NI	NF	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	90	NI	Não	-	NI	-	-	-	Não	-	Pasta	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,1	1,21	1,76	45,5				
85	Fracture toughness improvement of multi-wall carbon nanotubes/graphene sheets reinforced cement paste	Liu et al.	2019	China	Construction and Building Materials	MWCNT	20 a 40	5 a 15	0,05% e 0,1%	1,8	40 a 300	NF	pó	sonicação	ponteira	450	20000	270000	10	NI	Sim	NI	0,35	-	-	-	Não	-	Pasta	Cúbico (40x40x40 mm)	Positivo	0,05	79	81	2,5				
86	The effect of multi-walled carbon nanotubes on the rheological properties and hydration process of cement pastes	Leonavicius et al.	2018	Lituânia	Construction and Building Materials	MWCNT	NI	NI	0,0005%, 0,0005%, 0,005%, 0,05% e 0,5%	NI	0,319	NF	pellets	sonicação	NI	480	22000	NI	5	NI	Não	-	0,3	-	-	-	Não	-	Pasta	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,005	81	87	7,4				
87	Enhanced mechanical properties of cement paste by hybrid graphene oxide/carbon nanotubes	Zhou et al.	2017	China	Construction and Building Materials	MWCNT	30 a 50	10 a 20	0,04%	0,22	60	NF	pó	sonicação	NI	300	NI	NI	30	NI	Não	-	0,4	-	-	-	Não	-	Pasta	Cúbico (20x20x20 mm)	Negativo	0,04	81	76	8,4				
88	Fire resistance and mechanical properties of carbon nanotubes - clay bricks wastes (Honey) composite cement	Amin, El-Gamal e Hashem	2015	Arábia Saudita	Construction and Building Materials	MWCNT	10 a 40	5 a 10	0,02%, 0,05%, 0,1% e 0,2%	2,1	NI	NF	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	60	NI	Sim	poli-carboxilato	0,3	-	-	-	Não	-	Pasta	Cúbico (25,4 x 25,4 x 25,4 mm)	Positivo	0,1	74	81	9,0				
89	Effect of high-intensity sonication on the dispersion of carbon-based nanofillers in cementitious composites, and its impact on mechanical performance	Alekhal et al.	2017	Reino Unido	Materials and Design	MWCNT	8 a 15	10 a 50	0,03%	1,95	NI	NF	pó	sonicação	ponteira	750	20000	970 a 1145 J/ml	5	NI	Sim	naftaleno	0,35	1	1,5	-	Micro sílica	10%	Argamassa	Cúbico (50x50x50 mm)	Positivo	0,025	51,5	65,8	27,8				
90	Properties of carbon nanotube reinforced cement composite synthesized using different types of surfactants	Sindu e Samal	2017	Índia	Construction and Building Materials	MWCNT	50 a 80	10 a 20	0,02%, 0,04%, 0,06%, 0,08%, 0,1%, 0,3%	0,18	NI	NF	pó	sonicação	NI	70	24000	NI	60	50	Sim	gum arabic (GA)	0,4	1	2	-	Não	-	Argamassa	Cúbico (50x50x50 mm)	Positivo	0,08	81	90	10,0				
91	Nanocomposites prepared by a dispersion of CNTs on cement particles	Rocha e Ludvig	2018	Brasil	Architecture civil engineering environment	MWCNT	10 a 50	5 a 30	0,05% e 0,1%	NI	NI	NF	pó	sonicação	banho	NI	NI	NI	150	NI	Não	-	0,33	-	-	-	Não	-	Pasta	Cilíndrico (50x100 mm)	Positivo	0,05	38,24	55,44	45,0				
92	Preparação e caracterização de nanocompósitos com nanotubos de carbono dispersos em argamassa	Rocha e Ludvig	2017	Brasil	The Journal of Engineering and Exact Sciences - JCEC	MWCNT	10 a 50	5 a 30	0,15%, 0,3% e 0,5%	NI	NI	NF	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	120	NI	Sim	lignossulfonato	0,3	-	-	-	Não	-	Pasta	Cilíndrico (50x100 mm)	Positivo	0,15	63,82	75,88	18,9				
93	Hydration Phenomena of Functionalized Carbon Nanotubes (CNT)/Cement Composites	Balasubramanian et al.	2017	Índia	Fibers	MWCNT	15	1 a 5	0,025%, 0,05% e 0,5%	NI	NI	F(COOH)	pó	sonicação	ponteira	700	20	NI	120	NI	Sim	poli-carboxilato	0,4	1	3	-	Não	-	Argamassa	Cúbico (50x50x50 mm)	Positivo	0,05	48	65	35,0				
94	Effect of Nanotube Geometry on the Strength and Dispersion of CNT/Cement Composites	Mohsen et al.	2017	Catar	Hyalavi	MWCNT	10 a 20	10 a 30	0,03%, 0,08%, 0,15%, 0,25%	NI	NI	NF	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	30	70	Sim	poli-carboxilato	0,4	-	-	-	Não	-	Pasta	Cúbico (50x50x50 mm)	Positivo	0,025	76	85	10,0				
95	Influences of CNT dispersion and pore characteristics on the electrical performance of cementitious composites	Kim et al.	2017	Coreia	Composite Structures	MWCNT	12 a 40	100	0,50%	NI	NI	NF	pó	misturado	-	-	-	-	-	-	Não	-	0,3	-	-	-	Não	-	Pasta	Cúbico (50x50x50 mm)	Negativo	0,5	37	33	-10,8				
96	Investigation on the Mechanical Properties of a Cement-Based Material Containing Carbon Nanotubes under Drying and Freeze-Thaw Conditions	Li et al.	2015	China	Materials	MWCNT	10 a 20	10 a 30	0,1%, 0,3% e 0,5%	NI	120	F(COOH)	pó	moinho de bolas	-	-	-	-	-	-	Não	-	0,45	1	1	-	Não	-	Argamassa	Prismático (40x40x160 mm)	Positivo	0,3	48,5	59	21,1				
97	Potential of Carbon Nanotube Reinforced Cement Composite as Concrete Repair Material	Marur, Yandani e Ezzam	2016	Bangladesh	Journal of Nanomaterials	MWCNT	10 a 20	10 a 30	0,05%, 0,1%, 0,2%, 0,3% e 0,5%	NI	233	F(COOH)	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	40	NI	Sim	poli-carboxilato	0,485	1	2,75	-	Não	-	Argamassa	Cúbico (50x50x50 mm)	Positivo	0,1	33,3	38,3	15,0				
98	Mechano-Physical Properties and Microstructure of Carbon Nanotube Reinforced Cement Paste after Thermal Load	Saeed	2017	Polónia	Nanomaterials	MWCNT	9,5	1,5	0,10%	NI	250 a 300	NF	pó	sonicação	ponteira	300	24000	NI	30	NI	Sim	SDS (sodium dodecyl sulfate)	0,5	-	-	-	Não	-	Pasta	Cúbico (40x40x40 mm)	Negativo	0,1	49,67	27,87	-4,9				
99	Comparison of compressive strength and electrical resistivity of cementitious composites with different nano- and micro-fillers	Jiang et al.	2018	China	Archives of civil and mechanical engineering	MWCNT	50	10 a 20	0,1%, 0,5% e 1,0%	NI	60	NF	pó	sonicação	NI	NI	NI	NI	5	NI	Sim	poli-carboxilato	0,2	-	-	-	Não	-	Pasta	Cúbico (40x40x40 mm)	Positivo	0,1	130	151,8	16,8				

NI - Não informado
MWCNT - nanotubos de carbono de paredes múltiplas
SWCNT - nanotubos de carbono de parede simples
NF - Não funcionalizado
F(COOH) - Funcionalizado com o grupo carboxila
F(OH) - Funcionalizado com o grupo hidroxila